

Université d'Aix Marseille

N° attribué par la bibliothèque :

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE

Spécialité : Génie des Procédés

Marine MINIERE

Soutenance

Le 09/12/2016

**ETUDE DU COUPLAGE D'UN PROCEDE D'OXYDATION EN VOIE HUMIDE ET D'UN
BIOPROCEDE A BIOFILM AEROBIE EN LIT FIXE POUR LE TRAITEMENT DE COMPOSES
ORGANIQUES REFRACTAIRES AUX TRAITEMENTS CONVENTIONNELS**

JURY

| | |
|----------------------|---|
| Mme Laure MALLERET | Maître de conférences, Aix Marseille Université |
| M. Florent CHAZARENC | Maître Assistant, Ecole des Mines Nantes, rapporteur |
| Mme Esther ALONSO | Professeur, Université de Valladolid, rapporteur |
| M. Eric OLMOS | Professeur, Université de Lorraine |
| M. Olivier BOUTIN | Professeur Aix Marseille Université, directeur de thèse |
| Mme Audrey SORIC | Maître de conférences, Ecole Centrale Marseille, co-directrice de thèse |
| M. Sébastien LEFEVRE | Ingénieur Inovertis, invité |

A Evelyne

Remerciements

Je remercie avant tout mes directeurs de thèse, Olivier Boutin et Audrey Soric, de m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse. J'ai beaucoup apprécié votre encadrement, suffisamment structuré pour ne pas « me perdre » et me laissant en même temps toute l'autonomie dont j'avais besoin. Je pense avoir été chanceuse de tomber sur vous deux ! J'ai aussi aimé nos échanges réguliers, notre petite équipe, et j'ai bien sûr appris énormément scientifiquement. Je vous remercie sincèrement pour ces trois ans.

Je remercie également les membres de mon jury, Laure Malleret, Florent Chazarenc, Sébastien Lefèvre, Esther Alonso et Eric Olmos pour leur lecture attentive de mon manuscrit et pour leurs commentaires. Je remercie tout particulièrement Laure Malleret pour ses conseils analytiques précieux, grâce auxquels j'ai pu obtenir mes derniers résultats expérimentaux. Je remercie également Florent Chazarenc pour sa présence à mes deux comités de thèse, sa lecture rigoureuse de mes rapports et ses commentaires toujours bienveillants et constructifs. Enfin, je remercie Sébastien pour m'avoir « légué » une bonne partie de son travail de thèse, mais aussi pour sa sympathie et pour nos conversations autour de l'OVH, de la recherche de travail etc.

Je remercie aussi Nelson, Pascal, Mireille et Karim pour m'avoir accompagnée lors de mes premiers pas dans l'enseignement. Pascal, je pense que je garderai toujours en tête ce TP où nous avons bien failli partir pour cause d'étudiant récalcitrant ! Nelson, je reviendrai te voir jouer au théâtre avec grand plaisir, j'attends les prochaines dates.

Je remercie bien sûr tous les membres du laboratoire pour ces trois années passées en bonne compagnie. Je pense avant tout à mes « co-bureau », Rania, Samia, Djida et la « toute neuve » Kelly. J'ai vraiment apprécié nos discussions et notre soutien mutuel. Je pense aussi à Abir et Momo pour nos séances snapshot et pour tout le reste, Bubon pour nos débats sans fin, Seb-le-long et Adilounette pour votre équipe de choc (je sais que je vais vous manquer mais vous allez trouver quelqu'un d'autre à maltraiter), Karim pour nos covoiturages matinaux (et surtout nos conversations), Marjorie pour ton aide précieuse et ton talent de pétanqueuse, Maryse pour avoir ponctué la vie du labo et pour être si attachante, mais aussi Santiago, Amine, Olivier, Thomas, Cristian et tous les autres pour les bons moments (et même les moins bons) que l'on a partagés ensemble. Un merci spécial à Jean-Paul évidemment, le « point de repère » des thésards, merci pour ton aide pratique, ta serviabilité et ta grande gentillesse. J'en profite aussi pour remercier Philippe pour ton aide dans ma recherche de travail, je t'en suis très reconnaissante, et tous les autres permanents pour leur présence et nos échanges, Jean-Phi (merci de m'avoir initiée, il y a bien longtemps, au footing !), Christelle, Elisabeth, Nicolas, Emilie, Yasmine, Jean-Henry, Isabelle et ceux que j'oublie peut-être.

J'ai aussi une pensée reconnaissante envers tous mes amis qui ont été présents ces 3 dernières années et à ceux qui ont fait le déplacement pour ma soutenance. J'ai une chance énorme d'avoir été si bien entourée le jour J. Merci à mon « gang » aixois pour toutes les soirées et sorties. Margot, les 3x2 colocs, Vincent, Rebecca, et tous les autres, ça a été tellement facile de décompresser avec vous ! J'ai beaucoup de chance de vous avoir rencontrés. Un grand merci à mes chefs cuistots Alexia, Elodie et Julie, vous êtes juste trop chouettes ! Je pense aussi à « Maxelle », à nos ateliers culinaires et à notre amitié (malgré votre départ injuste loin de nous !). Merci à mes amis « Barchoc »/ENSIC, Greg, Dada, Manue, Yo, Martin, Lolo, Jérem, Elisa, Diane, Ju, Sophie, Evy et ma petite famille de parrainage. Vos venues à Aix ont bien ponctué ces 3 ans, toujours trop courtes mais toujours géniales ! Je suis ravie qu'on arrive à se voir si régulièrement. Je pense aussi à remercier très fort mes amies de plus longue

date (mes vieilles amies !), ma Cécile pour ton accouchement presque synchronisé (j'ai toujours su qu'on était connectées), ma Vivi pour ton humour, ma Chacha pour nos analyses pseudo-psychologiques sans fin, et mon Ella pour nos conversations « process » tout au long de ma thèse (tu es bien la seule à qui je pouvais en parler !).

Je remercie bien sûr ma très chère famille. Maman, je te remercie de m'avoir soutenue dans ce choix de faire une thèse et d'avoir toujours été à l'écoute (même si c'est aussi une déformation professionnelle) pendant ces 28,3 dernières années ! Soso, merci de t'être intéressé à ma thèse chaque fois que tu en avais l'occasion, ça me touche que tu cherches à comprendre ce que je fais, et merci de toujours faire le déplacement pour les grandes occasions (grâce à ça j'ai l'impression que tu n'es pas si loin). Vivi (ou devrais-je dire Docteur Vivi), merci de ta présence à chacun de mes week-ends à Paris, ça me fait tellement plaisir de passer des moments avec toi. Je te remercie aussi d'avoir donné naissance au petit Solal qui a illuminé la famille et que j'embrasse bien fort. Malheureusement, je ne remercie pas Paul et ses nanos parce que tu n'as pas remercié Mathieu dans tes remerciements de thèse... désolée Paul, ce n'est vraiment pas de ma faute ! ;) En tous cas, merci les fi ! Papa, je te remercie de t'être rendu disponible pour la soutenance malgré ton emploi du temps de ministre, ça me touche beaucoup. Merci aussi à Suzie d'être venue malgré les difficultés du moment, et merci encore pour tes si bons raviolis ;) J'ai bien sûr également une affectueuse pensée pour les trois petites chéries de la famille, Sarah, Chloé et Claire.

Je tiens aussi à adresser mes pensées à ma belle-famille auprès de laquelle j'ai vécu des moments très forts ces trois dernières années. Je pense à Evelyne dont je garde en exemple la force et la profonde gentillesse, et qui me manque. Je transmets toutes mes amitiés à Marie, Jean-Pierre, Eugène, Josette, Philippe, Charles, Marie-Pierre, Séréna et Lisa.

Enfin, je remercie évidemment Mathieu. Il n'y a pas de mot pour dire à quel point tu m'as soutenue de A à Z, depuis cette décision de commencer une thèse jusqu'à aujourd'hui. Tu as toujours su comprendre mes moments d'abattement et m'aider à reprendre du poil de la bête, rien que par ta simple présence bienveillante. Malgré tout ce que tu as traversé, tu as toujours été là pour moi et je t'en suis infiniment reconnaissante.

SOMMAIRE

| | |
|---|------------|
| Liste des figures..... | 11 |
| Liste des tableaux..... | 17 |
| Abréviations..... | 23 |
| Introduction générale..... | 25 |
| Chapitre I : Bibliographie..... | 29 |
| I.1. Contexte et problématique..... | 31 |
| I.1.1. Caractérisation des rejets polluants et réglementation..... | 31 |
| I.1.2. Mesures pour la limitation des rejets de polluants..... | 35 |
| I.2. Couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »..... | 38 |
| I.2.1. Généralités sur les procédés d’oxydation chimique et les procédés biologiques..... | 38 |
| I.2.2. Principe du couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »..... | 46 |
| I.2.3. Etat de l’art sur le couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »..... | 53 |
| I.3. Couplage de l’oxydation en voie humide et d’un procédé biologique à biofilm aérobic..... | 64 |
| I.3.1. Choix des procédés étudiés..... | 64 |
| I.3.2. Contexte bibliographique..... | 69 |
| I.3.3. Contexte industriel..... | 71 |
| I.4. Choix de composés modèles pour l’étude du couplage OVH – PBBR..... | 72 |
| I.4.1. Choix du phénol..... | 73 |
| I.4.2. Choix de l’Acid Orange 7..... | 76 |
| I.5. Objectifs et démarche générale de la thèse..... | 79 |
| Chapitre II : Matériels et méthodes..... | 81 |
| II.1. Dispositifs expérimentaux et analytiques..... | 83 |
| II.1.1 Procédés..... | 83 |
| II.1.2. Caractérisation de l’écoulement – Distribution des temps de séjour des PBBR..... | 90 |
| II.1.3. Analyses des boues et du biofilm..... | 92 |
| II.1.4. Analyse de la composition des échantillons liquides..... | 93 |
| II.2. Modélisation et simulation..... | 97 |
| II.2.1. Modélisation de la distribution des temps de séjour des PBBR..... | 97 |
| II.2.2. Modélisation des PBBR..... | 98 |
| II.2.3. Simulation de procédés – Logiciel ProsimPlus®..... | 105 |
| Chapitre III : Traitement du phénol par couplage OVH – PBBR..... | 109 |
| III.1. Démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage..... | 111 |
| III.1.1. Etude de l’OVH du composé cible – le phénol..... | 111 |
| III.1.2. Choix des conditions d’OVH pour le couplage..... | 113 |

| | |
|--|------------|
| III.1.3. Développement et caractérisation des PBBR..... | 116 |
| III.1.4. Résultats de faisabilité du couplage OVH-PBBR..... | 129 |
| III.2. Démonstration de l'intérêt du couplage | 135 |
| III.2.1. Démarche générale de modélisation et simulation | 135 |
| III.2.2. Modélisation et simulation de l'OVH | 136 |
| III.2.3. Modélisation et simulation du PBBR Ph..... | 142 |
| III.2.4. Démonstration de l'intérêt du procédé couplé..... | 154 |
| III.3. Conclusions sur le traitement du phénol par couplage OVH-PBBR | 161 |
| Chapitre IV : Traitement de l'Acid Orange 7 par couplage OVH – PBBR..... | 163 |
| IV.1. Démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage..... | 165 |
| IV.1.1. Etude de l'OVH du composé cible..... | 165 |
| IV.1.2. Choix des conditions d'OVH pour le couplage | 173 |
| IV.1.3. Développement et caractérisation du PBBR..... | 178 |
| IV.1.4. Résultats de faisabilité | 186 |
| IV.2. Démonstration de l'intérêt du couplage..... | 193 |
| IV.2.1. Modélisation et simulation de l'OVH | 193 |
| IV.2.2. Modélisation et simulation du PBBR..... | 199 |
| IV.2.3. Simulation du procédé couplé | 206 |
| IV.3. Conclusions sur le traitement de l'AO7 par couplage OVH-PBBR..... | 212 |
| Conclusions et perspectives | 213 |
| Références..... | 219 |
| V. Annexes | 233 |
| Annexe 1 – Paramètres opératoires de l'OVH | 235 |
| Annexe 2 – Contexte bibliographique sur le couplage OVH – PBBR..... | 237 |
| Annexe 3 – Couplage ozonation – PBBR appliqué à l'échelle industrielle | 242 |
| Annexe 4 – Choix du phénol comme composé modèle..... | 244 |
| Annexe 5 – Choix de l'AO7 comme composé modèle | 248 |
| Annexe 6 – Exemples de colorants et leurs groupements fonctionnels..... | 253 |
| Annexe 7 – Analyse des MES et des MVS..... | 255 |
| Annexe 8 – Analyse du COT..... | 256 |
| Annexe 9 – Distributions des temps de séjour – Définitions | 257 |
| Annexe 10 – Optimisation par section du nombre d'or..... | 258 |
| Annexe 11 – Distributions des temps de séjour – Modélisation..... | 259 |
| Annexe 12 – Fonction de transfert du modèle « 2 RPA // » | 261 |
| Annexe 13 – Modèle de biodiffusion dans un réacteur piston à dispersion axiale | 263 |
| Annexe 14 – Modèle de biodiffusion dans un réacteur parfaitement agité..... | 264 |

