



Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées

Département de Chimie Appliquée
Laboratoire de Génie Chimique

**ÉTUDE DE LA NITRIFICATION PARTIELLE
D'EAUX AMMONIACALES
DANS UN BIORÉACTEUR MEMBRANAIRE**

Edouard KOUAKOU

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences Appliquées

Année Universitaire 2006 – 2007

À mon Père
qui n'aura jamais eu l'opportunité de savoir ce que son fils tant apprécié que je suis est devenu malgré tout l'amour
qu'il aura porté pour moi de son vivant,

À ma Mère séparée de moi pour les raisons dont le fruit est cette thèse,

À ma Tante
brutalement disparue alors que je venais d'entendre sa dernière voix au téléphone la veille de sa disparition,

À ma fille tant aimée Rita Rosine

À toutes les personnes que je porte dans le cœur et qui se reconnaîtront car elles en font autant,

.....
Je vous dédie cette thèse en guise de reconnaissance car vous m'êtes si chères
que je ne peux que vous offrir ce que j'ai appris de mieux dans ma vie.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Université de Liège en Belgique. Elle s'inscrit dans une dynamique de recherches dans le domaine de l'ingénierie environnementale et aborde particulièrement des thèmes issus du génie des procédés. Ce travail a été réalisé grâce à l'octroi d'une bourse doctorale de l'État de la République de Côte d'Ivoire. C'est pourquoi je tiens à remercier infiniment les Autorités gouvernementales pour cette opportunité.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements au Professeur Michel Crine qui m'a accordé sa confiance dès la réalisation de mes travaux de Diplôme d'Études Approfondies (DEA) en Sciences Appliquées et qui m'ont permis ensuite d'entamer cette thèse de Doctorat. Sa contribution hautement distinguée dans la réalisation de ce travail me restera à l'esprit. Son sens d'appréciation scientifique, sa rigueur pour le travail bien fait, ses suggestions pertinentes dans la recherche et surtout sa disponibilité à me recevoir sans hésitation malgré son agenda chargé, ont permis, à maintes reprises, de clarifier mes pensées. Je ne le remercierai jamais assez pour ces différents points.

Je remercie également le Professeur Pierre Marchot pour son soutien scientifique et l'attention qu'il a toujours prêtée pour m'expliquer et clarifier des aspects scientifiques très souvent complexes tout au long de ce travail. Son aide dans la résolution de plusieurs équations différentielles par calcul symbolique m'a été d'une grande utilité. Je n'oublierai jamais le temps qu'il a consacré pour moi durant toutes ces années de collaboration.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Jean-Paul Pirard pour son soutien moral et scientifique. Puis je le remercie particulièrement pour le temps qu'il a consacré à la relecture attentive et critique du manuscrit. Je lui réitère mes sincères remerciements pour les appareillages de mesures de son Laboratoire qu'il a accepté sans réserve de mettre à ma disposition ainsi que la mise à disposition de son personnel scientifique.

Une très grande reconnaissance va encore à l'endroit du Dr René Pirard, pour le temps qu'il a consacré à m'aider et à m'initier au maniement des appareillages tels que le rhéomètre, le porosimètre au mercure et le pycnomètre à hélium. Son aide à l'interprétation de mes résultats m'a permis d'appréhender un certain nombre de phénomènes scientifiques complexes relatifs aux milieux poreux.

Je tiens vivement à remercier tous les membres de mon laboratoire d'appartenance, le Laboratoire de Génie Chimique. Chaque membre de cette unité de recherche a contribué à sa manière, à l'élaboration de cette thèse. Merci à Emmanuelle Fransolet pour tout le temps qu'elle a consacré à la lecture régulière de ce travail. Merci infiniment à Mme Dominique Toye pour son soutien scientifique, le partage de ses connaissances dans le domaine du traitement du signal de traçage et le temps qu'elle a consacré à la lecture de ce travail. Ses suggestions d'amélioration m'ont été capitales. Un grand merci à Mr Thierry Salmon, Ingénieur industriel de son état, pilier important et véritable locomotive du Laboratoire, pour l'intérêt, l'attention, les conseils et l'encouragement qu'il a toujours fait montre en mon égard durant toutes ces années de collaboration. Je tiens personnellement à remercier Mme Angélique Léonard, épouse Borceux, pour tout ce temps partagé au bureau durant toutes ces années. Ses conseils et ses mots d'encouragement m'ont été d'un soutien remarquable.

Remerciements

Merci infiniment à Mme Chantal Moyson, pour les nombreuses tâches administratives accomplies pour faciliter mes déplacements tant à l'étranger qu'au niveau national, pour des activités d'ordre scientifique. Je lui suis reconnaissant pour l'esprit jovial et la bonne humeur qu'elle a toujours entretenue en ma direction.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance sincère à l'endroit de Mr Frédéric Fyon, Djomice Beugré, Saïd Aferka, Sébastien Calvo, Anil Saroha, Emeline Verdin, Marcel Dormann et Laurent Fraikin pour le temps qu'ils ont consacré à la relecture du manuscrit.

Je ne saurais clôturer cette liste de remerciements sans m'adresser à Mesdames et Messieurs :

Jean-Paul Pirard, Professeur ULg, Président du Jury

Michel Crine, Professeur ULg, Promoteur

Guy L'Homme, Professeur émérite ULg

Pierre Marchot, Professeur ULg

Philippe Thonart, Professeur ULg

Dominique Toyé, Chargé de cours adjoint ULg

Jean-Luc Vassel, Professeur ULg

Joseph Boudrant, Directeur de Recherche CNRS, École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA), Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC)

et

Mme Véronique Halloin, Professeur ULB, Laboratoire de Génie Chimique

qui ont accepté de constituer le Jury de cette thèse afin d'évaluer le travail. Qu'ils soient tous et toutes profondément remerciés (es) pour le temps consacré à cette tâche.

Enfin, je tiens à remercier de manière sincère et spéciale, toutes les personnes sollicitées dans le cadre de la conduite de cette thèse. Qu'elles trouvent en ces mots, l'expression de ma profonde gratitude même si leurs noms ne figurent pas dans cette brève série de reconnaissances.

Résumé

À l'équilibre naturel, l'azote représente le principal composant de la biosphère. Cependant à l'heure actuelle, il constitue paradoxalement l'une des substances principales de nuisance à l'environnement. La problématique de la pollution azotée résulte du déversement abusif, direct ou indirect, par l'homme d'impuretés dérivées de l'azote dans l'atmosphère ainsi que dans les eaux naturelles et souterraines. Ces rejets excessifs dans ces différents milieux récepteurs sont préjudiciables à la santé humaine, nuisibles aux ressources biologiques terrestres comme aquatiques et, plus généralement à l'ensemble des écosystèmes naturels. Longtemps négligée, la tendance croissante de la pollution azotée et ses conséquences sur les écosystèmes naturels, a conduit ces dernières années, les pouvoirs publics à définir et/ou à renforcer des exigences réglementaires en matière d'élimination de la charge azotée provenant des eaux usées. Celles-ci reposent sur des incitations au développement et à la multiplication d'installations de traitement des eaux résiduaires d'une part, et d'autre part, à encourager le développement de techniques propres générant moins d'effluents et/ou des effluents moins pollués.

Ainsi, dans le domaine de la biotechnologie environnementale, deux objectifs principaux ont été visés au cours de ces dernières années. Il s'agit d'une part d'accroître les performances des bioréacteurs tout en réduisant les coûts d'investissement et, d'autre part, d'explorer le raccourcissement du processus biologique d'oxydation de l'ammoniac afin de réduire les coûts opératoires. C'est dans cette dynamique de recherche que s'inscrit cette thèse dont l'objectif majeur est de développer et d'optimiser un bioréacteur membranaire appliqué à la nitrification partielle d'eau ammoniacale par la voie nitrite.

Le travail a été organisé autour de six chapitres. Les deux premiers sont consacrés à une revue de l'état de l'art concernant respectivement la nitrification biologique et les systèmes membranaires.

Dans le chapitre III, nous avons fait l'inventaire des matériels et méthodes utilisés pour l'accomplissement de ce travail. Ainsi, le bioréacteur membranaire à recirculation externe forcée (BRM-REF) qui a été conçu puis développé, est présenté. Le matériel et les périphériques assurant l'automatisation de son fonctionnement y sont décrits.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation des propriétés géométriques texturales du module membranaire : la résistance membranaire R_m , la perméabilité L_p et la porosité membranaire ε_m . Ces trois principales caractéristiques géométriques de la membrane ont été déterminées en combinant les mesures expérimentales et des approches théoriques de la microfiltration (loi de Darcy et loi de Carman-Kozeny).

Dans le chapitre V, l'hydrodynamique et l'aération dans le BRM-REF ont été abordées. Cette étude a essentiellement porté sur la caractérisation du mélange, la détermination du coefficient de transfert de matière gaz-liquide $k_L a$, la rétention de gaz ε_g et l'estimation du diamètre moyen théorique des bulles (d_B). L'étude des interactions entre aération et mélange a été investiguée. Elle a permis de conclure que le réacteur est assimilable à un système aéré parfaitement agité.

Enfin, le chapitre VI est consacré au suivi expérimental du fonctionnement biologique du réacteur et à sa modélisation. L'optimisation de la nitrification partielle par voie nitrite a été investiguée en ciblant trois variables opératoires (l'oxygène dissous OD, le temps de séjour hydraulique (HRT) et la température (T)). Les résultats obtenus démontrent que les conditions optimales d'accumulation des nitrites sont respectivement de l'ordre de $2 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$, 6 – 7 h pour le temps de séjour hydraulique et 30°C .

La modélisation a été réalisée grâce à un logiciel d'analyse et de simulation de procédés d'épuration d'eaux usées : BioWin 2.2. Un modèle à deux populations microbiennes (nitritantes et nitratantes) a été utilisé de manière à pouvoir rendre compte de la formation et de l'accumulation des nitrites. La détermination des constantes cinétiques et des coefficients stoechiométriques nécessaires à l'utilisation de ce modèle a été basée, d'une part sur des données de la littérature et d'autre part, sur des essais de nitrification réalisés in situ et ex situ à différentes dates du procédé. Ces essais de simulation ont montré une bonne adéquation entre les données expérimentales et les résultats simulés, ce qui traduit le bon choix des cinétiques biologiques.

Par ailleurs, le milieu biologique a été caractérisé en effectuant des tests de respiration de la biomasse, en suivant l'évolution de la rétention de gaz et en mesurant le comportement rhéologique (viscosité) du milieu de culture. L'influence du développement des microorganismes sur les performances hydrauliques du pilote a été étudiée et modélisée en suivant le profil de la résistance membranaire de filtration au cours du temps.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	3
Problématique de la pollution azotée et Objectifs de l'étude	12
Chapitre I.....	19
Étude bibliographique - Bactéries nitrifiantes et processus de la nitrification	19
<i>Première Partie : Notions de microbiologie et processus de la nitrification.....</i>	<i>19</i>
1 Définition	19
2 Bactéries nitrifiantes et classification biologique.....	19
2.1 Taxonomie.....	19
2.2 Phylogénie.....	20
3 Notions de métabolisme	20
3.1 Définitions.....	20
3.2 Métabolisme nitrifiant.....	20
3.3 Métabolisme énergétique et schéma réactionnel de la nitrification.....	21
3.4 Oxydation de l'ammonium en nitrite : <i>la nitrification</i>	21
3.5 Oxydation du nitrite en nitrate : <i>la nitrification</i>	22
3.6 Assimilation du carbone et acidification.....	22
3.7 Capacité de co-métabolisme des nitrifiants.....	22
4 Caractéristiques de la croissance des souches nitrifiantes en culture.....	22
5 Facteurs influençant la croissance et l'activité des bactéries nitrifiantes.....	25
5.1 Facteurs physiques	25
5.1.2 Teneur en oxygène dissous	26
5.1.3 pH.....	27
5.1.4 Concentration en produits d'oxydation.....	29
5.1.5 Les composés organiques.....	29
5.2 Facteurs biologiques.....	29
5.2.1 Âge des boues.....	29
5.2.2 Taille des floes	29
6 La dénitrification	30
6.1 Définition et principe	30
6.2 Schéma réactionnel simplifié de la dénitrification.....	30
6.3 Configuration des procédés de dénitrification.....	30
<i>Deuxième Partie : La nitrification par voie nitrite – Stratégies opérationnelles et quelques configurations de bioprocédés utilisés en nitrification partielle</i>	<i>32</i>
1 Introduction	32
2 Facteurs et conditions d'accumulation du NO_2^- pendant la nitrification.....	33
2.1 Utilisation de souches pures de type <i>Nitrosomonas</i>	33
2.2 Influence des concentrations en NH_3 et HNO_2 acide nitreux.....	34
2.3 Influence du pH.....	34
2.4 Influence de la température	35
2.5 Influence de l'oxygène dissous (OD).....	35
2.6 Influence du temps de séjour hydraulique.....	36
2.7 Influence de l'âge des boues	37
3 Configurations de bioprocédés de nitrification partielle	37
3.1 Le procédé SHARON.....	37
3.2 Le procédé ANAMMOX	38
3.3 Le procédé OLAND	38
3.4 Le procédé CANON.....	39
3.5 Le procédé SND	39

Nomenclature des symboles	41
Références bibliographiques	42
Chapitre II	52
Étude bibliographique – Les bioréacteurs à membranes	52
1 Introduction	52
2 Classification des différents types de membranes.....	52
3 Présentation des membranes de filtration.....	54
3.1 Géométrie des modules membranaires.....	55
3.2 Propriétés caractéristiques des membranes	56
3.2.1 Caractéristiques physiques	56
3.2.2 Propriétés hydrophiles et hydrophobes des membranes	57
3.2.3 Propriétés chimiques des membranes	57
4 Les systèmes membranaires	58
4.1 Les systèmes à membranes immergées.....	58
4.2 Les systèmes de filtration sous pression	58
4.3 Mise en œuvre d'un système membranaire.....	59
4.3.1 La filtration à pression constante (FPC).....	60
4.3.2 La filtration à flux constant ou volume (FVC).....	60
4.4 Difficultés liées à l'opération des procédés biologiques à membranes.....	62
4.4.1 Description du colmatage.....	62
4.4.2 Modélisation du colmatage	63
4.5 Opérations de maintenance et de régénération des systèmes membranaires ...	64
4.5.1 Les mesures de précaution en amont.....	65
4.5.2 Les mesures de précaution in situ	65
4.5.3 Les méthodes de maintenance ex situ	66
Nomenclature des symboles.....	67
Références bibliographiques	68
Chapitre III.....	72
Matériels et Méthodes de mesures	72
1 Le protocole expérimental : le bioréacteur à membrane	72
1.1 La configuration géométrique du bioréacteur	72
1.2 Le module membranaire.....	74
1.3 Les équipements périphériques de l'installation	75
1.3.1 La sous-unité des pompes	75
1.3.2 La sous-unité des cuves de stockage	76
1.3.3 La sous-unité de régulation	76
1.3.4 La sous-unité d'affichage et de l'acquisition des données.....	77
2 Les méthodes de mesures de caractérisation.....	78
2.1 Mesure de l'oxygène dissous et caractérisation de la sonde à oxygène.....	78
2.2 Caractérisation physique du module membranaire	79
2.2.1 Détermination expérimentale de la perméabilité et de la résistance membranaire.....	80
2.2.2 Méthodes d'estimation de la porosité membranaire.....	81
2.3 Hydrodynamique du bioréacteur à membrane	83
2.3.1 Essais de traçage et mélange : mesures de conductivité	83
2.3.2 Mesures du coefficient de transfert de matière $k_L a$	84
2.3.3 Mesure de la rétention gazeuse ε_g	85
3 Le matériel biologique : la culture des microorganismes.....	86
3.1 Origine des souches.....	86
3.2 Conditions de culture des souches	86

3.3	Modes et méthodes de prélèvement des échantillons.....	87
3.4	Mesures de suivi biologique du réacteur.....	88
3.4.1	Le dosage des composés azotés (colorimétrie et HPLC).....	88
3.4.2	La croissance des agrégats et la mesure de la taille des particules biologiques.....	88
3.4.3	Estimation de la biomasse.....	89
3.4.4	Estimation des constantes cinétiques : essais de respirométrie.....	89
3.4.5	La rhéologie des boues.....	89
	Nomenclature des symboles.....	91
	Références bibliographiques.....	92
Chapitre IV.....		95
Étude caractéristique des propriétés texturales de la membrane.....		95
	Résumé.....	95
1	Introduction.....	95
2	Rappels bibliographiques.....	96
3	Déterminations expérimentales.....	98
3.1	Estimation de la résistance membranaire R_m et de la perméabilité L_p	98
3.2	Estimation de la porosité membranaire ϵ_m	99
3.2.1	Estimation par la technique de pesage.....	99
3.2.2	Estimation par la pycnométrie à l'hélium (He).....	99
3.2.3	Estimation par la porosimétrie au mercure (Hg).....	99
3.2.4	Estimation par l'application de la loi de Carman-Kozeny.....	99
4	Résultats et discussion.....	100
4.1	Détermination de la résistance R_m et la perméabilité L_p	100
4.2	Détermination de la porosité membranaire ϵ_m	101
5	Conclusions.....	106
	Nomenclature des symboles.....	107
	Références bibliographiques.....	108
Chapitre V.....		110
Hydrodynamique et aération.....		110
	Résumé.....	110
1	Introduction.....	110
2	Rappels bibliographiques.....	111
3	Conditions expérimentales.....	119
3.1	Les essais de traçage et de caractérisation du mélange.....	119
3.2	Les mesures du coefficient de transfert de matière k_{La}	119
3.3	La mesure de la rétention gazeuse ϵ_g	120
4	Résultats et discussion.....	120
4.1	Le taux de mélange.....	120
4.1.1	Essais de traçage en conditions non aérées.....	120
4.1.2	Essais de traçage en conditions aérées (milieu biphasique air-eau).....	125
4.2	Le coefficient de transfert de matière k_{La}	131
4.2.1	Influence des propriétés de la phase liquide sur le k_{La}	131
4.2.2	Influence de l'hydrodynamique sur le k_{La}	132
4.3	La rétention gazeuse ϵ_g	138
4.4	Conclusions partielles.....	143
5	Modélisation du mélange et de l'aération.....	144
5.1	Simulation du mélange par le modèle de J cuves en série.....	144
5.1.1	Description du modèle.....	144

5.1.2	Bilan de matière dans les différents compartiments du modèle.....	145
5.1.3	Description de la démarche de simulation du traçage et résultats.....	145
5.2	Interactions entre mélange et aération.....	148
5.2.1	Description et présentation du logiciel de modélisation : BioWin 2.2...	148
5.2.2	Schématisation du BRM-REF et simulation de l'aération.....	149
6	Conclusions.....	152
	Nomenclature des symboles.....	154
	Références bibliographiques.....	155
	Annexe Chapitre V.....	158
	Chapitre VI.....	165
	Suivi biologique et modélisation.....	165
	Résumé.....	165
1	Introduction.....	165
2	Rappels bibliographiques et contexte de l'étude.....	166
3	Caractérisation physico-biologique.....	170
3.1	La rétention de gaz en milieu biologique.....	171
3.2	Les essais d'aération et de désaération en milieu biologique.....	172
3.3	Les essais de rhéologie (mesure de la viscosité des boues liquides).....	179
3.4	Estimation de la concentration en biomasse.....	183
3.5	La taille des floes.....	184
3.6	Influence du milieu biologique sur les systèmes membranaires.....	186
4	Le processus biologique de nitrification partielle.....	189
4.1	Conditions opératoires adoptées.....	189
4.1.1	L'oxygène dissous (OD).....	190
4.1.2	Le temps de séjour hydraulique (HRT).....	190
4.1.3	La température (T).....	191
4.2	Résultats expérimentaux de nitrification.....	191
4.2.1	Influence de l'oxygène dissous (OD).....	191
4.2.2	Influence du temps de séjour hydraulique (HRT).....	195
4.2.3	Influence de la température (T).....	196
4.3	Suivi des cinétiques biologiques de la nitrification.....	198
5	Modélisation du comportement biologique du BRM – REF.....	202
5.1	BioWin 2.2 et la modélisation des procédés biologiques.....	202
5.2	Configuration schématique du BRM-REF dans BioWin 2.2.....	203
5.3	Choix et description du modèle biologique adopté.....	205
5.4	Estimation des paramètres et simulation du bioréacteur.....	209
6	Conclusions.....	219
	Nomenclature et symboles.....	220
	Références bibliographiques.....	222
	Annexe Chapitre VI.....	228
	Conclusions et perspectives.....	230

Problématique de la pollution azotée
&
Objectifs de l'étude

Problématique de la pollution azotée et Objectifs de l'étude

Alors qu'à l'équilibre naturel l'azote représente le principal composant de la biosphère (environ 78%), ce dernier constitue paradoxalement à l'heure actuelle l'une des substances principales de nuisance à l'environnement malgré son appartenance à un cycle naturel très complexe (figure 1). Il figure parmi les composés d'intérêt prioritaire des lois de protection de l'environnement de la plupart des pays du monde. En effet, le terme de pollution azotée se justifie par le déversement abusif, direct ou indirect par l'homme, d'impuretés dérivées de l'azote dans l'atmosphère, dans les eaux naturelles et souterraines. Son introduction accrue dans les différents milieux récepteurs est préjudiciable à la santé humaine, nuisible aux ressources biologiques terrestres comme aquatiques et à l'ensemble des écosystèmes naturels. Dans le cas des cours d'eau par exemple, soumis à des rejets hautement concentrés de substances polluantes, l'équilibre de l'écosystème se trouve bouleversé avec le constat d'une menace aussi bien sur la faune que sur la flore aquatique. D'une manière générale, les perturbations engendrées par de tels gestes peuvent être de natures diverses :

- *physiques* : modification du débit d'écoulement selon que le volume et la fréquence des rejets sont importants et répétés,
- *physico-chimiques* : modification des paramètres physico-chimiques du cours d'eau initial (pH, température, teneur en oxygène dissous, augmentation de la turbidité et des matières en suspension, apports de substances eutrophiques voire toxiques, etc.),
- *biologiques* : stress de la biocénose pouvant conduire à sa disparition et l'eutrophisation du cours d'eau.

En fonction de l'état de dégradation du système, l'amplitude des perturbations occasionnées impose au milieu récepteur un temps proportionnel pour se rétablir de manière naturelle. Lorsque la pollution est particulièrement de nature azotée, multiples sont les facteurs d'origines anthropogéniques qui peuvent justifier de tels bouleversements. Ce sont essentiellement l'accroissement de la consommation d'énergie, le développement des industries métallurgiques et chimiques, la production et l'incinération des déchets industriels et ménagers ainsi que les rejets du secteur agricole. Dans la plupart des rejets liquides et solides de ces activités potentielles de nuisance à l'environnement, l'azote existe sous deux formes bien connues :

- *la forme organique non oxydée et peu soluble, (N-organique)*
- *la forme minérale et soluble (azote ammoniacal NH_3 ou NH_4^+ , nitrite NO_2^- , nitrate NO_3^-).*

Il est important de rappeler que l'azote sous sa forme NH_3 dite non dissociée ou ammoniac libre représente la forme la plus toxique. Les concentrations polluantes de l'azote et/ou de ses dérivés couramment rencontrés dans les rejets varient selon les secteurs d'activités, le niveau de développement des populations et les politiques environnementales en vigueur. Au Canada par exemple, où l'ammoniac (NH_3) fait partie de la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire, les stations d'épurations (STEP) sont les principales sources d'émissions de NH_4^+ dans les milieux aquatiques à raison de 62 000 tonnes/an (Environnement Canada et Santé Canada, 2001). Des rejets aussi considérables et concentrés avec des caractéristiques chimiques, physico-chimiques et toxiques particulières, influencent véritablement les organismes aquatiques (Eddy and Williams, 1994). Dans les rejets du secteur agricole et principalement dans la porcherie, la charge azotée atteint facilement 3 à 4 g/l sous forme NH_4^+ dans les lisiers. On admet aussi communément que la pollution journalière par habitant est de l'ordre de 13 à 15 g d'azote (essentiellement d'origine métabolique) dont 1/3 sous forme ammoniacale et 2/3 sous forme organique (urée, acide urique) (Pouilleute, 1996). Au

vu des influences et des quelques origines précitées de la pollution azotée, il apparaît plus que nécessaire d'y remédier même si un tableau exhaustif des différents rejets n'est pas disponible. Cependant, la prise de conscience de l'impact des rejets azotés sur la dégradation des milieux récepteurs notamment les eaux superficielles s'est relativement généralisée ces dernières années. Elle a conduit les pouvoirs publics à renforcer les exigences réglementaires concernant la norme des rejets azotés en sortie des STEP et à étendre la contrainte de son élimination à un nombre de plus en plus important d'installations. La nécessité de ces abattements viendrait non seulement des effets néfastes de l'azote sur le milieu récepteur mais également de son impact sur le coût de la potabilisation des eaux de surface et des nappes. On note généralement que,

- son oxydation biologique (NH_4^+) par réaction de nitrification dans les eaux naturelles s'accompagne d'une consommation accrue d'oxygène (Débri, 1991; Pakulski et al., 1995) théoriquement estimée à 4.3 mg d' O_2 /mg N oxydé,
- une teneur en ammoniacque de l'ordre de 0.02 mg/l est toxique pour la vie piscicole,
- une charge supérieure à 2-5 mg/l NO_3^- entraîne un développement indésirable d'algues conduisant à l'eutrophisation du milieu (Heathwaite, 1993).
- une charge importante (≈ 50 mg/l) de NO_3^- est susceptible de provoquer la méthémoglobinémie chez le nourrisson (par réduction du nitrate en nitrite et oxydation du fer ferreux de l'hémoglobine en fer ferrique),
- la présence de NH_4^+ engendre une surconsommation de chlore dans le traitement de l'eau potable.

Le traitement de l'azote apparaît donc fondamental et l'amélioration des procédés visant à son élimination prend toute son importance. On distingue essentiellement deux types de procédés. Les procédés physico-chimiques et les processus biologiques de nitrification-dénitrification qui s'avèrent habituellement plus économiques que les premiers (Metcalf and Eddy, 2003). La dégradation proprement dite de la pollution azotée se déroule dans une station d'épuration (STEP) où plusieurs opérations de traitement s'enchaînent (voir figure 2) :

Le prétraitement vise à éliminer les éléments solides, particuliers ou grossiers susceptibles de gêner les traitements ultérieurs ou d'endommager les équipements. Selon la nature des eaux à traiter et la conception des installations, le prétraitement peut comprendre les opérations de dégrillage, dessablage, déshuilage, d'écumage-flottation, etc.

Le traitement primaire se limite principalement aux opérations de décantation. Pour ce faire, les dispositifs de décantation peuvent être verticaux (cylindriques ou coniques), circulaires ou horizontaux. L'usage de réactifs coagulants (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, etc.) , bien qu'ils ne soient pas souvent employés, peut favoriser l'agglomération des petites particules et faciliter leur séparation par décantation.

Le traitement secondaire également appelé traitement biologique vise à dégrader la matière organique biodégradable contenue dans l'eau à traiter. Des micro-organismes mis en contact avec l'eau polluée assimilent la matière organique qui, associée à la population décédée, leur sert de substrat de croissance. L'ensemble de la pollution avec les micro-organismes décédés et vivants forme la liqueur mixte ou boue biologique contenue dans des bassins de traitement biologique. En règle générale, l'élimination complète de la pollution organique de ces bassins se déroule en conditions aérées par des souches aérobies strictes ou facultatives. Plusieurs procédés existent à ce stade du traitement biologique. Ce sont les procédés à culture en suspension ou procédés à boues activées, les procédés à culture fixée

(disques biologiques rotatifs, lits bactériens, etc.), les procédés à décantation interne (lagunage), les techniques d'épandage-irrigation, etc.

Le traitement tertiaire souvent considéré comme facultatif ou complémentaire permet d'affiner ou d'améliorer le traitement biologique. De telles opérations sont nécessaires pour assurer une protection complémentaire de l'environnement récepteur ou une réutilisation de l'effluent en agriculture ou en industrie. Suivant l'échelle de gradation du traitement des eaux usées, le traitement tertiaire vise à améliorer la qualité générale de l'eau. On y distingue généralement les opérations suivantes :

- la nitrification-dénitrification biologique,
- l'élimination physico-chimique de l'ammoniac,
- la désinfection bactériologique et virologique,
- la déphosphatation,
- la filtration,
- le micro-tamassage.

Depuis le prétraitement jusqu'au traitement tertiaire, l'efficacité et le coût des opérations de dépollution évoluent de manière croissante. Par ailleurs, dans le but d'optimiser le taux de dénitrification, diverses études ont été menées sur différents procédés. Le champ des modes opératoires est très vaste. Il varie tant dans l'espace que dans le temps, d'un auteur à l'autre et surtout d'une configuration géométrique de bioréacteurs à une autre.

Pujol and Tarallo (2000), par exemple, et Ouyang et al. (2000) qui ont travaillé sur des réacteurs en série sont parvenus à réaliser une nitrification-dénitrification complète en séparant les biomasses de chaque étape du processus par cultures fixées, l'eau à traiter étant bien évidemment recirculée entre les deux cuves. Dans l'optique de réduire le coût d'occupation au sol tout en visant de meilleurs taux de nitrification, des réacteurs mixtes de type aérobie-anaérobie ont vu le jour avec certains auteurs notamment Fdez-Polanco et al. (1994), Chui et al. (2001), etc. D'autres approches, notamment l'aération discontinue, ont été également initiées par plusieurs travaux dont ceux de Garzón-Zúñiga and González-Martínez (1996), Yoo et al. (1999) et Altinbas (2001). Helmer et al. (1999) ainsi que Gupta and Gupta (2001) ont pu observer le phénomène de nitrification-dénitrification simultanée (NDS) en faible aération. Ces derniers rapportent que les micro zones anoxies situées à la base des couches de biofilm et au cœur des agrégats sont le siège favorable à la dénitrification.

À l'analyse de la perspective générale de tous ces auteurs dont l'objet est d'atteindre un abattement optimal de la pollution azotée, deux préoccupations majeures peuvent se dégager. Il s'agit, d'une part de réduire les rejets azotés à moindre coût et, d'autre part de développer des procédés de plus en plus performants et compétitifs. C'est pourquoi, après avoir passé en revue quelques fondements du processus biologique de la nitrification-dénitrification, nous nous intéresserons principalement à une nouvelle approche de la problématique de l'élimination de l'azote : *l'exploration du raccourcissement des voies métaboliques de l'oxydation de l'ammoniaque, c'est-à-dire la nitrification partielle par voie nitrite.*

Les travaux ayant été réalisés sur un bioréacteur à membrane, cette configuration sera présentée ainsi que son application en traitement d'eaux usées ammoniacales par ce processus biologique qui constitue l'objet essentiel de cette étude.

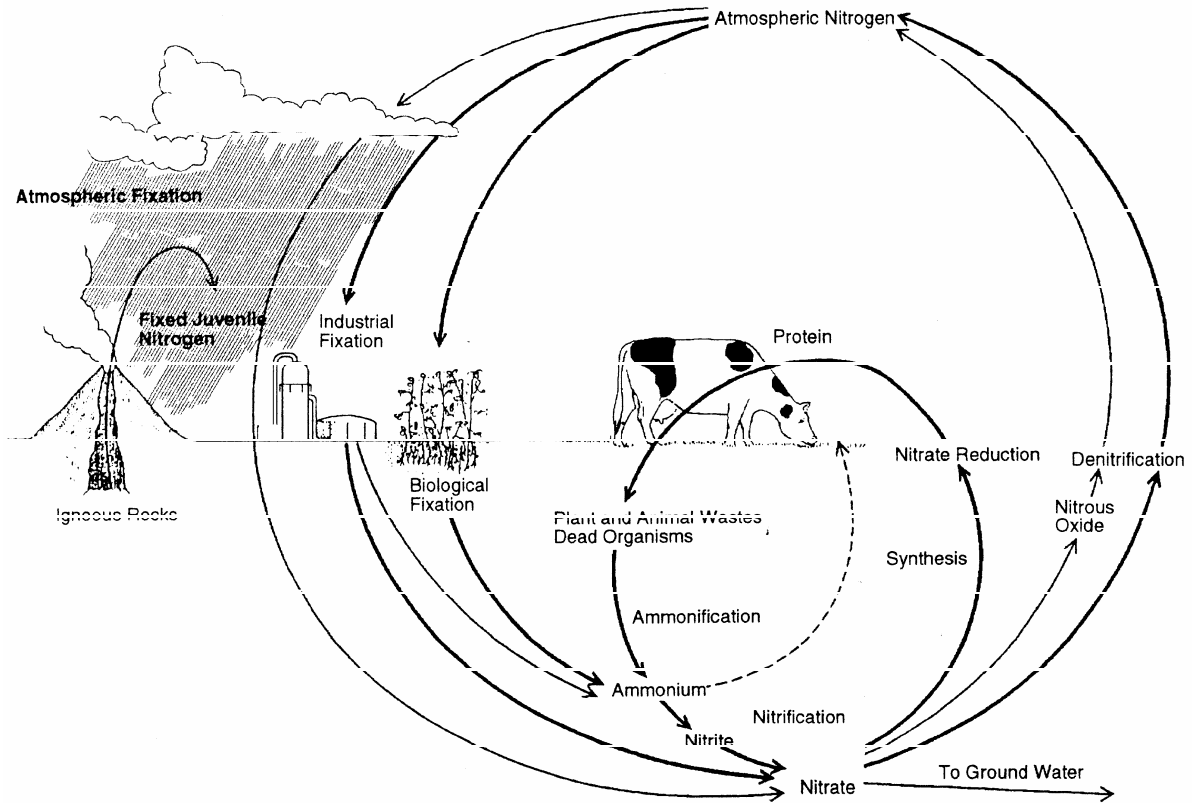


Figure 1 : Cycle naturel de l'azote - source : USEPA, (1990)

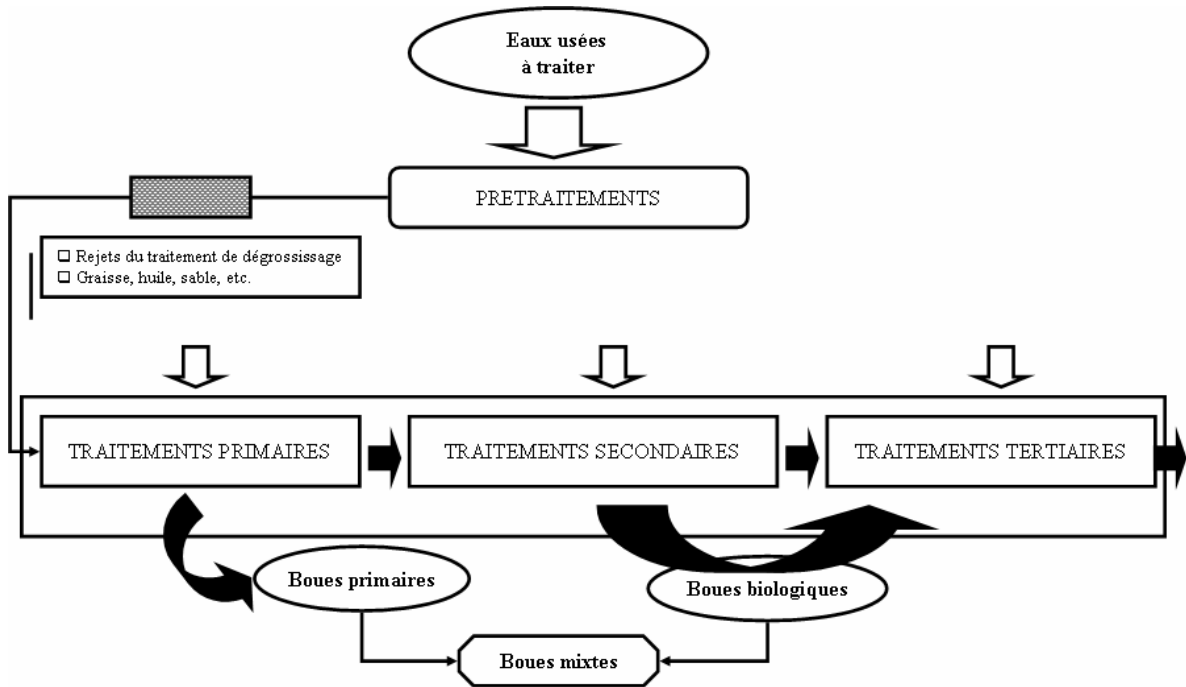


Figure 2 : Schéma d'une station d'épuration classique

Références bibliographiques

- Altinbas U. (2001). Nutrient removal from low strength domestic wastewater in sequencing batch biofilm reactor. *Water Sci. Technol.*, 44 (1), 181 – 186.
- Chiu Y.C., Chung M.S. (2001). Determination of optimal COD/Nitrate ratio for biological denitrification. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 51, 43 – 49.
- Débri A. (1991). The role of nitrification in the oxygen depletion of the River Danube. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 24, 1965 – 1968.
- Eddy F.B., Williams E. M. (1994). Freshwater fish and nitrite. In : *Water Qual. Freshw. Fish.*, 117 – 143, Howells G. (ed.), Gordon and Beach science.
- Environnement Canada et Santé Canada (2001). Ammoniac dans le milieu aquatique. Rapport d'évaluation, liste des substances d'intérêt prioritaire, Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 1999, 110 p.
- Fdez-Polanco F., Real F.J., Garcia P.A. (1994). Behaviour of an anaerobic/aerobic pilot-scale fluidized bed for the simultaneous removal of carbon and nitrogen. *Water Sci. Technol.*, 29 (10-11), 339 – 346.
- Garzón-Zúñiga M., González-Martínez S. (1996). Biological phosphate and nitrogen removal in a biofilm sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.*, 34 (1-2), 293 – 301.
- Gupta A.B. and Gupta S.K. (2001). Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. *Water Res.*, 35 (7), 1714 – 1722.
- Heathwaite A.L. (1993). Nitrogen cycling in the surface waters and lakes. In: *Nitrate : Process Patterns Management*, 99 – 140, Burt T.P. et al. (ed.), Wiley J. & sons, Chichester, England.
- Helmer C., Kunst S., Juretschko S., Schid M.C., Schleifer K.H., Wagner M. (1999). Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system. *Water Sci. Technol.*, 39 (7), 13 – 21.
- Metcalf et Eddy (2003). *Wastewater Engineering : Treatment and reuse*, 4th Ed., révisé par Tchobanoglous, F.L. Burton et H.D. Stensel, McGraw-Hill Inc., New-York, 616, 928, 933, 969.
- Ouyang C.F., Chiou R.J., Lin C.T. (2000). The characteristics of nitrogen removal by the biofilter system. *Water Sci. Technol.*, 42 (12), 137 – 147.
- Pakulski J.D., Benner R., Amon R., Eadie B., Withledge T. (1995). Community metabolism and nutrient cycling in the Mississippi river plume : Evidence for intense nitrification at intermediates salinities. *Marine Ecol. Prog. Series*, 117, 207 – 218.
- Pouilleute E. (1996). Les phénomènes d'eutrophisation, Mém.D.U."Eau et Environnement", D.E.P., Amiens, 40 p.

Pujol R., Tarallo S. (2000). Total nitrogen removal in two-step biofiltration, *Water Sci. Technol.*, 41 (4-5), 65 – 68.

USEPA (1990). U.S. Environmental Protection Agency : Nitrogen control, Technomic, ISBN 1-56676-135-2, 311 p.

Yoo H., Ahn K.H., Lee H.J., Lee K.H., Kwak Y.J., Song K.G. (1999). Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SDN) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Res.*, 33, 145 – 154.

Chapitre I

Étude bibliographique - Bactéries nitrifiantes et processus biologique
de la nitrification

Chapitre I

Étude bibliographique - Bactéries nitrifiantes et processus biologique de la nitrification

Première Partie : Notions de microbiologie et processus de nitrification

1 Définition

La nitrification est le processus biologique résultant de l'activité de micro-organismes qui oxydent séquentiellement l'azote ammoniacal (NH_4^+) en nitrite (NO_2^-) puis en nitrate (NO_3^-) (Eq.I.1).



Ce schéma réactionnel d'apparence simple fait partie du cycle complexe de l'azote illustré par la figure 1 du chapitre de la problématique. Dans ce cycle, deux types de nitrification doivent être distingués :

*La nitrification lithotrophe ou autotrophe*¹ est caractérisée par l'utilisation de substrats inorganiques comme source d'énergie pour la croissance bactérienne. Elle concerne deux groupes de bactéries spécialisées dans cette fonction.

*La nitrification hétérotrophe*² est réalisée par des organismes hétérotrophes. Elle concerne plusieurs groupes de bactéries, de champignons et d'algues, etc. Elle est encore assez mal connue et peu maîtrisée.

2 Bactéries nitrifiantes et classification biologique

2.1 Taxonomie

Les microorganismes nitrifiants se composent de deux groupes physiologiques de bactéries non phylogénétiquement liées (Watson et al., 1989). Dans la nature, elles vivent en communauté. Dans le cas des milieux de cultures tout comme en STEP, elles ont la propension de coloniser les surfaces et croître en amas appelés agrégats biologiques.

Le premier groupe qui oxyde l'ammonium en nitrite est composé de bactéries nitrifiantes ou nitrosantes, ou également appelées nitreuses. Ce groupe renferme plusieurs genres dont les noms portent le préfixe "nitroso".

¹ Les organismes **autotrophes** sont capables de subvenir à leurs besoins métaboliques à partir des sources nutritives exclusivement minérales. Parmi eux on distingue les **phototrophes**, qui utilisent le rayonnement solaire comme source d'énergie (photosynthèse), et les **lithotrophes** (ou lithoautotrophes ou chimio-lithotrophes), qui utilisent l'énergie libérée par les réactions chimiques d'oxydation de certains composés minéraux.

² Les **hétérotrophes** utilisent les composés organiques pour en tirer leur énergie et édifier la biomasse (biosynthèse)

Le deuxième groupe qui oxyde le nitrite en nitrate est constitué par les bactéries nitrifiantes (ou nitriques). Le nom des genres porte le préfixe “nitro”. Le tableau I.1 recense les genres nitrifiantes et nitrifiantes ainsi que les différents nombres d’espèces correspondantes.

Tableau I.1 : Genres et nombres d’espèces nitrifiantes (Féray, 2000)

Bactéries nitrifiantes		Bactéries nitrifiantes	
Noms des genres	Nombre d’espèces	Noms des genres	Nombre d’espèces
<i>Nitrosomonas</i>	10	<i>Nitrobacter</i>	4
<i>Nitrosospira</i>	5	<i>Nitrospina</i>	1
<i>Nitrosococcus</i>	3	<i>Nitrococcus</i>	1
<i>Nitrosolobus</i>	2	<i>Nitrospira</i>	1
<i>Nitrosovibrio</i>	2		

2.2 Phylogénie

La phylogénie ou phylogenèse est la science de reconnaissance et de différenciation d’un groupe de microorganismes. À l’heure actuelle, plusieurs techniques de reconnaissance existent dont la phénotypie (basée sur des caractères physiologiques), la sérotypie (basée sur des techniques sérologiques) et les techniques moléculaires (séquençages d’ADN³ ou d’ARN⁴). Selon Teske et al. (1994) ainsi que Woese (1994), toutes les bactéries nitrifiantes font partie des Protéobactéries et plus précisément de la famille des Nitrobacteracea (Watson et al., 1989).

3 Notions de métabolisme

3.1 Définitions

On appelle métabolisme, l’ensemble des transformations subies par les substances constitutives d’un organisme vivant. Il regroupe les réactions de synthèses cellulaires appelées *anabolisme* et les réactions de dégradation libérant de l’énergie dites *catabolisme*. Les substances organiques qui participent à ces réactions sont appelées métabolites.

3.2 Métabolisme nitrifiant

Les bactéries nitrifiantes ont un métabolisme autotrophe (Schmidt et al., 2002) et aérobie strict (Shin et al., 2005). On les retrouve dans plusieurs écosystèmes naturels notamment les eaux usées, les milieux aquatiques, les sols et les roches (Mansch et al., 1998 ; Bothe et al., 2000). Leur source d’énergie provient de l’oxydation de l’ammonium (les nitrifiants) ou du nitrite (les nitrifiants) en assimilant le CO₂ via le cycle de Calvin. Cependant, longtemps considérées comme exclusivement autotrophes, les bactéries nitrifiantes peuvent

³ ADN, Acide désoxyribonucléique

⁴ ARN, Acide ribonucléique

dans certaines conditions assimiler des composés organiques grâce à des métabolismes mixotrophes⁵ (Féray, 2000). C'est le cas par exemple de *Nitrosomonas eutropha*, qui dans des conditions particulières d'anoxie peut simultanément nitrifier et dénitrifier (Schmidt et Bock, 1997).

3.3 Métabolisme énergétique et schéma réactionnel de la nitrification

Le schéma réactionnel simplifié de la nitrification se subdivise en deux étapes successives bien connues de la littérature (Eqs. I.2 et I.3). La première étape mise en œuvre par l'espèce *Nitrosomonas* (souche nitritante, cf. tableau I.1), correspond à l'oxydation de l'ammonium en nitrite (nitritation) au cours de laquelle l'oxygène moléculaire est consommé et l'ion ammonium sert de source d'énergie. Elle est suivie de l'oxydation du nitrite en nitrate (nitratisation) réalisée par l'espèce *Nitrobacter* (souche nitratante, cf. tableau I.1). Le nitrite formé précédemment sert de source d'énergie. Les valeurs d'énergie libérées respectivement par ces processus sont reportées dans le tableau I.2. Ces valeurs relativement faibles seraient à l'origine d'un faible taux de croissance des souches correspondantes (Henze et al., 1996).

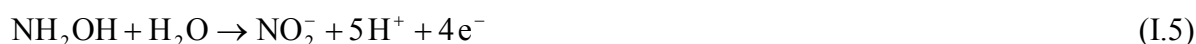


Tableau I.2 : Énergie libérée lors du processus de la nitrification (Henze et al., 1996)

Processus réactionnels	Énergie libérée ΔG°
$\text{NH}_4^+ + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$	- 270 kJ / mol N – NH_4^+
$\text{NO}_2^- + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	- 80 kJ / mol N – NO_2^-

3.4 Oxydation de l'ammonium en nitrite : la nitritation

En réalité, la nitritation proprement dite se déroule en deux étapes (Suzuki, 1974; Drozd, 1976; Jianlong and Ning, 2004) (Eqs. I.4 et I.5) au cours desquelles l'ion ammonium s'oxyde d'abord en hydroxylamine (Hollocher et al., 1981), qui ensuite se réduit en nitrite. La formation de l'hydroxylamine serait catalysée par une enzyme, l'ammonium monooxygénase (AMO) (Rees and Nason, 1966; Dua et al., 1979; Wood, 1986) alors que la réduction du nitrite est catalysée par l'hydroxylamine oxydoréductase (HAO) (Hooper and Terry, 1979). Le substrat de l'AMO serait l'ammoniac NH_3 plutôt que l'ammonium NH_4^+ (Bock et al., 1991).



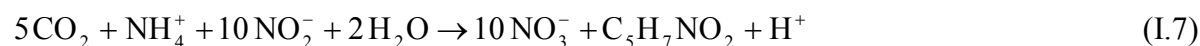
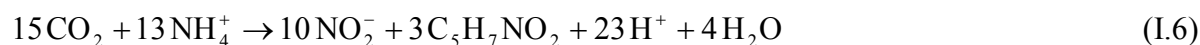
⁵ Les organismes **mixotrophes** se développent en utilisant à la fois des composés organiques et minéraux comme source de carbone et d'énergie.

3.5 Oxydation du nitrite en nitrate : la nitratation

Alors que la formation de nitrite résulte de la mise en série de deux réactions d'oxydoréduction, l'oxydation du nitrite en nitrate se déroule en une seule étape (Henze et al., 1996). La source du substrat est encore mal connue et pourrait être soit l'ion NO_2^- , soit l'acide nitrique non dissocié (Bock et al., 1986). Toutefois, selon les travaux de Meinck et al. (1992), cette réaction impliquerait la nitrite-oxydoréductase (NOR), enzyme localisée dans le système membranaire des souches concernées.

3.6 Assimilation du carbone et acidification

La plupart des microorganismes nitrifiants utilisent le CO_2 comme source de carbone. Cependant, ce dernier devra être réduit pour son assimilation par la biomasse en vue de la constitution cellulaire (Henze et al., 1996). Pendant la nitrification, l'assimilation du carbone se déroule simultanément avec l'oxydation des sources d'énergie correspondantes conduisant à la croissance des microorganismes telle que présentée par les équations I.6 et I.7 (Henze et al., 1996). Ici, les microorganismes sont représentés par le composé $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ dit biomole.



Les équations (Eqs.I.6 et 7) montrent que le processus de la nitrification est acidificateur (production de protons), notamment l'étape de la nitritation (Henze et al., 1996).

3.7 Capacité de co-métabolisme des nitrifiants

Dans le cas général d'un processus de biodégradation, il est important de rappeler que deux situations peuvent se présenter en ce qui concerne la source de carbone et d'énergie : Lorsque le polluant à dégrader sert de source de carbone ou d'énergie, celui-ci est qualifié de *substrat primaire*. Cependant, lorsqu'il ne sert pas de source de carbone ou d'énergie, il est considéré comme *substrat secondaire*, imposant aux microorganismes le besoin d'une source primaire. C'est le *co-métabolisme* au cours duquel le substrat secondaire est dégradé au même moment que le substrat primaire. De cette manière, Ely et al. (1997) affirment que les nitrifiants sont capables de dégrader des rejets industriels de type organochlorés, ainsi que des hydrocarbures halogénés (Ou et al., 1997), et des alcènes halogénés (Ensign et al., 1992; Hyman et al., 1995).

4 Caractéristiques de la croissance des souches nitrifiantes en culture

Au cours de la nitrification, une grande partie (80%) de l'énergie libérée par l'oxydation des sources d'énergie respectives (NH_4^+ et NO_2^-), est utilisée pour la fixation du CO_2 , une autre sert à la croissance cellulaire (2 à 11% chez *Nitrobacter* par exemple) (Bock et

al., 1986) et le reste sous forme de réserve. Cette répartition de l'utilisation du substrat peut être représentée par le diagramme de la figure I.1.

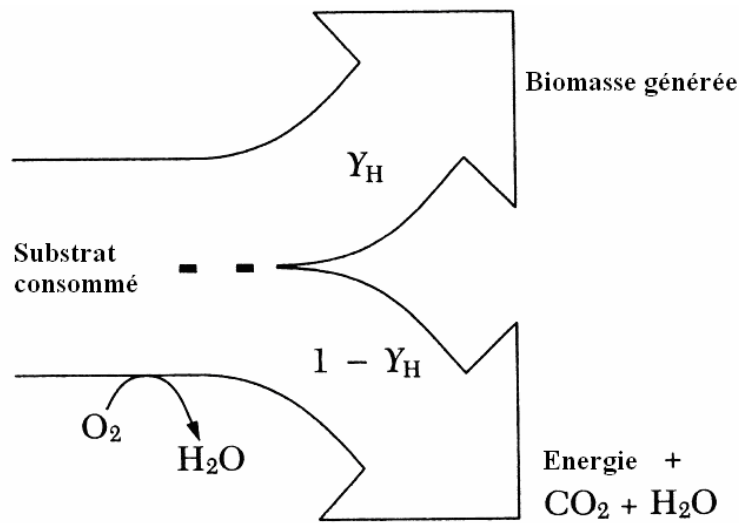


Figure I.1 : Diagramme de répartition du substrat consommé (Spanjers et al., 1998)

On admet le plus souvent que la conversion du substrat par les microorganismes aérobies est une réaction du premier ordre par rapport à la biomasse (Eq.I.8) et que leur croissance est décrite par l'équation de Monod (Eq. I.9) (Monod, 1942; Henze et al., 1996).

$$r_{X/S} = \frac{\mu_{obs}}{Y_{max}} X \quad (I.8)$$

$$\mu_{obs} = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (I.9)$$

$r_{X/S}$: vitesse de conversion du substrat limitant par les bactéries ($mg.l^{-1}.h^{-1}$)

μ_{obs} : taux de croissance spécifique observé (h^{-1})

μ_{max} : taux de croissance spécifique maximal (h^{-1})

Y_{max} : rendement maximal de conversion du substrat ($mg X/mg$ substrat)

X : concentration en biomasse ($mg.l^{-1}$)

K_S : constante de saturation ou d'affinité du substrat ($mg.l^{-1}$)

S : concentration du substrat limitant dans le réacteur ($mg.l^{-1}$)

Cette loi de Monod (Eq.I.9) montre que la constante de saturation K_S peut être négligée lorsque la concentration du substrat est suffisamment élevée (Henze et al., 1996). C'est le cas par exemple des rejets industriels concentrés, ou même des installations de laboratoire où l'on peut contrôler volontairement les concentrations du substrat. Dans de telles circonstances, la cinétique de croissance des microorganismes est d'ordre zéro et conduit à la relation Eq.I.10:

$$S \gg K_S \Rightarrow \mu_{obs} = \mu_{max} \quad (I.10)$$

Dans la pratique, la loi de Monod (Eq.I.9) est fréquemment utilisée en présence de microorganismes nitrifiants. À l'état stationnaire et dans un système classique, le nitrite est un intermédiaire qui s'accumule difficilement. Cela est dû au fait que le taux de croissance maximal de l'espèce *Nitrobacter* (nitrite-oxydant) est supérieur à celui de *Nitrosomonas* (ammonium-oxydant). Sur base de cette information, on admet généralement que le taux de croissance global des nitrifiants se ramène à celui de *Nitrosomonas*. Ainsi dans l'application de la loi de Monod, on fait l'hypothèse que la conversion de l'ammonium en nitrite est l'étape limitante, d'où l'équation cinétique suivante (Eq.I.11) :

$$\mu_{NS} = \mu_{\max NS} \frac{N}{K_{NS} + N} \quad (I.11)$$

$N \Leftrightarrow N - NH_4^+$ c'est-à-dire ($mg.l^{-1} N-NH_4^+$); l'indice "NS" renvoie à l'espèce *Nitrosomonas*.

Quelques valeurs des constantes K_{NS} et $\mu_{\max NS}$ citées dans la littérature sont reportées dans le tableau I.3. D'après l'équation (Eq.I.11), on remarque que dans une situation où la constante K_{NS} peut être négligée devant la concentration en ammonium, le taux de croissance est maximal et l'espèce *Nitrosomonas* croît de façon optimale.

Tableau I.3 : Constantes caractéristiques de croissance de l'espèce *Nitrosomonas*

K_{NS} ($mg.l^{-1} N-NH_4^+$)	$\mu_{\max NS}$ (h^{-1})	Références
3.6	0.055	Stratton et McCarty, (1967)
1	0.028	Hanaki et al., (1990)
0.3-0.7	0.025 - 0.033	Henze et al., (1996)

Au regard des données du tableau ci-dessus, on constate que les valeurs caractéristiques de la croissance des microorganismes nitrifiants sont faibles et, même dans les conditions optimales, leur temps de génération est très long (7 à 24 h pour les nitritants, 10 à 140 h pour les nitratants) (Bock et al., 1991). Par conséquent, l'observation d'une activité biologique efficiente nécessiterait un âge des boues relativement élevé. Ce terme est relié au taux de croissance des microorganismes (en particulier les autotrophes) par l'équation (Eq.I.12) (Hanaki et al., 1990; Henze et al., 1996).

$$\frac{1}{\theta_A} = \mu_A - b_A = \mu_{A\text{net}} \quad (I.12)$$

θ_A , âge des boues, (l'indice "A" renvoie aux microorganismes autotrophes)

b_A , constante de décès ou d'abattement (h^{-1})

μ_A et $\mu_{A\text{net}}$, taux de croissance spécifique et taux de croissance spécifique net (h^{-1}).

Par ailleurs, bien que le modèle de Monod soit très souvent utilisé pour décrire la cinétique de croissance des microorganismes, il suppose quelques hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées en pratique. C'est le cas lorsque plusieurs substrats sont limitants (par exemple, l'ammonium et l'oxygène dissous), ou lorsque plusieurs types de microorganismes participent au phénomène de nitrification. Son application stricte en présence des phénomènes de résistance diffusionnelle dans une couche de biofilm, ou en cas de compétition entre

hétérotrophes et nitrifiants (Stenstrom and Song, 1991) peut conduire à des erreurs puisque dans ces différents cas, l'hypothèse que la conversion de l'ammonium en nitrite constitue une étape limitante n'est pas tout à fait vérifiée.

5 Facteurs influençant la croissance et l'activité des bactéries nitrifiantes

Les facteurs principaux qui influencent la croissance des microorganismes nitrifiants sont divers. Cependant, en dehors de certaines substances toxiques auxquelles ils sont très sensibles (thiourée, allylthiourée, cyanure, etc.), on peut distinguer globalement les facteurs physiques et les facteurs biologiques. L'influence de ces deux catégories de facteurs est montrée par le modèle généralisé suivant (Eq.I.13) (Henze et al., 1996).

$$\mu = \mu_{\max} \cdot f(S) \cdot f(O_2) \cdot f(pH) \cdot f(T) \quad (I.13)$$

En explicitant ce modèle et en estimant les constantes caractéristiques que contient l'expression détaillée, le tableau I.4 résume les valeurs souvent reportées.

Tableau I.4 : Constantes caractéristiques des nitrifiants à 20°C (Henze et al., 1996)

Symboles	Unités	Constantes caractéristiques des espèces		
		<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>	Global
μ_{\max}	h^{-1}	0.02 – 0.03	0.02 – 0.04	0.02 – 0.03
K_{S,NH_4}	mg N-NH ₄ ⁺ .l ⁻¹	0.3 – 0.7	0.8 – 1.2	0.3 – 0.7
K_{O_2}	mg O ₂ .l ⁻¹	0.5 – 1.0	0.5 – 1.5	0.5 – 1.0
Y_{\max}	mg VSS.mg ⁻¹ N ⁽⁶⁾	0.1 – 0.12	0.05 – 0.07	0.15 – 0.2
b_A	h^{-1}	$10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3}$

5.1 Facteurs physiques

5.1.1 Température

La gamme des températures favorables à la nitrification est très large. La limite inférieure serait 5°C (Jones and Hood, 1980; Bouillot et al., 1992; Niquette et al., 1998), alors que la limite supérieure se situerait entre 40°C et 45°C (Gay, 1983; Henze et al., 1996). Dans cette large gamme, les microorganismes nitrifiants présentent une température optimale qui se situe entre 25 et 36°C. Cette température optimale, souvent discutée, se justifie par une variété des conditions de culture, des souches privilégiées dans la culture et de la nature du substrat. Le tableau I.5 reprend quelques valeurs souvent rencontrées.

⁶ Par gramme de N-NO₃ formé

Tableau I.5 : Quelques valeurs de la température optimum (T) de croissance des nitrifiants

T° optimum (°C)	Références
25°C	Anthonisen (1976); Quinlan (1986); Balmelle et al. (1992)
30-36°C	Ford et al. (1980)
30°C	Groeneweg et al. (1994); Henze et al. (1996); Jianlong and Ning (2004)

Ainsi, lorsque l'objectif de l'étude met en jeu l'espèce *Nitrosomonas* par exemple, Jianlong and Ning (2004) rapportent que la température optimale est de 30°C, en présence d'une faible concentration d'oxygène dissous.

Malgré les légères différences observées çà et là sur la température optimum, les auteurs s'accordent à dire que son influence sur la croissance des microorganismes peut être décrite par la loi de van't Hoff-Arrhenius. L'expression de cette loi sous la forme de l'équation (Eq.I.14) est celle proposée par USEPA (1990) en ce qui concerne l'espèce *Nitrosomonas*. Elle est valable dans l'intervalle de température 5 - 30°C :

$$\mu_{\max NS} = 0.47 e^{0.098 (T-15)} \quad (I.14)$$

La représentation de cette loi correspond à la courbe théorique visible à la figure I.2, obtenue lors d'un processus de nitrification à la température de 20°C (Henze et al. 1996).

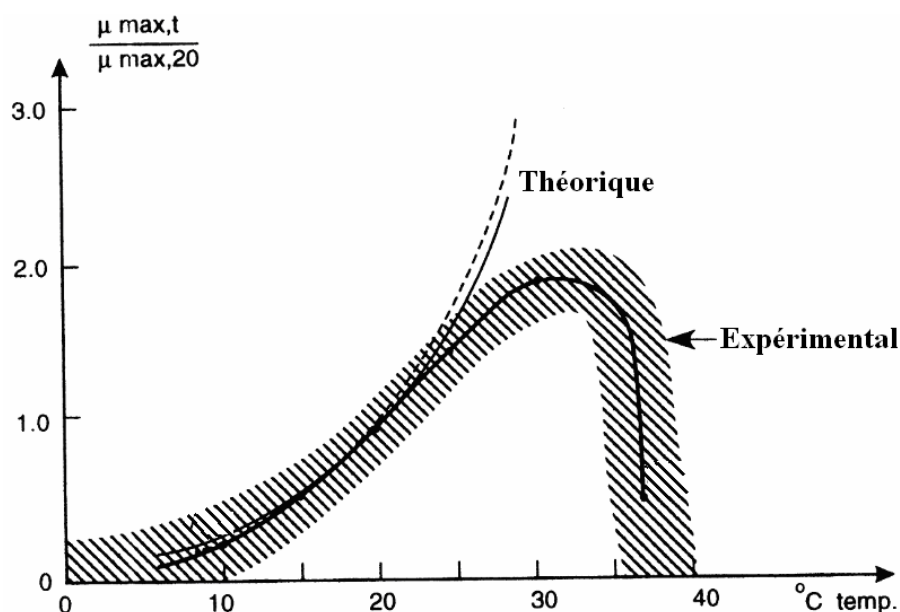


Figure I.2 : Effet de la température sur le taux de croissance des microorganismes nitrifiants (source, Henze et al., 1996)

5.1.2 Teneur en oxygène dissous

Le comportement des microorganismes nitrifiants en milieu sous aéré laisse prévoir que ceux-ci sont sensibles aux concentrations en oxygène dissous. Leurs constantes d'affinité sont faibles et se situent dans l'intervalle 0.15 - 2.0 mg.l⁻¹ (USEPA, 1990 ; Henze et al.,

1996). Suite à une baisse persistante du niveau de l'oxygène, les espèces *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* peuvent abaisser leurs constantes de saturation en oxygène. Cependant, *Nitrosomonas* présente une relativement plus grande affinité pour l'oxygène, ce qui constitue un avantage pour cette espèce à pouvoir nitrifier en milieu faiblement aéré (Laanbroek and Gerards, 1993). La dépendance de la croissance de ces microorganismes vis-à-vis de l'oxygène est souvent décrite par une expression identique à celle de l'équation de Monod. L'expression analytique est présentée par l'équation Eq.I.15. La combinaison de l'effet du substrat à celui de l'oxygène conduit à la double équation de Monod (Eq.I.16).

$$\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{max}} \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \quad (\text{I.15})$$

$$\mu_{\text{obs}} = \mu_{\text{max}} \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \quad (\text{I.16})$$

O_2 correspond à la concentration en oxygène dissous (mg.l^{-1}); K_{O_2} , la constante de saturation en oxygène (mg.l^{-1})

La valeur numérique de (K_{O_2}) n'est pas une constante absolue. Elle dépend fortement de la taille des flocs (biomasse expansée), de l'épaisseur du biofilm (culture fixée) et également de la température au sein du réacteur (USEPA, 1990; Henze et al., 1996).

5.1.3 pH

L'activité des microorganismes nitrifiants est très sensible au pH. Dans la nature, ces bactéries peuvent croître dans une large plage de pH (Josserand and Bardin, 1981) allant approximativement de 5 à 8 (USEPA, 1990). Cependant, leur croissance et leur activité optimales se situent aux environs d'un pH compris entre 7.5 et 8.5 (Josserand, 1983; Bock et al, 1989). Le diagramme suivant (figure I.3) extrait des travaux de Henze et al. (1996) montre que le taux de nitrification en fonction du pH est comparable à une courbe en forme de cloche dont la zone du pH optimum se confirme aux voisinages de 8.5. Anthonisen et al. (1976) qui ont étudié les effets de cette variable sur les nitrifiants ont observé qu'elle influence indirectement les microorganismes. En effet, elle favorise ou non la formation d'ammoniac libre (NH_3 dit ammoniac non dissocié) ou de l'acide nitreux (HNO_2), qui sont des inhibiteurs des nitrifiants. Les différentes zones d'inhibition observées sont montrées sous forme de diagramme à la figure I.4. On y distingue :

Zone 1 : Inhibition de *Nitrobacter* et *Nitrosomonas* par NH_3 ,

Zone 2 : Inhibition de *Nitrobacter* par NH_3 ,

Zone 3 : Nitrification complète,

Zone 4 : Inhibition de *Nitrobacter* par HNO_2 .

Ces différentes délimitations montrent qu'à des valeurs basses du pH, l'inhibition est due à la formation de HNO_2 , et qu'à pH élevé, elle est provoquée par NH_3 .

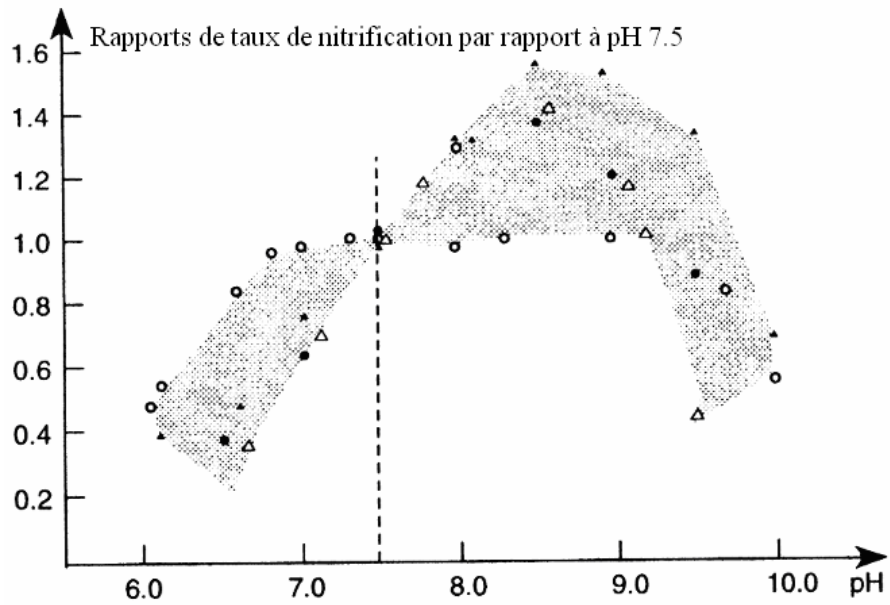


Figure I.3 : Taux de nitrification en fonction du pH (source, Henze et al., 1996)

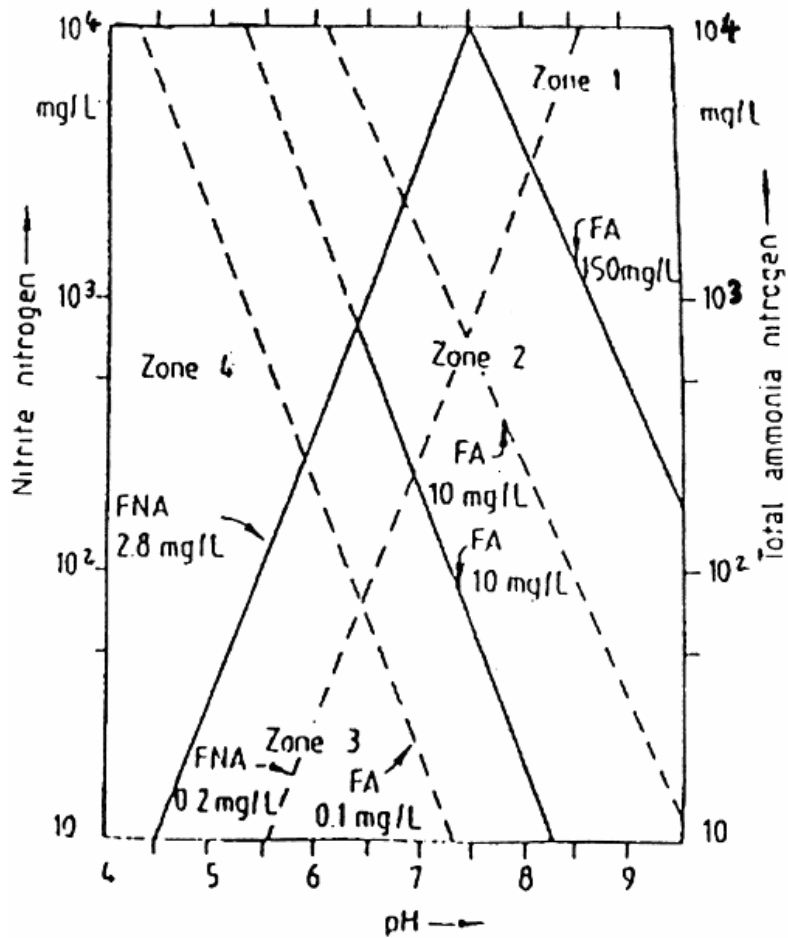


Figure I.4 : Différentes zones d'inhibition des microorganismes nitrifiants en fonction de la valeur du pH (Anthonisen et al., 1976)

5.1.4 Concentration en produits d'oxydation

En situation de substrat non limitant, les bactéries nitrifiantes peuvent être inhibées par les produits de leur propre activité biologique. Ainsi, les produits d'oxydation (notamment le nitrite et le nitrate) peuvent être inhibiteurs respectivement pour les genres *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* à des concentrations extrêmement élevées (300 - 4000 mg.l⁻¹), quasi-inexistantes dans l'environnement (Bock et al, 1989).

5.1.5 Les composés organiques

Dans les réacteurs à cultures mixtes, la présence de substrats organiques favorise très souvent la compétition entre les microorganismes nitrifiants et les hétérotrophes. C'est le cas par exemple de la compétition à NH₄⁺ observée par Verhagen and Laanbroek (1991). Parfois, on assiste également à des compétitions à l'oxygène et à l'espace de développement de biofilm. Ceci a été constaté par divers auteurs (Wanner and Gujer, 1985, 1986; Furumai and Rittmann, 1992; Rittmann and Manem, 1992; Okabe et al., 1995). De manière générale, ces compétitions sont en défaveur des nitrifiants à cause de la faible valeur de leur taux de croissance (Okabe et al., 1996).

5.2 Facteurs biologiques

5.2.1 Âge des boues

L'activité de nitrification peut être considérablement influencée par l'âge des boues. En effet, vu le faible taux de croissance des nitrifiants, un âge de boues élevé permet d'accumuler la biomasse et favoriser une meilleure activité de nitrification (USEPA, 1990). C'est pourquoi ce critère est parfois utilisé comme stratégie de suivi de procédé, conduisant à la minéralisation des boues (et donc une faible production des boues).

5.2.2 Taille des floes

Dans un procédé à biomasse expansée, la taille des floes est un paramètre important qui conditionne l'activité des nitrifiants (Tijhuis et al., 1995). Si leur formation est d'origine biologique (excrétions de substances tels les exopolymères par les bactéries), leur taille est fortement influencée par les conditions hydrodynamiques qui règnent dans le système. Lorsque les conditions le permettent, un accroissement trop élevé des agrégats peut engendrer simultanément la nitrification et la dénitrification dans un même réacteur. Dans le cas d'une culture à biomasse fixée sous forme de biofilm, Puznava et al. (2001) ont observé une dénitrification à l'intérieur du biofilm en présence d'une concentration en oxygène de l'ordre de 3 mgO₂.l⁻¹. Ils expliquent ce phénomène par une pénétration partielle de l'oxygène dans le biofilm. De même, dans une étude de la distribution des floes et de l'influence de leur taille sur l'activité des bactéries dans un bioréacteur membranaire, Boran et al. (1997) concluent que le taux de nitrification spécifique décroît avec la taille des floes et par conséquent, un léger effet de dénitrification a pu être observé.

De tout ce qui précède, on peut retenir que la nitrification biologique est un processus de conversion de l'azote sous forme de composés oxydés (nitrites et nitrates). Le rejet de l'azote sous de telles formes constitue un risque potentiel pour l'environnement. En effet, alors que la forme nitrite (NO_2^-) est très toxique tant pour l'homme que pour le monde aquatique, la forme nitrate (NO_3^-) associée au phosphore peut conduire à l'eutrophisation des eaux naturelles (Heathwaite, 1993). La limitation de tels risques exige que l'azote soit libéré dans l'environnement sous sa forme naturelle c'est-à-dire le diazote (N_2). Dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, les méthodes et les moyens de conversion des oxydes d'azote (NO_x) en azote moléculaire sont connus sous le vocable de dénitrification. Bien que cette étape ne constitue pas l'objet essentiel de cette étude, il est important de rappeler brièvement son principe de base afin de mieux cerner l'intérêt d'explorer d'autres choix stratégiques de l'élimination de l'azote notamment par la voie nitrite.

6 La dénitrification

6.1 Définition et principe

Les produits oxydés (nitrites et nitrates) issus de l'étape de traitement aérobique de l'azote (nitrification), subissent une réduction anaérobie par des bactéries spécifiques (hétérotrophes) dont la formation est souvent réprimée par la présence d'oxygène (Edeline, 1988). Ces bactéries qui ne se forment qu'en l'absence ou en présence de très faible concentration d'oxygène, utilisent les NO_2^- et NO_3^- comme les accepteurs d'électrons dans la chaîne respiratoire en lieu et place de l'oxygène. Le produit final de ces réactions de réduction est l'azote moléculaire associé à une production d'énergie par les cellules lors du transfert d'électrons (Edeline, 1988). Ces bactéries sont qualifiées de bactéries aérobies facultatives.

6.2 Schéma réactionnel simplifié de la dénitrification

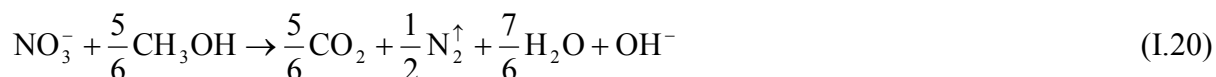
La dénitrification est un processus assez complexe. Cependant, elle peut être simplifiée par le schéma réactionnel suivant (Eqs.I.17 – I.19) :



6.3 Configuration des procédés de dénitrification

L'accomplissement des réactions de réduction des différents accepteurs d'électrons (nitrate ou nitrite) (voir Eqs I.17 – I.19), nécessite un donneur d'électrons (notamment du substrat carboné). Dans la pratique, l'apport de ce dernier peut se faire de plusieurs manières :

Lorsque l'apport est externe, on parle de dénitrification exogène par rapport à la dénitrification endogène où seules les réserves cellulaires constituent la source d'approvisionnement en substrat organique. D'habitude, la dénitrification exogène est plus pratiquée car plus compétitive vis-à-vis de la dénitrification endogène, qui, bien que ne produisant pas de biomasse, est lente (Edeline, 1988). Un des substrats les plus utilisés est le méthanol. Dans ce cas, le processus de dénitrification est représenté par l'équation (Eq.I.20).



Une autre méthode consiste à recycler la liqueur mixte de manière à la mélanger avec la charge qui constitue ainsi la source d'approvisionnement en substrat organique. On parle de dénitrification combinée.

Dans le fonctionnement global d'un procédé de traitement d'eaux usées, le retour de la liqueur mixte (contenant les nitrites et nitrates) en amont de l'installation permet d'enchaîner les processus de nitrification et de dénitrification. Cet enchaînement constitue la voie majeure d'élimination de la pollution azotée puisque le diazote libéré suite à la dénitrification réintègre le cycle naturel. Ce mécanisme est comparable à ce qui existe dans la nature où coexistent plusieurs types d'interfaces aérobies/anoxiques favorisant l'enchaînement naturel des processus de nitrification et de dénitrification.

Cependant, les besoins importants en oxygène au cours de la phase aérobie d'une part (Eqs.I.2 et I.3), et en substrat organique lors de la phase anoxique d'autre part (Eq.I.20) soulèvent la question fondamentale du coût de traitement de la pollution azotée. Les travaux de Pouilleute (1996) sur la lutte contre l'eutrophisation des réservoirs naturels (lacs, rivières) révèlent que les dépenses en énergie sur un site de traitement d'eaux résiduaire représentent environ 30% du coût global d'exploitation, le surcoût de fonctionnement lié à l'élimination de l'azote étant approximativement de 5%. De plus, la seule étape de la nitrification représente une majoration d'environ 40% des besoins en oxygène, même si cette valeur peut être réduite à 20% par récupération de l'oxygène des nitrates lors de la dénitrification. Ces estimations sont comparables à d'autres travaux rapportés dans la littérature. Selon Ferrer et al. (1998) par exemple, le coût de l'aération dans un procédé de traitement des eaux usées destiné à l'élimination de l'azote représente environ 50% de la puissance énergétique globale consommée par l'installation.

Face à cette problématique, nombre d'études ont été menées ces dernières années dans le but d'atténuer les coûts d'investissement tout en visant l'accroissement des performances des procédés. Les démarches utilisées et citées dans la littérature vont du développement d'une multitude de configurations géométriques de réacteurs à l'exploration du raccourcissement des voies métaboliques de l'oxydation de l'ammoniaque, en passant par l'innovation et l'application de nouvelles technologies comme les procédés membranaires. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit le présent travail. Dans sa réalisation, nous nous sommes particulièrement intéressés à la gestion de l'oxydation incomplète de l'ammoniaque par la voie nitrite de sorte à contourner l'étape de la nitrification et favoriser une dénitrification ultérieure à partir des nitrites. La suite de ce chapitre est consacrée à l'analyse des spécificités de cette approche et à la présentation de quelques exemples de configurations.

Deuxième Partie : La nitrification par voie nitrite – Stratégies opérationnelles et quelques configurations de bioprocédés utilisés en nitrification partielle

1 Introduction

Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre, la nitrification est un processus biologique de conversion de l'ammoniaque en nitrite puis en nitrate (voir Eq.I.1) lorsque les conditions favorables sont réunies. Au cours de ce processus mis en jeu respectivement par les espèces *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*, les équations stoechiométriques (Eqs.I.2 et I.3) montrent qu'une mole d'ammoniaque nitrifiée nécessite globalement la consommation de deux moles d'oxygène pour les réactions aérobies (soit théoriquement, 4.3 g O₂/g N). Cette stoechiométrie se répartit de la manière suivante : 1.5 mol d'oxygène (soit 75%) pour l'étape de nitrification contre 0.5 mol (soit, 25%) pour l'étape de la nitratisation. Ces valeurs apparemment faibles, représentent un coût énergétique considérable à l'échelle industrielle, faisant des besoins en oxygène de principales sources de dépenses de fonctionnement des sites de retraitement des eaux usées. En plus de nécessiter de l'oxygène, l'élimination complète de l'ammoniaque par voie biologique exige la présence d'une source carbonée dans le milieu pour l'étape de la dénitrification. Or, dans le cas de certaines eaux usées (i.e. : lexiviats anciens) qui arrivent dans une station d'épuration, la teneur en substrat carboné est souvent faible, d'où le recours à d'autres sources exogènes. L'apport supplémentaire de ces substrats constitue un surcoût lié au traitement de la pollution azotée qu'il faut minimiser.

La nitrification partielle appelée également nitrification par la voie nitrite, est un processus de limitation de l'oxydation de l'ammoniaque au stade nitrite (voir figure I.5). Au cours de ces dernières années, ce processus est apparu comme l'une des meilleures voies envisagées pour le traitement d'eaux usées ammoniacales. Elle offre l'avantage d'économiser de l'énergie en terme d'aération. Lorsque les conditions le permettent, elle favorise la dénitrification à partir des nitrites accumulés pendant la nitrification.

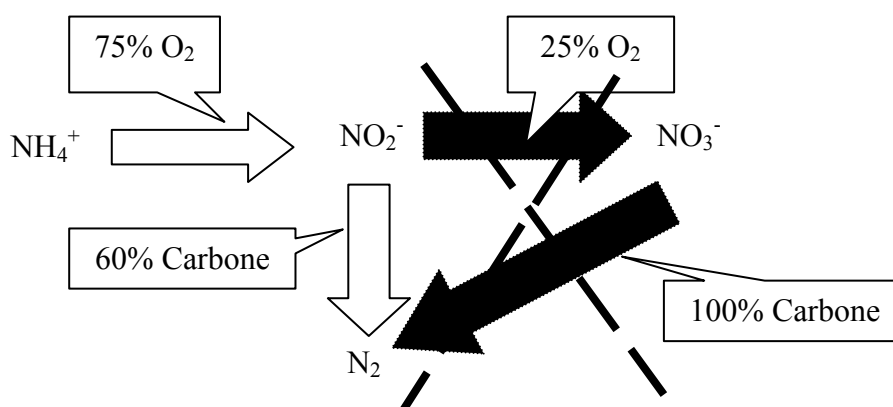


Figure I.5 : Schéma du processus réactionnel de la nitrification partielle par voie nitrite

Les travaux entrepris sur la nitrification par voie nitrite sont nombreux (Prakasam and Loehr, 1972; Muray et al., 1975; Laudelout et al., 1976; Sauter and Alleman, 1980; Blaszczyk et al., 1981; Turk and Mavinic, 1986, 1987, 89; Abeling and Seyfried, 1992; Yang and Alleman, 1992; Akunna et al., 1993; Garrido et al., 1997; Pollice et al., 2002; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Ning, 2004; Ciudad et al., 2005; Pambrun et al., 2005; Kouakou et al., 2006b). La

démarche générale adoptée dans ces divers travaux est certes toujours la même mais les modes et conditions opératoires diffèrent sensiblement d'une étude à l'autre. Dans tous les cas, l'optimisation d'un tel processus permet d'économiser d'une part les besoins en oxygène de l'étape de nitrification (0.5 mol O₂/mol N nitrifié, soit 20-25% d'énergie d'aération) et d'autre part, environ 40% de substrat organique nécessaire pour l'étape de dénitrification hétérotrophe (Becarri et al., 1983; Abeling and Seyfried, 1992; Ruiz et al., 2003). Sheng-Kun et al. (1991) ainsi que Abeling and Seyfried (1992) ont remarqué que la dénitrification des nitrites est 1.5 à 2 fois plus rapide que celle réalisée à partir des nitrates. Les travaux de Turk and Mavinic (1986, 1987) confirment cette observation et montrent qu'en plus de l'accroissement de la cinétique de dénitrification ($\approx 63\%$), la nitrification partielle favorise une remarquable diminution de boues produites. De plus, ils n'ont observé aucun effet de toxicité du nitrite sur les microorganismes. Par contre, Becarri et al. (1983), Muller et al. (1995) rapportent que l'accumulation du nitrite résultant de la nitrification partielle peut représenter un handicap. Ils observent que le nitrite accumulé inhibe la biomasse même à de faibles concentrations (10 – 30 mg.l⁻¹ N-NO₂⁻). Cette inhibition est réversible. Elle serait probablement liée au pH, facteur de régulation de l'équilibre nitrite/acide nitrique NO₂⁻/HNO₂ (Anthonisen et al., 1976; Ford et al., 1980; Villaverde et al., 1997). En effet, des valeurs de pH supérieures à 7 limitent la conversion de NO₂⁻ en HNO₂ pouvant engendrer l'inhibition des nitritants et elles contrôlent la concentration en ammoniac libre (NH₃) qui est un inhibiteur sélectif des nitrifiants (Villaverde et al., 1997; Surmacz-Gòrska et al., 1997).

A la lumière de ces quelques enseignements, on s'aperçoit que la nitrification partielle suivant la voie nitrite a certes d'énormes avantages mais sa maîtrise est encore quelque peu délicate. La difficulté majeure liée à sa mise en œuvre est le maintien de la stabilité à long terme de la flore nitritante. Pour atteindre cet objectif, plusieurs stratégies ont été envisagées. Elles regroupent certains facteurs environnementaux explorés de manière sélective, auxquels s'ajoute le développement d'une grande variété de configurations des bioprocédés.

2 Facteurs et conditions d'accumulation du NO₂⁻ pendant le processus de la nitrification

La mise en œuvre de la nitrification-dénitrification suivant la voie nitrite nécessite une accumulation de nitrite dans le réacteur. Les dispositions habituelles pour y parvenir sont basées soit sur l'utilisation de souches pures de *Nitrosomonas*, soit sur le contrôle des facteurs environnementaux de la culture des microorganismes.

2.1 Utilisation de souches pures de type *Nitrosomonas*

L'usage de souches pures de *Nitrosomonas* immobilisées dans une matrice de gel a été envisagé en nitrification partielle par certains auteurs (Kokufuta et al., 1988) avant de faire l'objet d'un brevet japonais (Japanese patent, 1993). Cette méthode est difficile à mettre en œuvre dans la pratique. Elle est relativement coûteuse et par conséquent moins développée. Dans la plupart des travaux, les auteurs se sont intéressés à rechercher les conditions opératoires sélectives et favorables au développement des microorganismes nitritants afin d'accumuler le nitrite. Ces conditions impliquent essentiellement des facteurs tels que les

concentrations en ammoniac et en acide nitreux, le pH, la température, l'oxygène dissous, le temps de séjour hydraulique et l'âge des boues.

2.2 Influence des concentrations en NH₃ et HNO₂ acide nitreux

Selon Anthonisen et al. (1976), l'ammoniac libre NH₃ (ou également "free ammonia", FA) et l'acide nitrique (HNO₂) ont tous les deux un effet inhibiteur sur les microorganismes nitrifiants. En effet, l'espèce *Nitrobacter* est plus sensible à l'ammoniac (NH₃) à tel point que Abeling and Seyfried (1992) ont observé l'inhibition de la nitrification par de faibles concentrations (1 - 5 mg.l⁻¹ N-NH₃.l⁻¹) sans pour autant affecter la nitrification. Plusieurs autres études (Anthonisen et al., 1976 ; Turk and Mavinic, 1987 ; Bac et al., 2002) montrent même que la gamme de concentration d'inhibition par l'ammoniac libre peut parfois être beaucoup plus faible (de l'ordre de 0.1 – 1 mg.l⁻¹). Ce type d'inhibition (partielle) est un avantage pour l'accumulation des nitrites. Elle devient de plus en plus effective avec l'accroissement des concentrations en ammoniac libre dans le milieu. Cependant, cette efficacité d'accumulation n'est pas indéfinie. Lorsque des valeurs en ammoniac libre deviennent trop importantes (≈ 22 mg.l⁻¹ N-NH₃), l'espèce *Nitrobacter* développe une aptitude d'adaptation au cours du temps (Turk and Mavinic, 1987; Villaverde, 2000) et entraîne l'oxydation des nitrites en nitrates (Kouakou et al., 2006b). Par contre, pour des concentrations extrêmement élevées d'ammoniac libre (10 – 150 mg.l⁻¹ N-NH₃), Anthonisen et al. (1976) concluent que le processus global de l'oxydation de l'ammoniac peut être complètement inhibé et toute possibilité d'accumulation des nitrites devient impossible.

2.3 Influence du pH

Le pH influence la formation de l'ammoniac libre (NH₃ ou "FA") et par conséquent l'ionisation de l'ammoniac en ammonium (NH₄⁺). Il contrôle ainsi l'équilibre du couple NH₃/NH₄⁺ (Eq.I.21) qui est déplacé vers la forme NH₃ aux valeurs de pH élevées.



La concentration en FA est généralement estimée soit par la relation d'Anthonisen et al. (1976) (Eq.I.22), soit par l'expression (Eq.I.23) (Verstaete and van Vaerenberg, 1985).

$$\text{FA} = \frac{17 \text{ N} - \text{NH}_3 \cdot 10^{\text{pH}}}{14 \cdot 10^{\text{pH}} + k_b / k_w} \quad (\text{I.22})$$

$$\frac{\text{NH}_3}{\sum (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)} = \frac{10^{\text{pH}}}{10^{\text{pH}} - 3.398 \cdot 10^9 \ln(0.0241 \text{ T})} \quad \text{T} < 45^\circ\text{C} \quad (\text{I.23})$$

N-NH₃, la concentration totale en ammoniac exprimée en mg.l⁻¹ N,
T, la température en degré Celsius (°C),

$k_b / k_w = e^{6344 / (273 + T)}$ représente le rapport des constantes d'ionisation du couple NH₃/NH₄⁺ et de l'eau.