| | |
|---|-----|
| Annexe 15 – Biodiffusion dans un RPA – Résolution numérique des équations | 267 |
| Annexe 16 – Modélisation des PBBR – Méthodologie | 269 |
| Annexe 17 – Modélisation des PBBR – Méthode de résolution | 281 |
| Annexe 18 – Modélisation des PBBR – Programmation | 283 |
| Annexe 19 – Description du « Module Utilisateur » de ProsimPlus® | 291 |
| Annexe 20 – Détermination de la pression initiale d’azote lors des essais d’OVH | 294 |
| Annexe 21 – Paramétrage : diffusion dans le biofilm et transfert de masse | 301 |
| Annexe 22 – Modélisation des DTS du PBBR Ph | 303 |
| Annexe 23 – Paramètres cinétiques pour la modélisation du PBBR Ph..... | 304 |
| Annexe 24 – Etude de l’élimination de l’AO7 dans un PBBR développé à l’acide acétique | 308 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Classification des procédés d'oxydation chimique | 39 |
| Figure I-2 : Schéma des étapes de la digestion anaérobie de la matière organique, tiré de Boeglin et al. [33] | 43 |
| Figure I-3 : Schéma d'un procédé de boues activées classique, tiré de Gaïd et al. [32] | 44 |
| Figure I-4 : Schéma d'un digesteur classique, tiré de Boeglin et al. [33] | 44 |
| Figure I-5 : Etapes de développement d'un biofilm : 1- Attachement des bactéries, 2- Adhésion cellulaire, 3- Prolifération, 4- Maturation, 5- Dispersion , tiré de [36] | 45 |
| Figure I-6 : Schéma d'un réacteur UASB, tiré de Boulenger et al. [37] | 45 |
| Figure I-7 : Principe du traitement de macromolécules par couplage d'une oxydation chimique suivie d'un traitement biologique, tiré de Mantzavinos et al. [41]..... | 48 |
| Figure I-8 : Détermination de la durée optimale d'oxydation – Exemple théorique de l'influence de la durée d'oxydation sur les caractéristiques de l'effluent intermédiaire..... | 50 |
| Figure I-9 : Schéma de principe du couplage de l'oxydation chimique et d'un traitement biologique | 54 |
| Figure I-10 : Répartition des procédés d'oxydation chimique utilisés en tant que prétraitement : (a) revue de Scott et al. (1995), (b) revue de Mantzavinos et al. (2004). Issu de Mantzavinos et al. [41]. | 56 |
| Figure I-11 : Evolution du nombre d'études intégrant un réacteur biologique | 57 |
| Figure I-12 : Méthodologie pour l'étude du prétraitement par oxydation chimique en vue d'une amélioration des performances du couplage de procédés, tiré de Mantzavinos et al. [41] | 61 |
| Figure I-13 : Schéma simplifié du transfert de masse à l'interface Gaz/Liquide, tiré de Lefèvre et al. [28] | 65 |
| Figure I-14 : Structure de l'Acid Orange 7 | 78 |
| Figure II-1 : Schéma du procédé batch d'oxydation en voie humide..... | 84 |
| Figure II-2 : Photo du réacteur d'OVH batch | 84 |
| Figure II-3 : Schéma du PBBR aérobie à courant descendant | 87 |
| Figure II-4 : Schéma du PBBR aérobie à courant ascendant | 87 |
| Figure II-5 : Photo du PBBR à courant ascendant..... | 87 |
| Figure II-6 : Schéma du protocole de détermination de la DTS des PBBR avant ensemencement | 91 |
| Figure II-7 : Influence du pH sur l'étalonnage de l'acide phtalique | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figure II-8 : Etalonnage des acides sulfoniques par HPLC..... | 96 |
| Figure II-9 : Etalonnage de l'AO7 par mesure de l'absorbance à 484nm..... | 96 |
| Figure II-10 : Méthodologie appliquée à la modélisation des PBBR | 98 |
| Figure II-11 : Temps caractéristiques des processus, tiré de [117]..... | 99 |
| Figure II-12 : Représentation du biofilm et des équations utilisées dans chaque compartiment pour les composés dissous..... | 103 |
| Figure III-1 : Evolution des pics de l'acide acétique, du phénol et de l'hydroquinone à 300°C et 30MPa, tiré de S. Lefèvre [28] | 112 |
| Figure III-2 : Mécanisme simplifié de l'OVH du phénol, tiré de Delvin et al. [120] | 113 |
| Figure III-3 : Mécanisme de dégradation microbienne du catéchol via le 3-oxoadipate, tiré de Marin et al. [122]; les nombres représentent les enzymes : (1) Catechol 1,2-dioxygenase, (2) Muconate cycloisomerase, (4) Muconolactone ou methylmuconolactone isomerase, (5) 3-oxoadipate enol-lactone hydrolase, (6) 3-oxoadipate:succinyl-CoA transferase, (7) 3-oxoadipyl-CoA thiolase. | 114 |
| Figure III-4 : Evolution de la conversion du phénol en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'oxydation, tiré de Lefèvre et al. [28]..... | 115 |
| Figure III-5 : Evolution de la conversion du COT en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'oxydation, tiré de Lefèvre et al. [28]..... | 116 |
| Figure III-6 : Caractérisation du biofilm des PBBR AA et PBBR Ph..... | 119 |
| Figure III-7 : Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR avant développement du biofilm AA | 121 |
| Figure III-8 : Recherche des solutions proche de l'optimum – à 15% près de la SMC optimale | 122 |
| Figure III-9 : Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR AA après 20 jours de développement du biofilm..... | 123 |
| Figure III-10 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR AA à J20 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion..... | 124 |
| Figure III-11 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique avant développement du biofilm et au bout de 20 jours dans le PBBR AA..... | 125 |
| Figure III-12 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR Ph à J34 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion..... | 127 |
| Figure III-13 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR Ph à J43 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion..... | 127 |
| Figure III-14 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique après 34 et 43 jours de développement du biofilm dans le PBBR AA..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-15 : Résultats du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol..... | 131 |
| Figure III-16 : Pourcentage de phénol et COT éliminé par chaque étape du traitement..... | 132 |
| Figure III-17 : Pourcentage de phénol et COT éliminé par chaque étape du traitement..... | 133 |
| Figure III-18 : Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes simulées $x_{\text{eau}}=0,62$, tiré de Lefèvre et al. [28]..... | 136 |
| Figure III-19 : Influence du nombre de RPA en cascade sur les performances du procédé OVH simulé sur ProsimPlus® | 138 |
| Figure III-20 : Image de la simulation du procédé d’OVH sur ProsimPlus® | 140 |
| Figure III-21 : Contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques..... | 141 |
| Figure III-22 : Modèle hydrodynamique du PBBR industriel..... | 150 |
| Figure III-23 : Corrélations utilisées pour le calcul de V_1 et V_2 – Adéquation entre valeurs calculées et expérimentales de Séguret et al. [112] | 151 |
| Figure III-24 : Corrélation entre τ_1/τ_2 et le flux massique déterminée à partir des points expérimentaux de Swaaij et al. [132] | 152 |
| Figure III-25 : Corrélation entre τ_1/τ_2 et le flux massique ajustée pour les PBBR..... | 152 |
| Figure III-26 : Evolution des concentrations en phénol et acide acétique le long du réacteur..... | 154 |
| Figure III-27 : Performances épuratoires de l’OVH en fonction du taux de recyclage..... | 157 |
| Figure III-28 : Bilan énergétique de l’OVH en fonction du taux de recyclage | 157 |
| Figure III-29 : Performances épuratoires du procédé couplé en fonction du taux de recyclage..... | 158 |
| Figure III-30 : Bilan énergétique du procédé couplé en fonction du taux de recyclage | 159 |
| Figure IV-1 : Evolution du COT et de la concentration en AO7 en l’absence d’oxygène à 200°C | 166 |
| Figure IV-2 : Influence de la température et de la durée d’oxydation sur la dégradation de l’AO7... .. | 168 |
| Figure IV-3 : Influence de la température et de la durée d’oxydation sur la minéralisation de l’AO7 | 168 |
| Figure IV-4 : Mécanisme de dégradation de l’AO7 proposé par Donlagic et al. [109]..... | 169 |
| Figure IV-5 : Composition de l’effluent d’OVH à 250°C après 30min d’oxydation..... | 170 |
| Figure IV-6 : Evolution de la couleur de l’effluent d’OVH de l’AO7 à 200°C, 300bar, au cours de l’oxydation..... | 171 |
| Figure IV-7 : Structure de la quinhydrone | 171 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-8 : Evolution des concentrations en intermédiaires réactionnels de l'OVH de l'AO7 à 200°C détectés par CPG | 172 |
| Figure IV-9 : Evolution des concentrations normées en acide phtalique et acide acétique au cours de l'OVH de l'AO7 à différentes températures | 172 |
| Figure IV-10 : Mécanisme de dégradation des colorants azoïques [149] | 173 |
| Figure IV-11 : Mécanisme de désulfonation – tiré de Cook et al. [163]..... | 175 |
| Figure IV-12 : Evolution temporelle de la DCO et de la biodégradabilité (DBO ₅ /DCO) d'un effluent d'OVH de l'AO7 à 200 et 240°C, tiré de Donlagic et al. [62]..... | 177 |
| Figure IV-13 : Biodégradabilité (DBO ₅ /DCO) de l'effluent de l'OVH de l'AO7 en fonction de la température d'oxydation, à différentes durées d'oxydation, tiré de Donlagic et al. [109]..... | 177 |
| Figure IV-14 : Evolution du débit et des rendements en COT et en acide acétique au cours du développement du biofilm..... | 180 |
| Figure IV-15 : Evolution du pH et de la concentration en oxygène en sortie du PBBR..... | 181 |
| Figure IV-16 : Evolution des caractéristiques du biofilm selon la position dans le réacteur 1- Haut du réacteur à 8- Bas du réacteur | 182 |
| Figure IV-17 : Evolution des caractéristiques du biofilm (densité bactérienne et taux de MVS) en fonction de son épaisseur | 182 |
| Figure IV-18 : Distributions des temps de séjour expérimentale et modélisée du PBBR avant ensemencement..... | 183 |
| Figure IV-19 : DTS expérimentale et modélisées du PBBR après 14 jours de développement du biofilm – Sans prise en compte de la biodiffusion..... | 184 |
| Figure IV-20 : Influence du ratio des vitesses maximales de transport des substrats et de croissance du biofilm sur la structure du biofilm, tiré de van Loosdrecht et al. [171] ; en haut les phénomènes de transport sont limitants induisant une structure de biofilm sous forme de « champignons » ; en bas les phénomènes de croissance sont limitants induisant une structure de biofilm plate..... | 185 |
| Figure IV-21 : DTS expérimentale et modélisée du PBBR après 14 jours – Avec prise en compte de la biodiffusion et de la structure du biofilm en « doigts » | 186 |
| Figure IV-22 : Suivi de la composition de l'effluent en sortie de PBBR lors du couplage OVH-250°C – PBBR | 187 |
| Figure IV-23 : Suivi de la composition de l'effluent en sortie de PBBR lors du couplage OVH-200°C – PBBR | 187 |
| Figure IV-24 : Résultats du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7..... | 189 |
| Figure IV-25 : Formation d'un amas brunâtre en bas de réacteur lors du couplage OVH-200°C – PBBR | 191 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV-26 : Mécanisme de formation de polymères non biodégradables lors de la biodégradation aérobie de l'AO7, tiré de Kulla et al. [161] | 192 |
| Figure IV-27 : Calcul des paramètres cinétiques de l'OVH de l'AO7 | 195 |
| Figure IV-28 : Evolution des concentrations expérimentales et modélisées à 200, 250 et 300°C..... | 196 |
| Figure IV-29 : Contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques..... | 198 |
| Figure IV-30 : Corrélations entre $\tau_1\tau_2$ et le flux massique avec et sans biomasse – Adéquation de la corrélation pour le PBBR expérimental..... | 205 |
| Figure IV-31 : Evolution des concentrations en intermédiaires aromatiques et acide acétique le long du réacteur | 206 |
| Figure IV-32 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'effluent simulé, tiré de Rodriguez et al. [145] ... | 207 |
| Figure IV-33 : Performances épuratoires (débits massiques et concentrations) de l'OVH en fonction du taux de recyclage..... | 208 |
| Figure IV-34 : Bilan énergétique de l'OVH en fonction du taux de recyclage | 209 |
| Figure IV-35 : Performances épuratoires (débits massiques et concentrations) du procédé couplé en fonction du taux de recyclage | 210 |
| Figure IV-36 : Bilan énergétique du procédé couplé en fonction du taux de recyclage | 210 |
| Figure V-1 : Evolution de la constante de Henry de l'oxygène entre 0 et 350°C, tiré de Foussard et al. [176] | 235 |
| Figure V-2 : Schéma de fonctionnement du couplage ozonation – PBBR de DLK Technologies | 242 |
| Figure V-3 : Filière de traitement STEP des Bouillides, extension Degrémont – « Biofiltres CN » : 4 Biofor® C existants + 2 complémentaires ; « O3 » : Ozonation ; « Biofiltres DN » : 4 Biofor® N existants + 2 complémentaires..... | 242 |
| Figure V-4 : Schéma du procédé Oxyblue®, Degrémont | 243 |
| Figure V-5 : Schéma de la chaîne d'extraction à presse pour la production d'huile d'olive, tiré du guide de l'AFIDOL [78]..... | 244 |
| Figure V-6 : Evolution du nombre de publications sur le traitement de colorants (2010-2014), tiré d'Ahmad et al. (2015) [99] | 250 |
| Figure V-7 : Comparaison de SMC_1 et SMC_2 | 258 |
| Figure V-8 : Réduction de l'intervalle sur 0; SMC_2 et calcul de SMC_3 | 258 |
| Figure V-9 : Modèle « 2 RPA // »..... | 261 |

| | |
|--|-----|
| Figure V-10 : Modèle de biodiffusion dans un réacteur piston à dispersion axiale, tiré de Séguret et al. [112] | 263 |
| Figure V-11 : Modèle de biodiffusion dans un réacteur parfaitement agité | 264 |
| Figure V-12 : Schéma d'un système de biofilm divisé en quatre compartiments : phase liquide, couche limite, biofilm et support, tiré de [35]..... | 270 |
| Figure V-13 : Matrice du modèle ASM1 élaborée par Henze en 1987, tableau issu de [188] | 274 |
| Figure V-14 : Temps caractéristiques des processus, tiré de [117]..... | 277 |
| Figure V-15 : Méthode à un pas | 283 |
| Figure V-16 : Algorithme de résolution des équations du modèle de PBBR..... | 286 |
| Figure V-17 : Schéma de principe du fonctionnement du « Module Utilisateur » de ProsimPlus® | 291 |
| Figure V-18 : Simulation du PBBR sur ProsimPlus via un « Module Utilisateur | 293 |
| Figure V-19 : Pression en fonction de la température – Courbes expérimentales et modélisées..... | 299 |
| Figure V-20 : Evolution du rapport entre concentration en AO7 en sortie et en entrée au cours du temps | 308 |
| Figure V-21 : Pourcentage d'AO7 récupéré après réinjection d'acide acétique par rapport à la masse accumulée et/ou consommée lors de l'expérience à l'AO7..... | 309 |
| Figure V-22 : Reproduction de l'expérience – Evolution de la concentration en AO7 au cours du temps | 310 |
| Figure V-23 : Reproduction de l'expérience – Pourcentage d'AO7 récupéré après réinjection d'acide acétique par rapport à la masse accumulée et/ou consommée lors de l'expérience à l'AO7 | 310 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : Polluants organiques caractéristiques des effluents industriels | 33 |
| Tableau I-2 : Caractéristiques générales des polluants des effluents industriels issus de la matière première du procédé..... | 35 |
| Tableau I-3 : Description sommaire des procédés de traitement conventionnels | 36 |
| Tableau I-4 : Réactions d’amorçage associées aux différents procédés d’oxydation chimique | 39 |
| Tableau I-5 : Avantages et inconvénients des différents POA, tiré de Cesaro et al. [26]..... | 40 |
| Tableau I-6 : Mécanisme réactionnel radicalaire de l’OVH | 41 |
| Tableau I-7 : Réactions associées au métabolisme aérobie de la matière organique, issu de Boeglin et al. [33]..... | 42 |
| Tableau I-8 : Comparaison des procédés d’oxydation chimique et biologique, adapté de Guieysse et al. [39] | 47 |
| Tableau I-9 : Revues bibliographiques concernant le couplage oxydation chimique – traitement biologique..... | 53 |
| Tableau I-10 : Exemples d’études concernant le couplage de procédés pour le traitement des margines | 74 |
| Tableau I-11 : Exemples d’études couplant un procédé d’OVH à un traitement biologique pour le traitement des margines | 74 |
| Tableau I-12 : Exemple d’études sur le traitement du phénol par couplage de l’oxydation chimique à un traitement biologique | 75 |
| Tableau I-13 : Exemples d’études concernant le couplage de procédés pour le traitement des effluents textiles | 77 |
| Tableau II-1 : Conditions opératoires de l’OVH utilisées lors du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol | 85 |
| Tableau II-2 : Conditions opératoires de l’OVH utilisées lors du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l’AO7 | 86 |
| Tableau II-3 : caractéristiques du garnissage Kaldnes K1..... | 86 |
| Tableau II-4 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement du phénol..... | 89 |
| Tableau II-5 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement de l’AO7 | 89 |

| | |
|--|-----|
| Tableau II-6 : Méthode d'analyse CPG des échantillons issus de l'OVH du phénol | 94 |
| Tableau II-7 : Méthode d'analyse CPG des échantillons issus de l'OVH de l'AO7..... | 94 |
| Tableau II-8 : Méthode d'analyse des acides sulfoniques par HPLC | 95 |
| Tableau II-9 : Modèles cinétiques de Monod et d'Haldane | 103 |
| Tableau III-1 : Paramètres opératoires de l'OVH lors du traitement du phénol par couplage OVH-PBBR | 115 |
| Tableau III-2 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement du phénol..... | 118 |
| Tableau III-3 : Paramètres calculés pour la modélisation de l'hydrodynamique des PBBR avec biodiffusion..... | 120 |
| Tableau III-4 : Caractéristiques du modèle hydrodynamique du PBBR AA avant développement du biofilm..... | 122 |
| Tableau III-5 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR AA à J20 | 124 |
| Tableau III-6 : Rendements de conversion et charges volumiques éliminées lors des couplages « OP » et « OPA »..... | 130 |
| Tableau III-7 : Charges volumiques éliminées lors des couplages « OA » et « OAP »..... | 133 |
| Tableau III-8 : Paramètres cinétiques utilisés pour la simulation de l'OVH, tirés de Lefèvre et al. [28] | 137 |
| Tableau III-9 : Performances épuratoires du procédé d'OVH simulé dans les conditions : 1t.h ⁻¹ de solution de phénol à 9,3g.L ⁻¹ | 141 |
| Tableau III-10 : Paramètres hydrodynamiques utilisés pour la modélisation du PBBR expérimental | 142 |
| Tableau III-11 : Description des expériences ayant servi à la validation du modèle de PBBR Ph | 143 |
| Tableau III-12 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Oxygène réactif en excès | 144 |
| Tableau III-13 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Sans hypothèse sur le réactif limitant | 145 |
| Tableau III-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Pas de couche limite vis-à-vis de l'oxygène | 146 |
| Tableau III-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Modèle Aérobie/Anaérobie avec couche limite O ₂ | 147 |
| Tableau III-16 : Paramètres fixés du PBBR industriel | 149 |

| | |
|--|-----|
| Tableau III-17 : Caractéristiques du PBBR industriel calculées via ProsimPlus® | 153 |
| Tableau III-18 : Composition de l'effluent de moulin à huile simulé | 156 |
| Tableau III-19 : Caractéristiques de l'OVH non-couplée et du procédé couplé permettant un rejet de l'effluent en STEP et/ou en milieu naturel | 159 |
| Tableau III-20 : Caractéristiques de l'effluent intermédiaire alimentant le PBBR | 160 |
| Tableau IV-1 : Structure des amines aromatiques formées lors de la dégradation biologique de l'AO7 | 174 |
| Tableau IV-2 : Conditions opératoires utilisées lors du développement du PBBR pour le traitement de l'AO7 | 180 |
| Tableau IV-3 : Volumes totaux calculés lors des modélisations de l'hydrodynamique du PBBR..... | 184 |
| Tableau IV-4 : Paramètres du modèle représentatif du PBBR avec prise en compte de la biodiffusion et de la surface de biofilm modifiée | 186 |
| Tableau IV-5 : Charges volumiques éliminées lors des couplages OVH-250°C – PBBR et OVH-200°C – PBBR | 188 |
| Tableau IV-6 : Expression des vitesses de chaque réaction lors de l'OVH de l'AO7 | 194 |
| Tableau IV-7 : Expression des concentrations de chaque composé en fonction de l'avancement des réactions..... | 194 |
| Tableau IV-8 : Paramètres cinétiques de l'OVH de l'AO7..... | 195 |
| Tableau IV-9 : Performances épuratoires du procédé d'OVH simulé dans les conditions : 1t.h ⁻¹ de solution d'AO7 à 12,6g.L ⁻¹ | 198 |
| Tableau IV-10 : Influence du nombre de cellules sur la modélisation de l'hydrodynamique du PBBR | 199 |
| Tableau IV-11 : Paramètres cinétiques de biodégradation aérobie de l'acide acétique et du phénol utilisés pour la modélisation des performances du PBBR..... | 201 |
| Tableau IV-12 : Description des expériences ayant servi à la validation du modèle de PBBR..... | 201 |
| Tableau IV-13 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Hydrodynamique N=3... 202 | 202 |
| Tableau IV-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Hydrodynamique N=4... 202 | 202 |
| Tableau IV-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Cinétiques PBBR Ph..... 202 | 202 |
| Tableau IV-16 : Paramètres fixés du PBBR industriel, basés sur les résultats expérimentaux | 203 |
| Tableau IV-17 : Caractéristiques du PBBR industriel calculées via ProsimPlus® | 205 |
| Tableau IV-18 : Composition de l'effluent textile simulé | 208 |

| | |
|--|-----|
| Tableau IV-19 : Caractéristiques du procédé d'OVH et de l'effluent permettant un rejet de l'effluent en STEP | 211 |
| Tableau IV-20 : Caractéristiques de l'effluent intermédiaire alimentant le PBBR | 212 |
| Tableau V-1 : Etudes concernant le couplage d'une OVH à un PBBR | 237 |
| Tableau V-2 : Etudes concernant l'effet d'un prétraitement par OVH non-catalysée sur la biodégradabilité des effluents..... | 238 |
| Tableau V-3 : Etudes concernant le couplage d'une OVH à un procédé biologique..... | 239 |
| Tableau V-4 : Etudes concernant le couplage d'un PBBR à un procédé d'oxydation chimique | 240 |
| Tableau V-5 : Caractéristiques de margines issues de différents procédés d'extraction d'huile d'olive, tiré de l'AFIDOL [78] | 245 |
| Tableau V-6 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des margines..... | 245 |
| Tableau V-7 : Concentration en phénol dans différents effluents industriels [88]..... | 247 |
| Tableau V-8 : Etapes de production des textiles et effluents associés, tiré de Chergui et al. (2010) [10] | 248 |
| Tableau V-9 : Procédés d'ennoblissement et effluents associés, tiré de Chergui et al. (2010) [10]... | 248 |
| Tableau V-10 : Variabilité des caractéristiques des effluents textiles selon l'étape de production et la matière brute utilisée..... | 249 |
| Tableau V-11 : Quelques exemples de groupes chromophores et auxochromes conférant leur couleur aux colorants | 253 |
| Tableau V-12 : Catégories et exemples de colorants | 253 |
| Tableau V-13 : Modèles cinétiques de Monod et d'Haldane..... | 272 |
| Tableau V-14 : Coefficients de la méthode d'Adams-Bashforth d'ordre 4 | 283 |
| Tableau V-15 : Equations d'état testées pour le calcul de la pression dans le réacteur..... | 295 |
| Tableau V-16 : Paramètres du modèle PPR78..... | 296 |
| Tableau V-17 : Paramètres pour le calcul des constantes de Henry de l'oxygène et de l'azote, tirés de Fernandez-Prini et al. [192] | 298 |
| Tableau V-18 : Paramètres pour le calcul de la pression de vapeur saturante de l'eau, tirés de Wagner et al. [193]..... | 298 |
| Tableau V-19 : Corrélations possibles pour le calcul du coefficient de transfert de masse du traceur, tirées de Logan et al. [135]..... | 302 |
| Tableau V-20 : Paramètres utilisés pour le calcul du coefficient de transfert de masse du traceur .. | 302 |

| | |
|--|-----|
| Tableau V-21 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR Ph à J34 | 303 |
| Tableau V-22 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR Ph à J43 | 303 |
| Tableau V-23 : Cinétiques aérobies du phénol..... | 304 |
| Tableau V-24 : Cinétiques aérobies de l'acide acétique..... | 305 |
| Tableau V-25 : Cinétiques anaérobies du phénol..... | 306 |
| Tableau V-26 : Cinétiques anaérobies de l'acide acétique..... | 307 |

Abréviations

| | |
|------------------|---|
| AGV | Acides Gras Volatiles |
| AO7 | Acid Orange 7 (Orange II) |
| COT | Carbone Organique Total |
| Couplage « CB » | Couplage oxydation chimique – traitement biologique |
| Couplage « BC » | Couplage traitement biologique – oxydation chimique |
| Couplage « OA » | Couplage OVH – PBBR AA |
| Couplage « OP » | Couplage OVH – PBBR Ph |
| Couplage « OAP » | Couplage OVH – PBBR AA – PBBR Ph |
| Couplage « OPA » | Couplage OVH – PBBR Ph – PBBR AA |
| CPG | Chromatographie en Phase Gazeuse |
| CSDU | Centre de Stockage des Déchets Ultimes |
| DBO ₅ | Demande Biologique en Oxygène en 5 jours |
| DCO | Demande Chimique en Oxygène |
| DCTS | Distribution Cumulée des Temps de Séjour |
| DRIRE | Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement |
| DTS | Distribution des Temps de Séjour |
| EPS | Exopolysaccharides |
| FID | Détecteur à Ionisation de Flamme |
| HPLC | Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance |
| ICPE | Installations Classées pour la Protection de l'Environnement |
| LAS | Sulfonates d'alkylenzène linéaires |
| MBR | Bioréacteur à membrane |
| MES | Matières En Suspension |
| MS | Matières Sèches |
| MVS | Matières Volatiles Sèches |
| OVH | Oxydation en Voie Humide |
| PBBR | Packed-Bed Biofilm Reactor |
| PBBR AA | PBBR développé à l'acide acétique |
| PBBR Ph | PBBR acclimaté au phénol |
| POA | Procédés d'Oxydation Avancé |
| SBR | Sequential Batch Reactor |
| SMC | Somme des Moindres Carrés |
| UASB | Upflow Anaerobic Sludge Blanket |

Introduction générale

Assurer la pérennité des ressources en eau est un défi majeur du 21^{ème} siècle : il s'agit d'un élément fondamental au développement et au maintien de toute civilisation. L'essor industriel, bien qu'il ait permis de grandes évolutions pour l'Homme, s'est également accompagné de rejets d'effluents aqueux néfastes pour l'environnement, tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif via la croissance de la production et l'utilisation de substances de plus en plus nocives. Ces rejets représentent un risque sanitaire évident, étant donné leur impact potentiel sur la qualité de l'eau, mais aussi un danger économique via, par exemple, la diminution de certaines activités touristiques aquatiques. Ils sont également dangereux pour la faune et la flore aquatique du milieu récepteur. L'impact sanitaire, économique et environnemental de ces rejets d'effluents aqueux a conduit l'Union Européenne à élaborer une réglementation commune pour la gestion des ressources en eau et la protection des milieux aquatiques. Un élément essentiel de cette réglementation consiste à imposer aux industriels des seuils de rejet de substances polluantes.

D'un point de vue industriel, la mise aux normes des effluents aqueux peut être envisagée, de prime abord, via la remise en cause de l'utilisation même de l'eau au sein de la chaîne de production en remplaçant certains procédés très consommateurs d'eau par des procédés par voie sèche. Il est également possible de mettre en œuvre des solutions visant à diminuer la charge polluante des rejets, par exemple en remplaçant une substance toxique par une substance moins néfaste pour l'environnement. Cependant, ces solutions ne sont pas toujours applicables d'un point de vue technique ou économique. De plus, elles ne sont pas nécessairement suffisantes pour une mise aux normes. Il est donc important, en parallèle, d'améliorer le traitement des effluents avant leur rejet.

En effet, bien qu'efficaces sur une grande gamme de polluants, les techniques de traitement conventionnel (coagulation, traitement biologique, oxydation, ...) sont parfois insuffisantes pour permettre une mise aux normes des rejets, ces normes étant par ailleurs de plus en plus strictes. De plus, dans un contexte général de développement durable, il est essentiel de diminuer autant que possible les consommations énergétiques de ces procédés afin de limiter leur impact sur l'environnement. D'autre part, d'un point de vue économique, le traitement des effluents n'engendre aucun revenu puisque les produits formés ne sont généralement pas valorisables, il est donc important de limiter son coût de manière globale, via la réduction des coûts opératoires et d'investissement. Il s'agit donc d'améliorer les procédés de traitement conventionnel, d'un point de vue épuratoire, énergétique et économique.

Plusieurs axes peuvent être envisagés pour améliorer les performances épuratoires, tels que l'ajout de catalyseurs, la sélection bactérienne, la modification du design des réacteurs, ou encore la mise en œuvre de réacteurs hybrides. Une autre solution est l'association de différentes techniques conventionnelles complémentaires. En particulier, le couplage de procédés d'oxydation chimique à des procédés biologiques, en partie déjà étudié dans la littérature, est une solution prometteuse permettant d'éliminer efficacement certains polluants organiques réfractaires aux procédés conventionnels, tout en limitant potentiellement les consommations énergétiques.

Le couplage d'une oxydation chimique et d'un procédé biologique permet, avant tout, d'utiliser des technologies déjà maîtrisées et mises en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, il permet, lorsqu'il est optimisé, de bénéficier des avantages de chaque procédé (temps de séjour court des procédés d'oxydation chimique et coût énergétique faible des procédés biologiques par exemple) tout en s'affranchissant de leurs limitations (par exemple, l'utilisation de conditions opératoires parfois coûteuses dans les procédés d'oxydation chimique et la difficulté à traiter des composés faiblement biodégradables par les procédés biologiques). Plus spécifiquement, le couplage d'une oxydation en voie humide à un réacteur à biofilm aérobie en lit fixe présente un potentiel intéressant et fait ainsi l'objet de cette thèse.