L'accumulation des nitrites est fortement liée aux valeurs de pH, donc aux concentrations de FA. Ruiz et al. (2003) qui ont étudié l'influence du pH ($6.35 \leq \text{pH} \leq 9.05$) en nitrification partielle rapportent que pour des valeurs inférieures à 6.45, et supérieures à 8.95, l'oxydation de l'ammoniaque est complètement inhibée. Cependant, à l'intérieur de cette zone, une nitrification complète s'observe, avec parfois une accumulation temporaire de nitrites aux valeurs de pH comprises entre 8.65 – 8.95. La nitrification complète constatée serait due à l'acclimatation des espèces *Nitrobacter* aux concentrations élevées en ammoniac libre. Alors qu'en général une faible quantité d'ammoniac libre ($\approx 3.5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NH}_3$) suffit à inhiber une biomasse non acclimatée, Turk and Mavinic (1989) montrent que des concentrations élevées ($\approx 40 \text{ mg.l}^{-1} \text{ NH}_3$) peuvent être sans effet sur la même biomasse lorsque celle-ci s'est acclimatée. Ce phénomène fait que le pH reste une variable opératoire moins intéressante à manipuler en nitrification partielle (Ruiz et al., 2003) bien qu'il soit possible de la contrôler pour accumuler les nitrites (Suthersan and Ganczarzyk, 1986).

2.4 Influence de la température

La température est une variable essentielle qui influence la nitrification. Son effet sur le taux de croissance des microorganismes nitrifiants (notamment l'espèce *Nitrosomonas*) peut être décrite par l'équation Eq.I.14, laquelle est valable dans l'intervalle de température 5-30°C. Dans cet intervalle, un accroissement de 10°C favorise une augmentation du taux de nitrification d'un facteur deux à trois (Rittmann, 2001; Jianlong and Ning, 2004). Selon les travaux de Jianlong and Ning (2004), l'accroissement de la température de 12 à 30°C a permis de quadrupler le taux spécifique de la nitrification partielle. La température optimale d'accumulation des nitrites serait atteinte aux environs de 30°C. Pambrun et al. (2005) qui se sont intéressés à la modélisation de la nitrification dans un réacteur biologique séquencé (RBS) sur des effluents concentrés en ammoniaque, sont parvenus à accumuler du nitrite en maintenant la température à 30°C. Ces mêmes observations sont signalées chez Pollice et al. (2002) et également dans les travaux de Kouakou et al. (2006b).

2.5 Influence de l'oxygène dissous (OD)

C'est la variable la plus couramment manipulée pour provoquer l'accumulation des nitrites dans un processus d'oxydation partielle de l'ammoniaque par voie nitrite (Çeçen and Gönenç, 1994; Garrido et al., 1997; Yoo, 1999; Pollice et al, 2002; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Ning, 2004; Kouakou et al., 2006b). En effet, l'accumulation du nitrite exige de faibles concentrations d'oxygène dans le milieu. D'après Yoo et al. (1999), les conditions optimales se situent dans la zone 2 - 2.5 $\text{mg.l}^{-1} \text{ O}_2$. Toutefois, en dehors de cet intervalle et particulièrement aux voisinages de 1.3 $\text{mg.l}^{-1} \text{ O}_2$, la nitrification partielle est réalisable. Cependant, lorsque la concentration en oxygène dissous est trop basse ($< 1 \text{ mg.l}^{-1}$), une dénitrification significative peut se manifester. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ruiz et al. (2003) où les conditions d'accumulation des nitrites ont été investiguées en abaissant progressivement le niveau d'oxygène dissous. Ces derniers ont observé que la zone d'accumulation démarre à partir de 1.7 $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$, suivie d'un maximum aux environs de 0.7 $\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$. Les investigations de Jianlong and Ning (2004), confirment ces mêmes observations et font remarquer de plus que la vitesse spécifique d'oxydation de l'ammoniaque croît avec l'abaissement de la concentration d'oxygène comprise entre 1.5 et 0.5 $\text{mg.l}^{-1} \text{ O}_2$.

Par ailleurs, Çeçen and Gönenç (1994) ont révélé que l'accumulation du nitrite est possible si le ratio oxygène dissous (OD, en $\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$)/ammoniac libre (FA, en $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NH}_3$) satisfait à la relation (Eq.I.24).

$$\frac{\text{OD}}{\text{FA}} < 5 \quad (\text{I.24})$$

Lorsque cette relation est respectée, la formation des nitrates est inhibée. Cependant, lorsque la limite est largement dépassée, l'accumulation des nitrites devient impossible. Bernet et al. (2005) qui observent le même phénomène suggèrent que la concentration en oxygène dissous ne doit pas être considérée comme étant une variable exclusive de contrôle de l'accumulation du nitrite. En effet, celle-ci pourrait également dépendre de la charge ammoniacale appliquée, en respectant la relation (Eq.I.25) suivante :

$$\frac{\text{OD}}{\text{N} - \text{NH}_4^+} < 0.3 \quad (\text{I.25})$$

Outre la possibilité d'accumuler du nitrite en présence d'une faible concentration d'oxygène, la nitrification partielle est techniquement faisable en jouant soit sur le mode d'aération, soit sur l'âge des boues. En effet, lors des travaux de Pollice et al. (2002) menée sur l'étude de l'influence de l'aération et de l'âge des boues sur la nitrification partielle, les résultats ont montré que ce processus est réalisable même quand l'oxygène n'est pas limitant (par exemple en aération prolongée). Pour ce faire, le temps de séjour de la biomasse a été réduit à ≈ 10 jours dans le système. Quelques instabilités dues à la conversion du nitrite en nitrate ont été tout de même constatées. Cependant, lorsque l'aération a été réduite (notamment en aération intermittente), la conversion de l'ammonium en nitrite a été stabilisée et ce, indépendamment du critère de rétention de la biomasse dans le système. On peut déduire de cette façon que la stratégie de l'aération alternée favorise la stabilité du processus de la nitrification partielle.

2.6 Influence du temps de séjour hydraulique

Le temps de rétention hydraulique (Hydraulic Residence Time, HRT) se définit comme le rapport entre le volume du réacteur et le débit d'alimentation. Il est par conséquent quantifié par la relation suivante (Eq.I.26) :

$$\text{HRT} = \frac{V_r}{Q_i} \quad (\text{I.26})$$

V_r , le volume du réacteur (m^3); Q_i le débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

En fait, cette variable caractérise la durée du temps de contact entre la matière nutritive (notamment ammoniacale) et la flore nitrifiante. Elle joue un rôle important dans le cas d'un procédé d'oxydation partielle de l'ammoniaque (Hellinga et al., 1998). Selon que cette durée est moindre ou plus importante, l'accumulation des nitrites peut être effective ou instable. Mosquera-Corral et al. (2005), lors de l'étude du procédé dénommé SHARON, ont pu nitrifier partiellement d'importantes charges ammoniacales ($1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{N-NH}_4^+$) en contrôlant cette variable à environ 1 jour.

2.7 Influence de l'âge des boues

L'âge des boues (de l'anglais, Sludge Residence Time, SRT), équivaut physiquement au temps que séjournent les microorganismes dans le réacteur avant d'en être évacués. Il correspond analytiquement à l'inverse du taux de croissance des microorganismes (Eq.I.27).

$$\text{SRT} = 1/\mu \quad (\text{I.27})$$

Dans la pratique, cette variable est fixée en tenant compte de plusieurs critères et objectifs dont, l'accumulation maximale de microorganismes, la diversification de la flore bactérienne, l'accroissement de la cinétique de dégradation, la recherche du rendement maximal de conversion, etc. Il est tout aussi essentiel que les facteurs précédents. L'étude de son influence sur la nitrification partielle peut être consultée dans les investigations de Pollice et al. (2002). Alors que son abaissement régulier favorise l'accroissement de l'oxydation de l'ammonium et l'accumulation des nitrites, ces travaux montrent qu'un âge des boues trop élevé (≈ 40 jours) conduit à l'instabilité des nitrites. Dans le cas d'une oxydation partielle de l'ammoniaque par la voie nitrite, ces observations justifient le développement du procédé SHARON (Mulder and van Kempen, 1997; Hellinga et al., 1998; Mosquera-Corral et al., 2005) qui fonctionne généralement en adoptant un âge des boues égal au temps de séjour hydraulique.

En pratique, la prise en compte simultanée de plusieurs conditions favorables à l'accumulation des nitrites est courante. Ceci permet de développer des procédés de plus en plus variés et performants en ingénierie de l'environnement. Quelques exemples de ces procédés sont abordés dans la partie suivante.

3 Configurations de bioprocédés de nitrification partielle

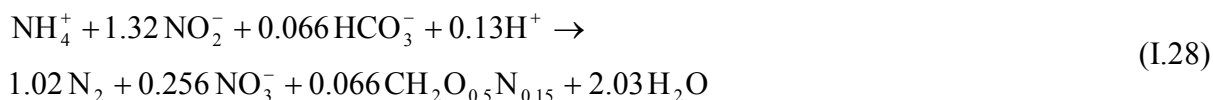
Différentes tentatives de mise en œuvre de la nitrification partielle ont déjà été envisagées. Nous les analyserons brièvement afin d'en extraire les caractéristiques principales qui guideront ce travail.

3.1 Le procédé SHARON

Le procédé SHARON ("Single High Ammonia Removal Over Nitrite") permet d'atteindre des résultats impressionnants de nitrification partielle par voie nitrite (80 – 90% de taux de conversion d'ammoniaque). Ces résultats peuvent être retrouvés dans plusieurs travaux (Hellinga et al., 1998; Mulder et al., 2001; van Dongen et al., 2001; van Kempen et al., 2001; Mosquera-Corral et al., 2005). Le mécanisme de fonctionnement du procédé SHARON est basé sur la différence entre les cinétiques de croissance des microorganismes nitritants (i.e. : *Nitrosomonas*) et nitratants (i.e. : *Nitrobacter*). De ce fait, il favorise la croissance de la flore nitritante vis-à-vis des nitratants qui sont quotidiennement lessivés en régime stabilisé. Dans ces conditions, le procédé fonctionne à un âge des boues qui est réduit au temps de séjour hydraulique du système, généralement de l'ordre de 1 jour (van Dongen et al., 2001). Les températures de culture sont élevées, elles varient entre 30 et 40°C.

3.2 Le procédé ANAMMOX

À la différence des systèmes aérobies habituels d'oxydation de l'ammoniaque, le procédé ANAMMOX ("Anaerobic Ammonium Oxidation") met en œuvre une stratégie d'oxydation anoxique de l'ammonium utilisant le nitrite comme donneur d'électrons (voir Eq.I.28). Il s'applique le plus souvent aux effluents à faible ratio Carbone/Azote (C/N) et à charge azotée élevée. Il ne nécessite pas de substrat organique (Strous et al., 1998).



Ce système (ANAMMOX) en soi, ne constitue pas un procédé de nitrification partiel. Il est cependant utilisé en combinaison avec la configuration SHARON pour réaliser de la nitrification partielle via les nitrites (van Dongen et al., 2001). Cette combinaison est réalisée en deux étapes. L'ammonium présent dans l'influent est d'abord oxydé partiellement ($\approx 50\%$) en nitrite dans un réacteur SHARON. Puis, l'effluent de cette première étape ($\approx 50\%$ nitrite, $\approx 50\%$ ammonium) est acheminé vers un réacteur ANAMMOX pour l'oxydation anaérobie. Ce dispositif a permis à van Dongen et al. (2001) d'atteindre plus de 80% de taux de conversion de l'ammoniaque en azote gazeux à raison de $1.2 \text{ kgN.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ (cf. figure I. 6) :

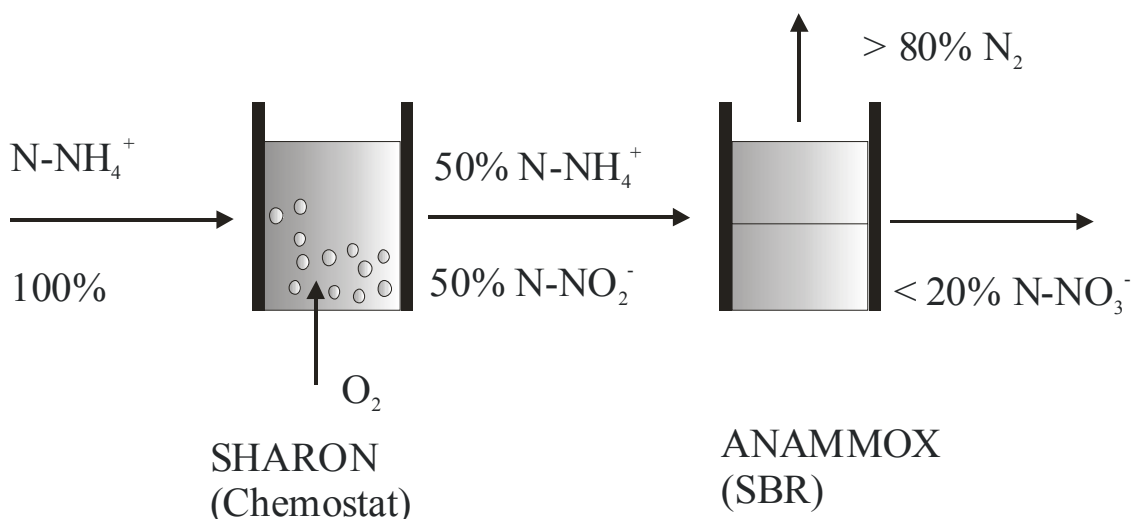
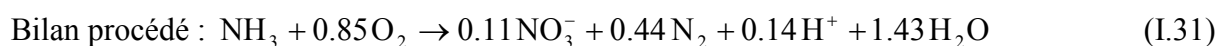
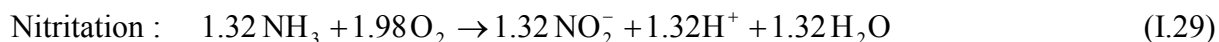


Figure I.6 : Schéma de combinaison de procédés Sharon-Anammox (van Dongen et al., 2001)

3.3 Le procédé OLAND

OLAND ("Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification") désigne une catégorie de procédé d'oxydation de l'ammonium par des microorganismes autotrophes opérant à faible concentration d'oxygène (Windey et al., 2005). Il met en œuvre l'oxydation de l'ammonium en diazote (N₂) avec le nitrite (NO₂⁻) comme accepteur d'électron. Décrit pour la première fois par Kuai and Verstaete (1998) en utilisant une culture mixte de microorganismes nitrifiants, le procédé OLAND sera plus tard appliqué aux cultures fixées sur biodisque (Pynaert et al., 2002,a,b, 2003, 2004). Son principe de fonctionnement fait intervenir deux groupes de bactéries : l'espèce *Nitrosomonas* assurant l'oxydation aérobie de

l'ammonium en nitrite, utilise l'oxygène comme accepteur d'électron (nitritation) tandis que *Kuenenia stuttgartiensis* assure l'oxydation anaérobie de l'ammonium en utilisant NO_2^- comme accepteur d'électron (Anammox) (Strous et al., 1998; Pynaert et al., 2003; Wyffels et al., 2003). La stoechiométrie générale de fonctionnement de ce procédé est résumée par les équations (Eqs.I.29 – I.31) (Pynaert et al., 2004) :



3.4 Le procédé CANON

Le procédé CANON (“Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite”) est une variante de bioprocédé de nitrification partielle opérant à faible concentration en oxygène. La stratégie de fonctionnement est la même que le système OLAND. Dans les deux cas, les microorganismes nitritants (aérobie et anaérobie) coexistent dans un même réacteur où se déroulent à la fois l'oxydation aérobie et l'oxydation anaérobie (Anammox) de l'ammoniaque (Third et al., 2001; Sliemers et al., 2003; Nielsen et al., 2005). Alors que l'oxydation aérobie de l'ammoniaque se déroule à la surface des agrégats et dans les couches superficielles du biofilm, les réactions Anammox ont lieu au cœur des agrégats et dans les couches profondes du biofilm (Nielsen et al., 2005 ; Van Hulle et al., 2003). Sliemers et al. (2003) qui ont appliqué ce procédé dans un airlift rapportent avoir obtenu des capacités d'élimination de l'azote de l'ordre de $1.5 \text{ kg N.m}^{-3} (\text{réacteur}).\text{j}^{-1}$. De même, Third et al. (2001) ont réussi à éliminer 92% d'une charge ammoniacale (capacité de $0.1 \text{ kgN.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$) appliquée à ce procédé.

3.5 Le procédé SND

Le système SND (“Simultaneous Nitrification Denitrification”) correspond à une configuration de bioprocédés dans lesquels se déroulent simultanément la nitrification et la dénitrification (Munch et al., 1996; Priyali and Steven, 1998; Beun et al., 2001; Third et al., 2003b). L'efficacité de ces réacteurs requiert la prise en compte de trois facteurs principaux : la concentration en oxygène dissous, la taille des floes et la concentration en substrat organique (Pochana and Keller, 1999). En opérant à faible niveau d'oxygène (par exemple $2 - 2.5 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$) par aération intermittente sur un procédé SND, Yoo et al. (1999) ont supprimé l'étape de la nitratation et ont favorisé la dénitrification des nitrites. Le taux de nitrification rapporté par ces auteurs est de 90%. Ruiz et al. (2006) qui ont également utilisé ce système, ont obtenu un taux d'accumulation des nitrites de l'ordre de 65% accompagné d'une dénitrification des nitrites. La stabilité du procédé a été observée avec un taux d'élimination de l'azote atteignant 93%.

A l'analyse des différentes stratégies et configurations brièvement rappelées ci-dessus, on peut retenir que la nitrification partielle par voie nitrite repose sur le contrôle et le choix sélectif des variables favorables à l'accumulation des nitrites (température, pH, concentration en oxygène dissous, concentrations en NH_3 et HNO_2). Ainsi, l'étape de la nitritation (1^{ère} étape de la nitrification) peut être facilitée par rapport à la nitratation par :

- le contrôle du mode de l'aération (prolongée et/ou intermittente),
- le contrôle du temps de séjour hydraulique,
- la combinaison de procédés (Sharon-Anammox)
- l'utilisation de souches pures (*Nitrosomonas*) et
- la favorisation de la nitrification-dénitrification en situation de déficit d'oxygène dissous.

La prise en compte de toutes ces stratégies permet d'éliminer l'azote à un coût réduit. Cependant, le maintien d'une quantité suffisante et viable de microorganismes dans un système fonctionnant à long terme reste une question cruciale. À cette préoccupation, répond le développement récent des systèmes membranaires dans le domaine de la biotechnologie environnementale. Comment se présentent-ils ? Comment fonctionnent-ils et surtout quels intérêts revêtent l'application de ces systèmes en traitement d'eaux usées. Telles sont quelques unes des interrogations majeures auxquelles le chapitre suivant tentera de répondre.

Nomenclature des symboles

b_A	constante de décès ou d'abattement (h^{-1})
FA	concentration d'ammoniac libre (free ammonia) ($mg.l^{-1}$)
HRT	temps de séjour hydraulique (h)
K_{O_2}	constante de saturation ou constante d'affinité pour l'oxygène ($mg.l^{-1}$)
K_S	constante d'affinité pour le substrat ($mg.l^{-1}$)
OD	concentration en oxygène dissous ($mg.l^{-1}$)
Q_i	débit volumique ($m^3.h^{-1}$).
$r_{X/S}$	vitesse de conversion du substrat par les microorganismes ($mg.l^{-1}.h^{-1}$)
S	concentration du substrat dans le réacteur ($mg.l^{-1}$)
SRT	temps de séjour des boues dans le réacteur (j)
V_r	volume du réacteur (m^3)
X	concentration en biomasse ($mg.l^{-1}$)
Y_{max}	rendement maximal de conversion du substrat (mg X/mg substrat)

Symboles grecs

θ_A	âge des boues (j)
μ_A	taux de croissance spécifique des bactéries autotrophes (h^{-1}).
$\mu_{A\ net}$	taux de croissance spécifique net des bactéries autotrophes (h^{-1}).
μ_{max}	taux de croissance spécifique maximal (h^{-1})
μ_{obs}	taux de croissance spécifique observée (h^{-1})

Références bibliographiques

Abeling U., Seyfried C. F. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonia wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Technol.*, 26 (5-6), 1007-1015.

Akunna J.C., Bizeau C., Moletta R. (1993). Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon sources : glucose, glycerol, acetic acid, lactic acid and methanol. *Water Res.*, 27, 1303 – 1312.

Andersson A., Patrick L., Anne K., Michèle P., Pierre S. (2001). Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Res.* 35 (12), 2923-2934.

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, 835-852.

Bac W., Back S.C., Chung J.W., Lee Y.W. (2002). Nitrite accumulation in batch reactor under various operational conditions. *Biodegradation*, 12, 359 – 366.

Balmelle B., Nguyen M., Capdeville B., Cornier J.C., Deguin A. (1992). Studying of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification. *Water Sci. Technol.*, 25 (5-6), 1017 – 1025.

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 (1), 58 – 64.

Bernet N., Sanchez O., Cesbron D., Steyer J.-P., Delgnès J.-P. (2005). Modeling and control of nitrite accumulation in a nitrifying biofilm reactor. *Biochem. Eng. J.*, 24, 173 – 183.

Beun J.J., Heijnen J.J., van Loosdrecht M.C.M. (2001). Nitrogen removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 75, 82 – 92.

Blaszczyk M., Przytocka-Jusaik M., Kruszewska U., Mycielski R. (1981). Denitrification of high concentrations of nitrites and nitrates in synthetic medium with different sources of organic carbon. *Acta Microbiol. Pol.*, 30, 49 – 58.

Bock E., Koops H.P., Harms H. (1986). Cell biology of nitrifying bacteria. In : *Nitrification*, Prosser J.J. (ed.), IRL Press, Oxford.

Bock E., Koops H.P., Harms H. (1989). Nitrifying bacteria In : *Autotrophic bacteria*, Schlegel H.G., Bowien B.(ed.) Springer-Verlag, Berlin.

Bock E., Koops H.P., Harms H., Ahlers B. (1991). The biochemistry of nitrifying microorganisms. In : *Variations in autotrophic life*, Shively J.M et Barton L.L (ed.), Academic Press.

Boran Z., Yamamoto K., Ohgaki S., Kamiko N. (1997). Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Water Sci. Technol.*, 35 (6), 37 – 44.

- Bothe H., Jost G., Schloter M., Ward B.B., Witzel K. (2000). Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments. *FEMS Microbiol. Rev.*, 24, 673 – 690.
- Bouillot P., Roustan J. L., Albagnac G., Cadet, J. L. (1992). Biological kinetics at low temperature in a drinking-water production plant. *Water Supply* 10, 137-153.
- Çeçen F., Gönenç I.E. (1994). Nitrogen removal characteristics of nitrification and denitrification filters. *Water Sci. Technol.*, 29 (10-11), 409 – 416.
- Chiu Y.C., Chung M.S. (2003). Determination of optimal COD/Nitrate ratio for biological denitrification. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 51, 43 – 49.
- Ciudad G., Rubilar O., Muñoz P., Ruiz G., Chamy R., Vergara C., Jeison D. (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochem.*, 40, 1715 – 1719.
- Drozd J.W. (1976). Energy coupling and respiration in *Nitrosomonas europaea*. *Arch. Microbiol.*, 110, 257 – 262.
- Dua R.D., Bhandari B., Nicholas D.J.D. (1979). Stable isotope studies on the oxidation of ammonia to hydroxylamine by *Nitrosomonas europaea*. *FEBS Lett.*, 106, 401 – 404.
- Edeline F. (1988). L'épuration biologique des eaux résiduaires : Théorie et Technologie. 3^{ème} édition, Technique et Documentation, Paris, France.
- Ely R.L., Williamson K.J., Hyman M.R., Arp D.J. (1997). Cometabolism of chlorinated solvents by nitrifying bacteria : kinetics, substrate interactions, toxicity effects, and bacterial response. *Biotechnol. Bioeng.*, 54 (6), 520 – 534.
- Ensign S.A., Hyman M.R., Arp D.J. (1992). Cometabolic degradation of chlorinated alkenes by alkene monooxygenase in a propylen-grown *Xanthobacter* strain. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 3038 – 3046.
- Féray C. (2000). Nitrification en sédiment d'eau douce : incidence de rejets de station d'épuration sur la dynamique de communautés nitrifiantes. Thèse de Doctorat, Université Lyon I, France.
- Ferrer J., Rodrigo M.A., Seco A., Peña-Roja J.M. (1998). Energy saving in the aeration process by fuzzy logic control. *Water Sci. Technol.*, 38, 209 – 217.
- Ford D.L., Churchwell R.L., Kachtick J.W. (1980). Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 52 (11), 2726-2746.
- 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 Sci. Technol.*, 26, 493 – 502.
- Garrido J.M., van Benthum W.A.J., van Loosdrecht M.C.M., Hijnen J.J. (1997). Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 53, 168 – 178.

Gay G. (1983). Etude écologique des bactéries nitrifiantes : comparaison de deux sérotypes de *Nitrobacter*, Doctorat de 3ème Cycle, Université Lyon I, France, 172 p.

Groeneweg J., Beate S., Wolfgang T. (1994). Ammonia oxidation in *Nitrosomonas* at NH_3 concentrations near K_m : Effects of pH and temperature. *Water Res.*, 28 (12), 2561-2566.

Gupta A.B., Gupta S.K. (2001). Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. *Water Res.*, 35 (7), 1714 – 1722.

Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990). Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. *Water Res.*, 24 (3), 289 – 296.

Heathwaite A.L. (1993). Nitrogen cycling in the surface waters and lakes. In: *Nitrate : Process Patterns Management*, 99 – 140, Burt T.P. et al. (ed.), Wiley J. & sons, Chichester, England.

Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdericht M.C.M., Heijnen, J.J. (1998). The process SHARON: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37 (9), 135-142.

Henze M., Harremoës P., Jansen J.L.C., Arvin E. (1996). Waste water treatment : biological and chemical processes, Springer, 55-85.

Hollocher T.C., Tate M.E., Nicholas D.J.D. (1981). Oxidation of ammonia by *Nitrosomonas europaea*. *J. Biol. Chem.*, 256, 10834 – 10836.

Hooper A. B., Terry K. R. (1979). Hydroxylamine oxidoreductase of *Nitrosomonas* production of nitric oxide from hydroxylamine. *Biochim. Biophys. Acta*, 571, 12 – 20.

Hyman M.R., Russel S.A., Ely R.L., Williamson K.J., Arp D.J. (1995). Inhibition, inactivation, and recovery of ammonia-oxidizing activity in cometabolism of trichloroethylene by *Nitrosomonas europaea*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1480 – 1487.

Japanese patent (1993). Ammonia oxydizing bacterium and its use in waswater waste-disposal (JP - 064582 - 19.03.93).

Jianlong W., Ning Y. (2004). Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochem.*, 39 (10), 1223-1229.

Jones R.D., Hood M.A. (1980). Effects of temperature, pH, salinity, and Inorganic Nitrogen on the rate of ammonium oxidation by Nitrifiers Isolated from Wetland Environments. *Microb. Ecol.*, 6, 339 – 347.

Josserand A. (1983). Apport de l'immunofluorescence à l'étude écologique des germes nitrifiants (genre *Nitrobacter*). Thèse de Doctorat, Université Lyon I, France, 151 p.

Josserand A., Bardin R. (1981). Nitrification en sol acide, I : Mise en évidence de germes autotrophes nitrifiants (genre *Nitrobacter*) dans un sol forestier sous résineux. *Rev. Ecol. Biol. Sol*, 18, 435 – 455.

- Kokufuta E., Smohashi M., Nakamura I. (1988). Simultaneously occurring nitrification and denitrification under oxygen gradient by polyelectrolyte complex-coimmobilized *Nitrosomonas europaea* and *Paracoccus denitrificans* cells. *Biotechnol. Bioeng.*, 31, 382 – 384.
- Kouakou E., Salmon T., Marchot P., Crine M. (2006b). Influence of operating parameters on nitrite accumulation in a nitrifying submerged MBR. *Proc. Int. Symp. Environ. Biotechnol.* Leipzig, Germany, 9th to 13th September.
- Kuai L.P., Versatete W. (1998). Ammonium removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64 (11), 4500 – 4506.
- Laanbroek H.J., Gerards S. (1993). Competition of limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed continuous cultures. *Arch. Microbiol.*, 159, 453 – 459.
- Laudelout H., Lambert R., Pham L.M. (1976). Influence du pH et de la pression partielle d'oxygène sur la nitrification. *Ann. Microbiol. (Institut Pasteur)*, 127A, 367 - 382.
- Mansch R., Bock E. (1998). Biodeterioration of natural stone with special reference to nitrifying bacteria. *Biodegradation*, 9, 47 – 64.
- Meincke M., Bock E., Kastrau D., Kroneek P.M.H. (1992). Nitrite oxidoreductase from *Nitrobacter hamburgensis* : redox centers and their catalytic role. *Arch. Microbiol.*, 158, 127 – 131.
- Monod J. (1942). *Recherches sur la croissance des cultures*. Paris : Hermann et Cie.
- Mosquera-Corral A., González F., Campos J.L., Méndez R. (2005). Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and oarganic carbon compounds. *Process Biochem.*, 40, 3109 – 3118.
- Mulder J.W., van Kampen R. (1997). N-removal by SHARON. *Water Qual. Int.*, March-April, 30 – 31.
- Mulder JW., van Loosdrecht MC., Hellinga C., van Kampen R. (2001). Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water. Sci. Technol.*, 43 (11), 127 – 134.
- Muller E.B., Stouthamer A.H., Van Verseveld H.W. (1995). A novel method to determine maximal nitrification rates by sewage sludge at a non-inhibitory nitrite concentration applied to determine maximal rates as a function of the nitrogen load. *Water Res.*, 29 (4), 1191 – 1197.
- Munch E.V., Lant P., Keller J. (1996). Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Res.*, 277 – 284.
- Murray I., Parsons J.W., Robinson K. (1975). Inter-relationships between nitrogen balance, pH and dissolved oxygen in an oxidation ditch treating farm animal waste. *Water Res.*, 9, 25 – 30.

Nielsen M., Bollmann A., Sliemers O., Jetten M.S.M., Schmid M., Strous M., Schmidt I., Larsen L.H., Nielsen L.P., Revsbech N.P. (2005). Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 51, 247 – 256.

Niquette P., Prévost M., MacLean R.G., Thibault D., Coallier J., Desjardin R., Lafrance P. (1998). Back-washing first-stage sand-BAC filters. Does it increase removal of biodegradable organic matter and ammonia ? *J. Am. Water Works Assoc.*, 90 (1), 86 – 97.

Okabe S., Hirata K., Watanabe Y. (1995). Dynamics changes in spatial microbial distribution in mixed population biofilms : experimental results and model simulation. *Proc. Int. Workshop Biofilm Struct. Growth Dyn.*, Noordwijkerhout, The Netherlands, 59 – 66.

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 Res.*, 30 (7), 1563 – 1572.

Ou L.T., Joy P.J., Thomas J.E., Hornsby A.G. (1997). Simulation of microbial degradation of methyl bromide in soil during oxidation of an ammonia fertilizer by nitrifiers. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (3) 717 – 722.

Pambrun V., Paul E., Sperandio M. (2005). Mise en oeuvre et modélisation de la nitritation en réacteur séquentiel (SBR) - cas des effluents concentrés en ammoniac. *Recents Prog. Genie Procédés*, 92, F6, ISBN 2-910239-66-7, (ed.) SFGP, Paris, France.

Pochana K., Keller J. (1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SDN). *Water Sci. Technol.*, 39, 61 - 68

Pollice A., Tandoi V., Lestingi C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.*, 36, 2541–2546.

Pouilleute E. (1996). Les phénomènes d'eutrophisation. Mém.D.U."Eau et Environnement", D.E.P., Amiens, 40 p.

Prakasam T.B., Loehr R.C. (1972). Microbial nitrification denitrification in concentrated wastes. *Water Res.*, 6, 859 – 869.

Priyali S., Steven D. K. (1998). Simultaneous nitrification-denitrification in a fluidized bed reactor. *Water Sci. Technol.*, 38 (1), 247 – 254.

Puznava N., Payradeau M., Thornberg D. (2001). Simultaneous nitrification and denitrification in biofilters with real time aeration control. *Water Sci. Technol.*, 43 (1), 269 – 276.

Pynaert K., Smets B.F., Wyffels S., Beheydt D., Siciliano S.D., Verstraete W. (2003). Characterisation of an autotrophic nitrogen removing biofilm from highly loaded lab-scale rotating biological contactor. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69 (6), 3626 – 3635.

- Pynaert K., Smets B.F., Wyffels S., Beheydt D., Verstraete W. (2004). Start-up of autotrophic nitrogen removing reactors via sequential biocatalyst addition. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (4), 1228 – 1235.
- Pynaert K., Sprengers R., Laenen J., Verstraete W. (2002a). Oxygen-limited nitrification and denitrification in a lab-scale rotating biological reactor. *Environ. Technol.*, 23 (3), 353 – 362.
- Pynaert K., Wyffels S., Sprengers R., Boeckx P., Van Cleemput O., Verstraete W. (2002b). Oxygen-limited nitrogen removal in a lab-scale rotating biological contactor treating an ammonium-rich wastewater. *Water Sci. Technol.*, 45 (10), 357 – 363.
- Quinlan A. V. (1986). Optimum temperature shift for *Nitrobacter*. Effect of dissolved oxygen and nitrite concentrations. *Water Res.*, 20 (5), 611 – 617.
- Rees M., Nason A. (1966). Incorporation of atmospheric oxygen into nitrite formed during ammonia oxidation by *Nitrosomonas europaea*. *Biochim. Biophys. Acta*, 113, 398 – 401.
- Rittmann B.E., Manem J.A. (1992). Development and experimental evaluation of a steady-state, multispecies biofilm model. *Biotechnol. Bioeng.*, 39, 914 – 922.
- Rittmann B.E., McCarty P.L. (2001). Environmental biotechnology : principles and applications. New-York : McGraw-Hill, 470 – 474.
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.*, 37 (6), 1371-1377.
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. (2006). Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. *Bioresour. Technol.*, 97, 330 – 335.
- Sauter L.J., Alleman J.E. (1980). A streamlined approach to biological nitrogen removal. *Proc. Am. Soc. Civil Eng. Environ. Eng. Div.*, 296 – 306.
- Schmidt I., Bock E. (1997). Anaerobic ammonia oxidation with nitrogen dioxide by *Nitrosomonas eutropha*. *Arch. Microbiol.*, 167, 106 – 111.
- Schmidt I., Sliemers O., Schmid M., Cirpus I., Strous M., Bock E., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2002). Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria competitors or natural partners ? *FEMS Microbiol. Ecol.*, 39, 175 – 181.
- Sheng-Kun C., Chin-Kun J., Sheng-Shung C. (1991). Nitrification and denitrification of high strength ammonium and nitrite wastewater with biofilm reactors. *Water Sci. Technol.*, 23, 1417 – 1423.
- Shin J.-H., Sang B.-I., Chung Y.-C., Choung Y.-K. (2005). The removal nitrogen using an autotrophic hybrid hollow-fiber membrane biofilm reactor. *Desalination*, 83, 447 – 454.
- Sliemers O.A., Third K.A., Abma W., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2003). CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS Microbiol. Lett.*, 218, 339 – 344.

Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). Respirometry in control of the activated sludge process : Principles, *IAWQ*, Scientific and Technical Report N°7.

Stenstrom M.K., Song S.S. (1991). Effects of oxygen transport limitation on nitrification in the activated sludge process. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 63 (208). In : U.S. Environmental Policy Agency (1990) : Nitrogen Control, 311 p.

Stratton F.E., McCarty P.L. (1967). Prediction of nitrification effects on the dissolved oxygen balance of streams. *Environ. Sci. Technol.*, 1 (405). In : USEPA (1990) : Nitrogen Control, 311 p.

Strous M., Heijnen J.J., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (1998). The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonia-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50, 589 – 596.

Surmacz-Gòrska J., Cichon A., Minksch K. (1997). Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Sci. Technol.*, 36 (10), 71 – 78.

Suthersan S., Ganczarczyk J. (1986). Inhibition of nitrite oxidation during nitrification. *Water Pollut. Res. J.*, 21 (2), 257 – 266.

Suzuki I. (1974). Mechanisms of inorganic oxidation and energy coupling. *Annu. Rev. Microbiol.*, 28, 85 – 101.

Teske A., Alm E., Regan J.M., Toze S., Rittmann B.E., Stahl D.A. (1994). Evolutionary relationships among ammonia and nitrite-oxidizing bacteria. *J. Bacteriol.*, 176 (21), 6623 – 6630.

Third K.A., Burnett N., Cord-Ruwisch R. (2003b). Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in a SBR. *Biotechnol. Bioeng.*, 83, 706 – 720.

Third K.A., Sliemers A.O., Kuenen J.G., Jetten M.S.M. (2001). The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation : Interaction and competition between three groups of bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.*, 24, 588 – 596.

Tijhuis L., Huisman J.L., Hekkelman H.D., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1995). Formation of Nitrifying Biofilms on small suspended particules in airlift reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 47, 585 – 595.

Turk O., Mavinic D. S. (1986). Preliminary assessment of a shortcut in nitrogen removal from wastewater. *Can. J. Civ. Eng.* 13, 600-605.

Turk O., Mavinic D. S. (1987). Selective inhibition: a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environ. Technol. Lett.* 8, 419-426.

Turk O., Mavinic D. S. (1989). Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Water Res.* 23 (11), 1383-1388.

USEPA (1990). U.S. Environmental Protection Agency : Nitrogen control, Technomic, ISBN 1-56676-135-2, 311 p.

van Dongen U., Jetten M.S.M., van Loosdrecht. (2001). The SHARON-Anammox process for treatment of ammonium rich wastewater. *Water Sci. Technol.*, 44 (1), 153 - 160

Van Hulle S.W.H., Maertens J., Vanrolleghem P.A.. (2003). Performance of a CANON and Anammox biofilm system under different hydrodynamic conditions. *Proc.IWA Biofilm Symp.*, Cape Town, South Africa, September 2003.

van Kampen R., Mulder J.W., Uijterlinde C.A., Loosdrecht M.C. (2001). Overview : full scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Sci. Technol.*, 44 (1), 145 – 152.

Verhagen F.J.M., Laanbroek H.J. (1991). Competition of ammonium between nitrifying and heterotrophic bacteria in dual energy-limited chemostats. *Appl. Environ.Microbiol.*, 57 (11), 3255 – 3263.

Verstraete W., van Vaerenberg E. (1985). Aerobic activated sludge. *Biotechnology.*, 8, H.J. Rehm editor VCH, 41 – 44.

Villaverde S., Garcia-Ensina P.A., Pdz-Polanco F. (1997). Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Res.*, 31 (5), 1180 – 1186.

Wanner O., Gujer W. (1985). Competition in biofilms. *Water Sci. Technol.*, 17, 27 – 44.

Wanner O., Gujer W. (1986). A multispecies biofilm model. *Biotechnol. Bioeng.*, 28, 314 – 328.

Watson S.W., Bock E., Harms H., Koops H.-P., Hooper A.B. (1989). Nitrifying bacteria. In : *Bergey's manual of systematic bacteriology*, Holt J.G. et al. (ed.), Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1822 – 1834.

Windey K., Inge D.B., Verstraete W. (2005). Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater. *Water Res.*, 39, 4512 – 4520.

Woese C. R. (1994). There must be a prokaryote somewhere microbiology's search for itself. *Microbiol. Rev.*, 58, 217 – 228.

Wood P.M. (1986). Nitrification as a bacterial energy source. In : Prosser J.I. (ed.), *Nitrification*, IRL Press, Washington, DC, 39- 62.

Wyffels S., Pynaert K., Boeckx P., Verstraete W., Van Cleemput O. (2003). Identification and quantification of nitrogen removal in a rotating biological contactor by ¹⁵N tracer techniques. *Water Res.*, 37, 1252 – 1259.

Yang L., Alleman J.E. (1992). Investigation of batch-wise nitrite build-up by enriched nitrification culture. *Water Sci. Technol.*, 26 (5-6), 997 – 1005.

Yoo H., Ahn K.H., Lee H.J., Lee K.H., Kwak Y.J., Song K.G. (1999). Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SDN) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Res.*, 33 (1), 145 – 154.

Chapitre II

Étude bibliographique – Les bioréacteurs à membranes

Chapitre II

Étude bibliographique – Les bioréacteurs à membranes

1 Introduction

Les technologies membranaires constituent le support au développement de toute une famille de procédés de séparation développés depuis la seconde moitié du siècle précédent. Leur innovation tardive en traitement d'eaux usées et de consommation s'explique, à l'origine, par leur coût onéreux et leur relativement grande fragilité. La diminution de leur coût et l'augmentation progressive de leur robustesse en font actuellement une technique en plein essor en biotechnologie environnementale. Ainsi, note-t-on à l'heure actuelle, plus de 500 produits concurrentiels sur le marché commercial à travers le monde (Stephenson et al., 2000). Filmtec, Kutoba, Memtec, Mitsubishi, X-flow et Zenon en sont quelques exemples. L'application des technologies membranaires dans le domaine du traitement des eaux résiduaires permet de générer des effluents d'une qualité satisfaisante au point de vue environnemental (van der Roest et al., 2002). De plus, leur association avec les traitements biologiques à biomasse expansée et/ou à cultures fixées est une combinaison qui se répand de plus en plus. Elle permet de développer des procédés de plus en plus performants au sein desquels on assiste à une très bonne stabilité de la flore, suite à une rétention complète. De ce fait, les systèmes membranaires sont vus comme étant des procédés biologiquement compacts, qui permettent d'atteindre des concentrations élevées de biomasse allant parfois jusque 35 g.l⁻¹ (en terme de solides en suspension SS) (Ghyoot et al., 1999) au bout de plusieurs semaines voire plusieurs mois de temps de séjour (Smith et al., 2003). Dans la pratique, l'utilisation d'une membrane de séparation dans un procédé classique de boues activées permet de remplacer en l'occurrence le décanteur secondaire et favorise l'accumulation des microorganismes dans le système. Cette configuration permet d'éviter les dysfonctionnements liés à une mauvaise décantabilité des boues. Cependant, la sensibilité des systèmes membranaires vis-à-vis du phénomène de colmatage représente la principale faiblesse de ces techniques. Leurs obstructions régulières par les fractions colloïdales, les substances dissoutes et les bioparticules, conduisent à de fréquentes et coûteuses opérations de restauration de la perméabilité (Judd and Till, 2000). En quoi consistent ces opérations de maintenance ? Ont-elles une efficacité illimitée ? Qu'est ce qu'un système membranaire proprement dit ? Comment fonctionne-t-il et de quelles manières se manifestent les difficultés qui entravent sa mise en œuvre ? Telles sont autant de questions auxquelles ce chapitre tente de répondre après avoir classifié et présenté les membranes impliquées en biotechnologie, notamment dans le domaine du traitement d'eaux usées.

2 Classification des différents types de membranes

Le pouvoir de séparation des membranes dépend de trois facteurs : la structure poreuse de la paroi filtrante, la nature du matériau et la qualité physico-chimique de la phase liquide. Leur classification se définit souvent en termes de masse moléculaire des solutés qu'elles peuvent retenir à leur surface. On parle également de seuil de coupure - "*molecular weight cutoff, MWCO*" – défini comme étant la valeur de poids moléculaire au-delà duquel 90% des solutés sont retenus par la membrane.

Ainsi, on distingue conventionnellement quatre types de membranes qui sont : les membranes de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF), de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI). Cette classification essentiellement basée sur la taille des pores est reportée dans le tableau II.1 où différents solutés de référence généralement utilisés sont cités.

Tableau II.1 : Classification des membranes selon l'ordre de grandeur de la taille des pores

Propriétés	Différents types de membranes			
	MF	UF	NF	OI
Solutés de référence	microparticules calibrées	Dextran ou protéine	MgSO ₄ ou CaCl ₂	NaCl
Taille des pores	0.05 µm à quelques µm	de quelques nm à 100 nm	~ 1nm	<1nm
Perméabilité à l'eau déminéralisée à 25°C (m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹⁰	~ 10 ⁻¹¹	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻¹²

De la microfiltration à l'osmose inverse, la séparation membranaire s'accompagne d'un affinage des opérations de traitement, ce qui se remarque par la diminution de la taille et/ou par la nature des éléments formant le rétentat (cf. figure II.1). Ce diagramme présente les différents niveaux de filtration associés à une échelle croissante des opérations. On y remarque un recouvrement des différents niveaux de traitement (filtration). Ce chevauchement explique la non existence de limite tangible entre deux niveaux consécutifs, ce qui conduit à l'utilisation de lois mathématiques très souvent identiques pour leur description. C'est le cas notamment de la microfiltration MF et l'ultrafiltration UF.

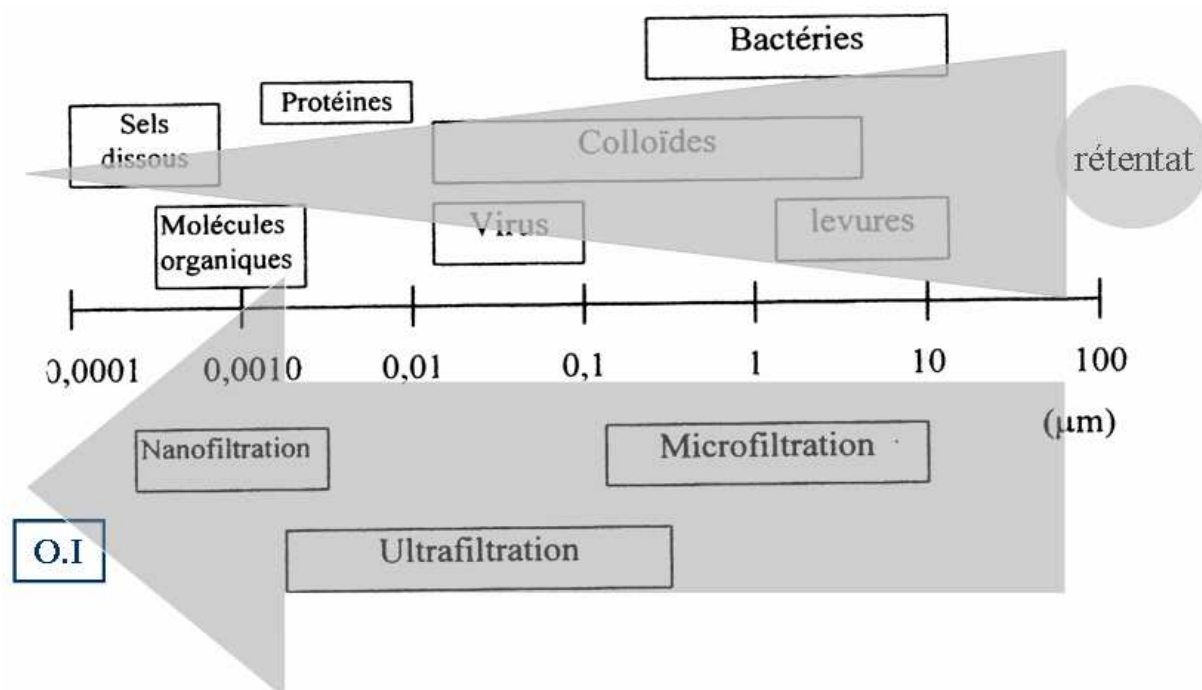


Figure II.1 : Diagramme des niveaux de filtration avec les matières susceptibles d'être retenues (Daufin et al., 1998)

3 Présentation des membranes de filtration

Les membranes poreuses de filtration sont constituées de matériaux de nature et d'origine organique ou minérale. Les premières, généralement asymétriques, sont constituées d'une matrice organique rigide d'épaisseur relativement importante (100-200 μm) et d'un tapis mince d'environ 0.1 - 1 μm (Daufin et al., 1998). L'épaisseur rigide permet de résister aux chocs mécaniques. L'assemblage de la fine couche et de l'épaisseur rigide forme la paroi filtrante. Celle-ci est parcourue par de multitudes nervures capillaires appelées micropores membranaires qui constituent le réseau de communication entre les espaces intra et extra-membranaires (voir figure II.2). Ces pores, généralement tortueux et interconnectés, ont une section géométrique non rigoureusement uniforme. Cependant, on admet dans les modèles théoriques de calcul qu'ils sont caractérisés par un diamètre moyen puis une section géométrique circulaire et uniforme. La distribution spatiale de ces pores sur la paroi latérale est hétérogène mais l'hypothèse d'une répartition homogène est souvent adoptée pour des raisons de simplicité des modèles. À côté de ces hypothèses, Daufin et al. (1998) signalent l'existence des membranes symétriques dites homogènes. Elles appartiennent à la classe des membranes de microfiltration (MF). Quant aux membranes de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI), elles sont généralement formées d'une couche anisotrope macroporeuse ($\approx 40 \mu\text{m}$) et d'une fine couche d'environ 0.3 à 3 μm . Ce sont des membranes organiques. À côté de celles-ci, il existe des membranes dites minérales. C'est le cas par exemple de la membrane en céramique utilisée par Shin and Kang (2003) dans une étude des caractéristiques des composés solubles microbiens accumulés dans un bioréacteur membranaire en fonction du critère d'âge des boues variable. De nos jours avec l'évolution des technologies, des membranes hybrides ont été mises au point. Elles sont du type organo-minéral et se retrouvent très souvent dans la catégorie des membranes de nanofiltration (NF) (Daufin et al., 1998).

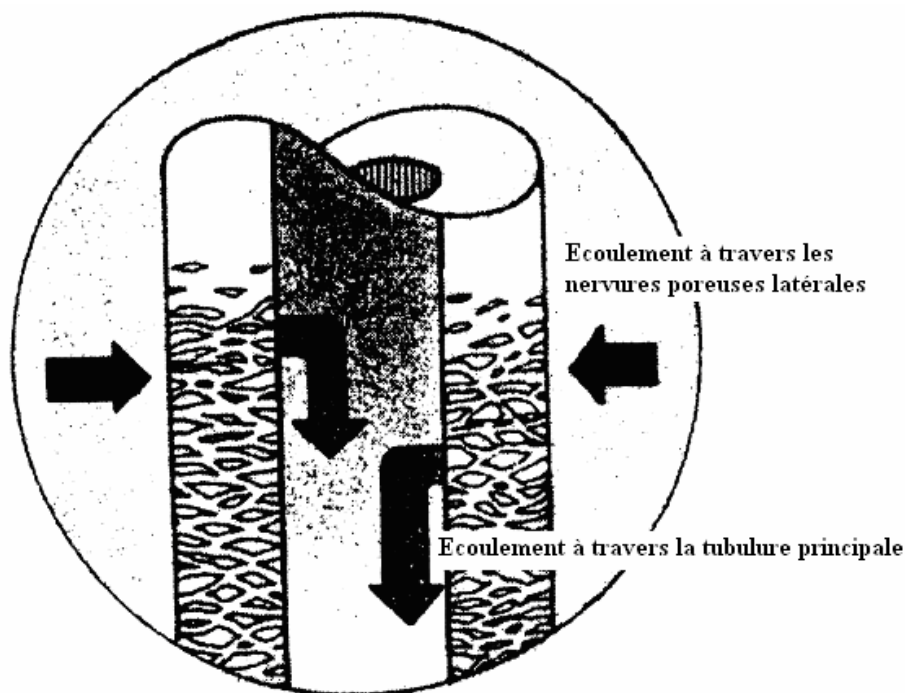


Figure II.2 : Description de l'écoulement à travers la porosité d'une membrane creuse

3.1 Géométrie des modules membranaires

Depuis leur apparition jusqu'à l'heure actuelle, les membranes de séparation ont connu d'énormes innovations dans leur conception. Ces améliorations progressives ont abouti à une certaine robustesse de ces dernières lors des opérations de filtration. Les produits commercialisés sont diversifiés et regroupés sous quatre formes géométriques présentées dans le tableau II.2, suivi de quelques exemples illustrés par les figures II.3 et II.4.

Tableau II.2 : Différentes formes géométriques des membranes de filtration

Géométrie des membranes				
	plane	spirale	tubulaire	fibres creuses
Membranes	Organique de forme rectangulaire ou en disque	Organique organisées de forme de spirale	Organiques ou minérales en format monotubulaire	Organiques ou en d'autres matériaux comme le polyéthylène
Assemblage	Empilées et supportées par des plaques en forme de filtre-presses	Modules plans enroulés et collés sur un tube perforé	Assemblage de plusieurs tubes parallèles, le tout enveloppé dans une matière plastique ou acier inoxydable, perméat extérieur et rétentat intérieur	Plusieurs faisceaux fibreux empotés dans une gaine. Perméat intérieur et rétentat extérieur
Exemples	DDS (USA), Millipore (USA) Tech-Sep (France)	Osmonics (USA) Filmtec (USA) Toray (Japon)	PCI (UK) Stork Wafilin (NL)	Memtec (Australie) Toyobo (Japon) Mitsubishi (Japon)

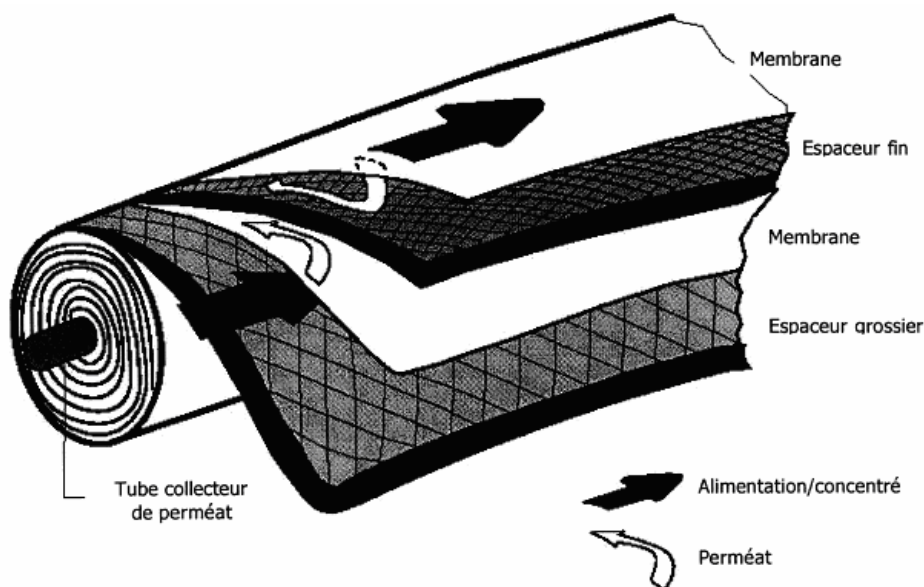


Figure II.3 : Géométrie spirale d'une membrane de filtration

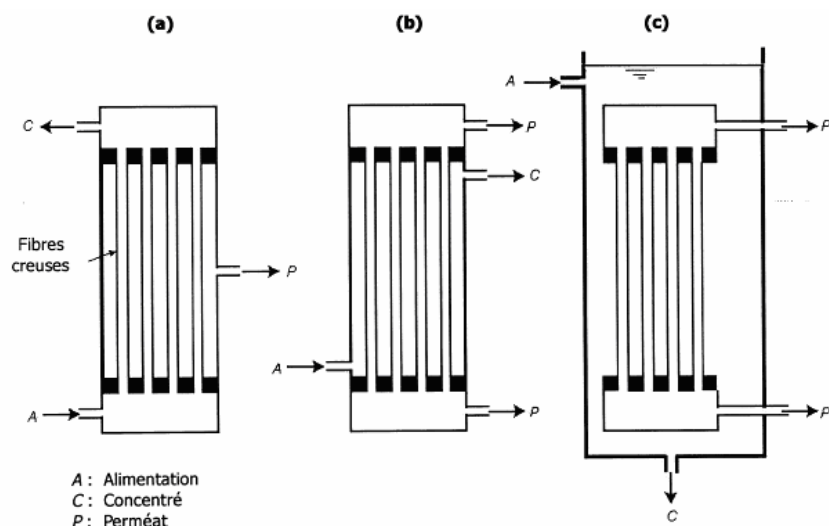


Figure II.4 : Module membranaire à fibres creuses :
(a) type intérieur – extérieur ; (b) type extérieur – intérieur ; (c) type immergé

3.2 Propriétés caractéristiques des membranes

3.2.1 Caractéristiques physiques

Les propriétés physiques des membranes de filtration sont nombreuses. Parmi celles-ci figurent la porosité, la perméabilité et la résistance membranaire qui sont trois caractéristiques couramment investiguées et suivies pendant le fonctionnement des procédés membranaires.

▪ La porosité membranaire

La porosité membranaire est un critère essentiel dans une opération de séparation par membrane. Elle correspond à la fraction de vide dans le matériau membranaire et désigne l'ensemble de vide par lequel le flux liquide traverse l'épaisseur filtrante. Le sens physique de cette propriété est donné par l'équation (Eq.II.1). L'estimation de la valeur de cette propriété de la membrane peut se faire soit pendant la mise au point du matériau, soit avant son usage régulier dans un procédé. Les méthodes d'estimation sont expérimentales et regroupent par exemples la microscopie électronique à transmission (MET) ou à balayage (MEB), les méthodes porométriques (mesure du point de bulle, intrusion au mercure, porométrie biliquide, pycnométrie à l'hélium, etc.) et la méthode d'immersion suivie de pesée. Ces techniques seront explicitées dans la suite du travail. Dans le cas particulier des méthodes microscopiques (MET et MEB), une étape de traitement ou d'analyse d'images est nécessaire pour estimer la porosité de la paroi filtrante membranaire ε .

$$\varepsilon(\%) = \frac{\text{volume de vide}}{\text{volume solide} + \text{volume de vide}} \quad (\text{II.1})$$

▪ La perméabilité membranaire

La perméabilité d'une membrane de filtration est une donnée relative car elle se définit par rapport à un liquide. Elle désigne en fait la facilité avec laquelle un milieu filtrant se laisse traverser par un fluide en écoulement. Dans le cas des membranes de traitement d'eau, la perméabilité se définit évidemment par rapport à une eau de référence dont les propriétés

physico-chimiques sont indiquées (i.e. : la température, la viscosité et les matières dissoutes). Sa valeur est inversement proportionnelle à la résistance (R) comme le montre la relation Eq.II.2 issue de la loi de Darcy (Daufin et al., 1998; Huisman et al., 1998; Bouhabila et al., 2001; Chang et al., 2001; Parameshwaran et al., 2001) :

$$L_p = \frac{1}{\mu R} \quad (\text{II.2})$$

L_p désigne la perméabilité ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$); μ , la viscosité dynamique du fluide (Pa.s); et R, la résistance (m^{-1}).

▪ *La résistance membranaire*

La résistance propre ou également appelée résistance intrinsèque d'une membrane correspond à la capacité de cette dernière à résister aux forces d'écoulement d'un fluide à travers ses défauts (pores). Son expression est présentée par l'équation suivante (Eq.II.3) issue de la loi de Darcy. D'après cette loi, le flux (J) d'écoulement d'un fluide à travers un tapis filtrant est proportionnel à la différence de pression (ΔP ou TMP) et inversement proportionnel à la résistance du tapis (R) et à la viscosité (μ) du fluide.

$$J = \frac{\text{TMP}}{\mu R} \Rightarrow R = \frac{\text{TMP}}{J\mu} \quad (\text{II.3})$$

3.2.2 Propriétés hydrophiles et hydrophobes des membranes

Le caractère hydrophile d'une membrane dépend essentiellement de la présence de groupements polaires tandis que le caractère hydrophobe est lié à la présence de chaînes hydrocarbonées aliphatiques (alkyles) ou insaturées (aromatiques) et par des dérivés halogénés (Daufin et al., 1998). On les classe selon la proportion des parties hydrophobes et hydrophiles. Ces deux propriétés sont regroupées dans le tableau II.3. Dans le cas particulier des membranes de filtration d'eau, celles-ci doivent être hydrophiles et cette propriété devra être garantie lors de sa fabrication.

Tableau II.3 : Groupements et composés chimiques responsables des propriétés hydrophile et hydrophobe des membranes (Daufin et al., 1998)

	Propriété hydrophile	Propriété hydrophobe
Fonctions et éléments chimiques responsables	sulfonate, carboxylate, amides, ester, amines, alcool, éther	chaînes hydrocarbonées aliphatiques (alkyles) ou insaturées (aromatiques), dérivés halogénés

3.2.3 Propriétés chimiques des membranes

La stabilité chimique d'une membrane de filtration est un critère essentiel lors de sa fabrication. Elle dépend des propriétés chimiques des matériaux constitutifs et garantit la

durée de vie de la membrane. De façon générale, ce critère se traduit en terme de résistance aux conditions de pH acides ou basiques. Dans le cas des membranes organiques (*i.e.* : en polysulfone, ou en polyéthylène), cette résistance est limitée, à une gamme de pH généralement comprise entre 2 et 11 sous des températures maximales variant entre 40 et 50°C voir 60 à 80°C pour certains types de membranes. Par contre pour les membranes minérales, la plage de pH tolérable s'étend de 1 à 14 avec des températures maximales avoisinant les 80 voir 100°C.

Par ailleurs, l'ensemble des membranes (minérales comme organiques) résistent à certains agents oxydants utilisés pour la désinfection chimique. Ce sont par exemple, l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'acide peracétique, le formaldéhyde, l'oxyde d'éthylène, l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les concentrations applicables ainsi que les conditions de pH admissibles sont généralement données par les fournisseurs des membranes.

4 Les systèmes membranaires

De par leurs conceptions, les membranes sont constituées d'une couche filtrante qui, sous l'action d'un potentiel moteur, permet d'opérer une séparation solide-liquide à l'échelle microscopique. La nature de ce potentiel moteur est variable. Il peut correspondre à une différence de pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire TMP), à une différence de potentiel électrique, ou à une différence de concentration des solutés. Dans le cas particulier où l'écoulement du liquide est provoqué par la TMP, la manière dont cette pression est appliquée permet de distinguer deux types de systèmes membranaires : les systèmes à membranes immergées et les systèmes de filtration sous pression.

4.1 Les systèmes à membranes immergées

Dans ce système, les membranes sont immergées dans le bassin principal du procédé (voir figure II.4c). L'agitation de l'eau autour des membranes permet de limiter l'accumulation des particules à la surface des fibres (Kouakou et al., 2006a). Dans les applications actuelles, les modules sont installés en parallèle et les fibres fonctionnent dans des conditions quasi identiques.

4.2 Les systèmes de filtration sous pression

Dans les systèmes de filtration sous pression, les membranes sont placées dans un module pressurisé, séparé du bassin principal (voir Vasel et al., 2005). Une pompe permet de pressuriser l'eau à traiter et de la faire circuler sur les membranes. L'ajustement du débit d'alimentation et d'une vanne installée en aval des membranes permet de contrôler la TMP (cf. figure II.5).

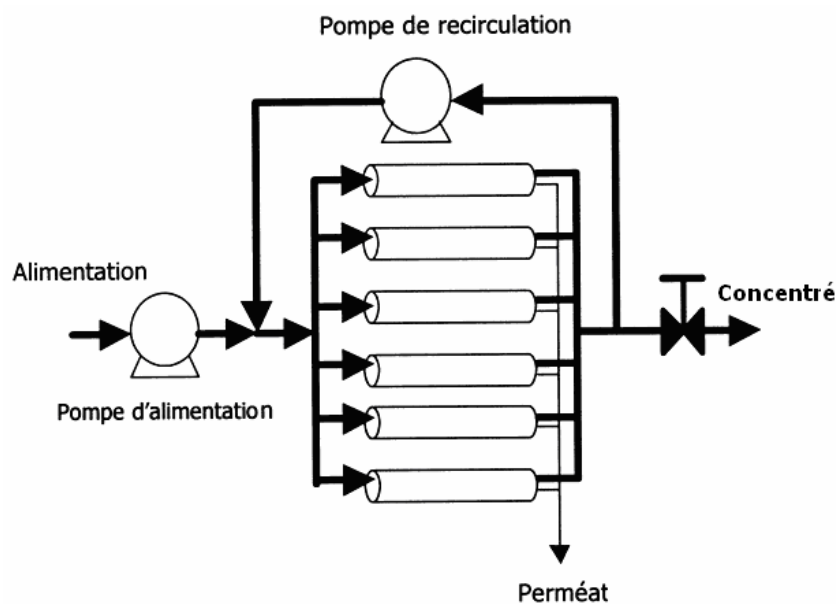


Figure II.5 : Système de filtration membranaire sous pression

4.3 Mise en œuvre d'un système membranaire

L'utilisation d'un système membranaire peut viser différents objectifs tels qu'une simple clarification, la purification de l'eau et/ou l'accumulation de microorganismes dans un procédé biologique.

Dans le cas d'une opération de clarification, le produit final recherché est le perméat et l'ensemble des dispositions entreprises tente à obtenir un flux le plus élevé possible. Par conséquent, la rentabilité s'exprime en fonction de la densité de flux de filtration J ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) qui devient la principale variable de dimensionnement et du mode de fonctionnement de l'installation. Ce cas concerne par exemple la production d'eau potable ou la clarification d'hydrolysats végétaux (les polysaccharides et les sucres) pour lesquels il est nécessaire d'éliminer la matière azotée restante.

Lorsque l'objectif de l'opération vise la purification d'un constituant, la séparation entre plusieurs constituants, la rétention du (des) constituant(s) considéré(s) est primordiale. L'efficacité du procédé s'exprime dans ce cas au travers du produit du flux J par la concentration C_p du produit principal séparé ($J C_p$) (Daufin et al., 1998).

Alors que la notion de purification est largement employée pour désigner la séparation des enzymes, des protéines et des polysaccharides, la séparation des entités vivantes (microorganismes bactériens) permet d'accumuler la biomasse. En effet dans cette opération, la membrane de filtration retient les espèces biologiques dans le milieu de culture et favorise leur peuplement. En se basant sur ce principe, les systèmes membranaires sont souvent qualifiés de procédés biologiquement compacts, pouvant accumuler la biomasse jusqu'à parfois 35 g SS.l^{-1} de concentration (Ghyoot et al., 1999). De telles concentrations assurent une très bonne stabilité biologique des procédés et concourent à améliorer les cinétiques de biodégradation des substances polluantes. Dans l'exemple d'eaux usées municipales traitées dans un système membranaire immergé, Côté et al. (1997) ont montré que ces systèmes peuvent supporter de fortes charges biologiques allant de 5 à 15 g.l^{-1} . Des taux de rétention des matières en suspension (MES) de l'ordre de 100% ont été ainsi enregistrés pour des âges de boues relativement élevés (entre 10 et 50 jours), ce qui est souvent le cas dans la littérature.

L'accumulation importante des microorganismes dans un système à membrane intégrée est rapportée par plusieurs auteurs (Holler and Trösch, 2001; Innocenti et al., 2002; Pollice et al., 2004; Artiga et al., 2005). En comparaison avec les systèmes conventionnels de boues activées, plusieurs travaux dont ceux de Côté et al. (1997) et Choi et al. (2002), affirment que l'utilisation des procédés membranaires est d'un net avantage puisqu'ils permettent de supprimer en particulier le décanteur secondaire, d'où une occupation réduite au sol. De plus, dans le domaine du traitement des eaux résiduaires, van der Roest et al. (2002) rapportent que l'application de tels systèmes permet de générer des effluents d'une qualité satisfaisante du point de vue environnemental. En effet, leur pouvoir accumulateur permet de concentrer la biomasse au bout d'un âge relativement élevé, ce qui favorise une faible production des boues ($\approx -50\%$ par rapport aux systèmes habituels) (Choi et al., 2002).

Selon que les opérations de filtration visent l'un ou l'autre des objectifs précités (clarification, purification et/ou accumulation), la conduite d'un système membranaire implique généralement deux grandeurs physiques comparables aux variables d'état du système : la pression de filtration (désignée par la pression transmembranaire TMP) et le flux de filtration J . Des mesures des variables de contrôle additionnelles sont également indispensables pour une meilleure conduite des procédés membranaires. Elles concernent par exemple la température, le pH, la viscosité, la conductivité, la concentration en oxygène dissous, etc. L'acquisition des données relatives aux variables d'état (TMP et J) ainsi que d'autres variables de contrôle s'effectue généralement en continu, et par conséquent évoque la notion de stratégie d'automatisation des systèmes membranaires. Dans les applications habituelles, la manipulation de ces deux variables d'état (TMP et J) permet d'adopter deux modes opératoires selon que les systèmes fonctionnent à flux de filtration J constant ou à pression TMP constante.

4.3.1 La filtration à pression constante (FPC)

Ce dispositif est relativement simple à mettre en œuvre. La pression de filtration est maintenue constante grâce à une vanne de contre-pression située soit sur le circuit du concentrat ou sur le circuit du perméat. La figure II.6 illustre la variation du volume du perméat pendant le fonctionnement du procédé dans de telles conditions. On y observe une diminution régulière du rendement volumique, justifiant la baisse des performances du procédé au cours du temps.

4.3.2 La filtration à flux constant ou volume (FVC)

Dans ce deuxième type de régulation, la pression de filtration est la variable essentielle du système à surveiller afin de ne pas excéder la valeur limite supportable par la membrane. La figure II.7 montre une évolution de cette variable dans le cas d'un système habituel.

Dans ces deux cas de figures, l'opération des systèmes à membranes offre de nombreux avantages en l'occurrence la stabilité biologique. Cependant, l'usage de ces procédés en présence d'une concentration importante de microorganismes peut parfois présenter des difficultés liées essentiellement à l'intégrité physique du module membranaire, connue sous le terme de colmatage.

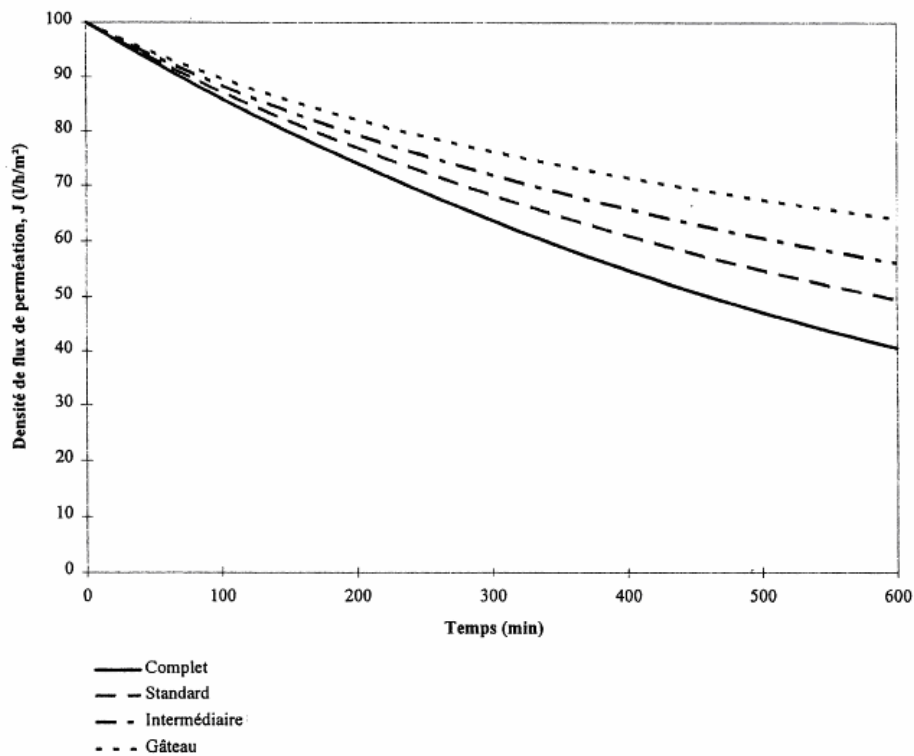


Figure II.6 : Évolution de la densité du flux de perméation J en fonction du temps, à pression transmembranaire TMP constante (Daufin et al., 1998)

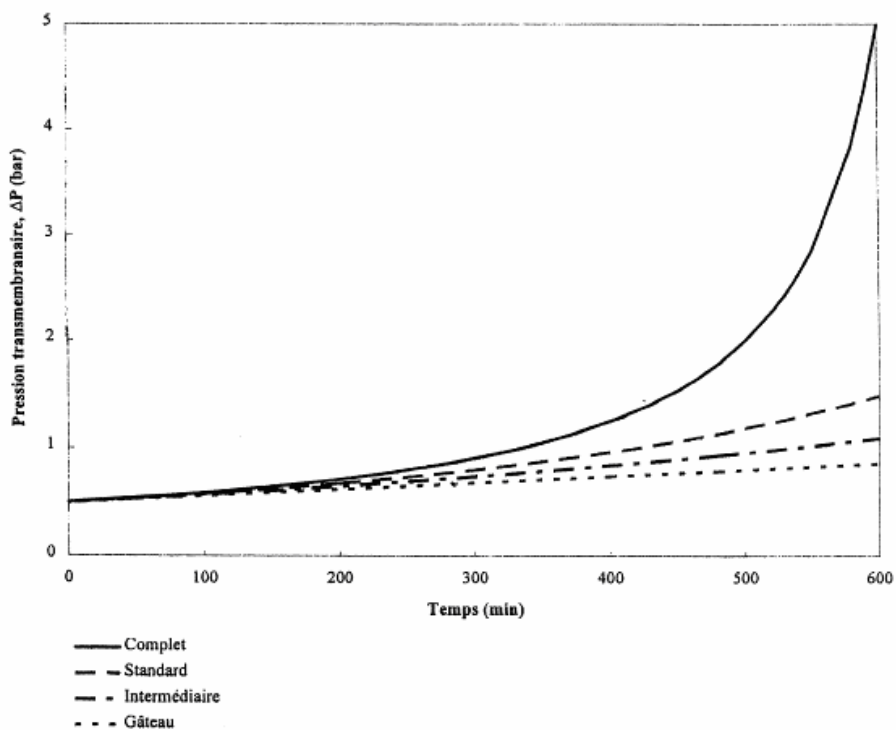


Figure II.7 : Évolution de la pression transmembranaire TMP, en fonction du temps, à densité de flux de perméation J constant (Daufin et al., 1998)

4.4 Difficultés liées à l'opération des procédés biologiques à membranes

4.4.1 Description du colmatage

De par leur principe de fonctionnement, l'intégration des membranes dans les procédés biologiques favorise la concentration des microorganismes dans le milieu. Bien que cette accumulation améliore les cinétiques de dégradation et assure une certaine stabilité biologique, une concentration trop élevée de microorganismes engendre des phénomènes d'encrassement de la membrane (Kouakou et al., 2006a). En pratique, ce phénomène également appelé colmatage se manifeste soit par une diminution progressive du flux de filtration J , soit par une augmentation progressive de la pression transmembranaire de filtration TMP (selon qu'on opère respectivement à TMP constante ou à flux J constant) (Daufin et al., 1998). De nombreuses études ont été consacrées à ce phénomène sur le plan de sa caractérisation, de l'étude de la cinétique de son développement, de sa réversibilité et de ses effets sur les performances des bioréacteurs membranaires (Huisman et al., 1998; Tardieu et al., 1998, 1999; Defrance and Jaffrin, 1999; Bouhabila et al., 2001; Chang et al., 2001; Parameshwaran et al., 2001; Choi et al., 2002; Han et al., 2005; Kouakou et al., 2006; Masse et al., 2006). On peut retenir de l'analyse de ces différents travaux que le colmatage membranaire est la conséquence des phénomènes issus du transport des matières dissoutes, des substances colloïdales et des particules biologiques à l'interface membrane/liquide d'une part, et d'autre part, à travers les pores membranaires. Au fil du temps, ce transfert de matières conduit à obstruer de manière réversible ou irréversible la structure capillaire d'écoulement que sont les micropores. Suivant l'endroit où se manifeste l'accumulation des matières colmatantes, on distingue généralement deux types de colmatage : le colmatage de surface, également appelé colmatage externe et le colmatage interne qui se manifeste à l'intérieur des micropores. La distribution de ces matières et l'ampleur du phénomène permettent de définir selon Daufin et al. (1998) plusieurs niveaux ou catégories de colmatage : le coincement, le blocage standard, le blocage intermédiaire et le blocage complet.

La figure II.8 ci-après illustre par exemple l'amplification d'un colmatage de surface ayant abouti à la formation d'une couche de dépôt, correspondant à la manifestation externe et généralisée du phénomène. Sur ce diagramme, deux types de gradients sont représentés : un gradient de vitesses d'écoulement tangentiel des filets liquides de vitesses (v) et un gradient de concentrations (C_r) de matières colmatantes délimité par une sous-couche de polarisation de concentration notée (δ), elle-même incorporée dans une couche limite hydrodynamique (δ_v). En effet sous l'effet d'un flux de convection normale à la membrane, l'accumulation des macromolécules, des colloïdes et d'autres matières dissoutes engendre le développement d'un gradient de concentrations à l'interface membrane/liquide. C'est le phénomène de la polarisation de concentration, qui théoriquement disparaît avec l'annulation de la pression de filtration (phase de relaxation par exemple).

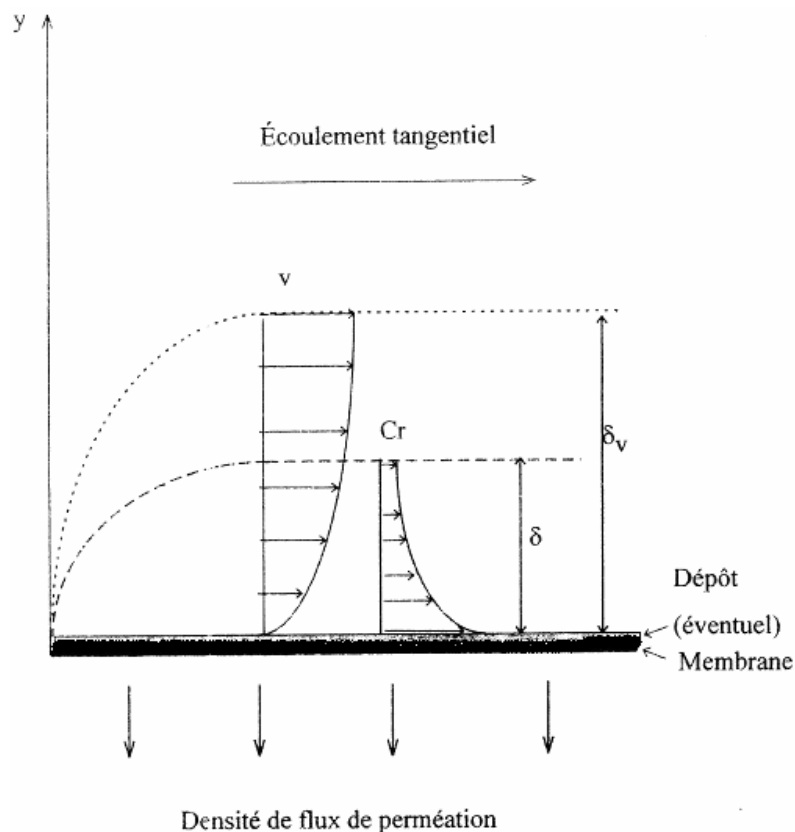


Figure II.8 : Manifestation d'un colmatage de surface par la formation d'une couche de dépôt à la surface de la membrane (Daufin et al., 1998)

4.4.2 Modélisation du colmatage

Dans la littérature, nombre d'études ont été entreprises sur le mécanisme du colmatage membranaire (Grace, 1956; Davis, 1992; Belfort et al., 1994). Malheureusement, ces travaux sont généralement fort spécifiques à chaque système et, par conséquent, les modèles proposés sont difficilement transposables. Cependant, certaines corrélations empiriques ont pu être établies. C'est le cas par exemple du modèle de description de l'évolution de la densité de flux de perméation J en fonction du temps t de filtration, illustré par l'équation suivante (Eq. II.4) (Daufin et al., 1998).

$$J = J_0 t^\gamma \quad (\text{II.4})$$

J_0 est la densité du flux à l'instant initial; γ , la constante paramétrique dépendant des caractéristiques du fluide, de la géométrie de la membrane et des conditions opératoires.

Par ailleurs, d'autres corrélations expérimentales basées sur l'évolution de la résistance de filtration ont été également reportées (Daufin et al., 1998; Tardieu et al., 1998; Kouakou et al., 2006a). Dans l'exemple du modèle proposé par Tardieu et al. (1998), l'évolution de la résistance de filtration attribuable à la couche colmatante (dépôt de gâteau) est reliée à la pression transmembranaire selon une loi de puissance (Eq.II.5).

$$R_c = \alpha (\text{TMP})^n \quad (\text{II.5})$$

R_c représente la résistance de colmatage; α , le coefficient de proportionnalité dépendant de la taille et de la forme des espèces dans le dépôt; n , constante exponentielle ou coefficient de compressibilité du dépôt variant généralement entre 0.3 - 1.

Ce modèle (Eq.II.5), également proposé par Daufin et al. (1998) décrirait mieux les dépôts compressibles c'est-à-dire l'accumulation des boues. Cependant, lorsque le dépôt formé à la surface de la membrane est supposé incompressible, sa porosité ε et sa résistance R_c sont indépendantes de la pression transmembranaire de filtration TMP. Cette résistance peut alors être estimée par l'équation de Kozeny-Carman (Dullien, 1992; Daufin et al., 1998; Huisman et al., 1998; Chang et al., 2001) :

$$R_c = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \delta_c \quad (\text{II.6})$$

d_p désigne le diamètre moyen des particules formant l'empilage; δ_c , l'épaisseur de l'empilage. La démonstration et les hypothèses ayant conduit à l'équation (Eq.II.6) seront présentées en détail au point 2 du chapitre IV.

Le colmatage constitue une entrave à l'opération de filtration. Il occasionne en effet une résistance hydraulique additionnelle à celle du module membranaire. La superposition de ces deux types de résistance est décrite par l'approche de Darcy énoncée par l'équation (Eq.II.7).

$$J = \frac{1}{R_m + R_c} \frac{\text{TMP}}{\mu} \quad (\text{II.7})$$

J est le flux de filtration; R_m , la résistance membranaire; R_c , résistance due au colmatage; TMP, la pression transmembranaire; μ , la viscosité dynamique du liquide.

D'après l'équation Eq.II.7, le flux de filtration J est inversement proportionnel à la résistance globale de filtration ($R_m + R_c$). Ainsi, l'augmentation de la résistance de colmatage due à l'accumulation de matières dans les micropores membranaires favorise le déclin du flux, et par conséquent engendre une diminution progressive des performances du procédé. Plusieurs méthodes et/ou techniques de lutte contre ces baisses de performances des systèmes membranaires ont été développées. Elles sont qualifiées de techniques de régénération ou de restauration.

4.5 Opérations de maintenance et de régénération des systèmes membranaires

Les difficultés liées à l'application des membranes dans les opérations de filtration d'eaux usées sont diverses. Celles-ci peuvent être en rapport avec les stratégies de fonctionnement des procédés (le choix du type de la membrane, l'objectif des opérations et la conception des procédés) d'une part, et d'autre part, elles peuvent être liées aux conditions de fonctionnement des systèmes. D'une manière générale, les difficultés issues du fonctionnement des procédés sont assez préoccupantes et, par conséquent, exigent des

dispositions particulièrement adaptées au type et à la nature de l'entrave. L'adoption de ces mesures s'inscrit dans un souci d'usage des membranes à longue durée. De telles mesures ont une dimension spatio-temporelle et sont habituellement prises en amont, in situ et en aval des installations. Pour la plupart, elles visent à prévenir les obstructions intempestives et également à assurer la garantie de l'intégrité des modules membranaires. On parle souvent de mesures ou de méthodes de maintenance qui regroupent essentiellement : les dispositions en amont, les mesures in situ, et la maintenance ex situ.

4.5.1 Les mesures de précaution en amont

Les précautions prises en amont des bioréacteurs membranaires sont généralement des opérations de pré-filtration. Elles se limitent à débarrasser la charge d'éléments grossiers et à évaluer sa qualité physico-chimique par la mesure de quelques paramètres tels la température, le pH, la turbidité, la teneur en matières en suspension, la conductivité, etc. Le but de ces mesures est d'alimenter le réacteur en fluide non agressif pour le module membranaire et peu chargé en matières en suspension (MES).

4.5.2 Les mesures de précaution in situ

Elles peuvent être groupées en deux catégories : les mesures de contrôle et les opérations de maintenance proprement dites. Les premières consistent à surveiller certains paramètres physiques directement liés à la membrane (la perméabilité, l'état apparent) ou bien des paramètres extérieurs à la membrane (densité du flux de filtration, pression transmembranaire, turbidité du milieu, la viscosité et/ou la tension superficielle du milieu, la contrainte pariétale, etc.). Ces contrôles peuvent être considérés comme des mesures préventives de colmatage in situ.

À ces précautions, s'ajoute une deuxième famille de méthodes et/ou de techniques pouvant être considérées comme des mesures curatives ou mesures d'interventions directes sur le colmatage. Elles consistent à réaliser des entretiens directs sur la membrane pendant le fonctionnement du procédé. Elles regroupent les techniques de lavage et les systèmes de rétro-lavage. Alors que d'habitude le lavage in situ des membranes s'effectue à l'air ou à l'eau, le rétro-lavage est un lavage à contre sens de la filtration réalisé avec du liquide du perméat ou avec une solution de stockage exempte de matières colmatantes.

Le lavage consiste à entretenir un écoulement tangentiel permanent ou intermittent le long des membranes. Cet écoulement est favorisé soit par un dispositif de recirculation du liquide, soit par une insufflation de gaz (habituellement de l'air) dans le système et naturellement à proximité des membranes.

L'écoulement tangentiel a pour objectif de décrocher les particules qui se fixent sur les parois des modules. Dans la pratique, il existe d'autres techniques d'entretien qui consistent à installer des promoteurs de turbulence dans le réacteur ou bien des systèmes de vibration des membranes.

4.5.3 Les méthodes de maintenance ex situ

Dans les pratiques actuelles, il existe deux types d'opérations de maintenance ex situ des membranes : le nettoyage mécanique à l'eau et le lavage chimique. Dans le premier cas, la membrane une fois extraite du réacteur, est nettoyée manuellement au moyen d'un jet d'eau pulsé qui la débarrasse des matières retenues à la surface. Tandis que dans le cas du nettoyage chimique, la membrane est démontée et trempée dans une solution nettoyante. Il est techniquement possible de recirculer la solution nettoyante dans les modules membranaires pour une meilleure efficacité du lavage. Cette solution est préparée à base de composés chimiques tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃), etc. Ainsi, le traitement à l'acide permet de dissoudre les sels, alors que le traitement basique est destiné à lutter contre les dépôts organiques.

Dans le fonctionnement régulier d'un procédé membranaire, la complémentarité entre les mesures en amont, les mesures in situ et ex situ est très avantageuse. La maintenance du support membranaire est indispensable. Elle permet de réduire considérablement la formation de croûtes à la surface de la membrane et par conséquent, lui assure une relativement longue durée de vie. Celle-ci peut varier globalement de 3 à 5 ans selon les marques de fabrication d'une part, et selon les conditions d'usage et d'entretien d'autre part.