Dans un premier chapitre bibliographique, le contexte et la problématique liés au traitement des effluents sont ainsi développés, suivis d'un état de l'art sur le couplage de l'oxydation chimique au traitement biologique. Le choix des procédés d'oxydation en voie humide (OVH) et d'un réacteur à biofilm aérobie en lit fixe (PBBR) est ensuite justifié. La sélection de certains effluents, dont le traitement par couplage OVH – PBBR semble prometteur, est alors développée : les effluents de moulins à huile d'olive et les effluents textiles sont choisis. L'étude s'oriente ainsi vers le traitement de composés modèles représentatifs de ces effluents : le phénol et le colorant Acid Orange 7 respectivement. Finalement, les objectifs et la démarche de cette thèse sont exposés. Cette étude sur le couplage d'une oxydation en voie humide et d'un réacteur à biofilm en lit fixe vise, dans un premier temps, à démontrer expérimentalement sa faisabilité, et dans un second temps à démontrer son intérêt (épuration, énergétique et économique) en s'appuyant sur une modélisation des processus.

Le second chapitre présente, dans un premier temps, les dispositifs expérimentaux des procédés utilisés : un procédé d'OVH batch ainsi qu'un réacteur à biofilm aérobie en lit fixe, dont deux configurations ont été testées. Les protocoles, ainsi que les conditions employées pour le fonctionnement de ces procédés, sont également exposés. Le mode opératoire permettant la détermination des distributions des temps de séjour (DTS) des PBBR est lui aussi développé. Enfin, les méthodes analytiques utilisées tout au long de cette thèse sont détaillées. Dans un second temps, la modélisation et la simulation du procédé couplé sont abordées. La modélisation des DTS des PBBR est tout d'abord présentée, elle est nécessaire à la modélisation des performances des PBBR. La méthodologie employée pour la modélisation de ces dernières est également exposée. Le système d'équation qui en découle et sa résolution sont alors détaillés. Enfin, le logiciel de simulation ProsimPlus® est présenté et les grandes lignes ayant permis la simulation du procédé couplé sont exposées.

Les résultats obtenus lors de l'étude du traitement du phénol par couplage OVH – PBBR sont présentés au troisième chapitre. Ils sont divisés en deux parties principales : une démonstration de la faisabilité du couplage, suivie d'une démonstration de l'intérêt du couplage. La première partie permet de mettre en avant la démarche développée pour l'étude expérimentale du couplage OVH – PBBR. De plus, certains de ces résultats sont utilisés pour la partie suivante visant à modéliser et simuler le procédé couplé. Finalement, la simulation du procédé couplé est comparée à celle d'une OVH non-couplée et les gains apportés par le couplage sont exposés en termes de performances épuratoires, de consommation énergétique et de coût d'installation.

De manière similaire, les résultats obtenus lors de l'étude du traitement de l'AO7 par couplage OVH – PBBR sont présentés au quatrième chapitre.

Chapitre I :

Bibliographie

I.1. Contexte et problématique

Selon l'Ademe, la pollution est « *susceptible de contribuer ou de causer : un danger pour la santé des hommes, des détériorations des ressources biologiques, des écosystèmes ou des biens matériels, une entrave à un usage légitime de l'environnement* ». Par exemple, la bioaccumulation de substances toxiques le long de la chaîne trophique présente un risque sanitaire important puisque ces substances peuvent se retrouver à des concentrations élevées chez les plus gros prédateurs.

Etant donné les risques sanitaires, environnementaux et économiques associés à la pollution des milieux aquatiques, une politique adaptée a été mise en place afin d'assurer leur préservation. La directive européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 a été établie afin de créer une réglementation commune à l'ensemble de l'Union Européenne en matière de gestion de l'eau. Elle oblige les pays membres à protéger et restaurer la qualité des eaux et des milieux aquatiques. Elle met en place un plan de surveillance pour le suivi de l'état écologique des différents milieux aquatiques. Au sein de cette réglementation, deux listes de substances prioritaires à surveiller ont été établies par la directive 2006/11/CE du 15 février 2006 :

- les substances dont la toxicité, la persistance et la bioaccumulation sont avérées et qui doivent être éliminées des milieux aquatiques ;
- les substances ayant un effet nuisible sur l'environnement aquatique mais dont la présence peut être limitée à une certaine zone et dont les rejets doivent être réduits.

L'objectif est d'atteindre un « bon état chimique » des milieux aquatiques : ces substances doivent respecter les NQE (normes de qualité environnementale) fixées par les directives 2008/105/CE et 2013/39/UE en termes de concentration maximale et de concentration moyenne annuelle.

Afin d'assurer le respect de ces normes, il est important d'identifier et de contrôler l'origine de ces pollutions, autrement dit, il est nécessaire de caractériser et de surveiller les rejets d'effluents en milieu aquatique.

I.1.1. Caractérisation des rejets polluants et réglementation

- **Caractérisation des rejets**

Les trois grandes familles d'effluents rejetés en milieu aquatique sont les eaux usées urbaines, agricoles et industrielles.

- Effluents urbains

De manière générale, les eaux résiduaires urbaines ont une forte teneur en composés biodégradables : 45% du carbone organique total (COT) serait dû à la présence de glucides, de protéines et d'acides gras [1]. D'autres composés, plus difficilement biodégradables, tels que des tensioactifs ou des polymères complexes, peuvent également être présents. Le traitement de ces effluents en station d'épuration permet tout de même leur mise aux normes pour un rejet en rivière. Les constituants les plus problématiques de ces effluents sont les composés les moins concentrés : les micropolluants (médicaments, pesticides, édulcorants etc.) [2]. La présence de médicaments est principalement due au fait que les effluents urbains et hospitaliers sont mélangés au sein du même

réseau d'assainissement [3]. Or, leurs concentrations élevées en principes actifs, en stérilisants et en désinfectants contribuent fortement à la pollution des eaux résiduaires urbaines. Un traitement sur site des effluents hospitaliers pourrait ainsi limiter cette pollution [4].

- Effluents agricoles

Les effluents agricoles sont les effluents d'élevage (lisiers, fumiers, eaux de nettoyage et eaux de pluie). Ils sont généralement épandus sur les terres agricoles car riches en minéraux utiles à la croissance des plantes. La pollution des milieux aquatiques par l'agriculture provient généralement de l'utilisation à outrance d'engrais chimiques (chargés en azote et phosphore) et de pesticides sur les champs irrigués : une partie des nitrates non assimilée par les plantes s'infiltrer en profondeur vers les eaux souterraines ou ruissèle vers les eaux de surface [5]. Un déséquilibre des quantités d'azote et de phosphore dans les milieux aquatiques peut alors provoquer un phénomène d'eutrophisation, à la fois nuisible pour l'environnement et pour l'économie (impact touristique par exemple). Ce type de pollution est donc plutôt dû au mode d'agriculture qu'à un rejet d'effluent.

- Effluents industriels

Ce sont finalement les rejets d'effluents industriels qui peuvent être les plus problématiques du fait de leur extrême variabilité. Leurs caractéristiques dépendent du secteur d'activité : industrie agroalimentaire, textile, papetière, minière, etc. De plus, au sein même d'une chaîne de production, chaque étape conduit à un effluent aux caractéristiques différentes (prétraitement, blanchiment, lavages, etc.). Enfin, selon l'usine considérée et sa localisation, les procédés de fabrication et les produits utilisés (solvants, biocides...) diffèrent et influent sur les caractéristiques des effluents.

On peut tout de même identifier certains polluants organiques caractéristiques selon le secteur industriel considéré. Le Tableau I-1 classe ces polluants en fonction de leur caractère biodégradable ou toxique et des concentrations typiques associées.

Par ailleurs, on distingue deux types de polluants dans les effluents industriels : ceux directement issus de la matière première utilisée et ceux issus des procédés de fabrication par ajout de certaines substances. Dans le premier cas, une différence notable existe selon l'origine de la matière première : végétale, animale ou minérale. Les caractéristiques sont présentées dans le Tableau I-2.

Concernant les polluants issus du procédé de fabrication lors de l'ajout de certaines substances chimiques, on retrouve généralement : des tensioactifs (ils sont largement utilisés dans les industries chimique, papetière, textile, etc.) [6,7], des biocides (pesticides, herbicides...) [6,8], des plastifiants [9], des agents de blanchiment et d'encollage [10] ou encore des colorants [11]. Néanmoins, certains procédés industriels ne nécessitent pas ou très peu d'additifs chimiques. Dans le cas des industries vinicoles, par exemple, les effluents proviennent essentiellement d'un simple lavage de la matière première sans ajout d'agents chimiques [12].

Enfin, dans d'autres cas, les polluants peuvent provenir plus précisément d'une transformation de composés issus de la matière première par réaction avec un additif chimique, comme c'est le cas par exemple de la lignine chlorée identifiée dans les effluents papetiers [13].

Tableau I-1 : Polluants organiques caractéristiques des effluents industriels

| Effluent | Composés organiques majoritaires (mg.L ⁻¹ – g.L ⁻¹) | | | Composés organiques toxiques ou peu biodégradables minoritaires (ng.L ⁻¹ - µg.L ⁻¹) | Biodégradabilité |
|---|--|---|---|--|---|
| | Biodégradables | Non-biodégradables | Toxiques ou inhibiteurs | | |
| Industrie papetière | Acides gras, certains produits de transformation de la lignine et des tanins. | Lignine et tanins (macromolécules) | Composés extractibles du bois : acides résiniques Chloration des composés du bois : lignine chlorée, chlorophénols | Biocides, tensioactifs, plastifiants, dioxines, furanes | Effluents relativement biodégradables sauf si composés toxiques formés via les processus de transformations (en particulier la lignine chlorée) |
| Industries vinicoles, brasseries et distilleries | Composés issus de la transformation de la matière végétale : sucres, alcools, monosaccharides, acides gras | Acides humiques, acides fulviques (brasserie) | Composés issus de la transformation de la matière végétale : polyphénols | Aucun, ou issus d'un traitement de la matière première (pesticides, herbicides) | Effluents relativement biodégradables Dans certains cas, composés phénoliques → Effluents difficilement biodégradables |
| Industrie de l'huile d'olive | Idem : sucres, lipides, polyalcools | Tanins | Polyphénols en très forte concentration | Aucun (sauf si traitement de la matière première) | Composés phénoliques → Diminution de la biodégradabilité des effluents |
| Industries pharmaceutique, parachimique et de la chimie fine | Peu de composés facilement biodégradables | Certains solvants toxiques | | Additifs chimiques* | Effluents difficilement biodégradables |
| Pétrochimie | Peu de composés biodégradables car matière première d'origine minérale | Hydrocarbures | | Additifs chimiques* | Effluents difficilement biodégradables |
| Industrie textile | Composés issus de la transformation des fibres végétales (coton) ou animales (laine) : acides aminés, monosaccharides, acides gras | Colorants | | Additifs chimiques* | Colorants → Diminution de la biodégradabilité des effluents |

| Effluent | Composés organiques majoritaires (mg.L ⁻¹ – g.L ⁻¹) | | | Composés organiques toxiques ou peu biodégradables minoritaires (ng.L ⁻¹ - µg.L ⁻¹) | Biodégradabilité |
|--|--|--|-------------------------|--|--|
| | Biodégradables | Non-biodégradables | Toxiques ou inhibiteurs | | |
| Hôpitaux | Produits de transformation des constituants de la matière vivante (végétale ou animale) tels que les protéines, glucides et lipides (acides aminés, monosaccharides, acides gras). | Grande quantité de détergents potentiellement non-biodégradables ou toxiques | | Médicaments (antibiotiques en particulier) | Effluent relativement biodégradable contenant des molécules peu biodégradables (micropolluants) |
| Lixiviats de CSDU (Centre de Stockage des Déchets Ultimes) | <i>Jeunes déchets</i> : Acides gras volatils <i>Déchets stabilisés</i> : aucun | <i>Déchets stabilisés</i> : Acides humiques et fulviques | / | Micropolluants : hydrocarbures, phtalates, alcools... | Lixiviats de jeunes déchets : effluents relativement biodégradables contenant des molécules peu biodégradables Lixiviats de déchets stabilisés : effluents difficilement biodégradables |
| Lixiviats de compostage | Acides gras volatils | Acides humiques et fulviques | / | Présence potentielle de pesticides et herbicides | Effluent relativement biodégradable contenant des molécules peu biodégradables (micropolluants) |

* Additifs chimiques tels que les tensioactifs, les agents moussants, les retardateurs de flammes, les détergents, les épaisissants, les agents d'encollage, de désencollage, de désensimage, de blanchiment, etc.

Tableau I-2 : Caractéristiques générales des polluants des effluents industriels issus de la matière première du procédé

| Origine matière première | Végétale ou animale | Minérale |
|--------------------------|--|---|
| Industries | <i>Papetière, vinicole, textile, ...</i> | <i>Pétrochimique, chimie fine, ...</i> |
| Composés principaux | Polymères naturels de haut poids moléculaire : Dérivés des fibres végétales (lignine, cellulose, hemicellulose, pectine) et animales (protéines) [6,11,14] Tannins, glucides, lipides [15] | Hydrocarbures (cycliques, linéaires, saturés ou insaturés, etc.) Alcools, acides carboxyliques et esters [9,16,17] |
| Biodégradabilité | Généralement bonne : transformation des composés principaux en petites structures biodégradables (monolignols, monosaccharides, acides aminés, acides gras) [13] Faible si molécule trop grande (lignine) Textile : DBO ₅ /DCO ≈ 0,25-0,5 | Généralement moins bonne Pétrochimie : DBO ₅ /DCO ≈ 0,2-0,3 |
| Toxicité | Composés phénoliques (production d'huile d'olive) [15] Acides résiniques (industrie papetière) [6] | Généralement plus élevée (solvants toxiques, composés phénoliques, etc.) |

En conclusion, la caractérisation des effluents industriels est complexe du fait de leur grande variabilité. Cependant, il apparaît clairement qu'ils sont souvent source de pollution organique ou toxique.

- **Réglementation des rejets d'effluents**

Les rejets d'effluents en milieux aquatiques sont réglementés et surveillés via deux régimes de réglementation : le régime ICPE et le régime « eau », placés respectivement sous la surveillance de la DRIRE et de la police de l'eau. Lorsque les rejets dépassent les valeurs limites fixées par la loi, le responsable peut être condamné. Ainsi, d'après la loi sur l'eau du 3 janvier 1992, « *le fait de jeter, déverser ou laisser s'écouler dans les eaux superficielles, souterraines ou les eaux de la mer dans la limite des eaux territoriales, directement ou indirectement, une ou des substances quelconques dont l'action ou les réactions entraînent, même provisoirement, des effets nuisibles sur la santé ou des dommages à la flore ou à la faune [...] est puni de deux ans d'emprisonnement et de 75000€ d'amende* ». Afin de respecter cette réglementation, il est donc essentiel de mettre en œuvre des mesures adaptées.