Nomenclature des symboles

C_r	concentration de matières colmatantes (kg.m^{-3})
d_p	diamètre moyen des particules (m)
J	flux du liquide ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
J_0	flux de filtration à l'instant initial ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
L_p	perméabilité membranaire ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
n	compressibilité du dépôt (-)
R	résistance hydraulique de l'empilement (m^{-1}).
R_c	résistance de colmatage (m^{-1});
R_m	résistance membranaire de filtration (m^{-1}).
t	temps de filtration (dans Eq.II.4) (h)
TMP	pression transmembranaire de filtration (Pa)
v	vitesse d'écoulement tangentiel (m.s^{-1})

Symboles grecs

γ	constante exponentielle de filtration (Eq.II.4) (h^{-1})
δ	épaisseur de la couche de transfert de matières (m)
δ_c	épaisseur d'empilement (m)
ΔP	différentielle de pression de filtration (Pa)
δ_v	épaisseur de la couche limite hydrodynamique (m)
ε	porosité du lit filtrant (-)
ε_m	porosité membranaire (-)
μ	viscosité dynamique du fluide (Pa.s)

Références bibliographiques

Artiga P., Ficara E., Malpei F., Garrido J.M., Méndez R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179, 161 – 169.

Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L. (1994). The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *J. Membrane Sci.*, 96, 1 – 58, In : Dauphin G. René F, Aimar P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Techniques et Documentation, Paris, France.

Bouhabila E.H., Aïm R.B., Buisson H. (2001). Fouling characterisation in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.*, 22/23, 123-132.

Chang I.S., Bag S.O., Lee C.H. (2001). Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. *Process Biochem.*, 36, 855-860.

Choi J.G., Bae T.H., Kim J.H., Tak T.M., Randall A.A. (2002). The behaviour of membrane fouling initiation on the crossflow membrane bioreactor system. *J. Membrane Sci.*, 203, 103 – 113.

Côté P., Buisson H., Pound C., Arakaki G. (1997). Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination*, 113, 189 – 196.

Dauphin G., René F., Aimar P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Techniques et Documentation, Paris, France.

Davis R.H. (1992). Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes. *Sep. Purif. Meth.*, 21, 75 – 126, In : Dauphin G. René F, Aimar P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Techniques et Documentation, Paris, France.

Defrance L., Jaffrin M.Y. (1999). Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration. *J. Membrane Sci.*, 157, 73 – 84.

Dullien F. (1992). Fluid Transport and Pore Structure. *Porous Media*, San Diego : Academic Press.

Ghyoot W., Vandaele S., Verstraete W. (1999). Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane-assisted bioreactor. *WaterRes.* 33 (1), 23-32.

Grace H.P. (1956). Structure and performance of filter media. II Performance of filter media in liquid service. *AIChE J.*, Sept, 316 – 336, In : Dauphin G. René F, Aimar P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Techniques et Documentation, Paris, France.

- 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 Biochem.*, 40, 2393 – 2400.
- Holler S., Trösch W. (2001). Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. *J. Biotechnol.*, 92, 95 – 101.
- Huisman H.I., Elzo D., Middelink E., Trägårdh C. A. (1998). Properties of the cake layer formed during crossflow microfiltration. *Colloids Surf. A*, 138, 265-281.
- Innocenti L., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F. (2002). Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor: influence on nutrient and metals removal. *Desalination*, 146, 467 – 474.
- Judd S., Till S.W. (2000). Bacterial rejection in crossflow microfiltration of sewage. *Desalination*, 127, 251 – 260.
- Jupsin H., Vassel J.-L. (2005). Mathematical model of a membrane bioreactor to optimize leachate treatment. *Proc. 10th Int. Waste Manage. Landfill Symp.*, S.Margherita di Pula, Sardinia, Cagliari, Italy.
- Kouakou E., Pirard R., Marchot P., Crine M. (2006a). Etude du colmatage dans un bioréacteur membranaire avec recirculation externe utilisé en nitrification partielle. *Recents Prog. Genie Procedes*, N°93, ISBN 2-910239-67-5, Éd. SFGP, Paris, France.
- Masse A., Sperandio M., Cabassud C. (2005). Influence des conditions opératoires sur le colmatage et les caractéristiques des boues d'un bioréacteur à membranes. *Recents Prog. Genie Procedes*, N°92, Éd. SFGP, Paris, France.
- Parameshwaran K., Fane A. G., Cho B. D., Kim K. J. (2001). Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent. *Water Res.*, 35 (18), 4349-4358.
- Pollice A., Laera G., Blonda M. (2004). Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Water Res.*, 38, 1799 – 1808.
- Shin H.S., Kang S.T. (2003). Characteristics and fates of soluble microbial products in ceramic membrane bioreactor at various sludge retention times. *Water Res.*, 37, 121 – 127.
- Smith S., Judd S., Stephenson T., Jefferson B. (2003). Membrane bioreactors-hybrid activated sludge or a new process ?, *Membrane Technol.*, December, 5-8.
- Stephenson T., Judd S.J., Brindle K. (2000). Membrane bioreactor for wastewater treatment. *IWA Publishing*.
- Tardieu E., Grasmick A., Gaugey V., Manem J. (1998). Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment. *J. Membrane Sci.*, 147, 1-12.

Tardieu E., Grasmick A., Gaugey V., Manem J. (1999). Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated MBR for wastewater treatment. *J. Membrane Sci.*, 156, 131-140.

van der Roest H.F., Lawrence D. P., van Bentem A.G.N. (2002). Membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *IWA Publishing*.

Chapitre III

Matériels et Méthodes de mesures

Chapitre III

Matériels et Méthodes de mesures

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'équipement utilisé, notamment le bioréacteur à membrane. La seconde partie est dédiée à la description des méthodes de mesures avec quelques généralités concernant les stratégies de caractérisation physique de la membrane, de l'étude hydrodynamique et de l'aération dans le réacteur. Enfin, nous terminerons par l'inventaire et la description de quelques mesures effectuées pour le suivi biologique du bioréacteur. De plus amples détails sur la méthodologie des mesures et particulièrement sur les conditions opératoires seront rappelées et précisées dans les prochains chapitres consacrés à l'exposition des résultats.

1 Le protocole expérimental : le bioréacteur à membrane

1.1 La configuration géométrique du bioréacteur

Le dispositif expérimental utilisé pour l'ensemble des travaux réalisés consiste en un bioréacteur à membrane (BAM) d'un volume utile de 60 litres (hauteur utile $H = 1.5$ m; largeur = 0.5 m ; épaisseur ~ 0.08 m), dans lequel est immergée une membrane de filtration en polyéthylène (Sterapore-L, Mitsubishi; surface de filtration $S = 1.5$ m²). La photographie de la figure III.1 et le schéma simplifié (cf. figure III.2) illustrent respectivement l'ensemble de l'équipement du protocole ainsi que la géométrie de l'unité pilote que nous décrirons de façon détaillée dans ce chapitre.

Le bioréacteur, de forme parallélépipédique, est construit en plexiglas. Une plaque verticale à hauteur variable sépare le volume en deux compartiments égaux : le compartiment ascendant ou « riser » et le compartiment descendant appelé « downcomer ». Un orifice d'environ 64 cm² est percé dans la partie supérieure de la plaque de cloisonnement afin de permettre la recirculation du liquide entre les deux compartiments. Le fonctionnement du réacteur est inspiré des configurations « air-lifts ». De l'air injecté à la base du compartiment ascendant permet d'assurer à la fois l'aération et le nettoyage tangentiel de la membrane alors qu'un système intermittent de rétrolavage renvoie le perméat (à contre-courant du sens de la filtration) pour décolmater les micropores obstrués durant la phase de filtration. Durant cette phase de la filtration, la pression transmembranaire est relevée sur un tube en «U» raccordé en amont de la membrane. Le système d'agitation et de mélange est constitué de deux distributeurs tubulaires en PVC, installés horizontalement à la base du réacteur (dans le compartiment ascendant) et respectivement destinés à l'injection du gaz (l'air) et à la recirculation du liquide. Chacun des distributeurs est perforé de 46 orifices d'injection de section circulaire unitaire égale à 1 mm de diamètre.

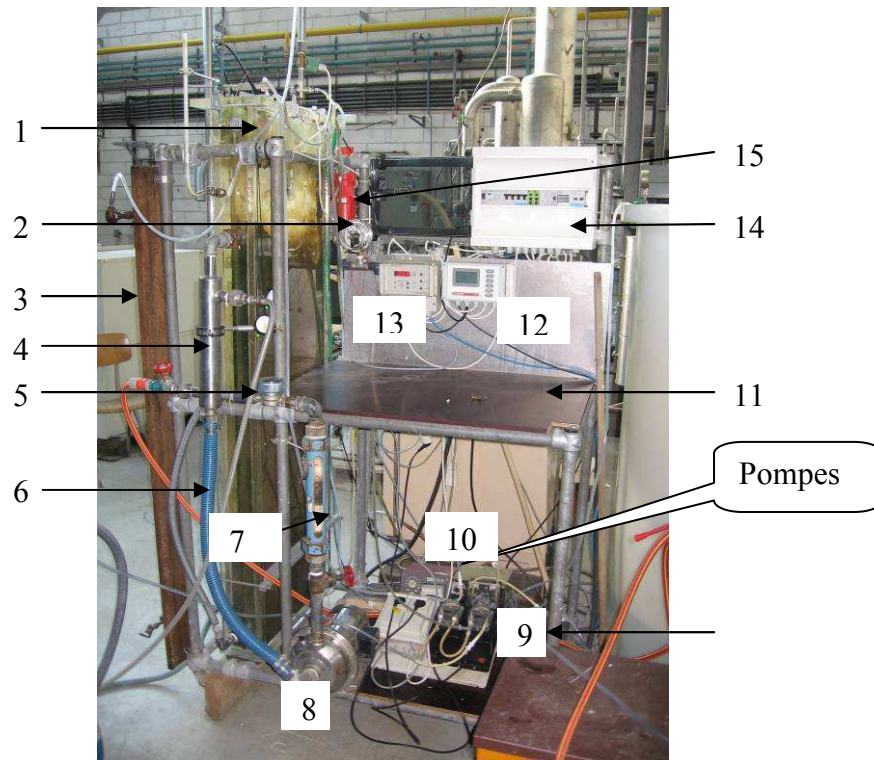


Figure III.1 : Installation pilote du bioréacteur à membrane et les composantes périphériques

1 : bioréacteur, 2 : pressostat, 3 : dispositif de mesure de la pression : tube en « U », 4 : système de refroidissement, 5 : débitmètre à eau, 6 : tuyau de recirculation externe, 7 : rotamètre à eau, 8 : pompe de recirculation externe, 9 : pompe d'injection de soude, 10 : pompes (filtration et alimentation), 11 : plan de travail, 12 et 13 : écrans d'affichages pH et oxygène dissous, 14 : coffret électrique, 15 : déshuileur.

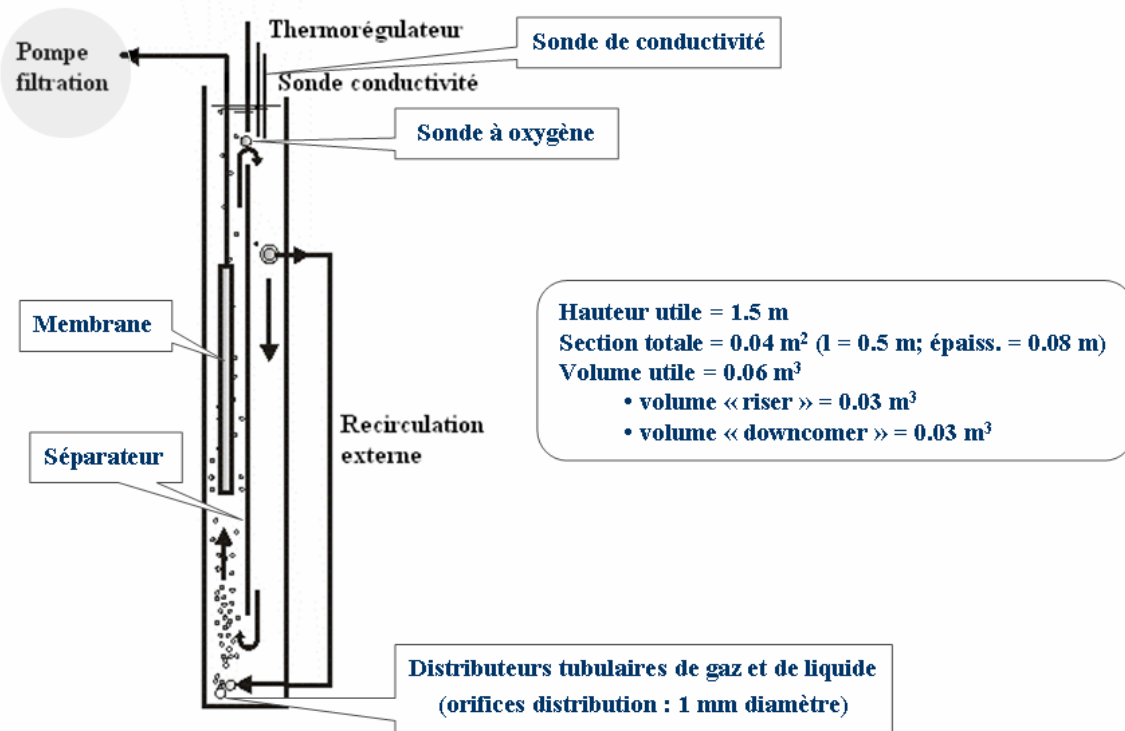
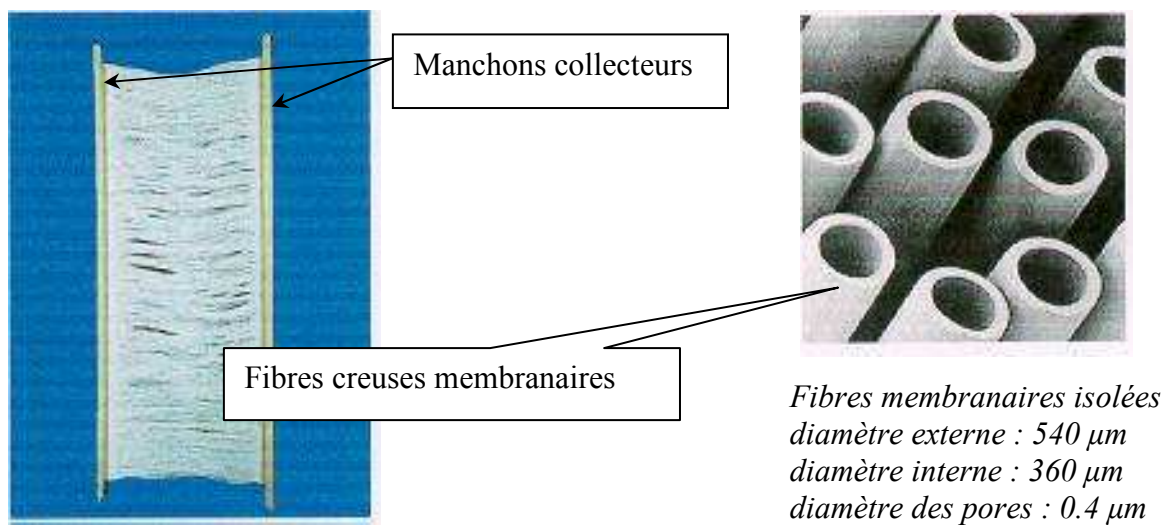


Figure III.2 : Vue de profil du schéma simplifié du BAM et principales dimensions

1.2 Le module membranaire

Durant ce travail, une membrane immergée à fibres creuses a été utilisée. Les principales caractéristiques géométriques sont présentées par les photographies des figures III.3 et III.4. Le module membranaire est constitué d'un assemblage d'environ 3528 fibres creuses rangées horizontalement et regroupées par huitaines. L'assemblage des fibres forme ainsi un plan géométrique vertical d'environ 1.2 m de hauteur sur 0.3 m de large offrant une surface totale de filtration de l'ordre de 1.5 m². Les extrémités de chacune des fibres sont maintenues dans deux manchons collecteurs en caoutchouc disposés de manière verticale. Une rigole aménagée à l'intérieur des manchons permet à la fois de collecter et de répartir le flux de liquide qui traverse les fibres selon le sens de la pression de filtration (aspiration ou refoulement).



Membrane Mitsubishi Sterapore L
surface de filtration $S : 1.5 \text{ m}^2$

Figure III.3 : Principales caractéristiques géométriques du module membranaire et des fibres membranaires isolées

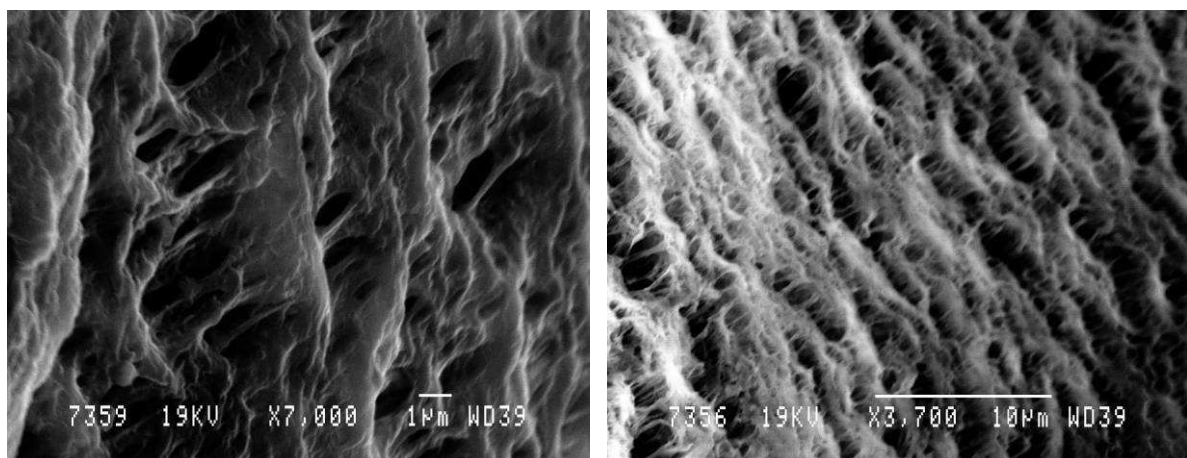


Figure III.4 : Vue au microscope électronique à balayage (MEB), respectivement de la texture externe et interne de la paroi membranaire filtrante

1.3 Les équipements périphériques de l'installation

Le BAM est une unité à fonctionnement automatisé dont l'ensemble des câblages, des commandes et des affichages est relié à un coffret électronique qui sert d'interface entre l'opérateur et l'appareillage. En fonction du contrôle désiré, des consignes peuvent être imposées aux variables. Ces consignes sont exécutées par des pompes qui reçoivent les commandes. D'un point de vue général, on peut regrouper les différentes composantes de l'installation en quatre sous-unités :

1.3.1 La sous-unité des pompes

Le bioréacteur est équipé de cinq pompes commandées numérotées de P1 à P5 (figures III.1 et III.5) :

- La pompe P1 (Lowara, 20-80 l.mn⁻¹) de type aspirante-refoulante, aspire le liquide du compartiment descendant et le réinjecte à la base du compartiment ascendant grâce au distributeur tubulaire de liquide.
- Les pompes P2 (Watson Marlow 513 S, 0-2.2 l.mn⁻¹) et P3 (Watson Marlow 502 S100, 0-2.2 l.mn⁻¹) sont des pompes péristaltiques permettant d'alimenter le réacteur respectivement en solution ammoniacale et en eau. Un rapport de $\frac{3}{4}$ a été adopté en permanence entre le débit volumique de la solution ammoniacale et un débit d'eau de robinet utile pour la dilution. Cette précaution a été prise afin de travailler à la même concentration de charge azotée à l'entrée du réacteur.
- La pompe P4 (JESCO S-25243, type Easy-Peri 6.6) permet d'injecter de la soude (NaOH) dans le milieu lorsque la consigne imposée au pH est franchie.
- La pompe P5 (Watson Marlow-502 S100, 0-2.2 l.mn⁻¹) est de type péristaltique. Selon le sens de la pression et la phase du cycle de filtration (filtration ou rétrolavage), elle exécute une commande de filtration, ou un refoulement du perméat dans les fibres lors des phases de décolmatage. Suite à des défaillances techniques, cette dernière a été remplacée par deux pompes péristaltiques (JESCO S-25243, type Easy-Peri 6.6) montées en parallèles : P5 et P6, exécutant l'une la filtration, et l'autre le rétrolavage.

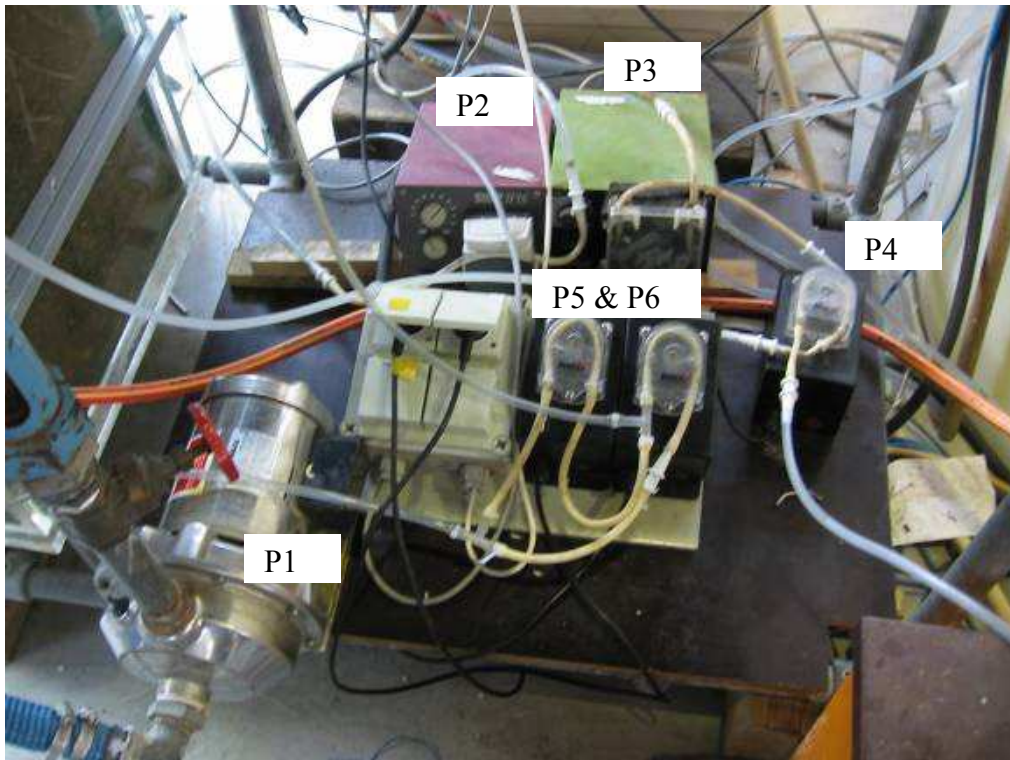


Figure III.5 : La sous-unité des pompes installées sur le pilote

P1 : pompe de recirculation externe, P2 et P3 : pompes d'alimentation en azote ammoniacal et en eau, P4 : pompe d'injection de NaOH, P5 et P6 : pompes de filtration et de refoulement

1.3.2 La sous-unité des cuves de stockage

L'installation pilote est composée d'une cuve principale de 60 l contenant le milieu biologique et la membrane immergée. De l'eau de ville et une solution synthétique ammoniacale stockées respectivement dans des réservoirs de 200 et 1000 l, alimentent le bioréacteur lors de la commande automatisée.

1.3.3 La sous-unité de régulation

Plusieurs variables de conduite de l'installation sont régulées par divers matériels montés sur l'installation. On distingue :

- Une sonde de pH (Mettler Toledo, HA 405-DXK-S8/225) plongée dans le réacteur permet de réguler le pH du milieu. Elle est étalonnée au moyen de solutions standardisées.
- Une sonde à oxygène immergée de type potentiométrique (Oxypol, SON-10-17) est localisée dans un espace délimité dans la cloison de séparation, entre les compartiments ascendant et descendant. Elle permet de suivre la concentration en oxygène dissous dans le milieu. L'oxygène fourni au système provient du réseau d'air comprimé du bâtiment. Cet air est préalablement et successivement déshuilé (Domnick Hunter, WS-15 oil-X, 0 – 1.6 MPa) et détendu (Parker, 0 – 1 MPa) à l'entrée du système.

- Un thermostat électronique (Tronic-L 20300, Hagen, 300W) permet de maintenir la température à une valeur stable dans l'enceinte du bioréacteur. Toutefois, un dispositif de refroidissement est installé sur la boucle externe de recirculation du liquide.

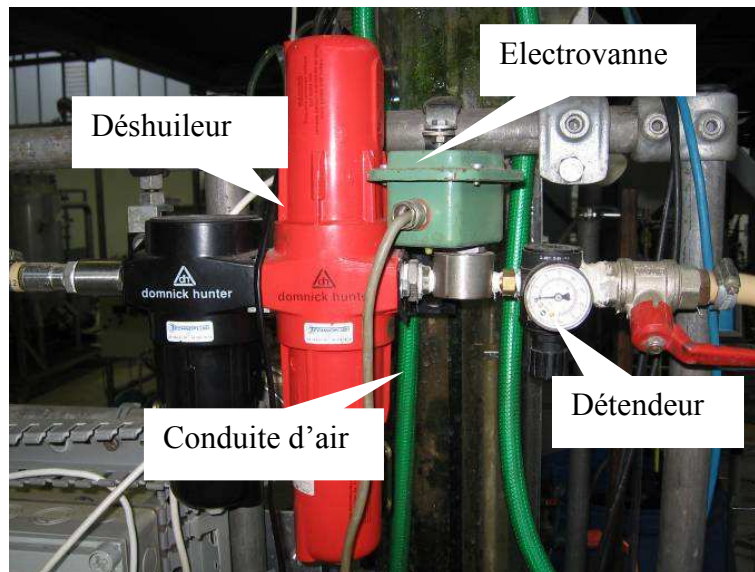


Figure III.6 : Bloc de déshuilage de l'air et système de détente

1.3.4 La sous-unité d'affichage et de l'acquisition des données

Elle regroupe un certain nombre d'instruments calibrés, permettant d'obtenir des valeurs des grandeurs mesurées, soit à partir d'une lecture de dénivellation, soit à partir d'une lecture de données par affichage direct. On distingue :

- Un détecteur de niveau (Legrand 040 56; 230 V; 50 Hz) qui commande le remplissage automatique du réacteur lorsque la hauteur fixée d'un niveau bas est atteinte ;
- Un rotamètre à gaz (Brooks Instruments, R6-15B) et un rotamètre à eau (Krohne, 164010) permettent de mesurer respectivement le débit d'air injecté dans le système et celui du liquide forcé à la recirculation ;
- Un pressostat (AISI 316 L, 0 - 1 MPa) couplé à un tube en « U » gradué, sont tous les deux raccordés en amont du module membranaire. Ils permettent de mesurer et de suivre l'évolution de la pression transmembranaire de filtration et la pression de rétrolavage.
- Un ordinateur connecté à l'installation permet d'enregistrer des données en ligne selon les types d'essais réalisés. L'enregistrement est effectué grâce à un programme d'acquisition de données écrit sous Labview[®] (version 5.0) et connecté à des modules électroniques (FieldPoint FP-TB-10, FP-AI-C420, 4-20 mA, National Instruments);
- Les valeurs de pH et de la concentration en oxygène dissous dans le réacteur ont été suivies respectivement au moyen de deux écrans d'affichage : Consort R305 et Aquasys (cf. figure III.7).



Figure III.7 : Afficheurs d'oxygène dissous et du pH

En outre, l'installation est équipée d'un système de sécurité électrique. Il peut être actionné en cas de problème comme par exemple la surchauffe anormale d'une pompe commandée.

2 Les méthodes de mesures de caractérisation

2.1 Mesure de l'oxygène dissous et caractérisation de la sonde à oxygène

Les concentrations en oxygène dissous ont été suivies en continu grâce à la sonde potentiométrique immergée (Oxypol, SON-10-17). La constante caractéristique de cette dernière également appelée temps de réponse τ_L a été déterminée sur une série de sept courbes d'essais à échelons négatifs dont un exemple est montré sur le graphique de la figure III.8. Ces essais ont été réalisés en transférant immédiatement la sonde d'un milieu saturé en oxygène vers un milieu désoxygéné obtenu par la dissolution de sulfite de sodium (Na_2SO_3) en présence d'ions cobalt (Co^{2+}). Le tableau III.1 résume les valeurs estimées de τ_L dont la moyenne pondérée (de l'ordre 50 s) est en accord avec la littérature (Michael, 1978; van't Riet and Tramper, 1991).

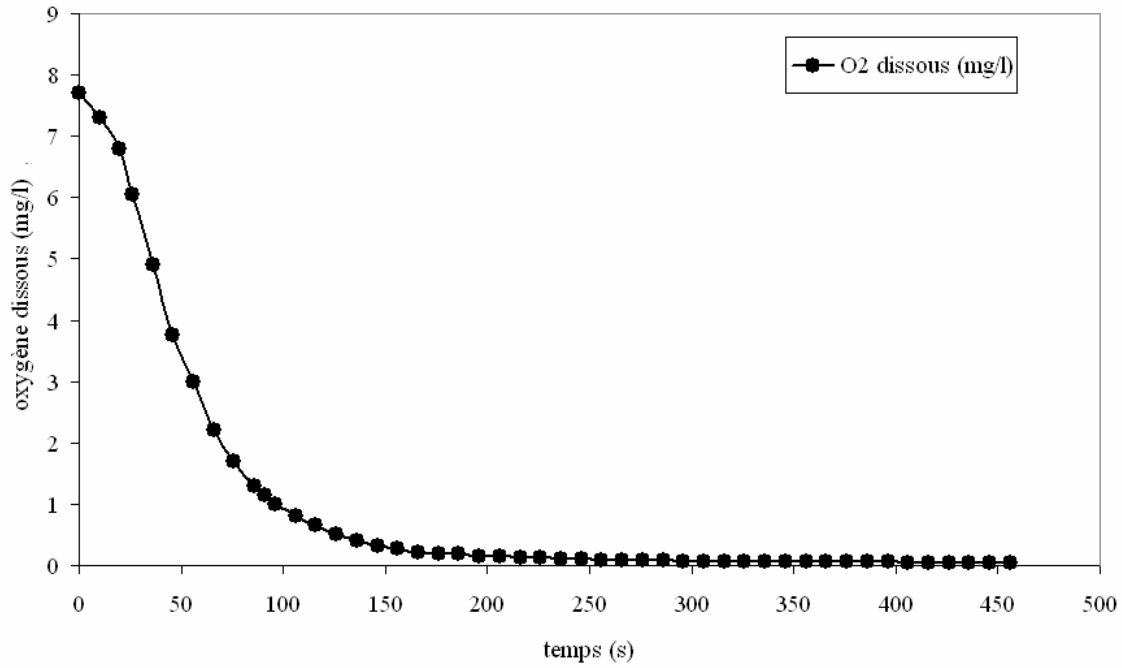


Figure III.8 : Réponse au cours du temps de la sonde à oxygène (Oxypol SON-10-17) immergée dans une solution désoxygénée (Na_2SO_3 et Co^{2+})

Tableau III.1 : Récapitulatif des valeurs estimées de la constante de sonde τ_L

Essai N°	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
τ_L (s)	48	49	50	50	51	52	51	50

En effet, les valeurs reportées ci-dessus (tableau III.1) ont été obtenues à partir de l'équation de transfert de matière à travers la membrane de la sonde à oxygène (voir Eq.III.1) :

$$\ln\left(\frac{C_1}{C^*}\right) = -R_s t \Leftrightarrow \ln\left(\frac{C_1}{C^*}\right) = -\frac{t}{\tau_L} \quad (\text{III.1})$$

\ln désigne le logarithme népérien; C_1 , la concentration en oxygène dissous (mg.l^{-1}); C^* , la concentration de saturation en oxygène dissous (mg.l^{-1}); R_s , la résistance intrinsèque liée au transfert de matière à travers la membrane de la sonde (s^{-1}); t , le temps de mesure (s); τ_L , la constante de réponse de la sonde (s).

2.2 Caractérisation physique du module membranaire

Le module membranaire a été caractérisé par la mesure des principales propriétés texturales suivantes : la perméabilité membranaire L_p , la résistance membranaire R_m et la porosité membranaire ϵ_m . Alors que la perméabilité et la résistance ont été déterminées expérimentalement par essais de filtration, la porosité a quant à elle été déterminée par trois

méthodes de mesures différentes : le mouillage du matériau suivi de pesée, la technique de la pycnométrie à l'hélium et la méthode de la porosimétrie au mercure.

2.2.1 Détermination expérimentale de la perméabilité et de la résistance membranaire

Lors des essais qui ont conduit à l'estimation de ces propriétés physiques de la membrane, nous avons fait l'hypothèse que l'eau de ville utilisée pour la filtration est totalement exempte de matières colmatantes.

En effet, au démarrage de l'installation, nous avons immergé la membrane dans 60 l d'eau de robinet contenue dans le bioréacteur et maintenue à 30°C. Après avoir fait fonctionner le dispositif pendant plus ou moins 1 h, nous avons supposé que tous les micropores ont été irrigués, et par conséquent, actifs à la filtration.

Des flux de filtration croissants ont été imposés au procédé et la pression transmembranaire TMP a été simultanément relevée sur le pressostat et sur la colonne du tube en « U ». Les valeurs mesurées sont représentées sur le graphique de la figure III.9. Connaissant les propriétés physico-chimiques de l'eau (notamment la viscosité à la température du bain de l'essai), l'application de la loi généralisée de Darcy en milieu filtrant (Eq.III.2 - III.4) permet de déterminer la perméabilité membranaire (Dullien, 1992; Kouakou et al., 2006a). Quant à la résistance membranaire R_m , elle se déduit tout simplement de la relation de l'équation (Eq.III.2) et équivaut à l'inverse de la perméabilité. Son expression est représentée par l'équation (Eq.III.4).

$$L_p = \frac{1}{\eta R_t} = \left(\frac{1}{\eta (R_m + R_c)} \right) = \frac{Q_f}{S \cdot \text{TMP}} \quad (\text{III.2})$$

$$J = \frac{Q_f}{S} \quad (\text{III.3})$$

$$R_m = \frac{1}{\eta L_p} \quad (\text{III.4})$$

L_p désigne la perméabilité ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); η , la viscosité dynamique du perméat ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); R_t , R_m et R_c , respectivement les résistances totale, intrinsèque (membranaire) et due au colmatage (m^{-1}). J représente le flux de filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); S , la surface de filtration (m^2); TMP , la pression transmembranaire (Pa) et Q_f , le débit de filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

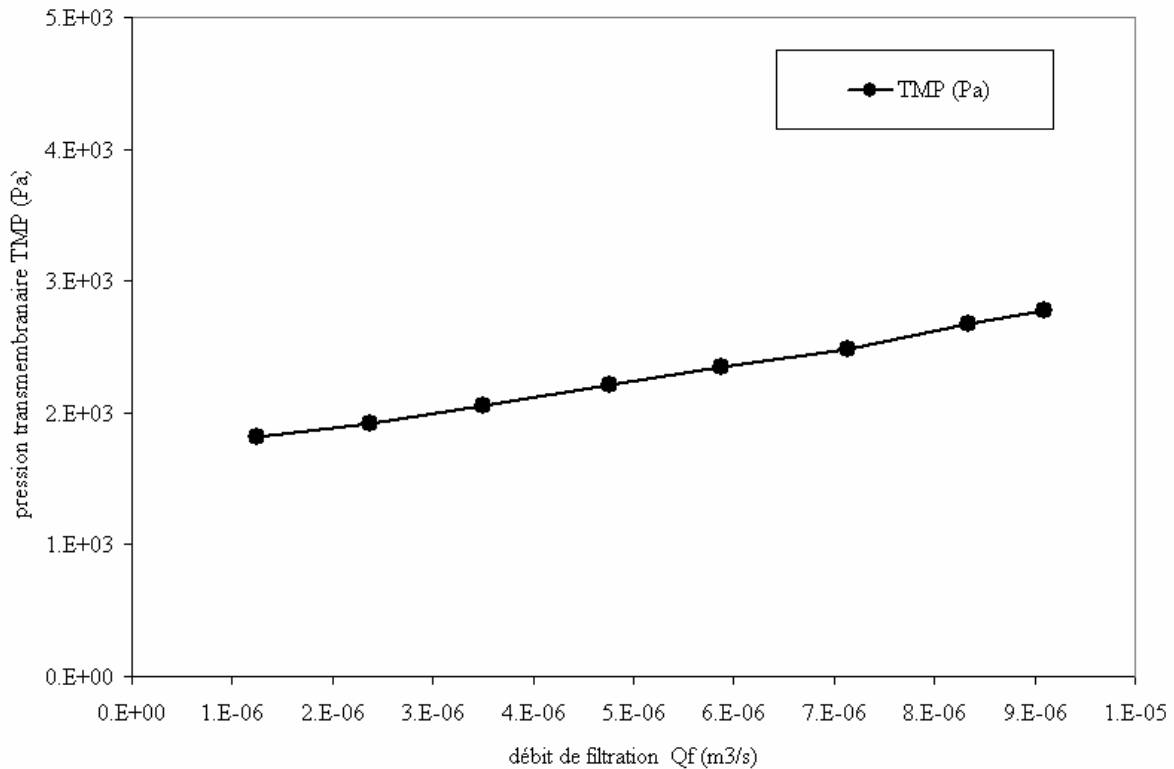


Figure III.9 : Profil de la pression transmembranaire avec le débit de filtration

2.2.2 Méthodes d'estimation de la porosité membranaire

Trois méthodes ont été utilisées pour la détermination de la porosité membranaire. La diversité de ces techniques se justifie essentiellement par la difficulté d'estimer fiablement le paramètre recherché. Pour chacune d'elles, l'approche méthodologique est décrite ci-après.

▪ La méthode du pesage du matériau

C'est une méthode basée fondamentalement sur la différence de masse entre la membrane à l'état humide et la membrane à l'état sec.

Après avoir pesé le module membranaire à l'état sec (dans les conditions ambiantes du laboratoire), celui-ci a été immergé dans une cuve de 200 l entièrement remplie d'eau de robinet. Au bout de 24 h d'immersion, il a été retiré de la cuve et soigneusement nettoyé à l'aide d'un chiffon mou (polystyrène) avant d'être pesé à nouveau. La différence de masse entre les deux pesées est supposée correspondre à la masse d'eau retenue dans l'ensemble des pores de la membrane. Cette masse, traduite en volume connaissant la masse volumique de l'eau, donne accès à la fraction de vide présente au sein du matériau membranaire.

▪ La pycnométrie à l'hélium

La pycnométrie est une technique de mesure du volume et de la densité des matériaux. Le principe est basé sur le déplacement des fluides gazeux et, par conséquent, repose sur la loi des gaz parfaits. Dans cette étude, le choix du fluide (l'hélium, He) se justifie par le fait que ce dernier est capable de pénétrer dans les plus petits pores ouverts du matériau analysé. L'appareillage utilisé est le pycnomètre à l'hélium (Micromeritics, modèle Accupyc 1330). Il

est constitué principalement de deux chambres (voir figure III.10) : la cellule réservée à l'échantillon à analyser de volume ($V_C = 12.0842 \text{ cm}^3$), et la cellule d'expansion du gaz appelée cellule additionnelle de volume ($V_A = 8.6408 \text{ cm}^3$).

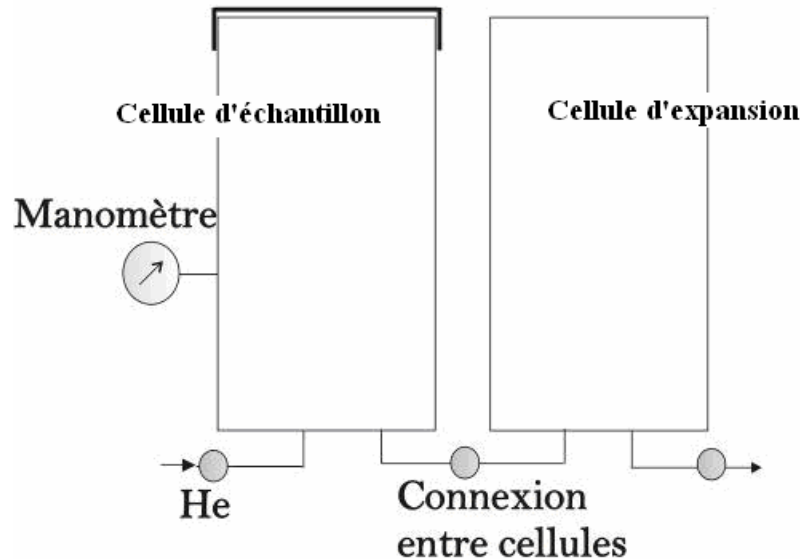


Figure III.10 : Schéma simplifié du pycnomètre (Micromeritics, modèle Accupyc 1330)

Le matériau étudié est préalablement pesé puis placé dans la cellule échantillon. Lors de la mise en marche de l'appareil, la chambre contenant l'échantillon est purgée jusqu'à un état d'équilibre dans les conditions ambiantes (température T_A et de pression P_A). Lorsque ces conditions sont bien établies, une pression supplémentaire connue ($P_2 > P_A$) est envoyée dans le système via la cellule échantillon et conduit à la connexion avec la chambre d'expansion. Cette connexion engendre une chute de la pression dans la cellule échantillon jusqu'à une valeur (P_3) à partir de laquelle la cellule d'expansion se met à la pression ambiante (P_A). Une fois que cet équilibre est atteint, le volume du matériau analysé peut être estimé par l'application de la loi des gaz des parfaits. La démarche du calcul est intégrée dans l'appareillage de mesure et les résultats sont directement affichés.

- *La porosimétrie au mercure*

Tout comme la pycnométrie à l'hélium, la porosimétrie au mercure est une méthode intrusive qui consiste à faire pénétrer du mercure dans un matériau afin d'en déduire l'ensemble des vides qu'il comporte. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour ce travail est présenté à la figure III.11. Le matériau étudié (une portion de fibre membranaire) a été pesé et placé dans une cellule de très haute résistance mécanique dans lequel un vide poussé a été effectué pour éliminer les espèces adsorbées. La cellule a ensuite été remplie de mercure pur dont la hauteur initiale a été relevée. On applique progressivement une série de paliers de pression au système et on mesure la dénivellation de la colonne de mercure. D'après Washburn (1921), le volume déterminé à partir de la dénivellation de la colonne de mercure, correspond à celui qui pénètre progressivement dans le réseau poreux de la membrane. Dans l'hypothèse que les pores envahis sont cylindriques, la loi de Laplace (Daufin et al., 1998) permet de relier la pression appliquée (P) et le rayon géométrique des

pores (r_p). L'application de l'expression analytique de cette loi (voir équation Eq.III.5) permet d'estimer la porosité moyenne de la fibre membranaire étudiée.

$$r_p = -\frac{2 \gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{III.5})$$

r_p représente le rayon des pores; P , la pression appliquée; γ , la tension superficielle du mercure; θ , l'angle de contact entre le ménisque de mercure et le matériau.

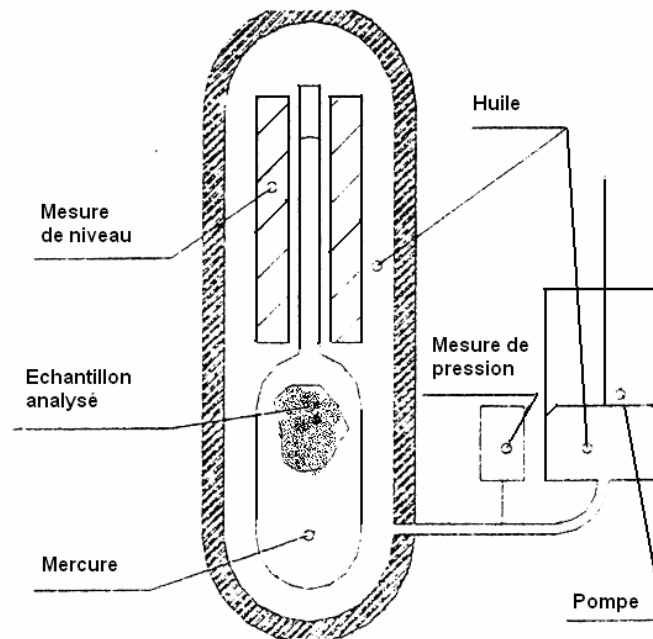


Figure III.11 : Dispositif expérimental du porosimètre au mercure

2.3 Hydrodynamique du bioréacteur à membrane

L'étude de l'hydrodynamique du bioréacteur à membrane a été abordée par la détermination des paramètres caractéristiques du mélange, le coefficient de transfert de matière et la rétention gazeuse. Bien que ces trois grandeurs physiques aient été étudiées en eau claire, certaines estimations ont été réalisées par la suite sur le milieu biologique en présence de microorganismes nitrifiants. Les deux familles de résultats ont été comparées afin d'investiguer l'influence du milieu biologique.

2.3.1 Essais de traçage et mélange : mesures de conductivité

Le mélange dans le bioréacteur a été étudié expérimentalement par la technique du traçage conductimétrique. Une sonde de conductivité (préalablement étalonnée) a été immergée dans le compartiment descendant du réacteur. Les essais ont été réalisés à la fois en milieu homogène liquide, et en milieu biphasique air-eau. Dans les deux cas, les débits respectifs de recirculation du liquide (Q_l) et d'air injecté (Q_g) ont été fixés et la température du

milieu a été maintenue constante à 30°C. Pour chaque essai, une quantité de 60 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl, 350 g.l⁻¹) a été injectée par le mode d'impulsion de Dirac en un point fixe du réacteur.

Ainsi, la détection de la concentration en traceur au niveau de la sonde de conductimétrie permet de déterminer la courbe de distribution des temps de circulation qui caractérise le mélange dans le réacteur.

Afin de réduire le bruit de fond inhérent à l'acquisition des signaux expérimentaux, les données ont été lissées grâce à un filtre passe-bas utilisant la fonction type I de Chebyshev (CHEBY1) contenue dans les outils mathématiques de Matlab (version 6.5.0). Ainsi, les temps caractéristiques du mélange (temps de mélange et temps de circulation) ont été estimés sur les réponses lissées des signaux de traçage obtenus. Dans la suite de ce travail, ces deux temps seront respectivement notés t_{mix} et t_c . Par définition, t_{mix} est le temps nécessaire pour atteindre 95% (dans le présent travail) d'un mélange parfait dans le réacteur tandis que le temps de circulation t_c représente l'écart moyen entre deux pics successifs de la courbe de traçage.

2.3.2 Mesures du coefficient de transfert de matière $k_L a$

Le coefficient de transfert de matière gaz-liquide, désigné par le terme $k_L a$, a été estimé sur plusieurs séries de couples de données de vitesses superficielles de gaz (U_g) et de liquide recirculé (U_l). Les mesures ont été effectuées en eau claire puis répétées à l'identique en présence de sels minéraux favorables à la croissance des microorganismes nitrifiants. La composition de ce milieu nutritif est présentée par le tableau III.2 ci-après.

Par ailleurs, le coefficient de transfert $k_L a$ a été déterminé en suivant la méthode standard de mesure du transfert de l'oxygène en eau claire publiée par la Société Américaine de Génie Civil (ASCE, 1992). Cette méthode, également appelée « Non steady clean water test » est basée sur la désoxygénation du milieu en présence de sulfite de sodium (Na_2SO_3) et d'ions cobalt (Co^{2+}). Lorsque la concentration en oxygène dissous est suffisamment proche de zéro, de l'air est immédiatement envoyé dans le réacteur jusqu'à atteindre le niveau de saturation. La température dans le réacteur a été ajustée à $30 \pm 1^\circ C$ correspondant à la température optimale de culture des souches nitrifiantes.

Durant la phase de ré-aération où la concentration de l'oxygène dissous augmente progressivement dans le réacteur (échelon positif), la dynamique de la sonde à oxygène utilisée est décrite par une équation différentielle du premier ordre (Ingham et al., 1994) :

$$C_m + \tau_L \frac{dC_m}{dt} = C_1 \Leftrightarrow \frac{dC_m}{dt} = \frac{C_1 - C_m}{\tau_L} \quad (III.6)$$

$$C_m = C_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_L}\right)} \quad (III.7)$$

C_m et C_1 désignent respectivement les concentrations en oxygène dissous au sein de la sonde et dans le liquide.

Nous avons adopté l'hypothèse d'une cuve parfaitement mélangée pendant la phase de réoxygénation. Dans ces conditions, l'évolution de C_1 au cours du temps suit une loi différentielle du premier ordre :

$$\frac{dC_1}{dt} = k_L a (C^* - C_1) \quad (III.8)$$

C^* désigne la concentration de saturation en oxygène dissous à l'interface gaz-liquide. La prise en compte de la constante de la sonde τ_L impose la combinaison des équations (Eq. III.6 et Eq.III.8). On obtient une équation différentielle du second ordre qui décrit la réponse délivrée par la sonde pendant la ré-aération du milieu.

$$\tau_L \frac{\partial^2 C_m}{\partial t^2} + \frac{\partial C_m}{\partial t} = k_L a \left(C^* - C_m - \tau_L \frac{\partial C_m}{\partial t} \right) \quad (III.9)$$

Nous avons intégré l'équation (Eq.III.9) par calcul symbolique en utilisant la fonction DSOLVE du logiciel Matlab (version 6.5.0). L'expression analytique obtenue est la suivante :

$$\frac{C_m}{C^*} = 1 + \left(\frac{e^{-k_L a t} - k_L a \tau_L e^{-\left(\frac{t}{\tau_L}\right)}}{k_L a \tau_L - 1} \right) \quad (III.10)$$

Finalement, les valeurs de $k_L a$ ont été estimées en ajustant la relation de l'équation (Eq.III.10) sur les courbes expérimentales décrivant l'évolution temporelle de la concentration en oxygène dissous au cours des expériences de ré-aération du milieu.

Tableau III.2 : Composition du milieu synthétique nutritif utilisé pendant les essais de $k_L a$

Sels minéraux	Quantité (g)	Concentration (g/l)
NH ₄ Cl	22.8	0.38
KH ₂ PO ₄	3.0	0.05
NaHCO ₃	1.98	0.03
MgSO ₄ ,7H ₂ O	2.4	0.04
CaCl ₂	0.6	0.01
FeSO ₄ ,7H ₂ O	0.2	0.003
Total.....	30.7.....	0.513
Sels réactants utilisés pour la désoxygénation du milieu (ou phase du "Gas out")		
Na ₂ SO ₃	13.0	0.21
CoSO ₄ ,7H ₂ O	1.35	0.02

2.3.3 Mesure de la rétention gazeuse ε_g

La rétention gazeuse ε_g est une mesure qui caractérise l'hydrodynamique d'un réacteur polyphasique gaz-liquide et plus particulièrement, la qualité du contact entre les deux

phases. En fonction de sa valeur numérique, l'écoulement gaz-liquide dans le réacteur peut être décrit par trois régimes : le régime de type homogène, le régime transitoire et le régime hétérogène. Dans ce travail, ε_g a été déterminée expérimentalement par la méthode d'expansion du volume de gaz injecté dans le système. Cette méthode consiste à injecter un débit constant de gaz (de l'air) et à mesurer la hauteur de dispersion dans le système. La différence entre les hauteurs du liquide dispersé et du liquide dégazé permet d'estimer la rétention gazeuse à partir de la relation (Eq.III.11) :

$$\varepsilon_g = \frac{(h_D - h)}{h_D} \quad (\text{III.11})$$

h est la hauteur du liquide au repos (dégazé); h_D , la hauteur de dispersion (liquide gazé).

ε_g correspond à la fraction de vide au sein du réacteur, c'est-à-dire le rapport entre le volume occupé par la phase gazeuse et le volume total du réacteur. L'estimation de ce paramètre par la méthode décrite ci-dessus renseigne sur la rétention de gaz globale sur l'ensemble des deux compartiments du bioréacteur. Cependant, l'observation visuelle du système dans son fonctionnement a permis de remarquer le confinement de la phase gazeuse dans le compartiment ascendant.

Ces mesures ont été effectuées tant en l'absence qu'en présence de microorganismes nitrifiants dans le réacteur. Les données ont été comparées afin d'étudier son interaction avec l'évolution du milieu biologique.

3 Le matériel biologique : la culture des microorganismes

3.1 Origine des souches

Les souches biologiques utilisées dans ce travail proviennent d'une sélection in situ c'est-à-dire d'une culture réalisée au sein même du bioréacteur, au départ d'un starter biologique. Ce starter biologique (BONFARTO biostart), — solution concentrée d'amalgame de bactéries — est commercialisé par la firme BACTA-PUR et a servi à inoculer le bioréacteur. Les souches ont été adaptées progressivement aux conditions de la nitrification autotrophe.

Le volume de l'échantillon inoculé dans les 60 litres d'eau de ville du bioréacteur est de 400 ml, soit environ un ratio de 0.7% v/v. Ce ratio, 70 fois supérieur à la prescription commerciale (0.01% v/v) a été choisi de manière délibérée afin d'accélérer le taux de peuplement des microorganismes cultivés.

3.2 Conditions de culture des souches

Quatre variables ont été choisies et contrôlées au cours de la période de croissance des microorganismes. Ce choix a été guidé par divers travaux (Hellinga et al., 1998; Pollice et al., 2002; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Ning, 2004; Pambrun et al., 2005; Mosquera-Corral et al., 2005). Nous y avons recherché des conditions favorables à la croissance des microorganismes nitrifiants, c'est-à-dire le choix de la température, du pH, de la

concentration en oxygène dissous (OD) et du temps de séjour hydraulique (HRT). Les valeurs adoptées sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Variables et valeurs régulées pendant la culture bactérienne

Paramètres	Température	pH	Oxygène dissous	HRT ⁽⁷⁾
Valeurs	30°C	8.2	7.6 mg.l ⁻¹	6 - 7 h

En plus de maintenir ces quatre variables aux valeurs présentées ci-dessus (tableau III.3), le bioréacteur a été alimenté par une solution synthétique ammoniacale, favorable à la croissance des microorganismes nitrifiants. Sa composition résulte d'une comparaison de plusieurs milieux de cultures proposés par Schmidt and Belser (1964), Hanaki et al. (1990) et Yoo et al. (1999). Le tableau III.4 donne les composés minéraux ainsi que la quantité correspondante dans un volume de 1000 l représentant la composition chimique globale du milieu de culture.

Tableau III.4 : Composition chimique du milieu nutritif influent

Sels minéraux	Quantité (g)	Concentration (g/l)
NH ₄ Cl	1250	1.25 ⁽⁸⁾
KH ₂ PO ₄	52.85	0.05
NaHCO ₃	33.07	0.03
MgSO ₄ .7H ₂ O	52.85	0.05
CaCl ₂	13.21	0.01
FeSO ₄ .7H ₂ O	3.20	0.003
Total.....	1405.18.....	1.402

En tenant compte du rapport de dilution à l'entrée du réacteur, la concentration moyenne de la charge ammoniacale a été de l'ordre de 0.2 g.l⁻¹ N-NH₄⁺ pour un débit d'alimentation journalier de l'ordre de 0.12 – 0.24 m³.j⁻¹. Selon le temps de séjour hydraulique adopté, la charge ammoniacale entrante a varié entre 0.4 et 0.8 kg N-NH₄⁺.m⁻³.j⁻¹, soit une moyenne d'environ 0.6 ± 0.2 kg N-NH₄⁺.m⁻³.j⁻¹.

3.3 Modes et méthodes de prélèvement des échantillons

Lorsque la mesure à effectuer l'exige, des échantillons sont prélevés manuellement via une vanne de purge installée à la base du réacteur. Tous les prélèvements sont effectués juste après une phase de bullage dans le réacteur, supposée homogénéiser le milieu de culture. Selon la nature de la mesure, et particulièrement pour le dosage des composés azotés, l'analyse des échantillons est intervenue immédiatement après l'échantillonnage.

⁽⁷⁾ HRT : Temps de séjour hydraulique

⁽⁸⁾ Exprimée en quantité d'azote, la charge ammoniacale entrante (1.25 g.l⁻¹) vaut ≈ 0.33 g.l⁻¹ N-NH₄⁺

3.4 Mesures de suivi biologique du réacteur

Le suivi biologique du bioréacteur a consisté à déterminer un certain nombre d'indicateurs capables de renseigner sur l'activité de la flore nitrifiante tout au long du fonctionnement du procédé. Ces indicateurs directs et/ou indirects concernent le profil de conversion de l'azote ammoniacal au fil du temps, la cinétique de conversion de l'azote ammoniacal, la cinétique de consommation de l'oxygène dissous, l'accumulation des nitrites, l'évolution des propriétés physico-chimiques du milieu biologique, etc. En outre, des mesures d'estimation de la biomasse dans le bioréacteur (la matière sèche MS) ont parfois été réalisées, avant ou après des essais de respirométrie sur le bioréacteur.

3.4.1 Le dosage des composés azotés (colorimétrie et HPLC)

Les composés azotés ont été dosés par deux méthodes différentes : la concentration en azote ammoniacal désigné par N-NH_4^+ , a été mesurée par spectrophotométrie (HACH - DR/2000, méthode Nessler, longueur d'onde 425 nm) alors que les oxydes d'azote (N-NO_2^- et N-NO_3^-) ont été dosées par chromatographie en phase liquide (HPLC Merck-Hitachi, Détecteur UV-VIS L-4200, pompe L-6000, colonne Ionpac AS14, débit 1.6 ml.mn^{-1} , température 25°C).

3.4.2 La croissance des agrégats et la mesure de la taille des particules biologiques

Au début du fonctionnement du procédé, c'est à dire à des âges de boues relativement précoces, l'évolution de la taille des agrégats biologiques a été suivie par de simples observations microscopiques. Les échantillons prélevés ont été observés au microscope binoculaire afin de suivre la croissance des amas biologiques formés dans le bioréacteur. Par la suite, c'est-à-dire à des âges de boues élevés correspondant à plusieurs mois de fonctionnement du procédé, la taille des agrégats a été mesurée au moyen d'un granulomètre laser (Coulter LS100). Les échantillons analysés ont été prélevés sur le liquide recirculé dans le réacteur d'une part, et d'autre part, sur le biofilm déposé à la surface externe des fibres membranaires.

D'après la démarche expérimentale de mesure, les paramètres de calibrage de l'appareil sont préalablement réglés. L'échantillon à analyser est ensuite disposé dans un support à vibration magnétique avant d'être introduit dans la chambre de mesure. Une fois que ces dispositions sont prises, un faisceau laser est émis depuis une source contenue dans la chambre. En traversant l'échantillon, le laser est dévié sous plusieurs angles par les agrégats biologiques de différentes tailles. Dans l'hypothèse que ces particules sont sphériques, différents capteurs disposés en aval de l'échantillon détectent les différents angles de déviations et permettent de déduire mathématiquement le diamètre des particules correspondantes. Le dispositif de mesure est relié à un PC qui permet d'afficher les résultats statistiques et graphiques de ces diamètres grâce au logiciel n°1.53 (du modèle optique Fraunhofer, Coulter LS100) livré par le fournisseur.

3.4.3 Estimation de la biomasse

La biomasse a été estimée par la méthode Degremont (1989) basée sur la mesure de la matière sèche (MS). L'échantillon de boue liquide prélevé est soit directement pesé et séché, soit filtré (0.45 μm), soit centrifugé à 4000 tours par minute pendant un quart d'heure. Dans le cas où le prélèvement est centrifugé ou filtré, le culot est séché dans une étuve à 105°C pendant 24 h. La masse séchée rapportée au volume de l'échantillon initial donne la valeur de la matière sèche également appelée résidu sec.

3.4.4 Estimation des constantes cinétiques : essais de respirométrie

Des essais de respirométrie ont été réalisés sur le milieu biologique afin d'accéder à certains paramètres cinétiques liés à la consommation de l'oxygène dissous et de l'azote ammoniacal. La méthodologie suivie est celle décrite par Spanjers et al. (1998). Pour y parvenir, nous avons fait fonctionner le procédé en mode « batch » c'est-à-dire en arrêtant momentanément la filtration et/ou le rétrolavage. Une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentration connue est injectée dans le bioréacteur. Le suivi au cours du temps des concentrations des composés azotés (N-NH_4^+ , N-NO_2^- et N-NO_3^-) permet d'établir une courbe de conversion de l'azote ammoniacal en fonction du temps et d'en déduire les paramètres cinétiques.

Par ailleurs, en adoptant la même démarche et en considérant l'évolution décroissante de la concentration en oxygène dissous suivie d'une phase de ré-aération du système, on parvient à rendre compte des paramètres cinétiques d'utilisation de l'oxygène dissous par la flore nitrifiante présente dans le système.

3.4.5 La rhéologie des boues

Les propriétés rhéologiques du milieu biologique ont été régulièrement suivies par la mesure de viscosité effectuée sur des échantillons liquides prélevés à différents âges des boues. L'appareillage utilisé est un rhéomètre rotatif (Bohlin CS), équipé d'un système à couple constant. Un capteur de mobilité angulaire détecte les mouvements du système de mesure rattaché à l'arbre de rotation. L'appareil est contrôlé par un boîtier électronique qui reçoit les commandes et envoie les données par l'intermédiaire d'une carte interface logée dans un ordinateur connecté au dispositif. Ce dernier permet l'acquisition des données et le calcul des paramètres tels que la tension de cisaillement, la vitesse de cisaillement et la viscosité dynamique du milieu. La cellule de mesure est maintenue à une température constante (avec 0.1°C de précision) grâce à un circuit d'eau. Parmi les différentes configurations de cellules disponibles sur l'appareillage de mesure, une seule a été utilisée durant ces travaux : la cellule DG 40/50 – « Double Gap » illustrée à la figure III.12 avec ses principales dimensions.

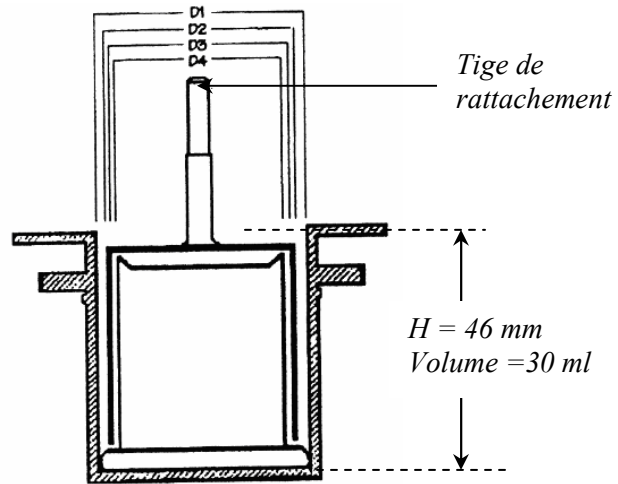


Figure III.12 : Cellule de mesure à double intervalle - DG 40/50 (Rhéomètre Bohlin CS)

$D1$: diamètre du cylindre extérieur (50 mm), $D2$: diamètre externe du cylindre intérieur (45.5 mm), $D3$: diamètre interne du cylindre intérieur (44 mm), $D4$: diamètre interne du cylindre extérieur (40 mm)

Nomenclature des symboles

C^*	concentration de saturation en oxygène dissous ($\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$)
C_l	concentration d'oxygène dissous dans le liquide ($\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$)
C_m	concentration d'oxygène au sein de la sonde de mesure ($\text{mgO}_2.\text{l}^{-1}$)
h	hauteur du liquide au repos ou hauteur du liquide dégazé (m)
h_D	hauteur de dispersion ou hauteur du liquide gazé (m)
J	flux de filtration ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k_{La}	coefficient de transfert de matière gaz-liquide (s^{-1})
L_p	perméabilité membranaire ($\text{m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
P	pression de filtration appliquée (Pa)
Q_f	débit de filtration ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$).
R_c	résistance due au colmatage (m^{-1})
R_m	résistance membranaire (m^{-1})
R_m	résistance membranaire de filtration (m^{-1})
r_p	rayon géométrique des pores (m)
R_S	résistance intrinsèque de la sonde à oxygène (s^{-1})
R_t	résistances totale de filtration (m^{-1})
S	surface de filtration (m^2)
t	temps de mesure (s)
TMP	pression transmembranaire de filtration (Pa)

Symboles grecs

$\dot{\gamma}$	tension superficielle du mercure (N.m^{-1})
ε_g	rétention de gaz fraction ou fraction de vide dans le réacteur (-)
ε_m	porosité membranaire (-)
η	viscosité dynamique du flux du perméat (Pa.s)
θ	angle de contact entre le ménisque de mercure et le matériau (rad)
τ_L	constante de réponse de la sonde (s)

Références bibliographiques

- ASCE - American Society of Civil Engineers (1992). Measurement of Oxygen Transfer in Clean water – 2nd Edition, ASCE Standard No. ANSI/ASCE 2-91, ISBN 0-87262-885-X.
- Daufin G., René F., Aymar P. (1998). Les Séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Ed., Lavoisier, Techniques et Documentation, Paris, France.
- Degrémont (1989). Memento technique de l'eau, Tome I et II, Edition du cinquantenaire, 9^{ème} édition, ISBN 2.9503984.0.5, Lavoisier-Technique et Documentation, Paris, France.
- Dullien F. (1992). Fluid Transport and Pore Structure. *Porous Media*, San Diego : Academic Press.
- Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki S. (1990). Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended-growth reactor. *Water Res.*, 24 (3), 289 – 296.
- Hellinga C., Schellen A.A.J.C., Mulder J.W., van Loosdercht M.C.M., Heijnen, J.J. (1998). The process SHARON : an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 37 (9), 135-142.
- Ingham J., Dunn I. J., Heinzle E., Přenosil J. E. (1994). Chemical engineering dynamics, modelling with PC simulation. VCH publishers, Inc., New York, ISBN 3-527-28577-6, 47-127.
- Jianlong, W., Yang, N. (2004). Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochem.*, 39 (10), 1223-1229.
- Kouakou E., Pirard R., Marchot P., Crine M. (2006a). Etude du colmatage dans un bioréacteur membranaire avec recirculation externe utilisé en nitrification partielle. *Recents Prog. Genie Procédés*, N°93, ISBN 2-910239-67-5, Édition SFGP, Paris, France.
- Michael L. H. (1978). Measurement of dissolved oxygen. *Chem. Anal.*, 49, chapter 5, 71-123.
- Mosquera-Corral A., González F., Campos J.L, Méndez R. (2005). Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochem.*, 40, 3109 – 3118.
- Pambrun V., Paul E., Sperandio M. (2005). Mise en oeuvre et modélisation de la nitrification en réacteur séquencé (SBR) - cas des effluents concentrés en ammoniac. *Recents Prog. Genie Procédés*, N°92, F6, ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France.
- Pollice A., Tandoi V., Lestingi C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.*, 36, 2541–2546.
- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.* 37 (6), 1371-1377.

Schmidt, Belser (1964). Method of soil analysis. Part II : Microbial and biochemical aspects, autotrophic bacteria, Ed., R. Weaver, J.S.S. Angel, T.S. Bottomley, 159-177.

Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). Respirometry in control of the activated sludge process : Principles, *IAWQ*, Scientific and Technical Report N°7.

van't Riet, Tramper J. (1991). Basic bioreactor design. Marcel Dekker, New York, In : Tribe L. A., Briens C. L., Margaritis A. (1995). Determination of the volumetric mass transfer (K_La) using the dynamic "gas out-gas in" method : Analysis of errors caused by dissolved oxygen probes. *Biotechnol. Bioeng.*, 46, 388-392.

Washburn E. W. (1921). Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115.

Yoo H., Ahn K.H., Lee H.J., Lee K.H., Kwak Y.J., Song K.G. (1999). Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SDN) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Res.*, 33 (1), 145 – 154.

Chapitre IV

Étude caractéristique des propriétés texturales de la membrane

Chapitre IV

Étude caractéristique des propriétés texturales de la membrane

Résumé

Ce chapitre présente une étude au cours de laquelle les caractéristiques texturales de la membrane de filtration ont été déterminées. Les résultats reportés concernent notamment la résistance membranaire R_m , la perméabilité L_p et la porosité membranaire ε_m . Les mesures ont été réalisées sur la membrane de filtration non usagée, c'est-à-dire avant la mise en fonctionnement du pilote. Ces propriétés principales ont ainsi été déterminées en combinant des approches théoriques de microfiltration et des mesures expérimentales. La résistance membranaire intrinsèque R_m ($0.2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$), déterminée à partir de la mesure de la pression transmembranaire TMP a été reliée aux caractéristiques géométriques de la membrane (porosité ε_m , diamètre des pores d_p , épaisseur de la paroi δ_m) en utilisant la loi de Kozeny-Carman. La valeur de ε_m (0.57) déduite de cette loi est en parfait accord avec celle déterminée par pycnométrie à l'hélium (0.59) mais légèrement inférieure à celles obtenues par essais de porosimétrie au mercure (0.67) et à la méthode de pesée du module membranaire (0.75). La valeur supérieure de porosité obtenue par la porosimétrie au mercure a été justifiée par un effondrement probable du réseau capillaire de la membrane, tandis que les résultats surestimés par la méthode de pesée ont été expliqués par l'évaluation imprécise du volume d'eau retenu dans la microporosité.

1 Introduction

Dans les pratiques de la biotechnologie environnementale, la mise en oeuvre des bioprocédés conventionnels est souvent confrontée à un phénomène de lessivage des microorganismes conduisant à une instabilité biologique des systèmes. Cette instabilité se manifeste généralement par un ralentissement de l'activité biologique. Dans certaines situations, elle peut favoriser le peuplement d'autres variétés de microorganismes en l'occurrence des prédateurs. Le développement d'une flore variée au sein de laquelle s'installe une chaîne trophique peut conduire à l'échec progressif du procédé. Afin de palier à ce genre de phénomène, nous avons opté pour le choix d'un outil d'application récente en biotechnologie et dont le principe de fonctionnement repose fondamentalement sur l'accumulation des microorganismes dans le bioréacteur.

La membrane de filtration utilisée dans ce travail est illustrée par les photographies des figures III.3 et III.4 du chapitre précédent. Les principales données géométriques concernant le module membranaire sont également fournies dans ce même chapitre. Vu le rôle essentiel que joue cette unité dans le fonctionnement global du procédé, le présent chapitre est consacré à la détermination des propriétés texturales qui conditionnent les performances du module membranaire et du procédé dans son ensemble.

Les résultats présentés concernent les caractéristiques texturales que sont la perméabilité membranaire L_p , la résistance membranaire R_m et la porosité membranaire ε_m .

2 Rappels bibliographiques

Les techniques de séparation par membrane existent dans le secteur industriel depuis vingt à trente ans. Elles sont aujourd'hui fortement répandues dans le domaine de la biotechnologie où leur utilisation a été un succès spectaculaire. Ce succès se confirme de jours en jours, d'une part, par la multiplication du nombre de membranes commercialisées et, d'autre part, par la robustesse des outils développés. On note par conséquent, un essor indéniable de l'intégration des membranes dans les procédés conventionnels d'où le développement d'une nouvelle génération de bioprocédés.

Les opérations de séparation par membrane sont directement contrôlées par le transfert de matière à travers une interface physique. Cette interface matérialise en quelque sorte la discontinuité des propriétés de deux phases en présence, notamment gaz-liquide, liquide-solide, solide-gaz ou même liquide-liquide. Cette interface joue le rôle d'une barrière. Ainsi, pendant l'opération de séparation proprement dite, le transfert de matière dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des phases, mais également des propriétés géométriques du matériau séparateur, c'est-à-dire la résistance mécanique, le seuil de coupure, la perméabilité, etc. Depuis très longtemps, ces propriétés ont été étudiées dans le domaine de la dynamique des fluides (Forchheimer, 1901; 1930; Carman, 1937; Teng and Zhao, 2000). D'un point de vue macroscopique, elles sont définies sur l'épaisseur de la paroi filtrante du matériau, d'où le terme de caractéristiques texturales. On retrouve également dans la littérature, beaucoup d'investigations notamment Dullien (1992) qui a suggéré des similitudes entre la paroi filtrante membranaire et le milieu filtrant étudié par Darcy en 1856. En effet sur une colonne de sable de hauteur (ΔL) servant de milieu filtrant, les travaux de Darcy ont révélé une proportionnalité entre la perte de charge (ΔP) du fluide ruisselant, la viscosité dynamique η et la vitesse superficielle d'écoulement (v). Cette proportionnalité correspond physiquement à la perméabilité K du milieu comme le montre l'expression analytique de la relation suivante (Eq.IV.1) :

$$\Delta P = \frac{1}{K} \eta v \Delta L \quad (\text{IV.1})$$

L'expression de l'épaisseur de la colonne filtrante ΔL peut être explicitée en tenant compte de la porosité à travers laquelle se déroule la percolation du fluide (voir Eq.IV.2) :

$$\Delta L = \frac{V_f}{S_f} = \frac{m_p}{S_f \rho_p (1 - \varepsilon)} \quad (\text{IV.2})$$

V_f est le volume total de filtration; S_f , la section de filtration; m_p , la masse des particules formant le lit filtrant; ρ_p , la densité des particules formant le lit; ε , la porosité du lit.

La combinaison des équations (Eqs IV.1 et IV.2) conduit à la relation (Eq.IV.3) suivante :

$$\Delta P = \frac{1}{K} \eta v \frac{m_p}{S_f \rho_p (1 - \varepsilon)} \quad (\text{IV.3})$$

Dans la pratique, la perméabilité K est une inconnue que l'on détermine expérimentalement. Les investigations d'écoulement en milieu granulaire (Carman, 1937; Mauret and Renaud, 1997) ont permis d'établir la relation (Eq.IV.4), dite loi généralisée de Kozeny-Carman :

$$\Delta P = k \frac{S_c^2}{\varepsilon^3} \eta v \delta \quad (\text{IV.4})$$

k désigne la constante de Kozeny-Carman. Elle varie entre 4 et 6; S_c , la surface spécifique de l'empilage filtrant (surface par unité de volume); δ , l'épaisseur de l'empilage.

Par ailleurs, la comparaison entre le lit filtrant de Darcy et une paroi filtrante membranaire, entreprise par Dullien (1992), a permis d'exprimer la loi de Darcy sous la forme suivante (Eq.IV.5) :

$$\text{TMP} = \frac{Q_f}{S_f} \eta \sum R \quad (\text{IV.5})$$

En posant que $Q_f/S_f = J$ et $L_p = \frac{1}{\eta \sum R}$, la relation Eq.IV.5 se réduit tout simplement à :

$$\text{TMP} = \frac{J}{L_p} = J \eta \sum R \quad (\text{IV.6})$$

TMP représente la pression transmembranaire de filtration; Q_f , le débit de filtration; S_f , la surface de filtration; η , la viscosité dynamique du fluide; $\sum R$, la somme de toutes les formes de résistances; J correspond au flux de filtration; L_p , la perméabilité membranaire.

En égalant les relations (Eqs.IV.4 et IV.6) et en simplifiant chaque membre de l'égalité par la viscosité, le flux J et/ou la vitesse de filtration, on obtient l'équation Eq.IV.7 qui correspond à l'expression de l'ensemble des formes de résistances opposées à l'écoulement libre du fluide à travers le matériau poreux :

$$\sum R = k \frac{S_c^2}{\varepsilon^3} \delta \quad (\text{IV.7})$$

Dans la littérature, deux hypothèses principales sont généralement adoptées pour déterminer les propriétés caractéristiques des milieux poreux. Ces hypothèses se résument comme suit :

- On admet que l'assemblage du matériau filtrant est monodisperse et constitué de particules sphériques. Ainsi, la surface spécifique S_c est définie par l'équation (Eq.IV.8) :

$$S_c = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (\text{IV.8})$$

d_p correspond au diamètre des particules formant la porosité du matériau filtrant.

- De plus, lorsque la distribution de la taille des pores est irrégulière, on admet que la constante de Kozeny k vaut 5 (Daufin et al., 1998).

En tenant compte de ces deux hypothèses dans l'application de la relation (Eq.IV.7), on obtient l'équation (Eq.IV.9) couramment utilisée en microfiltration et en ultrafiltration (Dullien 1992; Daufin et al., 1998; Huisman et al., 1998).

$$\sum R = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \delta \quad (\text{IV.9})$$

Cette relation (Eq.IV.9) est fondamentale. Elle contient deux des trois propriétés texturales déterminées dans ce chapitre. Telle que libellée, elle peut rendre compte des valeurs des propriétés physiques texturales de la membrane à tout instant si celles-ci venaient à évoluer pendant la période d'usage de la membrane. Dans le cas étudié et particulièrement dans ce chapitre, la relation (Eq.IV.9) permet d'estimer les valeurs des propriétés caractéristiques d'une membrane non usagée. Ces valeurs constituent un état de référence qui permet d'évaluer l'intégrité physique du module membranaire dans la suite de l'étude.

À l'analyse des équations présentées dans les paragraphes ci-dessus, on retient que les propriétés texturales d'un matériau filtrant peuvent être estimées expérimentalement et/ou théoriquement. La complémentarité de ces deux approches peut contribuer à valider les résultats des estimations. C'est pourquoi les données expérimentales de caractérisation physique d'une membrane à fibre creuse ont été déterminées et présentées dans ce chapitre. L'ensemble des données numériques des propriétés texturales de la membrane (perméabilité L_p , résistance membranaire R_m , et porosité membranaire ε_m) a été obtenu par cette combinaison d'approches expérimentales et théoriques.

3 Déterminations expérimentales

3.1 Estimation de la résistance membranaire R_m et de la perméabilité L_p

Les mesures de perméabilité de la membrane immergée ont été réalisées sur une eau claire (eau de ville) supposée exempte de matières colmatantes. Le tableau suivant (tableau IV.1) résume l'ensemble des conditions expérimentales qui ont permis de déterminer cette perméabilité et également la résistance intrinsèque de la membrane.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales de détermination de la perméabilité membranaire L_p et de la résistance intrinsèque de la membrane R_m

Paramètres	Q_f ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	J ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	TMP (kPa)	T ($^{\circ}\text{C}$)
Valeurs	$1.2 \cdot 10^{-6} - 9.1 \cdot 10^{-6}$	$8.3 \cdot 10^{-7} - 6.1 \cdot 10^{-6}$	1.2 – 2.8	30°C

3.2 Estimation de la porosité membranaire ε_m

3.2.1 Estimation par la technique de pesage

Les conditions expérimentales d'estimation de la porosité membranaire par la technique du pesage du matériau ont été indiquées dans le paragraphe 2.2.2 du chapitre précédent (Chapitre III).

3.2.2 Estimation par la pycnométrie à l'hélium (He)

Les mesures d'estimation de la porosité membranaire par pycnométrie à l'hélium ont été réalisées sur des portions de fibres membranaires de longueur totale égale à 42 cm et une masse globale équivalant à 0.01774 g. Quarante essais au total ont été réalisés au cours desquels la température ambiante (T_A) enregistrée s'élève à $24.8 \pm 0.3^\circ\text{C}$. La pression enregistrée par l'appareillage pour assurer l'équilibre entre les cellules de mesure et d'expansion du gaz s'exprime en taux d'équilibre et vaut $0.0689 \text{ kPa}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.3 Estimation par la porosimétrie au mercure (Hg)

Une portion de fibre membranaire a été pesée (Masse = 0.0172 g) et placée dans la cellule de mesure du porosimètre décrit à la figure III.11 du chapitre précédent (Chapitre III). La hauteur de mercure à l'origine correspondant à la pression initiale est de 70 mm Hg. Pendant la phase d'intrusion du mercure dans le matériau, la gamme de pression supplémentaire appliquée au dispositif a varié de 0.009 – 195 MPa. Une phase d'extrusion a été réalisée immédiatement après l'arrêt de la phase d'intrusion complète du mercure au sein du matériau membranaire. Les valeurs de la pression ont décru de 195 à 0.12 MPa. Dans le traitement des données, trois valeurs correspondant à l'angle de contact entre le mercure et le matériau de la membrane (polyéthylène) ont été respectivement considérées : $\theta = 110^\circ, 130^\circ$ et 150° .

3.2.4 Estimation par l'application de la loi de Carman-Kozeny

Contrairement aux techniques présentées ci-dessus, l'estimation de la porosité membranaire par l'application de la loi de Carman-Kozeny est une approche théorique. L'adoption de cette approche théorique dans le cadre de ce travail repose sur certaines hypothèses.

Nous avons admis que la paroi de la membrane de filtration est comparable à une couche filtrante décrite par la relation théorique de Carman-Kozeny. Dans ces conditions, les différents termes de l'équation (Eq.IV.9) sont définis par rapport à la membrane de filtration utilisée, et par conséquent, ce qui suit a été admis :

- la résistance intrinsèque membranaire (R_m) équivaut à celle d'une couche filtrante (R),

- le diamètre des particules de la couche d_p devient le diamètre des pores membranaires (ϕ_p) par lesquels se déroule l'écoulement du fluide,
- l'épaisseur de la paroi membranaire δ_m a été assimilée à celle de la couche filtrante (δ),
- la porosité du lit filtrant ε est comparable à celle de la membrane notée ε_m .

Ces différentes similitudes permettent d'écrire l'équation (Eq.IV.9) avec les paramètres des propriétés caractéristiques de la membrane. Cela conduit à l'équation (Eq.IV.10).

$$\sum R = \frac{180(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \delta \Leftrightarrow \sum R_m = \frac{180(1-\varepsilon_m)^2}{\phi_p^2 \varepsilon_m^3} \delta_m \quad (\text{IV.10})$$

4 Résultats et discussion

4.1 Détermination de la résistance R_m et la perméabilité L_p

Les mesures d'essais de filtration réalisées sur la membrane immergée non usagée sont représentées sous forme graphique (figure IV.1). Ces résultats représentent l'évolution de la pression transmembranaire TMP en fonction du flux de filtration J imposé au système. On observe que la pression transmembranaire augmente linéairement avec le flux de filtration. Cette proportionnalité confirme l'existence d'un écoulement laminaire (loi de Darcy) et aussi le fait que la pression transmembranaire appliquée reste bien en dessous des contraintes maximales supportables par la membrane. Cette constatation est logique puisque la consigne maximale de pression transmembranaire conseillée par le fournisseur est d'environ 40 kPa.

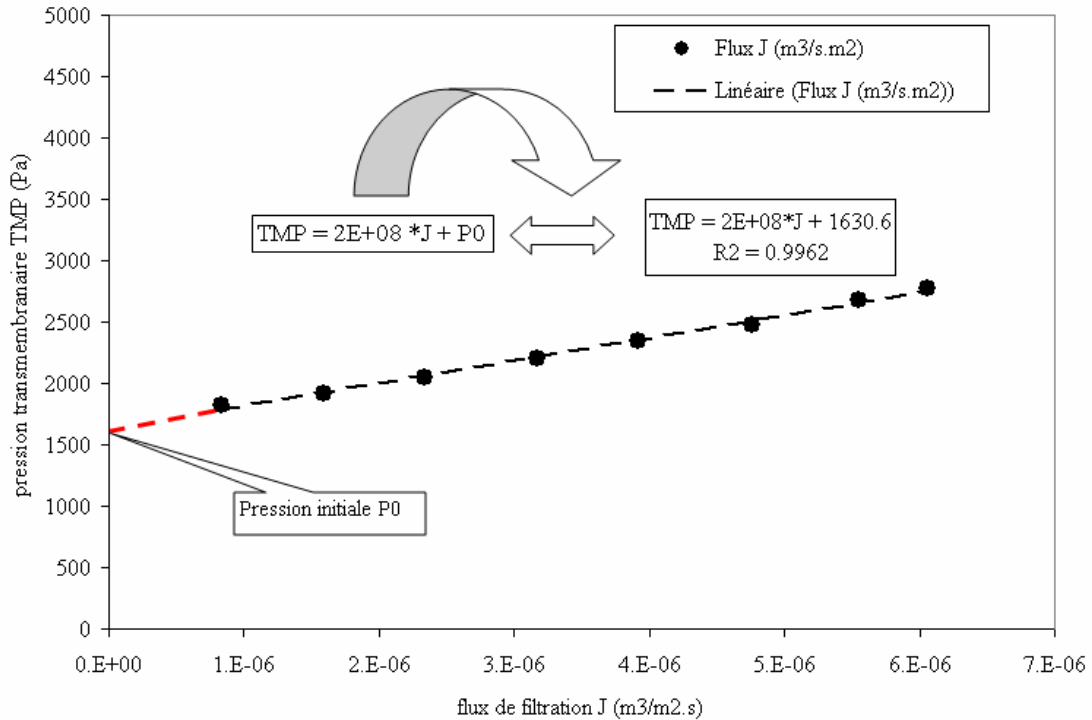


Figure IV.1 : Évolution de la pression transmembranaire TMP avec le flux de filtration J

Sur la figure IV.1, on peut observer que la projection de la droite ajustée sur les données expérimentales indique une valeur non nulle (≈ 1.6 kPa) de l'ordonnée à l'origine. Cette valeur initiale de la pression notée P_0 peut se justifier par la pression hydrostatique correspondant à la hauteur moyenne de l'eau ($h \approx 0.2$ m) dans laquelle la membrane est immergée. Afin de vérifier cette hypothèse, la relation (Eq.IV.11) a été utilisée. Le résultat numérique vaut ≈ 1.9 kPa, ce qui confirme que la valeur P_0 estimée par l'extrapolation linéaire correspond effectivement à la pression hydrostatique.

$$P_0 = \rho_e g h \quad (\text{IV.11})$$

P_0 représente la pression hydrostatique; ρ_e , la densité de l'eau à la température d'essai (30°C); h , la hauteur approximative de la colonne d'eau au-dessus de la membrane.

La régression linéaire représentée sur la figure IV.1 permet d'estimer le coefficient de proportionnalité de l'équation (Eq.IV.6). Celui-ci correspond au produit de la viscosité du fluide par la somme de toutes les résistances opposées à son écoulement libre au sein de la membrane. Dans le cas d'une membrane non usagée, la somme des résistances décrites par l'équation (Eq.IV.6) se résume tout simplement à la résistance intrinsèque de la membrane notée R_m . On peut déduire ainsi que R_m vaut environ $0.2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle de la résistance d'autres matériaux membranaires utilisés par divers auteurs ($0.15 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1} - 0.24 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$; Huisman et al., 1998; Bouhabila et al, 2001).

Ainsi, la valeur de la perméabilité L_p peut être estimée en utilisant l'équation Eq.IV.6. L'application de celle-ci conduit à une valeur de L_p d'environ $0.6 \cdot 10^{-8} \text{ m.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

4.2 Détermination de la porosité membranaire ε_m

Le tableau IV.2 reproduit les résultats obtenus par les mesures de pesage du module membranaire avant et après immersion. Quelques valeurs des dimensions des fibres creuses ont été précisées. Elles ont été utilisées pour les calculs d'estimation de la porosité de la membrane.

Tableau IV.2 : Récapitulatif des mesures de pesée et dimensions des fibres membranaires

Dimensions des fibres	poids P_1 (g) ⁹	poids P_2 (g) ¹⁰	$P_2 - P_1$ (g)
rayon externe (r_{ext}) = 27 μm	384	614	230
rayon interne (r_{int}) = 18 μm			
longueur utile (L) d'une fibre = 0.33 m			
nombre total de fibres utiles (N) = 3528			

Afin de déterminer la porosité membranaire ε_m à partir des mesures de pesée, nous avons imaginé que toutes les fibres étaient rangées bout à bout, formant ainsi une seule fibre

⁹ P_1 correspond à la masse de la membrane à l'état sec

¹⁰ P_2 correspond à la masse de la membrane à l'état humide (après immersion)

tubulaire cylindrique. Les dimensions équivalentes d'une telle fibre sont : longueur totale équivalente $L_{\text{éq.}} \approx 1164$ m, volume équivalent $V_{\text{éq.}}$, volume équivalent de la tubulure interne $V_{\text{éq.int.}}$. Les expressions de ces dimensions équivalentes sont illustrées par les relations (Eqs IV.12 et IV.13) :

$$V_{\text{éq.}} = r_{\text{ext}}^2 \pi L_{\text{éq.}} \quad (\text{IV.12})$$

$$V_{\text{int.éq.}} = r_{\text{int}}^2 \pi L_{\text{éq.}} \quad (\text{IV.13})$$

L'expression de la porosité ε_m est présentée par la relation (Eq.IV.14) ci-après :

$$\varepsilon_m = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{éq.}} - V_{\text{int.éq.}}} = \frac{V_{\text{pores}}}{\pi L_{\text{éq.}} (r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2)} \quad (\text{IV.14})$$

En explicitant le terme du volume des pores et en incluant l'expression obtenue dans la relation de l'équation (Eq.IV.14) ci-dessus, la porosité membranaire ε_m est déterminée à partir des équations (Eqs.IV.15 et IV.16) suivantes :

$$V_{\text{pores}} = V_{\text{eau}} - V_{\text{int.éq.}} = \frac{M_e}{\rho_e} - r_{\text{int}}^2 \pi L_{\text{éq.}} \quad (\text{IV.15})$$

$$\varepsilon_m = \frac{V_{\text{pores}}}{\pi L_{\text{éq.}} (r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2)} = \frac{\left(\frac{M_e}{\rho_e} - r_{\text{int}}^2 \pi L_{\text{éq.}} \right)}{\pi L_{\text{éq.}} (r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2)} \quad (\text{IV.16})$$

V_{pores} désigne le volume total des pores de la membrane; V_{eau} , le volume d'eau retenue dans les différents pores de la membrane suite à l'immersion; M_e , la masse d'eau retenue dans les pores; ρ_e , la masse volumique de l'eau.

L'application de l'équation Eq.IV.16 sur les données présentées dans le tableau IV.2 permet d'estimer la porosité du module membranaire à environ 0.75. Cette estimation correspond à la porosité de la paroi membranaire également appelée porosité latérale. En d'autres termes, elle représente le ratio entre le volume de vide présent dans la paroi membranaire et le volume du squelette de la paroi.

Le tableau IV.3 regroupe les résultats statistiques obtenus sur 40 mesures effectuées par pycnométrie à l'hélium. La démarche de calcul de la porosité membranaire à partir de ces données (tableau IV.3) est comparable à celle de la méthode de la pesée décrite précédemment car le principe de ces deux techniques repose sur l'envahissement des pores membranaires par un fluide donné.

Tableau IV.3 : Dimensions d'une portion de fibre et résultats statistiques de pycnométrie

Échantillon	L (cm)	Masse (g)	Volume (cm ³)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Moyennes	42	0.0177	0.0218 ± 0.0006	0.81 ± 0.02

Parmi la liste des résultats fournis par l'appareillage de mesure, figurent le volume et la masse volumique du matériau physique. La procédure de l'estimation de la porosité membranaire à partir de telles données est décrite par les équations (Eqs.IV.17 – IV.19) :

$$\varepsilon_m = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{pores}} + V_{\text{sol}}} \quad (\text{IV.17})$$

En développant le terme du volume des pores de la relation ci-dessus, on obtient la relation (Eq.IV.18) suivante qui, incluse dans la relation (Eq.IV.17), permet d'avoir une expression analytique simplifiée de la porosité (Eq.IV.19). Cette expression est identique au deuxième membre de la double égalité présentée par l'équation (Eq.IV.16).

$$V_{\text{pores}} = V_T - (V_{\text{int}} + V_{\text{sol}}) = r_{\text{ext}}^2 \pi L - (r_{\text{int}}^2 \pi L + V_{\text{sol}}) = \pi L (r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2) - V_{\text{sol}} \quad (\text{IV.18})$$

$$\varepsilon_m = \frac{V_{\text{pores}}}{\pi L_{\text{éq}} (r_{\text{ext}}^2 - r_{\text{int}}^2)} \quad (\text{IV.19})$$

V_T est le volume de la fibre creuse analysée (voir tableau IV.3); V_{int} , le volume de la tubulure interne; V_{sol} , le volume de la paroi solide; L , la longueur de la fibre analysée (42 cm).

L'application de la relation (Eq.IV.19) aux données résumées dans le tableau (IV.3) et à certaines dimensions de la fibre membranaire regroupées dans le tableau IV.2 (rayons interne et externe), permet d'obtenir une valeur estimée de la porosité valant environ 0.59. Cette valeur est inférieure à celle déterminée par la méthode de pesée. A priori, cet écart entre les deux estimations laisse penser que la technique du pesage de la membrane surestime la valeur de la porosité. Le volume de vide exprimé à partir de la différence de masse entre la membrane humide et la membrane à l'état sec pourrait être la source de cette surestimation.

Afin de disposer de meilleures estimations sur cette propriété caractéristique essentielle de la membrane, d'autres méthodes porométriques ont été envisagées (notamment la porosimétrie au mercure). Cette technique permet de mesurer la taille des pores comprise entre 0.0075 – 150 μm (Léonard, 2003). La figure IV.2 montre les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure obtenues sur un échantillon de fibre membranaire de masse M égale à 0.0172 g. La phase d'intrusion du mercure dans le matériau est illustrée par une courbe en forme d'escaliers présentant deux plateaux. Cette allure justifie l'existence de deux catégories de pores au sein de la membrane. La première famille de porosité est rapidement identifiée au démarrage des essais. Elle correspond à la porosité de la tubulure interne de la fibre creuse. La gamme de pressions appliquées au matériau est relativement faible. Elle est de l'ordre 0.01 MPa et correspond à la pression minimale applicable sur le dispositif de mesure. L'intrusion du mercure dans la tubulure principale du matériau à cette valeur minimale se justifie aisément par une dimension du diamètre intérieur de la membrane ($d_{\text{int}} = 360 \mu\text{m}$) supérieure à la gamme de porosité mesurable par la présente technique (0.0075 – 150 μm).

Cependant, lorsque les pressions appliquées au matériau deviennent importantes (>1 MPa), une deuxième catégorie de porosité correspondant à des pores plus petits apparaît avec un changement de pente de la courbe d'intrusion. Ces pores correspondent à la porosité interne de la paroi membranaire. Le volume cumulé de cette porosité en fonction de la pression appliquée sur la portion de fibre analysée est présenté à la figure IV.3. Comme on peut l'observer, ce volume est d'environ $2.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume du squelette physique de la fibre étudiée ne peut être connu par la présente technique à cause de l'intrusion mal contrôlée du

mercure dans la tubulure interne aux faibles pressions et la non intrusion du mercure dans les pores de diamètre inférieur à $0.4 \mu\text{m}$, valeur atteinte à la pression maximum de 200 MPa. Le manque de cette information impose la prise en compte de la densité du matériau membranaire obtenue par la méthode de la pycnométrie à l'hélium. Ainsi, la porosité est estimée à partir de l'équation Eq.IV.17 où la valeur du volume solide est calculée sur base des données de la densité obtenue par pycnométrie. En utilisant les résultats de la porosimétrie au mercure, l'application de la relation (Eq.IV.17) conduit à une valeur de la porosité membranaire de l'ordre de 0.67. Cette valeur est supérieure à celle déterminée par essais de pycnométrie (0.59). Cette surestimation pourrait être due au fait que le volume du squelette physique de la membrane a été calculé à partir de la pycnométrie et non pas expérimentalement par porosimétrie au mercure. L'écart pourrait également s'expliquer par l'effondrement, sous l'effet de la pression, d'une partie des pores de la paroi membranaire non connectés entre eux et probablement inaccessibles au flux d'eau de filtration. Sur le graphique de la figure IV.2, on remarque que la courbe d'extrusion ne se referme pas sur celle de l'intrusion du mercure dans le matériau. C'est la preuve qu'effectivement une partie du mercure reste emprisonnée dans la texture poreuse de la membrane.

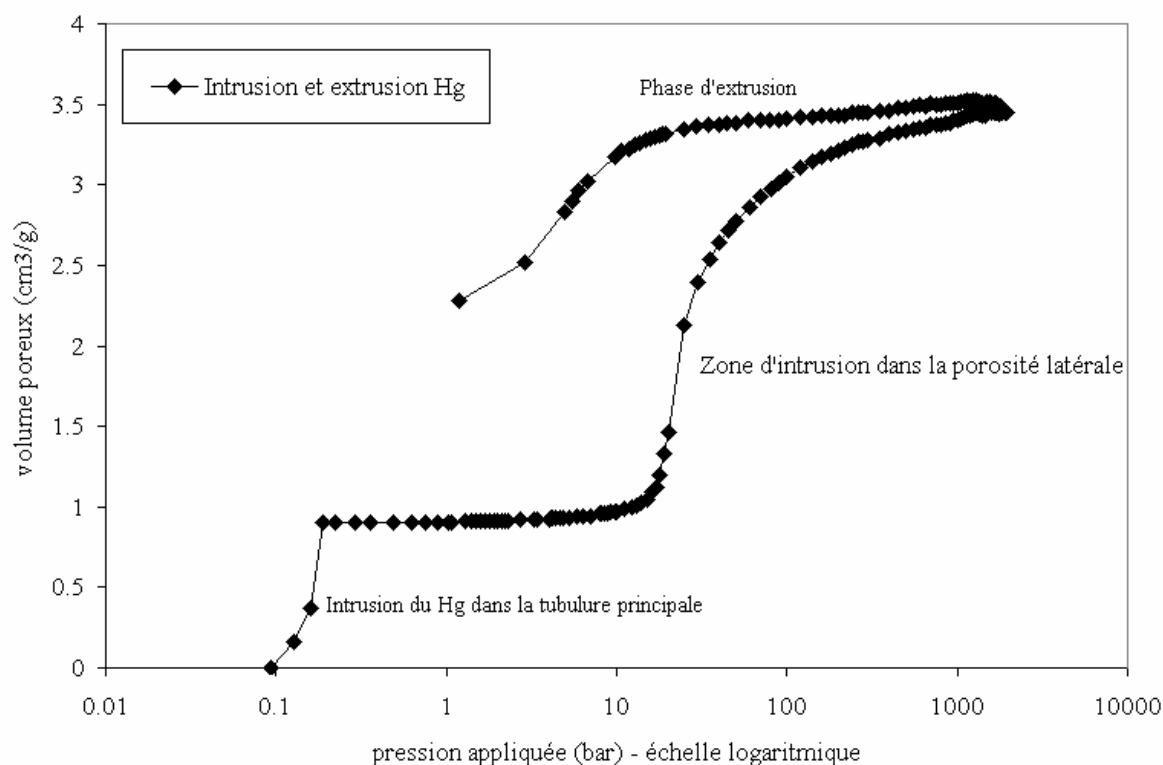


Figure IV.2 : Courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans les pores d'une fibre creuse membranaire lors d'essais de porosimétrie

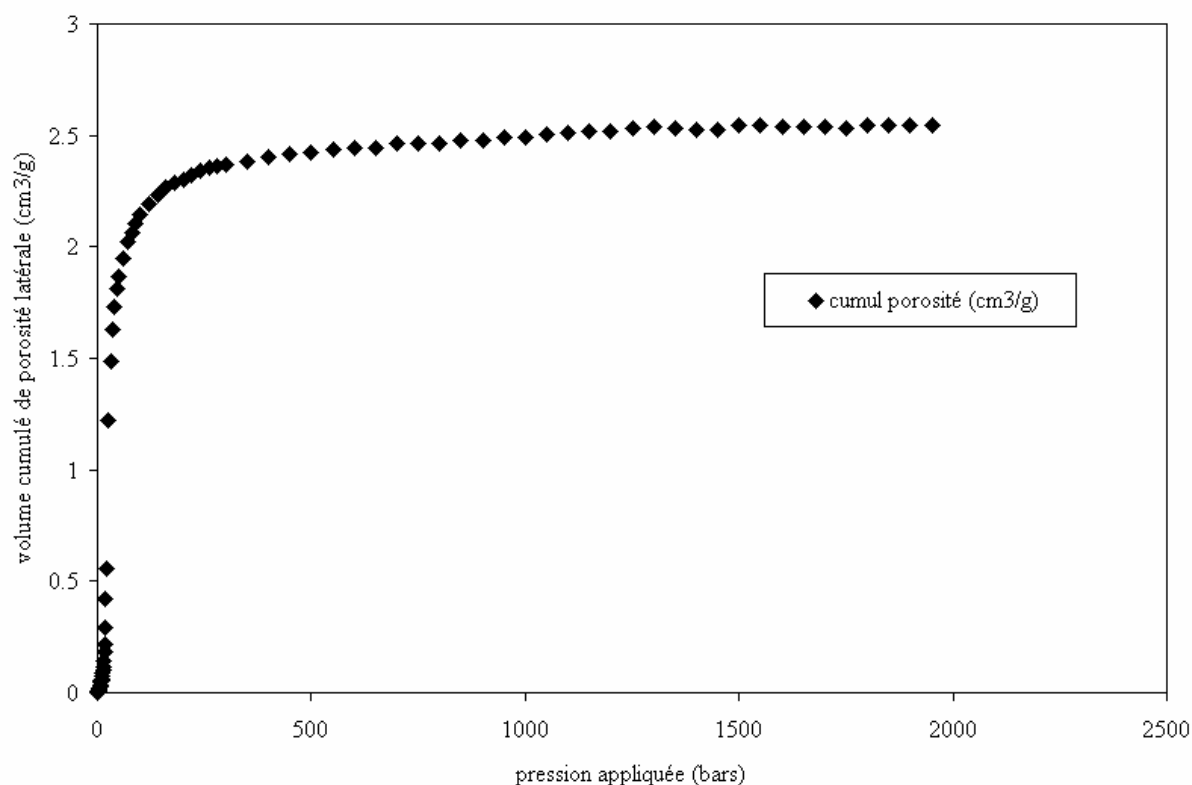


Figure IV.3 : Volume cumulé de la porosité latérale de la membrane en fonction de la pression appliquée au matériau lors d'un essai de porosimétrie au mercure

Les légères différences constatées entre les résultats numériques obtenus avec les trois méthodes expérimentales décrites précédemment montrent la difficulté d'obtenir avec précision des mesures porométriques. Cependant, afin de parvenir à une meilleure concordance entre ces résultats, nous avons complété cette étude par l'approche théorique de Carman-Kozeny. La procédure de calcul se base sur la relation de l'équation (Eq.IV.10) décrite plus haut. En tenant compte des valeurs des paramètres caractéristiques de la membrane rappelées dans le tableau IV.4, et en réarrangeant la relation (Eq.IV.10), on obtient une équation de degré cubique en ε_m comme le montre la relation (Eq.IV.20) :

$$\left(\frac{\varepsilon_m^3}{(1-\varepsilon_m)^2} \right) = \frac{180 \delta_m}{\phi_m^2 R_m} \Leftrightarrow \left(\frac{\varepsilon_m^3}{(1-\varepsilon_m)^2} \right) = \psi \Rightarrow \varepsilon_m^3 - \psi \varepsilon_m^2 + 2\psi \varepsilon_m - \psi = 0 \quad (\text{IV.20})$$

Tableau IV.4 : Dimensions de la membrane et valeur des constantes de l'équation (Eq.IV.11)

Dimensions caractéristiques	R_m (m ⁻¹)	ϕ_m (μm)	δ_m (μm)	ψ (-)
Valeurs	0.2 10 ¹²	0.4	180	1.08

La résolution de cette équation (Eq.IV.20) par la fonction racine (ROOTS) contenue dans les outils mathématiques du logiciel Matlab conduit à une triple solution dont deux imaginaires (Z_1 et Z_2) et un nombre réel (Z_3) :

$$Z_1 = 0.25 + 1.34i$$

$$Z_2 = 0.25 - 1.34i$$

$$Z_3 = 0.57$$

La porosité de la membrane désigne un facteur de vide, par conséquent, il ne peut être qu'un nombre réel c'est-à-dire (Z_3). De ce fait, on retient que la porosité intrinsèque de la membrane déterminée par l'approche théorique utilisant la loi de Carman-Kozeny est d'environ 0.57.

Le tableau IV.5 résume les différentes valeurs de la porosité membranaire déterminées par les quatre méthodes présentées dans cette étude. Ces résultats font apparaître que la méthode de la pesée surestime la fraction de vide correspondant à la porosité latérale de la membrane. Malgré la simplicité de sa réalisation et la logique de son fondement, elle paraît quelque peu grossière. Par contre, le résultat du modèle théorique de Carman-Kozeny (0.57) est bien confirmé par la pycnométrie à l'hélium (0.59), méthode assez précise dans de telles opérations. Cette confirmation des résultats (0.57 et 0.59) conforte par conséquent les hypothèses élaborées lors de l'application de l'équation théorique de Kozeny-Carman. Au vu des différents résultats reportés, on peut admettre que la porosité latérale de la membrane de filtration utilisée dans ce travail est de l'ordre de 0.6.

Tableau IV.5 : Résumé des résultats de porosimétrie (Kouakou et al., 2006a)

Méthodes	Pesée	Porosimétrie	Pycnométrie	Carman-Kozeny
Valeurs ε_m	0.75	0.67	0.59	0.57

5 Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés texturales de la membrane de filtration ont été présentées. La résistance membranaire a été déterminée expérimentalement par essai de filtration et comparée à certaines données de la littérature. La perméabilité a été déduite par l'inversion numérique de la valeur de la résistance intrinsèque de la membrane. La porosité a été estimée par une combinaison d'approches expérimentales et théoriques. Quelques légères différences constatées entre les résultats numériques obtenus par ces différentes approches montrent la difficulté d'obtenir des mesures précises de porosimétrie. Cependant, la plupart des résultats numériques obtenus, oscillent autour d'une valeur globale de porosité latérale égale à 0.6. Cette valeur permet de dire que la membrane est d'une porosité élevée, même s'il faut noter que très probablement l'ensemble des micropores ne forme pas un réseau interconnecté. Dans le souci de surveiller l'état de l'intégrité physique et les performances de la membrane, ces données servent de valeurs de référence pour la suite de ce travail.

Nomenclature des symboles

d_p	diamètre des particules du matériau filtrant (m)
h	hauteur moyenne de la colonne d'immersion (m)
J	flux de filtration ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
k	constante de Kozeny-Carman (-)
K	perméabilité du lit filtrant (m^2)
L	longueur de fibre analysée (m)
$L_{\text{éq}}$	longueur équivalente des fibres membranaires (m)
L_p	perméabilité membranaire ($m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
M_e	masse d'eau retenue dans les pores (kg)
m_p	masse des particules formant le lit filtrant (kg)
P_0	pression hydrostatique (Pa)
Q_f	débit de filtration ($m^3 \cdot s^{-1}$)
R	résistance du lit filtrant (m^{-1})
r_{ext}	rayon externe de la fibre membranaire (m)
r_{int}	rayon interne de la fibre membranaire (m)
R_m	résistance membranaire (m^{-1})
S_c	surface spécifique de l'empilage filtrant ($m^2 \cdot m^{-3}$)
S_f	section ou surface de filtration (m^2)
TMP	pression transmembranaire de filtration (Pa)
v	vitesse superficielle d'écoulement ($m \cdot s^{-1}$)
V_{eau}	volume d'eau retenue dans les pores membranaires (m^3)
$V_{\text{éq}}$	volume équivalent des fibres (m^3)
$V_{\text{éq.int}}$	volume équivalent de la tubulure interne des fibres (m^3)
V_f	volume total de la colonne de filtration (m^3)
V_{int}	volume poreux de la tubulure interne (m^3)
V_{pores}	volume total des pores de la membrane (m^3)
V_{sol}	volume de la paroi solide de la fibre membranaire (m^3)
V_T	volume total de la fibre analysée (m^3)

Symboles grecs

δ	épaisseur d'empilage du lit filtrant (m)
ΔL	hauteur de colonne de sable filtrant (m)
δ_m	épaisseur de la paroi membranaire (m)
ΔP	perte de charge du fluide ruisselant (Pa)
ε	porosité du lit filtrant (-)
ε_m	porosité membranaire (-)
η	viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
ρ_e	densité de l'eau ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_p	densité des particules formant le lit ($kg \cdot m^{-3}$)
ΣR	somme des résistances liées à l'écoulement (m^{-1})
Φ_p	diamètre des pores membranaires (m)
ψ	constante adimensionnelle (-)

Références bibliographiques

Bouhabila E.H., Aïm R.B., Buisson H. (2001). Fouling characterisation in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.*, 22/23, 123-132.

Carman P. C. (1937). Fluid flow through a granular bed. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150 – 156.

Daufin G., René F., Aïmar P. (1998). Les Séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Édition Lavoisier, Techniques et Documentation, Paris, France.

Dullien F. A. L. (1992). Fluid transport and pore structure : *Porous media*, 2nd edition, New York: Academic Press.

Forchheimer P. (1901). Wasserbewegung durch Boden. *Z. Ver. Dtsch. Ing.*, 45, 1782 – 1788.

Forchheimer P. (1930). *Hydraulik*, 3rd edition, Leipzig, Berlin : Teubner.

Huisman H.I., Elzo D., Middelinck E., Trägårdh C. A. (1998). Properties of the cake layer formed during crossflow microfiltration. *Colloids Surf. A*, 138, 265-281.

Kouakou E., Pirard R., Marchot P., Crine M. (2006a). Etude du colmatage dans un bioréacteur membranaire avec recirculation externe utilisé en nitrification partielle. *Recents Prog. Genie Procedes*, N°93, ISBN 2-910239-67-5, Édition SFGP, Paris, France.

Léonard A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration. Suivi de la texture par microtomographie à rayons X. *Thèse de Doctorat*, Université de Liège, Belgique.

Mauret E., Renaud M. (1997). Transport phenomena in multi-particle systems – I : Limits of applicability of capillary model in high voidage beds – application to fixed beds of fibers and fluidized beds of spheres. Transport phenomena in multi-particle systems – II : Proposed new model based on flow around submerged objects for sphere and fiber beds – transition between the capillary and particulate representations. *Chem. Eng. Sci.*, 52, (11), 1807 – 1834.

Teng H., Zhao T.S. (2000). An extension of Darcy's law to non-Stokes flow in porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2727 – 2735.

Chapitre V

Hydrodynamique et aération

Chapitre V

Hydrodynamique et aération

Résumé

L'étude présentée par ce chapitre est dédiée à l'hydrodynamique et à l'aération dans le bioréacteur membranaire à recirculation externe forcée (BRM-REF) décrit dans les chapitres précédents. Les résultats reportés concernent essentiellement la caractérisation du mélange, la détermination du coefficient de transfert de matière gaz-liquide k_{La} , l'estimation de la rétention gazeuse ε_g et la modélisation du réacteur. Les essais ont été réalisés en l'absence de microorganismes dans le réacteur.

Dans les conditions expérimentales investiguées, les résultats montrent que la configuration airlift-BRM permet de contrôler indépendamment l'aération et le mélange. Par des essais de traçage, deux temps caractéristiques du mélange ont pu être déterminés : le temps de mélange t_{mix} et le temps de circulation t_c . Il ressort que ces deux temps évoluent inversement par rapport aux débits d'air Q_g et de liquide recirculé Q_l . Une corrélation basée préférentiellement sur le temps de circulation t_c a été proposée pour décrire cette double influence.

Le coefficient de transfert de matière k_{La} a été également déterminé. Les résultats obtenus montrent que ce dernier est contrôlé respectivement par les débits d'air Q_g et du liquide Q_l . Un modèle à double fonction mathématique a permis de corréliser favorablement ces débits au terme k_{La} . Les valeurs des paramètres de ce modèle ont été estimées par la méthode statistique du bootstrap.

La rétention gazeuse ε_g a été mesurée en adoptant la méthode d'expansion volumique du gaz.

Les résultats obtenus témoignent de l'existence d'un régime à bulles au sein du réacteur. L'estimation du diamètre théorique moyen de ces bulles (d_B) est de l'ordre de 4 mm.

Enfin, d'après les résultats de simulations de l'aération par le logiciel BioWin 2.2 d'une part, et du mélange par Matlab d'autre part, il ressort que le BRM-REF est comparable à une cuve aérée parfaitement agitée. Ce critère a été vérifié et confirmé par la littérature.

1 Introduction

Ces dernières années, les objectifs en matière d'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux usées ont été essentiellement focalisés sur l'amélioration des performances des procédés tout en réduisant les coûts d'investissement et/ou l'exploration des voies métaboliques de l'oxydation partielle de l'ammoniac. Pour atteindre ces objectifs, un grand nombre de solutions ont été investiguées. Elles concernent l'émergence de plusieurs configurations de bioréacteurs, le choix des conditions opératoires et l'utilisation des technologies membranaires. Dans cette étude, ces trois solutions ont été abordées. En effet, une configuration géométrique de bioréacteur membranaire à recirculation externe forcée (BRM-REF) a été développée dans l'objectif de réaliser de la nitrification partielle par la voie nitrite. Ce processus, illustré par la figure I.5 du chapitre I, offre de nombreux avantages parmi lesquels figurent une économie d'environ 25% en terme d'énergie d'aération et un gain d'environ 40% de substrat organique nécessaire pour l'étape de la dénitrification hétérotrophe. Tandis que la littérature annonce que la mise en oeuvre des réacteurs à membrane permet d'accumuler la biomasse dans le système au bout d'un âge de boues élevé (Smith et al., 2003), une trop longue durée de fonctionnement du procédé pourrait déstabiliser

la flore nitritante. Le maintien de cette dernière nécessite par conséquent, l'abaissement du niveau de concentration de l'oxygène dissous (Pollice et al., 2002). Cependant, la faible aération en mode continu ou discontinu pourrait favoriser un mauvais mélange dans le réacteur, une éventuelle décantation de la biomasse ou bien engendrer un colmatage accéléré des membranes. C'est précisément pour prévenir ces phénomènes que la recirculation externe du liquide a été envisagée, afin de pouvoir contrôler le brassage au sein du bioréacteur indépendamment du taux d'aération. Dans ce chapitre consacré à l'étude hydrodynamique et au transfert de matière, les résultats présentés portent essentiellement sur la caractérisation du mélange, la détermination du coefficient de transfert de matière gaz-liquide, l'estimation de la rétention gazeuse et la modélisation de l'aération.

2 Rappels bibliographiques

Les systèmes air-lifts sont des appareillages du type contacteurs gaz-liquide. La figure V.1 illustre trois exemples de configurations souvent rencontrées dans la littérature. Comme on peut le voir, ces configurations utilisent différentes manières de recirculer le liquide. Ainsi, de par leur principe de fonctionnement, ces systèmes favorisent le contact de la phase gazeuse injectée dans la phase liquide. Leur développement répandu (Lazarova et al., 1997; Masoud et al., 2001; Nordkvist et al., 2003) se justifie par la qualité du contact entre les phases en présence et l'amélioration du coefficient de transfert de matière k_{La} .

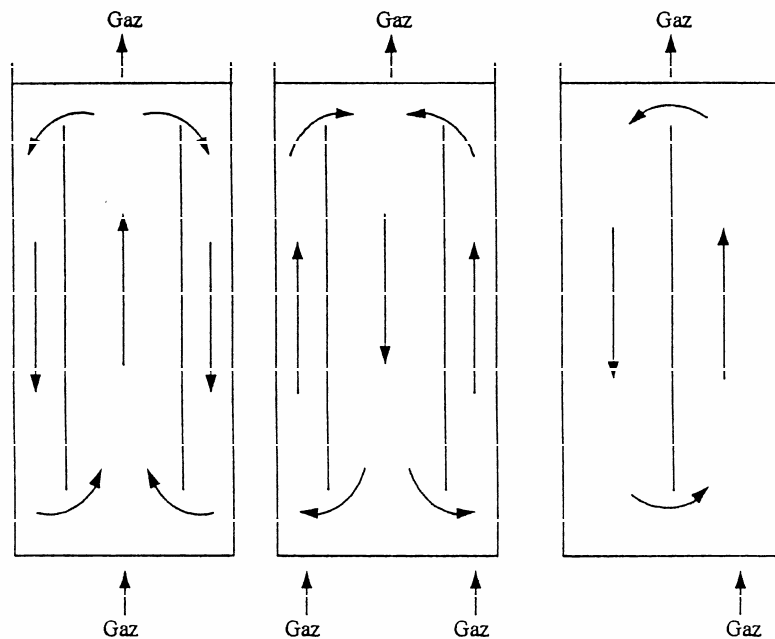


Figure V.1 : Exemples de configurations de systèmes airlifts à recirculation interne

L'intérêt de l'utilisation de telles configurations en biotechnologie consiste à augmenter le temps de séjour de la phase gazeuse dans le liquide, de manière à favoriser le transfert de matière gaz-liquide k_{La} . Ainsi, dans certaines conditions données et particulièrement dans un réacteur destiné à l'oxydation biologique de l'ammonium, l'amélioration du k_{La} pourrait favoriser le taux de nitrification (Lazarova et al., 1997). Le transfert de l'oxygène est un paramètre important, capable d'influencer l'activité métabolique des cultures biologiques

contenues dans le réacteur. C'est pourquoi l'efficacité de ce type de réacteurs se définit par rapport à leur capacité à rendre l'oxygène disponible pour les microorganismes, c'est-à-dire l'oxygène sous forme dissoute. La détermination de ce paramètre prend ainsi toute son importance et d'une manière générale, l'étude hydrodynamique de tels systèmes devient une problématique majeure voire incontournable.

En réalité, le coefficient de transfert de matière résulte d'une série de résistances liées au transfert de l'oxygène depuis l'état gazeux vers le sein de la phase liquide. La détermination de ce paramètre repose sur une théorie qui définit la juxtaposition de deux films à l'interface gaz-liquide (voir figure V.2). C'est la théorie du double film (Whitman and Lewis, 1923). En régime établi, les concentrations interfaciales sont en équilibre et le flux de transfert de matière peut être défini par l'équation (Eq.III.9) du chapitre III.

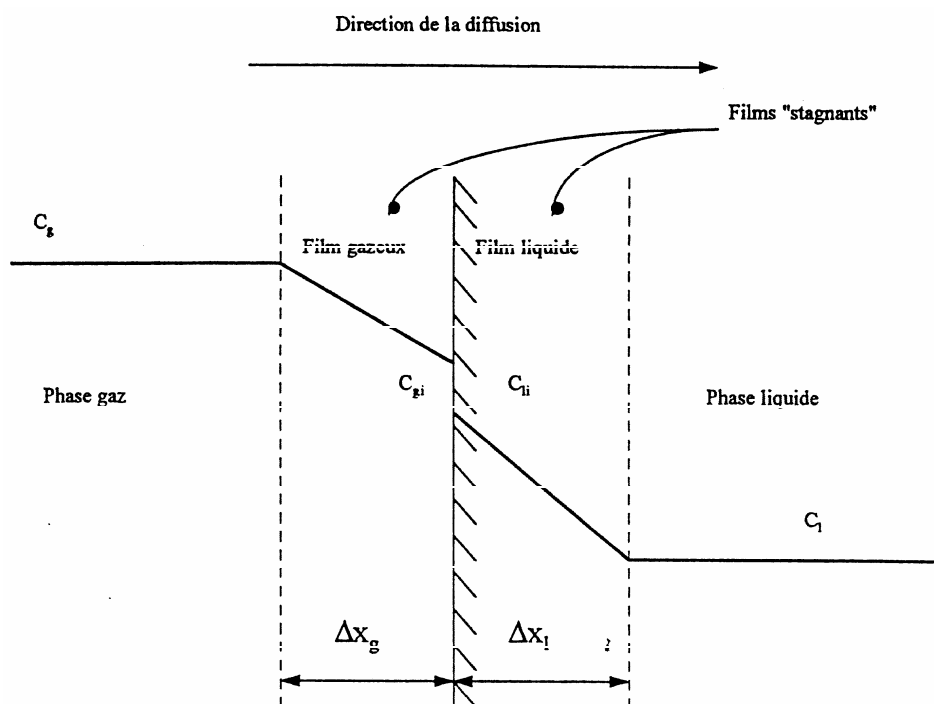


Figure V.2 : Diagramme de la théorie du double film et concentrations à l'interface gaz-liquide (Whitman and Lewis, 1923)

C_g et C_l désignent respectivement les concentrations en oxygène dans les phases gazeuse et liquide; C_{gi} et C_{li} , les concentrations d'oxygène à l'interface gazeuse et à l'interface liquide; ΔX_g et ΔX_l , les épaisseurs des films gazeux et liquide.

L'analyse de plusieurs travaux de la littérature consacrés à l'estimation du $k_L a$ montre que ce dernier dépend en partie de l'hydrodynamique du système. L'expression la plus courante se présente sous la forme d'une corrélation de loi de puissance qui le lie à la vitesse superficielle du gaz injecté dans le réacteur (voir Eq.V.1).

$$k_L a = \alpha U_g^\beta \quad (V.1)$$

α et β sont les paramètres du modèle; g, l'indice relatif au gaz

Dans le cas d'un contacteur airlift à recirculation en boucle, Bello et al. (1985) ont observé que le flux descendant est exempt de gaz et par conséquent pratiquement monophasique, contrairement au flux ascendant où se déroule l'essentiel du transfert de matière. En se basant sur l'expression du modèle général présenté par la relation (Eq.V.1) et en prenant en compte les dimensions géométriques du réacteur utilisé, les auteurs ont pu décrire le transfert de matière entre phases dans un tel système par l'équation suivante (Eq.V.2) :

$$k_L a = 0.76 U_g^{0.8} \left(1 + \frac{A_d}{A_m}\right)^{-2} \quad (\text{V.2})$$

A_d et A_m désignent respectivement les sections des compartiments descendant et ascendant du réacteur. Cette relation a été obtenue en faisant varier le rapport A_d/A_m entre 0.1 et 0.7 et la vitesse du gaz U_g entre 1.4 et 8.6 cm.s⁻¹. La relation (Eq.V.2) étant établie pour un système air-eau, les auteurs ont fait l'hypothèse d'un écoulement piston pour le gaz tandis que le liquide a été supposé parfaitement mélangé.

En faisant les mêmes hypothèses sur le régime d'écoulement respectivement pour le gaz et le liquide, Choi and Lee (1993) obtiennent une relation analogue à l'équation (Eq.V.2). Dans l'expression du modèle, un terme adimensionnel se rapporte à la géométrie du réacteur utilisé. Il s'agit du rapport entre la distance horizontale séparant les branches d'écoulement et la hauteur qui sépare les zones de jonction des compartiments ascendant et descendant. Le modèle proposé est illustré par la relation (Eq.V.3).

$$k_L a = 0.18 U_g^{0.76} \left(\frac{A_d}{A_m}\right)^{-0.06} \left(\frac{d_h}{d_v}\right)^{-0.17} \quad (\text{V.3})$$

d_h est la distance horizontale séparant les branches montée et descente du réacteur; d_v est la distance verticale (la hauteur) séparant les jonctions montée et descente du réacteur. Cette relation est valable pour $0.1 \leq A_d/A_m \leq 0.5$; $0.09 \leq d_h/d_v \leq 0.45$ et $U_g \leq 20$ cm.s⁻¹.

De la même manière, Popovic et al. (1984) se sont intéressés à l'étude du transfert de matière en présence de liquides non newtoniens dans des fermenteurs à agitation pneumatique. La prise en compte de la rhéologie de tels milieux dans l'estimation du paramètre de transfert de matière a conduit au modèle suivant (Eq.V.4) :

$$k_L a = 1.19 \cdot 10^{-4} U_g^{0.52} \left(1 + \frac{A_d}{A_m}\right)^{-0.85} \eta^{-0.89} \quad (\text{V.4})$$

η représente la viscosité apparente du milieu étudié. Elle a été variée de 0.015 à 0.5 Pa.s alors que le ratio A_d/A_m a été testé pour des valeurs égales à 0.11, 0.25 et 0.44.

Les équations Eqs.V.1 – V.4 confirment d'une part, la dépendance du coefficient de transfert de matière $k_L a$ vis-à-vis de la vitesse superficielle du gaz U_g , et d'autre part, donnent une idée de la gamme de variation de la constante exponentielle β (entre 0.5 et 0.8). Cependant, dans chacune de ces différentes expressions, force est de constater que l'influence du liquide en écoulement n'est nullement décrite. Pourtant, les travaux de Nordkvist et al. (2003) ont montré que la vitesse superficielle du liquide favorise aussi bien le mélange que la dispersion

du gaz, autrement dit, le coefficient de transfert de matière. Ainsi, dans le cas où une recirculation du liquide est imposée (Lazarova et al., 1997; Masoud *et al.*, 2001; Nordkvist et al., 2003), on observe que l'existence simultanée des débits de liquide et de gaz influence les paramètres hydrodynamiques et de transfert, notamment le $k_L a$, les paramètres caractéristiques du mélange (temps de mélange t_{mix} et/ou le temps de circulation t_c) et la rétention de gaz ε_g . Les investigations de ces auteurs, notamment Nordkvist et al. (2003) montrent que de meilleurs taux de mélange sont atteints en recirculant le liquide via une boucle interne ou externe. Par conséquent, ils rapportent que l'expression du coefficient de transfert de matière $k_L a$ est une fonction des vitesses du liquide et du gaz (voir Eq.V.5). Selon les conditions opératoires investiguées et la géométrie du réacteur, une corrélation a été également proposée pour relier le temps de mélange et l'hydrodynamique du liquide recirculé (voir Eq.V.6).

$$k_L a = 345 U_g^{0.764} U_l^{0.700} \quad (V.5)$$

$$t_{mix} = 1604 U_l^{-0.9246} \quad (V.6)$$

U_g et U_l désignent respectivement les vitesses du gaz et du liquide recirculé, exprimées sous forme de débits volumiques Q_g et Q_l ($m^3 \cdot h^{-1}$).

Ces observations sont également rapportées par Masoud et al. (2001) qui ont travaillé sur un réacteur à flux descendant. Ces derniers confirment que dans un réacteur où la recirculation s'effectue en boucle, le mélange dépend des débits des phases, à tel point que leur augmentation accélère le mélange et par conséquent, diminue le temps de mélange t_{mix} .

L'étude des paramètres caractéristiques du mélange (t_{mix} et t_c), a aussi été abordée par plusieurs auteurs. Dans un système airlift par exemple, Verlaan et al. (1988) ont estimé le temps de mélange t_{mix} en analysant le signal-réponse à une injection de traceur. Il en ressort qu'un état de mélange homogène est atteint au bout de 4 à 7 boucles de circulation du fluide. De même, les investigations entreprises par Mazer (1992) sur le mélange dans plusieurs types de réacteurs confirment ces résultats et permettent ainsi d'établir un rapport (t_{mix}/t_c) entre les paramètres caractéristiques du mélange. Une valeur moyenne approximativement égale à 3 a été rapportée. Lors de l'étude hydrodynamique d'un réacteur à recirculation externe, Bendjaballah (2000) conclut que les valeurs de ce rapport t_{mix}/t_c sont comprises entre 4 et 5. Cette confirmation des observations par plusieurs auteurs ayant travaillé dans des conditions parfois très différentes, constitue un argument de validation du rapport adimensionnel (t_{mix}/t_c) dans la caractérisation du mélange d'un réacteur.

D'autres auteurs, comme Choi and Lee (1993), se sont intéressés à corréler ce ratio avec les caractéristiques géométriques du réacteur et les conditions opératoires. Le modèle reporté est illustré par la relation suivante :

$$\frac{t_{mix}}{t_c} = 4.6 \left(\frac{U_g}{U_l} \right)^{0.082} \left(\frac{A_d}{A_m} \right)^{0.316} \left(\frac{d_h}{d_v} \right)^{0.107} \quad (V.7)$$

Cette relation (Eq.V.7) a été obtenue dans les mêmes conditions que l'équation (Eq.V.3). Cependant, les modèles de Bello et al. (1984) (Eqs.V.8 et 9) sont quelque peu différents comme on peut le constater :

$$t_c = 2.3 \left(\frac{A_d}{A_m} \right)^{0.46} U_g^{0.33} \quad (V.8)$$

$$\frac{t_{mix}}{t_c} = 5.2 \left(\frac{A_d}{A_m} \right)^{0.46} \quad (V.9)$$

Si le temps de circulation t_c est bien une fonction de la vitesse du gaz (Eq.V.8), le rapport (t_{mix}/t_c) est par contre indépendant de cette vitesse (Eq.V.9). On notera cependant que l'exposant affectant la vitesse superficielle du gaz dans l'équation Eq.V.7 est très faible et, donc, peu significatif.

Lors de la description de l'état d'homogénéité d'un système, les paramètres caractéristiques t_{mix} et t_c traduisent des phénomènes qui ne sont pas nécessairement identiques. En effet, alors que le temps de circulation t_c est caractéristique de la dispersion axiale, le temps de mélange t_{mix} traduit des phénomènes de dispersion radiale et axiale. Dans la pratique, ces deux paramètres sont fonctions de la géométrie du réacteur, des propriétés rhéologiques du fluide, de la vitesse du gaz injecté, de la vitesse d'écoulement du liquide, soit en somme, de l'intensité de l'énergie dissipée dans le système (énergie de mobilisation du fluide).

D'un point de vue général de la littérature dédiée à l'hydrodynamique des bioréacteurs, très peu de données sont disponibles en ce qui concerne la relation entre le coefficient de transfert de matière et les paramètres caractéristiques du mélange (t_{mix} et t_c). La plupart des modèles descriptifs du coefficient de transfert de matière et du mélange dans les systèmes airlifts sont focalisés sur l'influence de la vitesse du gaz, occultant ainsi la contribution du liquide recirculé. Cependant, il se dégage de l'analyse de quelques travaux que l'énergie injectée en terme de débits d'aération et de recirculation du liquide, favorise le taux de mélange dans certaines variantes des réacteurs airlifts (Kamen et al., 1992; Masoud et al., 2001; Nordkvist et al., 2003). La rareté des modèles qui tiennent compte simultanément de l'influence du débit liquide et du débit gazeux pourrait s'expliquer par plusieurs raisons dont la diversité des configurations des réacteurs, la multiplicité des démarches expérimentales, la variété des techniques et des modes d'acquisition des données ainsi que la spécificité des conditions opératoires d'un auteur à l'autre.

Par ailleurs, dans une démarche de caractérisation de l'hydrodynamique de telles configurations, la description du régime d'écoulement de la phase gazeuse est un aspect essentiel. Le paramètre descriptif habituellement utilisé est la rétention de gaz symbolisée par ε_g . Celle-ci détermine le temps de séjour du gaz dans le liquide et par conséquent, influence le coefficient de transfert de matière $k_L a$ à partir de la surface de contact gaz-liquide. La connaissance de la valeur de ce paramètre permet d'identifier et de classifier plusieurs types de régimes d'écoulement du gaz dans un système mixte air-eau. D'une manière générale, les classifications basées sur les observations visuelles souvent annoncées sont celles reprises à la figure V.3.

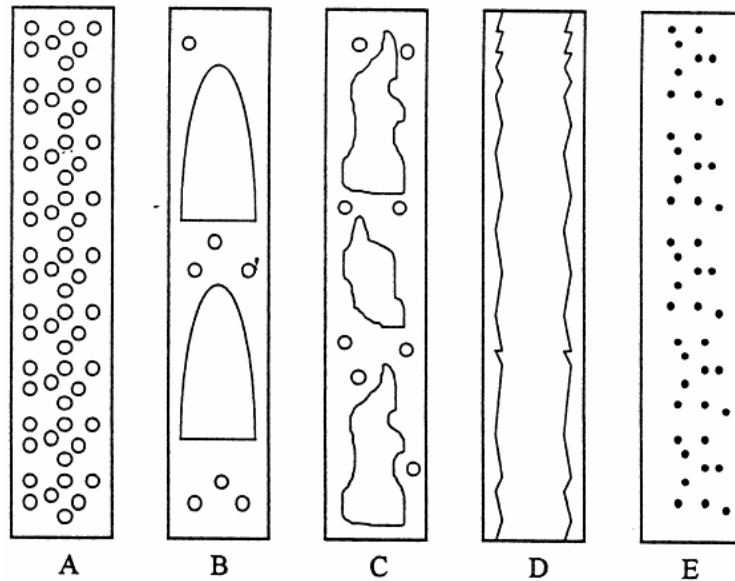


Figure V.3 : Observations visuelles des différents régimes d'écoulement d'un milieu biphasique air-eau en écoulement vertical ascendant

Dans cette classification (figure V.3), la transition d'un régime à un autre se fait de manière progressive. Ainsi, à débit liquide constant et en augmentant régulièrement le débit de la phase gazeuse, on observe successivement, pour un écoulement vertical ascendant, les régimes suivants :

- *le régime de bulles ou « bubbly flow » (A)* est caractérisé par une dispersion du gaz dans le liquide sous forme de petites bulles. Il est aussi appelé *régime « homogène »*.
- *le régime d'écoulement bouillonnant ou « churn flow » (B)* est caractérisé par une dispersion du gaz sous forme de bulles de tailles plus grosses et fort variable. Il est aussi appelé le régime *« hétérogène »*.
- *le régime d'écume ou « froth flow » (C)* définit un type d'écoulement au cours duquel l'on observe de grosses bulles déformées et déchiquetées.
- *le régime annulaire ou « annular flow » (D)* est caractéristique d'un écoulement typique où le liquide est plaqué contre la paroi par le gaz, qui lui-même occupe le volume central.
- *le régime de brouillard ou « mist flow » (E)* s'observe lorsque le liquide est dispersé dans le gaz sous forme de fines gouttelettes.

Dans les conditions habituelles de fonctionnement des réacteurs gaz-liquide, on s'intéresse généralement à deux des régimes d'écoulement évoqués ci-dessus : le régime de bulles ou régime homogène, et le régime hétérogène. Dans la pratique, la distinction entre ces deux régimes repose sur le profil d'évolution de la courbe de rétention de gaz en fonction de la vitesse superficielle du gaz injecté dans le système. Cependant, dans une étude réalisée sur une colonne à bulles par tomographie électrique résistive, Fransolet et al. (2001) ont observé une phase de transition, reportée à la figure V.4.

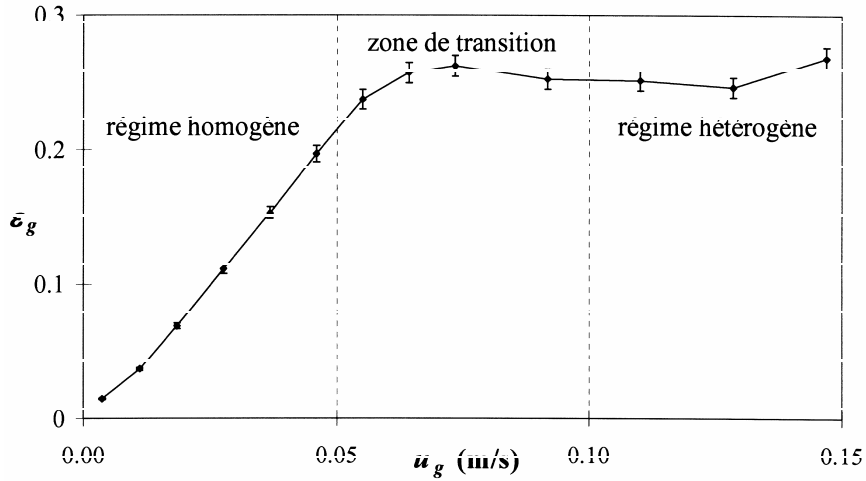


Figure V.4 : Distinction des régimes d'écoulement à partir du profil de la rétention gazeuse (Fransolet et al., 2001)

Sur ce graphique, on remarque que le régime homogène est caractérisé par un profil linéaire de la rétention de gaz, ce qui traduit une proportionnalité entre U_g et ϵ_g . Cette portion linéaire du profil est délimitée par de faibles vitesses superficielles de gaz ($\leq \approx 0.05 \text{ m.s}^{-1}$) auxquelles correspondent des valeurs de la rétention gazeuse relativement faibles ($\epsilon_g \leq 20\%$). Cependant, lorsque les vitesses de gaz deviennent importantes ($0.05 \leq U_g \leq 0.1 \text{ m.s}^{-1}$), la proportionnalité entre U_g et ϵ_g est rompue. On assiste alors à un profil presque plat de la rétention de gaz correspondant au régime de transition (Fransolet et al., 2001), suivi d'une phase évolutive de ϵ_g avec l'accroissement de la vitesse de gaz U_g ($\geq 0.1 \text{ m.s}^{-1}$). Cette dernière phase évolutive caractérise le régime hétérogène d'écoulement de la phase gazeuse et confirme d'autres observations de la littérature (Deckwer, 1992).

La rétention de gaz est un paramètre essentiel de caractérisation de la distribution du gaz dans les systèmes gaz-liquides. Comme décrit précédemment, sa dépendance vis-à-vis de la vitesse du gaz est décrite par une loi généralisée de puissance comme le montre la relation (Eq.V.10) (Chisti, 1989) :

$$\epsilon_g = \lambda U_g^\gamma \quad (\text{V.10})$$

λ et γ sont les constantes paramétriques du modèle. La connaissance de la valeur du paramètre γ peut renseigner sur le type de régime qui prévaut dans le système. Par exemple, lorsque la valeur de celui-ci est proche de l'unité, la vitesse superficielle du gaz est proportionnelle à la rétention, ce qui correspond à un régime homogène. Dans l'expression de la relation (Eq.V.10), le coefficient paramétrique λ peut désigner soit une constante numérique, soit une fonction dépendant par exemple des caractéristiques géométriques du réacteur. Ceci est le cas par exemple du modèle (Eq.V.11) proposé par Lazarova et al. (1997) lors d'une étude de l'hydrodynamique, du transfert de matière et de la nitrification dans un réacteur à lit circulant.

$$\varepsilon_g = \left(14.78 - 0.35 \frac{H}{L} \right) U_g^{1.42} \quad (V.11)$$

H représente la hauteur statique du liquide dans le réacteur ; L, la largeur du réacteur.

Les expressions des modèles généraux en loi de puissance illustrés par les équations (Eqs.V.1 et 10) montrent que la vitesse du gaz injecté dans un système air-eau, influence aussi bien le transfert de matière que la rétention gazeuse. Une relation entre ces deux paramètres existe et est rapportée dans la bibliographie par plusieurs auteurs (Lazarova et al., 1997 ; Hebrard et al., 2000). En effet, le transfert se produisant à l'interface gaz-liquide, l'expression du modèle rapporté tient compte de la nature et/ou de la forme de la surface d'échange. Cette surface est généralement admise comme étant sphérique et correspondant à celle d'une classe moyenne de bulles de gaz de taille identique. La relation (Eq.V.12) résume ce modèle dans lequel la surface d'échange est exprimée en fonction du diamètre des bulles supposées sphériques.

$$k_L a = \frac{6 k_l}{d_B} \frac{\varepsilon_g}{1 - \varepsilon_g} \quad (V.12)$$

k_l est le coefficient intrinsèque de transfert de matière dans la phase liquide; d_B , le diamètre moyen des bulles.

Dans la relation Eq.V.12, le terme $6 k_l / d_B$ représente le facteur intrinsèque du coefficient de transfert de matière $k_L a$, alors que $\varepsilon_g / (1 - \varepsilon_g)$ désigne la fraction de volume occupé par les bulles. Les investigations de Oliveira and Ni (2000) confirment la relation (Eq.V.12). Le modèle de corrélation proposé pour relier le coefficient de transfert de matière et la rétention de gaz est présenté par la relation ci-après (Eq.V.13) :

$$k_L a = 0.284 \frac{\varepsilon_g^{1.5}}{d_B^{0.6}} \quad (V.13)$$

De l'ensemble des résultats de la littérature présentés dans cette partie, on peut remarquer qu'il existe un lien entre les paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique (t_{mix} et/ou t_c , ε_g) et le coefficient de transfert de matière ($k_L a$) dans un réacteur biphasique air-eau. Les corrélations proposées ne sont pas toujours facilement transposables d'un auteur à l'autre, à cause de la variété des configurations des réacteurs étudiés. Alors que plusieurs auteurs se focalisent sur l'effet du gaz dans la description des différents modèles reliant les paramètres caractéristiques cités ci-dessus, la contribution de l'effet du liquide reste souvent non abordée. Cependant, quelques travaux consacrés à diverses variantes de configurations airlifts ont démontré l'intérêt de la prise en compte du débit ou de la vitesse du liquide recirculé dans les modèles reportés, ce facteur étant déterminant à la fois pour l'obtention de meilleurs taux de mélange et l'accroissement du transfert de matière.

3 Conditions expérimentales

3.1 Les essais de traçage et de caractérisation du mélange

L'étude du mélange a été menée sur une eau claire contenue dans le réacteur. L'objectif est de déterminer les temps caractéristiques du mélange (t_{mix} et t_c) dans notre système en conditions aérées et non aérées. Le traceur utilisé est le surnageant d'une solution saline saturée de chlorure de sodium (NaCl, 350 g.l⁻¹). Le mode d'injection est celui de l'impulsion de Dirac. Le détail de la démarche expérimentale a été clairement décrit au point 2.3.1 du chapitre III. Dans le tableau V.1, les débits de gaz (air) injecté dans le système ainsi que les débits du liquide recirculé sont exprimés en terme de vitesses superficielles. Celles-ci correspondent aux conditions adoptées pendant les essais de caractérisation du mélange dans le réacteur.

Tableau V.1 : Vitesses superficielles adoptées pour le gaz injecté dans le réacteur (U_g) et pour le liquide recirculé (U_l) lors des essais de caractérisation du mélange

U_g (m.s ⁻¹)	0	0.0029	0.0075	0.0129
	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028
U_l (m.s ⁻¹)	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
	0.0069	0.0069	0.0069	0.0069

3.2 Les mesures du coefficient de transfert de matière $k_L a$

Le coefficient de transfert de matière a été mesuré sur deux séries de données. La première série correspond à des essais réalisés sur de l'eau de ville contenue dans le réacteur (milieu de référence). La deuxième série a été obtenue en dissolvant des sels minéraux favorables à la croissance des microorganismes nitrifiants dans le réacteur (milieu nutritif). L'objectif de réaliser des essais avec deux milieux différents était de vérifier l'influence éventuelle des sels nutritifs, généralement dissous dans le milieu de culture, sur le coefficient de transfert de matière gaz-liquide. Les proportions et la nature de ces sels ont été présentées dans le tableau III.2 du chapitre III. Les vitesses superficielles du gaz et du liquide adoptées pendant ces mesures sont regroupées dans le tableau V.2. Ces vitesses sont identiques pour les deux séries d'essais réalisés, c'est-à-dire, en présence et en l'absence de sels minéraux dissous dans le réacteur.

Tableau V.2 : Vitesses superficielles du gaz (U_g) et du liquide (U_l) utilisées lors des essais de détermination du coefficient de transfert de matière $k_L a$

U_g (m.s ⁻¹)	0.0133	0.015	0.0172	0.0191
	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
U_l (m.s ⁻¹)	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
	0.0106	0.0106	0.0106	0.0106

3.3 La mesure de la rétention gazeuse ε_g

Les mesures de rétention de gaz ont été effectuées sur de l'eau de ville. Selon la démarche expérimentale adoptée, une première série d'essais a été réalisée en présence d'un débit gazeux variable ($Q_g, 0.4 - 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), sans recirculation externe du liquide ($Q_l = 0$). Par la suite lors d'une deuxième série d'essais, le débit de recirculation externe de liquide a été régulièrement varié de 0.3 à 0.6 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (soit une vitesse superficielle théorique U_1 comprise entre 0.0056 et 0.01 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et en adoptant les mêmes débits gazeux ($Q_g, 0.4 - 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Le tableau V.3 suivant résume toutes les conditions hydrodynamiques respectées.

Tableau V.3 : Conditions hydrodynamiques adoptées pour les mesures de la rétention de gaz dans le réacteur

$U_g \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0.005	0.0075	0.01	0.013	0.016	0.019	0.023
	0	0	0	0	0	0	0
	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
$U_1 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093	0.0093
	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100

4 Résultats et discussion

4.1 Le taux de mélange

4.1.1 Essais de traçage en conditions non aérées

Les résultats des essais de traçage réalisés en milieu liquide non aéré sont représentés sur les figures V.5a,b,c,d. Ces graphiques ont été obtenus selon les conditions hydrodynamiques qui figurent dans la première colonne du tableau V.1. Afin de mieux exploiter ces graphiques et de tirer le maximum d'informations, un traitement de lissage numérique préalable des données expérimentales (en vert) a été réalisé. Le bruitage que présentent ces signaux expérimentaux nous a amenés à les lisser grâce à un filtre passe-bas utilisant la fonction type I de Chebyshev (CHEBY1) contenue dans les outils mathématiques de Matlab (version 6.5.1).

Ainsi, les interprétations ont été effectuées sur les courbes lissées (en bleu sur chacun des graphiques ci-après) :

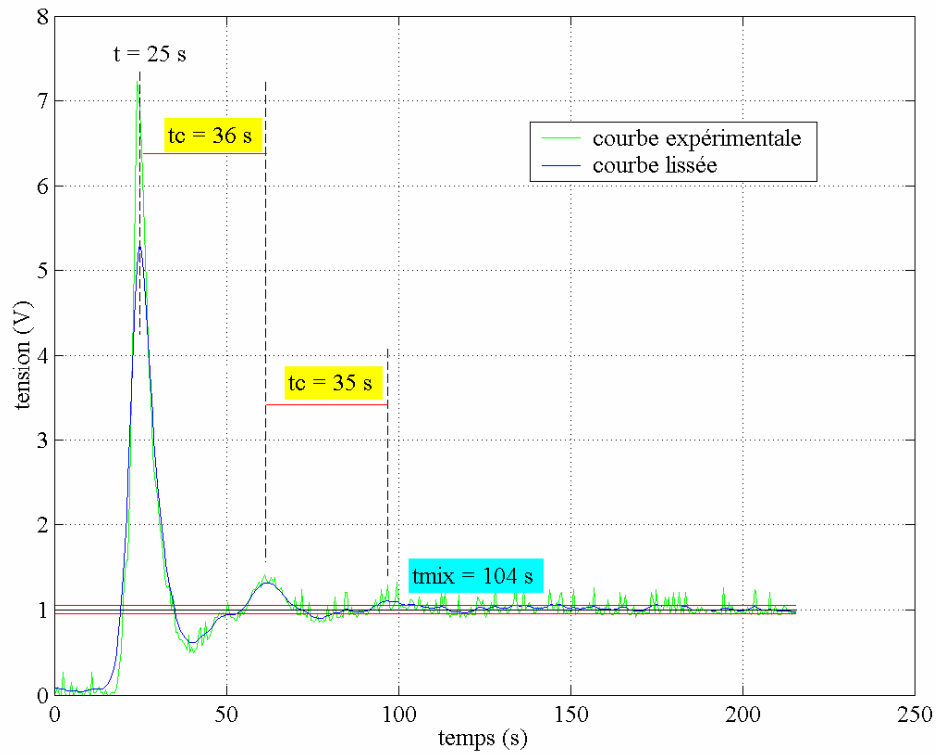


Figure V.5a : Signal de traçage en condition non aérée avec un débit de recirculation externe fixé à $Q_1 = 0.2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_1 = 0.0028 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

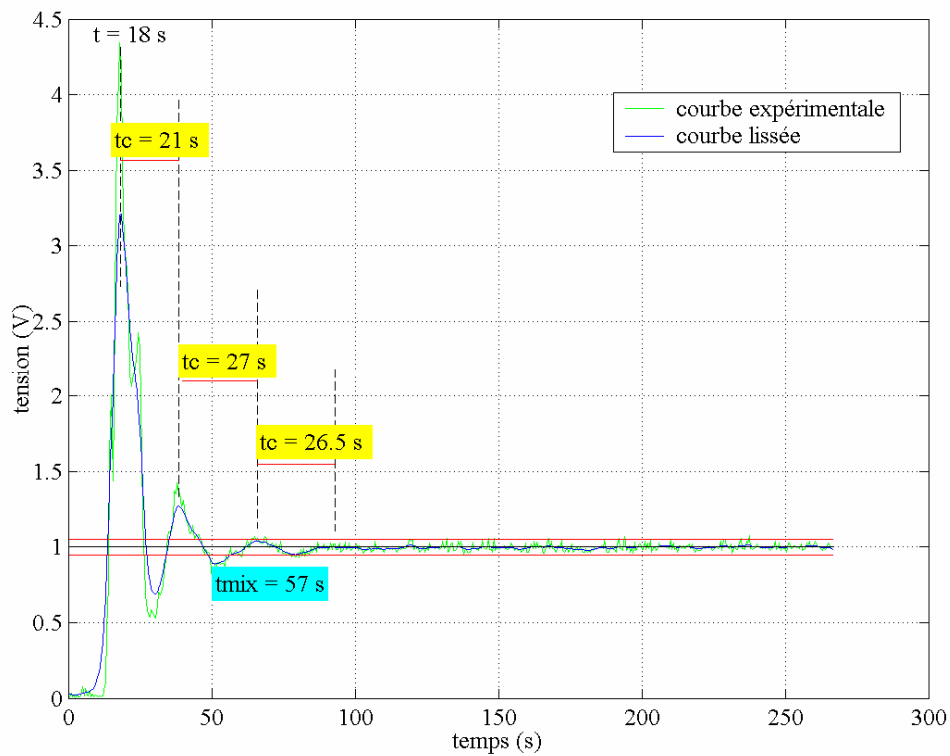


Figure V.5b : Signal de traçage en condition non aérée avec un débit de recirculation externe fixé à $Q_1 = 0.3 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_1 = 0.0042 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

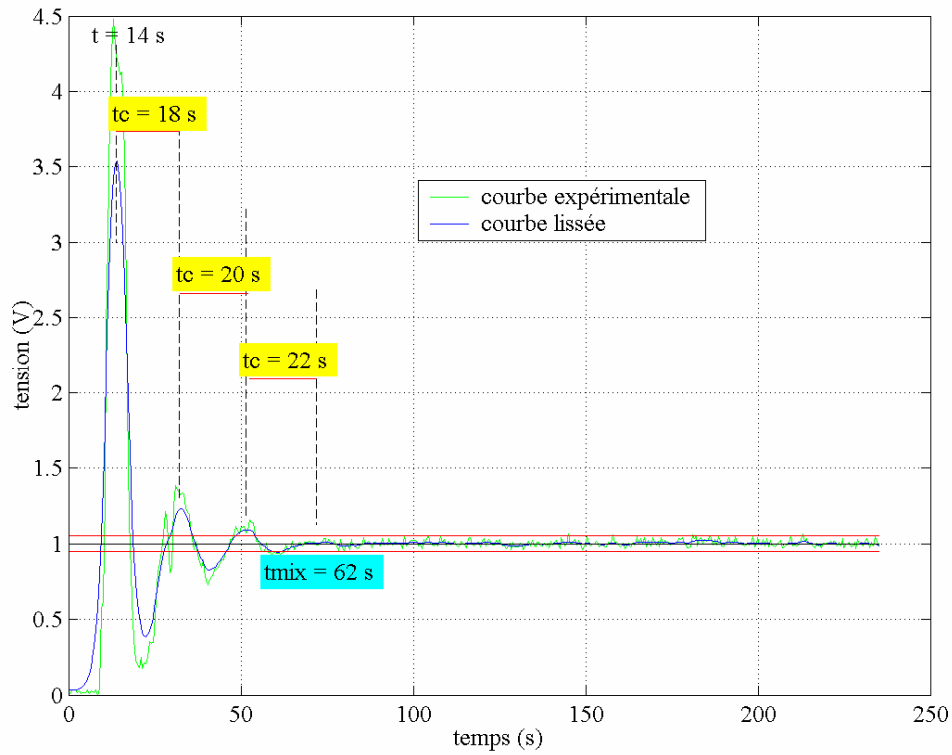


Figure V.5c : Signal de traçage en condition non aérée avec un débit de recirculation externe fixé à $Q_1 = 0.4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_1 = 0.0056 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

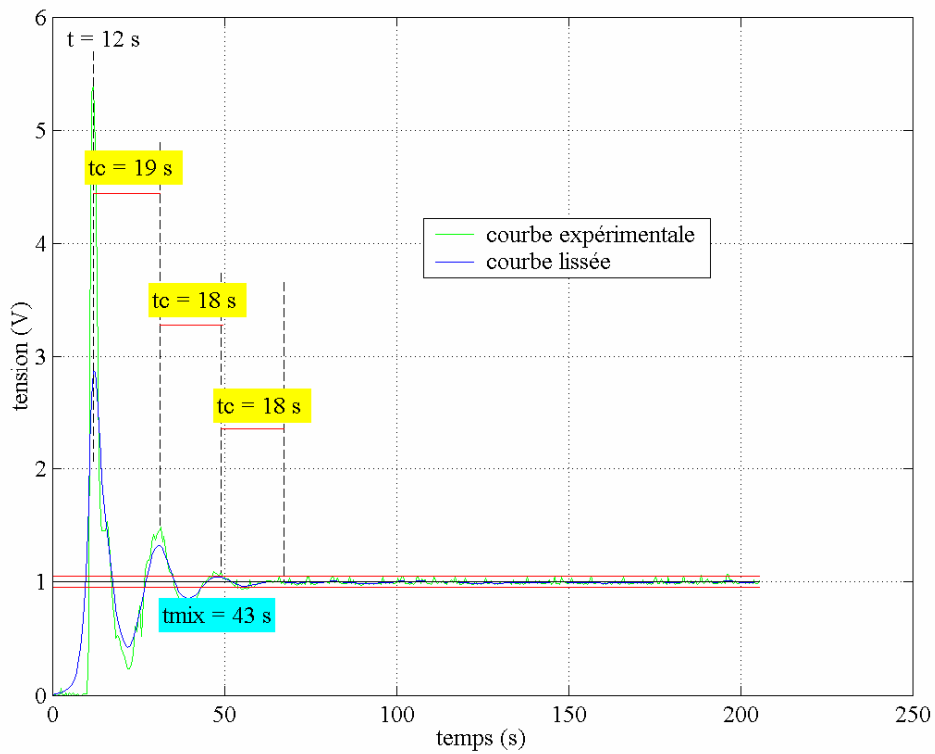


Figure V.5d : Signal de traçage en condition non aérée avec un débit de recirculation externe fixé à $Q_1 = 0.5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_1 = 0.0069 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Une observation rapide des graphiques précédents (figures V.5a,b,c,d) permet de constater que l'écart temporel entre l'instant d'injection du traceur ($t = 0$) et l'apparition des premiers pics du signal de traçage se réduit visiblement lorsque la vitesse superficielle du liquide recirculé U_1 augmente. Cette diminution se confirme également au niveau des écarts de temps entre les pics consécutifs dans la propagation des différents signaux représentés.

En réalité, l'écart entre deux pics consécutifs détermine le temps de parcours d'une boucle de trajet par le liquide. Il correspond au temps de circulation t_c . Ainsi, ce rapprochement de deux pics qui exprime la diminution de t_c , traduit d'une part, la rapidité avec laquelle le traceur est transporté et d'autre part, l'intensité de sa distribution au sein du liquide contenu dans le réacteur. En d'autres termes, la diminution du temps de circulation t_c avec l'augmentation de la vitesse de recirculation externe du liquide est un signe descriptif du taux de mélange. En règle générale, ce dernier est caractérisé par le temps de mélange t_{mix} qui matérialise l'état d'homogénéité en tout point du système.

Dans le cas des figures V.5a – d, les paramètres caractéristiques t_c et t_{mix} ont été déterminés. Les résultats sont résumés dans le tableau V.4:

Tableau V.4 : Temps de mélange t_{mix} et temps de circulation t_c déterminés en conditions non aérées et à différentes vitesses superficielles de recirculation externe du liquide (U_1)

Paramètres	$U_g = 0$;		U_1 ($m.s^{-1}$) = variable	
U_1 ($m.s^{-1}$)	0.0028	0.0042	0.0056	0.0069
t_c moyen (s)	36	25	20	18
t_{mix} estimé (s)	104	57	62	43

D'après les données reportées dans le tableau V.4, lorsque la vitesse superficielle théorique du liquide recirculé varie de 0.003 à 0.007 $m.s^{-1}$, le temps de circulation moyen t_c déterminé sur l'ensemble des essais diminue de moitié (de 36 à 18 s) tandis que le temps de mélange t_{mix} décroît d'environ 2.4 fois (de 104 à 43 s). Ces deux facteurs de diminution sont du même ordre de grandeur, ce qui suppose l'existence d'un lien constant entre ces deux paramètres caractéristiques t_{mix} et t_c .

Cependant, alors que la décroissance régulière de t_{mix} (de 104 à 43 s) semble se confirmer pour toutes les vitesses superficielles U_1 investiguées, le temps de mélange t_{mix} correspondant à une vitesse du liquide $U_1 = 0.0056 m.s^{-1}$, est légèrement supérieur à t_{mix} ($U_1 = 0.0042 m.s^{-1}$). Cette déviation par rapport à la tendance générale de la diminution de t_{mix} traduit la difficulté d'une détermination précise de ce paramètre, liée au bruitage du signal et justifie le traitement numérique de lissage des signaux de traçage. L'estimation imprécise de ce paramètre s'explique par le fait qu'elle repose principalement sur la partie asymptotique des signaux de traçage, qui en dépit du lissage par filtre passe-bas, reste tout de même bruitée.

Malgré cette imprécision, la diminution de t_{mix} avec l'accroissement de U_1 a été représentée sous forme de graphique (figure V.6). Les points expérimentaux sont corrélés par une loi de puissance telle que représentée par l'Eq.V.6. Le coefficient de corrélation peu satisfaisant ($R^2 = 0.85$) résulte d'une part, de l'imprécision de la détermination du temps de mélange expliqué ci-dessus, et d'autre part, d'un nombre probablement insuffisant de données expérimentales utilisées pour l'ajustement du modèle proposé. Cependant, la valeur du coefficient exponentiel (-0.87) est assez proche de (-0.92), obtenue par Nordkvist et al. (2003). L'écart considérable entre la valeur du coefficient pré-exponentiel reporté dans l'équation (Eq.V.6) (1604) et celui obtenu dans ce travail (0.59) (figure V.6) pourrait être due soit à une différence des configurations géométriques des réacteurs étudiés, soit à une différence des conditions

hydrodynamiques adoptées. En effet, alors que dans cette étude nous avons fait varier le débit du liquide de $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, celui-ci a été accru de 10 à $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ dans le cas du modèle (Eq.V.6). Ces données correspondent à des rapports de variation des débits liquides de l'ordre de 50 à 80. Ces valeurs extrêmement élevées montrent qu'une différence significative existe entre les conditions hydrodynamiques adoptées et par conséquent, pourraient justifier l'écart entre les valeurs estimées des coefficients pré-exponentiels.

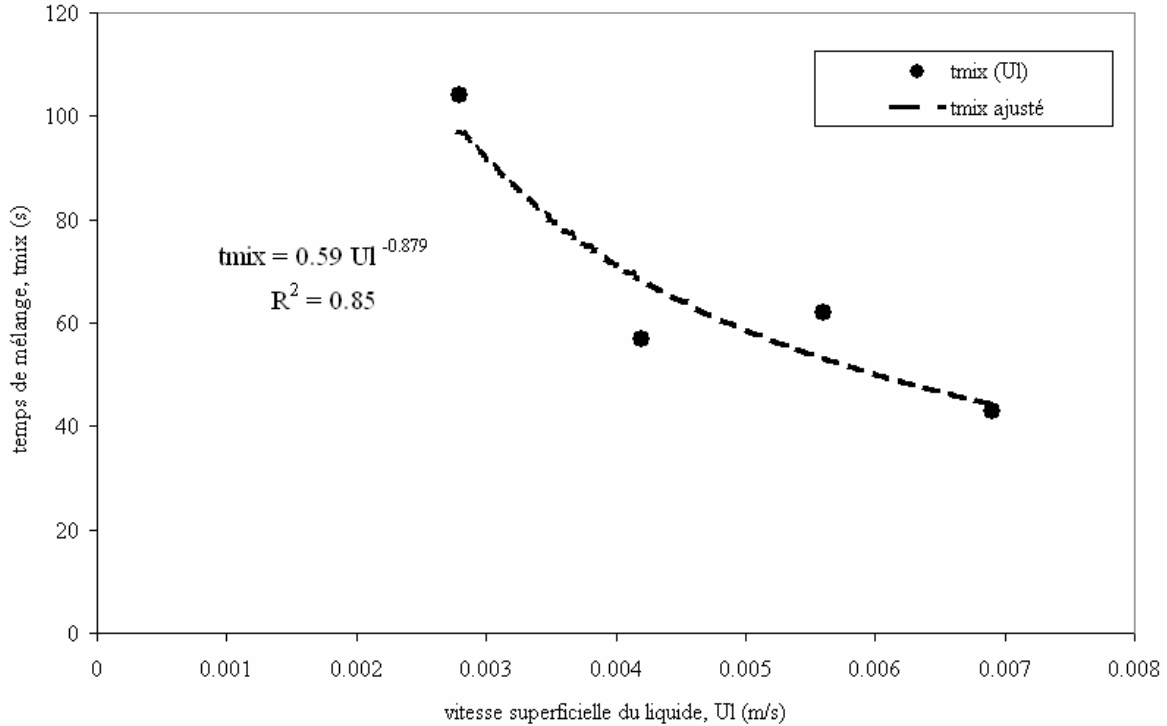


Figure V.6 : Corrélation entre t_{mix} et U_l en condition non aérée ($U_g = 0$)

Dans ce travail où les compartiments ascendant et descendant du réacteur sont d'une section géométrique identique, le calcul du rapport t_{mix}/t_c par l'équation (Eq.V.9) conduit à une valeur constante de 5.2. Par ailleurs, le calcul du même rapport t_{mix}/t_c à partir des données du tableau V.4 donne des valeurs qui varient entre 2.3 et 3.1, soit une valeur moyenne fluctuant autour de 2.6 ± 0.4 . Ceci est comparable à d'autres résultats cités dans la littérature (Mazer, 1992; Bendjaballah, 2000).

Dans l'ensemble des graphiques illustrés ci-dessus (figures V.5a – d), on observe que chacune des estimations du temps de mélange t_{mix} se situe après le deuxième ou le troisième pic du signal du traçage. Cela explique qu'un état homogène théorique est généralement atteint après 2 ou 3 boucles de recirculation du liquide dans le réacteur. Ce résultat est confirmé par les investigations de Verlaan et al. (1988) où l'établissement du mélange dans un réacteur à boucle a été observé au bout de 4 à 7 boucles de trajet du liquide.

4.1.2 Essais de traçage en conditions aérées (milieu biphasique air-eau)

La caractérisation du mélange en milieu biphasique air-eau a été effectuée suivant les conditions hydrodynamiques résumées dans les colonnes 2, 3 et 4 du tableau V.1. Comme il y est indiqué, nous avons successivement fixé la vitesse superficielle du gaz à 0.003, 0.007 et 0.013 m.s^{-1} tandis que la vitesse du liquide recirculé a été graduellement variée entre 0.003 et 0.007 m.s^{-1} . Ce tableau à double entrée définit 12 conditions hydrodynamiques différentes, c'est-à-dire 12 essais. Seuls quelques résultats représentatifs de ces mesures sont illustrés par les figures V.7 - 10. Comme dans le cas des essais réalisés en condition non aérée, les courbes ci-après ont été lissées par la même méthode de filtrage que celle décrite précédemment. Les temps moyens de circulation t_c ont été déterminés en rapportant le temps correspondant au dernier pic détectable, au nombre de boucles enregistrées depuis l'instant de l'injection du traceur. Cette méthode, déjà utilisée par Merchuk et al. (1998), permet de minimiser les erreurs d'estimation sur t_c en les distribuant sur l'ensemble des boucles détectables.

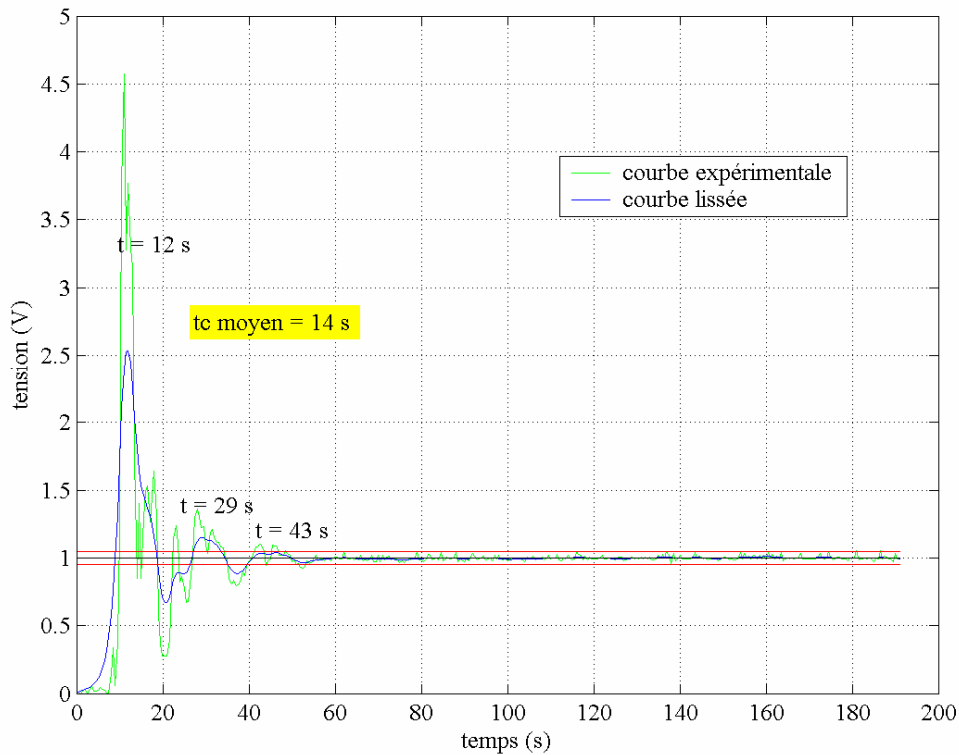


Figure V.7 : Influence du gaz sur le mélange lors d'essai de traçage en condition aérée ($Q_g = 0.21 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, soit $U_g = 0.0028 \text{ m.s}^{-1}$ et $Q_l = 0.5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, soit $U_l = 0.007 \text{ m.s}^{-1}$)

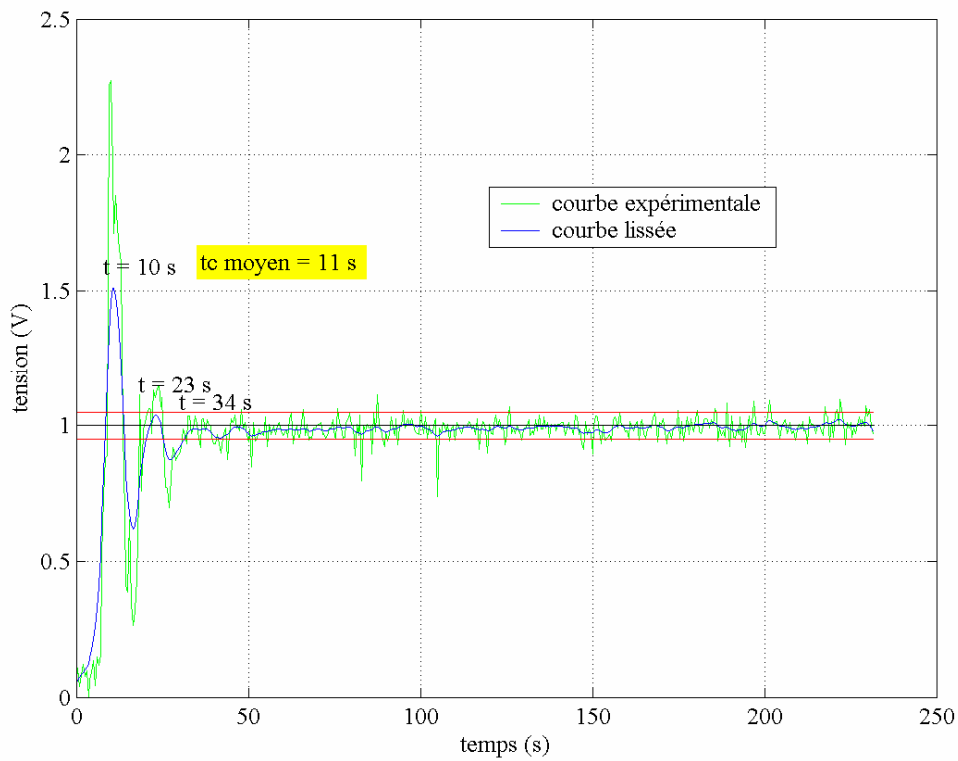


Figure V.8 : Influence du gaz sur le mélange lors d'essai de traçage en condition aérée ($Q_g = 0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_g = 0.013 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_l = 0.5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_l = 0.007 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

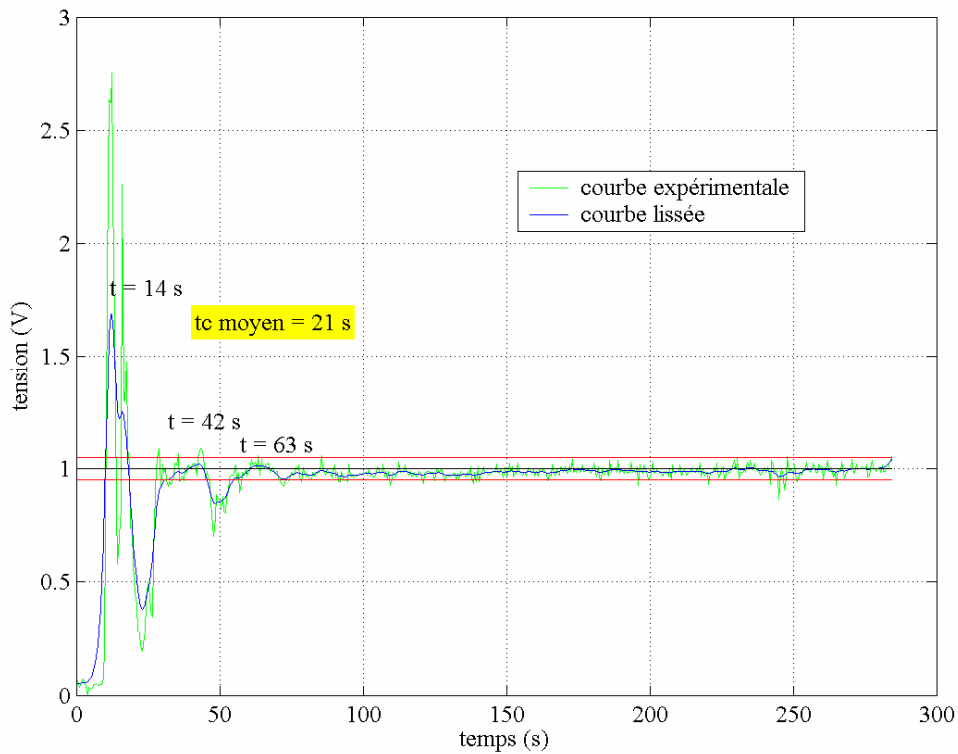


Figure V.9 : Influence du liquide sur le mélange lors d'essai de traçage en condition aérée ($Q_g = 0.21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_g = 0.0028 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_l = 0.2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_l = 0.003 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

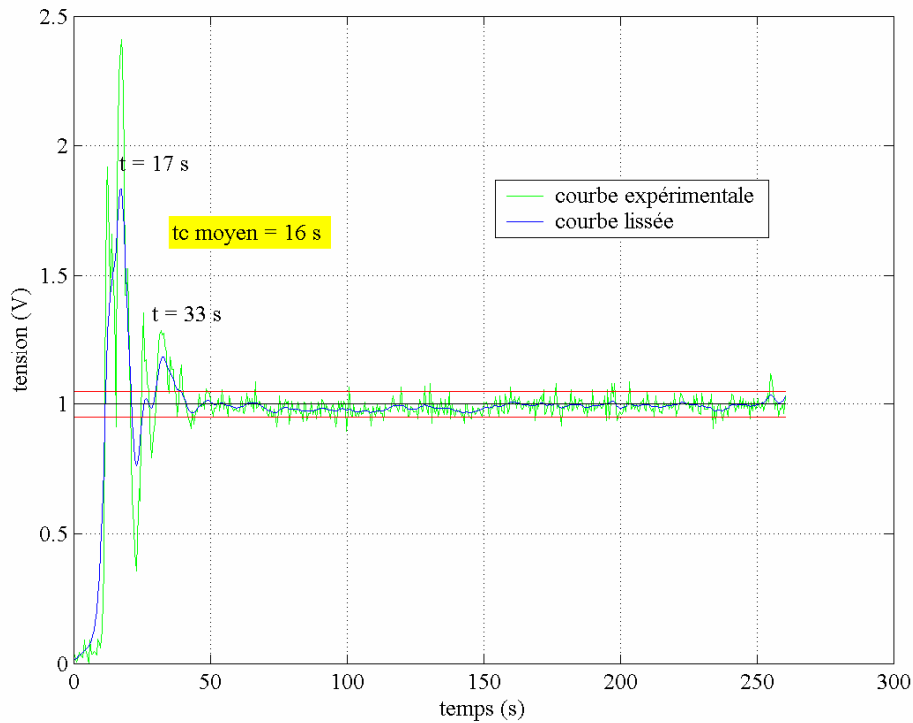


Figure V.10 : Influence du liquide sur le mélange lors d'essai de traçage en condition aérée ($Q_g = 0.21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_g = 0.0028 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $Q_l = 0.4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $U_l = 0.0056 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Alors que les figures V.7 et 8 montrent l'influence du gaz sur le mélange dans le réacteur, les figures V.9 et 10 illustrent l'influence du liquide recirculé. Au vu de ces illustrations, l'augmentation du débit de gaz de 0.21 à $0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, à débit liquide constant et égal à $0.5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, permet d'accélérer la circulation du fluide dans le système. Ceci est visible par la diminution du temps moyen de circulation t_c de 14 à 11 s. Cette accélération de l'écoulement favorise la distribution du traceur dans la phase continue liquide et, par conséquent, accroît le taux d'homogénéité théorique dans le réacteur. Par ailleurs, à débit gazeux constant, le mélange peut également être facilité par la recirculation du liquide. Dans l'exemple présenté aux figures V.9 et 10, le doublement du débit liquide externe (de 0.2 à $0.4 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) à débit gazeux Q_g constant et égal à $0.21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ engendre la diminution du temps moyen de circulation t_c de 21 à 16 s. Dans ce travail où nous avons opté préférentiellement pour la caractérisation du mélange par le temps de circulation t_c , le constat de la diminution de ce dernier justifie amplement la contribution du liquide dans le mélange global du système, et confirme les résultats des travaux rapportés par Nordkvist et al. (2003).

En considérant tous les essais réalisés en conditions aérées et non aérées, les figures V.11 et 12 illustrent respectivement l'influence de la vitesse du gaz et de la vitesse du liquide sur le temps moyen de circulation t_c . En l'absence de gaz dans le système, t_c décroît approximativement de 40 à 20 s lorsque la vitesse superficielle du liquide U_l croît de 0.003 à $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, lorsque U_l est fixée à 0.004 , ensuite à 0.01 , et enfin à $0.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, t_c décroît approximativement de 16 à 11 s, de 13 à 10 s, et de 11 à 8 s, tandis que U_g varie entre 0.004 et $0.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette double dépendance du temps de circulation t_c vis-à-vis des vitesses U_l et U_g peut être exprimée par une corrélation en loi de puissance telle que représentée par l'équation Eq.V.14 (Kouakou et al., 2005a).

$$t_c = \omega(U_l + U_g)^\theta \quad (V.14)$$

ω et θ sont des constantes paramétriques. L'ajustement de cette corrélation (Eq.V.14) sur l'ensemble des données expérimentales est montré aux figures V.11 et 12.