I.1.2. Mesures pour la limitation des rejets de polluants

I.1.2.1. Réduction des rejets polluants

La réduction des rejets d'effluents polluants est un défi avant tout sociétal. En effet, le mode de consommation est l'un des premiers facteurs engendrant, indirectement, une certaine pollution : la consommation de biens est indéniablement liée à leur production qui est elle-même source d'effluents potentiellement polluants. Une modification des modes de consommation pourrait ainsi faire évoluer les modes de production vers une diminution des rejets polluants, néanmoins ceci demande un choix de la part d'une population ou d'un Etat et ne se fait que sur du long terme.

D'autres mesures, plus directes, sont donc possibles via la modification des modes de production. Dans le domaine agricole, par exemple, il s'agirait d'adopter une fertilisation raisonnée des cultures en calculant les doses de fertilisants épandus en fonction des besoins en azote des plantes [5]. Dans le domaine industriel, des stratégies de gestion des ressources en eau et de lutte contre la pollution peuvent être mises en œuvre au sein des usines. Il est entre autres possible de remplacer des technologies en place par des technologies propres. Cependant, ce type de changement nécessite parfois un investissement important au préalable. Il est aussi possible d'adopter des techniques propres moins coûteuses et plus rapides à mettre en œuvre. Par exemple, certaines substances peuvent être remplacées par d'autres moins polluantes (tels que certains solvants) ou certains flux d'eau au sein de l'usine peuvent passer en circuit fermé, limitant ainsi les quantités d'effluent à rejeter [18].

Cependant, ces différentes méthodes de réduction des rejets polluants ne pourront pas *a priori* permettre leur suppression totale. De plus ces solutions ne sont pas toujours économiquement viables ou applicables dans toute usine. Il est donc également nécessaire de travailler sur un deuxième axe qui consiste à améliorer les techniques de traitement d'effluents pour en diminuer la charge polluante avant leur rejet.

1.1.2.2. Amélioration du traitement des effluents

- **Traitements conventionnels**

Les traitements conventionnels peuvent être classés en 3 catégories : procédés physiques ou physico-chimiques, chimiques et biologiques, présentés brièvement dans le Tableau I-3 [19].

Tableau I-3 : Description sommaire des procédés de traitement conventionnels

| Type de procédé | Physique ou physico-chimique | | | Chimique | Biologique |
|-----------------------------|--|--|---------------------------|--|---|
| Objectif / Pollution ciblée | Prétraitement Elimination des espèces insolubles (MES, sable, huiles) | Affinage Elimination d'espèces solubles | Elimination des colloïdes | Désinfection ou élimination de pollution organique non biodégradable | Elimination de la pollution organique biodégradable, azotée et phosphorée |
| Exemples de procédé | Dégrillage Décantation Flottation | Adsorption Filtration membranaire | Coagulation-floculation | Chloration Ozonation Fenton | Boues activées Biofiltres |

Certains composés sont réfractaires à ces traitements. En particulier, certains effluents industriels peuvent contenir des composés organiques en forte concentration qui ne peuvent pas être traités par voie biologique du fait de leur toxicité ou de leur effet inhibiteur sur le métabolisme bactérien. Un traitement physique ou chimique apparaît donc nécessaire. Or, un traitement physique ne permet pas d'éliminer directement le polluant ciblé mais seulement de le déplacer vers une phase solide. Les boues générées par ces procédés doivent alors, de préférence, être valorisables afin d'éviter leur mise en décharge ou leur incinération [20]. Par ailleurs, le traitement par oxydation chimique conduit parfois à la formation de composés eux-mêmes réfractaires à l'oxydation chimique qui contribuent alors à une pollution organique résiduelle. Ainsi, l'ozone, par exemple, réagit préférentiellement avec des composés insaturés dont l'oxydation peut conduire à des composés non-

oxydables tels que des acides carboxyliques et des cétones dont les groupements fonctionnels sont désactivants vis-à-vis de l'ozone [21].

Par ailleurs, dans un contexte plus général de développement durable, la raréfaction des ressources fossiles et l'empreinte carbone qu'elles engendrent font de la réduction des consommations énergétiques un second enjeu majeur du 21^{ème} siècle. C'est pourquoi, outre les performances épuratoires des traitements des effluents, il est essentiel d'améliorer leurs performances énergétiques vers une moindre consommation voire une production d'énergie. De plus, d'un point de vue économique, les filières de traitement des effluents ne génèrent en général aucun sous-produit valorisable et sont par conséquent non rentables. Industriellement, il est donc important de limiter le coût de ces traitements via, entre autres, la réduction des consommations énergétiques, mais également en diminuant leur coût d'investissement.

Il apparaît ainsi nécessaire de trouver des axes d'amélioration de ces traitements afin, non seulement, d'éliminer efficacement certains polluants organiques réfractaires aux traitements conventionnels, mais aussi d'optimiser leurs performances énergétiques et de limiter leur coût d'investissement.

- **Axes d'amélioration des traitements conventionnels**

Plusieurs possibilités sont envisageables, on peut choisir par exemple de développer un procédé biologique adapté à la dégradation de polluants réfractaires. Il pourrait s'agir de sélectionner une espèce bactérienne spécifique sur laquelle le composé ciblé n'a pas d'effet toxique ou encore de modifier génétiquement une espèce bactérienne afin de la rendre apte à sa dégradation. Cependant, il n'est pas toujours évident de sélectionner une espèce bactérienne ou un consortium bactérien ayant l'aptitude à dégrader à la fois le composé ciblé, ses métabolites mais aussi les autres composés présents dans l'effluent à traiter. Une modification génétique quant à elle peut être coûteuse et/ou inopérante à cause de la complexité des écosystèmes présents dans les procédés de traitement des effluents.

Il est également possible d'améliorer le procédé d'oxydation chimique, par exemple en utilisant un catalyseur. Néanmoins, l'utilisation de ce dernier implique une étape supplémentaire afin de le récupérer et parfois de le régénérer. De plus, il est important de s'assurer qu'il n'est pas partiellement entraîné dans l'effluent et ne risque pas alors de contribuer à une autre forme de pollution. On peut aussi choisir de travailler dans des conditions d'oxydation plus fortes : augmentation de la concentration en oxydant ou augmentation de la température.

Enfin, il est possible de travailler sur une modification intrinsèque des procédés, en créant de nouveaux designs ou des réacteurs hybrides. Zhang *et al.* ont par exemple testé à l'échelle du laboratoire un procédé hybride pour le traitement de composés organiques difficilement biodégradables : ils ont inclus une zone d'oxydation par irradiation UV à l'intérieur même d'un réacteur à biomasse fixée sur un support en mouvement [22].

Une autre solution intéressante est de combiner ces deux familles de traitements conventionnels. En effet, le couplage d'une oxydation chimique et d'un procédé biologique permet d'utiliser des technologies déjà maîtrisées et mises en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, le procédé couplé pourrait permettre de bénéficier des avantages de chaque procédé (temps de séjour court des procédés d'oxydation chimique et coût énergétique faible des procédés biologiques par exemple) tout en s'affranchissant de leurs limitations. L'étude du couplage des procédés d'oxydation

chimique et biologiques représente donc un axe de recherche intéressant permettant d'améliorer les traitements actuels de certains effluents industriels.

Cette étude s'inscrit donc dans un contexte de préservation des ressources en eaux et de protection des milieux aquatiques. Il est ainsi nécessaire de limiter les rejets de polluants dans l'environnement via l'amélioration des techniques de traitements des effluents pollués, tout en réduisant leurs consommations énergétiques et leurs coûts. Un axe d'amélioration particulièrement intéressant est le couplage des procédés d'oxydation chimique et biologiques. La partie suivante de ce document présente ainsi un état de l'art sur ce sujet.

I.2. Couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »

Le procédé couplé fait intervenir deux grands types de procédés dont les principes et mécanismes sont présentés ci-dessous.

I.2.1. Généralités sur les procédés d'oxydation chimique et les procédés biologiques

I.2.1.1. Oxydation chimique

I.2.1.1.1. Principes et mécanismes

Les procédés d'oxydation chimique reposent sur un mécanisme radicalaire. La réaction d'amorçage permet d'obtenir des radicaux hydroxyles ou hydroperoxydes qui attaquent ensuite les composés organiques. Les réactions d'amorçage associées aux différents procédés d'oxydation chimique sont présentées dans le Tableau I-4. Les radicaux produits sont très réactifs, induisant des vitesses de réaction élevées, et peu sélectifs [23]. L'oxydation des molécules organiques peut être totale (minéralisation) ou partielle, conduisant à des composés organiques résiduels de longueur de chaîne carbonée plus courte que les composés initiaux. Par exemple, l'ozone réagit préférentiellement avec des composés insaturés dont l'oxydation peut conduire à des composés non-oxydables [21].

I.2.1.1.2. Procédés d'oxydation chimique

Le diagramme présenté Figure I-1 classe les différents procédés existants en fonction de leurs conditions opératoires. Ils diffèrent en général par la réaction d'amorçage impliquée selon les conditions opératoires utilisées : température, pression, oxydant(s), présence d'un catalyseur, etc. Ils peuvent être divisés en deux grandes catégories : les procédés d'oxydation avancée (POA), à pression et température ambiantes, utilisant un oxydant fort (ozone, eau peroxydée, ...) et les procédés de conversion hydrothermale, à pression et température élevées, utilisant un oxydant plus faible (l'oxygène).

Tableau I-4 : Réactions d'amorçage associées aux différents procédés d'oxydation chimique

| Procédé | Réactions d'amorçage | Référence |
|--|---|-----------|
| Ozonation | $O_3 + HO^- \rightarrow O_3^{\cdot-} + HO^{\cdot}$ $O_3^{\cdot-} \rightarrow O_2 + O^{\cdot-}$ $O^{\cdot-} + H^+ \rightarrow HO^{\cdot}$ | [23] |
| Ozonation $O_3 + H_2O_2$ | $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^{\cdot} + 3O_2$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_3^{\cdot}$ | |
| Fenton | $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot}$ | |
| Ultraviolets (O_3 , H_2O_2 ou mélange) | $H_2O + O_3 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\cdot} + O_2$ $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\cdot}$ $H_2O_2 + 2O_3 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\cdot} + 3O_2$ | |
| Ultrasons (O_3 ou H_2O_2) | $H_2O \xrightarrow{\text{ultrasons}} H^{\cdot} + HO^{\cdot}$ $O_3 \xrightarrow{\text{ultrasons}} O_2(g) + O(^3P)$ $O(^3P)(g) + H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot}$ $H_2O_2 \xrightarrow{\text{ultrasons}} 2HO^{\cdot}$ | |
| Procédés de conversion hydrothermale | $RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO^{\cdot}$ $H_2O + O_2 \rightarrow HO^{\cdot} + HOO^{\cdot}$ | [24,25] |

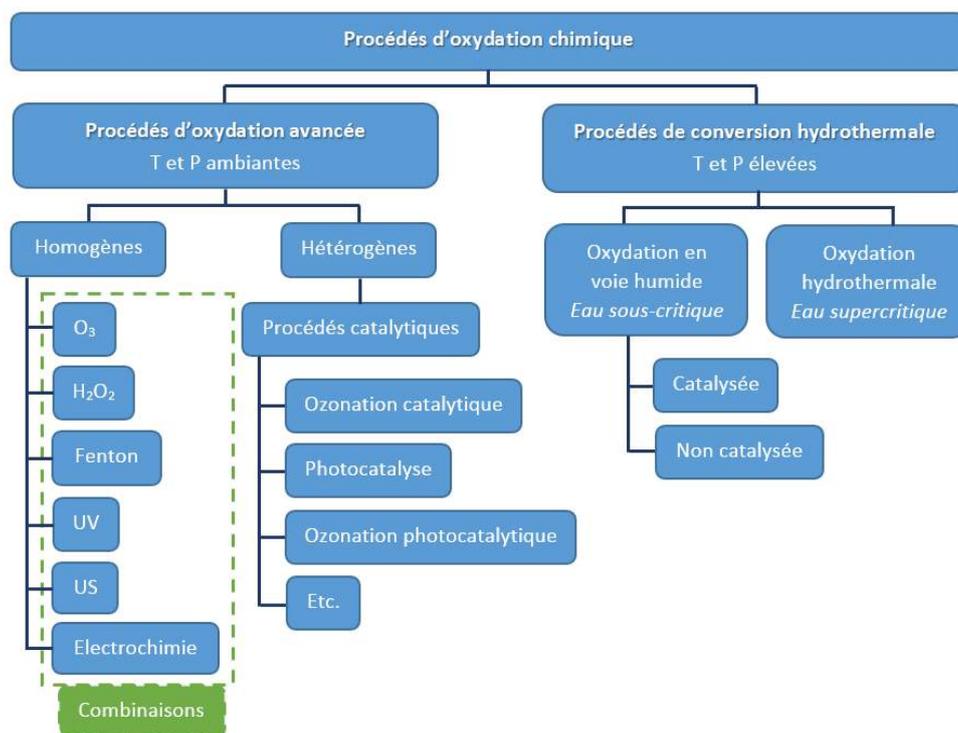


Figure I-1 : Classification des procédés d'oxydation chimique

- **Procédés d'oxydation avancée**

Dans une étude récente, Cesaro *et al.* passent en revue les différents POA et récapitulent leurs avantages et leurs inconvénients (Tableau I-5) [26].

Tableau I-5 : Avantages et inconvénients des différents POA, tiré de Cesaro et al. [26]

| POA | Avantages | Inconvénients |
|--------------------------------------|--|--|
| Ozonation | Fort pouvoir oxydant Efficace sur une grande gamme de polluants Procédé déjà existant à grande échelle | Consommation d'énergie Coûts opératoires importants Risques associés à la génération d'ozone |
| O₃/UV | Plus efficace que l'ozonation ou les UV seuls | Consommation d'énergie plus élevée que pour les procédés seuls |
| H₂O₂/UV | Génération des OH [*] augmentée par les UV Grande efficacité | Risque d'interférence de la turbidité avec les UV |
| Procédés Fenton | Moins consommateurs d'énergie que les autres POA | Technologies en développement Conditions acides nécessaires |
| Ultrasons | Technologie flexible Applicable à des petits volumes Possibilités d'améliorations intéressantes | Consommation d'énergie Erosion des sonotrodes |
| UV/TiO₂ | Utilisation de longueurs d'onde plus élevées que pour les autres procédés UV | Technologie en développement Prétraitement nécessaire |

- **Procédés de conversion hydrothermale**

Les procédés de conversion hydrothermale sont particulièrement adaptés au traitement d'effluents trop dilués pour être incinérés. Leur avantage principal, comparé aux POA, est d'utiliser l'oxygène comme oxydant, ce qui est à la fois plus respectueux de l'environnement et moins coûteux que la production d'ozone ou d'eau peroxydée.