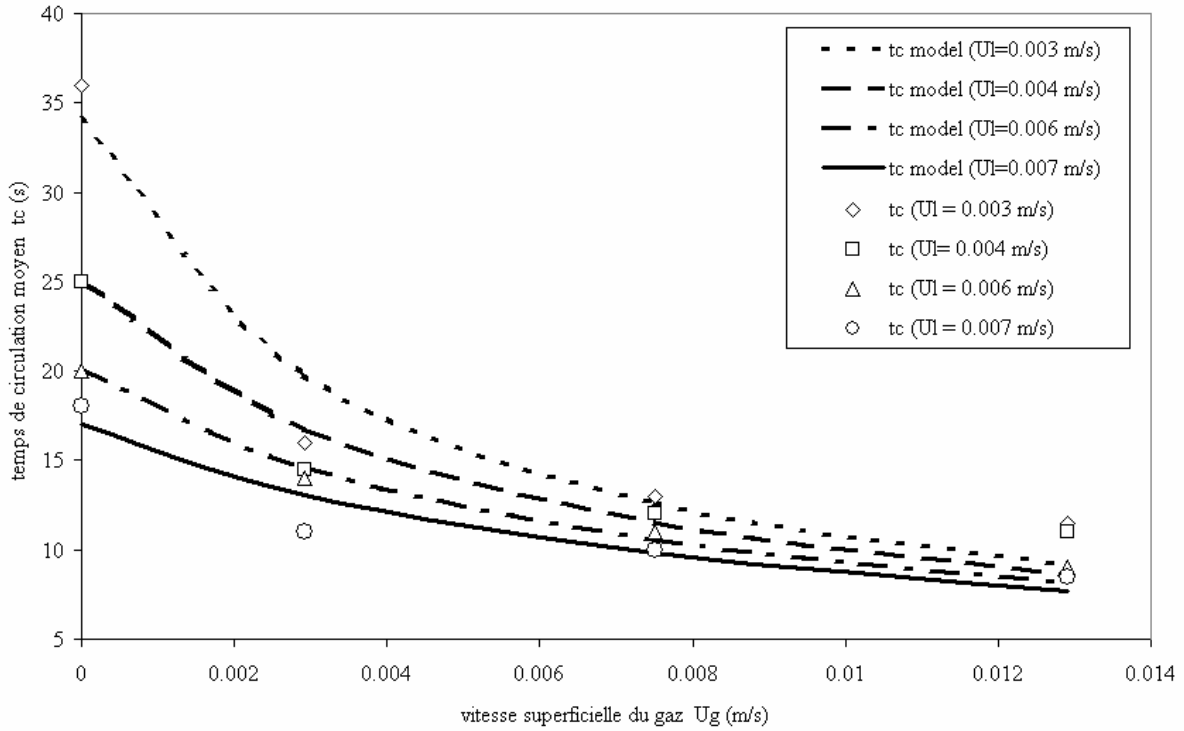


Figure V.11 : Évolution du temps de circulation t_c expérimental et t_c ajusté par le modèle (Eq.V.14), en fonction de la vitesse superficielle du gaz U_g , à différents débits liquide U_l

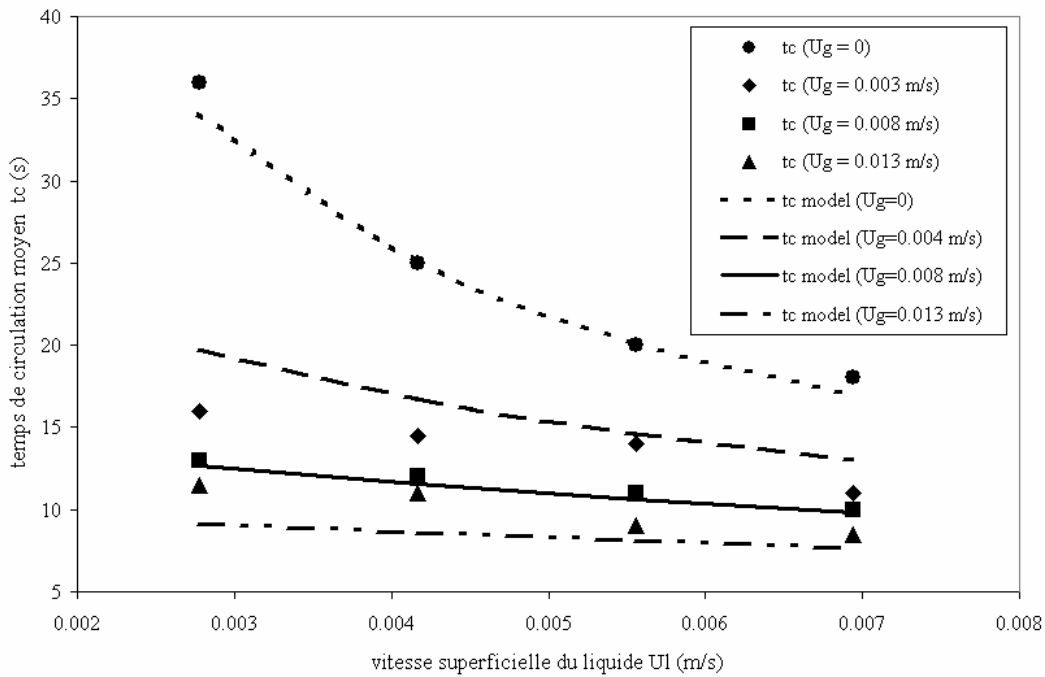


Figure V.12 : Évolution des temps de circulation t_c expérimental et t_c ajusté par le modèle (Eq.V.14), en fonction de la vitesse superficielle du liquide U_l , à différents débits gazeux U_g

Un diagramme de parité entre les données expérimentales du temps de circulation moyen t_c et les valeurs prédites par le modèle (Eq.V.14) est présenté à la figure V.13. On y observe une distribution assez équilibrée des points autour de la bissectrice, délimité par une déviation de $\pm 10\%$. Cette répartition dans un intervalle relativement étroit rend compte de la qualité de l'ajustement effectué et par conséquent, confirme la validité du modèle proposé (Eq.V.14).

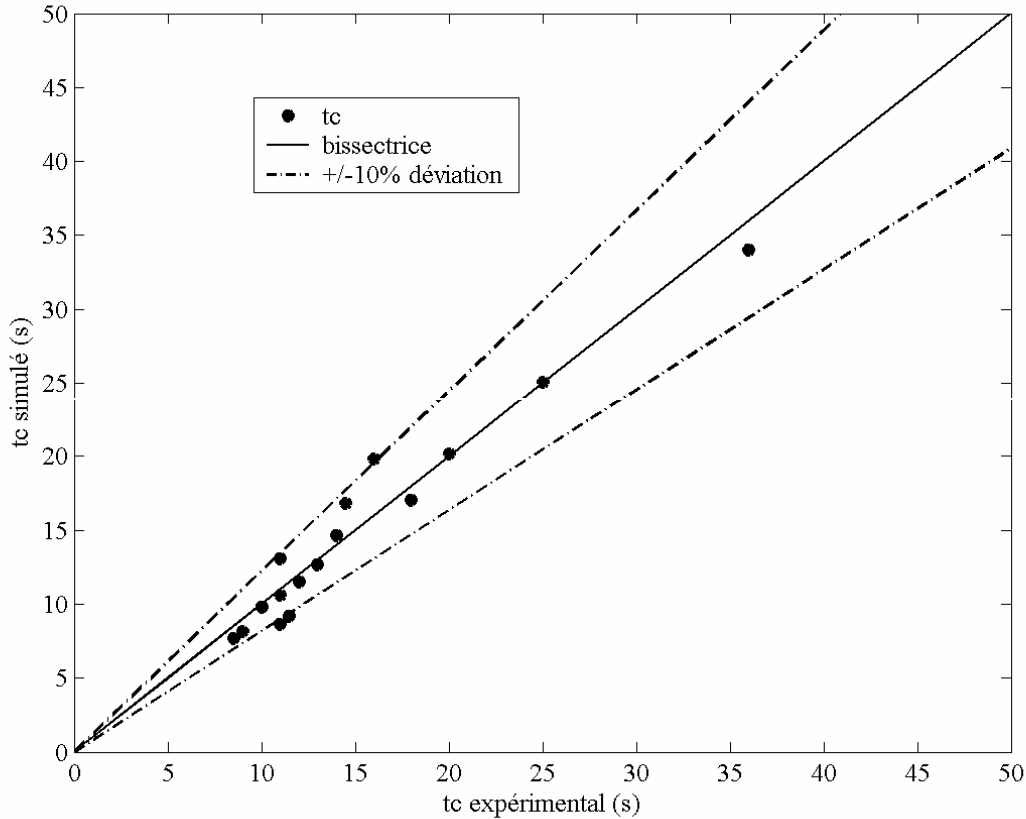


Figure V.13 : Diagramme de parité entre valeurs expérimentales du temps de circulation moyen t_c et données prédites par le modèle Eq.V.14

Dans le tableau V.5 suivant, nous avons résumé les résultats statistiques d'estimation des paramètres du modèle (Eq.V.14). Ces valeurs ont été déterminées au moyen d'un programme d'ajustement paramétrique utilisant la méthode de minimalisation de Gauss-Newton contenue dans les outils mathématiques de Matlab (version 6.5.1, Mathworks). On peut constater que la valeur du coefficient exponentiel ($\theta = -0.75 \pm 0.10$) n'est pas très éloignée de celle rapportée par Nordkvist et al. (2003) (-0.92) dans l'équation (Eq.V.6) précédente. Cependant, le léger écart entre ces deux valeurs peut s'expliquer par deux raisons. D'une part, dans l'équation du modèle proposé ici (Eq.V.14), la combinaison des effets du liquide recirculé et du gaz injecté a été exprimée respectivement par les vitesses superficielles U_l et U_g , ce qui n'est pas le cas de la relation (Eq.V.6) où seule la contribution du liquide est exprimée. D'autre part, cette différence pourrait se justifier par le fait que les temps caractéristiques de description du mélange ne sont pas identiques. En effet, alors que nous décrivons ce phénomène par le temps de circulation moyen t_c , il est interprété par le temps de mélange t_{mix} dans l'équation (Eq.V.6). Ainsi, l'écart entre les coefficients exponentiels ci-dessus pourrait résulter de ce choix différent des variables de caractérisation du mélange : t_c et t_{mix} .

Tableau V.5 : Valeurs des paramètres du modèle Eq.V.14

Paramètres	Valeurs estimées	Intervalles de confiance à 95%
ω ($m^{-\theta} \cdot s^{1-\theta}$)	0.4	[0.2 0.6]
θ (-)	-0.75	[-0.85 -0.65]

Par ailleurs, malgré l'estimation assez imprécise du temps de mélange t_{mix} , il a tout de même été possible d'établir un rapport adimensionnel (t_{mix}/t_c), inspiré des travaux de la littérature (Mazer, 1992; Choi and Lee, 1993; Bendjaballah, 2000), dont les valeurs sont illustrées sur la figure V.14. Comme on peut le constater sur l'ensemble des essais réalisés, les valeurs du ratio t_{mix}/t_c fluctuent autour d'une moyenne globale d'environ 3.5, comparable à la gamme de valeurs (3 – 5) citée par divers auteurs (Mazer, 1992; Bendjaballah, 2000). Cette confirmation est non seulement une preuve de validité des données obtenues, mais laisse également imaginer que les systèmes auxquels ce rapport fait référence, favorisent l'obtention d'un état théoriquement homogène dans un intervalle de temps relativement court. L'importance du mélange que sous-entend cette relativement faible valeur du rapport t_{mix}/t_c proviendrait de l'écoulement du fluide favorisé par la combinaison des effets du gaz et du liquide recirculé. Cependant, une valeur trop élevée signifierait une faible intensité du mélange et soulèverait par conséquent, le problème de la maldistribution dans le réacteur, phénomène dû aux boucles de recirculation, aux courts-circuits et aux zones mortes.

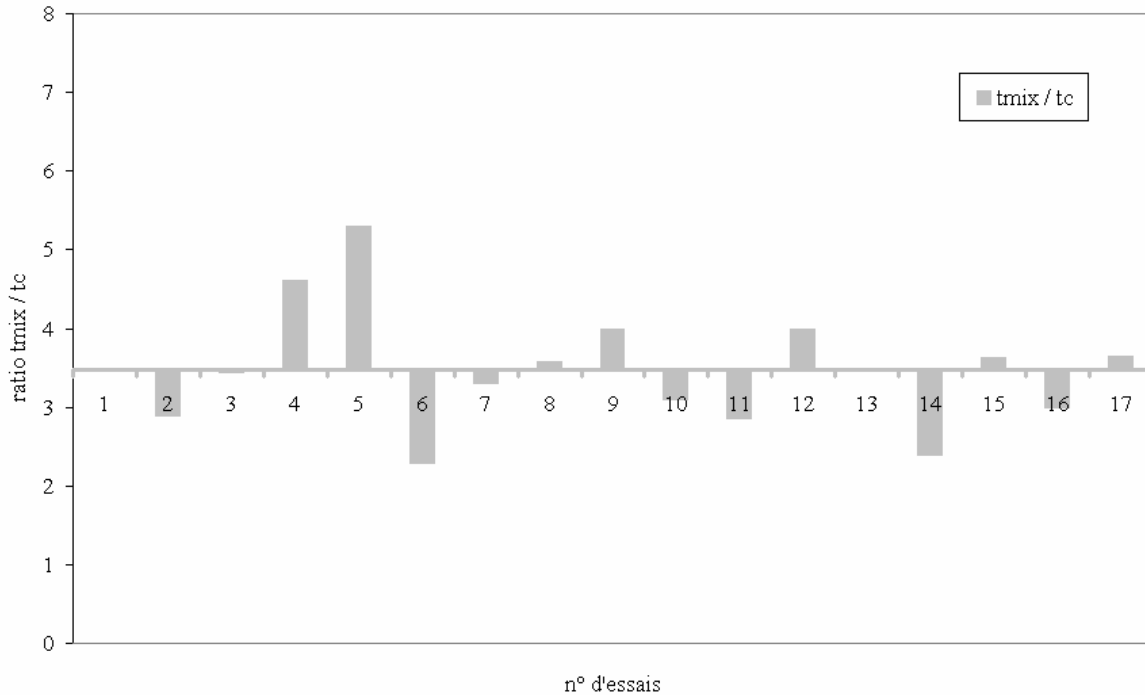


Figure V.14 : Histogramme centré sur la moyenne des rapports t_{mix} / t_c estimés sur l'ensemble des essais de mélange réalisés en conditions aérée et non aérée

4.2 Le coefficient de transfert de matière $k_L a$

4.2.1 Influence des propriétés de la phase liquide sur le $k_L a$

Dans cette partie de l'étude, nous avons voulu vérifier si la concentration des sels dissous ($C = 0.48 \text{ g.l}^{-1}$) favorables à la croissance des microorganismes nitrifiants, influence l'aération et, donc, le coefficient de transfert de matière gaz-liquide $k_L a$. Pour ce faire, nous avons considéré un milieu de référence (ou milieu témoin) représenté par de l'eau de ville (eau claire) contenue dans le réacteur, et un milieu nutritif dont la composition saline a été présentée dans le tableau III.2 du chapitre III. En adoptant les conditions hydrodynamiques reprises par le tableau V.2, un facteur de comparaison f_c (Eq.V.15) (Kouakou et al., 2005b) entre les valeurs du coefficient de transfert de matière $k_L a$ obtenues en eau claire et celles déterminées en milieu nutritif a été établi. L'application de la relation (Eq.V.15) à l'ensemble des essais réalisés a conduit aux résultats numériques regroupés dans le tableau V.6 ci-après.

$$f_c = \frac{k_L a(+)}{k_L a(-)} \quad (\text{V.15})$$

$k_L a(+)$ et $k_L a(-)$ désignent les coefficients de transfert de matière déterminés respectivement en présence et en l'absence de sels minéraux dissous dans le réacteur.

Tableau V.6 : Facteurs de comparaison entre valeurs de $k_L a$ du milieu nutritif et du milieu témoin selon diverses conditions hydrodynamiques imposées au système du BRM-REF

$U_g \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$		0.013	0.015	0.017	0.019
	0.0056	1.02	1.07	1.02	1.04
$U_l \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	0.0074	1.04	1.04	1.03	0.98
	0.0106	0.96	1.03	0.99	0.96

D'après les données reportées dans le tableau V.6 ci-dessus, le facteur de comparaison du coefficient de transfert de matière varie entre 0.96 et 1.04, en fluctuant autour d'une moyenne de 1.00 ± 0.04 . Cette fluctuation autour de l'unité signifie que les valeurs de $k_L a$ issues des deux milieux sont statistiquement identiques quelles que soient les conditions hydrodynamiques imposées au bioréacteur. Ceci démontre que la concentration adoptée pour les sels minéraux favorables à la croissance des microorganismes nitrifiants (0.48 g.l^{-1}) n'a pas d'influence notable sur l'aération. Ces résultats confirment certains travaux dédiés à l'investigation de l'effet des solutions électrolytes sur le transfert de l'oxygène (Marruci and Nicodemo, 1967; Zlokarnik, 1978; Machon et al., 1997). Ils sont également corroborés par les recommandations de la Société Américaine de Génie Civil (ASCE, 1992) et les normes européennes (EN-12255-15, 2004) en matière de conduite expérimentale de détermination du coefficient de transfert de matière dans les systèmes aérés. Selon ces dispositions, il est conseillé de travailler approximativement en deçà de 2 g.l^{-1} de concentration en sels dissous, faute de quoi le transfert serait fortement affecté par les composés minéraux dissous dans le milieu. Ce seuil de 2 g.l^{-1} , largement supérieur à ce qui est adopté dans ce travail, confirme la non influence du milieu nutritif sur le coefficient de transfert de matière que nous observons, d'où l'équivalence entre les valeurs obtenues dans les deux milieux investigués.

4.2.2 Influence de l'hydrodynamique sur le $k_L a$

L'influence de l'hydrodynamique sur le coefficient de transfert de matière a été étudiée en adoptant les conditions opératoires résumées dans le tableau V.2. Nous avons fait varier la vitesse superficielle du gaz U_g de 0.013 à 0.019 $m.s^{-1}$ en fixant celle du liquide U_l successivement à 0.0056, à 0.0074 et à 0.00106 $m.s^{-1}$. La variation simultanée de la vitesse du gaz U_g et de la vitesse du liquide U_l a permis de déterminer, dans un premier temps, l'influence du gaz sur le transfert de matière, puis dans un second temps, la contribution du liquide recirculé. La figure V.15 présente l'évolution du coefficient de transfert de matière $k_L a$ en fonction de la vitesse du gaz injecté dans le système. On y observe un accroissement du $k_L a$ avec la vitesse du gaz U_g . Les valeurs enregistrées varient approximativement de 0.01 à 0.017 s^{-1} , confirmant l'importance du transfert d'oxygène dans la phase liquide résultant de l'intensité du bullage. L'accroissement du $k_L a$ peut s'expliquer soit par l'accélération du coefficient de transfert intrinsèque noté k_l , soit par l'amélioration de la surface de contact gaz-liquide favorisée par l'éclatement des grosses bulles en plusieurs bulles de diamètre relativement plus petit, ou enfin par un temps de séjour relativement important des bulles dans le liquide. Vu la gamme de variation de la vitesse superficielle du gaz adoptée lors de ces essais ($0.013 \leq U_g \leq 0.019 \text{ m.s}^{-1}$), la première hypothèse ne nous semble pas justifier l'intensification du coefficient de transfert de matière observée. Cependant, même si des mesures in situ d'estimation du diamètre moyen des bulles n'ont pas été effectuées, l'observation visuelle de la dispersion gaz-liquide dans le réacteur a confirmé l'existence d'un régime à bulles sur l'ensemble de la gamme de conditions opératoires. Sur base des conditions expérimentales testées, les valeurs théoriques du temps de séjour moyen de la phase gazeuse au sein du liquide contenu dans le compartiment ascendant (volume 0.03 m^3), décroissent globalement de 115 à 79 s. En réalité, les bulles de gaz sont projetées dans la phase liquide par les injecteurs localisés à la base du réacteur. De ce fait, l'ordre de grandeur du séjour moyen dans la section montante est à titre indicatif et mérite une certaine flexibilité dans son interprétation. Cependant, ces données montrent que l'ensemble du gaz séjourne pendant un temps relativement important dans le réacteur et, par conséquent, le contact avec la phase liquide en écoulement favoriserait l'augmentation constatée du $k_L a$. Selon les conditions hydrodynamiques investiguées et le type de réacteur développé dans cette étude, nos résultats ont été confrontés favorablement à d'autres travaux résumés dans le tableau V.7.

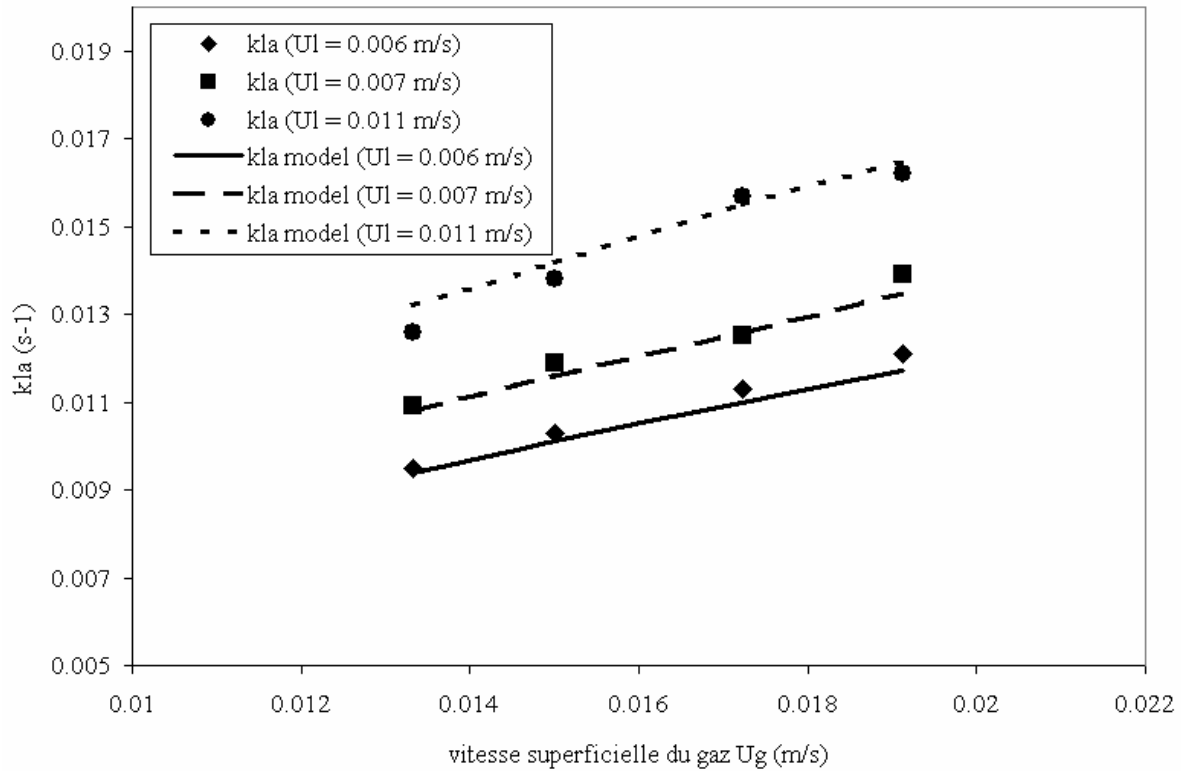


Figure V.15 : Évolution du coefficient de transfert de matière k_{La} avec la vitesse superficielle du gaz U_g , à diverses valeurs de U_l

Tableau V.7 : Comparaison des résultats de k_{La} issus de divers travaux de la littérature

Auteurs	Valeurs de k_{La} (s ⁻¹)	Systèmes utilisés
Gouveia et al. (2003)	0.01 – 0.07	réacteur airlift
Hyun et al. (2002)	0.003 – 0.03	réacteur pilote rotatif
Lazarova et al. (1997)	0.01 – 0.08	réacteur à lit circulant
Onken and Weiland (1983)	0.003 – 0.15	airlift à recirculation interne
Kouakou et al. (2005c)	0.01 – 0.02	BRM-REF

La contribution du liquide à l'amélioration du coefficient de transfert k_{La} a été étudiée à différentes valeurs fixées de la vitesse du gaz dans le système. Ces investigations ont porté sur trois vitesses superficielles du liquide U_l variant entre 0.005 – 0.01 m.s⁻¹ comme décrit dans le tableau V.5. Les résultats obtenus sont présentés à la figure V.16. Cette dernière montre que le coefficient de transfert de matière k_{La} augmente avec la vitesse du liquide U_l , suivant une pente légèrement croissante vis-à-vis de la vitesse superficielle du gaz. Cet accroissement du k_{La} est en parfait accord avec les travaux de Nordkvist et al. (2003) où l'amélioration du coefficient de transfert de matière est due à la recirculation d'un flux liquide dans le réacteur.

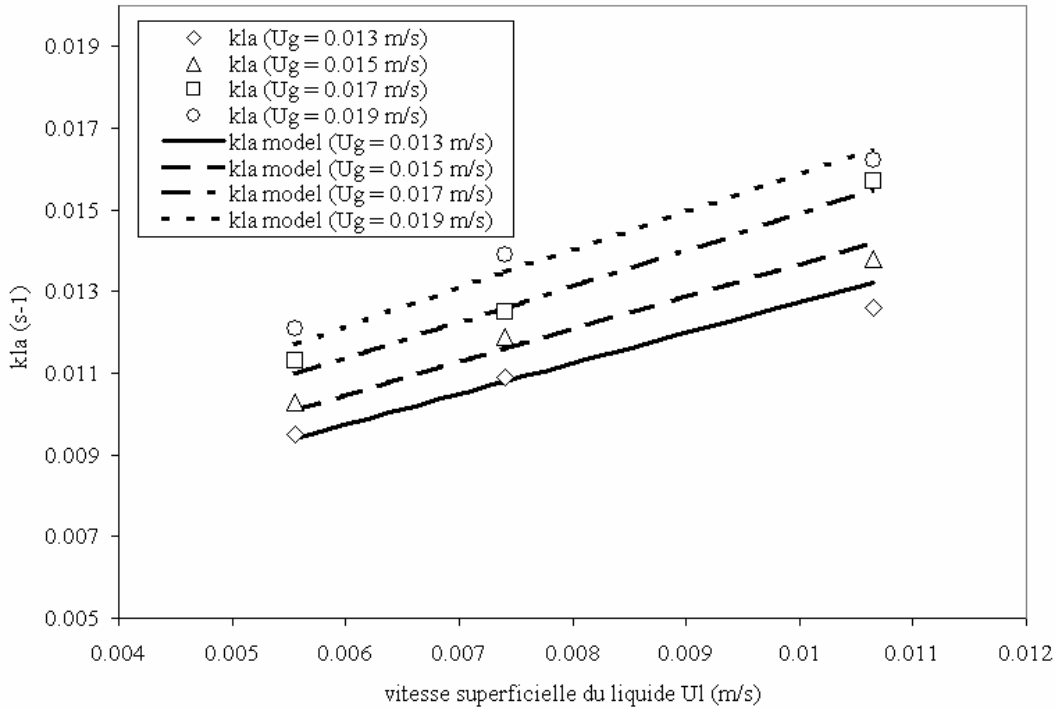


Figure V.16 : Évolution du coefficient de transfert de matière k_{La} avec la vitesse superficielle du liquide recirculé U_b , à diverses valeurs de U_g

Les résultats reportés aux figures V.15 et 16 font clairement apparaître l'effet combiné des vitesses du gaz et du liquide, qui peut être représenté par la corrélation suivante (Eq.V.16) (Kouakou et al., 2005c) :

$$k_L a = (a^* U_1 + b) U_g^\varphi \quad (V.16)$$

a^* , b et φ sont les constantes paramétriques du modèle. Les valeurs de ces trois paramètres ont été estimées en considérant une matrice constituée par toutes les valeurs de k_{La} obtenues, avec et sans sels. Compte tenu du fait que les données de k_{La} déterminées sur le milieu de référence sont identiques à celles du milieu synthétique (tableau V.6), la matrice globale considérée comporte une série de 24 valeurs de k_{La} . Les paramètres a^* , b et φ ont été estimés par la méthode statistique du « bootstrap » (Rapachi, 1994; Rudy, 2002; Annis, 2004) contenue dans les outils mathématiques de Matlab (Mathworks, version 6.5.1). Cette méthode est basée sur la réplification d'un échantillon initial de données statistiques, permettant d'obtenir un échantillon virtuel global. Par la suite, des tirages avec remise sont effectués dans cet échantillon virtuel et conduisent à l'estimation statistique des constantes paramétriques du modèle proposé.

Dans le cas présent, la matrice initiale composée des 24 valeurs de k_{La} a été dupliquée 1000 fois, suivie de tirages aléatoires avec remise dans l'étendue des données virtuelles. Un programme d'ajustement paramétrique (voir **annexe V.4.2.2**) utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt a été élaboré afin d'ajuster le modèle de l'équation (Eq.V.16) aux données virtuelles générées par la méthode bootstrap. Les valeurs des coefficients a^* , b et φ utilisées au cours de cet ajustement sont les moyennes statistiques estimées sur l'étendue de l'échantillon global virtuel obtenu après les 1000 réplifications de la matrice initiale. Les figures V.17a,b,c ci-après montrent les histogrammes de distribution de ces valeurs, tandis que le tableau V.8 les résume avec leur déviation standard respective.

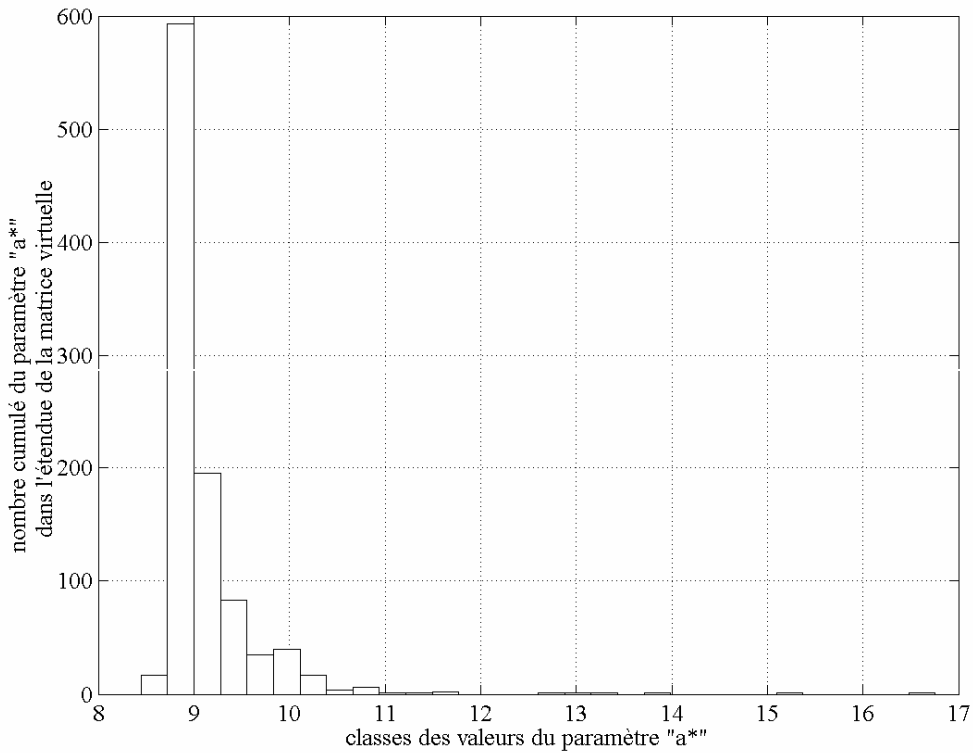


Figure V.17a : Histogramme du paramètre « a^* » (modèle Eq.V.16) obtenue par la méthode bootstrap appliquée à un échantillon de matrice initiale dupliquée virtuellement 1000 fois

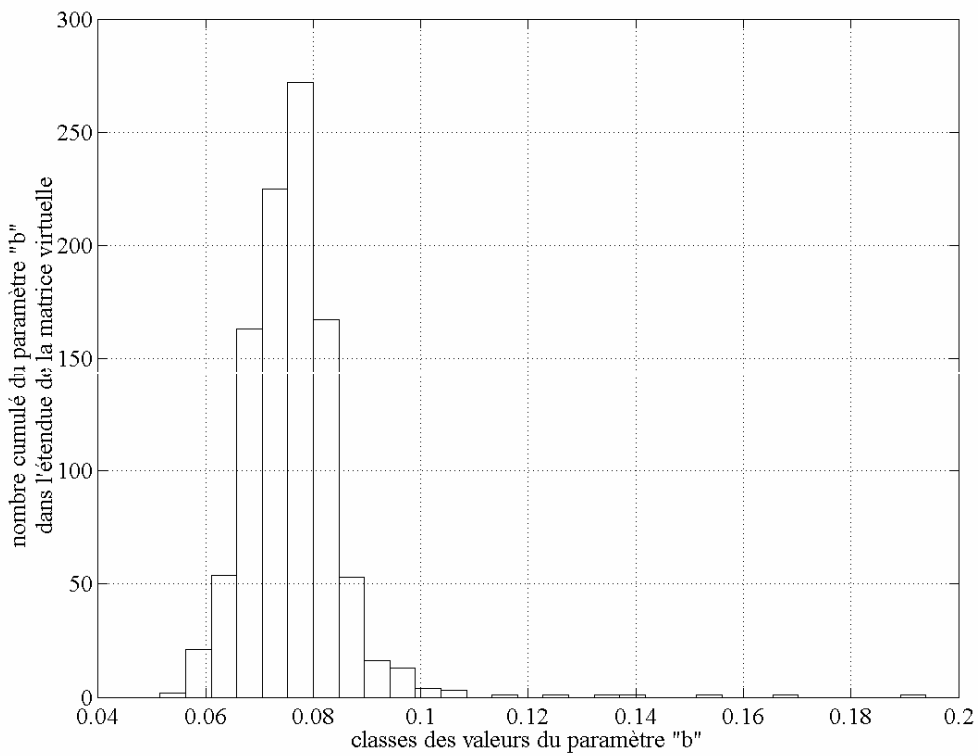


Figure V.17b : Histogramme du paramètre « b » (modèle Eq.V.16) obtenue par la méthode bootstrap appliquée à un échantillon de matrice initiale dupliquée virtuellement 1000 fois

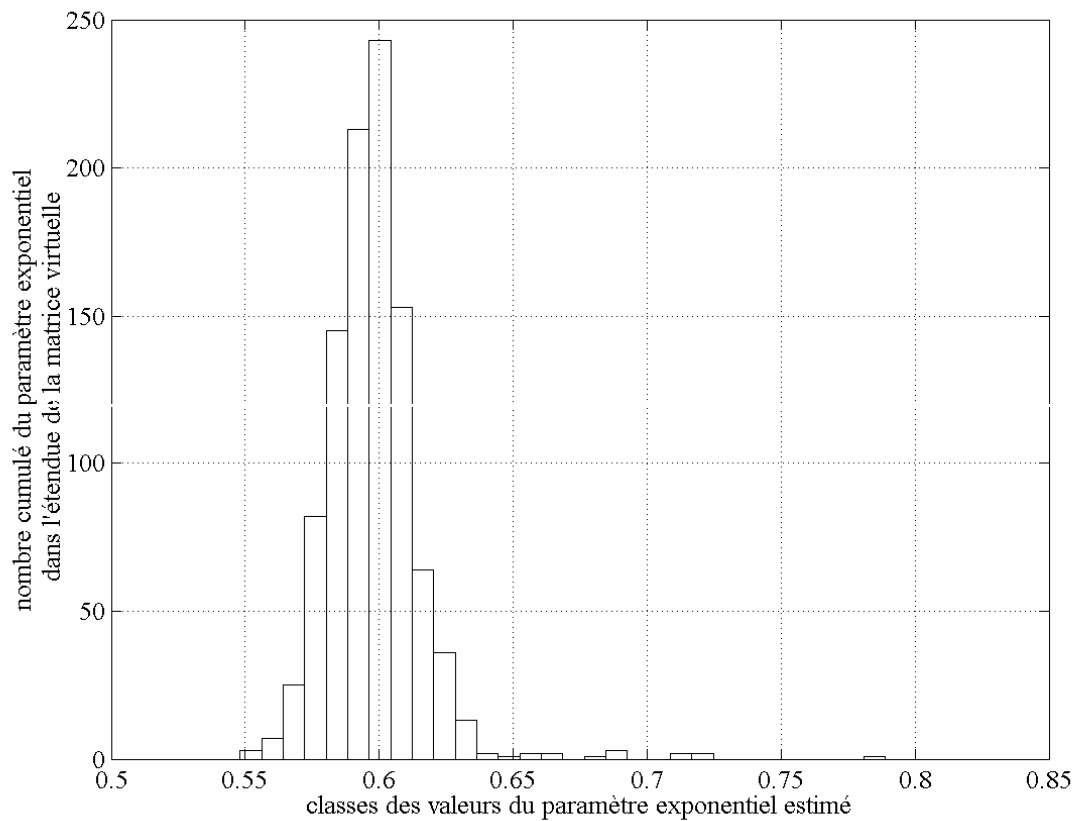


Figure V.17c : Histogramme du paramètre φ (modèle Eq.V.16) obtenu par la méthode bootstrap appliquée à un échantillon de matrice initiale dupliquée virtuellement 1000 fois

Tableau V.8 : Valeurs estimées des paramètres « a, b et φ » du modèle (Eq.V.16) avec les déviations standard respectives

Paramètres	Valeurs estimées	Déviations standard
a*	9.1	0.5
b	0.08	0.01
φ	0.60	0.02

L'insertion des coefficients paramétriques ci-dessus (tableau V.8) dans l'équation du modèle (Eq.V.16) permet de décrire l'effet combiné du gaz et du liquide dans le fonctionnement hydraulique normal. La confrontation des données expérimentales à celles prédites par le modèle proposé a été effectuée et exprimée sous forme d'un diagramme de parité présenté à la figure V.18. Ce diagramme montre une distribution des points dans un intervalle délimité par une déviation de $\pm 5\%$ par rapport à l'axe de la bissectrice. Cette répartition uniforme des points le long de l'axe, dans un intervalle aussi étroit, rend compte de la qualité de l'ajustement et par conséquent, confirme la validité du modèle proposé (Eq.V.16).

Au vu de l'ensemble des résultats présentés, et particulièrement des figures V.15 et 16, l'on peut affirmer que le dispositif du BRM-REF offre deux possibilités à l'opérateur pour atteindre une valeur désirée du coefficient de transfert de matière. Pour ce faire, il peut opérer soit à débit gazeux variable en fixant le flux de liquide recirculé à une valeur constante, soit

travailler à flux liquide variable et à un débit gazeux constant. Cette double opportunité de contrôler le coefficient de transfert de matière dans un système à co-courant gaz-liquide est un net avantage dont dispose le BRM-REF vis-à-vis des configurations habituelles.

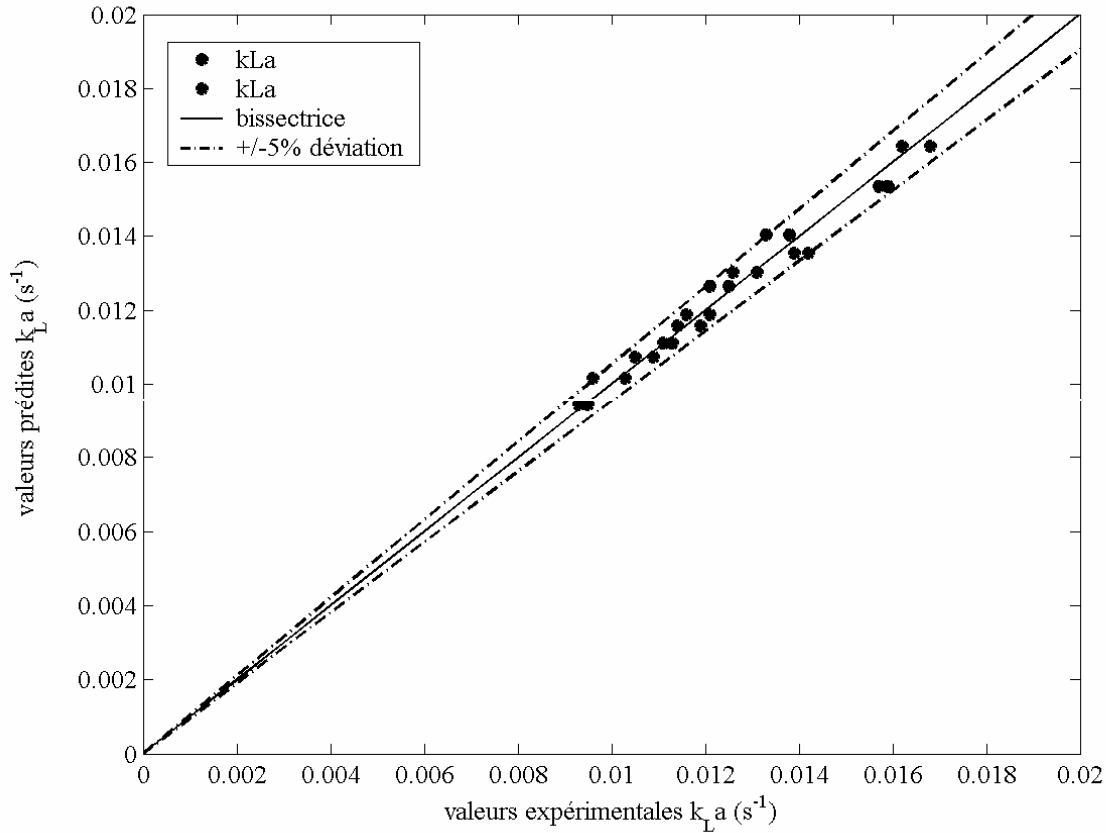


Figure V.18 : Diagramme de parité entre valeurs expérimentales et valeurs prédites par le modèle Eq.V.16

La figure V.19 illustre l'influence simultanée des vitesses superficielles du gaz et du liquide sur le $k_L a$. L'observation de l'allure générale des courbes d'iso- $k_L a$ (figure V.19) montre que le gaz contribue plus efficacement à l'accroissement du coefficient de transfert de matière que le liquide. En effet, pour une vitesse superficielle constante du gaz U_g égale à 0.008 m.s^{-1} , par exemple, le doublement du $k_L a$ (de 0.0047 à 0.0094 s^{-1}) exige une accélération de la vitesse du liquide d'environ 0.002 à 0.011 m.s^{-1} , soit un taux d'accroissement de 5.7 fois U_l . Par contre, pour la même vitesse constante du liquide U_l égale à 0.008 m.s^{-1} , le doublement du $k_L a$ (de 0.0047 à 0.0094 s^{-1}) nécessite une augmentation de la vitesse du gaz U_g de 0.004 à 0.0105 m.s^{-1} , soit un accroissement d'environ 2.6 fois. La différence entre ces deux taux d'accroissement respectifs (5.7 et 2.6) montre effectivement que le gaz contribue majoritairement à l'augmentation du coefficient de transfert de matière dans le système du BRM-REF. Ceci confirme d'ailleurs l'évolution des différentes fonctions mathématiques (linéaire et loi de puissance) qui caractérisent individuellement l'effet de chacun de ces deux facteurs (liquide et gaz), visibles dans l'expression analytique du modèle (Eq.V.16).

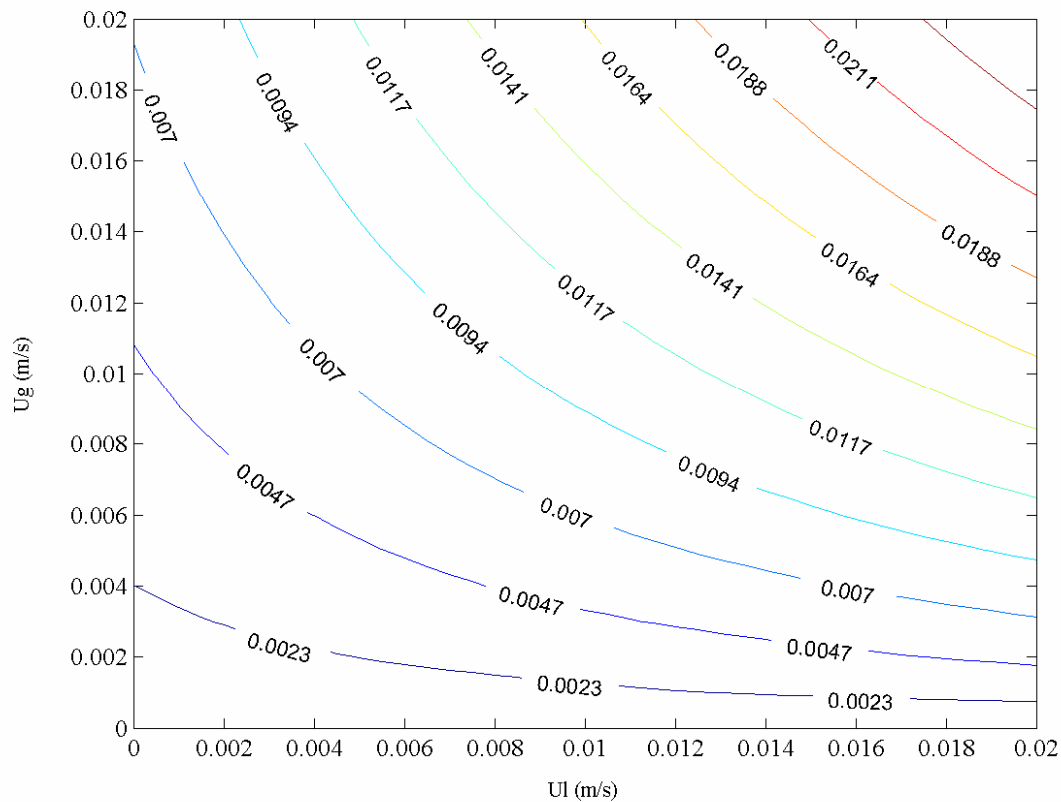


Figure V.19 : Carte des valeurs d'« iso- k_{LA} » établie sur base de l'application du modèle Eq.V.16 aux données expérimentales des vitesses superficielles de gaz et de liquide

4.3 La rétention gazeuse ε_g

Comme décrit précédemment (cf. point 2.3.3 Chapitre III), la rétention gazeuse a été mesurée en suivant la méthode directe d'expansion volumique du gaz dans le système. Les conditions expérimentales adoptées ont été présentées plus haut dans le tableau V.3. L'objet de cette mesure était d'identifier les différents types de régime d'écoulement susceptibles de prévaloir dans le réacteur selon les conditions hydrodynamiques imposées. La connaissance des régimes à partir de la gamme des valeurs de ε_g devrait nous donner un complément d'information sur l'intensité du mélange au sein du réacteur. Ainsi, en utilisant les conditions reportées au tableau V.3, et en représentant ε_g en fonction du gaz (selon l'équation Eq.III.12 du Chapitre III) à différentes vitesses du liquide, la figure V.20 montre que la rétention gazeuse est proportionnelle à la vitesse superficielle du gaz.

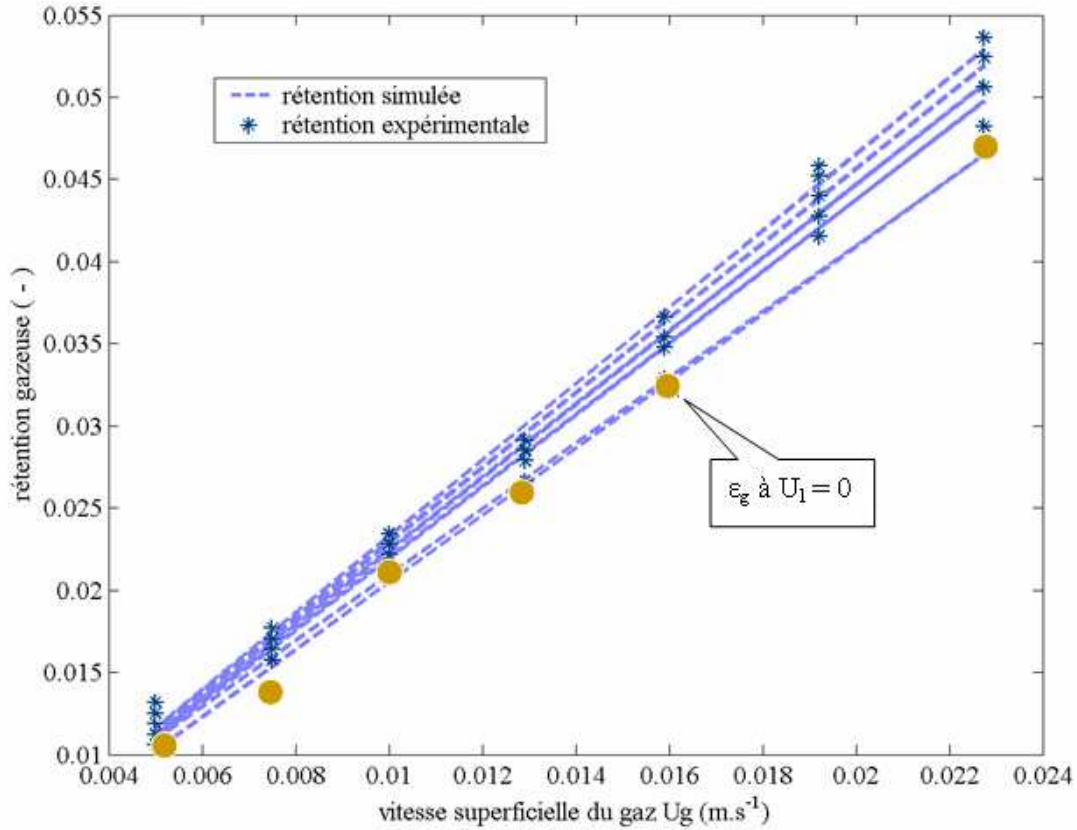


Figure V.20 : Données expérimentales de la rétention et profils de simulation de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse du gaz U_g , à différentes vitesses de recirculation du liquide

Ces résultats (figure V.20) montrent que les valeurs de la rétention gazeuse sont relativement faibles et globalement inférieures à 6% selon les conditions expérimentales de l'étude. En effet, en l'absence de débit de recirculation externe du liquide (Q_{bp}), ϵ_g varie approximativement entre 1 et 4% du volume total du réacteur, tandis qu'il est de l'ordre de 1 à 5.5% en présence d'un débit liquide externe. Dans chacun de ces deux cas, le profil de ϵ_g a une allure linéaire croissante avec la vitesse superficielle du gaz U_g . En faisant varier la vitesse du liquide de 0.006 à 0.01 m.s⁻¹, la figure V.20 montre une augmentation pratiquement constante de la pente des points représentatifs de la rétention avec la vitesse du gaz. Cette évolution du profil de la rétention avec les variables U_1 et U_g a été décrite par un modèle à double fonction linéaire, illustré par la relation (Eq.V.17) :

$$\epsilon_g = \kappa U_g (1 + \chi U_1) \quad (V.17)$$

Les coefficients κ et χ (s.m⁻¹) désignent les pentes de la rétention par rapport aux vitesses superficielles respectives du gaz et du liquide recirculé. L'application de cette relation (Eq.V.17) à l'ensemble des données expérimentales lors de ces essais est représentée sous forme de droites d'ajustement linéaire, visibles (en bleu) sur la figure V.20. Le tableau V.9 reprend les valeurs estimées des paramètres.

Tableau V.9 : Valeurs estimées et incertitudes des paramètres du modèle Eq.V.17

Paramètres	κ (s.m ⁻¹)	χ (s.m ⁻¹)
Valeurs et incertitudes	2.05 ± 0.05	12.45 ± 3.25

L'insertion des coefficients du tableau V.9 dans l'équation (Eq.V.17) permet de décrire la double contribution du gaz et du liquide à l'accroissement de la rétention de gaz dans le système. La représentation graphique des données expérimentales en fonction des valeurs prédites par le modèle est exprimée sous forme d'un diagramme de parité illustré par la figure V.21. Celui-ci montre une distribution équilibrée des points dans un intervalle délimité par une déviation de ± 5% par rapport à l'axe de la bissectrice. Cette répartition des points le long de l'axe justifie la bonne qualité de l'ajustement et par conséquent, confirme la validité du modèle (Eq.V.17).

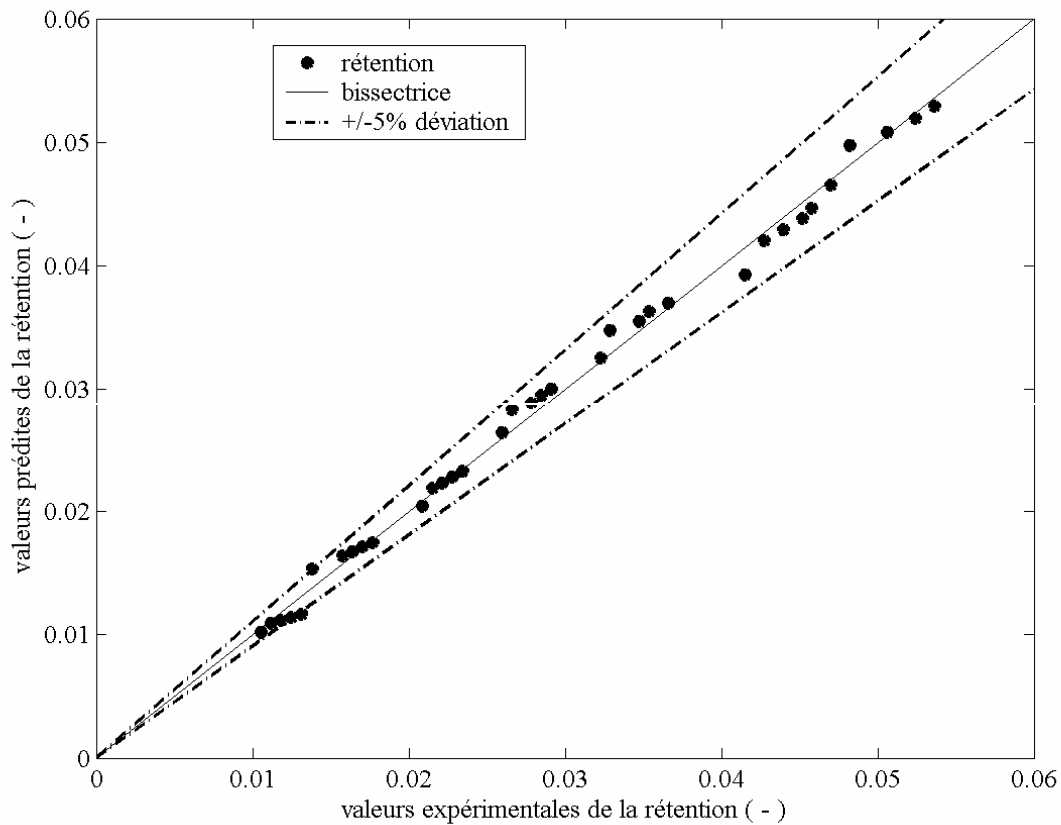


Figure V.21 : Diagramme de parité entre valeurs expérimentales de la rétention gazeuse et valeurs prédites par le modèle (Eq.V.17)

Ainsi, l'analyse des résultats représentés à la figure V.20 indique qu'en l'absence de recirculation du liquide, le coefficient κ vaut environ 2 s.m⁻¹, tandis que lorsque le liquide est recirculé à 0.011 m.s⁻¹, κ égal 2.35 s.m⁻¹, soit une augmentation de la pente d'environ 15%. Cet accroissement de la rétention de gaz ε_g avec la vitesse superficielle du liquide est également signalé par Petersen and Margaritis (2001). En effet dans le cas de cette étude où le flux liquide et le gaz sont en écoulement co-courant dans la section ascendante du réacteur,

l'augmentation de ε_g peut s'expliquer par un entraînement de certaines bulles de gaz par le liquide dans le compartiment descendant.

D'après les résultats, l'observation d'une proportionnalité entre la rétention ε_g et la vitesse du gaz U_g est la preuve que le régime d'écoulement de la phase gazeuse est de type « bubbly-flow » ou régime à bulles, ce qui correspond à un régime d'écoulement homogène. Selon les conditions expérimentales ($0.5 \leq U_g \leq 2 \text{ cm.s}^{-1}$), ces résultats sont en accord avec les travaux de Fransolet et al. (2001).

Par ailleurs, malgré le manque d'informations expérimentales sur le diamètre approximatif des bulles de gaz dans le système, l'équation du modèle (Eq.V.12) a été appliquée aux données enregistrées. Pour ce faire, un réarrangement de l'expression analytique de la relation (Eq.V.12) a été effectué. Le modèle obtenu est celui présenté par la relation (Eq.V.18) :

$$\frac{k_l}{d_B} = k_L a \frac{(1 - \varepsilon_g)}{6\varepsilon_g} \quad (\text{V.18})$$

Dans cette relation (Eq.V.18), le ratio k_l/d_B est un terme inconnu. Sa valeur peut être déterminée par la représentation graphique du coefficient de transfert de matière $k_L a$ en fonction du terme $6\varepsilon_g/(1 - \varepsilon_g)$ qui est relatif à la rétention de gaz. En procédant de cette manière et en considérant par exemple les résultats de mesures du $k_L a$ et de ε_g effectuées à un débit de recirculation externe Q_{bp} égal $0.4 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ (soit, $U_l = 0.006 \text{ m.s}^{-1}$), on obtient le graphique suivant (figure V.22) :

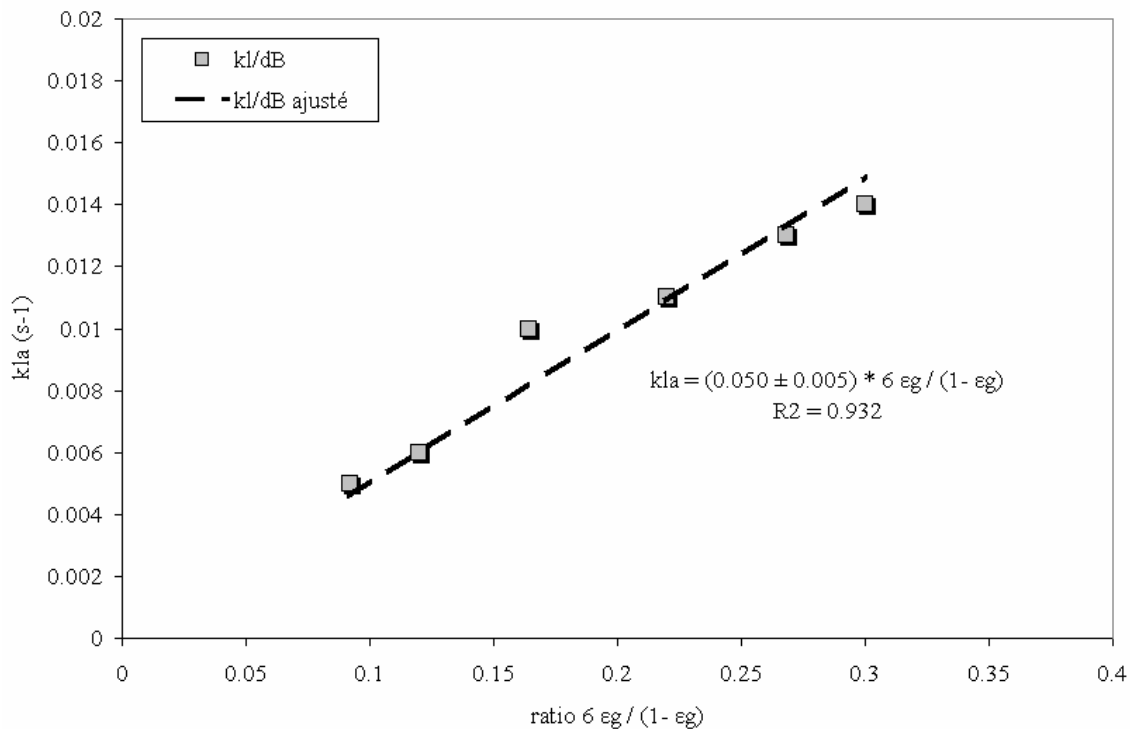


Figure V.22 : Détermination du ratio k_l/d_B à partir de la corrélation entre $k_L a$ et le terme de rétention de gaz $6\varepsilon_g/(1 - \varepsilon_g)$, lors d'essais réalisés à $U_l = 0.006 \text{ m.s}^{-1}$ et $0.005 \leq U_g \leq 0.02 \text{ m.s}^{-1}$

Une analyse rapide de ce graphique (figure V.22) montre que le coefficient de transfert de matière $k_1 a$ est proportionnel au terme $6\varepsilon_g / (1 - \varepsilon_g)$. Ceci signifie que ces deux termes sont corrélés par un coefficient constant qui correspond à la pente de la droite de l'ajustement linéaire effectué sur les données expérimentales (figure V.22). Ce coefficient équivaut au rapport k_1 / d_B . Selon les conditions expérimentales adoptées, sa valeur est d'environ $0.050 \pm 0.005 \text{ s}^{-1}$. Ce résultat peut être comparé à celui de Azher et al. (2005) où le rapport k_1 / d_B vaut 0.08 s^{-1} dans l'eau pure, lorsque la vitesse superficielle du gaz varie entre 0 et 0.1 m.s^{-1} .

Toutefois, à partir des modèles théoriques de la littérature, notamment Leibson et al. (1956), il est possible d'estimer le diamètre moyen des bulles au sein de l'écoulement, connaissant le nombre de Reynolds à l'orifice des injecteurs (R_{eo}) et le diamètre de ces orifices (d_o). Le modèle proposé par ces auteurs est présenté par les deux équations (Eqs V.19 et 20) :

$$d_B = 0.71 10^{-2} R_{eo}^{-0.05} \quad (\text{V.19})$$

$$R_{eo} = \frac{4d_g Q_g}{\pi \mu_g d_o} \quad (\text{V.20})$$

R_{eo} est le nombre de Reynolds à l'orifice de distribution; d_g , la densité du gaz (1.24 kg.m^{-3}); Q_g , le débit du gaz ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$); μ_g , la viscosité dynamique du gaz à 30°C ($0.147 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$); d_o , diamètre des orifices de distribution du gaz (m).

La relation ci-dessus est applicable lorsque le nombre de Reynolds de la phase gazeuse calculé à l'orifice satisfait à la condition suivante ($R_{eo} > 10^4$). En tenant compte de la valeur du coefficient ($k_1 / d_B = 0.050 \pm 0.005 \text{ s}^{-1}$), et en appliquant les modèles (Eq.V.19 et 20) à nos données, on obtient des valeurs approximatives du diamètre des bulles dans la section montante de l'écoulement. Ces résultats sont consignés dans le tableau V.10 ci-après :

Tableau V.10 : Récapitulatif des résultats caractéristiques de la phase gazeuse propulsée par des injecteurs de diamètre $d_o = 10^{-3} \text{ m}$, à différentes vitesses superficielles du gaz

$U_l = 0.006 \text{ m.s}^{-1}$						
$U_g (\text{m.s}^{-1})$	ε_g	$R_{eo} (10^5)$	$k_1/d_B (\text{s}^{-1})$	$d_B (\text{mm})$	$k_1 (\text{m/s})$	$^{11}a (\text{m}^{-1})$
0.005	0.015	1.12	0.054	3.97	$2.16 10^{-4}$	23.17
0.007	0.02	1.68	0.05	3.89	$1.95 10^{-4}$	30.84
0.01	0.026	2.24	0.061	3.83	$2.34 10^{-4}$	42.76
0.013	0.035	2.89	0.05	3.78	$1.89 10^{-4}$	58.10
0.016	0.043	3.56	0.049	3.74	$1.82 10^{-4}$	71.52
0.02	0.048	4.29	0.047	3.71	$1.73 10^{-4}$	80.82

D'après les données rapportées ci-dessus (tableau V.10), le diamètre théorique des bulles de gaz semble décroître avec la vitesse superficielle du gaz U_g . En effet, lorsque U_g croit de 0.5 à 2 cm.s^{-1} , le diamètre des bulles d_B diminue légèrement de 4 à 3.7 mm . Statistiquement, cette diminution est très peu significative et conduit à une valeur moyenne du diamètre théorique d'environ $3.82 \pm 0.09 \text{ mm}$ sur l'ensemble des essais réalisés. Cette quasi constance de la

¹¹ a : aire interfaciale gaz-liquide exprimant la surface de bulles par volume de liquide, soit (m^2/m^3)

valeur du diamètre des bulles d_B est une caractéristique du régime d'écoulement homogène qui prévaut dans le réacteur pour des vitesses du gaz comprises entre 0.5 à 2 cm.s^{-1} (Fransolet et al., 2001).

Par ailleurs, bien que l'écoulement soit globalement homogène, les résultats montrent que le régime à bulles dans la phase liquide s'explique par un nombre de Reynolds suffisamment élevé au niveau des injecteurs, c'est-à-dire par l'existence de phénomènes de turbulence à la base du système. Cette turbulence, qui engendre la formation de petites bulles de gaz distinctes les unes des autres dans la section principale du réacteur, favorise le mélange et le transfert de matière dans le système. Comme le confirment Leibson et al. (1956), cette situation améliore la surface de contact gaz-liquide et engendre également un accroissement de la rétention de gaz ε_g avec la vitesse du gaz U_g .

Toutefois, d'après les données reprises dans le tableau V.10 précédent, on constate un accroissement important de l'aire interfaciale avec U_g , selon la vitesse de recirculation du liquide investiguée. Ceci favorise par conséquent, le contact entre les phases gazeuse et liquide. Il s'ensuit normalement un accroissement du coefficient de transfert de matière $k_L a$ et confirme l'hypothèse précédemment émise, selon laquelle l'accroissement de ce paramètre ($k_L a$) serait dû à une augmentation de la surface d'échange lors du séjour relativement élevé (115 – 79 s) des bulles dans la section montante du réacteur. Dans l'ensemble, nos résultats regroupés dans le tableau V.9 concordent avec ceux de Hebrard et al. (2000), obtenus en système air-eau et dans des conditions hydrodynamiques similaires.

4.4 Conclusions partielles

L'étude abordée dans ce chapitre concerne un prototype de bioréacteur membranaire à recirculation externe forcée, le BRM-REF. Dans le développement de cette étude, les travaux ont été essentiellement focalisés sur le mélange, le transfert de matière gaz-liquide et la rétention de gaz au sein du réacteur.

Conformément aux résultats présentés et discutés, le taux de mélange dans le système a été décrit par le temps de circulation t_c . Ce paramètre a été préféré au temps de mélange t_{mix} à cause des imprécisions sur la détermination de la valeur de ce dernier, imprécisions dues au bruitage permanent des signaux de traçage en leur partie asymptotique malgré le filtrage par filtre passe-bas. Il a été remarqué que l'injection du gaz dans le réacteur, associée à la recirculation externe du liquide, permettaient de réduire considérablement le temps de circulation t_c de 40 à environ 10 s. En conséquence, l'effet combiné de ces deux facteurs (l'injection du gaz et la recirculation du liquide) favorise l'intensification du mélange dans le réacteur. Un modèle de corrélation a été développé et validé. Celui-ci a permis de rendre compte de l'influence combinée de la recirculation du liquide et de l'aération sur le mélange. L'analyse des mesures du transfert de l'oxygène dans la configuration de réacteur utilisée dans ce travail a révélé des performances comparables à celles rapportées dans la littérature. Les valeurs du $k_L a$ varient entre 0.01 et 0.017 s^{-1} lorsque la vitesse superficielle du gaz croît de 0.013 à 0.02 m.s^{-1} et celle de la recirculation externe du liquide de 0.006 à 0.011 m.s^{-1} . Un modèle de corrélation décrivant l'influence simultanée du gaz et du liquide sur le coefficient de transfert de matière a également été développé. Dans cette corrélation, la dépendance du $k_L a$ vis-à-vis du liquide est décrite par une loi linéaire, tandis qu'elle est décrite par une fonction puissance de la vitesse du gaz dont le coefficient exponentiel vaut $0.60 \pm 0.02 \text{ s.m}^{-2}$. L'optimisation des paramètres de ce modèle a nécessité la méthode statistique du bootstrap. Les résultats globaux du coefficient de transfert de matière ont été présentés sous forme de

courbes d'iso- $k_L a$, comparables à des lignes de niveau, illustrant à la fois la contribution des débits de gaz et du liquide.

Enfin, selon les conditions expérimentales investiguées, les mesures de la rétention de gaz ont montré l'existence d'un régime à bulles dans le compartiment ascendant du BRM-REF. Les valeurs estimées ont varié de 1 à 4% en l'absence de recirculation du liquide, tandis qu'en présence du liquide, celles-ci ont varié de 1 à 5%. Un modèle linéaire a permis de corréliser l'évolution de ce paramètre à la vitesse superficielle du gaz. Le diamètre moyen des bulles de gaz a été estimé par l'application d'un modèle théorique de la littérature. Le résultat est approximativement égal à 4 mm. Enfin, il a été constaté que l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz de 0.5 à 2 cm.s^{-1} favorise un accroissement relativement important de l'aire interfaciale, conduisant ainsi à l'amélioration du coefficient de transfert de matière.

De manière générale, les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que le réacteur étudié offre le choix à l'opérateur d'atteindre un mélange optimum quel que soit le taux d'aération. Ceci constitue un véritable intérêt en biotechnologie, et plus spécifiquement un atout pour le BRM-REF, en offrant la possibilité de développer une stratégie de contrôle du mélange en milieu polyphasique gaz-liquide-solide, à faible aération.

5 Modélisation du mélange et de l'aération

Dans cette partie du travail, on abordera la possibilité de représenter le mélange dans le BRM-REF par une série de cuves parfaitement mélangées. Cette hypothèse sera validée par des essais de traçage. Par la suite, nous nous intéresserons aux interactions entre le mélange et l'aération. Puis enfin, un critère basé sur le coefficient de transfert de matière $k_L a$ et le temps de circulation t_c sera validé.

5.1 Simulation du mélange par le modèle de J cuves en série

5.1.1 Description du modèle

Le schéma illustrant les compartiments de l'installation (ascendant - « riser », descendant - « dowcomer », by-pass) est proposé à la figure V.23. Cette représentation correspond à J cellules identiques au sein desquelles le mélange est supposé parfait. Assemblées en série les unes avec les autres, ces cellules totalisent un volume équivalent à celui des compartiments ascendant et descendant du réacteur. Les compartiments ascendant et descendant étant de même dimensions géométriques et interconnectés, le volume total utile du réacteur (60 l) a été représenté par un nombre de 2J cellules identiques comme le montre la figure V.23. Chacune de ces cellules est supposée avoir la même section que le compartiment d'écoulement où elle est localisée, et un volume unitaire V_i tel que $V_i = 60/2J = 30/J$ l.

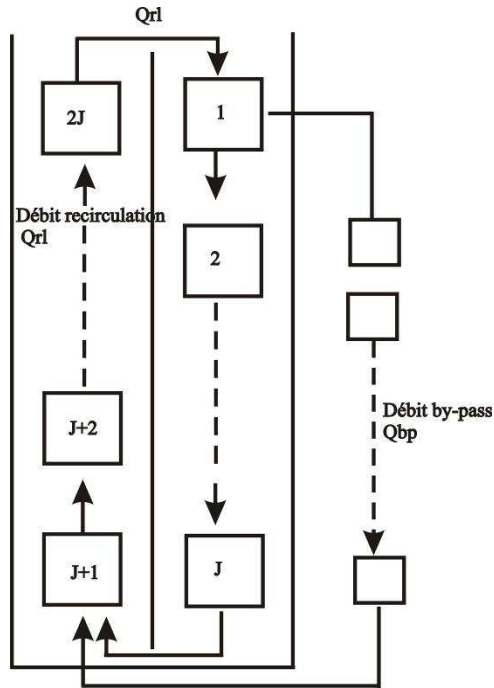


Figure V.23 : Modèle structural de J cuves en cascade représentant le BRM-REF

Le modèle de mélange dans cette étude est caractérisé essentiellement par deux paramètres : le nombre J de cellules en cascade et le débit de recirculation du liquide Q_{rl} dans le compartiment ascendant du réacteur. La répartition des flux du liquide dans les différentes branches du modèle schématisé a été obtenue en contrôlant d'une part le débit de recirculation externe (débit by-pass Q_{bp}) et d'autre part, en déduisant le débit approximatif du flux liquide (Q_{rl}) qui traverse la section ascendante du réacteur par les résultats d'essais de traçage. Plusieurs débits de recirculation ont ainsi été testés et permis à chaque fois de faire correspondre les résultats de simulation aux signaux expérimentaux.

5.1.2 Bilan de matière dans les différents compartiments du modèle

À partir du schéma simplifié du modèle de la figure V.23, un bilan de matière a été établi sur les différents compartiments de l'installation. En effet, l'évolution de la concentration du traceur a été suivie au cours du temps dans chacune des cellules assemblées. Les différentes équations du bilan de matière sont présentées en annexe du présent chapitre (*annexe V.5.1*) sous forme de sous-programmes de l'algorithme de simulation décrit ci-après.

5.1.3 Description de la démarche de simulation du traçage et résultats

Un programme d'ajustement paramétrique (*annexe V.5.1*) utilisant un solveur d'équations différentielles ordinaires (Runge-Kutta) a été utilisé. En intégrant l'équation de bilan de matière, le solveur a permis de simuler la réponse à l'injection du traceur. La validation de la simulation est basée sur la comparaison entre les signaux théoriques et les réponses expérimentales d'essais de traçage. Les figures V.24 – 26 présentent quelques-uns

des résultats choisis comme illustrations parmi les essais réalisés en conditions aérées et non aérées. Ces graphiques sont représentatifs de l'ensemble des résultats obtenus. L'ajustement des simulations numériques sur les courbes expérimentales a permis d'estimer la valeur du paramètre J (nombre de cuves en série) et le débit de recirculation du liquide (Q_{rl}).

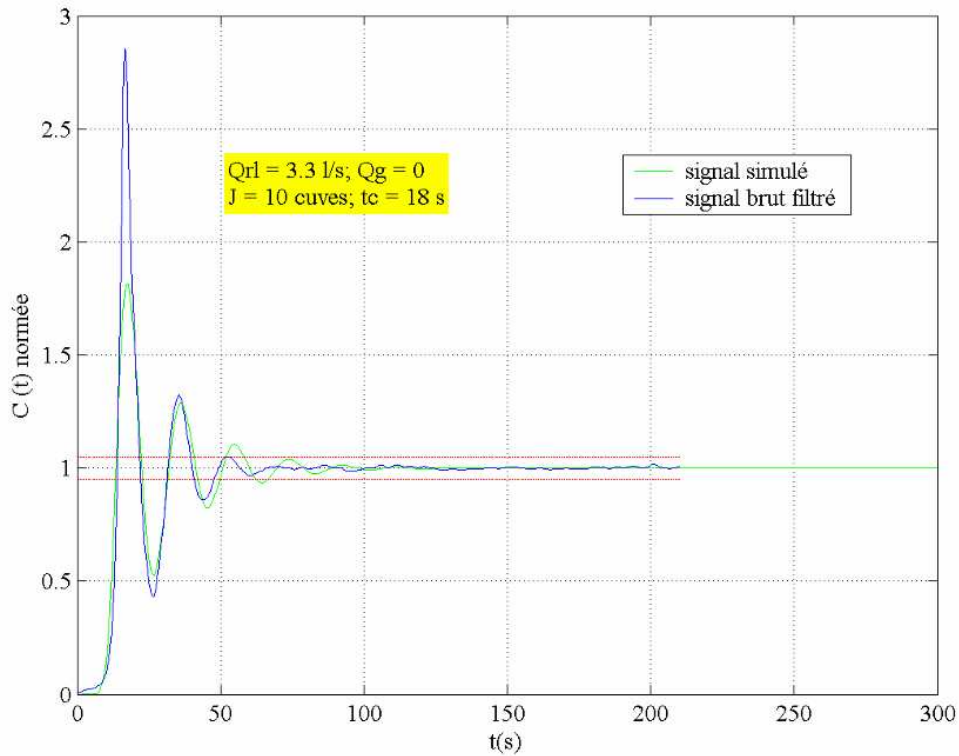


Figure V.24 : Simulation du mélange dans le BRM-REF par un modèle de cuves en série en condition non aérée

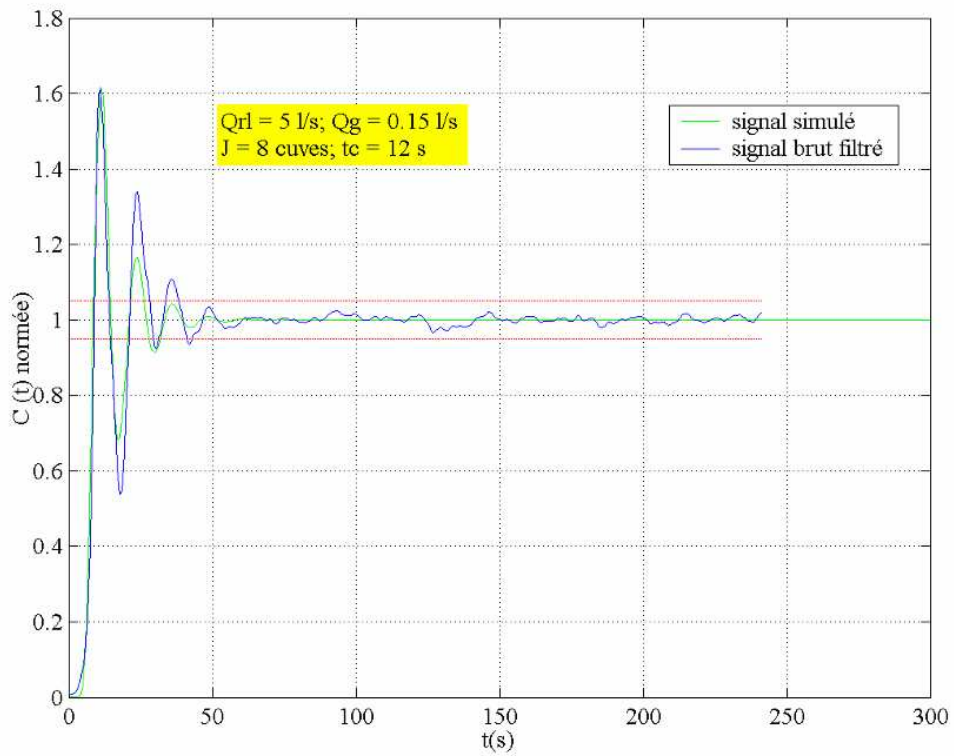


Figure V.25 : Simulation du mélange dans le BRM-REF par un modèle de cuves en série en condition aérée

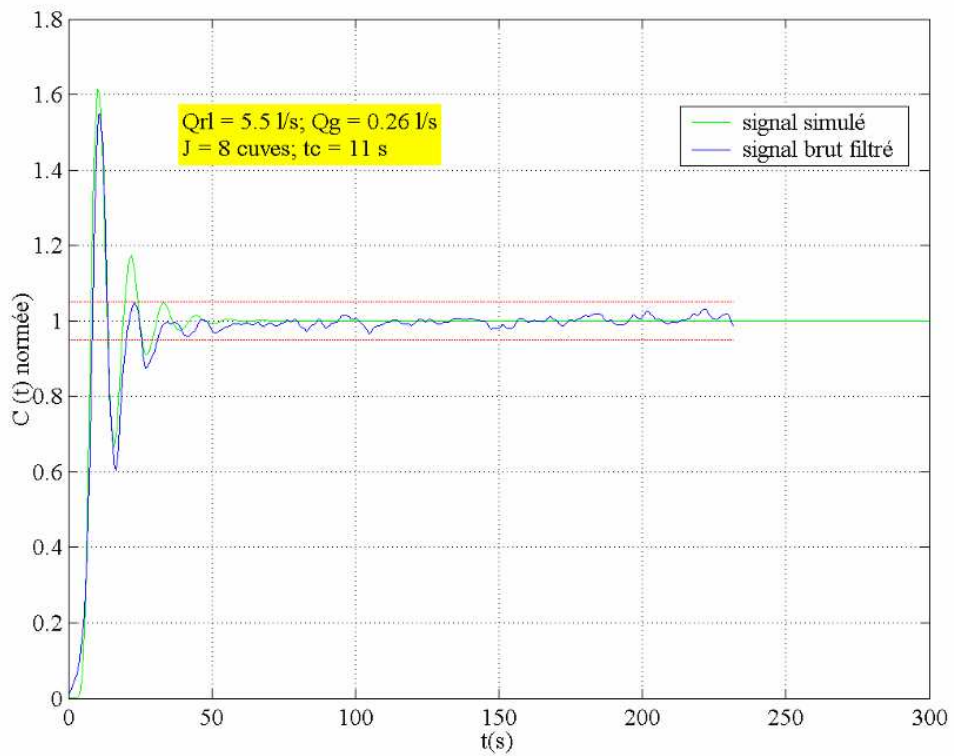


Figure V.26 : Simulation du mélange dans le BRM-REF par un modèle de cuves en série en condition aérée

Sur l'ensemble des essais, l'ajustement paramétrique a été effectué sur des signaux filtrés. La concentration du traceur au cours du temps $C(t)$ a été normée par celle du mélange à l'équilibre, définie sur la partie stationnaire du signal. Le traceur a été injecté de manière rapide afin de s'approcher d'une impulsion de Dirac, dans la zone de la cuve n°1 du compartiment descendant (voir figure V.23). La détection du signal réponse a eu lieu au voisinage de la cuve numérotée 2J, située à l'extrémité supérieure du compartiment ascendant. La distribution du traceur dans les différents flux de liquide (by-pass et descendant) est aléatoire et indépendante de l'opérateur.

Conformément aux dispositions expérimentales définies, la figure V.24 montre un exemple d'essai réalisé en milieu liquide non aéré, tandis que les figures V.25 et 26 présentent des résultats d'essais obtenus en présence de gaz dans le système. En l'absence d'air et pour un débit de recirculation (Q_{rl}) de 3.3 l.s^{-1} , le mélange a pu être simulé en considérant un assemblage de 2×10 cuves dans les deux compartiments du système. En présence d'air (Q_g , $0.15 \text{ l.s}^{-1} - 0.26 \text{ l.s}^{-1}$) et pour des débits de recirculation (Q_{rl}) valant 5 l.s^{-1} , puis 5.5 l.s^{-1} , le mélange a pu être simulé en assemblant 2×8 cuves dans les deux compartiments (voir figures V.25 et 26). En fonction des conditions expérimentales investiguées dans ces exemples (milieu aéré et non aéré), les résultats témoignent qu'il n'y a pas de différence fondamentale en terme de nombre de cuves assemblées. Ainsi, selon qu'on simule le mélange en milieu liquide aéré ou non aéré, les nombres de cuves décrits par le modèle en série sont pratiquement identiques. Globalement, on peut admettre que ce nombre corresponde à une valeur moyenne de 2×8 cuves en cascade, représentant respectivement les compartiments ascendant et descendant du réacteur. Un nombre de cuves largement en deçà ou au-delà de cette valeur moyenne altère la qualité de la juxtaposition des réponses simulées sur les signaux expérimentaux. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, la valeur moyenne de 2×8 cuves sera utilisée pour simuler le transfert de matière dans notre système.

Bien que le nombre de cuves modélisé ne soit pas significativement affecté par la modification de la vitesse du courant liquide, le mélange quant à lui s'établit de plus en plus rapidement avec l'accélération de l'écoulement dans le compartiment ascendant. Au vu des résultats illustrés par les figures V.24 – 26 où le mélange a été caractérisé par le temps de circulation t_c , les valeurs de ce paramètre ont décliné de 18 à 11 s alors que le débit global de l'écoulement a augmenté de 3 à 5.5 l.s^{-1} dans la section montante du réacteur. Cette diminution de t_c , ayant été favorisée par l'injection de gaz dans le système, est une preuve de l'intensification du mélange dans ces conditions. Ceci est confirmé par le rétrécissement de l'écart temporel entre les pics de la propagation sinusoïdale des signaux expérimentaux et simulés, visibles aux figures V.24 – 26. Cette observation, déjà signalée dans ce travail a permis d'établir la relation (Eq.V.14) énoncée précédemment.

5.2 Interactions entre mélange et aération

5.2.1 Description et présentation du logiciel de modélisation : BioWin 2.2

Afin d'évaluer l'influence de l'état de mélange sur la détermination du coefficient de transfert gaz-liquide, des simulations de la réponse à l'injection d'air dans le système ont été réalisées avec un modèle comportant un nombre variable de cuves. Le logiciel BioWin (version 2.2) a été utilisé à cette fin. Il permet de représenter l'état de mélange dans un bioréacteur par un assemblage de cuves parfaitement mélangées et d'effectuer des simulations

en régime stationnaire et/ou transitoire. Ce logiciel sera utilisé au chapitre suivant pour représenter les bilans de matières dans le BRM-REF en présence de microorganismes. Dans cette partie du travail, il a été utilisé pour simuler les essais d'aération au sein du BRM-REF, pour un nombre variable de cuves.

5.2.2 Schématisation du BRM-REF et simulation de l'aération

D'après les résultats précédents de modélisation du mélange dans le réacteur, ce dernier peut être comparé à un assemblage de 2×8 cuves, représentant respectivement les compartiments ascendant et descendant. En se basant sur ces chiffres, la figure V.27 illustre la configuration du BRM-REF représentée avec le logiciel BioWin 2.2. Sur ce diagramme (figure V.27), les cellules représentatives du compartiment descendant du BRM-REF sont indiquées par la lettre (D) affectée d'un indice allant de 1 à 8. Par contre, les cellules ascendantes ou « risers » sont définies par la lettre (R) à laquelle sont affectés des numéros d'indice allant également de 1 à 8.

Un module de mixage (en bleu sur la figure) permet de collecter respectivement le flux liquide qui traverse la section descendante et celui qui by-pass cette section. Ce débit de by-pass correspond au débit externe de recirculation. Ces deux flux alimentent la section ascendante de l'unité pilote.

BioWin 2.2 est un logiciel qui fonctionne en système ouvert c'est-à-dire avec un flux entrant et un flux sortant du procédé. Cependant, une boucle de recirculation a été installée juste en amont de la sortie du liquide du système, permettant ainsi de recirculer en continu le liquide entre les deux compartiments du dispositif. Par conséquent, ceci permet de définir un temps de séjour hydraulique équivalant à celui du pilote expérimental.

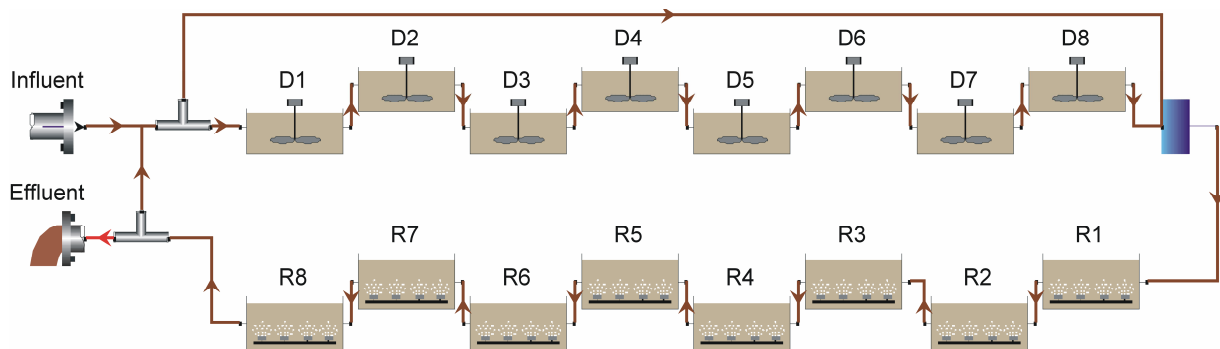


Figure V.27 : Configuration schématique par BioWin 2.2 de l'unité pilote du BRM-REF sous forme de modèle compartimenté de cuves en série

Sur le schéma de la configuration décrite à la figure V.27, les cellules du compartiment descendant sont supposées parfaitement mélangées et exemptes de gaz, tandis que les cellules du compartiment ascendant sont supposées parfaitement mélangées et aérées. En ce qui concerne la simulation réalisée dans cette partie du travail, nous nous focaliserons essentiellement sur deux conditions extrêmes d'essais d'aération (k_La) et de mélange (t_c). Les données correspondant à ces cas extrêmes sont consignées dans le tableau V.11.