- Oxydation en voie humide (OVH)

L'oxydation en voie humide – en eau sous-critique – est généralement réalisée entre 150 et 325°C, sous une pression totale d'air ou d'oxygène pur de 2 à 30MPa. Ces conditions augmentent en particulier la solubilité de l'oxygène gazeux dans la phase aqueuse. La température élevée permet également d'accélérer la dégradation des composés organiques. Les différentes étapes du mécanisme radicalaire impliqué dans cette oxydation sont représentées dans le Tableau I-6 [24].

La minéralisation des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau n'est pas toujours atteinte. La matière organique restante est essentiellement constituée de petites molécules telles que l'acide acétique ou des acides gras volatils. Les composés azotés sont principalement transformés en ammoniacque, restant présent en phase aqueuse. Il est ensuite nécessaire de l'éliminer de l'effluent, soit par stripping, soit par procédé biologique de nitrification/dénitrification. Les temps de séjour sont de l'ordre de plusieurs minutes à quelques heures pour des rendements d'oxydation généralement compris entre 70 et 95% [27].

Tableau I-6 : Mécanisme réactionnel radicalaire de l'OVH

| | |
|---------------------------------------|---|
| Amorçage classique | $RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HOO^\bullet$ |
| Amorçage par réaction avec l'eau [28] | $H_2O + O_2 \rightarrow HO^\bullet + HOO^\bullet$ |
| Propagation | $RH + HOO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O_2$ $H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$ $R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$ $ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$ $RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ |

- Oxydation hydrothermale

L'oxydation hydrothermale – en eau supercritique – consiste quant à elle à travailler au-dessus du point critique de l'eau (374°C et 22,1MPa). Ces conditions permettent la formation d'une seule phase fluide homogène. La réaction d'oxydation est alors très rapide et la minéralisation des composés organiques est complète, même en présence des molécules les plus réfractaires. Les composés azotés sont d'abord convertis en NH₃ puis en azote gazeux N₂, permettant souvent le rejet direct de l'effluent en sortie dans le milieu naturel. Les temps de séjour sont très faibles, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, pour des rendements supérieurs à 99% [29].

L'oxydation hydrothermale est plus contraignante que l'oxydation en voie humide puisque les conditions opératoires sont plus extrêmes : les problèmes de corrosion et de précipitation des métaux nécessitent l'utilisation de matériaux adaptés et le développement de designs particuliers [25]. Néanmoins, elle est particulièrement indiquée pour l'élimination de déchets toxiques ou dangereux dans les secteurs des explosifs, de l'armement chimique, des pesticides ou des industries chimiques [30].

1.2.1.2. Traitement biologique

1.2.1.2.1. Principes et mécanismes

Les procédés biologiques de traitement des eaux usées reposent en général sur le développement d'une biomasse épuratrice assimilant les composés organiques présents dans les effluents pour leurs processus vitaux. Il s'agit principalement d'une biomasse chimiotrophe, c'est-à-dire que la principale source d'énergie utilisée par cette biomasse provient de l'oxydation des molécules organiques. Une partie de la biomasse peut également utiliser la photosynthèse mais les mécanismes associés ne sont pas détaillés ci-dessous [31].

La biomasse épuratrice est constituée d'une communauté de micro-organismes (bactéries, virus, protozoaires, vers, etc.). Au sein de cette communauté, les bactéries assimilent les substrats organiques ou azotés. Elles servent également au développement de plus gros prédateurs tels que les protozoaires [32].

Les bactéries sont capables de dégrader des composés dissous aussi bien que particulaires, moyennant une étape préliminaire d'adsorption et d'hydrolyse de ces derniers. Elles sécrètent des enzymes servant de catalyseurs à leur biodégradation. Deux mécanismes se distinguent [33] :

- Le mécanisme extracellulaire : lorsque les molécules à dégrader sont trop complexes pour pénétrer la membrane cellulaire (en termes de taille ou de groupements fonctionnels par exemple), des enzymes extracellulaires sont sécrétées afin de catalyser leur dégradation ; les sous-produits formés sont parfois dégradés ensuite via le second mécanisme ;
- Le mécanisme intracellulaire : les molécules sont absorbées puis dégradées à l'intérieur de la cellule et sont directement impliquées dans les processus vitaux du métabolisme bactérien.

La dégradation des composés organiques est opérée par les bactéries hétérotrophes. Deux types de métabolismes existent selon leur rapport à l'oxygène : les métabolismes aérobie et anaérobie, décrits brièvement dans les paragraphes suivants.

• **Métabolisme aérobie du carbone dans le cadre du traitement des effluents**

Le métabolisme aérobie du carbone par des bactéries chimiotrophes consiste en une oxydation intracellulaire des molécules organiques selon les trois étapes ci-dessous, dont les équations sont notées dans le Tableau I-7 [33] :

- Adsorption et absorption de la matière organique par les micro-organismes,
- Oxydation biochimique et dégradation enzymatique :
 - o Catabolisme : transformation de la matière organique en énergie,
 - o Anabolisme : transformation de la matière organique et de l'énergie issue du catabolisme en nouvelle matière cellulaire pour la prolifération des cellules,
- Autodestruction des micro-organismes par respiration endogène (auto-oxydation de la matière cellulaire) ; les métabolites réfractaires formés, i.e. non assimilables par les bactéries, sont évacués sous forme de boues en excès.

Tableau I-7 : Réactions associées au métabolisme aérobie de la matière organique, issu de Boeglin et al. [33]

| | |
|-----------------------------|--|
| Catabolisme | $Matière\ org. + \mu_{org} + O_2 \xrightarrow{Nutriments} CO_2 + H_2O + Energie$ |
| Anabolisme | $Matière\ org. + \mu_{org} + O_2 + Energie \xrightarrow{Nutriments} C_5H_7NO_2 + CO_2 + H_2O$ <i>C₅H₇NO₂ : composition élémentaire de la matière vivante des bactéries</i> |
| Respiration endogène | $C_5H_7NO_2 + O_2 \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + NO_3^- + métabolites\ réfractaires$ |

• **Digestion anaérobie du carbone dans le cadre du traitement des effluents**

La digestion anaérobie du carbone, aussi appelée fermentation, consiste en la transformation de la matière organique en acides gras volatils (AGV), solvants (butanol, éthanol), dioxyde de carbone, hydrogène et méthane par une biomasse complexe. Le biogaz produit peut être récupéré et utilisé

comme source d'énergie verte. Le principe global de la fermentation est schématisé dans le graphique suivant (Figure I-2) [33]. A chaque étape de la digestion, différentes espèces bactériennes interviennent (acétogènes, méthanogènes, etc.).

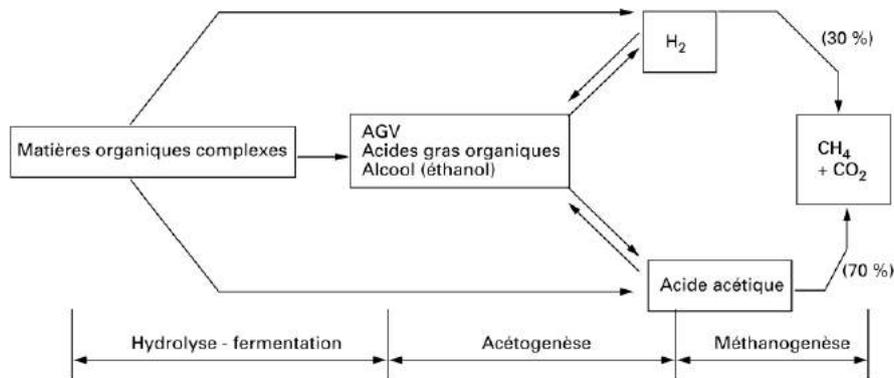


Figure I-2 : Schéma des étapes de la digestion anaérobie de la matière organique, tiré de Boeglin et al. [33]

Les procédés biologiques consistent en l'application de ces métabolismes à l'échelle industrielle. Les cinétiques de croissance associées au métabolisme aérobie sont nettement plus rapides que celles du métabolisme anaérobie [31], permettant la mise en place de réacteurs plus petits (temps de séjour plus court), c'est pourquoi les bioprocédés aérobies sont plus couramment utilisés. Cependant, lorsque les effluents à traiter sont très concentrés ($DBO_5 > 2g_{O_2}.L^{-1}$), les bioprocédés anaérobies sont préférentiellement employés [33].

I.2.1.2.2. Procédés biologiques

Les procédés biologiques, qu'ils fassent intervenir des microorganismes aérobies ou anaérobies, peuvent être classés en deux catégories principales présentées ci-dessous.

- **Procédés à biomasse libre**

Les procédés à biomasse libre visent à intensifier le caractère épuratoire naturel des rivières et/ou réservoirs d'eau de surface.

La biomasse, en contact avec l'influent à traiter, est maintenue en suspension dans le réacteur grâce à un flux gazeux d'air ou de biogaz. C'est le cas, par exemple, du procédé de boues activées en aérobie (Figure I-3) et du digesteur en anaérobie (Figure I-4). Ces procédés impliquent une étape de séparation des boues de l'effluent traité via un décanteur en aval.

Les procédés de lagunage ainsi que les réacteurs séquentiels discontinus (SBR, Sequencing Batch Reactor) font également partie des procédés à biomasse libre.

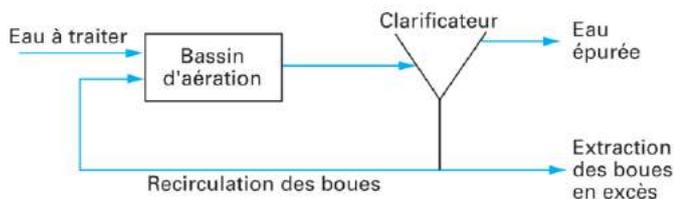


Figure I-3 : Schéma d'un procédé de boues activées classique, tiré de Gaïd et al. [32]

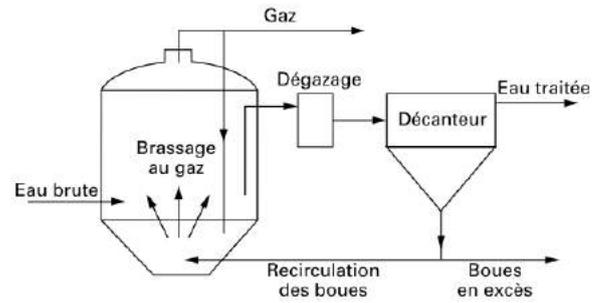


Figure I-4 : Schéma d'un digesteur classique, tiré de Boeglin et al. [33]

- **Procédés à biomasse fixée**

Les procédés à biomasse fixée visent à intensifier le caractère épuratoire naturel des sols. Ils consistent à utiliser une biomasse développée sur un matériau support sous forme d'un biofilm.

Un biofilm peut être défini comme une « couche de cellules procaryotes et/ou eucaryotes ancrées à un support et intégrées à une matrice organique d'origine biologique » [34]. Contrairement aux bactéries en suspension, les bactéries présentes dans les biofilms ont l'avantage d'être peu emportées par l'effluent. Elles peuvent se développer dans des niches biologiques dont les conditions environnementales (oxygène, pH, nutriments...) sont parfois plus favorables que celles de l'effluent lui-même. Les bactéries à croissance lente peuvent également mieux se développer et être protégées grâce à la structure du biofilm, celles-ci ont parfois la capacité de métaboliser des substances xénobiotiques et sont donc particulièrement intéressantes dans le domaine du traitement des effluents [35]. Outre les bactéries, un biofilm est également constitué de substances polymériques extracellulaires (EPS) sécrétées par ces bactéries et participant à la formation de la matrice extracellulaire. L'eau est également le principal constituant d'un biofilm : il s'agit de l'eau intracellulaire (puisque les bactéries ont une forte teneur en eau) et extracellulaire (eau dans laquelle « baignent » les EPS et bactéries).

Le développement d'un biofilm sur un support suit les étapes suivantes (Figure I-5) : des bactéries adhèrent initialement au support puis un biofilm se forme via le développement progressif d'une matrice extracellulaire. Après une phase de prolifération et de maturation, le biofilm est pleinement actif pour la biodégradation de composés organiques ou azotés. Enfin, tout au long de son développement, le biofilm est soumis à un certain cisaillement dû à l'écoulement des fluides (liquides ou gazeux) qui provoque le détachement partiel de bactéries. D'autre part, lors de la lyse cellulaire, certaines substances intracellulaires (enzymes, fragments d'ADN, ...) peuvent également être relâchées dans la phase fluide.

Les bioréacteurs à biofilms peuvent être classés selon le support utilisé : les lits bactériens, utilisant des garnissages de taille de l'ordre de plusieurs centimètres à base de minéraux (scories, pouzzolane, coke, etc.) ou de plastique (PVC, polystyrène), et les biofiltres qui utilisent des garnissages de faible granulométrie, de 1 à 10mm, sous différentes formes (billes, anneaux de Pall, anneaux Raschig, ...). Les biofiltres, appelés ici bioréacteurs à biofilm en lit fixe (PBBR – Packed-Bed Biofilm Reactor), assurent à la fois la fonction de biodégradation par action des bactéries et la rétention physique des MES par filtration. Le garnissage ayant une surface spécifique plus grande, ils sont plus compacts que les lits bactériens. Ils peuvent être utilisés autant en milieu aérobie qu'anaérobie.

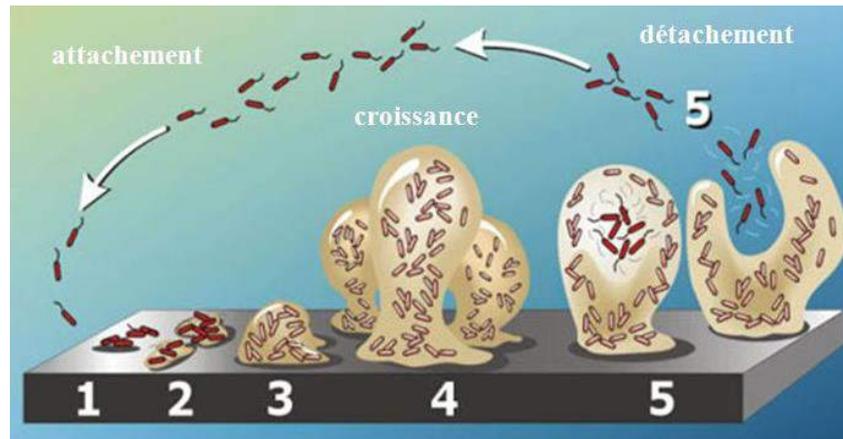


Figure I-5 : Etapes de développement d'un biofilm : 1- Attachement des bactéries, 2- Adhésion cellulaire, 3- Prolifération, 4- Maturation, 5- Dispersion , tiré de [36]

Un autre exemple de procédé à biomasse fixée peut être cité : il s'agit des filtres plantés où les micro-organismes sont fixés sur un milieu granulaire servant de support à des plantations (roseau, bambou, ...), ces macrophytes assurent le transport de l'oxygène de l'air vers le milieu et l'absorption de certains polluants tels que les nitrates nécessaires à la croissance des plantes.

Il existe également des procédés à biomasse fixée sur un support mobile. Un biofilm se développe sur un support de densité inférieure à celle de l'eau qui est lui-même mis en suspension. Ceci permet un meilleur contact entre les bactéries fixées et l'effluent à épurer et allie aussi bien les avantages d'une culture libre que d'une culture fixée.

Enfin, plus récemment, une troisième classe de procédé est apparue : les procédés biologiques granulaires dans lesquels les microorganismes sont organisés sous forme de granules denses en suspension dans le réacteur. Ces granules peuvent être composées de floccs bactériens uniquement ou de biomasse fixée sur un support très poreux, de faible diamètre et de faible densité, tels que des grains de charbon actif. Par exemple, le procédé UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), aussi appelé procédé à lit de boues, est une évolution du digesteur classique où les boues sont concentrées sous forme de floccs bactériens agglomérés qui agissent comme des microréacteurs. Ce procédé a également été conçu pour opérer dans un même réacteur la méthanisation et la séparation solide/liquide afin d'éliminer l'étape de décantation (Figure I-6).

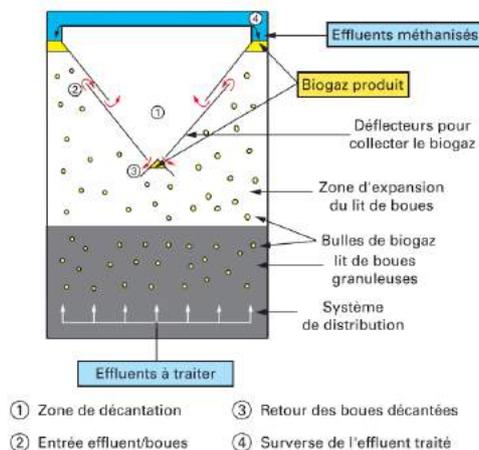


Figure I-6 : Schéma d'un réacteur UASB, tiré de Boulenger et al. [37]

Par ailleurs, il existe également des procédés hybrides associant une biomasse fixée et une biomasse libre.

Le choix entre ces différentes technologies dépend de l'effluent à traiter (charge organique, débit), de la qualité à atteindre, des contraintes environnementales (emplacement, odeurs, surface disponible, températures, etc.) ou encore des conditions d'exploitation (coût des consommables, facilité de l'entretien, etc.).

1.2.2. Principe du couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »

L'objectif d'un procédé de traitement est d'atteindre les conditions de rejets imposées par la réglementation en termes de teneurs en certains polluants mais aussi de DCO, ce qui implique un certain niveau de minéralisation.

Le traitement par couplage de procédés a pour objectif supplémentaire d'être compétitif par rapport aux traitements conventionnels, c'est-à-dire d'avoir de meilleures performances épuratoires et/ou un coût plus faible que si le traitement avait été réalisé par un seul des deux procédés. La réduction des coûts peut provenir aussi bien des coûts d'investissement (réduction des volumes de réacteur par exemple) que des coûts opératoires (réduction des consommations de réactifs ou d'énergie, du coût de maintenance).

Les procédés d'oxydation chimique ont généralement de bons rendements pour des temps de séjour relativement courts comparés aux procédés biologiques. Cependant, ils peuvent être contraints, pour certains, par l'utilisation d'oxydants coûteux à produire ou, pour d'autres, par une consommation énergétique importante. De plus, la minéralisation totale des composés organiques peut engendrer un coût opératoire beaucoup plus élevé qu'une dégradation partielle car cela peut nécessiter de monter en température, parfois sur une longue durée, et/ou d'augmenter la consommation en oxydants.

Les procédés biologiques sont quant à eux réputés moins coûteux ; leurs coûts d'investissement sont 5 à 20 fois moins élevés comparés à certains procédés d'oxydation chimique et leurs coûts opératoires 3 à 10 fois plus faibles [38]. Cependant, ils sont limités au traitement de composés biodégradables et sont mal adaptés au traitement de certaines substances toxiques ou inhibitrices envers les micro-organismes. Par ailleurs, leur mise en œuvre est parfois relativement difficile due à la gestion des populations bactériennes (acclimatation, contrôle de la croissance) [39].

D'un point de vue économique, les procédés d'oxydation chimique sont globalement plus coûteux que les procédés biologiques. Ainsi, Guieysse *et al.* comparent ces deux familles de procédés dont les principaux résultats sont compilés dans le Tableau I-8 [39]. Le temps de séjour des procédés d'oxydation chimique est en moyenne 10 fois plus court que pour les procédés biologiques, impliquant des volumes de réacteur plus petits pour un même débit à traiter. En parallèle, la consommation énergétique d'un procédé biologique et son coût opératoire (indiqués dans le tableau en fonction du volume d'effluent à traiter) sont nettement plus faibles comparés aux procédés d'oxydation chimique.

De ce fait, le couplage de ces procédés pourrait permettre de profiter de l'efficacité épuratoire des procédés d'oxydation chimique tout en limitant leur coût opératoire via l'utilisation d'un procédé biologique complémentaire. Il s'agit pour cela de limiter l'oxydation chimique à une dégradation partielle des composés organiques présents dans l'effluent. Ce principe peut être décliné de deux

façons distinctes selon le sens de couplage : un prétraitement par oxydation chimique suivi d'un traitement biologique ou bien un prétraitement biologique suivi d'une oxydation chimique.

Tableau I-8 : Comparaison des procédés d'oxydation chimique et biologique, adapté de Guieysse et al. [39]

| Procédé | Temps de séjour (h) | Consommation énergétique (kWh.m ⁻³) | Coût opératoire (US\$.m ⁻³) |
|--|---------------------|---|---|
| Oxydation chimique (O ₃ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ /UV, Photocatalyse, Fenton) | 0,03 – 8 | 715 – 2047 | 2,6 – 267 |
| Traitement biologique (lagunage, PBBR, MBR, SBR, boues activées) | 0,5 – 95 | 0,09 – 2,4 | 0,13 – 1,6 |

1.2.2.1. Prétraitement par oxydation chimique suivi d'un traitement biologique

1.2.2.1.1. Principe du couplage « CB » (Chimique → Biologique)

Dans ce mode de couplage, l'oxydation chimique est limitée à une dégradation partielle des composés organiques en composés biodégradables. Ces derniers sont ensuite minéralisés grâce au procédé biologique.

Ce couplage est particulièrement intéressant pour le traitement d'effluents contenant une fraction élevée en composés difficilement biodégradables, inhibiteurs ou toxiques, ou encore lorsque les sous-produits de l'oxydation chimique sont eux-mêmes réfractaires à une oxydation chimique [40,41].

- Effluents contenant une forte fraction de composés difficilement biodégradables

Certaines molécules sont difficilement dégradées par les micro-organismes du fait, par exemple, de leur taille ou de certains groupements fonctionnels les empêchant de pénétrer la membrane cellulaire.

Les effluents contenant des macromolécules sont particulièrement concernés. En effet, il a été montré que, lors d'une oxydation chimique, la vitesse de rupture des liaisons C-C augmente avec la taille des molécules. A contrario, en procédé biologique, cette vitesse diminue lorsque la taille des molécules augmente. Il est donc intéressant d'oxyder chimiquement les macromolécules jusqu'à ce que leur taille devienne suffisamment petite pour être ensuite plus rapidement oxydée biologiquement [41]. Ce principe est résumé dans le graphique suivant (Figure I-7).

Une étude réalisée sur le traitement du polyéthylène glycol (PEG), polymère souvent utilisé dans la production de lubrifiants, de médicaments ou de cosmétiques, confirme ainsi l'intérêt de ce couplage : Otal *et al.* ont préoxydé une solution de PEG 10000 par OVH à 150°C avec un temps de séjour de 30min, puis l'effluent a été traité par voie biologique dans une cuve agitée aérobie avec un temps de séjour de 12h. Il a été montré que l'OVH seule permet de transformer le PEG 10000 en PEG de poids moléculaire plus faible sans minéralisation totale (seulement 7% du COT est éliminé). Le traitement biologique seul, quant à lui, n'engendre qu'une diminution de 5% du COT. Le traitement par couplage de ces deux procédés permet finalement de minéraliser 80% du COT. Le couplage permet

donc de profiter de la complémentarité de ces deux procédés et d'obtenir un taux de minéralisation non réalisable par chaque procédé séparément.

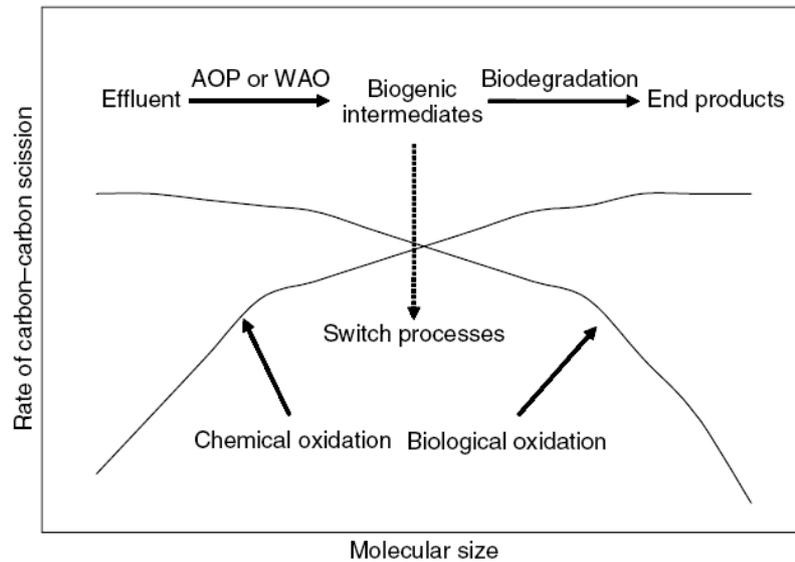


Figure I-7 : Principe du traitement de macromolécules par couplage d'une oxydation chimique suivie d'un traitement biologique, tiré de Mantzavinos et al. [41]

Ce principe pourrait également être appliqué à des effluents issus de brasseries ou encore à des lixiviats de CSDU qui contiennent parfois des acides humiques à haut poids moléculaire (polymères constitués de noyaux aromatiques liés par des chaînes aliphatiques) relativement inertes à la dégradation microbienne [42,43].

- Effluents contenant une forte fraction de composés inhibiteurs ou toxiques

Les effluents contenant une forte concentration en composés inhibiteurs du métabolisme bactérien, voire toxiques, ne peuvent pas être traités directement par procédé biologique. Une pré-oxydation chimique peut partiellement dégrader ces composés en intermédiaires biodégradables et produire ainsi un effluent mieux adapté au traitement biologique.

Cela peut concerner les effluents issus de la pétrochimie, contenant par exemple des hydrocarbures [17], ou encore des effluents cosmétiques ou pharmaceutiques pouvant contenir des solvants, des principes actifs ou des tensioactifs inhibiteurs ou toxiques envers les micro-organismes [9]. Ainsi, Ishak *et al.* ont montré que le traitement d'un effluent réel de raffinerie par procédé de Fenton permettait d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent (rapport DBO₅/DCO) de 0,27 à 0,43. Il est alors théoriquement intéressant de coupler ce procédé à un procédé biologique [44].

- Effluents dont l'oxydation chimique conduit à la formation de sous-produits réfractaires à l'oxydation chimique

Comme mentionné précédemment, certains composés ne sont pas totalement minéralisés par oxydation chimique car leur oxydation partielle forme des composés eux-mêmes réfractaires à l'oxydation chimique, tels que des acides gras volatiles à chaînes courtes. Ces derniers étant généralement facilement biodégradables, un traitement biologique s'avère intéressant.

On peut par exemple citer le cas de l'ozonation de l'atrazine (pesticide dont l'utilisation est à présent interdite dans l'Union Européenne) qui conduit à la formation finale d'un composé non-oxydable, le 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine. Ce dernier est ensuite efficacement traité via un procédé biologique utilisant une souche bactérienne isolée, *Klebsiella terrigena* [45].

Le prétraitement par oxydation chimique permet donc, avant tout, de **traiter des effluents que l'on ne peut pas éliminer efficacement par voie biologique**. D'autre part, le traitement biologique permet également de limiter l'oxydation chimique à une oxydation partielle afin de **diminuer le coût opératoire total**.

1.2.2.1.2. Conditions sur l'effluent intermédiaire lors du couplage « CB »

Ce mode de couplage nécessite cependant de bien étudier les caractéristiques de l'effluent intermédiaire formé par l'oxydation chimique. En effet, ce dernier doit être adapté au mieux au traitement biologique. Deux conditions sont alors essentielles :

- *L'effluent intermédiaire doit présenter des concentrations en composés toxiques ou inhibiteurs envers les micro-organismes inférieures aux seuils de toxicité ou d'inhibition :*

En effet, on pourrait supposer que lorsqu'un composé toxique ou réfractaire est traité par oxydation chimique, l'effluent formé est moins toxique puisque certaines liaisons potentiellement responsables de la toxicité ont été cassées. C'est effectivement le cas dans l'étude de Bandara *et al.* où la toxicité d'un effluent, contenant initialement de l'acide p-nitro-o-toluènesulfonique, traité par procédé photo-Fenton, a été mesurée à différents temps de réaction : la toxicité diminue lorsque la durée d'oxydation augmente [46]. Cependant, à l'inverse, l'OVH de la quinoline, à 0,4MPa de pression partielle d'oxygène, à 280°C pendant 30min, produit des composés plus toxiques envers les bactéries *Nitrobacter* et *Nitrosomonas* que la quinoline elle-même [47].