Tableau V.11 : Données numériques correspondant aux conditions extrêmes de la gamme de variation des résultats de mesures conjointes de k_La et du mélange (t_c), utilisées lors de la simulation des essais d'aération par BioWin 2.2 en milieu air-eau

Conditions	$U_g = 0.004 \text{ m.s}^{-1}$ $U_l = 0.003 \text{ m.s}^{-1}$	$U_g = 0.017 \text{ m.s}^{-1}$ $U_l = 0.007 \text{ m.s}^{-1}$
Paramètres	Valeurs correspondantes	Valeurs correspondantes
$k_La \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.0035	0.013
$t_c \text{ (s)}$	16	8

Au cours de ces simulations, l'évolution temporelle de la concentration en oxygène dissous a été suivie dans chacune des cellules des compartiments ascendant et descendant (voir figure V.27). Les différents profils simulés sont présentés par les figures V.28 et 29.

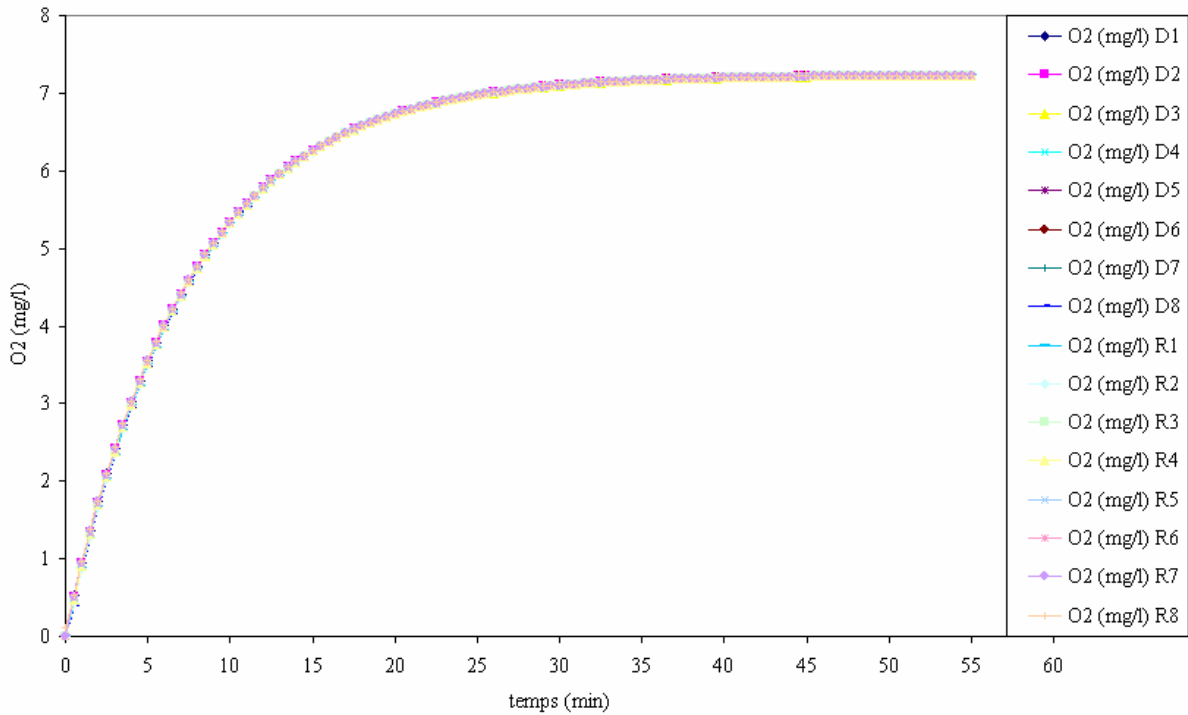


Figure V.28 : Profil de l'oxygène dissous dans les différentes cellules ascendantes (R) et descendantes (D) du BRM-REF ($Q_{bp}=0.21 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$; $Q_g=0.54 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$; $k_La = 0.0035 \text{ s}^{-1}$; $t_c=8\text{s}$)

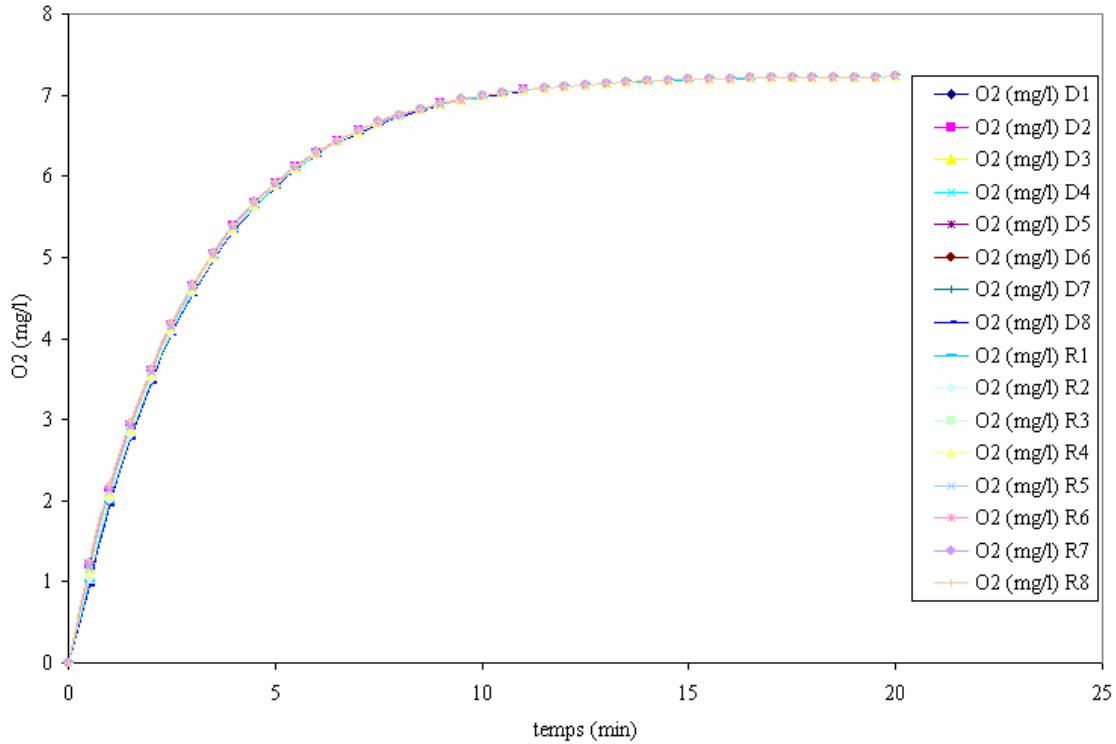


Figure V.29 : Profil de l'oxygène dissous dans les différentes cellules ascendantes (R) et descendantes (D) du BRM-REF ($Q_{bp} = 0.5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_g = 0.93 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $k_{La} = 0.013 \text{ s}^{-1}$; $t_c = 8\text{s}$)

Les profils de concentration en oxygène dissous au sein des cellules modélisant les deux compartiments du réacteur se superposent (figures V.28 et 29). Cette superposition laisse penser que le mélange dans le réacteur n'influence pas l'aération, notamment le coefficient de transfert de matière k_{La} . Ce recouvrement des profils explique que l'oxygène est distribué de manière pratiquement uniforme, ce qui traduit une uniformité de l'état de mélange en tout point du système. Tandis que la figure VI.29 présente la dispersion de l'oxygène dans chacune des cellules assemblées, la figure VI.30 montre l'évolution de l'oxygène dans une entité unique et globale supposée parfaitement agitée et, correspondant au réacteur. Les conditions expérimentales (en terme d'aération et de débit liquide) adoptées sont similaires à celles qui ont conduit à la figure VI.29.

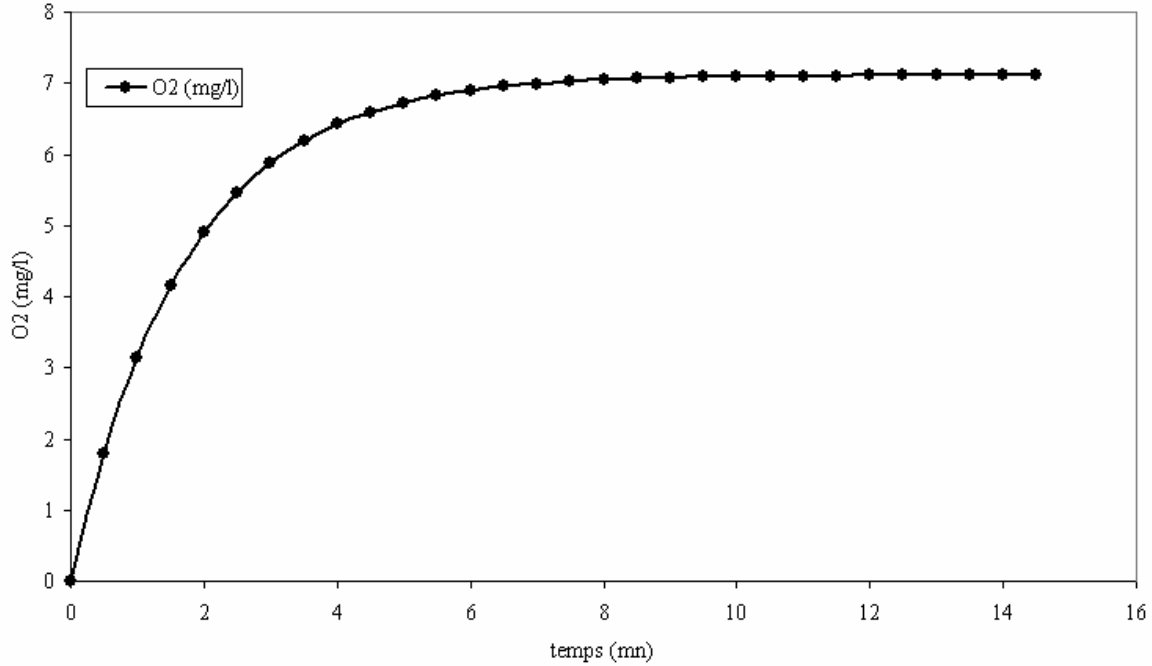


Figure V.30 : Profil de l'oxygène dissous dans le BRM-REF supposé être constitué d'une cuve aérée parfaitement agitée ($Q_{bp} = 0.5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_g = 0.93 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $k_{La} = 0.013 \text{ s}^{-1}$; $t_c = 8\text{s}$)

On observe clairement que le profil de l'oxygène représenté à la figure VI.30 est identique à celui de la figure VI.29. Cette similarité de la dynamique de l'oxygène dissous dans ces deux types de représentation du réacteur (J cellules en série et la cuve parfaitement agitée) permet de conclure que, pour les conditions opératoires adoptées ci-dessus, l'état de mélange n'affecte pas le transfert de matière k_{La} . Ces résultats confirment respectivement les critères de Merchuk et al. (1994) (Eq.V.21) et de Jupsin et al. (2002) (Eq.V.22), critères selon lesquels l'hypothèse du mélange parfait peut être adoptée si les valeurs du coefficient de transfert de matière k_{La} et du temps de circulation t_c vérifient les relations suivantes :

$$k_{La} * t_c < 2 \quad (\text{V.21})$$

$$k_{La} * t_c < 0.5 \quad (\text{V.22})$$

En reprenant les résultats correspondant à ces deux paramètres (k_{La} et t_c) sur l'ensemble des essais réalisés et notamment les données reprises dans le tableau V.11, on obtient des valeurs du produit $k_{La} * t_c$ qui s'échelonnent entre 0.06 et 0.11. Cet intervalle de variation des données numériques satisfait entièrement les critères définis par les équations (Eqs V.21 et 22). Par conséquent, nous pouvons dire que le BRM-REF est comparable à une cuve parfaitement agitée, en ce qui concerne le transfert de matière k_{La} .

6 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la configuration particulière airlift-BRM à recirculation externe forcée, permet de contrôler indépendamment l'aération et

le mélange. Ceci constitue une étape importante dans le développement d'une stratégie de contrôle d'un bioréacteur destiné à l'oxydation partielle de l'ammoniac. Cette étude a montré que le coefficient de transfert de matière gaz-liquide est contrôlé à la fois par le débit d'air injecté Q_g et par le débit liquide recirculé Q_l . Une corrélation décrivant cette double influence a été présentée.

Le mélange dans le réacteur a été caractérisé par des essais de traçage. Ceux-ci ont montré que les temps de mélange et de circulation (t_{mix} et t_c) évoluent inversement par rapport aux débits d'air Q_g et du liquide recirculé Q_l . La corrélation développée à cet effet met en évidence l'action combinée des vitesses superficielles du gaz U_g et du liquide U_l sur le temps de circulation t_c .

Des mesures de rétention gazeuse ε_g effectuées en suivant la méthode de l'expansion volumique du gaz ont révélé que les conditions expérimentales investiguées conduisent à l'établissement d'un régime à bulles au sein du réacteur. Le diamètre théorique moyen des bulles (d_B) emportées dans l'écoulement, oscille approximativement autour de 4 mm.

La modélisation du mélange a montré que l'écoulement dans le BRM-REF peut être représenté par deux séries de 8 cuves parfaitement mélangées dans les parties ascendante et descendante.

La simulation de l'aération, tenant compte de ce nombre de cuves a cependant montré que la valeur du coefficient de transfert $k_L a$ y était assez peu sensible. Le choix d'un modèle à une seule cuve parfaitement agitée n'altère donc pas l'estimation du coefficient de transfert.

Nomenclature des symboles

a^*	constante paramétrique du modèle (Eq.V.16) (m)
A_d	section du compartiment descendant du réacteur (m^2)
A_m	section du compartiment ascendant du réacteur (m^2)
b	constante paramétrique du modèle (Eq.V.16) (-)
C_g	concentration d'oxygène dans la phase gazeuse ($mgO_2.l^{-1}$)
C_{gi}	concentration d'oxygène à l'interface gazeuse ($mgO_2.l^{-1}$)
C_l	concentration d'oxygène dans la phase liquide ($mgO_2.l^{-1}$)
C_{li}	concentration d'oxygène à l'interface liquide ($mgO_2.l^{-1}$)
d_B	diamètre moyen des bulles (m)
d_g	densité du gaz ($kg.m^{-3}$)
d_o	diamètre des orifices de distribution du gaz (m)
f_c	facteur de comparaison de coefficients de transfert de matière (-)
H	hauteur statique du liquide dans le réacteur (m)
J	nombre de cuves (-)
k_l	coefficient intrinsèque de transfert de matière dans le liquide ($m.s^{-1}$)
k_{La}	coefficient de transfert de matière gaz-liquide (s^{-1})
L	largeur du réacteur (m)
Q_{bp}	débit de recirculation externe du fluide ($m^3.s^{-1}$)
Q_g	débit gazeux ($m^3.s^{-1}$)
Q_l	débit liquide ($m^3.s^{-1}$)
Q_{rl}	débit de recirculation du liquide ($m^3.s^{-1}$)
Re_o	nombre de Reynolds à l'orifice de distribution (-)
t_c	temps de circulation (s)
t_{mix}	temps de mélange (s)
U_g	vitesse superficielle du gaz ($m.s^{-1}$)
U_l	vitesse superficielle du liquide ($m.s^{-1}$)

Symboles grecs

α	coefficient paramétrique (Eq.V.1) ($s^{\beta-1}.m^{-\beta}$)
β	coefficient paramétrique (Eq.V.1) (-)
γ	constante paramétrique (Eq.V.10) (-)
ΔX_g	épaisseur du film gazeux (m)
ΔX_l	épaisseur du film liquide (m)
ε_g	rétenion de gaz (-)
η	viscosité apparente (Pa.s)
θ	constante paramétrique (Eq.V.14) (-)
κ	constante paramétrique (Eq.V.17) ($s.m^{-1}$)
λ	constante paramétrique (Eq.V.10) ($s^\gamma.m^{-\gamma}$)
μ_g	viscosité dynamique du gaz ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
φ	constante paramétrique (Eq.V.16) (-)
χ	constante paramétrique (Eq.V.17) ($s.m^{-1}$)
ω	constante paramétrique (Eq.V.14) ($m^{-\theta}.s^{1-\theta}$)

Références bibliographiques

- Annis C. (2004). Statistical Engineering, Bootstrap and Jackknife, <http://www.statisticalengineering.com/bootstrap.htm>.
- ASCE American Society of Civil Engineers (1992). Measurement of Oxygen Transfer in Clean water – 2nd (ed.), *ASCE Standard* No. ANSI/ASCE 2-91 (ISBN 0-87262-885-X).
- Azher N. E., Gourich B., Vial C., Bellhaj M. S., Bouzidi A., Barkaoui M., Ziyad M. (2005). Influence of alcohol addition on gas hold-up, liquid circulation velocity and mass transfer coefficient in a split-rectangular airlift bioreactor. *Biochem. Eng. J.*, 23, 161 – 167.
- Bello R. A., Robinson C. W., Young M. M. (1984). Liquid circulation and mixing characteristics of airlift contactors., *Can. J. Chem. Eng.*, 62, 573 – 577.
- Bello R. A., Robinson C. W., Young M. M. (1985). Gas holdup and overall volumetric oxygen transfer in airlift contactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 369 – 381.
- Bendjaballah L. N. (2000). Hydrodynamique globale et locale dans un réacteur à gazosiphon à recirculation externe. *Thèse de Doctorat*, Inst. National Polytech. de Lorraine, France.
- Chisti M.Y. (1989). Airlift bioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, 44 (12), 3006.
- Choi K.H. and Lee W.K. (1993). Circulation liquid velocity, Gas hold-up and volumetric oxygen transfer coefficient in external-loop airlift reactors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 56, 51-58.
- Deckwer W. (1992). Bubble column reactors, John Wiley.
- EN 12255-15 (2004). Measurement of the oxygen transfer in clean water in aeration tanks of activated sludge plants. *Wastewater Treat. Plants* - Part 15, European Committee for standardization.
- Fransolet E., Crine M., L'Homme G., Toye D., Marchot P. (2001). Analysis of electrical resistance tomography measurements obtained on a bubble column. *Meas. Sci. Technol.*, 12, 1055 – 1060.
- Gouveia E. R., Hokka C. O, Badino-Jr A. C. (2003). The effects of geometry and operational conditions on gas hold-up, liquid circulation and mass transfer in an airlift reactor. *Braz. J. Chem. Eng.*, 20 (4), 1-17.
- Hebrard G., Destrac P., Roustan M., Huyard A., Audic J. M. (2000). Determination of the water quality correction factor α using a tracer gas method. *Water Res.*, 34 (2), 684 – 689.
- Hyun J. K., Jong H. K., Hyunck J. O., Chul S. S. (2002). Morphology control of Monascus cells and scale-up of pigment fermentation. *Process Biochem.*, 38, 649-655.

- Jupsin H., Cockx A., Vassel J.-L. (2002). Influence de l'hydrodynamique sur le transfert d'oxygène dans un fossé d'oxydation. *4^{ème} Journ. Francoph. Réact. GLS*, Herbeumont, Belgique.
- Kamen A.A., Chavarie C., André G., Archambault J. (1992). Design parameters and performance of a surface baffled helical ribbon impeller bioreactor for the culture of shear sensitive cells. *Chem. Eng. Sci.*, 47 (9-11), 2375-2380.
- Kouakou E., Salmon T., Toye D., Marchot P., Crine M. (2005a). Mass transfer, mixing and gas holdup in a circulating jet-loop nitrifying MBR. *Proc. 7th World Congr. Chem. Eng. WCCE*, 10th to 14th July, Glasgow, Scotland.
- Kouakou E., Salmon T., Toye D., Marchot P., Crine M. (2005b). Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR. *Proc. 7th Int. Gas-Liq. Solid Congr.*, 21st – 24th August, Strasbourg, France.
- Kouakou E., Salmon T., Toye D., Marchot P., Crine M. (2005c). Gas-liquid mass transfer in a circulating jet-loop nitrifying MBR. *Chem. Eng. Sci.*, 60 (22), 6346 – 6353.
- Lazarova V., Julien M., Laurent D., Jacques M. (1997). A novel circulating bed reactor: hydrodynamics, mass transfer and nitrification capacity. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (21-22), 3919-3927.
- Leibson I., Holcomb E. G., Cacosso A. G., and John J. J. (1956). Rate of flow and mechanics of bubble formation from single submerged orifices. *AIChE. J.*, 2 (3), 296 – 306.
- Machon V., Pacek A. W., Nienow A. W. (1997). Bubble sizes in electrolyte and alcohol solutions in a turbulent stirred vessel. *Trans. IChemE*, 75, 339-348.
- Marrucci G., Nicodemo L. (1967). Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1257-1265.
- Masoud A. J., Morteza S., Farzabeh V., Babak B. (2001). Hydrodynamic and mass transfer characterization of a down flow jet loop bioreactor. *Biochem. Eng. J.*, 8, 241-250.
- Mazer A. A. (1992). A model for investigating mixing speeds in suspended flows, *Physica D*, 57 (1-2), 226-237.
- Merchuk J.C., Stein Y. (1981). Local holdup and liquid circulation velocity in airlift reactors. *AIChE. J.*, 17, 377-389.
- Nordkvist M., Thomas G., Jan S. H., John V. (2003). Applying rotary jet heads for mixing and mass transfer in a forced recirculation tank reactor system. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3877-3890.
- Oliveira M.S.N., Ni X. (2001). Gas holdup and bubble diameter in a gassed oscillatory baffled column. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 6143-6148.
- Onken U., Weiland P. (1983). Advances in Biotechnological Processes. In : Mizrahi A., van Werzel L., Alan R., Liss (Eds.), *Adv. Biotechnol. Proc.*, 1, New-York, 67 – 95.

- Petersen E., Margaritis A. (2001). Hydrodynamic and mass transfer characteristics of three-phase gaslift bioreactor systems. *Crit. Rev. Biotechnol.* 21(4), 233-294.
- Pollice A., Valter T., Carmela L. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.*, 36, 2541-2546.
- Popovic M., Robinson, C., W. (1984). Estimation of some important design parameters for non-newtonian liquids in pneumatically-agitated fermenters. *Proc. 34th Can. Chem. Eng. Conf.*, Quebec, 30th September – 3rd October, 258 – 263.
- Rapachi B., (1994). Une introduction au Bootstrap. Centre Interuniversitaire de calcul de Grenoble, France, 1-70.
- Rudy P. (2002). Utilisation du Bootstrap pour les problèmes statistiques liés à l'estimation des paramètres. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 6 (3), 143-153.
- Smith S., Judd S., Stephenson T., Jefferson B. (2003). Membrane bioreactors-hybrid activated sludge or a new process? *Membrane Technol.*, December 2003, 5-8.
- Verlaan P., van Eijs A.M.M., Tramper J., van't Riet, Luyben K. (1988). Estimation of axial dispersion in individual sections of an airlift-loop reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 44 (5), 1139-1146.
- Whitman W. and Lewis G. (1923). The two film theory of absorption. *Chem. Metall. Eng.*, 29, 147.
- Zlokarnik M. (1978). Sorption characteristics for gaz-liquid contacting mixing vessels. *Adv. Biochem. Eng.*, 8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg - N.-York, 133 – 151.

Annexe Chapitre V

Annexe V.4.2.2 : Programme d'ajustement paramétrique Méthode statistique du bootstrap

Le programme d'estimation des paramètres (a^* , b et ϕ) du modèle Eq.V.16 est un programme d'ajustement paramétrique basé sur la méthode statistique du bootstrap. Ce programme se compose d'un algorithme principal ou routine principale et d'un sous-programme. Les commentaires sur la routine d'exécution de l'ensemble du programme et du sous-programme sont indiqués par le signe « % » en début de ligne ou en face des commandes à exécuter.

1. Programme principal

```
% b03 intended to be more classical bootstrap
% in edouard matrix columns are ul ug dumb kla(-) kla(+)
% model
% yhat=ug.^b1.*(b1+b2*ul);

load edouard.mat
% kla measures are concatenated
A=[edouard(:,[1 2 4]);edouard(:,[1 2 5])];
y=A(:,3);
% A(:,1) ul A(:,2) ug A(:,3) kla
nsamp=1000; %réplication de la matrice échantillon
[dumb,bootsam]=bootstrp(nsamp,'mean',y); %calcul de moyenne statistique sur la matrice
boostrappée
clear dumb
b=zeros(3,nsamp);
% B stores the data corresponding to the bootstrapped indexes which the
% columns of bootsam 'mean' is useless
for k=1:nsamp
    B=A(bootsam(:,k),:); % nice compact use of matlab syntax
    ydata=B(:,3);
    ydatag(:,k)=ydata;
    xdata=B(:,1:2);
    b0=[0.7 10 1]';
    b(1:3,k)=lsqcurvefit('nedyfunboot',b0, xdata, ydata); % Appel de la fonction d'ajustement
    yhat(:,k)=xdata(:,2).^b(1).*(b(3)+b(2)*xdata(:,1));
end

plot(yhat,ydatag,'o'),grid
% this result may seem strange but only 24 different kla were measured
% so that there is only 24 different points on the graph out of 24*nsamp
%!!!!!!
bb=b';
meanstd=[(mean(bb))' (std(bb))']
figure
hist(b(1,:),30),grid %histogramme de distribution de b1 (en 30 classes)
figure
```

```

hist(b(2,:),30),grid %histogramme de distribution de b2 (en 30 classes)
figure
hist(b(3,:),30),grid %histogramme de distribution du paramètre exponentiel b3 (en 30 classes)

ul=edouard(:,1);
ug=edouard(:,2);
kla1=edouard(:,4);
kla2=edouard(:,5);
klae=ug.^b(1).*(b(3)+b(2).*ul)
klaekla1kla2=[klae kla1 kla2] %représentation sous forme de matrice du kla estimé et kla
expérimentaux
figure
axis square % pour représenter les axes en forme de carré

bisect=[0:0.001:0.02]; %bissectrice et enveloppe de confiance par rapport à l'axe de la
bissectrice
plot(kla1,klae,'b+',kla2,klae,'g*',bisect,bisect,'r-',0.95*bisect,1.05*bisect,'r-
.',1.05*bisect,0.95*bisect,'r-.')

axis ([0 0.02 0 0.02])

%représentation du diagramme de parité (validation du modèle)

title('Figure 4: parity plot of estimated vs experimental kla')
xlabel('experimental kla (s-1)')
ylabel('estimated kla (s-1)')

```

2. Sous-programme contenant la fonction d'ajustement des paramètres

```

function f=nedyfun(b,xdata)
% xdata(:,1)=U1 and xdata(:,2)=Ug
f=xdata(:,2).^b(1).*(b(3)+b(2).*xdata(:,1));

```


Annexe V.5.1 : Programme de simulation du mélange par le modèle de J cuves en série

Ce programme se compose d'une routine principale qui lit les déclarations et les conditions imposées, puis appelle un sous-programme. L'appel de ce dernier permet de résoudre les équations différentielles du bilan de matière dans les différents compartiments du réacteur subdivisés en 3 entités volumiques : ascendant, descendant et le volume by-pass. Les commentaires apportés au programme sont indiqués par le signe « % » en début de ligne ou en face des commandes à exécuter.

1. Programme principal

```
% [tmes,Cmes]=simuJ(J,debrec,Vb)
function [tmes,Cmes]=simuJ(Ncuves,debit_rec,vol_by)

Ncuves=input('nombre de cuves estimées : ');    %déclaration du nombre de cuves estimées
debit_rec=input('debit interne ascendant L/s : '); %déclaration du débit de recirculation
interne
vol_by=input('volume bypass en litres : ');      %déclaration du volume de by-pass

% paramètres à ajuster = J, debrec (L/s), Vb (L)
% débit by-pass connu (mesuré) - volume total connu

global debrec    % débit de recirculation
global debbypass % débit de by-pass
global J         % nombre de cuves zone descendante = nombre de cuves zone montante
global Vi       % volume des cuves = Vtot/(2*J)
global Vbi     % volume des cuves dans le by-pass
global Jb      % nombre de cuves dans le by-pass

tcexp=load('C:\tempdata\Mtce500a930.txt'); % chargement matrice de traçage Mtcexp

Vtot = 60;          % volume total du réacteur = 60 litres
debrec=debit_rec;
debbypass=input('debit bypass L/s : ');
J=Ncuves;
Vi=Vtot/(2*J);

Vb=vol_by;        % volume du by-pass
Jb=20;           % nombre de cuves correspondant au flux by-pass
Vbi=Vb/Jb;

% C0 et C sont les concentrations normées par la concentration de mélange

C0(1)=2*J*(1+Vb/Vtot);
```

```

C0(2:2*J+Jb)=0; % on pose que C0 simulé = 0 à t=0 ; veiller à ce que le C0 expérimental = 0
à t=0 !!!!
tspan=(0:1:300);

%appel du sous-programme de résolution des équations différentielles sur
%le bilan de matière dans les différents compartiments du réacteur
[t,C] = ODE23('derivJ',tspan,C0);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

t=tcexp(:,1); % temps mesure signal traçage
c=tcexp(:,2); % concentration brute signal traçage

%création de la matrice de filtrage du signal expérimental
%[b,a]=cheby1(p1,p2,p3)
%pour augmenter le lissage : augmenter p2
%ou bien diminuer p3 (très actif!) (origine: 1,0.1,0.015)
[b,a]=cheby1(1,0.1,0.015);

%filtrage de la concentration brute "c" (application de la matrice)
cf=filtfilt(b,a,c);

% calcul de la concentration d'équilibre (sur les 200 derniers points)
n=size(cf)
cmel=mean(cf((n-300):n));

% Encadrement concentration mélange [95% 105%]
cmel95=0.95;
cmel105=1.05;
lim95=cmel95;
lim105=cmel105;

% normation des concentrations brutes et filtrées
cn=c./cmel;
cfn=cf./cmel;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure,plot(tspan,C(:,2*J),'g',t,cfn,'b',t,lim95,'r',t,lim105,'r'),grid
xlabel('t(s)')
ylabel('C (t) normée')
legend('signal simulé','signal brut filtré')

%tmes=tspan;
Cmes=C(:,2*J);

```

2. Sous-programme principal

```
function dC=derivJ(t,C)
```

```
global debrec
global debbypass
global J
global Vi
global Vbi
global Jb
```

```
% zone descendante
debdesc=debrec-debbypass;
dC(1)=1/Vi*(debrec*C(2*J)-(debbypass+debdesc)*C(1));
dC(2:J)=1/Vi*debdesc*(C(1:J-1)-C(2:J));
```

```
% by-pass
if Vbi > 0
Cb(1:Jb)=C(2*J+1:2*J+Jb);
dCb(1)=debbypass/Vbi*(C(1)-Cb(1));
dCb(2:Jb)=debbypass/Vbi*(Cb(1:Jb-1)-Cb(2:Jb));
else
    dCb(1:Jb)=0;
    Cb(Jb)=C(1);
end
```

```
% zone montante
dC(J+1)=1/Vi*(debdesc*C(J)+debbypass*Cb(Jb)-debrec*C(J+1));    % mélange avec le by-
pass
dC(J+2:2*J)=1/Vi*debrec*(C(J+1:2*J-1)-C(J+2:2*J));
```

```
dC(2*J+1:2*J+Jb)=dCb(1:Jb);
```

```
clear Cb
clear dCb
```

```
dC=dC';
```

Chapitre VI

Suivi biologique et modélisation

Chapitre VI

Suivi biologique et modélisation

Résumé

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent essentiellement le suivi biologique et la simulation du processus de l'oxydation de l'ammoniaque par un modèle théorique.

Au préalable, le comportement physique du bioréacteur est abordé. Il porte sur la détermination du transfert de matière, la rétention de gaz, la rhéologie du milieu et l'estimation de la taille des agrégats. Les résultats du transfert de matière et de la rétention de gaz en milieu biologique sont comparés aux données obtenues en eau claire. Les paramètres mesurés « à blanc » sont inférieurs à ceux déterminés sur le procédé, ce qui se traduit par des valeurs du facteur alpha supérieures à l'unité. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'accroissement constaté de la rétention de gaz, favorisé probablement par la recirculation de bioparticules de petites tailles.

Par ailleurs, des tests de rhéologie réalisés sur des échantillons de concentrat recirculé montrent une légère augmentation de la viscosité du milieu, mais cette évolution n'est pas suffisante pour entraîner une modification significative de cette propriété rhéologique. Cependant, des pertes de performances du procédé ont été relevées et expliquées par le développement des microorganismes. Dans le souci d'un usage à long terme de la membrane, un modèle de prédiction du colmatage basé sur l'accroissement de la résistance membranaire de filtration a été établi. Il est comparable à un système de résistances en série, explicité par une loi de puissance d'exposant inférieur à l'unité.

En ce qui concerne l'aspect biologique de l'étude, la température (T), l'oxygène dissous (OD) et le temps de séjour hydraulique (HRT) ont été choisis comme variables opératoires dans le processus métabolique de l'oxydation partielle de l'ammoniaque. Les résultats enregistrés indiquent que les conditions optimales pour l'obtention d'une teneur stable en nitrites dans le milieu sont ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{OD} = 2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ et $\text{HRT} \approx 6 \text{ h}$). Les constantes cinétiques impliquées dans le processus réactionnel de la nitrification à deux étapes ont été estimées sur la base d'ajustements graphiques effectués à l'aide d'un simulateur de procédés biologiques (BioWin 2.2). Les résultats obtenus sont présentés et commentés.

1 Introduction

Durant ces dernières décennies, le développement des techniques dites de nouvelle génération en matière de traitement des eaux usées industrielles et municipales, a fait des bioréacteurs à membrane (BAM), une technologie en pleine progression. La particularité de ces nouvelles techniques réside dans le couplage entre, d'une part, une étape de séparation physique favorisée par le module membranaire et, d'autre part, le traitement biologique par les microorganismes présents dans ces systèmes. Dans leur application, les BAM ont très souvent démontré leur efficacité pour la dégradation de la pollution organique et/ou pour l'élimination de la charge inorganique. Leur utilisation permet de concentrer la biomasse dans le réacteur jusqu'à $15 - 35 \text{ g SS} \cdot \text{l}^{-1}$ (Ghyoot et al., 1999; Pollice et al., 2004) au bout d'un temps de séjour suffisamment long (plus de 30 jours selon Smith et al., 2003; Pollice et al., 2004), favorisant ainsi un meilleur rendement biologique des installations. Bien que cette importante colonie de microorganismes accumulés favorise une bonne activité biologique,

celle-ci peut être également utilisée comme une voie de minimisation de la taille des réacteurs. Ainsi, contrairement aux techniques conventionnelles des boues activées par exemple, les BAM permettent de pallier non seulement aux phénomènes de lessivage de la flore, mais également de limiter les coûts d'investissement liés à l'occupation au sol des sites d'installation. Ils présentent l'avantage de permettre un contrôle de l'âge des boues et donc de la quantité de biomasse, par l'intermédiaire de la régulation du débit de purge. En outre, dans le cas précis des objectifs attendus de leur application en matière d'élimination de la pollution azotée, plusieurs solutions tant géométriques qu'environnementales peuvent être ciblées et manipulées, afin de contribuer à la réussite du procédé. Dans ce travail, une configuration de bioréacteur membranaire à recirculation externe forcée (BRM-REF) a été développée et permis d'assurer un meilleur taux de mélange au sein du réacteur. Cette précaution avait également pour but de limiter la fixation et/ou la décantation des boues. Par ailleurs, l'objectif biologique visé a consisté en l'exploration des voies métaboliques de l'oxydation incomplète de l'ammoniac : la nitrification partielle par la voie « nitrite ». Pour ce faire, trois variables environnementales (température, oxygène dissous, temps de séjour hydraulique) ont été ciblées. Elles ont ensuite été variées individuellement au sein du bioréacteur (BRM-REF) afin de déterminer les conditions optimales de la culture des souches impliquées dans ce processus biologique. Les résultats issus de la variation de ces différentes variables opératoires seront présentés. On consacrerait également une partie de ce chapitre à l'estimation du transfert de matière gaz-liquide et à la rétention de gaz en milieu biologique. Un suivi effectif du réacteur sera analysé avant d'aborder une question essentielle qui est la modélisation du processus métabolique de l'oxydation de l'ammoniaque.

2 Rappels bibliographiques et contexte de l'étude

Dans la plupart des procédés classiques, le lessivage de la biomasse est un problème récurrent qui peut parfois affecter défavorablement le rendement et la stabilité biologique d'une installation en terme d'élimination de la pollution azotée. Cependant depuis quelques décennies, le développement de plus en plus répandu des bioréacteurs membranaires (BRM), fait de cette nouvelle technologie, une voie alternative à ces procédés conventionnels. Leur usage permet de réduire considérablement les coûts de consommation énergétiques, faisant d'eux, une technique potentiellement concurrente des méthodes traditionnelles de traitement d'eaux usées (Rosenberger et al., 2002).

Dans le domaine du traitement de la pollution azotée, une des pistes de recherches privilégiées ces dernières années est l'oxydation partielle de l'ammoniaque par la voie nitrite. D'après divers travaux entrepris sur ce thème (Tseng et al., 1998; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Yang, 2004; Ciudad et al., 2005), cette voie permet d'économiser d'une part, de la matière organique nécessaire à l'étape de la dénitrification (environ 40%), et d'autre part, ne nécessite que 75% des besoins en oxygène comparée à l'oxydation complète de l'ammoniaque en nitrate (Abeling and Seyfried, 1992) (cf. figure I.5, chapitre I).

Dans la pratique d'un BRM, la rétention de la biomasse dans le système est suffisamment importante pour permettre une accumulation optimale des microorganismes nitrifiants caractérisés par un faible taux de croissance (Ghyoot et al., 1999). Cependant, certains travaux ont montré qu'un temps de séjour trop prolongé peut déstabiliser la flore nitritante sous l'effet d'une toxicité engendrée par une accumulation excessive des nitrites, empêchant ainsi la conversion en acide nitreux (HNO_2) (Beccari et al., 1983; Muller et al., 1992; Villaverde et al., 1997). Selon les investigations de Pollice et al. (2002), un taux de conversion stable de

l'ammonium en nitrite est possible et la nitrification partielle s'avère réalisable, si le mode d'aération est utilisé comme une stratégie de contrôle.

De nombreux travaux se sont intéressés à l'étude de l'influence des variables opératoires telles que la température, le pH, l'oxygène dissous et la turbulence (hydrodynamique) sur le processus de la nitrification biologique. Parmi ces variables, la température, le temps de séjour hydraulique (HRT) et le niveau d'oxygène dissous semblent être les plus pertinents et les plus intéressants à contrôler pour réaliser la nitrification partielle (Mulder et al., 2001; Pollice et al., 2002; Krumins et al., 2002; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Ning, 2004; Ciudad et al., 2005). L'analyse de ces divers nous a amenés à choisir ces trois variables pour l'optimisation de l'accumulation des nitrites.

Toutefois, pendant l'opération des BAM (notamment les configurations à membranes immergées), la concentration trop élevée de la biomasse peut menacer l'intégrité physique de la membrane (notamment la perméabilité) et réduire ainsi les performances des procédés. Cette baisse des performances peut s'expliquer principalement par le colmatage progressif du module membranaire (Kouakou et al., 2006a). Selon le mode de filtration adopté pendant le fonctionnement de l'installation, ce phénomène peut se manifester soit par une diminution progressive du flux de filtration J , soit par une augmentation progressive de la pression transmembranaire de filtration TMP (selon qu'on opère respectivement à TMP constante ou à flux J constant (cf. figures II.6 et 7, chapitre II). Durant cette étude, une part du travail a été consacrée à décrire ce phénomène et à l'interpréter par un modèle de corrélation.

Dans les conditions expérimentales étudiées, la présence de microorganismes confère au milieu les caractéristiques d'un système polyphasique gaz-liquide-solide. Bien que dans la réalité ces trois phases coexistent, on peut imaginer l'existence de trois milieux biphasiques qui interagissent régulièrement entre eux : gaz-liquide, liquide-solide et gaz-solide. Le milieu gaz-liquide décrit un système dans lequel il n'existe pas de microorganismes. Un tel milieu a déjà été décrit dans ce travail et correspond à l'étude réalisée sur le BRM-REF en eau claire.

Dans le système gaz-solide, on est amené à décrire les échanges entre une phase gazeuse et une phase solide représentée par la biomasse contenue dans le réacteur. Dans la réalité, il n'existe pas d'échange direct entre ces deux phases car les microorganismes utilisent, non pas l'oxygène gazeux, mais plutôt l'oxygène sous forme dissoute. De ce fait, quoiqu'on assimile les bioprocédés à un système triphasique gaz-liquide-solide, le principal échange généralement étudié est celui qui existe entre les phases gazeuse et liquide. D'une manière globale, la figure VI.1 ci-après montre le mécanisme du transfert de l'oxygène vers les microorganismes et les différentes résistances liées à ce transfert. On y observe l'absence de tout échange direct entre les phases gazeuse et solide. C'est pourquoi dans cette partie du travail, nous nous intéresserons d'une part, à la caractérisation du système liquide-solide, et d'autre part, à l'influence des propriétés de ce système sur les échanges gaz-liquide.

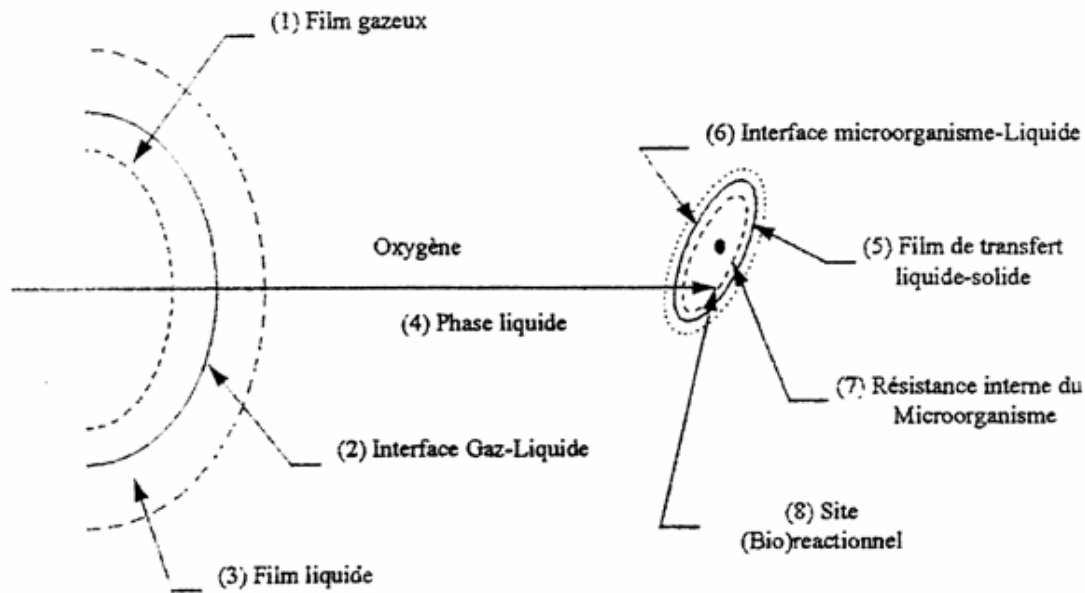


Figure VI.1 : Mécanisme du transfert de l'oxygène à travers les microorganismes et les différentes résistances associées au phénomène (Dhaouadi, 1997)

Dans les systèmes biologiques, le système liquide-solide correspond à ce que l'on appelle la liqueur mixte ou boue liquide. Elle est composée d'une communauté de flore bactérienne vivante et/ou décédée, associée à des composés dissous dans la phase liquide du système. La caractérisation de ces boues peut être réalisée grâce à un certain nombre de méthodes directes et/ou indirectes. On entend par méthodes directes, la quantification de la biomasse par des mesures de la matière en suspension (MES), de la matière sèche (MS) ou de la matière sèche volatile (MSV). Bien que ces méthodes soient couramment utilisées, elles sont parfois limitées par la façon dont les microorganismes se développent (fixés ou en suspension) dans le milieu de culture. En effet, lorsque la culture se développe sous forme de biofilm, son estimation est délicate et quelque peu imprécise car l'échantillon de boue prélevé pour la mesure des MES ou MS n'est pas nécessairement représentatif de l'ensemble du milieu. Dans de telles circonstances, on peut recourir aux méthodes indirectes telle que la respirométrie pour décrire l'activité biologique dans le réacteur. L'inconvénient de ces méthodes réside en l'extrapolation des informations récoltées à l'ensemble du réacteur. Dans la réalité, alors que ces renseignements concernent une partie de la biomasse effectivement active, l'interprétation des données à l'ensemble du réacteur peut susciter quelques erreurs. Néanmoins, la respirométrie est une mesure couramment pratiquée (Bernardes et al., 1996, 1999; Spanjers et al., 1998; García-Ochoa et al., 2000). Elle est effectuée en vue de caractériser, d'une part, le milieu biologique, et d'autre part, de contrôler l'efficacité biologique du procédé. Cette technique est fondée sur la quantification de la respiration des boues. Elle consiste à déterminer la vitesse de consommation de l'oxygène dissous (r_{O_2}) lors de la dégradation d'une quantité déterminée de matière organique ou minérale oxydable disponible dans un milieu de culture. La partie décroissante du profil de concentration en oxygène présenté à la figure VI.2 correspond à une mesure de respirométrie réalisée par García-Ochoa et al. (2000).

Si le milieu peut être considéré comme parfaitement mélangé, la vitesse de consommation de l'oxygène dissous (r_{O_2}) peut être décrite par la relation Eq.VI.1. La quantité de microorganismes peut être estimée à partir de cette cinétique de consommation (Pinches and Pallent, 1986; Krebsler et al., 1988; García-Ochoa et al., 2000).

$$\frac{dC_1}{dt} = -r_{O_2} \quad (\text{VI.1})$$

C_1 est la concentration de l'oxygène dissous dans le liquide ($\text{mg.l}^{-1}\text{O}_2$) et r_{O_2} , la vitesse de consommation de l'oxygène par les microorganismes ($\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

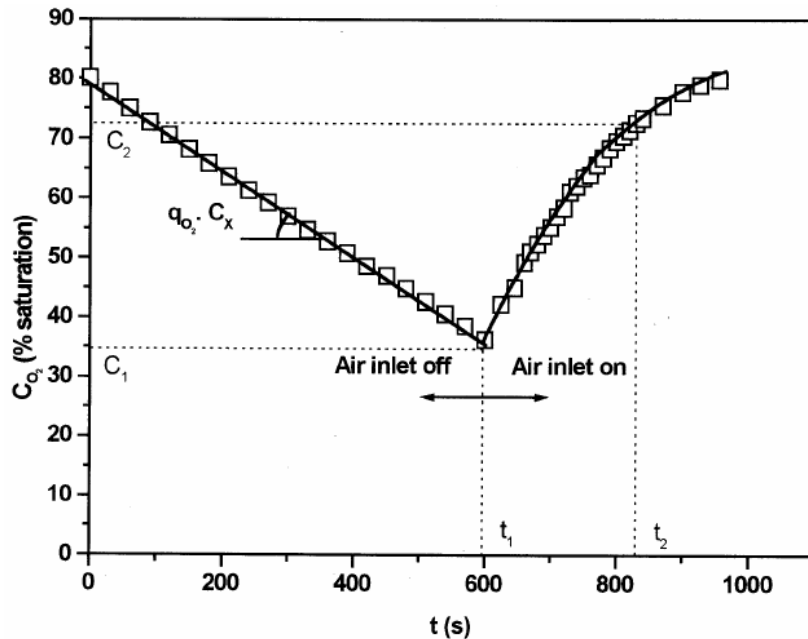


Figure VI.2 : Graphique d'essais de respirométrie montrant la dynamique de l'oxygène dissous en présence de microorganismes (d'après García-Ochoa et al., 2000).

Cette consommation d'oxygène par les microorganismes (r_{O_2}) doit impérativement être prise en compte lors des mesures du coefficient de transfert gaz-liquide en présence de biomasse. En intégrant le terme r_{O_2} dans le bilan de matière (cf. Eq.III.9, chapitre III) relatif au transfert d'oxygène dans un milieu exempt de microorganisme, on obtient la relation Eq.VI.2.

$$\frac{dC_1}{dt} = k_L a (C^* - C_1) - r_{O_2} \quad (\text{VI.2})$$

Cette équation (Eq.VI.2) décrit l'évolution dynamique de la concentration en oxygène dissous dans un procédé biologique en présence de biomasse (Spanjers et al., 1998; García-Ochoa et al., 2000), représentée par la partie croissante du profil de concentration de la figure VI.2.

La présence de bioparticules peut également influencer le transfert gaz-liquide par un effet sur la rétention de gaz dans le milieu. Dans le cadre de l'étude d'un nouveau réacteur de nitrification à biomasse recirculée, Lazarova et al. (1997) ont étudié l'influence d'un ajout de particules solides en suspension sur l'hydrodynamique d'un système triphasique gaz-liquide-solide. Ils ont observé qu'une concentration croissante en solide conduit à un accroissement de la rétention de gaz ε_g par rapport aux mesures effectuées sur le milieu de référence (eau), qui peut s'expliquer par un entraînement du gaz dans le compartiment descendant non aéré du réacteur, ainsi que par une rupture des bulles par collision avec des particules.

Le niveau de concentration en biomasse dans les boues liquides peut également influencer leur viscosité et donc leur comportement rhéologique. Madsen and Kristensen (1981) ont étudié la filtration membranaire de milieux de culture. Ils ont observé que lorsqu'on augmente la concentration en levures dans un milieu, le fluide initialement peu visqueux et newtonien devient de plus en plus visqueux et rhéofluidifiant (non newtonien).

Le comportement rhéologique d'un fluide newtonien est caractérisé par une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement (τ) et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique (μ) :

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \mu \quad (\text{VI.3})$$

Pour les fluides non newtoniens, le rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) et la vitesse de cisaillement n'est plus constant et correspond à la viscosité apparente du milieu, qui dépend de la vitesse de cisaillement. L'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement est généralement représentée par une loi de puissance dite loi d'Ostwald (Eq.VI.4).

$$\mu_a = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{VI.4})$$

μ_a est la viscosité apparente, K est appelé indice de consistance du fluide et n , l'indice de comportement. Pour les fluides rhéofluidifiants, n est compris entre 0 et 1.

Après avoir passé en revue ces quelques notions de littérature, nous consacrerons l'essentiel de ce chapitre à l'étude du comportement biologique du réacteur. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'estimation du transfert de matière et à la rétention de gaz en milieu biologique. Ces données seront comparées aux résultats obtenus en eau claire pour en tirer les informations nécessaires. Par la suite, le processus biologique de nitrification partielle sera étudié après avoir présenté les conditions opératoires adoptées. L'interprétation des résultats nous conduira au suivi effectif du procédé qui se terminera par la modélisation de quelques aspects biologiques mis en jeu.

3 Caractérisation physico-biologique

Dans cette partie de l'étude, les travaux ont été axés sur la caractérisation physico-biologique du milieu de culture. Un certain nombre de paramètres ciblés ont été mesurés en utilisant différentes méthodes expérimentales. Les paramètres mesurés sont :

- la rétention de gaz en milieu biologique ;
- le coefficient de transfert de matière ;
- la matière sèche (MS)
- la distribution de la taille des floccs ;
- la viscosité des boues liquides.

3.1 La rétention de gaz en milieu biologique

La rétention de gaz a été mesurée en présence de microorganismes, afin de déterminer l'influence du développement de la biomasse sur ce paramètre. Les mesures ont été réalisées à diverses périodes du fonctionnement de l'installation et comparées aux mesures réalisées sans microorganismes, c'est-à-dire au démarrage du pilote. La figure VI.3 qui présente les résultats obtenus, montre que la rétention gazeuse augmente linéairement avec la vitesse superficielle du gaz, en présence comme en l'absence de biomasse dans le système. Le régime d'écoulement au sein du réacteur reste donc le régime homogène (cf. paragraphe 4.3, chapitre III) et il n'est pas affecté par le développement de la biomasse.

Les résultats montrent cependant que la rétention de gaz est plus élevée en présence de microorganismes qu'en eau claire. En effet, alors qu'en eau claire celle-ci est toujours inférieure à 5%, elle atteint des valeurs de l'ordre de 6.5% en présence de biomasse (soit un accroissement d'environ 23%). Cette augmentation de la rétention peut s'expliquer par une diminution de la taille des bulles, qui entraîne un temps de séjour plus long du gaz dans le réacteur. Lazarova et al. (1997) suggèrent en effet que les bulles éclatent suite aux chocs mécaniques avec les microorganismes. La vitesse ascensionnelle des petites bulles étant plus faible que celle des grosses bulles, le temps de séjour est donc plus élevé, ce qui a pour effet d'augmenter la rétention de gaz. Cependant, ces résultats peuvent sembler en contradiction avec les travaux de Jin and Lant (2004) qui rapportent que l'augmentation de la concentration en biomasse de 2 à 6 g.l⁻¹, entraîne une diminution de la rétention de gaz. Ces auteurs font toutefois remarquer qu'à 2 g.l⁻¹, les valeurs de la rétention de gaz sont toutes supérieures à celles des essais en eau claire. Ils concluent ainsi que la faible concentration de microorganismes peut favoriser l'allongement du temps de séjour des bulles et accroître la rétention.

L'influence du temps de fonctionnement du bioréacteur sur la rétention gazeuse ne peut pas être clairement établie sur base des résultats présentés à la figure (figure VI.3). Les variations observées semblent aléatoires.

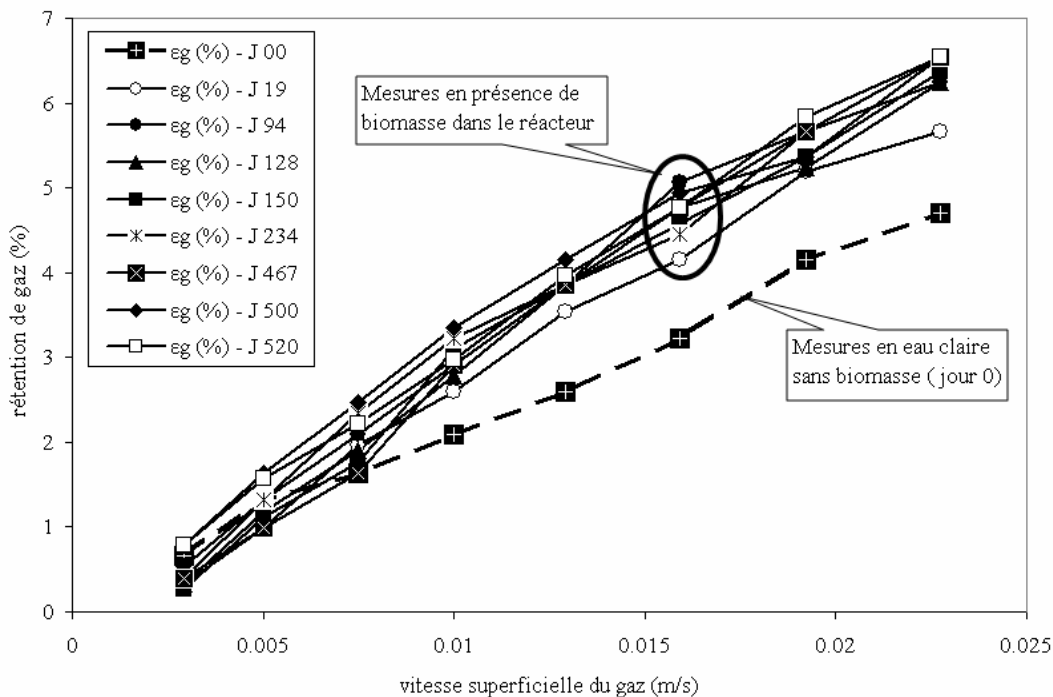


Figure VI.3 : Evolution de la rétention de gaz (ϵ_g) avec la vitesse superficielle du gaz à diverses périodes du fonctionnement biologique

3.2 Les essais d'aération et de désaération en milieu biologique

La méthodologie de mesure du coefficient de transfert de matière en milieu biologique est semblable à celle utilisée en eau claire. Cependant, des différences apparaissent dans la phase de désaération du milieu. En effet, la méthode standard (ASCE, 1992) utilisant la technique du sulfite de sodium (Na_2SO_3) qui avait été adoptée en eau claire (cf. paragraphe 2.3.2, chapitre III), ne peut plus être utilisée en présence de microorganismes.

Les essais d'aération en milieu biologique ont été réalisés sur le réacteur fonctionnant en mode batch sur la phase liquide. Pour la phase de désaération, une solution ammoniacale de concentration connue ($100 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_4^+$) a été ajoutée au volume du réacteur, à un instant initial t . Lorsque le niveau de la concentration en oxygène est suffisamment bas et proche de zéro ($\approx 0.4 - 0.8 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$), le milieu est re-aéré. On suit alors l'augmentation de la concentration en oxygène dissous jusqu'à la concentration de saturation à la température de travail, égale à 30°C .

Le seuil de concentration minimal en oxygène dissous, atteint avant la re-aération, a été choisi volontairement très faible afin d'investiguer le phénomène du transfert de matière en situation de faible concentration en oxygène dissous, comparable aux conditions habituelles de fonctionnement du bioréacteur ($2 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$).

Les mesures réalisées pendant la phase de désaération permettent d'accéder au taux de respiration des microorganismes présents dans le milieu, tandis que celles réalisées pendant la phase d'aération permettent d'estimer le coefficient de transfert de matière, en tenant compte de la respiration bactérienne.

La figure VI.4 présente un essai de désaération effectué au 421^{ème} jour du fonctionnement de l'installation. Cet exemple, choisi arbitrairement, est relatif à une mesure réalisée sur le réacteur lorsque le milieu de culture est recirculé dans le système avec un débit de recirculation externe de $0.3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, correspondant à une vitesse de l'ordre de 0.0056 m.s^{-1} .

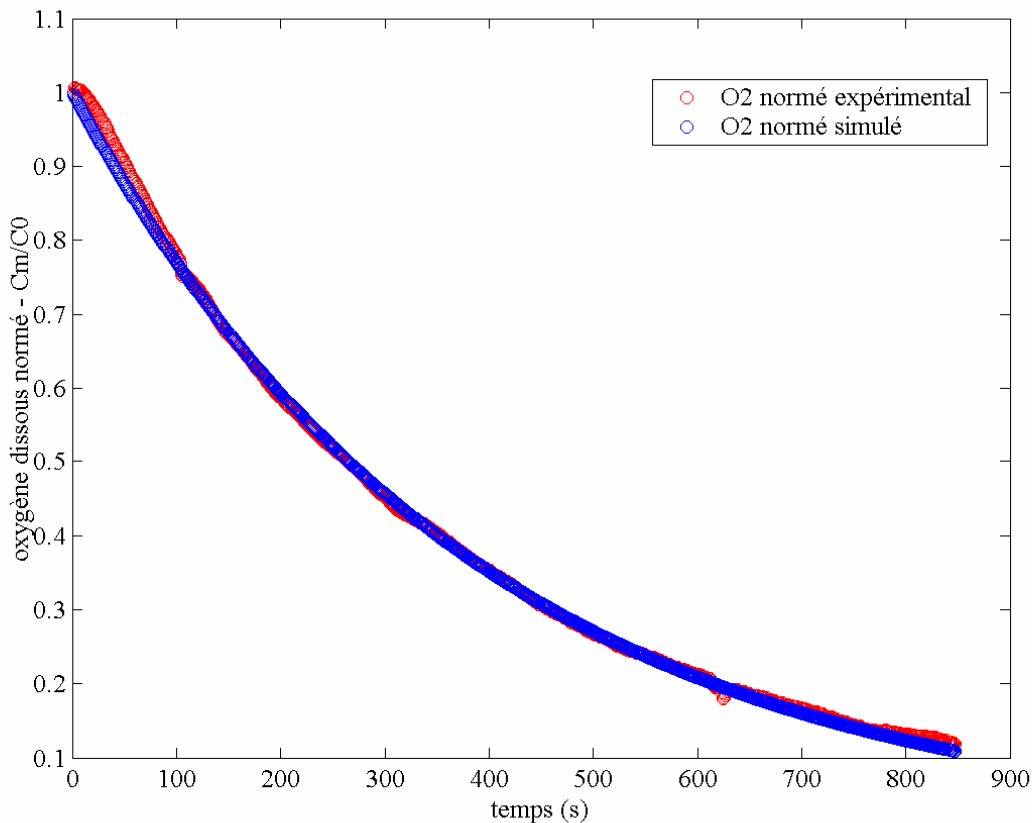


Figure VI.4 : Détermination du coefficient de respiration de la biomasse lors d'une phase de désaération du milieu biologique au 421^{ème} jour du réacteur

Sur la figure VI.4, la concentration en oxygène dissous est normée par sa valeur initiale. Elle diminue en suivant un profil non linéaire. Cette non linéarité commence à se manifester lorsque la concentration en oxygène atteint des valeurs de l'ordre de 30 à 40% de la concentration initiale. Elle est due à la raréfaction progressive de l'oxygène dans le milieu. Cette courbe montre que le taux de respiration n'est pas constant, comme supposé sur la figure VI.2, mais dépend de l'oxygène disponible dans le milieu. Dans le cas présent où la désaération a été expérimentalement déclenchée à partir de 7.4 mg.l⁻¹O₂, la diminution du taux de respiration intervient pour des concentrations en oxygène dissous inférieures à 2 ou 3 mg.l⁻¹O₂. En effet, la disponibilité de ce dernier diminuant au cours du temps, le taux d'oxygène consommé (taux de respiration) par les microorganismes oxygène-dépendants doit s'atténuer, d'où la pente douce de la courbe.

Afin de tirer un maximum d'informations de ce profil, tous les points expérimentaux ont été traités, contrairement à certains travaux (García-Ochoa et al., 2000), où seule une portion du profil (de 80 à 35%) est traitée. Dans ce cas, le modèle proposé par les auteurs pour exprimer le taux de respiration des bactéries est une loi linéaire, qui définit un profil décroissant de l'oxygène dissous présenté par la relation (Eq.VI.1).

Cependant, en considérant tous les points expérimentaux de la phase de désaération du milieu biologique (voir Eq.VI.1) d'une part et, d'autre part, en prenant en compte la constante de réponse de la sonde (τ_L) (cf. Eqs.III.7 et 8, chapitre III), le profil décroissant de la

concentration en oxygène peut être décrit par un système d'équations différentielles du second ordre, montré par les relations (Eq.VI.5 et 6) :

$$\tau_L \frac{\partial^2 C_m}{\partial t^2} + \frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} = -r_{O_2} \quad (VI.5)$$

$$r_{O_2} = C_1 b \quad (VI.6)$$

En insérant la relation Eq.VI.6 dans l'égalité Eq.VI.5 et en résolvant l'équation différentielle qui en résulte par calcul symbolique grâce à la fonction DSOLVE de Matlab (version 6.5.1), l'expression analytique de la solution obtenue est illustrée par la relation (Eq.VI.7). Celle-ci est présentée sous la forme normée par la concentration en oxygène (C_{10}) à l'origine de la phase de désaération du milieu :

$$\frac{C_m}{C_{10}} = \frac{b\tau_L e^{\frac{-t}{\tau_L}} - e^{-bt}}{b\tau_L - 1} \quad (VI.7)$$

C_m , C_1 et C_{10} désignent respectivement la concentration mesurée en oxygène dissous, la concentration dans le liquide et la concentration initiale dans le liquide ($\text{mg.l}^{-1}\text{O}_2$); b , le coefficient exponentiel de respiration des microorganismes (s^{-1}); t , le temps (s).

Dans la relation Eq.VI.6, à l'instant $t = 0$, le terme $C_1 b$ devient $C_{10} b$. Ce dernier symbolise la vitesse maximale de consommation de l'oxygène par les microorganismes, et correspond au terme OUR (de l'anglais, oxygen uptake rate).

L'ajustement du modèle défini par les relations (Eqs.VI.5 – 7) a été réalisé en utilisant une routine écrite sous Matlab (Mathwork, 6.5.1), permettant de déterminer les minima locaux d'une fonction non linéaire définie sur un intervalle borné. L'ajustement sur les données expérimentales obtenues lors d'une phase de désaération du milieu biologique au 421^{ème} jour, a permis de représenter la courbe en bleu sur la figure VI.4. La juxtaposition des courbes représentées montre que le modèle proposé simule parfaitement les données expérimentales de la concentration en oxygène dissous au cours du temps. En se basant sur cette superposition des courbes d'une part, et d'autre part, en considérant la faible valeur de l'erreur résiduelle de simulation (voir tableau VI.1), on peut conclure que le modèle proposé décrit avec satisfaction le phénomène étudié. Les valeurs des paramètres simulés et les erreurs résiduelles de simulation sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau VI.1 : Valeurs simulées des paramètres du modèle (Eqs.VI.5 – 7), correspondant aux caractéristiques biologiques du milieu de culture au 421^{ème} jour

Paramètres	Valeurs simulées
Coefficient exponentiel de respiration, b (s^{-1})	0.0026
$C_{10} b = \text{OUR}$ ($\text{mg.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{O}_2$)	0.0193
Erreur résiduelle de simulation	$9.43 \cdot 10^{-5}$

En considérant les données résumées dans le tableau VI.1, et en insérant la valeur du coefficient exponentiel (b) dans l'équation (Eq.VI.6), la valeur théorique du (r_{O_2}) diminue de 0.019 à 0.002 $\text{mg.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{O}_2$, durant la période de l'essai (≈ 850 s). Cette variation significative du coefficient de respiration des microorganismes explique l'allure décroissante non linéaire de la courbe de désaération, et montre l'ampleur du manque d'oxygène croissant auquel est soumise la flore. Toutefois, on peut admettre que la vitesse de consommation de l'oxygène dissous (OUR) par les microorganismes est la valeur maximale estimée à l'origine de l'essai. Dans le cas présent, sa valeur est de l'ordre de 0.019 $\text{mg.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{O}_2$ ou 69 $\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}\text{O}_2$ soit, 4.3 $\text{mol O}_2.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$.

Durant toute la période de fonctionnement de l'installation, plusieurs essais de désaération ont été effectués à différentes dates. Le traitement des données enregistrées grâce au modèle proposé (Eqs VI.5 et 6) a permis d'estimer les paramètres caractéristiques de la respiration des microorganismes contenus dans le milieu de culture. Le tableau VI.2 reprend l'évolution de toutes ces valeurs avec les périodes de mesures correspondantes. Certaines de ces données représentent une moyenne statistique déterminée sur plusieurs mesures effectuées à la même date. Cette démarche a été adoptée en admettant que la croissance des microorganismes est stable pendant la durée des essais à une date donnée.

Tableau VI.2 : Paramètres caractéristiques de la respiration des microorganismes estimés à divers temps de fonctionnement du bioréacteur

Coefficient exponentiel, b (s^{-1})	$C_{10}b = \text{OUR}$ ($\text{mg.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{O}_2$)	Dates (jours)
0.0011	0.0079	90
0.0028	0.0083	139
0.0027	0.0057	145
0.0018	0.0056	318
0.0026 ± 0.0002	0.0188 ± 0.0014	421
0.0022 ± 0.0002	0.0160 ± 0.0006	512
0.0032 ± 0.0000	0.0219 ± 0.0008	513
0.0026 ± 0.0001	0.0186 ± 0.0013	516

D'après les données du tableau VI.2, le coefficient exponentiel (b) varie de 0.001 à 0.003 s^{-1} durant la période 90 – 516^{ème} jour, alors que le taux de respiration OUR croît de 0.008 à 0.02 $\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}.\text{s}^{-1}$, soit de 28 à 79 $\text{mg O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Ces résultats montrent que le taux de respiration a cru d'un facteur d'environ 2.5. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la quantité de microorganismes présents dans le système.

Par ailleurs dans les systèmes biologiques, la valeur de la concentration en oxygène dissous mesurée durant la phase de ré-aération représente la différence entre la quantité d'oxygène introduite dans le système et celle qui est consommée lors de la respiration bactérienne. Par conséquent, la capacité réelle du réacteur à transférer de la matière au sein du système, est la somme algébrique des valeurs qui caractérisent ces deux phénomènes que décrit la relation Eq.VI.2 (Spanjers et al., 1998; García-Ochoa et al., 2000).

Dans l'exemple de l'essai d'aération réalisé au 421^{ème} jour du bioréacteur, la figure VI.5 montre l'évolution de la concentration en oxygène dissous lors de la ré-aération du milieu. Le démarrage de cette phase de ré-aération est intervenu immédiatement lorsque l'étape de désaération préalable (figure VI.4) a atteint un niveau relativement bas en oxygène (≈ 0.7 $\text{mg.l}^{-1}\text{O}_2$). Au cours de cette phase, le débit de liquide recirculé (Q_1) a été maintenu à 0.3 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$ (vitesse superficielle correspondants $U_1 = 0.0056$ m.s^{-1}) tandis que le débit de gaz (Q_g) a été fixé à 0.7 $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ (vitesse superficielle correspondant à $U_g = 0.01$ m.s^{-1}).

Sur la figure VI.5, la concentration en oxygène est normée par la concentration à saturation C_t^* , supposée atteinte en fin d'essai. Cette valeur a été estimée simultanément avec le coefficient de transfert de matière $k_L a$, par un programme d'ajustement paramétrique utilisant la méthode des minima locaux à partir de la fonction « fminbnd » contenue dans les outils mathématiques de Matlab (Mathworks, 6.5.1). La dynamique de la concentration en oxygène dissous présentée à la figure VI.5 a été simulée en intégrant l'équation différentielle du second ordre suivante (Eq.VI.8) :

$$\tau_L \frac{\partial^2 C_m}{\partial t^2} + \frac{\partial C_m}{\partial t} = k_L a \left(C_t^* - \tau_L \frac{\partial C_m}{\partial t} - C_m \right) - b \left(\tau_L \frac{\partial C_m}{\partial t} + C_m \right) \quad (\text{VI.8})$$

Cette équation tient compte d'une part, de la constante de la sonde (τ_L) (cf. Eqs III.7 et 8, chapitre III), et d'autre part, du taux de respiration des microorganismes (Eqs.VI.5 et 6).

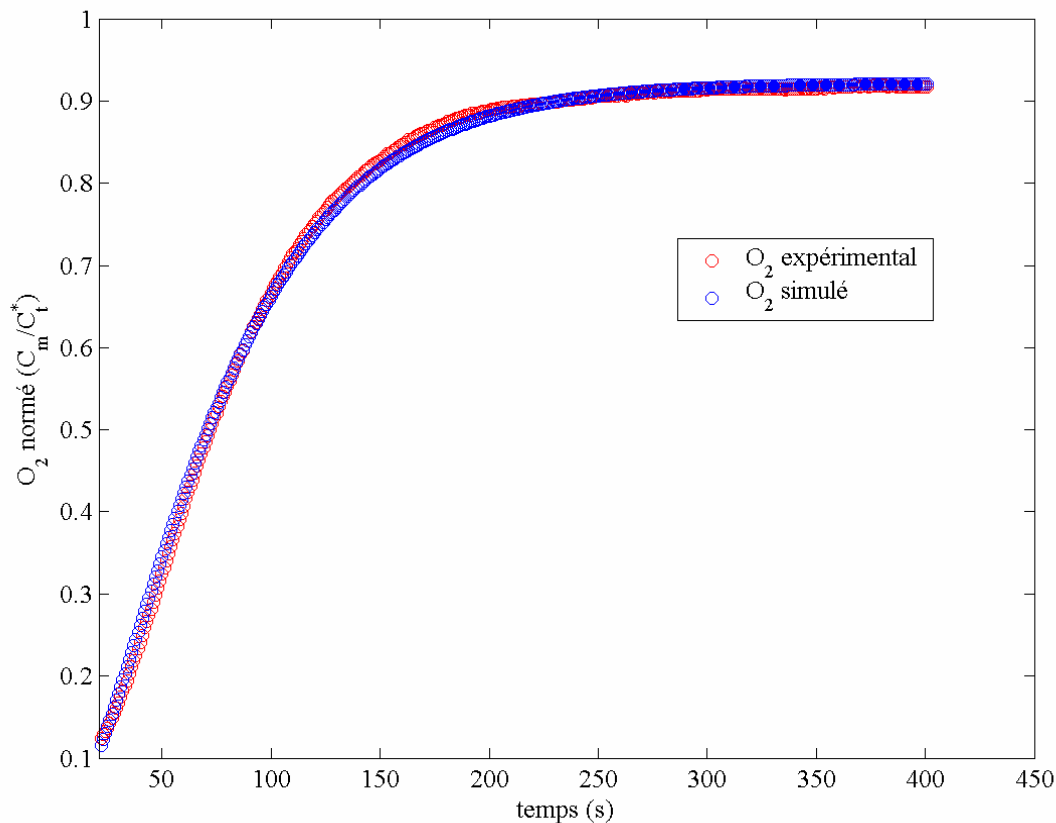


Figure VI.5 : Détermination du coefficient de transfert de matière gaz-liquide $k_L a$ lors d'une phase de ré-aération du bioréacteur en présence de microorganismes vivants au 421^{ème} jour ($Q_g = 0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $Q_l = 0.3 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soient, $U_g = 0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $U_l = 0.0056 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

L'équation Eq.VI.8 peut être intégrée et être résolue par calcul symbolique en utilisant la fonction DSOLVE contenue dans les outils mathématiques de Matlab (Mathwork, 6.5.1). L'expression analytique de la solution obtenue est présentée par la relation (Eq.VI.9). Celle-ci est écrite sous sa forme normée par la concentration de saturation en oxygène (C_t^*). Dans

cette relation, la constante C_0 désigne la concentration de l'oxygène mesurée au démarrage de la phase de ré-aération du milieu.

$$\frac{C_m}{C_t^*} = \frac{k_L a}{k_L a + b} + \tau_L \frac{\left(-k_L a + \frac{C_0}{C_t^*}(k_L a + b)\right) e^{-\frac{t}{\tau_L}} - \left(-k_L a + \frac{C_0}{C_t^*}(k_L a + b)\right) e^{-(k_L a + b)t}}{\tau_L (k_L a + b) - 1} \quad (\text{VI.9})$$

L'ajustement de la relation Eq.VI.9 sur les données expérimentales de la concentration en oxygène pendant la ré-aération au 421^{ème} jour, permet d'obtenir la courbe simulée en bleu, visible à la figure VI.5. La comparaison entre les courbes simulée (en bleu) et expérimentale (en rouge) témoigne que le modèle proposé rend bien compte du phénomène étudié. La valeur de l'erreur résiduelle de simulation a été estimée et vaut environ $6.92 \cdot 10^{-5}$. La valeur du coefficient de transfert de matière $k_L a$ déterminée sur ce graphique vaut environ 0.023 s^{-1} .

On observe sur la figure VI.5 un plateau d'ordonnée inférieure à 1 tant sur la courbe expérimentale que sur la courbe simulée. En fait, l'écart entre ce plateau et la concentration à saturation correspond à la différence de concentration en oxygène qui assure le flux d'oxygène nécessaire pour oxyder l'ammonium en quantité suffisante dans le milieu ($C \approx 100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$). Cet écart doit en principe s'amenuiser au fur et à mesure que l'ammonium est consommé. Expérimentalement, cette évolution est très lente et peut s'étaler sur plusieurs heures. Elle ne peut donc être observée sur la durée normale d'un essai. Le modèle représenté par la relation Eq.VI.9 suppose une cinétique d'ordre 0 par rapport à l'ammonium, ce qui se traduit par un plateau d'ordonnée $k_L a / (k_L a + b)$.

Traditionnellement, la différence entre la concentration de saturation observée sur le procédé (C_t^*) et celle d'une eau pure (C_{eau}^*) est quantifiée par un ratio adimensionnel, appelé facteur β illustré par la relation (Eq.VI.10). (Stenstrom and Gilbert, 1981; Metclaf and Eddy, 1991). Il traduit le fait que la solubilité en oxygène dans la liqueur mixte est influencée par les matières dissoutes et non dissoutes, par les substances tensioactives et par la présence d'organismes biologiques dans le milieu. Sa valeur fluctue généralement entre 0.7 et 0.98 (Metcalf and Eddy, 1991).

$$\beta = \frac{C_t^*}{C_{\text{eau}}^*} \quad (\text{VI.10})$$

Dans ce travail, la concentration de saturation (C_t^*) est estimée en ajustant l'équation Eq.VI.9 sur les données expérimentales. La température au sein du réacteur étant maintenue à 30°C , la valeur de C_{eau}^* a été prise par défaut dans les conditions normales de température et de pression. Elle est de l'ordre de $7.6 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$ pour une eau de faible salinité ($0 - 5 \text{ g.l}^{-1}$) (Metcalf and Eddy, 1972), proche de celle de l'eau utilisée ($\approx 0.1 \text{ g.l}^{-1}$).

En appliquant l'équation Eq.VI.10 aux valeurs de saturation en oxygène estimées à diverses dates de fonctionnement, on obtient les résultats résumés dans le tableau VI.3. Ces valeurs fluctuent entre 0.95 et 1.1. Les données numériques supérieures à l'unité résultent de l'estimation quelque peu imprécise de la saturation réelle en oxygène sur le procédé.

Par ailleurs, afin d'évaluer l'influence des microorganismes sur l'aération, le coefficient de transfert de matière (0.023 s^{-1}) déterminé à partir de la figure VI.5 ($k_L a \text{ GLS}^{12}$) a été comparé aux données estimées sur de l'eau claire ($k_L a \text{ GL}^{13}$), suivant les mêmes conditions hydrodynamiques. Cette comparaison des données a conduit à l'estimation d'un ratio adimensionnel, appelé facteur α , illustré par la relation (Eq.VI.11) (Gillot and Héduit, 2000; Hebrard et al., 2000; Jia-Ming et al., 2001; Germain and Stephenson, 2005).

$$\alpha = \frac{k_L a (\text{GLS})}{k_L a (\text{GL})} \quad (\text{VI.11})$$

Plusieurs essais d'aération ont été effectués à divers temps de fonctionnement biologique du réacteur, pour différentes valeurs des vitesses de gaz et de liquide. Ces mesures ont conduit à la détermination d'une série de valeurs du coefficient de transfert de matière ($k_L a$ système gaz-liquide-solide, GLS). En comparant ces données aux résultats des essais réalisés en milieu eau claire, le facteur α (voir Eq.VI.11) a pu être estimé. Les valeurs sont reprises au tableau VI.3.

Tableau VI.3 : Données du $k_L a$ en système GL et GLS, des facteurs α et β , à diverses dates de fonctionnement biologique du réacteur, suivant diverses conditions hydrodynamiques

Dates (jours)	Conditions hydrodynamiques $^{14}U_{LG} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$k_L a \text{ GLS (s}^{-1}\text{)}$	$k_L a \text{ GL (s}^{-1}\text{)}$	$\alpha \text{ (-)}$	$\beta \text{ (-)}$
90	$U_{0.006; 0.017}$	0.019	0.011	1.7	0.98
318	$U_{0.006; 0.017}$	0.013	0.011	1.2	0.95
421	$U_{0.006; 0.013}$	0.023	0.010	2.3	1.02
	$U_{0.007; 0.013}$	0.022	0.011	2	1.03
	$U_{0.011; 0.017}$	0.030	0.020	1.5	1.02
512	$U_{0.006; 0.013}$	0.017	0.010	1.7	1.1
	$U_{0.006; 0.017}$	0.020	0.011	1.8	1.1

On notera également que, dans plusieurs travaux (Muller et al., 1995; Günder, 2001; Krampe and Krauth, 2003; Germain and Stephenson, 2005), la valeur du facteur α dans les systèmes biologiques est inférieure à 1. Nos données semblent être en contradiction avec ces travaux. Durant la période de l'étude allant du 90^{ème} au 512^{ème} jour, nous observons un facteur α compris entre 1 et 2. Le coefficient de transfert de matière dans la liqueur mixte ($k_L a$ système GLS) est donc supérieur à celui observé en eau claire (système GL). Comme le tableau VI.3 le montre, le facteur α fluctue de manière aléatoire dans le temps et ce, indépendamment des conditions hydrodynamiques étudiées. Des valeurs supérieures à 1 pour le facteur α ont déjà été observées (Boumansour and Vasel, 1996; Hebrard et al., 2000; Jia-Ming et al., 2001). Il ressort de l'analyse de ces travaux que ce facteur dépend de nombreux paramètres dont l'importance de l'aire interfaciale, le coefficient de transfert intrinsèque, le type et l'état

¹² GLS : système gaz-liquide-solide où la composante solide représente les microorganismes

¹³ GL : système gaz-liquide correspondant au milieu air-eau en l'absence de microorganismes

¹⁴ U_{LG} : vitesse superficielle d'écoulement du système où L désigne la vitesse du liquide et G celle du gaz (m.s^{-1})

physiologique des microorganismes, la tension superficielle du milieu et même la démarche expérimentale pour son estimation.

Dans cette étude, bien que la viscosité du milieu n'ait pas considérablement évolué (voir plus loin figure VI.8), une légère influence de la tension superficielle sur le facteur α est vraisemblable. En effet, une valeur moyenne de ce paramètre a été estimée sur des prélèvements ponctuels de concentrat aux dates 424, 442 et 448^{ème} jour. Le résultat vaut environ $62.38 \pm 7.71 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui est légèrement inférieur à la tension superficielle de l'eau normale ($\approx 72 \text{ mN.m}^{-1}$) et par conséquent, pourrait quelque peu affecter le facteur α .

Par ailleurs, une autre explication possible des valeurs du facteur α supérieures à 1, pourrait être l'amélioration de la qualité de l'aire interfaciale. En effet, la figure VI.3 montre que tous les profils de rétention (ε_g) obtenus en présence de microorganismes sont distinctement supérieurs à celui déterminé au départ de l'étude. Cet accroissement de la rétention de gaz favorise inévitablement l'accroissement de l'aire interfaciale, et par conséquent, confirme la tendance des données du facteur α reportées.

3.3 Les essais de rhéologie (mesure de la viscosité des boues liquides)

Les propriétés rhéologiques du milieu de culture ont été suivies grâce à la mesure de la viscosité effectuée à diverses dates. L'étude vise à caractériser le milieu biologique à partir d'une éventuelle évolution de son comportement rhéologique, induite par le développement des microorganismes. Pour ce faire, des mesures de viscosité ont été réalisées sur la solution synthétique d'alimentation du réacteur. Les valeurs obtenues ont été considérées comme des données de références, et comparées à celles déterminées pendant le fonctionnement du procédé. Pendant ces mesures, les échantillons de solutions (référence et milieu biologique) ont été analysés à 30°C (température identique à celle qui règne dans le réacteur).

La contrainte de cisaillement et la viscosité dynamique ont été déterminées sur un rhéomètre rotatif (Bohlin CS) (cf. point 4.4.5, chapitre III), à vitesses de cisaillement croissantes puis décroissantes. La figure VI.6 représente les résultats obtenus avec la solution synthétique alimentant le réacteur.

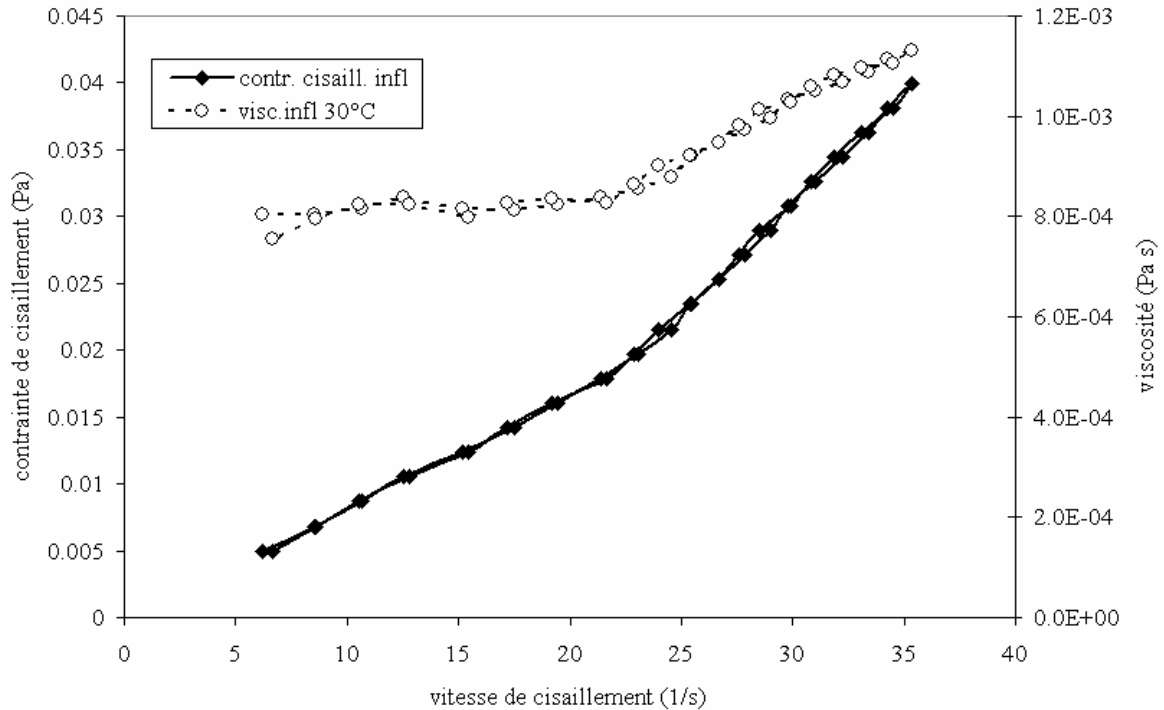


Figure VI.6 : Rhéogramme et viscosité de la solution synthétique à 30°C

Ce rhéogramme (figure VI.6), présente deux parties distinctes situées au-dessus et en dessous d'un gradient de vitesse valant approximativement 23 s⁻¹. Comme on peut l'observer, la viscosité est pratiquement constante en dessous du seuil de 23 s⁻¹. Ce comportement qui caractérise le fluide est de type newtonien. La valeur expérimentale de cette viscosité est de l'ordre de 7.3 10⁻⁴ Pa.s, ce qui est proche de la viscosité théorique de l'eau à 30°C (8 10⁻⁴ Pa.s).

Les points situés au-delà du seuil de 23 s⁻¹ semblent suivre une pente plus importante. Une telle évolution est observée dans le cas d'un fluide dilatant ou rhéoépaississant. Il est toutefois peu probable que la concentration en sels dissous d'environ 0.5 g.l⁻¹ contenue dans la solution synthétique puisse être à l'origine d'un tel comportement. Afin de lever le doute, des mesures de viscosité ont été réalisées sur de l'eau claire (eau de robinet) contenant une charge en sels dissous, de l'ordre de 0.1 g.l⁻¹. Les résultats obtenus présentent la même allure que ceux de la figure VI.6, avec un même seuil aux alentours d'une vitesse de cisaillement de 22 s⁻¹. Il est vraisemblable que la différence de pente observée soit due au développement de turbulence dans la cellule de mesure et non l'apparition d'un comportement rhéologique du fluide analysé. Nous ne considérerons donc que les points situés en dessous du seuil de 22 – 23 s⁻¹.

Pendant le fonctionnement de l'installation, diverses mesures de viscosité ont été effectuées sur des prélèvements de la liqueur mixte. La figure VI.7 montre un exemple de rhéogramme obtenu à partir d'un échantillon de concentrat prélevé au 408^{ème} jour de l'installation.

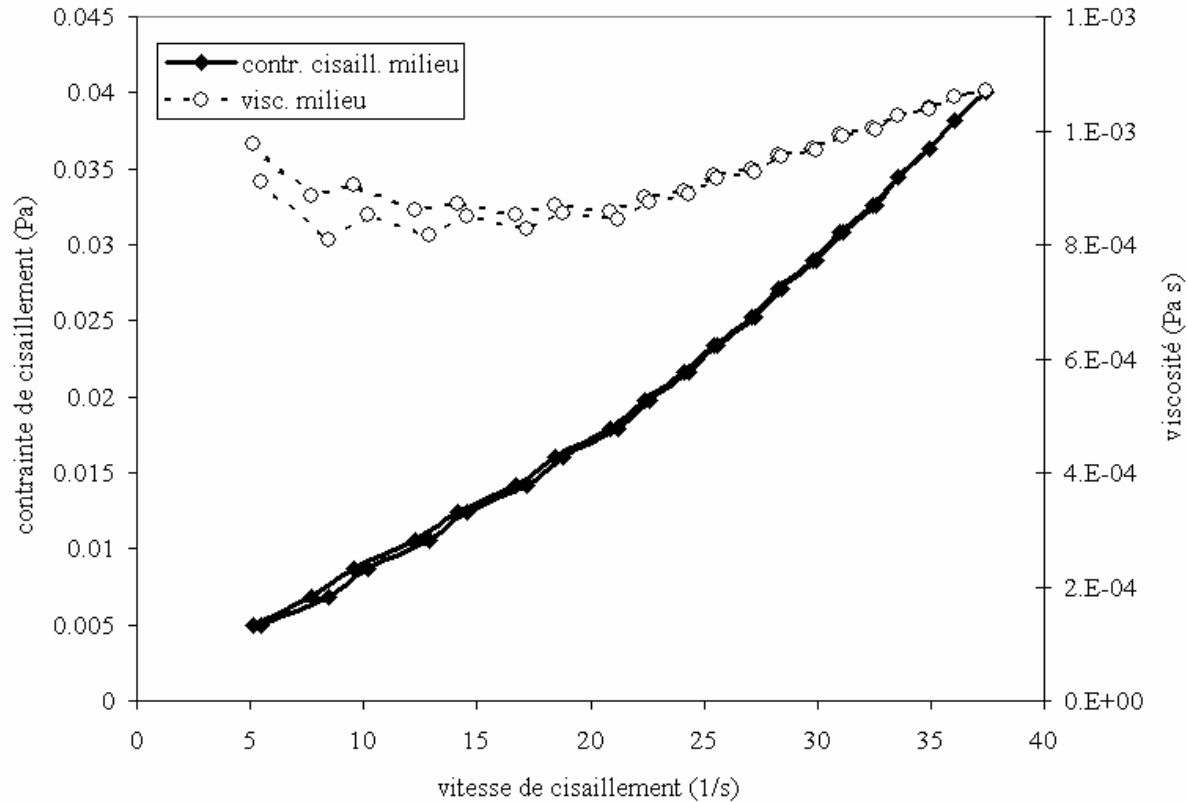


Figure VI.7 : Rhéogramme montrant la contrainte de cisaillement et la viscosité du milieu en fonction de la vitesse de cisaillement (milieu biologique 408^{ème} jour)

Ce rhéogramme (figure VI.7) présente des points de similitudes avec ce qui est observé à la figure VI.6, permettant ainsi de dire que le concentrat analysé a un comportement rhéologique comparable à la solution de référence. La pente constante observée sur le profil de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement témoigne que le fluide (milieu biologique) reste de type newtonien. La figure VI.8 présente une évolution de la viscosité apparente déterminée à différents temps de fonctionnement du réacteur biologique, jusqu'à 600 jours. Les valeurs sont normées par celles du milieu de référence déterminée au démarrage de l'installation. On observe que les valeurs normées de la viscosité apparente fluctuent entre 0.95 et 1.2, c'est-à-dire approximativement entre $7 \cdot 10^{-4}$ et $1.2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s en deçà du 408^{ème} jour. Au delà, le liquide devient sensiblement plus visqueux et les résultats normés de la viscosité atteignent une valeur de 1.73, c'est-à-dire $\approx 1.7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s au bout des 600 jours. Ce résultat correspond à un taux d'accroissement de l'ordre 56% par rapport au démarrage du procédé. Cet accroissement de la viscosité est relativement faible par rapport à ce qui est mentionné par Sato and Ishii (1991), Manem and Sanderson (1996) ainsi que Nagaoka et al. (1996). Ces derniers annoncent une évolution exponentielle de la viscosité avec la concentration en microorganismes au cours du temps. Dans l'exemple des travaux de Nagaoka et al. (1996) menés sur un bioréacteur à membrane immergée, les résultats montrent que la viscosité du milieu varie de $20 \cdot 10^{-3}$ à $80 \cdot 10^{-3}$ Pa.s lorsque la concentration de microorganismes en suspension (MES) croît de 6 à 25 g.l^{-1} . Par contre dans cette étude où des mesures de la matière sèche (MES) ont été effectuées à diverses dates sur le liquide recirculé, la concentration de microorganismes enregistrée est globalement inférieure à 2.5 g.l^{-1} (voir plus loin figure VI.9). La grande différence entre la concentration de biomasse en suspension obtenue dans ce travail et celle rapportée par Nagaoka et al. (1996) peut justifier en partie, le plus faible accroissement de la viscosité. En effet, des observations visuelles ont montré que

la flore se développe essentiellement sur les parois du réacteur et de la membrane de filtration, conduisant ainsi à une faible quantité de microorganismes dans le liquide recirculé. Dans ce type de développement, l'essentiel des substances visqueuses sécrétées par les microorganismes pourrait servir à édifier des couches de biofilm afin de résister aux stress hydrodynamiques. L'adhérence aux parois ainsi que la consistance de la structure du biofilm sont ainsi favorisées par les sécrétions bactériennes. Par conséquent, il faudrait un temps relativement long pour que ces couches, devenant suffisamment épaisses, se détachent sous l'effet de la circulation du fluide, pour ensuite être dispersées dans le milieu et augmenter la viscosité générale du milieu.

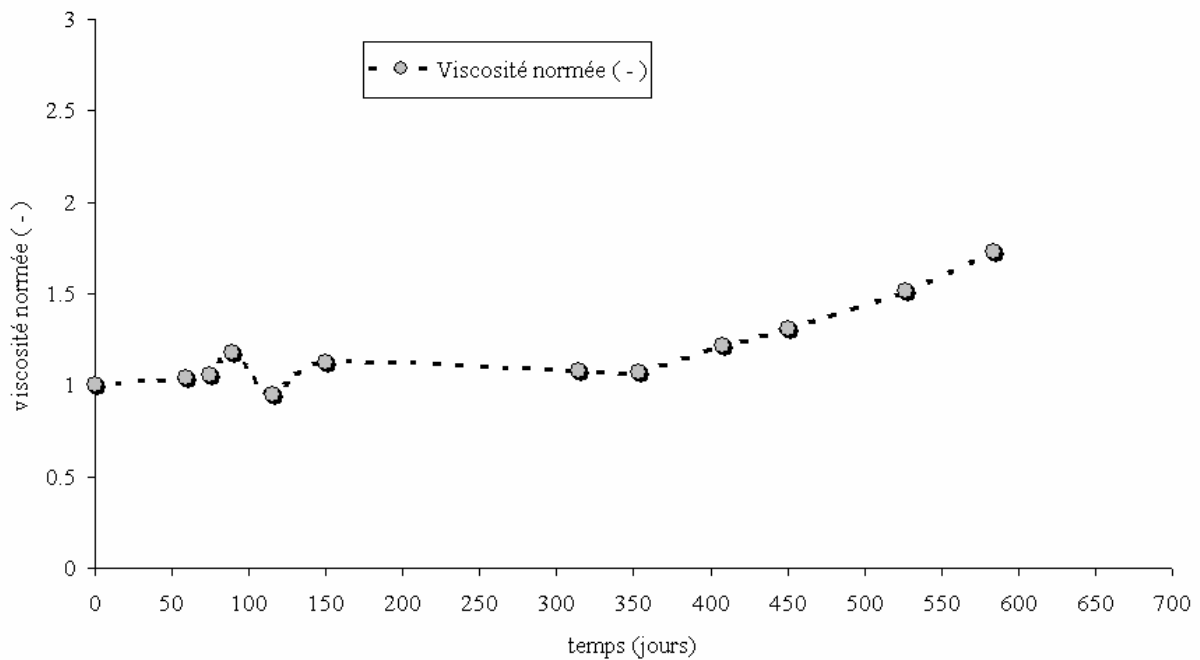


Figure VI.8 : Évolution au cours du temps de la viscosité apparente du concentrat par rapport à la viscosité initiale du milieu de culture

Par ailleurs, cette évolution modérée de la viscosité peut s'expliquer par des raisons hydrauliques. En effet, dans l'opération d'un système membranaire, le temps de contact entre la biomasse et le liquide définit le temps de séjour hydraulique HRT. Plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus le liquide séjourne longtemps dans le système et ainsi le temps de contact biomasse-liquide est accru. Dans ces conditions, les propriétés rhéologiques du milieu peuvent être modifiées pendant le séjour du liquide dans le système. Par contre, lorsque la durée du HRT est relativement courte, le renouvellement du liquide au sein du réacteur se déroule assez rapidement. Les substances visqueuses sécrétées par les microorganismes ainsi que les débris cellulaires des bactéries largués dans le système sont dilués suivant des intervalles de temps rapprochés. En conséquence, la modification des propriétés rhéologiques du milieu peut être lente, nécessitant un temps suffisamment long. Or, dans ce travail où le temps de séjour HRT a été régulièrement maintenu à $6 \approx 7$ h, l'accroissement modéré (56%) de la viscosité au bout des 600 jours pourrait quelque part se justifier par ces valeurs relativement moyennes de la variable hydraulique HRT.

3.4 Estimation de la concentration en biomasse

L'estimation de la concentration en biomasse a été matériellement difficile dans le cadre de ce travail car une partie essentielle de la biomasse s'est développée sur les parois du réacteur. Néanmoins, des mesures de la matière sèche (MS) ont été réalisées d'une part, sur des prélèvements de boues liquides recirculées dans le réacteur et d'autre part, sur des portions de fibres recouvertes de biofilm. Ces mesures ont été effectuées à différentes dates de fonctionnement du pilote. Les portions de fibres analysées ont été sectionnées juste avant chaque opération de nettoyage mécanique, destinée à maintenir les performances hydrauliques de la membrane. Les résultats de mesures de la matière sèche réalisée sur ces fibres ont été validés par des tests supplémentaires de pycnométrie à l'hélium. Toutefois pendant le fonctionnement de l'installation, aucune purge volontaire n'a été effectuée sur le système, à l'exception des volumes d'échantillons prélevés quotidiennement (50 – 100 ml) pour les mesures de suivi biologique. La quantité de biomasse perdue lors de ces entretiens est faible vis-à-vis de celle contenue dans l'entièreté du volume du réacteur (60 l).

La figure VI.9 montre l'évolution de la matière sèche (MS) estimée sur le milieu biologique recirculé, à différentes dates. L'observation de ce graphique révèle une évolution aléatoire des données reportées. Cette variabilité des mesures se justifie d'une part, par la perte d'une quantité de microorganismes due aux opérations de lavage de la membrane, et d'autre part, par la fixation de la biomasse. En effet, la concentration des microorganismes sur les surfaces du système, empêche leur dispersion dans le milieu circulant et par conséquent, explique les relativement faibles valeurs de la matière sèche mesurée. Ce type de développement des microorganismes, répond probablement à une forme d'adaptation aux conditions hydrauliques régnant dans le réacteur.

Cependant, afin d'évaluer la biomasse totale accumulée dans le réacteur, une série de ratios a été établie entre la concentration de biomasse en suspension et celle qui forme le biofilm autour des fibres membranaires. Les résultats révèlent qu'en moyenne seulement $2.4 \pm 0.2\%$ de la biomasse est en suspension dans le liquide recirculé, l'essentiel de la flore étant sous la forme de biofilm autour des fibres et sur les parois du réacteur. Une analyse approfondie des données liées aux fibres fait apparaître une assez grande variabilité des résultats, au bout de 600 jours de fonctionnement (Kouakou et al., 2006a). Ces résultats fluctuent autour d'une moyenne d'environ 210 ± 60 g par m^2 de membrane, correspondant à une épaisseur approximative du biofilm de l'ordre de 220 ± 60 μm . Cette variabilité peut s'expliquer, d'une part, par des nettoyages imparfaits et dissemblables de la membrane et, d'autre part, par des durées inégales entre deux lavages consécutifs. En supposant que cette biomasse est uniformément répartie sur les fibres membranaires (surface de filtration, $S = 1.5$ m^2) et sur les parois du compartiment descendant du réacteur (surface colonisable, environ 1.6 m^2), l'extrapolation de la concentration de biomasse à l'ensemble du volume de la cuve s'élève à environ 10.9 ± 3.1 $g.l^{-1}$. Cette valeur est assez approximative vu que les conditions hydrodynamiques auxquelles est soumise la flore ne sont pas rigoureusement identiques dans les deux compartiments du réacteur.

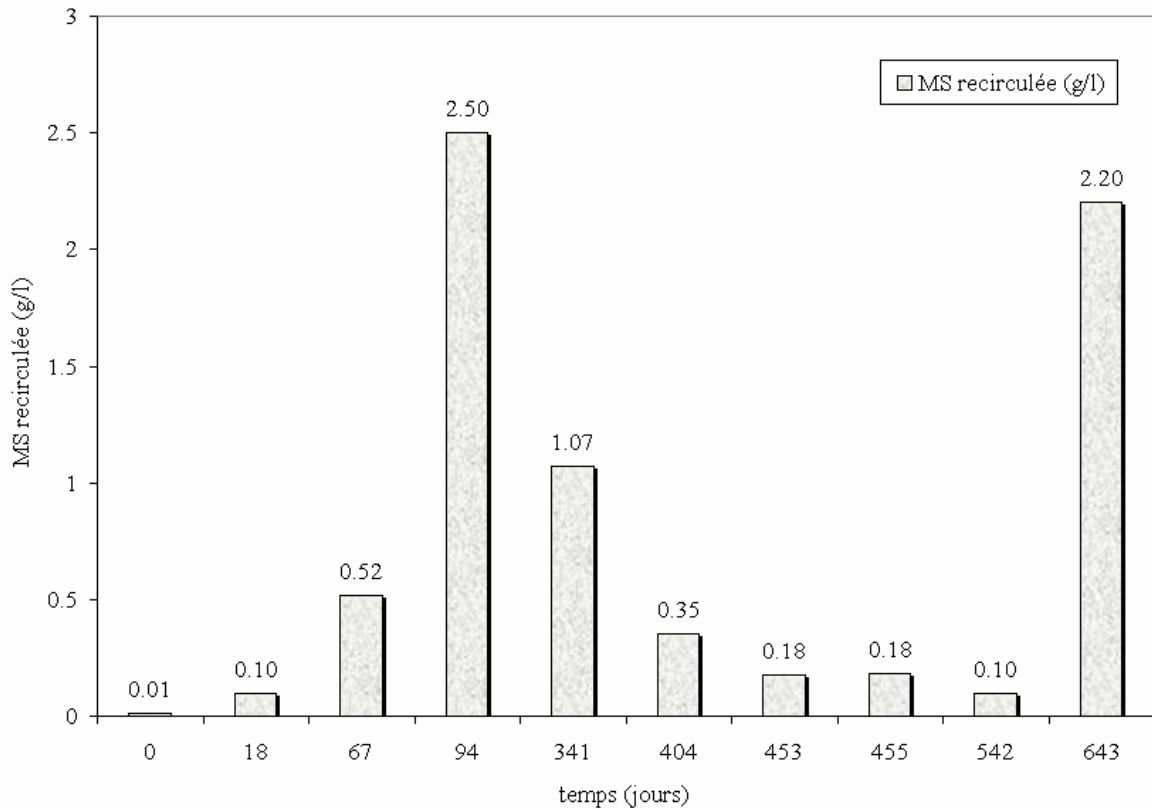


Figure VI.9 : Évolution de la matière sèche MS mesurée dans le milieu biologique recirculé, à différentes dates de fonctionnement du réacteur

3.5 La taille des floccs

Afin d'estimer la distribution de taille des floccs contenus dans le milieu biologique du réacteur, plusieurs échantillons ont été prélevés sur le liquide en recirculation, à diverses périodes pendant le fonctionnement du pilote. Les mesures ont été réalisées au moyen du granulomètre laser (Coulter LS100, cf. paragraphe 3.4.2 du chapitre III).

La figure VI.10 illustre un exemple de mesure de la distribution de taille des floccs réalisée sur un échantillon biologique du réacteur au 358^{ème} jour. Ce graphique montre que la taille des particules contenues dans l'échantillon analysé varie entre 0.4 – 162 μm , avec une valeur moyenne de l'ordre de 64 μm .

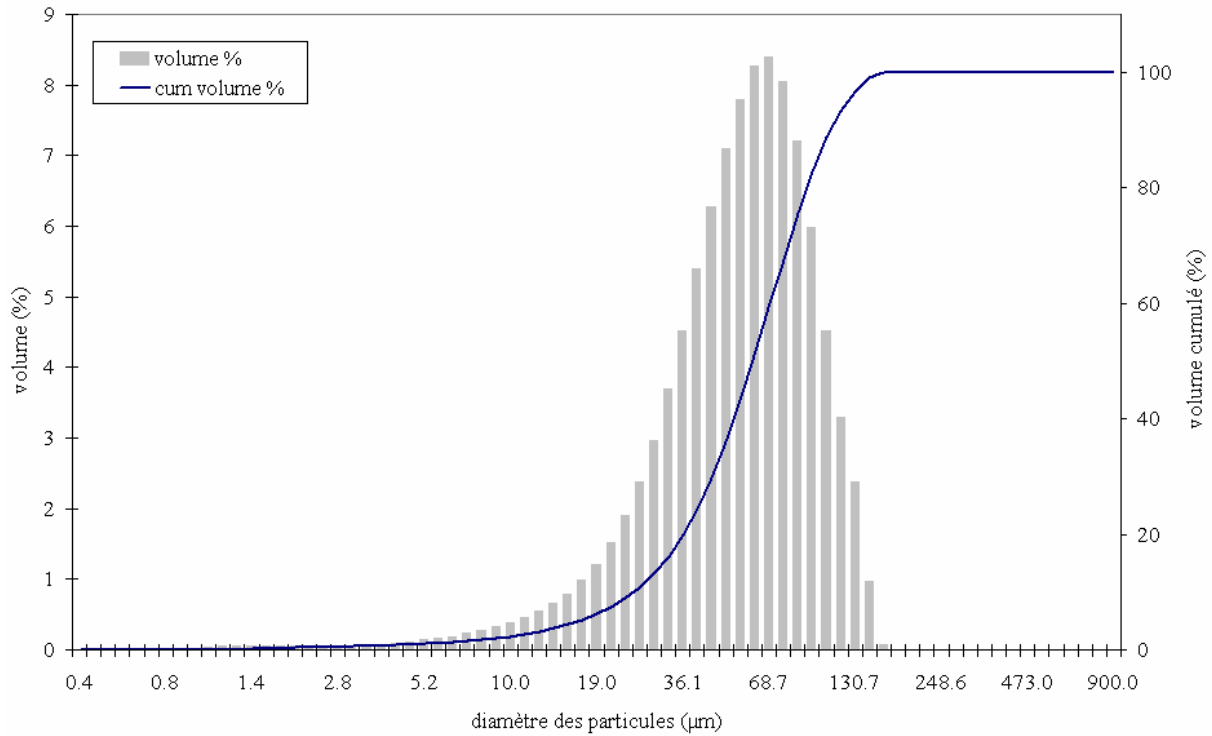


Figure VI.10 : Résultat graphique de mesure de la taille des particules contenues dans un échantillon de milieu biologique recirculé du BRM-REF

Pendant le fonctionnement du pilote, plusieurs mesures de ce type ont été effectuées. Les données numériques obtenues ainsi que les résultats statistiques correspondants sont consignés dans le tableau VI.4 :

Tableau VI.4 : Diamètres moyens des flocs et déviation standard correspondante déterminés sur plusieurs échantillons du milieu biologique recirculé du BRM-REF à diverses dates

Dates (jours)	Diamètre moyen (μm)	Déviation standard (μm)
340	50	32
358	64	32
394	46	22
441	65	43

D'après les données du tableau VI.4, la taille des flocs en circulation dans le milieu biologique du réacteur fluctue entre 50 – 60 μm . Ces valeurs quelque peu faibles, peuvent s'expliquer a priori par le fait d'une érosion des agrégats favorisée par l'agitation continue du liquide dans le système. Elles sont comparables à d'autres résultats obtenus sur les réacteurs à membrane (Muller et al., 1995; Zhang et al., 1997). En effet, en retenant la biomasse grâce à un système membranaire à recirculation externe pendant un temps suffisamment long (> 300 jours), Muller et al. (1995) ont remarqué que les particules en suspension dans le milieu avaient une taille moyenne inférieure à 50 μm . Ils expliquent la valeur de cette dimension par l'effet d'une destruction des flocs par la pompe de recirculation. Wisniewski and Grasmick (1998) ont également étudié l'influence de la recirculation externe des boues d'un bioréacteur membranaire (BRM) sur la taille des flocs. En l'absence de recirculation, les auteurs

parviennent à observer des floccs dont la taille varie entre 20 – 500 μm , dont seulement 15% est inférieure à 100 μm . Cependant, en recirculant le milieu à des vitesses de plus en plus élevées, les résultats révèlent que 55 à 98% des floccs sont détruits et la taille moyenne est inférieure à 100 μm .

Par ailleurs, pendant le fonctionnement de l'installation, il a été observé que les microorganismes avaient une certaine propension à coloniser les surfaces des parois internes du réacteur. C'est pourquoi, une analyse comparative de la taille des floccs a été menée en prélevant attentivement des échantillons de boues sur les parois du réacteur et également sur le module membranaire. Les mesures montrent que les particules issues du module membranaire ont une taille de l'ordre de 84 μm , comparée à 263 μm pour les floccs empilés sous forme de biofilm formé sur les parois du réacteur. Ces résultats montrent clairement que la taille moyenne de la communauté de microorganismes emportée dans le mouvement de circulation du liquide est inférieure, respectivement à celle retenue par la membrane, puis nettement à celle qui se fixe sous forme de couche sur les parois du réacteur. Cette classification de la taille des différentes communautés de microorganismes analysés est fortement influencée par les contraintes hydrauliques qui règnent dans le réacteur. En effet, sous l'action combinée du courant liquide et du gaz injecté dans le système, la biomasse s'agrège beaucoup plus difficilement au sein de la veine liquide, ce qui justifie la relativement moyenne taille des floccs mesurés. Pour résister à cet environnement d'entraînement continu, les microorganismes développent une capacité d'adaptation en croissant sous forme de biofilm sur les différentes formes de surfaces (parois du réacteur et fibres membranaires). Cependant, le système de nettoyage tangentiel de la membrane à l'air et le rétro-lavage à l'eau, désagrège les floccs par lessivage. Ceci explique leur taille plus petite vis-à-vis de celle des particules déposées sur les parois, lesquelles servent de support de croissance où les contraintes hydrauliques sont relativement amoindries en particulier dans le compartiment descendant non aéré.

Dans le cas d'un développement important de la biomasse sous forme de biofilm, un inconvénient majeur pourrait résulter de la pénétration du substrat et/ou de l'oxygène dissous dans l'épaisseur de la couche. Ce problème est signalé par Tijhuis et al. (1995) qui montrent que la profondeur de pénétration de l'oxygène dissous dans une couche de biofilm varie généralement entre 100 – 200 μm . Lorsque cette limite est largement dépassée, les couches les plus profondes du biofilm risquent une insuffisance en oxygène et pourrait constituer des zones anoxiques favorables à des réactions de dénitrification. Aussi, lorsque la couche est suffisamment épaisse, l'on pourrait assister à son décrochage sous forme de lambeaux, exposant ainsi la biomasse à l'érosion par le courant liquide.

3.6 Influence du milieu biologique sur les systèmes membranaires

D'après les informations issues des paragraphes précédents, le développement de la biomasse se fait principalement sous la forme de biofilm sur les parois du bioréacteur et sur les fibres membranaires. Ce développement du biofilm peut constituer un inconvénient en réduisant la capacité de filtration de la membrane. C'est pourquoi une investigation de l'influence du développement du milieu biologique sur cette capacité de filtration a été menée pendant 5 mois. Durant cette période, nous avons suivi l'évolution des paramètres texturaux de la membrane, déterminés lors de la caractérisation physique du réacteur (cf. chapitre IV) ainsi que l'évolution de la pression transmembranaire de filtration TMP. Ces mesures ont

permis de calculer une résistance totale de filtration R_t par l'application des équations Eqs.IV.5 et 6 du chapitre IV. L'évolution de celle-ci au cours du temps est représentée par la courbe $R_t(t)$, illustrée à la figure VI.11 suivante (Kouakou et al., 2006a). Les points de cassures observées marquent les différentes dates de nettoyages mécaniques de la membrane. Ces nettoyages ont été régulièrement effectués, à des intervalles de temps de 2 à 3 semaines, numérotés de 1 à 8 sur la figure VI.11. Ils permettent d'enlever en tout ou en partie le biofilm déposé sur la membrane et assurent ainsi la restauration d'une partie des performances du procédé, traduite en terme de résistance membranaire restaurée R_m^* . En fait, à chacun des points de brisures de la courbe $R_t(t)$, correspond le moment où la pression transmembranaire maximale de filtration TMP supportable par la membrane (≈ 40 kPa) est atteinte. Cette consigne sur la pression permet d'éviter toute détérioration mécanique irrémédiable.

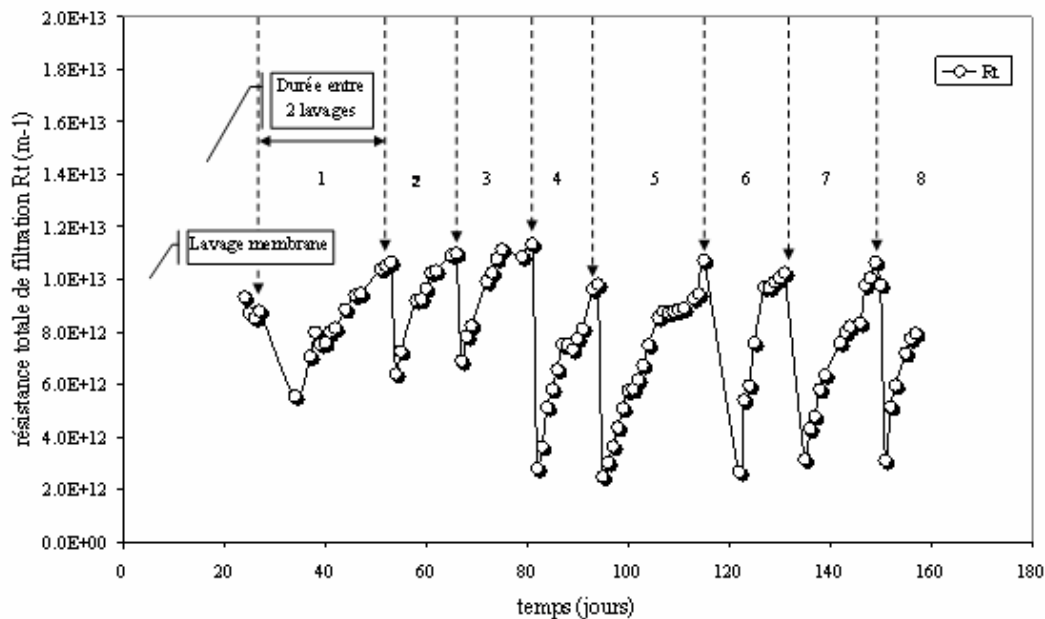


Figure VI.11 : Évolution de la résistance de filtration au cours du temps

Sur ce graphique, on remarque que la résistance membranaire restaurée R_m^* varie globalement entre $2 \cdot 10^{12}$ et $6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$, soit une valeur moyenne fluctuant autour de $4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. Cette valeur est largement supérieure à la valeur initiale de la résistance membranaire intrinsèque R_m mesurée sur eau claire ($0.2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$). Cet accroissement de la résistance symbolise une diminution de la perméabilité membranaire L_p . Ceci peut s'expliquer d'une part, par la différence qualitative des propriétés physico-chimiques entre le milieu biologique (milieu de culture) et l'eau claire et d'autre part, par un nettoyage imparfait de la membrane. Ce phénomène peut également s'expliquer par un colmatage interne irréversible lié aux fractions solubles et/ou colloïdales qui sont généralement reconnues pour contribuer au colmatage à environ 75% (Tardieu et al., 1998, 1999; Bouhabila et al, 2001). Par ailleurs, l'analyse de la figure VI.11 révèle que la courbe de la résistance totale de filtration $R_t(t)$ augmente continûment entre deux nettoyages mécaniques successifs. Cette évolution est pratiquement identique durant toute la période de l'étude. Elle présente une pente plus élevée les premiers jours après le nettoyage, suivie d'une légère diminution de cette pente après plusieurs jours de filtration. Ces observations sont également constatées par Parameshwaran et al. (2001). Cependant, elles sont quelque peu en contradiction avec celles annoncées par Masse et al.

(2005) où la cinétique de colmatage évolue d'abord lentement puis suivie d'une phase plus rapide. Cette contradiction pourrait être due aux conditions hydrodynamiques (vitesse de filtration, fréquence des rétrolavages, etc.) ou aux conditions de culture des souches notamment l'âge très élevé des boues dans ce travail.

En se basant sur les résultats observés à la figure VI.11, nous avons proposé de décrire la cinétique de colmatage de la membrane par un modèle de prédiction de la résistance de filtration $R_t(t)$. Celui-ci est présenté par la relation suivante :

$$\frac{R_t(t)}{R_m^*} = 1 + \sigma t^\rho \quad (\text{VI.12})$$

σ et ρ sont les constantes paramétriques du modèle ; t , le temps de filtration.

Ces paramètres (σ et ρ) ont été estimés en ajustant l'équation Eq.VI.12 sur les données expérimentales de la résistance totale R_t . Un programme d'ajustement paramétrique utilisant la méthode de minimalisation de Gauss-Newton écrit sous Matlab (Mathworks, 6.5.1) a été utilisé à cette fin. Le tableau VI.5 présente les données des estimations effectuées avec les intervalles de variations, correspondant à l'ensemble des cycles (à l'exception du cycle n°6), visibles à la figure VI.11. Les valeurs des paramètres σ (1.07) et ρ (0.47) obtenues sur ce cycle n°6 en particulier sont assez nettement différentes de celles reportées dans le tableau VI.6. Ces écarts s'expliquent par un manque de données expérimentales enregistrées durant la période de ce cycle. L'accord entre le modèle (Eq.VI.12) et les données expérimentales enregistrées entre deux lavages consécutifs délimitant la période n°1 (voir figure VI.11) est illustré à titre d'exemple sur la figure VI.12 sous la forme d'un diagramme de parité. Cette représentation des valeurs prédites en fonction des données expérimentales montre que l'ensemble des points se situe dans un intervalle de $\pm 5\%$ par rapport à la bissectrice. Cette distribution des points le long de l'axe et dans l'intervalle relativement étroit, témoigne de la validité du modèle proposé.

La valeur moyenne de l'exposant ρ reporté dans le tableau VI.5 (0.67) est significativement inférieure à l'unité. Cette valeur reflète la diminution progressive de la pente de la courbe $R_t(t)$, observée sur la figure VI.11. Un exposant égal à l'unité traduirait une croissance linéaire de l'épaisseur du biofilm en fonction du temps. Deux raisons peuvent justifier cet écart par rapport à l'unité : (i) un accroissement de plus en plus lent de l'épaisseur du biofilm du fait de la géométrie cylindrique de la paroi membranaire et (ii) une abrasion plus importante du biofilm lorsque celui-ci devient plus épais.

Tableau VI.5 : Valeurs estimées et incertitudes des paramètres du modèle (Eq.VI.12)

Paramètres	Valeurs et incertitudes
σ (j ^{-ρ})	0.4 \pm 0.3
ρ (-)	0.67 \pm 0.13

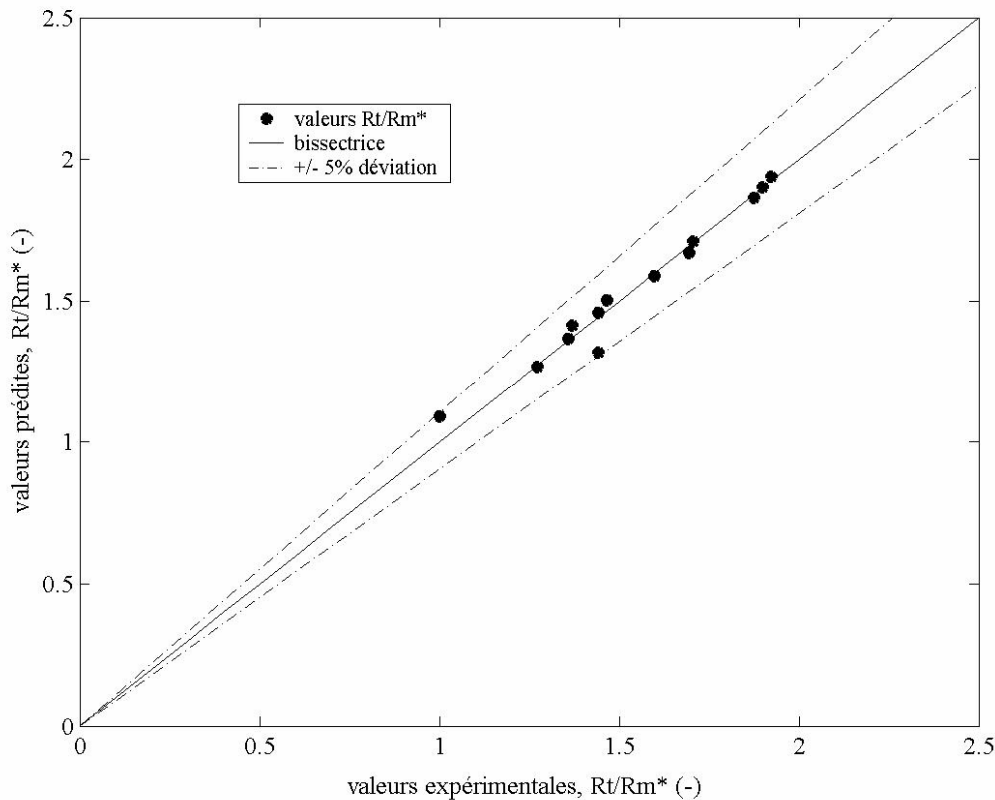


Figure VI.12 : Diagramme de parité entre valeurs expérimentales et valeurs prédites par le modèle de l'équation Eq.VI.12

Ces résultats montrent que les procédés membranaires, de par leur fonctionnement, constituent une barrière physique vis-à-vis de la biomasse contenue dans le bioréacteur. En conséquence, leurs performances se dégradent sous l'impact de cette même flore associée aux substances colloïdales. La baisse de performances observée est de type hydraulique. Elle s'est manifestée par l'accroissement de la pression transmembranaire de filtration correspondant à un phénomène de colmatage progressif. Ceci nous a conduit à développer un modèle de prédiction de ce phénomène.

4 Le processus biologique de nitrification partielle

4.1 Conditions opératoires adoptées

Au cours de l'étude de l'optimisation de la nitrification partielle par la voie nitrite, trois variables opératoires ont été sélectionnées sur base des informations recueillies dans la littérature dédiée au sujet. Il s'agit respectivement de l'oxygène dissous (OD), de la température (T) et du temps de séjour hydraulique (HRT). Chacune de ces variables a été variée en maintenant les deux autres à des valeurs connues et stables, de manière à suivre son effet sur l'accumulation du composé nitrite (NO_2^-) dans le bioréacteur. Les conditions adoptées sont décrites dans les paragraphes suivants.

4.1.1 L'oxygène dissous (OD)

L'oxygène dissous (OD) a été une variable prépondérante dans la réalisation de ce travail. Afin d'étudier son influence sur l'optimisation de la nitrification partielle, celle-ci a été préalablement fixée à $7.6 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$ (correspondant au niveau de saturation théorique à 30°C), puis progressivement abaissée jusqu'à 2 mg.l^{-1} . À chaque niveau de concentration adopté, l'activité biologique des microorganismes a été suivie en mesurant le taux de conversion de l'ammonium N-NH_4^+ (TCA) en nitrite (N-NO_2^-), puis des nitrites en nitrates (N-NO_3^-). L'expression utilisée pour le calcul de la TCA est la suivante (Eq.VI.13) :

$$\text{TCA} = \frac{\sum (\text{N-NO}_x)_{\text{effluent}}}{\text{N-NH}_4^+_{\text{influent}}} \quad (\text{VI.13})$$

TCA est le taux de conversion de l'ammonium; $\text{N-NH}_4^+_{\text{influent}}$, la concentration d'ammonium dans l'influent (mg.l^{-1}); $\sum (\text{N-NO}_x)_{\text{effluent}}$, la somme des concentrations en (mg.l^{-1}) des N-NO_2^- et N-NO_3^- dans l'effluent.

En plus de ces mesures, des essais complémentaires ont été réalisés de façon ponctuelle dans le but d'estimer les vitesses d'oxydation de l'azote ammoniacal en ses produits dérivés (oxydes d'azotes : N-NO_2^- et N-NO_3^-). Pour de tels essais, une quantité connue de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), exprimée en terme d'azote (N-NH_4^+) est dissoute dans le réacteur, suivie du dosage des composés azotés dans des échantillons prélevés au cours du temps.

4.1.2 Le temps de séjour hydraulique (HRT)

Selon le mode de fonctionnement du BRM-REF, le temps de séjour hydraulique (HRT) a été estimé à partir des relations (Eqs VI.14 et 15) suivantes :

$$\text{HRT} = \frac{V_r}{Q_{f \text{ net}}} \quad (\text{VI.14})$$

$$Q_{f \text{ net}} = \left(1 + \frac{Q_b}{Q_f}\right) \left(\frac{t_f Q_f - t_b Q_b}{t_f + t_b}\right) \quad (\text{VI.15})$$

V_r est le volume du réacteur; $Q_{f \text{ net}}$, Q_f , Q_b , désignent respectivement les débits de filtration net, de filtration et de rétrolavage; t_f et t_b , sont les temps de filtration et de rétrolavage.

Le débit de rétrolavage Q_b a été maintenu identique à celui de la filtration Q_f . Cependant, en réglant le contrôle automatisé du pilote, les temps t_f et t_b ont été imposés de façon arbitraire et valent respectivement 6 et 3 minutes.

Le débit de filtration Q_f a été graduellement varié de 7 à 15 l.h^{-1} . L'application des relations précédentes (Eqs VI.14 et 15) a conduit à des valeurs du temps de séjour (HRT) variant entre 6 – 12 h comme le résume le tableau VI.6.

La concentration moyenne adoptée en solution ammoniacale est de $200 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_4^+$. Ainsi, selon les conditions hydrauliques adoptées, la charge ammoniacale journalière (CAj) appliquée à l'installation a varié entre $0.4 - 0.7 \text{ kgN-NH}_4^+ .\text{m}^{-3} .\text{j}^{-1}$ (voir tableau VI.6).

Tableau VI.6 : Conditions de fonctionnement hydraulique adoptées pour étudier l'influence du HRT sur l'optimisation de l'accumulation des nitrites ($N-NO_2^-$) dans le bioréacteur

Paramètres	Q_f (l.h ⁻¹)	Q_{fnet} (l.h ⁻¹)	HRT (h)	CAj (kgN-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)
	7	5	12.5	0.4
Valeurs	9	6	10	0.5
	12	8	7.5	0.6
	15	10	6	0.7

4.1.3 La température (T)

Afin d'étudier l'impact de la température sur le processus de la nitrification partielle, celle-ci a été variée entre 20 et 35°C. Comme pour les variables précédentes (OD et HRT), à chaque valeur fixée de la température, nous avons mesuré le taux de disparition de l'ammoniaque dans le milieu.

Par ailleurs, le pH du milieu de culture a été régulé par un système automatique d'injection de soude (NaOH, C = 10 g.l⁻¹), à une valeur constante de 8.2. Dans ces conditions nous avons estimé la quantité d'ammoniac libre (NH₃ ou "free ammonia" FA) dans le réacteur à chaque valeur de la température comprise dans l'intervalle 20 – 35°C. La relation utilisée est celle décrite par les équations (Eqs VI.16 et 17) (Anthonisen et al., 1976; Gieseke et al., 2003).

$$FA = \frac{17}{14} \frac{A_t 10^{pH}}{(k_b/k_w + 10^{pH})} \quad (VI.16)$$

$$k_b/k_w = e^{(6344 / 273 + T)} \quad (VI.17)$$

FA, est la fraction d'ammoniac libre (mg.l⁻¹); A_t, la quantité totale d'ammoniaque (N-mg.l⁻¹); k_w et k_b sont respectivement les constantes d'ionisation de l'eau et de l'équilibre de l'ammoniaque; T, la température en degré Celsius.

4.2 Résultats expérimentaux de nitrification

4.2.1 Influence de l'oxygène dissous (OD)

L'influence de l'oxygène dissous (OD) sur la nitrification a été suivie quotidiennement pendant 2 mois de fonctionnement biologique du réacteur. Durant cette période, la concentration en oxygène a été régulièrement abaissée, depuis la concentration de saturation (≈ 7.6mg.l⁻¹O₂) jusqu'à une valeur minimale de 2 mg.l⁻¹O₂, indépendamment de la charge ammoniacale journalière (CAj). L'évolution du taux de conversion de l'ammonium (TCA) en oxydes d'azote et la vitesse de conversion de l'ammonium (VCA) sont reportées en fonction du temps sur la figure VI.13.

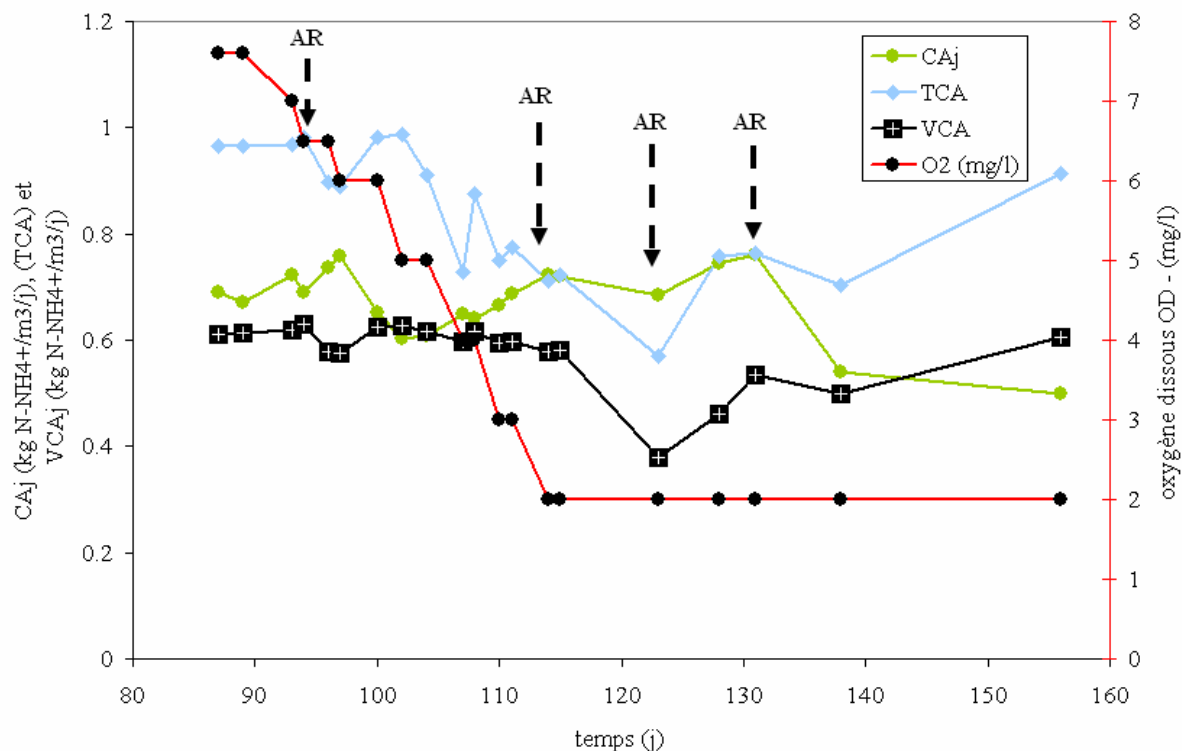


Figure VI.13 : Évolution du taux de conversion de $N-NH_4^+$ (TCA) et charge ammoniacale journalière (CAj) durant la période d'étude de l'influence de l'oxygène dissous (OD) sur l'optimisation de la nitrification partielle

Comme on peut le remarquer, la charge ammoniacale journalière (CAj) a fluctué entre 0.5 et 0.75 $kgN-NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$, autour d'une moyenne d'environ 0.65 $kgN-NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$. Ces variations de la charge appliquée sont dues à des baisses de performances et à des situations de dysfonctionnement de la pompe d'alimentation du pilote. Ces données ont été comparées à d'autres travaux afin de vérifier la suffisance ou l'insuffisance de la charge appliquée. Les résultats de comparaisons sont présentés dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Comparaison entre la charge ammoniacale journalière (CAj) appliquée dans ce travail et certaines données de la littérature

Auteurs	Charge appliquée ($kg N-NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$)
Lazarova et al. (1997)	1.2 - 2
Strous et al. (1997)	0 - 2
Jae-Koan et al. (2001)	0.023 - 0.070
Ce travail	0.4 - 0.7

Durant les 2 mois de l'étude où la charge ammoniacale a été quotidiennement appliquée au réacteur, le taux de conversion de l'ammonium (TCA) a oscillé entre 60 - 98%, avec une vitesse de conversion de l'ammonium (VCA) de l'ordre de 0.4 - 0.6 $kg N-NH_4^+.m^{-3}.j^{-1}$. Ces valeurs élevées du TCA montrent que la nitrification est relativement importante, et traduit une bonne capacité biologique du procédé à convertir la charge ammoniacale appliquée. L'évolution en dents de scie du taux de conversion de l'ammonium (TCA) peut s'expliquer

par les perturbations subies par les microorganismes suite aux lavages de la membrane ou à des arrêts accidentels de l'installation suite à des problèmes techniques. Sur la figure VI.13, ces moments d'arrêt de l'installation sont indiqués par des flèches discontinues et le symbole « AR » signifiant arrêt du pilote. En effet, alors que les opérations de lavage de la membrane permettent de restaurer partiellement les performances hydrauliques du pilote, elles exigent un arrêt momentané de l'installation suivi du décrochage du biofilm retenu à la surface des fibres. Au re-démarrage, les lambeaux de biofilm récupérés sont réintroduits dans le système. La biomasse est alors emportée par les courants d'eau recirculée et l'air, susceptibles de provoquer un stress hydrodynamique, une altération de l'activité des microorganismes et une baisse du taux de conversion de l'ammonium (TCA).

L'ammoniac est partiellement oxydé en nitrites et en nitrates suite aux étapes successives de nitrification et de nitratisation. Durant cette étude, les nitrites (N-NO_2^-) et nitrates (N-NO_3^-) présents dans tous les échantillons prélevés ont été immédiatement dosés. La figure VI.14 montre les différents profils d'évolution enregistrés et le taux de nitrification correspondant, au cours du temps. Dans cette étude, le taux de nitrification est défini comme étant le pourcentage d'azote ammoniacal nitrifié (concentration des nitrites et des nitrates) par rapport à la concentration d'azote entrante dans le procédé. On observe une différence dans l'évolution des concentrations en nitrite (N-NO_2^-) et nitrate (N-NO_3^-). Aux concentrations en oxygène dissous (OD) les plus élevées, c'est-à-dire jusqu'aux environs du 100^{ème} jour, la nitratisation est pratiquement complète. Pour une concentration en oxygène inférieure à 4 mg/l, les concentrations en nitrite N-NO_2^- sont de plus en plus importantes tandis que les concentrations en nitrate (N-NO_3^-) diminuent de façon continue. Dans les conditions de fonctionnement de l'installation, l'oxygène dissous (OD) est la seule variable, le temps de rétention hydraulique (HRT) et la température (T) étant respectivement maintenus à 7.5 h et 30°C. Par conséquent, l'établissement d'un lien entre l'oxygène (OD) et le comportement observé des profils de concentrations des nitrites N-NO_2^- et nitrates N-NO_3^- , permet de déduire que la baisse de la concentration en oxygène dissous est favorable à la production des nitrites. En reprenant toutes les données de concentration de nitrite (N-NO_2^-) enregistrées durant la période de l'étude, et en les rapportant à celles des oxydes d'azote (N-NO_x — nitrites sommés avec les nitrates —), on obtient un ratio d'accumulation des nitrites dans le milieu, qui quantifie la sélectivité de l'opération de nitrification partielle. Ainsi, la figure VI.14 présente l'évolution des nitrites accumulés, à différents niveaux de la concentration en oxygène au cours du temps.

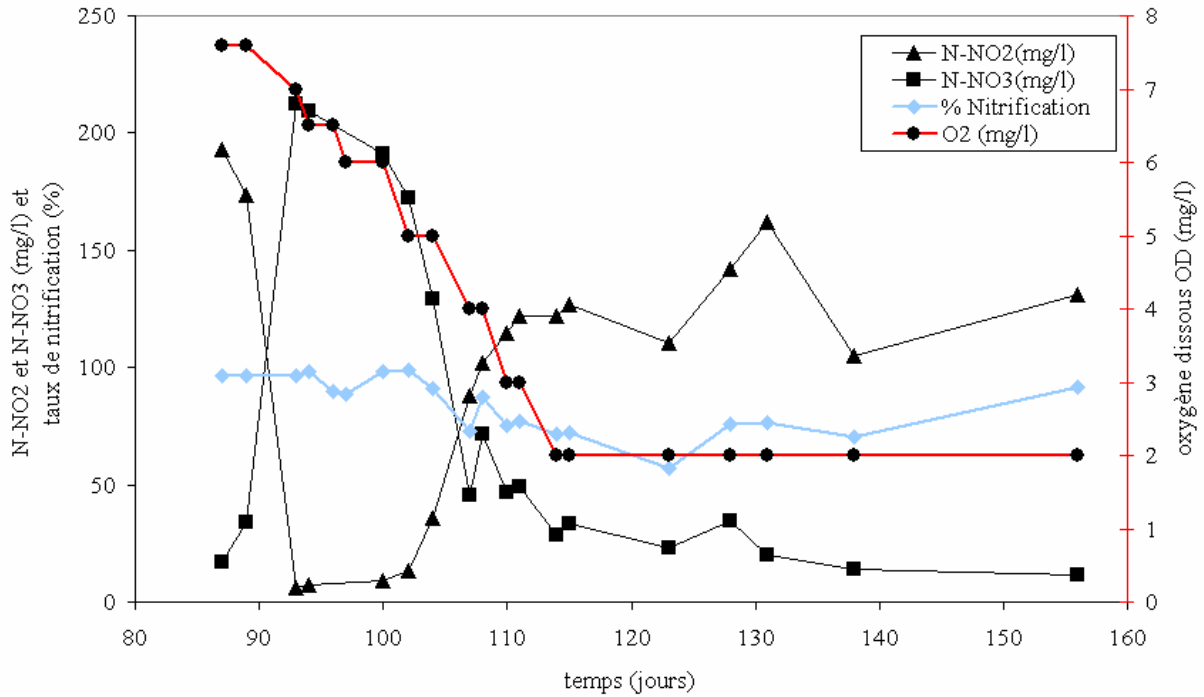


Figure VI.14 : Profils du taux de nitrification et des concentrations en nitrite ($N-NO_2^-$) et nitrate ($N-NO_3^-$) au cours du temps, pendant la période de l'étude de l'influence de l'oxygène dissous (OD) sur l'optimisation de la nitrification partielle

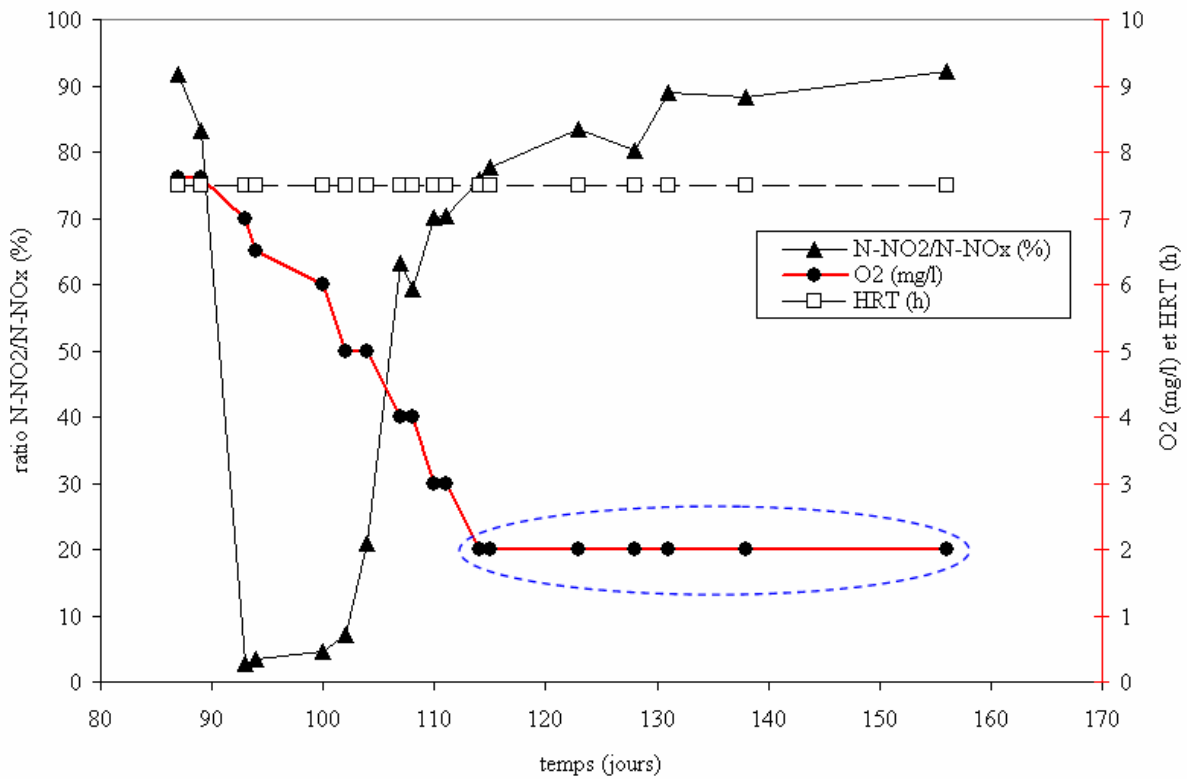


Figure VI.15 : Courbe d'évolution des nitrites accumulés dans le réacteur à différentes concentrations en oxygène dissous au cours du temps

La figure VI.15 montre clairement que le taux d'accumulation des nitrites évolue continûment de 3 à 92% avec l'abaissement régulier du niveau de l'oxygène. Par contre, lorsque cette concentration est élevée (OD), l'accumulation des nitrites est faible et l'essentiel des oxydes d'azote présents dans le milieu est sous forme de nitrate. Ceci est la preuve qu'une quantité suffisante en oxygène dans le réacteur favorise l'oxydation complète de l'ammoniaque en nitrate. On peut dès lors retenir qu'en présence d'un milieu suffisamment aéré, les microorganismes nitrifiants sont plus compétitifs que les nitrifiants vis-à-vis de la charge ammoniacale disponible.

Cependant, lorsque l'abaissement de la concentration en oxygène dissous devient important (aux voisinages de $2 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$), le taux d'accumulation des nitrites (N-NO_2^-) augmente jusqu'à atteindre 92% du total des oxydes d'azote formés. Cette valeur traduit une importante activité des souches nitrifiantes vis-à-vis des nitrifiants. L'essentiel de l'ammonium converti demeure sous forme de nitrites qui s'accumulent, permettant ainsi d'affirmer que la nitrification prédomine sur l'étape de la nitrification en condition de basse aération. Bien que cet environnement soit favorable aux microorganismes nitrifiants, la présence d'une faible quantité de nitrate dans le milieu (voir figure VI.15) est l'effet de l'oxydation d'une partie des nitrites accumulés en nitrates, c'est-à-dire le déroulement d'une oxydation complète de l'ammonium. Cette oxydation complète est masquée par l'ampleur de la nitrification, ce qui permet de dire qu'en condition de basse aération, le processus de la nitrification partielle par la voie nitrite est prépondérant sur la nitrification complète (Kouakou et al., 2006b). Ainsi, on peut retenir qu'en présence d'une concentration en oxygène dissous voisin de 2 mg.l^{-1} , la manifestation d'une nitrification complète n'est pas totalement exclue mais peut être suffisamment inhibée ou retardée. Ces résultats sont comparables à d'autres travaux de la littérature où le niveau d'oxygène dissous favorable à l'accumulation des nitrites oscille entre $1 - 2.5 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$ (Garrido et al., 1997; Pollice et al., 2002; Ruiz et al., 2003; Jianlong and Ning, 2004; Bernet et al., 2005; Ciudad et al., 2005; Mosquera-Corral et al., 2005). L'obtention du pic d'accumulation des nitrites peut varier légèrement d'un auteur à l'autre selon les conditions expérimentales et d'autres variables opératoires tels les configurations des procédés utilisés, la température, le temps de rétention hydraulique (HRT), la fraction d'ammoniac libre (FA), etc.

4.2.2 Influence du temps de séjour hydraulique (HRT)

L'influence du temps de séjour hydraulique (HRT) sur l'accumulation des nitrites a été étudiée en diminuant progressivement les valeurs de cette variable de 12.5 à 6 h par l'application des relations (Eqs VI.14 et 15) précédentes. La température du bain de culture (T) et la concentration en oxygène dissous (OD) ont été maintenues constantes, respectivement à 30°C et $7.6 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$. La concentration moyenne en ammonium dans la solution d'alimentation du pilote a été fixée à $200 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_4^+$. L'évolution du taux de conversion de l'ammonium (TCA) et celle des nitrites accumulés sont portées en fonction du temps de séjour hydraulique (HRT) sur un histogramme à 3 dimensions illustré par la figure VI.16.

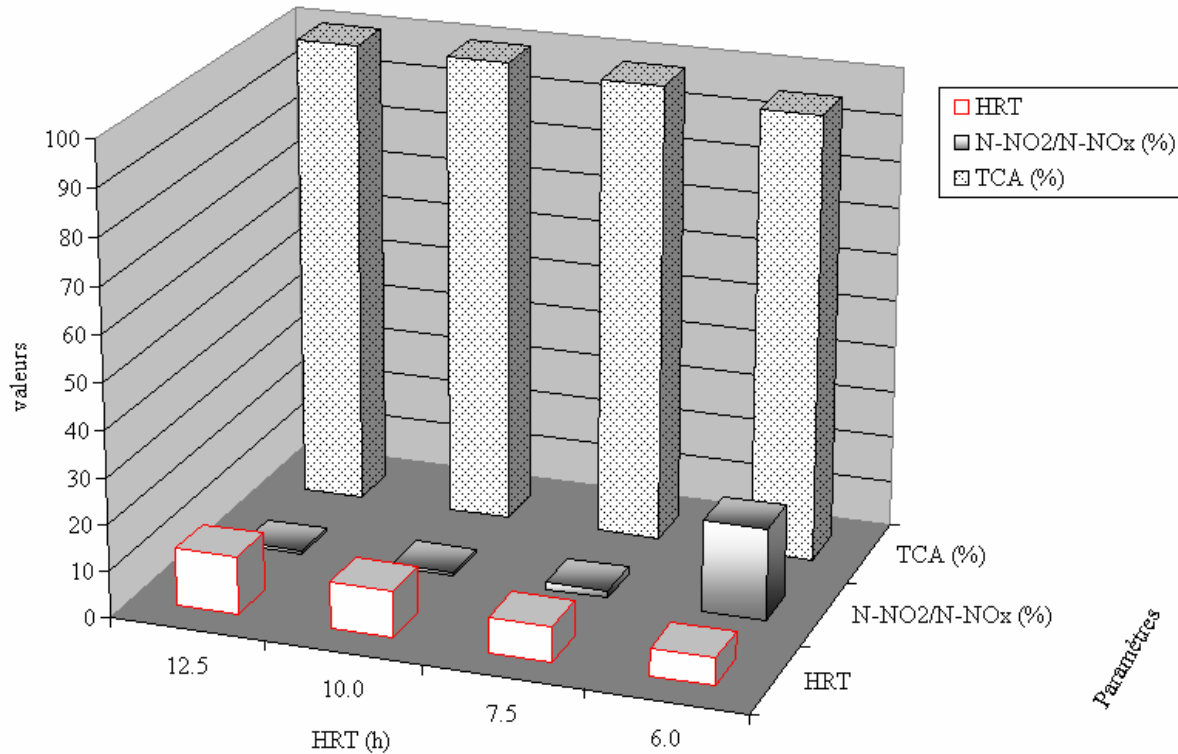


Figure VI.16 : Histogramme du taux de conversion de l'ammonium (TCA) et des nitrites accumulés, en fonction du temps de séjour hydraulique (HRT)

Ce graphique fait ressortir deux informations. Les valeurs du taux de conversion de l'ammonium (TCA) décroissent légèrement, de 100 à 95%, lorsque le HRT est diminué de 12.5 à 6 h. Le taux d'accumulation des nitrites croît de 0.1 – 20%.

Ces résultats indiquent que pour des valeurs élevées du temps de séjour hydraulique, l'accumulation des nitrites est pratiquement négligeable. Ceci peut se justifier par le fait que, plus longtemps le milieu nutritif séjourne dans le réacteur, plus les composés nitrites sont convertis en nitrates par les microorganismes nitrifiants. Or dans tous ces essais où l'oxygène dissous a été maintenu constant à $7.6 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$, l'observation d'une accumulation modérée des nitrites (20%) peut s'expliquer par l'influence du HRT. Ces données montrent qu'en situation d'aération élevée dans le bioréacteur, l'accumulation des nitrites est faible mais néanmoins possible en réduisant le temps de séjour hydraulique HRT.

4.2.3 Influence de la température (T)

L'effet de la température sur la nitrification partielle a été étudié en faisant varier celle-ci entre 20 et 35°C, par palier de 5°C. L'oxygène dissous (OD) et le temps de séjour hydraulique HRT ont été maintenus, respectivement à $7.6 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$ et 7.5 h. La quantité de nitrites accumulés est exprimée en terme de ratio $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NO}_x$, correspondant à la fraction de nitrites par rapport à la quantité d'oxydes d'azote présents dans le milieu. L'influence de la température sur de la nitrification partielle est montrée à la figure VI.17.

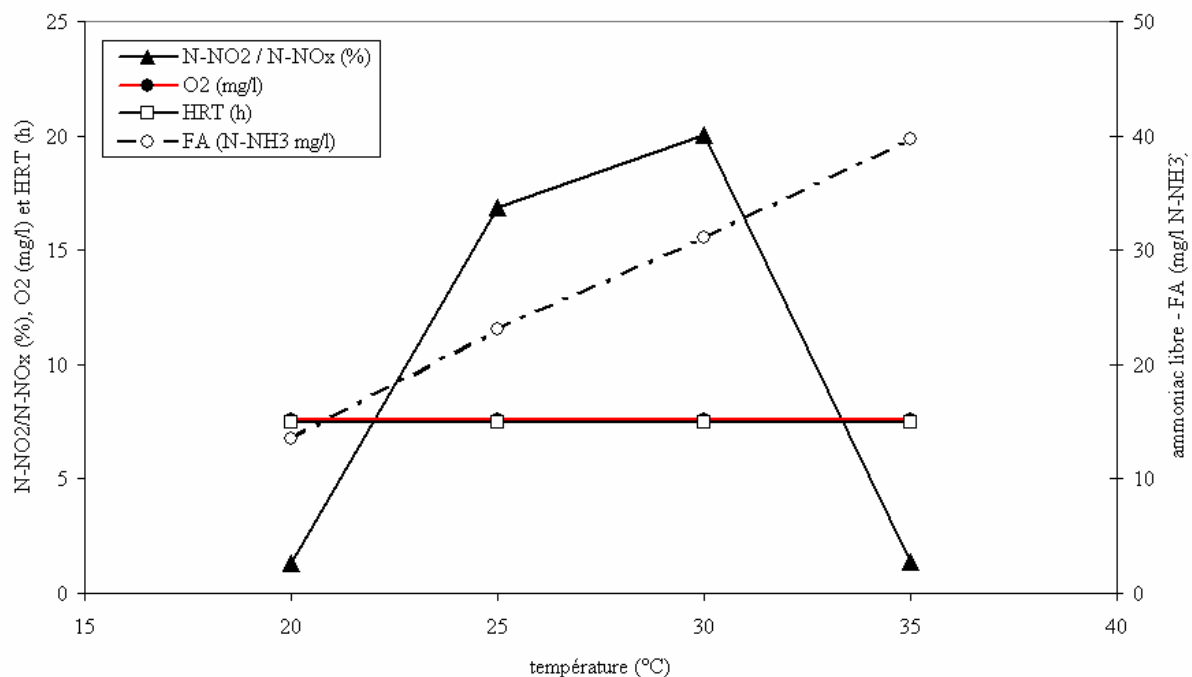


Figure VI.17 : Suivi de l'évolution de l'accumulation des N-NO₂ et du profil des concentrations d'ammoniac libre (FA) à différentes températures, selon un temps de rétention hydraulique (HRT) et un niveau d'oxygène dissous (OD) donnés

Lorsque la température du milieu est fixée à 20°C, l'accumulation des nitrites est pratiquement nulle car ceux-ci sont totalement oxydés en nitrate. Cependant, lorsque la température est accrue à 25 et à 30°C, l'accumulation des nitrites croît jusqu'à des valeurs de 17 à 21%. À 35°C, l'accumulation redevient négligeable ($\approx 1\%$). L'accumulation en nitrites passe donc par un maximum aux voisinages de 30°C. Deux raisons peuvent expliquer cette évolution ainsi que la valeur du taux maximal d'accumulation obtenue (de l'ordre de 20%).

En effet, le niveau de la concentration en oxygène dissous ($7.6 \text{ mg.l}^{-1}\text{O}_2$) dans le milieu est favorable aux microorganismes nitrifiants qui, oxydant les nitrites, favorisent la nitrification complète. Dans ces conditions, les nitrites formés sont très instables et leur accumulation atteint difficilement des taux élevés, ce qui explique les relativement faibles valeurs obtenues. Cependant, l'influence de la température sur l'accumulation des nitrites peut également impliquer l'effet de la fraction d'ammoniac libre (FA) dans le milieu. En fonction des conditions expérimentales d'investigation, le maintien du pH constant permet l'utilisation des relations (Eqs VI.16 et 17) où la fraction d'ammoniac libre est une fonction de la température (T). Ainsi, en les appliquant à l'intervalle 20 - 35°C, les valeurs calculées de FA varient de 13 à 40 $\text{mg.l}^{-1}\text{N-NH}_3$. Dans la littérature, des concentrations de l'ordre de 0.1 – 10 mg.l^{-1} peuvent inhiber l'étape de la nitrification (oxydation des nitrites en nitrates) et favoriser l'accumulation des nitrites (Anthonisen et al., 1976; Turk and Mavinic, 1987; Abeling and Seyfried, 1992; Bac et al., 2002). Cependant, des valeurs excessivement élevées de FA (10 - 150 mg.l^{-1}) sont susceptibles d'inhiber complètement l'oxydation de l'ammonium et bloquer le processus global de la nitrification (Anthonisen et al., 1976). Or, d'après nos résultats expérimentaux visibles à la figure VI.17, une accumulation progressive des nitrites est observée simultanément avec l'accroissement de la concentration de FA jusque 30 $\text{mg.l}^{-1}\text{N-NH}_3$. Cette possibilité de concentrer les nitrites en présence de valeurs de plus en plus élevées de FA traduit une capacité d'adaptation des microorganismes. Au-delà de 30 $\text{mg.l}^{-1}\text{N-NH}_3$,

l'accumulation des nitrites chute brusquement jusqu'à environ 1%, correspondant indirectement à 99% de nitrates dans le milieu. Ces résultats expliquent que les microorganismes nitritants (*espèce Nitrosomonas*) et nitratants (*espèce Nitrobacter*), respectivement responsables de l'oxydation de l'ammonium et des nitrites, résistent différemment à la toxicité de l'ammoniac libre. Ces données montrent que les nitritants sont plus sensibles que les nitratants, lesquels sont capables de développer une tolérance de plus en plus élevée vis-à-vis d'une concentration importante d'ammoniac libre. Ceci est confirmé par d'autres travaux au cours desquels, il a été observé une acclimatation des microorganismes nitrite-oxydants (nitratants) avec le temps, à des concentrations de plus en plus élevées de FA atteignant $22 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_3$ (Turk and Mavinic, 1989; Villaverde et al., 2000).

Par ailleurs, l'accumulation progressive des nitrites avec des valeurs croissantes de FA témoigne que l'ammoniac libre est probablement la source de substrat des nitritants (*i.e. espèce Nitrosomonas*). Ceci est confirmé par les travaux de Dombrowski (1991) et de Van Hulle et al. (2004). En fonction des dispositions opératoires adoptées, nos résultats ont pu montrer qu'une concentration de plus en plus élevée (supérieure à $30 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_3$) de ce substrat entraîne une inhibition de la formation des nitrites à cause d'un effet de toxicité de FA sur les microorganismes ammonio-oxydants (nitritants) (Kouakou et al., 2006b).

4.3 Suivi des cinétiques biologiques de la nitrification

L'objectif de cette partie du travail est de quantifier les différentes étapes cinétiques de la nitrification. C'est dans ce but que les vitesses de conversion de l'ammonium ainsi que celles de la production des nitrites et des nitrates seront estimées. Par la suite, une part importante du travail sera consacrée à la modélisation de cette cinétique.

Pour ce qui concerne cette étude cinétique, l'oxydation de l'azote ammoniacal a été suivie à différentes dates de fonctionnement du procédé. Les essais ont été réalisés en stoppant l'alimentation du réacteur. Les concentrations en N-NH_4^+ , N-NO_2^- et N-NO_3^- sont suivies au cours du temps, ce qui permet de suivre l'évolution de la nitrification. D'autres essais ont été réalisés en suivant l'oxydation de l'ammoniaque sur des échantillons de boues prélevés sur le réacteur à diverses dates. La figure VI.18 présente à titre d'exemple les résultats d'un suivi de nitrification réalisé au 408^{ème} jour du réacteur. Au début de cet essai, la concentration de l'azote ammoniacal était d'environ $100 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_4^+$. Plusieurs dosages des composés azotés ont été effectués au cours du temps.

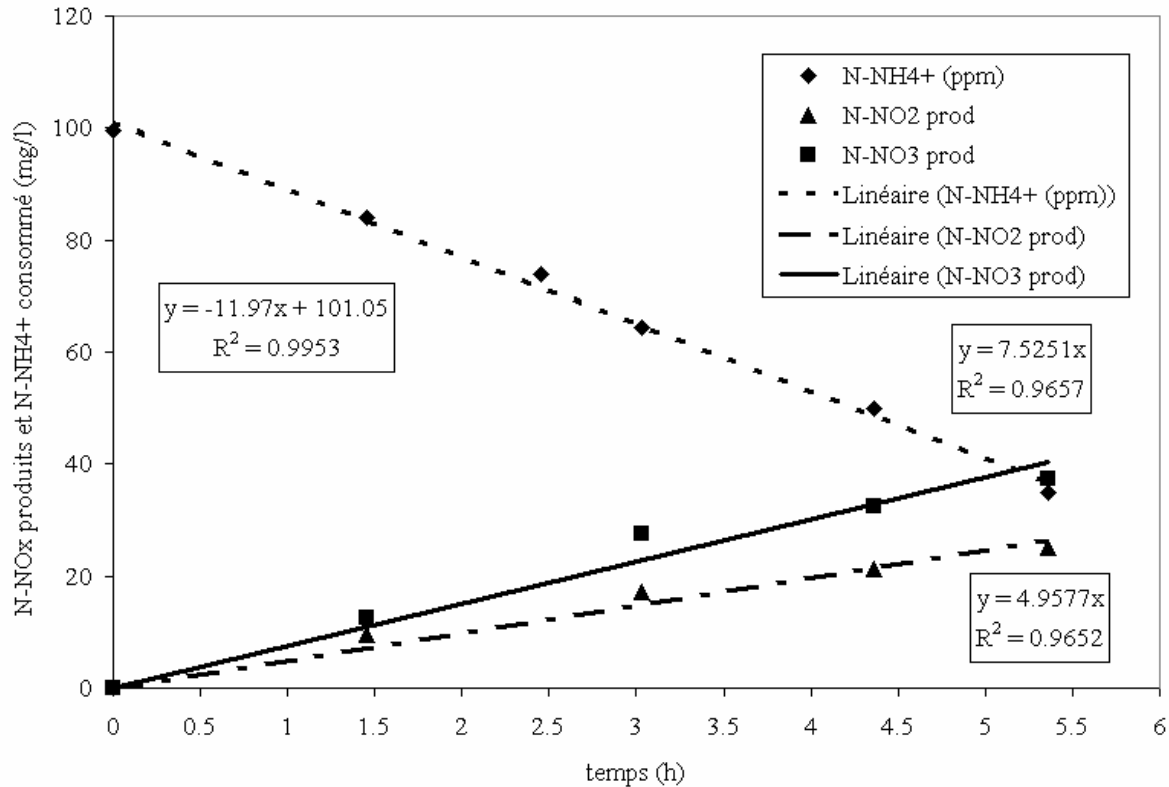


Figure VI.18 : Conversion de l'azote ammoniacal ($N-NH_4^+$) en nitrites ($N-NO_2^-$) et nitrates ($N-NO_3^-$) lors d'un suivi de nitrification au 408^{ème} jour du réacteur

Le graphique ci-dessus montre que l'ammonium oxydé est présent dans le milieu sous forme de nitrites et de nitrates. Les nitrites produits sont minoritaires par rapport aux nitrates. Comme on peut clairement l'observer, les différents profils représentés ont une allure linéaire. Cela signifie que le phénomène étudié (la dégradation de l'ammoniaque) suit un modèle cinétique d'ordre zéro par rapport à l'ammonium, illustré par les relations (Eqs.VI.18 et 19).

$$S_{NH} = -at + S_0 \quad (VI.18)$$

$$r_{NH} = -\frac{dS_{NH}}{dt} \Leftrightarrow r_{NH} = a \quad (VI.19)$$

S_0 et S_{NH} sont les concentrations initiale et instantanée du substrat ammoniacal ($mg.l^{-1}N-NH_4^+$); r_{NH} et a , représentent la pente ou la vitesse de conversion de l'ammonium ($mg N-NH_4^+.l^{-1}.h^{-1}$); t , le temps (h).

Le modèle d'ordre zéro représenté par les relations (Eqs.VI.18 et 19), correspond au cas limite de la loi de Monod (1942) (cf. Eqs.I.8 – 10, chapitre I) lorsque la constante d'affinité est faible ou négligeable vis-à-vis de la concentration du substrat. Dans ces conditions, le taux de croissance de la biomasse est à sa valeur maximale. Dans l'exemple illustré par la figure VI.18, en comparant la concentration de l'azote ammoniacal ($C = 100 mg.l^{-1}N-NH_4^+$) à certaines données de la constante d'affinité ($0.1 - 2 mg.l^{-1} N-NH_4^+$ d'après Henze et al., 1996; Brenner, 2000), l'hypothèse de la cinétique d'ordre zéro peut clairement être adoptée. De même, lors d'un contrôle de l'efficacité de la nitrification dans un réacteur à biofilm,

Lazarova et al. (1997) concluent qu'au-delà d'une concentration de $2 \text{ mg.l}^{-1}\text{N-NH}_4^+$, la cinétique apparente de la conversion de l'ammonium est d'ordre zéro. La confirmation d'une telle hypothèse permet d'établir un lien entre le taux de croissance des microorganismes et le taux de conversion de l'ammonium, tels que montrent les relations (Eqs.VI.20 et 21).

$$r_{X/S} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{\max}} X \Leftrightarrow r_{\text{NH}} = \left| \frac{dS_{\text{NH}}}{dt} \right| = a \quad (\text{VI.20})$$

$$a = \frac{\mu_{\max}}{Y_{\max}} X \quad (\text{VI.21})$$

$r_{X/S}$ est la vitesse de consommation du substrat ($\text{mg N.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$) par les microorganismes,
 X , la concentration des microorganismes (mg.l^{-1}),
 μ_{\max} , le taux de croissance spécifique maximal des microorganismes ($\text{mgSS.g}^{-1}\text{N.h}^{-1}$),
 Y_{\max} , le rendement maximal des microorganismes ($\text{mgSS.mg}^{-1}\text{N}$).

Ainsi, en appliquant la relation d'équivalence de l'équation Eq.VI.20 aux données illustrées de la figure VI.18 et en ajustant un modèle linéaire au profil de conversion de l'ammonium, les résultats indiquent que la vitesse de consommation du substrat ammoniacal (VCA) vaut environ $12 \text{ mg.N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$, soit approximativement $0.3 \text{ kg N-NH}_4^+.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$. Cette vitesse est comparable à d'autres résultats repris dans le tableau VI.8 :

Tableau VI.8 : Quelques données du taux de nitrification selon les types de réacteurs utilisés

Procédés	taux de nitrification ($\text{kg N-NH}_4^+.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$)	références
RBA ¹⁵	0.16	Deronzier et al. (2001)
RABC ¹⁶	0.5 – 0.6	Lazarova et al. (1997)
RABS ¹⁷	5	Garrido et al. (1997)
RCF ¹⁸	0.07 – 0.15	Christensen and Harremoës (1978)
BRM-REF	0.3	Ce travail

D'autres mesures de la cinétique de conversion de l'ammonium ont été effectuées à différents moments durant le suivi biologique du réacteur, aux 325^{ème}, 326^{ème}, 353^{ème} et 521^{ème} jours. Les résultats obtenus sont présentés sous forme graphique sur la figure VI.19. L'allure des différents profils confirme que le taux de consommation du substrat ammoniacal correspond à une cinétique d'ordre zéro. L'ajustement d'une loi linéaire sur ces résultats révèle que la vitesse de conversion de l'ammonium a varié globalement entre 4 et $16 \text{ mg.N-NH}_4^+.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$, soit $0.1 - 0.4 \text{ kg N-NH}_4^+.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$, dans l'intervalle de temps compris entre le 325^{ème} et 521^{ème} jour.

Les vitesses de conversion de l'ammonium (VCA) déterminées sur les différentes courbes représentées sont reportées sur la figure VI.20 en fonction du temps de fonctionnement. L'analyse de celle-ci révèle que l'accroissement de la vitesse de consommation de

¹⁵ RBA : réacteur à boues activées

¹⁶ RABC : réacteur aéré à lit circulant

¹⁷ RABS : réacteur aéré à biomasse en suspension

¹⁸ RCF : réacteur à culture fixée

l'ammonium (VCA) durant la période indiquée, est comparable à un modèle linéaire dont la pente moyenne est estimée à environ $0.0014 \text{ kg N-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3}$.

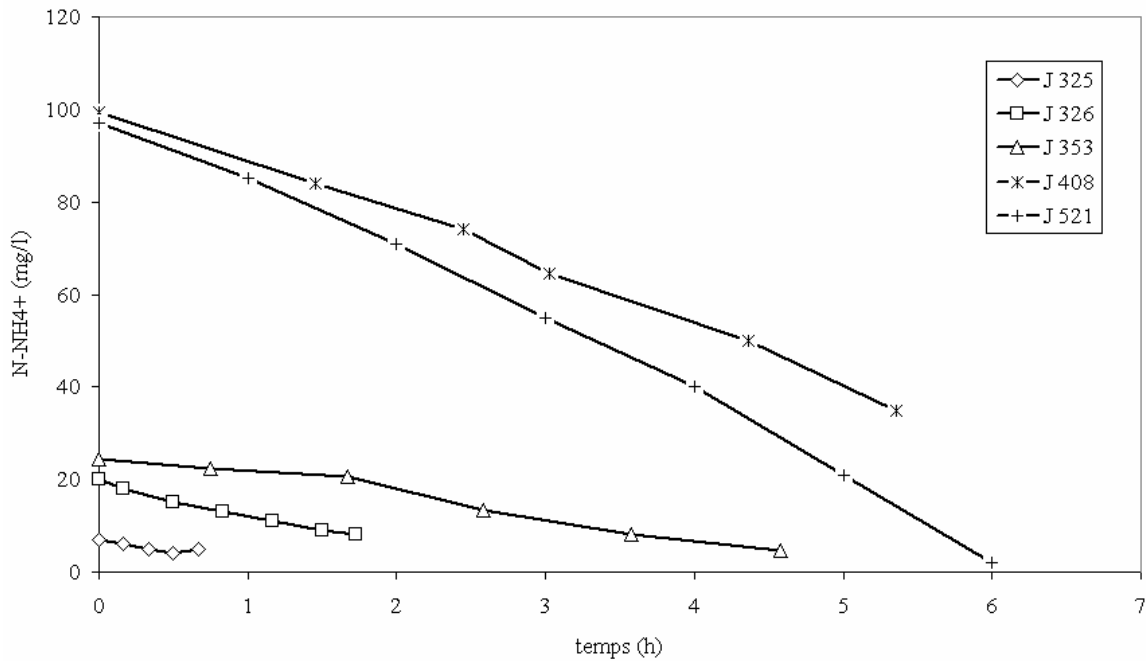


Figure VI.19 : Courbes de conversion de l'ammonium en composés azotés au cours du temps, à différentes dates de fonctionnement biologique du réacteur

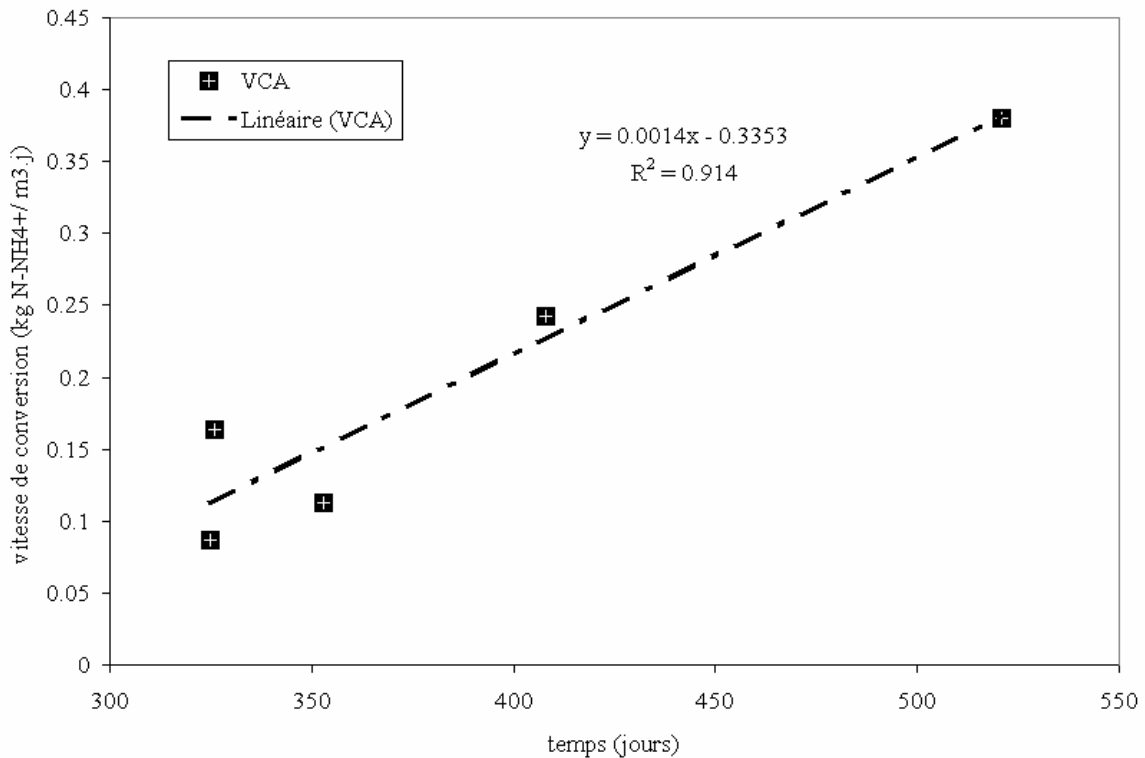


Figure VI.20 : Courbe de tendance de l'évolution de la vitesse de conversion de l'azote ammoniacal (VCA) au cours du temps

Pour chacun des essais de nitrification réalisés dans l'intervalle de temps (353 – 521^{ème} jour), la concentration en oxygène dissous a été maintenue stable à 2 mgO₂.l⁻¹. Si on admet que le ratio μ_{\max}/Y_{\max} (voir Eq.VI.21) est un terme cinétique constant pour chaque espèce nitrifiante, la variation de la vitesse de conversion de l'ammonium (VCA) observée sur la figure VI.20 exprime l'accroissement de la biomasse. La connaissance de la concentration de cette biomasse à une date quelconque du fonctionnement du réacteur, peut renseigner sur la valeur du ratio cinétique (μ_{\max}/Y_{\max}). En appliquant les résultats numériques de la figure VI.20 aux données initiales du procédé par exemple (MS \approx 10 mg.l⁻¹), on obtient une valeur du terme μ_{\max}/Y_{\max} estimée à 0.14 j⁻¹. Cette valeur renseigne qu'en toute évidence, Y_{\max} est supérieur à μ_{\max} et ceci peut être dû à un probable faible taux de croissance des microorganismes. Dans la suite de ce travail, cette information pourra être vérifiée en comparant la valeur de $\mu_{\max}/Y_{\max} \approx 0.14$ j⁻¹ aux résultats numériques d'estimation des paramètres et constantes cinétiques du modèle de simulation biologique.

5 Modélisation du comportement biologique du BRM – REF

5.1 BioWin 2.2 et la modélisation des procédés biologiques

À l'instar de plusieurs logiciels de modélisation des procédés biologiques (Aquasim, Simba, West, etc.), BioWin 2.2 est un outil de simulation des processus de traitement d'effluents industriels et municipaux, permettant la conception et l'optimisation des bioprocédés, la caractérisation et l'étude des paramètres cinétiques ainsi que le calibrage de modèles biologiques. Il est développé par EnviroSim Associates Ltd (Ontario, Canada). Au niveau de son utilisation, BioWin 2.2 est un outil à interfaces multiples qui offre à l'opérateur la possibilité de simuler avec différents modèles (par exemple Activated Sludge Models : ASM1, ASM2d et ASM3), cités dans l'ouvrage édité par l'IWA (International Water Association) (Gujer et al., 1995, 1999 ; Henze et al., 1999, Brenner, 2000). L'utilisation de tels modèles sous BioWin 2.2 requiert évidemment la connaissance des différentes variables utilisées par chacun des modèles. Alors que le modèle de BioWin 2.2 comporte 30 variables, les modèles ASM1, ASM2d et ASM3 en possèdent respectivement 13, 18 et 11. Ces différentes variables et leurs symboles correspondants peuvent être consultés dans les outils d'aide du logiciel BioWin 2.2.

Dans le contexte de la modélisation des procédés biologiques de nitrification, BioWin 2.2 comprend un modèle appelé «TwoPopNitrification» qui permet de simuler les étapes successives de nitritation et de nitrification qui sont les deux processus fondamentaux étudiés. C'est ce modèle quelque simplifié qui a été utilisé dans le cadre de ce travail. Cette démarche de modélisation revêt un double intérêt : elle permet d'interpréter et de valider les résultats observés et permet également d'estimer certaines valeurs de constantes cinétiques et/ou de paramètres difficilement quantifiables pendant la phase expérimentale du pilote.

5.2 Configuration schématique du BRM-REF dans BioWin 2.2

La simulation d'un procédé biologique sous BioWin 2.2 repose sur une interface graphique dans laquelle chaque opération unitaire est représentée par une icône. Ces icônes peuvent être interconnectées au moyen de connecteurs fléchés afin de représenter le diagramme du procédé à simuler. Une fois le diagramme configuré, chaque opération unitaire est dimensionnée en fixant ses caractéristiques géométriques. Par la suite, le bilan de matière hydraulique est vérifié. Lorsque ces opérations ont été convenablement réalisées, la simulation peut enfin démarrer par le choix du modèle biologique envisagé ainsi que l'indication de certaines variables comme la température, le pH, l'oxygène dissous, le débit d'air injecté, la rétention gazeuse, etc. Dans ce travail, les valeurs de ces variables sont celles qui ont été contrôlées dans les conditions réelles du fonctionnement du pilote.

Par ailleurs, les résultats antérieurs de l'étude du mélange couplée aux essais d'aération ont montré que le bioréacteur est assimilable à une seule cuve aérée parfaitement mélangée. L'installation étudiée dans ce travail peut alors être représentée de manière relativement simple sous BioWin 2.2, comme le montre le schéma de la figure VI.21. Bien que, dans la réalité, la membrane soit immergée dans le bioréacteur, le diagramme représenté sous BioWin 2.2 comporte un module membranaire externe placé dans une boucle de recirculation. Cette disposition n'affecte pas la qualité de la simulation du fonctionnement biologique du procédé pour autant qu'une consigne de rétention complète de la biomasse soit imposée sur la membrane. Dans ce travail, cette consigne a été fixée à 100%, ce qui signifie que la totalité de la biomasse est maintenue dans le procédé, et que le perméat est exempt de microorganismes.

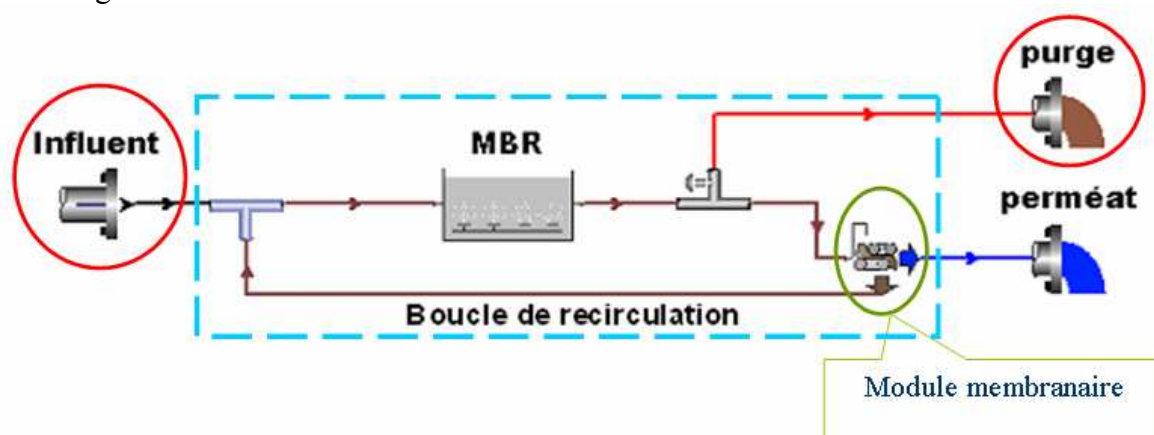


Figure VI.21 : Configuration géométrique du BRM-REF dans BioWin 2.2

Afin de réaliser une simulation du procédé, d'autres dispositions et/ou conditions ont été également adoptées au niveau des différentes entités représentées sur le schéma de la figure VI.21. Ces dispositions sont brièvement décrites dans les paragraphes suivants :

À l'entrée de l'installation, la charge ammoniacale a été supposée constante. Le débit volumique d'alimentation a été fixé égal au débit net de filtration adopté pendant le suivi du réacteur ($Q_{\text{fnet}} \approx 0.15 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). En ce qui concerne la nature des sels dissous dans la solution entrante, nous avons utilisé un tableau à 10 variables proposé par défaut dans le logiciel BioWin 2.2. Les différents éléments repris dans ce tableau ainsi que leur valeurs respectives sont résumés dans le tableau VI.9. La solution d'alimentation étant composée d'un substrat

exclusivement minéral (azote ammoniacal), une valeur nulle a été attribuée à la demande chimique en oxygène (DCO).

Tableau VI.9 : Matrice de composition de l'influent constant et concentrations des sels utilisés lors des essais de simulation biologique avec BioWin 2.2

Eléments	Valeurs	Unités
Débit	0.15	m ³ .j ⁻¹
DCO total	0	mg.l ⁻¹
NTK (-N)	200	mg.l ⁻¹
Phosphore total (-P)	2	mg.l ⁻¹
N-NO ₃	0	mg.l ⁻¹
Matières solubles inorganiques (TSS)	77	mg.l ⁻¹
Ca	1	mg.l ⁻¹
Mg	1	mg.l ⁻¹
pH	8.2	
Alcalinité	≈ 0.065	mmol.l ⁻¹

Au niveau du bioréacteur (MBR), les différentes conditions géométriques imposées sont celles du volume (60 l), de la profondeur d'aération (1.5 m), de la section totale d'écoulement (≈ 0.04 m²), de la couverture de distribution du gaz (DD% = 25%), du nombre équivalent de diffuseurs (N_D = 10) et de l'aire unitaire des diffuseurs de gaz (A_D = 10⁻³ m²).

Les conditions initiales du milieu biologique dans le réacteur ont été imposées à une série de 7 variables issues d'une matrice de 45 données proposées par BioWin 2.2. Ces variables ont été choisies car elles sont vraisemblables aux conditions expérimentales. Le tableau VI.10 résume les valeurs initiales utilisées. Celles-ci reflètent les conditions adoptées sur le procédé.

Tableau VI.10 : Matrice de la composition initiale du milieu biologique

Paramètres	Valeurs	Unités
Autotrophes	10	mg.l ⁻¹
Matières solubles totales inorganiques (TSS)	77	mg.l ⁻¹
Azote ammoniacal (N-NH ₃)	200	mgN.l ⁻¹
Mg	1	mg.l ⁻¹
Ca	1	mg.l ⁻¹
CO ₂ total	0.064	mmol.l ⁻¹
Oxygène dissous (OD)	2	mgO ₂ .l ⁻¹

En ce qui concerne le module membranaire visible sur le schéma précédent (figure VI.21), une consigne a été également imposée sur le flux de filtration. En effet, le débit de rétrolavage a été représenté par la recirculation d'une partie du liquide ayant traversé la membrane. Un ratio de 1/2 a été respecté entre ce débit recirculé et le perméat non recirculé qui constitue le débit net de filtration. Ce rapport correspond à la consigne que nous avons adoptée sur le réacteur.

Par ailleurs, on peut aussi observer sur la figure VI.21 qu'un système de purge a été aménagé à la sortie du réacteur. Dans le modèle BioWin 2.2, il est possible de contrôler le débit correspondant à cette purge. Celle-ci peut se faire de deux manières différentes : soit, on fixe un débit de purge et le programme calcule l'âge des boues résultant, soit un âge des boues est imposé et le débit de purge est estimé.

Dans ce travail, aucune purge volontaire n'a été effectuée pendant toute la durée de fonctionnement de l'installation, à l'exception des prises journalières d'échantillons représentant chacune environ 100 ml. Il convient d'ajouter à cela les pertes inévitables de biomasse intervenant lors de chaque période de maintenance de la membrane ainsi que lors des différents accidents survenus (problèmes de contrôle de pH, problèmes de pompes, etc.). Le débit de purge effectif ne peut donc être fixé avec précision. Cependant, au cours des essais de simulation, nous adopterons une fourchette de valeurs de ce débit comprises entre $0.1 \cdot 10^{-3}$ et $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. La borne inférieure correspond approximativement à la quantité d'échantillon liquide prélevé quotidiennement. Des âges de boues correspondant à ces purges ainsi que la capacité du procédé à accumuler les nitrites seront par conséquent respectivement simulés.

5.3 Choix et description du modèle biologique adopté

Comme évoqué ci-dessus, pour modéliser les cinétiques de nitrification biologique, nous avons utilisé un modèle explicitant les deux étapes d'oxydation : la nitritation et la nitratisation. Ce modèle, dénommé «TwoPopNitrification» dans le logiciel BioWin 2.2, est relativement simple. Il décrit 4 scénarios liés respectivement à la croissance et au décès des espèces *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*, supposées être les principales souches cultivées dans le réacteur. Les équations descriptives de ces différents scénarios sont résumées dans le tableau VI.11.

Tableau VI.11 : Différents scénarios considérés et les équations descriptives utilisées pour la simulation du suivi biologique du bioréacteur

N° des scénarios	Scénarios	Équations descriptives
1	Croissance <i>Nitrosomonas</i>	$\mu_{\max \text{ NS}} \theta_{\mu \text{ NS}}^{(T-20)} \left(\frac{\text{N} - \text{NH}_3}{\text{K}_{\text{NS}} + \text{N} - \text{NH}_3} \right) \left(\frac{\text{O}_2}{\text{K}_{\text{O}_2 \text{ NS}} + \text{O}_2} \right) X_{\text{NS}}$
2	Décès <i>Nitrosomonas</i>	$b_{\text{NS}} \theta_{b \text{ NS}}^{(T-20)} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{K}_{\text{O}_2 \text{ NS}} + \text{O}_2} \right) X_{\text{NS}}$
3	Croissance <i>Nitrobacter</i>	$\mu_{\max \text{ NB}} \theta_{\mu \text{ NB}}^{(T-20)} \left(\frac{\text{N} - \text{NO}_2}{\text{K}_{\text{NB}} + \text{N} - \text{NO}_2} \right) \left(\frac{\text{O}_2}{\text{K}_{\text{O}_2 \text{ NB}} + \text{O}_2} \right) \left(\frac{(1 - \text{N} - \text{NH}_3)}{\text{K}_{\text{INB}} + \text{N} - \text{NH}_3} \right) X_{\text{NB}}$
4	Décès <i>Nitrobacter</i>	$b_{\text{NB}} \theta_{b \text{ NB}}^{(T-20)} \left(\frac{\text{O}_2}{\text{K}_{\text{O}_2 \text{ NB}} + \text{O}_2} \right) X_{\text{NB}}$

$\mu_{\max \text{ NS}}, \mu_{\max \text{ NB}}$, les taux de croissance maximales des bactéries nitritantes (*Nitrosomonas*) et nitratantes (*Nitrobacter*), (j^{-1})

$b_{\text{NS}}, b_{\text{NB}}$, les taux de décès de *Nitrosomonas* et de *Nitrobacter*, (j^{-1})

$\theta_{\mu \text{ NS}}, \theta_{\mu \text{ NB}}$, les facteurs de correction de température sur les taux de croissance des espèces *Nitrosomonas* et de *Nitrobacter*

$\theta_{b \text{ NS}}, \theta_{b \text{ NB}}$, les facteurs de correction de température sur les taux de décès de *Nitrosomonas* et de *Nitrobacter*

$\text{K}_{\text{O}_2 \text{ NS}}, \text{K}_{\text{O}_2 \text{ NB}}$, les constantes d'affinités des espèces *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* pour l'oxygène ($\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$)

K_{NB} , constante d'affinité des espèces *Nitrobacter* pour les nitrites N-NO₂ ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)

K_{NS} , constante d'affinité des espèces *Nitrosomonas* pour l'ammoniac N-NH₃ ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)

K_{INB} , constante d'inhibition des souches nitratantes (*Nitrobacter*) par l'ammoniac libre NH₃ ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)

Les équations résumées dans le tableau VI.11 ont été quelque peu simplifiées par rapport à la version originale du modèle «TwoPopNitrification» présentée dans la rubrique **annexe VI.5.1.3**. Ces simplifications reposent sur plusieurs hypothèses liées respectivement aux taux de croissance et de décès des souches nitritantes (*Nitrosomonas*) et nitratantes (*Nitrobacter*) :

- Les processus décrits sont supposés aérobies car le réacteur est globalement aéré, ce qui exclut la prise en compte des phénomènes anoxiques ;
- L'inhibition de la croissance des espèces nitritantes et nitratantes par le pH a été également écartée car cette variable a été régulièrement contrôlée (pH ≈ 8.2) ;
- L'application de l'équation simplifiée (Eq.VI.22) à cette valeur contrôlée du pH a permis de remarquer que la concentration en dioxyde de carbone dissous ($\text{CO}_{2\text{aqueux}} \approx 0.089 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) est négligeable vis-à-vis des bicarbonates ($\text{HCO}_3^- \approx 6.31 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) dans le milieu. Les résultats numériques fournis par l'équation (Eq.VI.23) révèlent que la concentration en $\text{CO}_{2\text{total}}$ ($\approx 0.064 \text{ mmol.l}^{-1}$) est supérieure à la concentration limitante ($\text{CO}_{2\text{limite}} \approx 0.01 \text{ mmol.l}^{-1}$). Par conséquent, la dépendance de la croissance des microorganismes vis-à-vis du CO_2 n'a pas été considérée ;

$$\text{pH} = \text{pK}_A (\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{HCO}_3^-) + \log \left(\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CO}_{2\text{aq}}} \right) \quad (\text{VI.22})$$

où $\text{pK}_A (\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{HCO}_3^-) = 6.35$ à 25°C

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2\text{aq}}] + \underbrace{[\text{CO}_3^{2-}]}_{=0} \quad (\text{VI.23})$$

- Enfin, la concentration limitante du phosphore ($\text{PO}_4 \text{ limite} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mgP.l}^{-1}$) étant de loin inférieure à la quantité dissoute dans le milieu nutritif ($\text{PO}_4 \approx 2 \text{ mgP.l}^{-1}$), nous avons négligé son influence dans les équations.

Les vitesses (r_i) de consommation ou de production des composés (i) impliqués dans les processus présentés au le tableau VI.11, sont décrites par les équations suivantes (Eq.VI.24) :

$$r_i = \frac{dS_i}{dt} \left(\text{ou} \frac{dX_i}{dt} \right) = \sum_j r_{ij} \quad (\text{VI.24})$$

r_i désigne la vitesse de consommation ou de production du composé (i); S_i , le composé soluble (i); X_i , le composé insoluble (i) désignant notamment la biomasse; j, l'un des mécanismes présentés dans le tableau VI.11.

Les coefficients stoechiométriques correspondant à chaque espèce soluble ou insoluble (i), sont présentés au tableau VI.12.

Tableau VI.12 : Coefficients stoechiométriques liés à la vitesse de consommation ou de production des espèces (i), selon les mécanismes (j)

Mécanismes (j)	Espèces (i)					
	Nitritants (X_{NS})	Nitratants (X_{NB})	N-NH ₃	N-NO ₂	N-NO ₃	O ₂
Croissance aérobie (X_{NS})	1	0	$-f_n NS - \frac{1}{Y_{NS}}$	$\frac{1}{Y_{NS}}$	0	$\left(1 - \frac{3.43}{Y_{NS}}\right)$
Décès (X_{NS})	-1	0	0	0	0	0
Croissance aérobie (X_{NB})	0	1	0	$-f_n NB - \frac{1}{Y_{NB}}$	$\frac{1}{Y_{NB}}$	$\left(1 - \frac{1.14}{Y_{NB}}\right)$
Décès (X_{NB})	0	-1	0	0	0	0

Y_{NS} et Y_{NB} désignent respectivement les rendements de conversion de *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* (mg bactéries formées/mg N consommé);

$f_n NS$ et $f_n NB$ sont les fractions d'azote contenues dans les biomasses *Nitrosomonas* et *Nitrobacter*

X_{NS} et X_{NB} sont respectivement les concentrations de microorganismes de l'espèce *Nitrosomonas* et de *Nitrobacter* (mg.l⁻¹).

5.4 Estimation des paramètres et simulation du bioréacteur

La simulation du comportement biologique du bioréacteur implique la connaissance des coefficients stoechiométriques et des constantes cinétiques présentés dans les tableaux VI.11 et 12. Le récapitulatif des valeurs adoptées est présenté par le tableau VI.13. Un certain nombre de ces valeurs ont été prises par défaut dans le logiciel BioWin 2.2. D'autres ont été estimées en ajustant le modèle théorique sur les données expérimentales de nitrification. Dans ces cas, les valeurs retenues sont comparées à des fourchettes de données numériques citées dans d'autres travaux. Le nombre et la nature des paramètres à estimer ont été choisis de manière quelque peu arbitraire et intuitive. L'objectif a été d'en limiter le nombre autant que faire ce peut afin de réduire l'incertitude liée à leur estimation.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la simulation de la dynamique de l'oxydation de l'ammoniaque. L'étude a porté sur des échantillons de boues prélevés sur le réacteur (essais ex situ en discontinu) d'une part, et d'autre part, sur le milieu biologique (essais in situ en continu). Les conditions opératoires qui décrivent ces deux cas de simulations sont quelque peu différentes, notamment en ce qui concerne la concentration en oxygène dissous. En effet, alors que les mesures ex situ ont été réalisées en condition d'aération élevée, proche de la saturation ($\approx 6 - 7 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$), la simulation in situ concerne le suivi du procédé à basse aération ($\approx 2 \text{ mgO}_2.\text{l}^{-1}$). La simulation de la nitrification dans ces deux cas répond à l'objectif de modéliser le comportement biologique du réacteur dans diverses conditions.

Parmi les essais simulés, deux exemples sont présentés par les figures VI.22 et 23. Ils correspondent respectivement à des essais de nitrification ex-situ réalisés aux 347^{ème} et 408^{ème} jours (figures VI.22 et 23).

Tableau VI.13 : Valeurs des paramètres stoechiométriques et constantes cinétiques utilisés pour la simulation par Biowin 2.2

Paramètres	Unités	Valeurs	Références et sources
Paramètres stoechiométriques			
Y_{NS}	mg X_{NS} formé/mg N oxydé	0.6 (estimée)	0.05 – 0.3 Brenner (2000)
Y_{NB}	mg X_{NB} formé/mg N oxydé	0.7 (estimée)	0.05 – 0.3 Brenner (2000)
$f_n NS$	mg N/mg de biomasse	0.068	Biowin2.2
$f_n NB$	mg N/mg de biomasse	0.068	Biowin2.2
Paramètres cinétiques			
$\mu_{max NS}$	j^{-1}	0.22 (estimée)	0.2 – 2 Brenner (2000)
$\mu_{max NB}$	j^{-1}	0.16 (estimée)	0.2 – 2 Brenner (2000)
$\theta_{\mu NS}$	(-)	1.072	Biowin2.2
$\theta_{\mu NB}$	(-)	1.072	Biowin2.2
θ_{bNS}	(-)	1.029	Biowin2.2
θ_{bNB}	(-)	1.029	Biowin2.2
b_{NS}	j^{-1}	0.05 (estimée)	0.01 – 0.2 Brenner (2000)
b_{NB}	j^{-1}	0.1 (estimée)	0.01 – 0.2 Brenner (2000)
K_{NS}	mgN.l ⁻¹	2.8 (estimée)	0.06 – 5.6 Copp and Murphy, (1995)
K_{NB}	mgN.l ⁻¹	2.0 (estimée)	0.06 – 5.6 Copp and Murphy, (1995)
K_{INB}	mgN.l ⁻¹	100	Biowin2.2
K_{O_2NS}	mgO ₂ .l ⁻¹	0.8 (estimée)	0.1 – 2 Brenner (2000)
K_{O_2NB}	mgO ₂ .l ⁻¹	3 (estimée)	0.1 – 1.5 Brenner (2000)

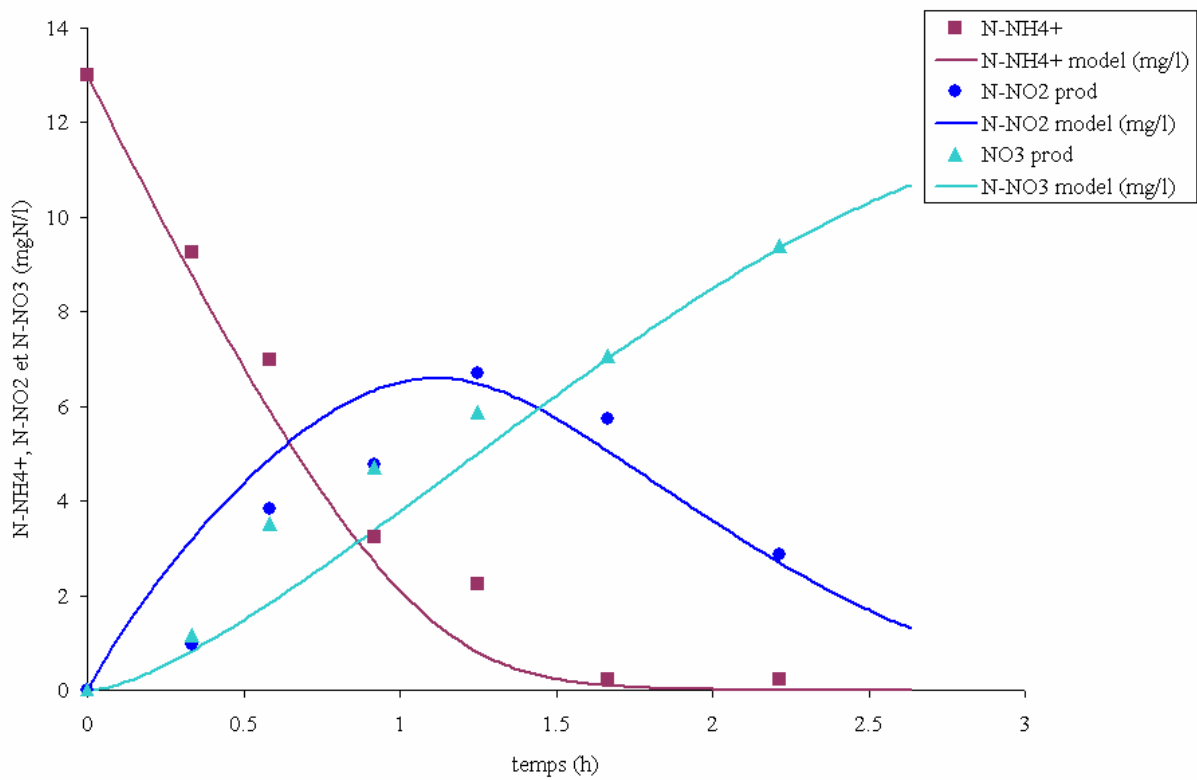


Figure VI.22 : Simulation d'un suivi de nitrification sur un échantillon de boues biologiques prélevé au 347^{ème} jour du réacteur (essai ex-situ ; $OD \approx 6 - 7 \text{ mg.l}^{-1} O_2$, $T^\circ = 30^\circ C$, $pH = 8.2$)

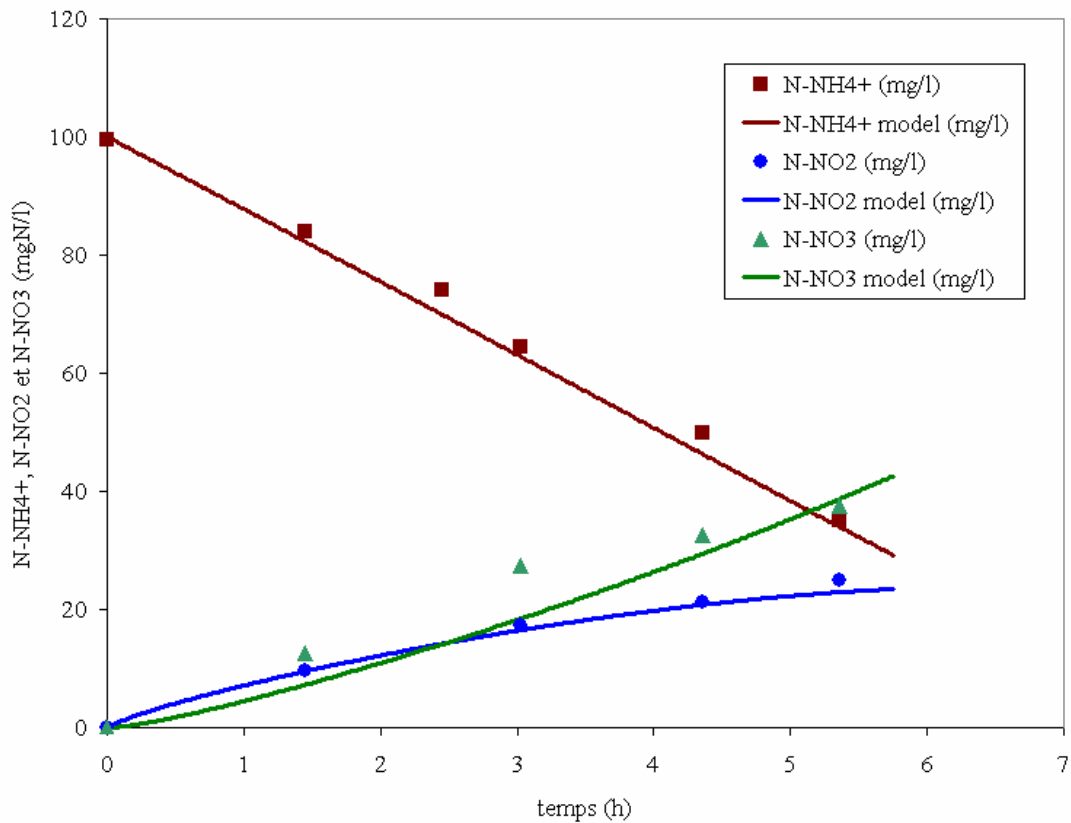


Figure VI.23 : Simulation d'un essai de nitrification sur un échantillon de boue biologique prélevé au 408^{ème} jour du réacteur (essai ex-situ ; $OD \approx 6 - 7 \text{ mg.l}^{-1} O_2$, $T^\circ = 30^\circ C$, $pH = 8.2$)

La durée de ces essais dépend d'une part de la concentration initiale en azote ammoniacal, et d'autre part, de l'importance de l'activité biologique des espèces impliquées dans le processus. Les résultats présentés par ces différents graphiques montrent l'apparition des composés nitrites et nitrates, ce qui explique l'existence d'espèces actives nitritantes et nitratantes dans le milieu.

Sur la figure VI.22, on observe que la concentration en nitrite passe par un maximum aux environs de 1.5 h alors que la concentration en nitrate augmente continûment. Le maximum en nitrite coïncide avec la disparition de l'ammonium dans le milieu. Ceci signifie que pour avoir, en continu, une production importante de nitrite dans le réacteur, il faut appliquer une charge ammoniacale suffisante et une concentration minimale de 2 à 3 mg.l⁻¹ en ammonium disponible. Comme la forme ionisée (NH₄⁺) est en équilibre constant avec la forme libre (NH₃) (vis-à-vis des relativement lentes cinétiques biologiques modélisées), l'épuisement de l'ammonium est synonyme de la raréfaction du NH₃. Or, comme le proposent Van Hulle et al. (2004), le substrat principal des bactéries nitritantes étant la forme libre NH₃ et non la forme ionisée, la diminution du NH₃ dans le milieu justifie l'inclinaison de la courbe de production des nitrites illustrée à la figure VI.22.

Cette figure montre également que pour des concentrations en ammonium supérieures à la valeur minimale de 2 à 3 mg.l⁻¹N-NH₄⁺, la disparition du substrat est pratiquement linéaire, ce qui caractérise une cinétique d'ordre zéro. Lorsque cette concentration diminue continûment et atteint des valeurs en dessous du seuil minimal, une incurvation de la courbe s'observe. Ceci indique que le substrat devient limitant pour les souches nitritantes, et confirme la validité de l'estimation de la constante d'affinité ($K_{NS} \approx 2.8 \text{ mg.l}^{-1}\text{N}$) reportée dans le tableau VI.13 précédent.

Par ailleurs, en observant les courbes de la figure VI.22, on s'aperçoit qu'à la fin de l'essai, les nitrites sont quasiment absents du milieu qui est désormais composé majoritairement de nitrates. On peut ainsi dire que les conditions opératoires adoptées sont favorables à la nitrification complète.

Cependant, dans les premiers instants de l'essai, on peut observer une répartition plus ou moins équilibrée entre les deux composés nitrites et nitrates. Malgré cet équilibre apparent des composés, un déséquilibre de la population des espèces nitritantes et nitratantes peut subsister et s'expliquer par une différence des valeurs des constantes cinétiques caractéristiques des deux espèces. Les résultats de l'ajustement du modèle théorique aux résultats expérimentaux indiquent que la concentration des souches nitritantes est d'environ 0.7 g.l⁻¹ contre 0.85 g.l⁻¹ pour les nitratants, soit une concentration totale de nitrifiants estimée à environ 1.55 g.l⁻¹. Cette valeur est comparable à la mesure expérimentale de la concentration totale de la matière sèche ($MS \approx 1.8 \text{ g.l}^{-1}$) déterminée sur l'échantillon de boue liquide qui a servi à l'essai.

La figure VI.23 montre un essai de nitrification sur un échantillon de boue prélevé au 408^{ème} jour de fonctionnement du réacteur (essai ex-situ). Cette figure montre également une répartition majoritaire des nitrates vis-à-vis des nitrites produits dans le milieu. La pente de la courbe de production des nitrites semble évoluer moins vite que celle des nitrates. Dans ces conditions, l'accumulation des nitrites n'est pas optimale car ceux-ci sont oxydés en nitrates après leur formation. En fin d'expérience, les résultats présentés correspondent à une proportion d'environ 1/3 N-NO₂ pour 2/3 N-NO₃. Ces proportions peuvent se justifier par l'adoption de conditions expérimentales favorables aux souches nitratantes pour la réalisation de l'oxydation complète de l'ammoniaque.

Comme on peut l'observer, les résultats de simulation sont en accord avec les données expérimentales. Les valeurs utilisées pour les paramètres ainsi que les coefficients stoechiométriques sont celles qui sont résumées dans le tableau VI.13. Le comportement des

courbes simulées et les données expérimentales montre que l'ajustement est satisfaisant et par conséquent, confirme la validité des constantes adoptées.

Afin de vérifier la capacité du modèle utilisé à rendre compte de l'évolution des performances biologiques globales du procédé, nous avons tenté de réaliser une simulation théorique sur une durée égale à celle du suivi expérimental de l'installation : ≈ 600 jours. Les conditions d'alimentation supposées constantes, sont celles de l'installation expérimentale. Elles sont rappelées au tableau VI.14. La charge ammoniacale journalière (CA_j) appliquée est de $0.5 \text{ kgN-NH}_4^+ \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. Ces conditions sont favorables au développement des souches nitritantes et par conséquent, optimales à l'accumulation des nitrites dans le milieu.

On peut noter que cette simulation ne pourra rendre compte que de manière très qualitative du fonctionnement réel de l'installation qui a subi de nombreuses modifications de conditions opératoires au cours de cette période.

La répartition des concentrations initiales en espèces nitritantes (X_{NS}) et nitratantes (X_{NB}) a été effectuée de manière intuitive. Elles sont faibles et respectivement égales à $X_{NS(t=0)} \approx 10 \text{ mg.l}^{-1}$ et $X_{NB(t=0)} \approx 1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Tableau VI.14 : Conditions opératoires de simulation de la nitrification en continue (600 j)

Paramètres opératoires	pH	O ₂ (mg.l ⁻¹)	T (°C)	HRT (h)
Valeurs adoptées	8.2	2	30	6.4

La simulation a été réalisée dans un premier temps en adoptant les valeurs des variables opératoires consignées au tableau VI.14 et un débit de purge de $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, comparable à la prise journalière d'échantillon liquide pour les mesures expérimentales. Les figures VI.24 et 25 présentent les principaux résultats de cette simulation. L'âge des boues correspondant est de 200 jours.

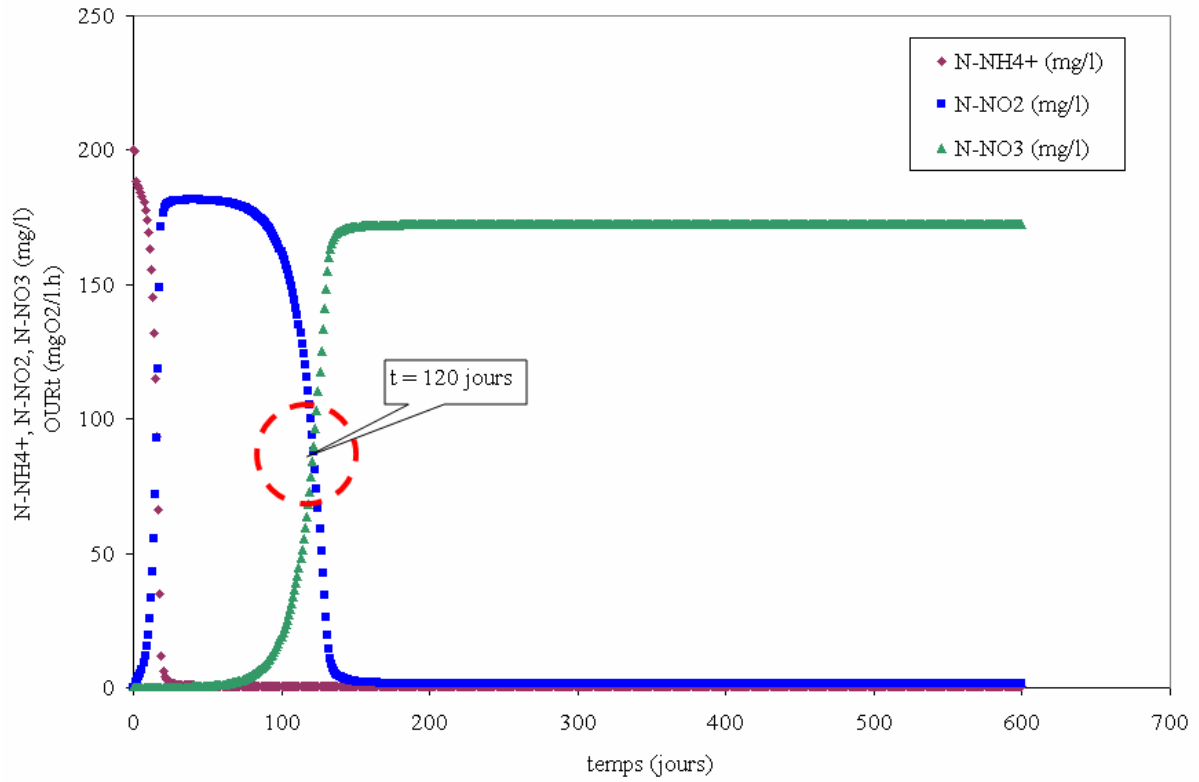


Figure VI.24 : Simulation de l'évolution des performances biologiques du réacteur sur 600 jours de fonctionnement continu (débit de purge = $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 200 jours)

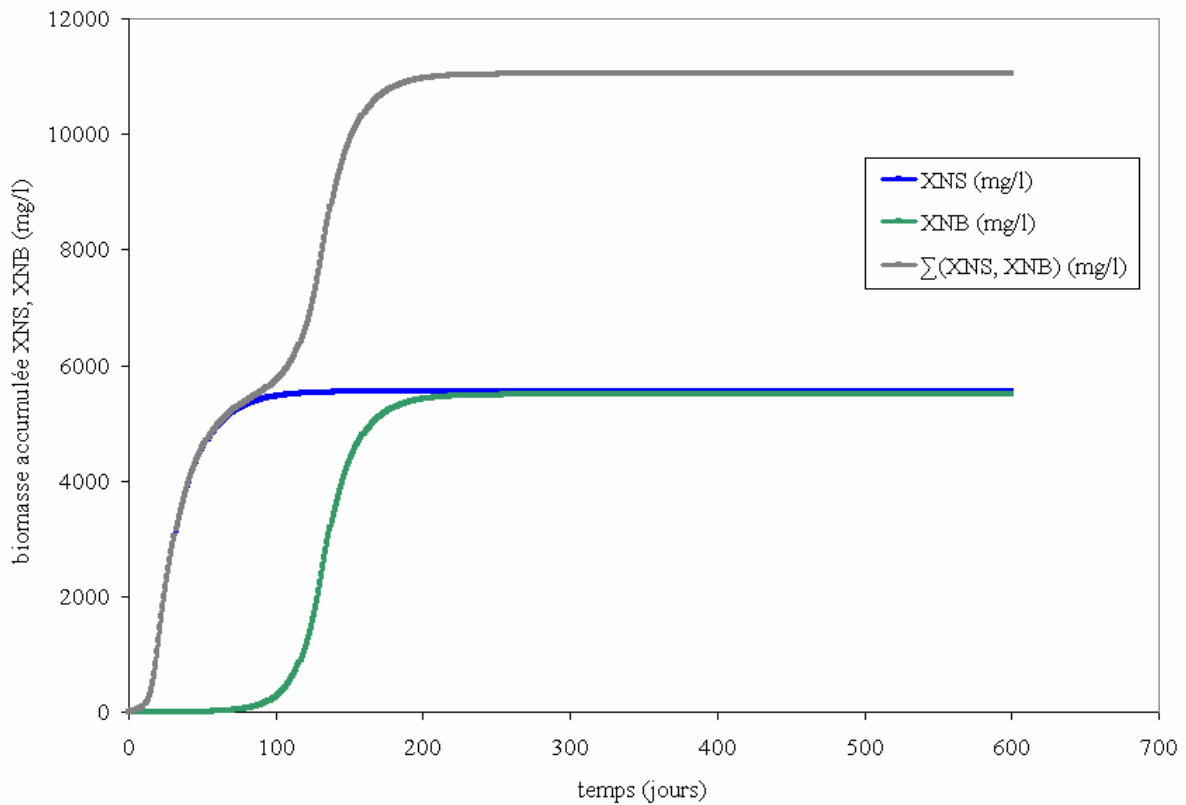


Figure VI.25 : Bilan de matière solide accumulée dans le bioréacteur au bout de 600 jours de fonctionnement continu (débit de purge = $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 200 jours)

La figure VI.24 montre que le procédé présente des capacités à accumuler des nitrites sur une période d'environ 120 jours, tout en assurant une conversion quasi totale de l'ammonium. Durant cette période, l'activité des nitrifiants est fortement inhibée, contrairement aux nitrifiants. La figure VI.25 confirme que durant cette période, la biomasse dans le réacteur est essentiellement composée d'espèces nitrifiantes. La formation des nitrates est par conséquent négligeable vis-à-vis des nitrites. Ces résultats quoique qualitatifs concordent avec les observations expérimentales des figures VI.14 et 15 qui montrent la prédominance des nitrites sur les nitrates selon des conditions opératoires similaires au modèle théorique.

Sur la figure VI.24, on observe vers la fin de la période des 120 premiers jours une apparition progressive des nitrates, concomitante avec la croissance des souches nitrifiantes. Le développement de cette souche entraîne une conversion progressive des nitrites en nitrates. En comparant les courbes représentatives des populations respectives des deux espèces en présence, la figure VI.25 montre que la répartition des microorganismes est plus ou moins équilibrée entre les souches nitrifiantes et les souches nitrifiantes. Malgré cet équilibre quantitatif des espèces, les résultats démontrent que les conditions opératoires ne permettent plus une pression sélective suffisante pour accumuler les nitrites. Ces phénomènes ont été également observés par Pambrun et al. (2005), lors de la mise en œuvre et la modélisation de la nitrification sur un réacteur séquencé destiné au traitement d'effluents hautement concentrés en ammoniacque.

Cette insuffisance de la pression sélective exercée sur les souches nitrifiantes est en accord avec les résultats présentés par les figures VI.22 et 23. En effet pour ces deux essais réalisés sur des échantillons de boues prélevés aux 347^{ème} et 408^{ème} jours, le rapport des concentrations initiales en nitrites et nitrates sont respectivement égales à 1/26 et 1/10. Ces données montrent qu'au-delà d'une période de fonctionnement relativement longue du procédé, la composition du milieu biologique devient abondante en nitrates.

Afin de mieux cerner cette période de basculement des nitrites en nitrates et de faire coller aux observations expérimentales, différents débits de purge ont été testés dans la fourchette de valeurs comprises entre $0.1 \cdot 10^{-3}$ et $3. \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Les valeurs retenues sont celles utilisées à la figure VI.24 en plus de trois autres fournies au tableau VI.15. Les âges des boues et les temps de basculement des nitrites correspondants sont également présentés dans ce tableau. On y observe que l'âge des boues diminue de 200 à 7 jours.

Tableau VI.15 : Conditions opératoires de simulation de la nitrification en continue (600 j)

Débits de purge ($\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$)	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
Âge des boues (j)	200	40	13	7
Temps de basculement (j)	120	137	186	405

Les évolutions des concentrations en ammonium, nitrites et nitrates sont représentées aux figures VI.26, 27 et 28. On observe clairement qu'un débit de purge élevé favorise un retard de basculement des nitrites en nitrates. Ceci constitue une information essentielle de stratégie d'accumulation des nitrites dans le procédé.

Les résultats expérimentaux illustrés aux figures VI.14 et 15 montrent qu'une accumulation des nitrites est maintenue jusqu'aux alentours de 170 jours. Cependant, une présence majoritaire de nitrates est observée dans le milieu aux 347^{ème} et 408^{ème} jours de fonctionnement du procédé (cf. figures VI.22 et 23). Le temps de basculement devrait donc se situer entre le 170^{ème} et le 347^{ème} jour de fonctionnement. Il y correspond des débits de purge effectifs situés entre $1.5 \cdot 10^{-3}$ et $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Ces valeurs sont évidemment très

approximatives mais plausibles. Outre les volumes d'échantillons soutirés quotidiennement (≈ 100 ml, soit $\approx 1.1 \pm 0.3$ g.l⁻¹ de biomasse), il existe d'autres pertes des microorganismes dues à la maintenance de la membrane et à des accidents.

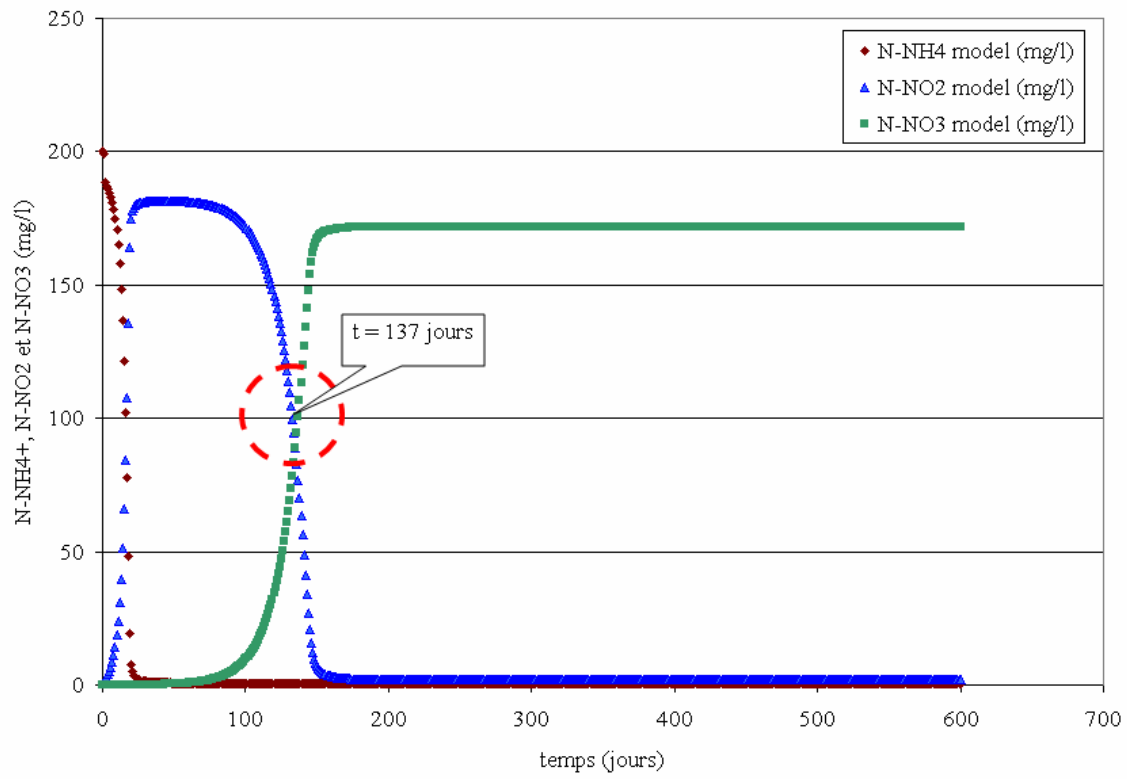


Figure VI.26 : Influence du débit de purge sur le temps de basculement des nitrites en nitrates sur une période de 600 jours de fonctionnement en continu du réacteur (débit de purge = $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 40 jours)

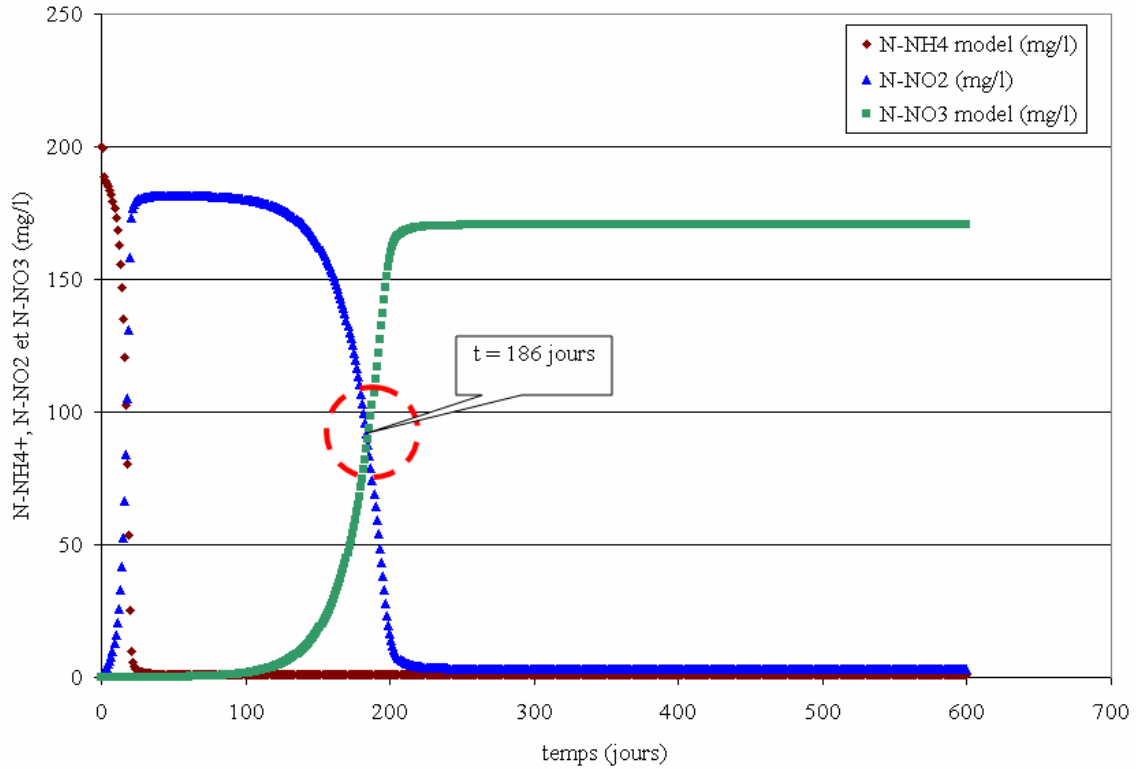


Figure VI.27 : Influence du débit de purge sur le temps de basculement des nitrites en nitrates sur une période de 600 jours de fonctionnement en continu du réacteur (débit de purge = $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 13 jours)

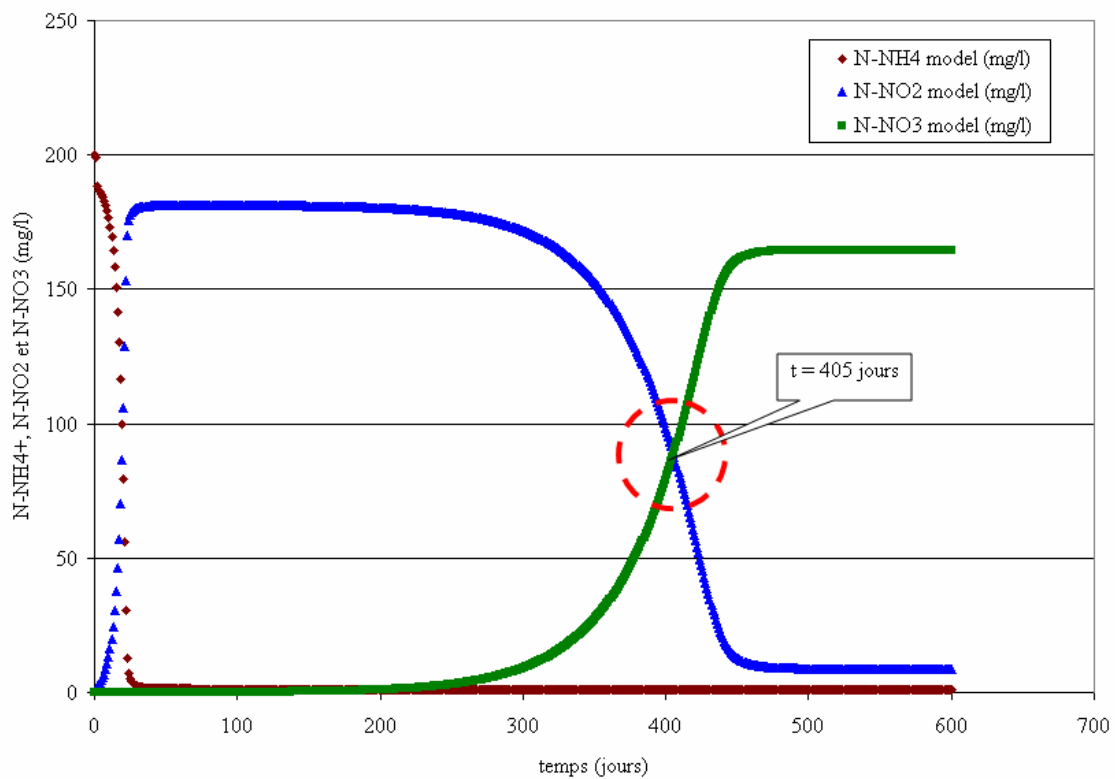


Figure VI.28 : Influence du débit de purge sur le temps de basculement des nitrites en nitrates sur une période de 600 jours de fonctionnement en continu du réacteur (débit de purge = $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 7 jours)

La figure VI.29 fournit quelques informations complémentaires sur les évolutions de la vitesse de consommation de l'oxygène (OUR) et des concentrations en microorganismes dans le cas d'un débit de purge égal à $\approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ et un âge des boues correspondant à 13 jours.

Lorsque les deux espèces nitrifiantes ont atteint leur plateau respectif de croissance, la valeur de OUR est estimée à environ $62 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (ou $0.017 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette valeur qui est restée constante au-delà de 250 jours (temps de basculement des nitrites en nitrates), est comparable aux résultats expérimentaux résumés dans le tableau VI.2.

De même, lorsque les deux espèces nitrifiantes ont atteint leur plateau respectif de croissance, la concentration totale de la flore exprimée en matière sèche vaut environ $8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Cette valeur est en assez bon accord avec l'estimation expérimentale déduite de la mesure de la masse de biomasse fixée sur les fibres de la membrane : $10.9 \pm 3.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Cet accord n'est évidemment que très qualitatif en raison de l'incertitude de l'évaluation expérimentale de cette concentration.

En calculant le rapport cinétique $\mu_{\text{max}}/Y_{\text{max}}$ pour chacune des espèces nitrifiantes et nitrifiantes à partir des estimations résumées dans le tableau VI.13, on obtient des valeurs respectivement égales à 0.4 j^{-1} et 0.2 j^{-1} . Ces résultats ne sont pas significativement différents de la valeur ($\approx 0.14 \text{ j}^{-1}$) déduite des estimations fournies par la figure VI.20 en considérant les données expérimentales initiales du procédé ($\text{MS} \approx 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Cette approximation des rapports confirme la validité des estimations des constantes cinétiques μ_{max} et Y_{max} .

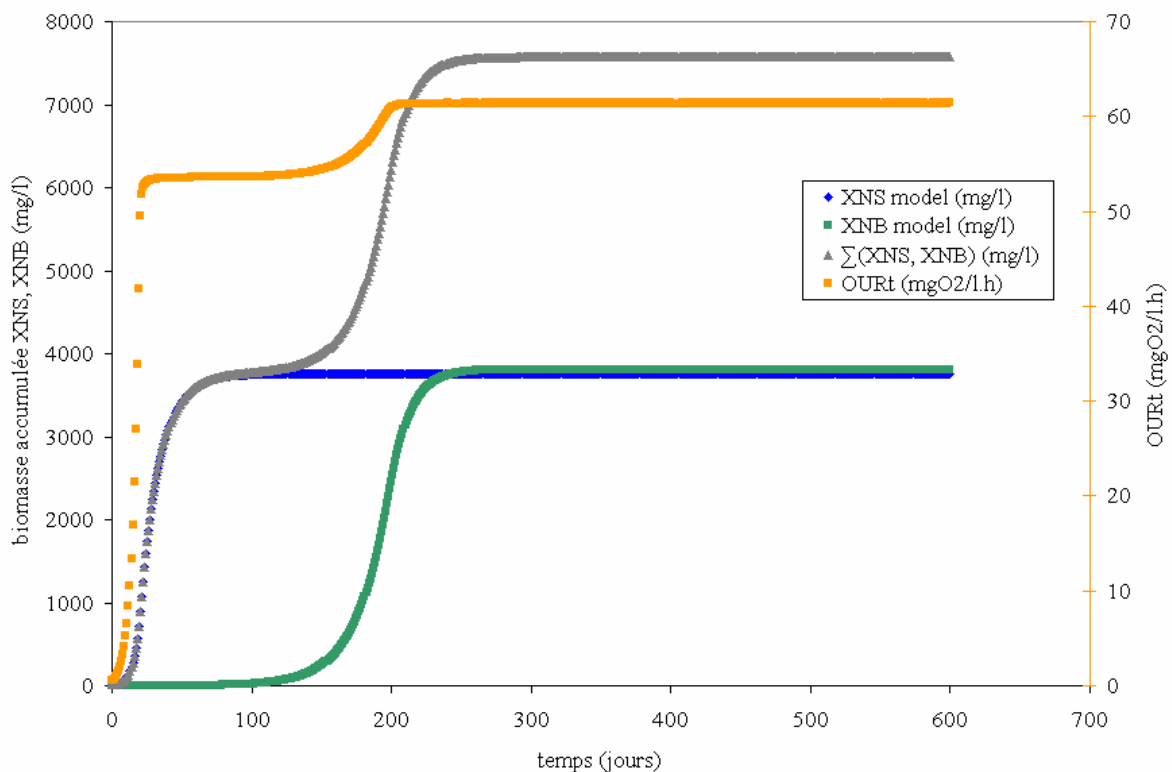


Figure VI.29 : Estimations du bilan de matière solide accumulée et de l'évolution de la vitesse de consommation de l'oxygène (OURt), au bout de 600 jours de fonctionnement continu du réacteur (débit de purge = $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$; âge des boues = 13 jours)

6 Conclusions

Dans ce chapitre, les résultats présentés ont porté d'une part, sur l'étude des caractéristiques physiques du réacteur et, d'autre part, sur son suivi biologique et sa modélisation.

En ce qui concerne les caractéristiques physiques, le transfert de matière, la rétention de gaz, la rhéologie du milieu et la taille des agrégats biologiques ont été étudiés. Les évaluations du transfert de matière et de la rétention gazeuse en milieu biologique ont été comparées aux valeurs déterminées en milieu biphasique air-eau (eau claire). Ces comparaisons révèlent que les valeurs de ces deux paramètres observées en milieu biologique sont supérieures à celles obtenues en eau claire. Pour le cas particulier du coefficient de transfert de matière, cet accroissement se caractérise par un facteur alpha supérieur à l'unité. Une telle situation a déjà été évoquée dans la littérature et ne semble pas paradoxale. Elle s'explique par l'augmentation de la rétention de gaz observée en présence de la culture microbienne. Cette augmentation pourrait résulter de l'entraînement de bioparticules de petites tailles, issues d'un phénomène d'abrasion intense favorisée par la recirculation du liquide. Les mesures de granulométrie au laser effectuées à différentes dates de l'étude confirment que la taille moyenne des agrégats varie entre 50 – 60 μm .

Par ailleurs, le comportement rhéologique du milieu de culture a été étudié. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la viscosité du milieu biologique, mais assez peu importante et insuffisante pour modifier le comportement newtonien du milieu de culture.

Des baisses régulières de la capacité de filtration du procédé ont été observées. Elles sont dues au développement de la biomasse sous la forme de biofilm et au colmatage de la membrane qui en résulte. Un modèle de prédiction de ce colmatage a été proposé.

Au niveau de l'aspect biologique de l'étude, trois variables opératoires (température T, oxygène dissous OD, temps de séjour hydraulique HRT) ont été retenues pour explorer les conditions optimales du processus de la nitrification partielle par voie nitrite. En manipulant chacune de ces variables, les résultats observés montrent qu'il est possible de maintenir une inhibition sur les bactéries nitrifiantes et d'accumuler les nitrites. Ces conditions favorables correspondent à : $T \sim 30^\circ\text{C}$, $\text{OD} \sim 2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ et $\text{HRT} \sim 6 \text{ h}$. Cependant, lorsque ces conditions sont maintenues sur une très longue période (plusieurs centaines de jours), il survient une faiblesse de la pression sélective du milieu sur l'activité des espèces nitrifiantes. On assiste alors à un basculement des nitrites accumulés en nitrates. Dans cette étude, cette période se situe dans l'intervalle 170 – 347^{ème} jour du réacteur. Cet intervalle a été confirmé par des essais de simulations théoriques à l'aide du logiciel BioWin 2.2.

Dans l'ensemble, les résultats simulés sont en adéquation avec les données expérimentales. Ceci montre que les cinétiques biologiques choisies ainsi que les paramètres stoechiométriques estimés concordent globalement avec l'expérience.

Nomenclature et symboles

A_t	quantité totale d'ammoniaque (N-mg.l ⁻¹)
b	coefficient exponentiel de respiration des bactéries (s ⁻¹)
C^*	concentration de saturation en oxygène (mg O ₂ .l ⁻¹)
C_{eau}^*	concentration de saturation de l'eau claire en oxygène (mg.l ⁻¹ O ₂)
C_0	concentration en oxygène au démarrage de la ré-aération (mg.l ⁻¹ O ₂)
CA_j	charge ammoniacale journalière (kg N-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)
C_l	concentration de l'oxygène dissous dans le liquide (mg O ₂ .l ⁻¹)
C_{l0}	concentration initiale d'oxygène au sein du liquide (mg O ₂ .l ⁻¹)
C_m^*	concentration en oxygène mesurée au sein de la sonde (mg O ₂ .l ⁻¹)
C_r^*	concentrations de saturation du procédé en oxygène (mg.l ⁻¹ O ₂)
C_t^*	concentrations de saturation théorique en oxygène (mg.l ⁻¹ O ₂)
d_e	profondeur d'immersion des distributeurs de gaz (m)
FA	fraction d'ammoniac libre (mg.l ⁻¹ N-NH ₃)
HRT	temps de séjour hydraulique (h)
K	indice de consistance du fluide (Pa.s ⁿ)
k_b	constante d'équilibre de l'ammoniaque (-)
k_{La}	coefficient de transfert de matière gaz-liquide (s ⁻¹)
k_w	constante d'ionisation de l'eau (-)
L_p	perméabilité membranaire (m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹)
MS	matière sèche (mg.l ⁻¹)
n	indice de comportement (-)
OUR	Oxygen Uptake Rate (mg O ₂ .l ⁻¹ .h ⁻¹)
Q_b	débit de rétrolavage de la membrane (m ³ .h ⁻¹)
Q_f	débit net de filtration (m ³ .h ⁻¹)
Q_{fnet}	débit net de filtration (m ³ .h ⁻¹)
Q_g	débit du gaz (m ³ .h ⁻¹)
Q_l	débit de liquide recirculé (Nm ³ .h ⁻¹)
R_m^*	résistance membranaire restaurée (m ⁻¹)
R_m	résistance membranaire intrinsèque (m ⁻¹)
r_{NH}	vitesse de conversion de l'ammonium (mg N-NH ₄ ⁺ .l ⁻¹ .h ⁻¹)
r_{O_2}	vitesse de consommation de l'oxygène (mg O ₂ .l ⁻¹ .h ⁻¹)
$R_t(t)$	résistance totale de filtration au cours du temps (m ⁻¹)
$r_{x/S}$	vitesse de consommation du substrat (mg N.l ⁻¹ .h ⁻¹)
S_0	concentration initiale du substrat ammoniacal (mg.l ⁻¹ N-NH ₄ ⁺)
S_{NH}	concentration instantanée du substrat ammoniacal (mg.l ⁻¹ N-NH ₄ ⁺)
T	température (°C)
t	temps (s)
t_b	temps de rétrolavage de la membrane(h)
TCA	taux de conversion de l'ammonium (-)
t_f	temps de filtration (h)
U_g	vitesse superficielle du gaz (m.s ⁻¹)
U_l	vitesse superficielle du liquide (m.s ⁻¹)
VCA_j	vitesse de conversion journalière de l'ammonium (kg N-NH ₄ ⁺ .m ⁻³ .j ⁻¹)
V_r	volume du réacteur (m ³)
X	concentration en microorganismes (mg.l ⁻¹)

Symboles grecs

α	facteur alpha (-)
β	facteur bêta (-)
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement (s^{-1})
ε_g	rétention de gaz (-)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
μ_a	viscosité apparente (Pa.s)
ρ	constante paramétrique du modèle (-)
σ	constante paramétrique du modèle (j^{-p})
τ	contrainte de cisaillement (Pa)
τ_L	constante de réponse de la sonde (s)

Références bibliographiques

Abeling U., Seyfried C. F. (1992). Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonia wastewater-nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Technol.*, 26 (5-6), 1007-1015.

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, 835-852.

ASCE - American Society of Civil Engineers (1992). Measurement of Oxygen Transfer in Clean water – 2nd Edition, ASCE Standard No. ANSI/ASCE 2-91, ISBN 0-87262-885-X.

Bac W., Back S.C., Chung J.W., Lee Y.W. (2002). Nitrite accumulation in batch reactor under various operational conditions. *Biodegradation*, 12, 359 – 366.

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 (1), 58 – 64.

Bernardes R.S., Spanjers H., Klapwijk A. (1999). Modelling respiration rate and nitrate removal in a nitrifying-denitrifying SBR treating domestic wastewater. *Bioresour. Technol.*, 67, 177 – 189.

Bernardes R.S., Spanjers H., Klapwijk A. (1996). Modelling respiration rates in nitrifying SBR treating domestic wastewater. *Environ. Technol.*, 17, 337 – 348.

Bernet N., Sanchez O., Cesbron D., Steyer J.-P., Delgnès J.-P. (2005). Modeling and control of nitrite accumulation in a nitrifying biofilm reactor. *Biochem. Eng. J.*, 24, 173 – 183.

Bouhabila E.H., Aïm R.B., Buisson H. (2001). Fouling characterisation in membrane bioreactors. *Sep. Purif. Technol.*, 22/23, 123-132.

Boumansour B. E., Vassel J.-L. (1996). Facteurs d'accroissement du transfert d'oxygène en présence de biomasse. *Trib. Eau*, (5-6), 43 – 52.

Brenner A. (2000). Modelling of N and P transformations in an SBR treating municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, 42 (1-2), 55 – 63.

Christensen M.H., Harremoës P. (1978) Nitrification and denitrification in wastewater treatment. *Water Pollut. Microbiol.*, edited by Mitchell R., Wiley, New York, 2, 391 – 414.

Ciudad G., Rubilar O., Muñoz P., Ruiz G., Chamy R., Vergara C., Jeison D. (2005). Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of shortcut biological nitrogen removal process. *Process Biochem.*, 40, 1715 – 1719.

Copp J. B., Murphy K. L. (1995). Estimation of the active biomass in activated sludge. *Water Res.*, 29 (8), 1855 – 1862.

Deronzier G., Schérite S., Racault Y., Canler J.-P., Liénard A., Duchène P. (2001). Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités. Ministère de

l'agriculture et de la pêche, Document Technique FNDAE n°25, 2^{ème} éd., CEMAGREF, Paris, France, 69 – 70.

Dhaouadi H. (1997). Étude d'un réacteur à gazosiphon à recirculation externe. *Thèse de Doctorat*, INPL, Nancy, France.

Dombrowski T. (1991). Kinetik der Nitrifikation und Reaktionstechnik der Stickstoffeliminierung aus hochbelasteten Abwässern. Fortschr.-Ber. VDI reihe 15 Nr. 87. VDI-Verlag Düsseldorf.

García-Ochoa F., Castro E.G., Santos V.E. (2000). Oxygen transfer and uptake rates during xantha gum production. *Enzym. Microb. Technol.*, 27, 680 – 690.

Garrido J.M., van Benthum W.A.J., van Loosdrecht M.C.M and Hijnen J.J. (1997). Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, 53, 168 – 178.

Germain E., Stephenson T. (2005). Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactor : their interrelations explained by a review of aerobic biological processes. *Environ. Sci. Biotechnol.*, 4 (4), 223 – 233.

Ghyoot W., Vandaele S., Verstraete W. (1999). Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane-assisted bioreactor. *Water Res.*, 33 (1), 23-32.

Gieseke A., Bjerrum L., Wagner M., Amann R. (2003). Structure and activity of multiple nitrifying bacterial populations co-existing in a bifilm. *Environ. Microbiol.*, 5 (5), 355 – 369.

Gillot S., Héduit A. (2000). Effect of air flow rate on oxygen transfer in an oxidation ditch equipped with fine bubble diffusers and slow speed mixers. *Water Res.*, 34 (5), 1756 – 1762.

Gujer W., Henze M., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R. (1995). The activated sludge n°2: biological phosphorus removal. *Water Sci Technol.*, 31 (2), 1 – 11.

Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated sludge n°3. *Water Sci. Technol.*, 39 (1), 183 – 193.

Günder B. (2001). The membrane coupled-activated sludge process in municipal wastewater treatment. Technomic Publishing Company Inc., Lancaster.

Hebrard G., Destrac P., Roustan M., Huyard A. and Audic J. M. (2000). Determination of the water quality correction factor α using a tracer gas method. *Water Res.*, 34 (2), 684 – 689.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., Marais G.v.R., van Loosdrecht M.C.M. (1999). Activated sludge n°2, ASM2D. *Water Sci. Technol.*, 39 (1), 165 – 182.

Henze M., Harremoës P., Jansen J.L.C., Arvin E. (1996). Waste water treatment. *Biol. Chem. Process.*, 2nd Ed., Springer, 55-85.

- Jae-Koan S., Jung I.-H., Kim M.R., Kim B.J., Nam S.W., Kim S.K. (2001). Nitrification performance on nitrifiers immobilized in PVA (Polyvinyl alcohol) for a marine recirculating aquarium system. *Aquac. Eng.*, 24, 181 – 194.
- Jia-Ming C., Chou S.R., Shang C.S. (2001). Effects of impurities on oxygen transfer rates in diffused aeration systems. *Water Res.*, 35 (13), 3041 – 3048.
- Jianlong, W., Ning Y. (2004). Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions. *Process Biochem.*, 39 (10), 1223-1229.
- Jin B., Lant P. (2004). Flow regime, hydrodynamics, flocs size distribution and sludge properties in activated sludge bubble column, air-lift and aerated stirred reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 2379 – 2388.
- Kouakou E., Pirard R., Marchot P., Crine M. (2006a). Etude du colmatage dans un bioréacteur membranaire avec recirculation externe utilisé en nitrification partielle. *Recents Prog. Genie Procedes*, N°93, ISBN 2-910239-67-5, Édition SFGP, Paris, France.
- Kouakou E., Salmon T., Marchot P., Crine M. (2006b). Influence of operating parameters on nitrite accumulation in a nitrifying submerged MBR. *Proc. Int. Symp. Environ. Biotechnol.* Liepzig, Germany, 9th to 13th September.
- Krampe J., Krauth K. (2003). Oxygen transfer into activated sludge with high MLSS concentration. *Water Sci. Technol.*, 47, 297 – 303.
- Krebser V., Moyer H.A., Fiechter A. (1988). A comparison between performance of continuously stirred tank bioreactors in a TORUS bioreactor with respect to highly viscous culture broths. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 43, 107 – 116.
- Krumins V., Hummerick M., Levine L., Strayer R., Jennifer L. A., Bauer J. (2002). Effect of hydraulic retention time on inorganic nutrient recovery and biodegradable organics removal in a biofilm reactor treating plant biomass leachate. *Bioresour., Technol.*, 85, 243 – 248.
- Lazarova V., Julien M., Laurent D., Jacques M. (1997). A novel circulating bed reactor: hydrodynamics, mass transfer and nitrification capacity. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (21-22), 3919-3927.
- Madsen R.F., Kristensen S. (1981). Conditions for forming and preventing fouling in UF and RO plants with liquids of high viscosity. In : Daufin G., René F., Aimar P. (1998). Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. Technique et Documentation, Paris, France.
- Manem J., Sanderson R. (1996). Membrane bioreactors. In : Mallevalle J., Odendaal, P.E. and Wiesner, M.R. (ed), *Water Treat. Membrane Process.*, McGraw Hill, New York, 17.1 – 17.31.
- Masse A., Sperandio M., Cabassud C. (2005). Influence des conditions opératoires sur le colmatage et les caractéristiques des boues d'un bioréacteur à membranes. *Recents Prog. Genie Procedes*, N°92, Éd. SFGP, Paris, France.

Metclaf and Eddy (1972). *Wastewater Engineering : Water Resource Environmental Engineering*, McGraw-Hill series, New-York, 740.

Metclaf and Eddy (1991). *Wastewater Engineering : Treatment Disposal Reuse*, 3rd Ed., revised by Tchobanoglous G., Burton F. L., McGraw-Hill Inc., New-York, 285 – 287.

Monod J. (1942). *Recherches sur la croissance des cultures*. Paris : Hermann et Cie.

Mosquera-Corral A., González F., Campos J.L., Méndez R. (2005). Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. *Process Biochem.*, 40, 3109 – 3118.

Mulder JW., van Loosdrecht MC., Hellinga C., van Kampen R. (2001). Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Sci. Technol.*, 43 (11), 127 – 134.

Muller E.B., Stouthamer A.H., Van Verseveld H.W. (1995). A novel method to determine maximal nitrification rates by sewage sludge at a non-inhibitory nitrite concentration applied to determine maximal rates as a function of the nitrogen load. *Water Res.*, 29 (4), 1191 – 1197.

Muller E.B., Stouthamer A.H., Van Verseveld H.W. (1995). A novel method to determine maximal nitrification rates by sewage sludge at a non-inhibitory nitrite concentration applied to determine maximal rates as a function of the nitrogen load. *Water Res.*, 29 (4), 1191 – 1197.

Nagaoka H., Ueda S., Miya A. (1996). Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, 34, 165 – 172.

Pambrun V., Paul E., Sperandio M. (2005). Mise en oeuvre et modélisation de la nitritation en réacteur séquentiel (SBR) - cas des effluents concentrés en ammoniac. *Recents Prog. Genie Procédés*, N°92, F6, ISBN 2-910239-66-7, Édition SFGP, Paris, France.

Parameshwaran K., Fane A. G., Cho B. D., Kim K. J. (2001). Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent. *Water Res.*, 35 (18), 4349-4358.

Pinches A., Pallent L.J. (1986). Rate and yield relationships in the production of xanthan gum by batch fermentations using complex and chemically defined growth media. *Biotech. Bioeng.*, 28, 1484 – 1496.

Pollice A., Laera G., Blonda M. (2004). Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Water Res.*, 38, 1799 – 1808.

Pollice A., Tandoi V. and Lestingi C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Res.*, 36, 2541–2546.

Rosenberger S., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M. (2002). Operation of different membrane bioreactors : experimental results and physiological state of the microorganisms. *Water Sci. Technol.*, 41, 269 – 277.

- Ruiz G., Jeison D., Chamy R. (2003). Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.* 37 (6), 1371-1377.
- Sato T., Ishii Y. (1991). Effects of activated sludge properties on water flux of ultrafiltration membrane used for human excrement treatment. *Water Sci. Technol.*, 23, 1601 – 1608.
- Smith S., Judd S., Stephenson T., Jefferson B. (2003). Membrane bioreactors-hybrid activated sludge or a new process? *Membrane Technol.*, December 2003, 5-8.
- Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). Respirometry in control of the activated sludge process : Principles, *IAWQ*, Scientific and Technical Report N°7.
- Stenstrom M. K., Gilbert R. G. (1981). Effects of alpha, beta and theta factor upon the design, specification and operation of aeration systems. *Water Res.*, 15, 643 – 654.
- Strous M., Gerven E. V., zheng P., Kuenen J. G. (1997) Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Water Res.*, 31 (8), 1955 – 1962.
- Tardieu E., Grasmick A., Gaugey V., Manem J. (1998). Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment. *J. Membrane Sci.*, 147, 1-12.
- Tardieu E., Grasmick A., Gaugey V., Manem J. (1999). Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated MBR for wastewater treatment. *J. Membrane Sci.*, 156, 131-140.
- Tijhuis L., Huisman J.L., Hekkelman H.D., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1995). Formation of Nitrifying Biofilms on small suspended particules in airlift reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 47, 585 – 595.
- Tseng C.-C., Thomas G. P., Koopman B. (1998). Effect of influent Chemical Oxygen Demand to Nitrogen ratio on a partial nitrification/complete denitrification process. *Water Res.*, 32 (1), 165 – 173.
- Turk O., Mavinic D. S. (1987). Selective inhibition: a novel concept for removing nitrogen from highly nitrogenous wastes. *Environ. Technol. Lett.* 8, 419-426.
- Turk O., Mavinic D. S. (1989). Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. *Water Res.* 23 (11), 1383-1388.
- Van Hulle S.W.H., Volcke E.I.P., Lopez T.J., Donckels B., van Loosdrecht M.C.M., Vanrolleghem P.A. (2004). Influence of temperature and pH on the kinetics of the SHARON nitrification process. *Proc. WCC*, Marrakech, Morocco.
- Villaverde S., Fdz-Polanco F., García P. A. (2000). Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence. *Water Res.*, 34 (2), 602 – 610.
- Villaverde S., García-Ensina P.A., Fdz-Polanco F. (1997). Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Res.*, 31 (5), 1180 – 1186.

Wisniewski C., Grasmick A. (1998). Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A : Physiochem. Eng. Asp.*, 138, 403 – 411.

Zhang B., Yamamoto K., Ohgaki S., Kamiko N. (1997). Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small-scale wastewater treatment/reclamation. *Water Sci. Technol.*, 35 (6), 37 – 44.

Annexe Chapitre VI

Annexe VI.5.1.3 : Équations complètes des mécanismes réactionnels décrits par le modèle « TwoPopulationNitrification » du logiciel BioWin 2.2

Les équations suivantes représentent les expressions complètes proposées par le logiciel BioWin 2.2 par défaut. Celles-ci ont été simplifiées sur la base d'un certain nombre d'hypothèses afin de les appliquer dans le cadre de cette étude.

Croissance de l'espèce *Nitrosomonas* :

$$TD(\text{MuMaxNS} ; \text{ThetaMuNS} ; \text{Temp}) * \text{NH}_3\text{N} / (\text{KNS} + \text{NH}_3\text{N}) * \text{Zba} * \text{DO} / (\text{KDONS} + \text{DO}) * \text{pHInhib}(\text{phLowNS}; \text{pHHighNS}; \text{pH}) * \text{PO}_4\text{P} / (\text{PO}_{4\text{limit}} + \text{PO}_4\text{P}) * \text{SCO}_2 / (\text{KSCO}_2 + \text{SCO}_2)$$

Décès de l'espèce *Nitrosomonas* :

$$(\text{TD}(\text{bNS} ; \text{ThetabNS} ; \text{Temp}) * \text{DO} / (\text{KDONS} + \text{DO}) + \text{TD}(\text{bNSanox} ; \text{ThetbNSanox} ; \text{Temp})) * (1 - \text{DO} / (\text{KDONS} + \text{DO})) * \text{Zba}$$

Croissance de l'espèce *Nitrobacter* :

$$TD(\text{MuMaxNB}; \text{ThetaMuNB} ; \text{Temp}) * \text{UD1} / (\text{KNB} + \text{UD1}) * \text{UD3} * \text{DO} / (\text{KDONB} + \text{DO}) * (1 - \text{NH}_3\text{N} / (\text{NH}_3\text{N} + \text{KINB})) * \text{pHInhib}(\text{phLowNB}; \text{pHHighNB}; \text{pH}) * \text{PO}_4\text{P} / (\text{PO}_{4\text{limit}} + \text{PO}_4\text{P}) * \text{SCO}_2 / (\text{KSCO}_2 + \text{SCO}_2)$$

Décès de l'espèce *Nitrobacter* :

$$(\text{TD}(\text{bNB} ; \text{ThetabNB} ; \text{Temp}) * \text{DO} / (\text{KDONB} + \text{DO}) + \text{TD}(\text{bNBanox} ; \text{ThetbNBanox} ; \text{Temp})) * (1 - \text{DO} / (\text{KDONB} + \text{DO})) * \text{UD3}$$

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail consistait en l'étude de la nitrification partielle d'eaux ammoniacales dans un bioréacteur membranaire. Il s'agissait d'évaluer la compatibilité entre des âges de boues élevés qu'autorisent les techniques membranaires et l'oxydation partielle de l'ammonium.

Pour ce faire, une configuration de réacteur inspirée des systèmes « airlift » a été conçue et développée. L'association avec une membrane à fibres creuses immergées a permis d'obtenir un réacteur fonctionnant en présence de trois phases : gaz, liquide et solide. L'utilisation d'un tel procédé dans le domaine de l'ingénierie environnementale, et particulièrement en nitrification partielle d'eaux ammoniacales, répond au souci de développement d'un réacteur performant tout en minimisant les coûts d'investissement.

Les travaux ont été focalisés sur la caractérisation texturale du support membranaire (Sterapore-L, Mitsubishi), puis sur l'étude du comportement hydrodynamique du bioréacteur et, enfin, sur le suivi biologique du procédé.

La résistance membranaire, la perméabilité et la porosité de la membrane sont les principales propriétés caractéristiques du procédé de filtration qui ont été déterminées. L'estimation de ces grandeurs a été possible en combinant des approches théoriques de microfiltration (lois de Darcy et de Carman-Kozeny) et des mesures expérimentales du flux membranaire.

La résistance intrinsèque estimée est de l'ordre de $0.2 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$. La porosité membranaire a été estimée par différentes méthodes expérimentales : la pycnométrie à l'hélium, la porosimétrie au mercure et la technique du pesage après mouillage. Les valeurs estimées expérimentalement ont été comparées aux résultats obtenus par l'application des lois théoriques de Darcy et de Carman-Kozeny. Toutes les estimations ont montré que la membrane était d'une porosité élevée (≈ 0.6), même s'il faut noter que très probablement l'ensemble des micropores ne formait pas un réseau interconnecté.

La caractérisation du support membranaire par les propriétés susmentionnées en début de cette étude a permis de surveiller l'état de son intégrité physique et de ses performances hydrauliques au cours du fonctionnement biologique du procédé.

Une deuxième partie des travaux effectués dans cette thèse a été consacrée à l'étude du comportement hydrodynamique du réacteur. L'objectif de cette deuxième partie était de valider le choix de la technologie adoptée c'est-à-dire, – airlift couplé à une recirculation externe du liquide – et d'évaluer les modalités de contrôle indépendant du mélange et de l'aération. Le mélange, l'aération, la rétention de gaz et le diamètre théorique moyen des bulles au sein de l'écoulement ont été étudiés pour diverses conditions opératoires. Ces différents aspects ont, dans un premier temps, été abordés en l'absence de microorganismes dans le réacteur.

L'intensité du mélange a été caractérisée expérimentalement par le temps de mélange et par le temps de circulation. Ces deux paramètres caractéristiques ont été estimés au cours d'essais de traçage dans la phase liquide. Les résultats ont montré que l'intensité du mélange s'accroît lorsque le débit gazeux injecté dans le système et le débit liquide recirculé augmentent. Cet accroissement de l'intensité du mélange se traduit par la diminution des temps caractéristiques du mélange. L'imprécision des signaux de traçage en présence de la phase gazeuse nous a

conduit à préférer le temps de circulation comme paramètre caractéristique du mélange. Une corrélation a été proposée pour décrire l'influence simultanée du gaz et du liquide recirculé.

Les essais d'aération ont permis d'évaluer la capacité du réacteur à transférer l'oxygène au sein de la phase liquide, afin de s'assurer l'apport de l'oxygène nécessaire à la croissance des microorganismes. Les résultats ont montré que le coefficient de transfert de matière $k_L a$ est contrôlé à la fois par la vitesse superficielle du gaz et par celle du liquide. Une corrélation tenant compte de cette double influence a été développée.

L'évolution de la rétention de gaz dans le réacteur, mesurée par la méthode d'expansion volumique du gaz a confirmé l'existence d'un régime à bulles au sein de l'écoulement. Une corrélation a été développée pour décrire l'influence des vitesses superficielles du gaz et du liquide sur la rétention gazeuse.

Dans le contexte de la caractérisation hydrodynamique du réacteur, une partie des travaux a été consacrée à l'estimation de la taille des bulles. Celles-ci sont issues de la mise en contact de la phase liquide avec le gaz. La contribution de cette étude à cet aspect du sujet a été purement théorique. Le diamètre moyen des bulles a été estimé par le modèle théorique de Leibson basé sur le nombre de Reynolds à l'orifice de distribution du gaz dans le système. Les résultats obtenus sont restés pratiquement constants autour d'une valeur d'environ 4 mm, confirmant ainsi le régime homogène de la phase gazeuse dans le réacteur.

Au terme de cette partie dédiée à l'étude hydrodynamique, l'interaction entre l'aération et le mélange a été abordée. Il est apparu que pour les conditions opératoires étudiées, l'intensité du mélange n'affectait pas significativement la réponse à un essai d'aération. Ainsi, pour l'estimation du coefficient de transfert de matière gaz-liquide, le bioréacteur a été assimilé à une cuve aérée parfaitement agitée. Ce critère a été vérifié et confirmé par des hypothèses de la littérature basées sur la prise en compte simultanée du coefficient de transfert de matière et du temps de circulation.

La troisième et dernière partie de cette thèse a été consacrée au suivi du processus biologique de nitrification partielle, à la recherche des conditions opératoires optimales et à la modélisation. Au cours de l'exploration des conditions optimales du processus réactionnel de la nitrification partielle, trois variables opératoires ont été sélectionnées : la concentration en oxygène dissous (OD), le temps de séjour hydraulique (HRT) et la température (T). Il ressort de cette étude que l'accumulation des nitrites s'accroît lorsque l'on diminue la concentration en oxygène dissous (de 7.6 à 2 $\text{mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$) et le temps de séjour hydraulique (de 12 à 6 h). Elle passe par un optimum à une température de 30 °C. La diminution de la concentration en nitrites au delà de 30°C pourrait résulter d'un mécanisme d'inhibition des souches nitrifiantes par l'ammoniac libre.

La caractérisation hydrodynamique du bioréacteur a été réalisée durant le fonctionnement biologique du procédé. Durant ce fonctionnement, le transfert de matière, la rétention de gaz, la rhéologie du milieu et la taille des agrégats biologiques ont été étudiés. La comparaison du coefficient de transfert de matière et de la rétention gazeuse avec les valeurs déterminées en milieu gaz-liquide a montré que les valeurs observées en milieu biologique sont supérieures à celles estimées en eau claire. En ce qui concerne le coefficient de transfert de matière, cet accroissement s'est caractérisé par un facteur alpha supérieur à 1, ce qui a déjà été observé dans d'autres travaux. Dans cette étude, ce phénomène est dû à l'augmentation observée de la

rétenion de gaz en présence des microorganismes. L'entraînement de bioparticules de petites tailles est la raison probable de cette augmentation de la rétenion.

Des mesures de granulométrie à rayon laser ont permis de confirmer que les particules recirculées dans le milieu subissent une intense abrasion favorisée par la recirculation du liquide. Leur taille était comprise entre 50 et 60 μm . La viscosité du milieu biologique a été également mesurée. Contrairement à d'autres travaux où cette propriété rhéologique du milieu augmente de manière exponentielle, dans cette étude l'évolution de la viscosité a été assez peu importante et insuffisante pour modifier le comportement newtonien. Ceci a pu s'expliquer par la faible concentration de microorganismes en suspension, l'essentiel étant fixé sur les parois du réacteur sur la membrane. Des baisses régulières de la capacité de filtration de la membrane ont été ainsi observées. Elles sont dues au développement de la biomasse et au colmatage de la membrane qui en résulte. Un modèle de prédiction de ce colmatage a été proposé.

Nous avons enfin entrepris de développer et de valider un modèle permettant de décrire l'oxydation biologique de l'ammoniaque en deux étapes, et de rendre compte de la formation et de l'accumulation de l'espèce intermédiaire : les nitrites. Un modèle cinétique « TwoPopNitrification » du logiciel BioWin 2.2 a été adapté et utilisé à cette fin. Ce modèle permet de rendre compte de manière satisfaisante d'essais de nitrification discontinus réalisés à la fois dans le réacteur (in situ) et en dehors (ex situ) du bioréacteur, ce qui montre que les cinétiques biologiques choisies décrivent correctement les processus réactionnels mis en jeu par la nitrification. Des paramètres cinétiques et des constantes stoechiométriques ont été estimés en partie à partir de ces essais. Les valeurs adoptées sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

Nous avons également cherché à exploiter l'information acquise grâce aux essais discontinus de nitrification pour tenter d'analyser et simuler le fonctionnement continu du procédé. Les résultats ont montré la possibilité d'accumuler des nitrites pendant un temps de séjour relativement long, au terme duquel la pression sélective du milieu ne résiste plus à l'activité de la flore nitrifiante. Cette situation se traduit alors par le basculement des nitrites en nitrates.

Différentes valeurs du débit de purge allant de $0.1 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, ont été adoptées pour réaliser cette simulation. On observe que l'accroissement du débit de purge réduit l'âge des boues et retarde le basculement des nitrites en nitrates. Cette information est importante et peut constituer une stratégie d'accumulation des nitrites dans le procédé.

Les résultats décrits tout au long de cette thèse ont permis de mieux cerner le comportement d'une flore mixte nitrifiante – nitrifiante dans un bioréacteur à membrane. L'âge des boues, déterminé par le débit de purge, joue un rôle déterminant. Un compromis doit être trouvé entre l'accumulation de la flore microbienne dans le réacteur par le système membranaire et la purge de celle-ci pour autoriser une accumulation des nitrites sur une longue durée. Ce travail a permis d'apporter quelques éléments d'évaluation du comportement de la flore nitrifiante lorsqu'une condition opératoire ne lui est pas favorable.

Une perspective intéressante d'amélioration des performances du procédé étudié, consisterait à élargir la gamme des conditions opératoires étudiées vers de plus faibles valeurs de la concentration d'oxygène dissous dans le réacteur ($\text{OD} < 2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$) et vers de plus faibles valeurs du temps de séjour hydraulique ($\text{HRT} < 6 \text{ h}$). La diminution de ces deux variables s'est en effet révélée favorable à la stabilisation de la flore nitrifiante.

Par ailleurs, cette thèse contribue au développement de nouvelles configurations de bioréacteurs compétitifs dans le domaine de la biotechnologie environnementale. La configuration étudiée nous a permis de contrôler indépendamment l'aération et le mélange. Cette opportunité de choix des conditions opératoires constitue un atout pour ce type de réacteur par rapport à certaines configurations classiques.