Il est donc essentiel d'identifier les composés potentiellement inhibiteurs ou toxiques dans l'effluent intermédiaire. Dans certains cas, un pic de toxicité peut être atteint au cours de l'oxydation chimique avant sa diminution progressive induite par la formation de sous-produits plus facilement biodégradables. Il est donc important de choisir les conditions opératoires de l'oxydation chimique permettant la formation d'un effluent moins toxique que l'effluent initial.

- *L'effluent intermédiaire doit présenter une biodégradabilité maximale :*

L'oxydation chimique permet en général une amélioration de la biodégradabilité de l'effluent. Par exemple, l'OVH de la N-méthylacétamide à 3MPa d'oxygène et 275°C pendant 2h entraîne une hausse du ratio DBO₅/DCO de 0,02 (effluent non-biodégradable) à 0,61 (effluent biodégradable) [48]. L'augmentation de la biodégradabilité est due au fait que des molécules plus petites sont formées qui sont plus facilement biodégradables par les micro-organismes. Cependant, l'effet inverse (diminution de la biodégradabilité) peut aussi se produire comme c'est le cas lors de la formation de sous-produits inhibiteurs ou toxiques [47].

Par ailleurs, il a été montré que la biodégradabilité peut également atteindre un maximum [49]. En effet, la biodégradabilité d'un effluent concentré d'usine papetière a été mesurée par Verenich

et al. à différentes durées d'OVH, à 1MPa de pression partielle d'oxygène et 200°C. Il apparaît qu'entre 0 et 30 min d'OVH, la DBO₅ augmente de 0,35 à 0,65, puis elle diminue entre 60 et 120min pour atteindre 0,60 environ [49]. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une oxydation chimique trop poussée entraînerait la présence de composés très oxydés qui auraient une valeur métabolique faible pour les micro-organismes [40]. Une autre explication serait que les composés biodégradables soient, dans certains cas, dégradés préférentiellement aux autres composés (selon leur structure) [40]. Ainsi, l'expérience de Verenich *et al.* réalisée à une température plus faible (150°C) révèle une augmentation continue de la biodégradabilité entre 0 et 120min (0,42 à 0,68) : au bout de 120min, les composés formés ont un degré d'oxydation plus faible que pour l'OVH à 200°C mais une valeur métabolique plus élevée pour les micro-organismes, donc une biodégradabilité plus forte [49].

En conclusion, l'influence des paramètres opératoires de l'oxydation chimique sur les caractéristiques de l'effluent intermédiaire doit être étudiée afin de choisir judicieusement les conditions permettant d'obtenir un effluent intermédiaire adapté au traitement biologique : contenant peu de composés inhibiteurs ou toxiques et ayant un fort pouvoir métabolique (biodégradabilité maximale). Si l'on considère, par exemple, que l'on cherche à déterminer la durée optimale d'oxydation, les caractéristiques de l'effluent intermédiaire au cours de l'oxydation peuvent présenter l'évolution suivante (Figure I-8) :

- Le COT diminue à mesure que l'oxydation chimique se produit mais ne s'annule pas car des sous-produits réfractaires à l'oxydation sont formés ;
- La concentration en composé cible, supposé toxique, diminue jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle ;
- La toxicité augmente jusqu'à atteindre un maximum, du fait des mécanismes réactionnels conduisant à la formation d'intermédiaires toxiques, puis diminue lorsque ces intermédiaires sont eux-mêmes oxydés ;
- La biodégradabilité diminue lorsque des intermédiaires toxiques ou inhibiteurs sont formés, puis augmente car les plus petites molécules formées sont plus facilement biodégradables, et atteint finalement un maximum avant de diminuer du fait d'un degré d'oxydation trop élevé conduisant à des composés à faible valeur métabolique.

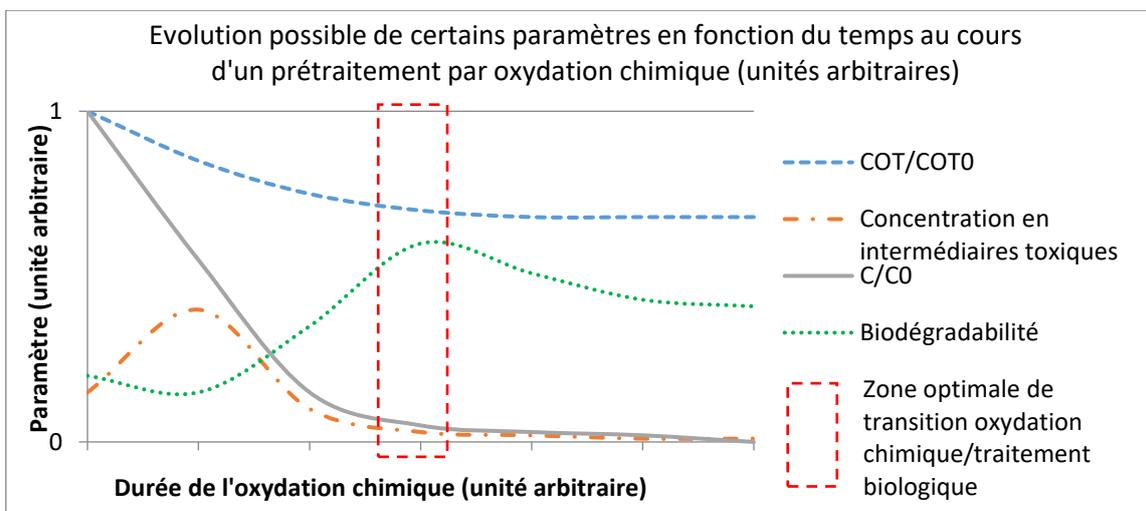


Figure I-8 : Détermination de la durée optimale d'oxydation – Exemple théorique de l'influence de la durée d'oxydation sur les caractéristiques de l'effluent intermédiaire

La connaissance de l'évolution de ces caractéristiques permet alors d'identifier une « zone optimale de transition » entre les deux procédés telle que :

- La concentration en composé cible toxique est minimale (en dessous du seuil de toxicité) ;
- La concentration en composés intermédiaires toxiques ou inhibiteurs est minimale ;
- La biodégradabilité est maximale ;
- La durée de l'oxydation est minimisée (diminution des coûts opératoires).

1.2.2.2. *Prétraitement biologique suivi d'une oxydation chimique*

1.2.2.2.1. Principe du couplage « BC » (Biologique → Chimique)

Ce second mode de couplage consiste tout d'abord à dégrader autant que possible toute matière biodégradable présente dans l'effluent via un traitement biologique, puis de terminer le traitement par une oxydation chimique ayant pour objectif la minéralisation des composés restants (réfractaires à la biodégradation).

Ce couplage, contrairement au précédent, ne permet pas le traitement d'effluents à fortes concentrations en composés toxiques ou inhibiteurs puisque ceux-ci empêchent inévitablement la biodégradation de la matière organique. Cependant, ce mode de couplage est intéressant pour le traitement de deux types d'effluents : ceux contenant une forte fraction en composés biodégradables et une faible fraction en composés difficilement biodégradables, et ceux contenant des composés biodégradables transformés en métabolites réfractaires par voie biologique [40].

- *Effluents contenant une forte fraction en composés biodégradables et une faible fraction en composés difficilement biodégradables*

La forte fraction en composés biodégradables favorise le traitement biologique. Cependant, la faible fraction en composés difficilement biodégradables risque de former une pollution résiduelle en sortie de procédé biologique. C'est pourquoi il est intéressant d'affiner le traitement par une oxydation chimique qui est ainsi essentiellement utilisée pour la dégradation des composés difficilement biodégradables.

Cela peut concerner les effluents des eaux résiduaires urbaines qui sont globalement biodégradables mais contiennent des micropolluants : lorsque ceux-ci ne sont pas éliminés par les STEP classiques, un affinage par oxydation chimique pourrait être une solution afin d'éviter leur rejet en rivière. Par ailleurs, les industries utilisant des matières premières d'origine animale ou végétale produisent généralement des effluents relativement biodégradables. Par exemple, les effluents papetiers contiennent une forte fraction en dérivés de la lignine mais aussi une certaine teneur en biocides, tensioactifs et/ou plastifiants [6,50]. Si cette teneur n'est pas trop élevée, le traitement par couplage « BC » peut être intéressant. Ainsi, Heinzle *et al.* ont montré que le traitement biologique d'un effluent de blanchiment de pâte à papier – dont la biodégradabilité initiale était de 0,50– suivi d'une ozonation, permettait d'atteindre la même qualité d'eau purifiée qu'une ozonation simple tout en réduisant la quantité d'ozone utilisée, diminuant ainsi le coût opératoire [51]. Il en est de même pour certains lixiviats de compostage qui sont relativement biodégradables mais peuvent contenir en quantités plus faibles des acides humiques et fulviques difficilement biodégradables ainsi que des pesticides et/ou herbicides toxiques [52].

- Effluents contenant des composés biodégradables dont la transformation par voie biologique conduit à la formation de métabolites réfractaires

Au cours du procédé biologique, des sous-produits – appelés métabolites – sont formés via le métabolisme des micro-organismes. Certains d’entre eux ne sont pas biodégradables et peuvent non seulement produire une pollution résiduelle mais aussi, dans certains cas, inhiber les micro-organismes. Dans ce cas, il est intéressant de compléter le traitement biologique par une oxydation chimique afin de dégrader ces métabolites.

Il est à noter que ce phénomène de formation de métabolites réfractaires dépend beaucoup de la culture biologique utilisée et se produit particulièrement lorsqu’il s’agit d’une culture pure (une seule population bactérienne) ne possédant pas les enzymes nécessaires à une minéralisation complète des contaminants. L’utilisation de cultures mixtes peut permettre au contraire une minéralisation complète grâce à la variété des espèces et des métabolismes.

Le prétraitement par voie biologique permet donc de **traiter des effluents globalement biodégradables**. L’effluent en sortie de procédé biologique contient alors principalement des composés difficilement biodégradables déjà présents initialement ou bien formés au cours des processus biologiques. Le traitement par oxydation chimique permet d’**affiner le traitement biologique en dégradant ces composés difficilement biodégradables**. Le couplage est donc plus avantageux qu’une oxydation chimique seule en termes de coût opératoire et plus efficace qu’un procédé biologique seul puisqu’il permet d’éliminer des composés peu biodégradables. Par ailleurs, ce procédé couplé peut également être suivi d’un second procédé biologique permettant la dégradation des sous-produits biodégradables issus de l’oxydation chimique, ou bien l’effluent final peut être recyclé, afin de minimiser le COT de l’effluent final.

1.2.2.2.2. Conditions sur l’effluent intermédiaire lors du couplage « BC »

Ce mode de couplage, comme le précédent, nécessite de bien étudier les caractéristiques de l’effluent intermédiaire formé par traitement biologique. En effet, bien que l’effluent soit généralement adapté au traitement par oxydation chimique, il est intéressant de limiter au maximum l’utilisation de celle-ci au traitement des composés difficilement biodégradables afin de limiter les coûts opératoires associés. Deux conditions principales sont ainsi identifiées :

- *L’effluent intermédiaire doit présenter une biodégradabilité minimale :*

La biodégradabilité de l’effluent intermédiaire doit être due uniquement à la présence des composés difficilement biodégradables. Si, par exemple, au cours d’un traitement biologique, le rapport DBO₅/DCO diminue pour finalement atteindre un pallier, on peut considérer que l’atteinte de ce pallier est le moment optimal pour la transition vers le procédé d’oxydation chimique.

- *L’effluent intermédiaire doit présenter une concentration en métabolites inhibiteurs inférieure au seuil d’inhibition :*

Dans certains cas, les métabolites réfractaires formés risquent d’inhiber le métabolisme bactérien. Bien qu’une acclimatation de la biomasse puisse se produire par des mécanismes

d'adaptation, il est important de minimiser la concentration de ces composés afin de maintenir les performances épuratoires associées à l'élimination des composés biodégradables.

Ces critères peuvent permettre de déterminer les conditions opératoires du procédé biologique permettant la formation d'un effluent intermédiaire optimal.

Comparés aux procédés conventionnels, les procédés couplés d'oxydation chimique et biologique présentent donc un fort potentiel en termes de performances épuratoires (élimination à la fois des composés difficilement biodégradables, inhibiteurs ou toxiques, et de la DCO) et en termes économiques (limitation des coûts opératoires). Ils sont également applicables, selon le sens de couplage, au traitement de nombreux types d'effluents. Par ailleurs, la compétitivité des procédés couplés par rapport aux procédés conventionnels dépend, pour beaucoup, de la capacité à former un effluent intermédiaire adapté. La Figure I-9 résume ainsi le principe du traitement par couplage de l'oxydation chimique à un traitement biologique. Les études sur le couplage de ces deux types de procédés sont nombreuses et variées : le sens de couplage, les procédés utilisés, les effluents ou les composés modèles traités ainsi que les paramètres étudiés rendent cette littérature particulièrement dense. La section suivante vise donc à élaborer un état de l'art sur le couplage de l'oxydation chimique au traitement biologique à partir de cette littérature.

1.2.3. Etat de l'art sur le couplage « Oxydation chimique – Traitement biologique »

Cet état de l'art a pour objectif, dans un premier temps, de donner un aperçu global de la recherche dans ce domaine, puis de dégager les informations les plus pertinentes afin d'orienter judicieusement l'étude de ce type de couplage.

1.2.3.1. Bilan des études existantes

Le thème du couplage des procédés d'oxydation chimique et biologiques pour le traitement d'effluents aqueux est très présent dans la littérature, et ce depuis une quarantaine d'année, la première étude recensée par Scott *et al.* datant de 1974 [40]. Cet intérêt pour le couplage est visible au nombre d'articles, régulièrement publiés, passant en revue l'ensemble des travaux dans ce domaine. Cinq revues bibliographiques permettent en effet de retracer l'évolution de ce champ de recherche, de 1974 à 2013 (Tableau I-9).

Tableau I-9 : Revues bibliographiques concernant le couplage oxydation chimique – traitement biologique

| Revue | Années | Nombre d'études | Oxydation chimique | Procédés biologiques | Sens de couplage |
|--------------------------------|-------------|-----------------|--------------------|---|------------------|
| Scott <i>et al.</i> [40] | 1974 - 1994 | 58 | Tous types | Tous types | 2 sens |
| Mantzavinos <i>et al.</i> [41] | 1996 - 2004 | 93 | Tous types | Mesure de DBO, sans réacteur biologique | « CB » |
| Farhad <i>et al.</i> [53] | 2003 - 2009 | 20 | POA | Tous types | 2 sens |
| Oller <i>et al.</i> [54] | 2000 - 2010 | 43 | POA | Tous types | 2 sens |
| Guiyesse <i>et al.</i> [39] | 2010 - 2013 | 12 | Tous types | Tous types | « CB » |

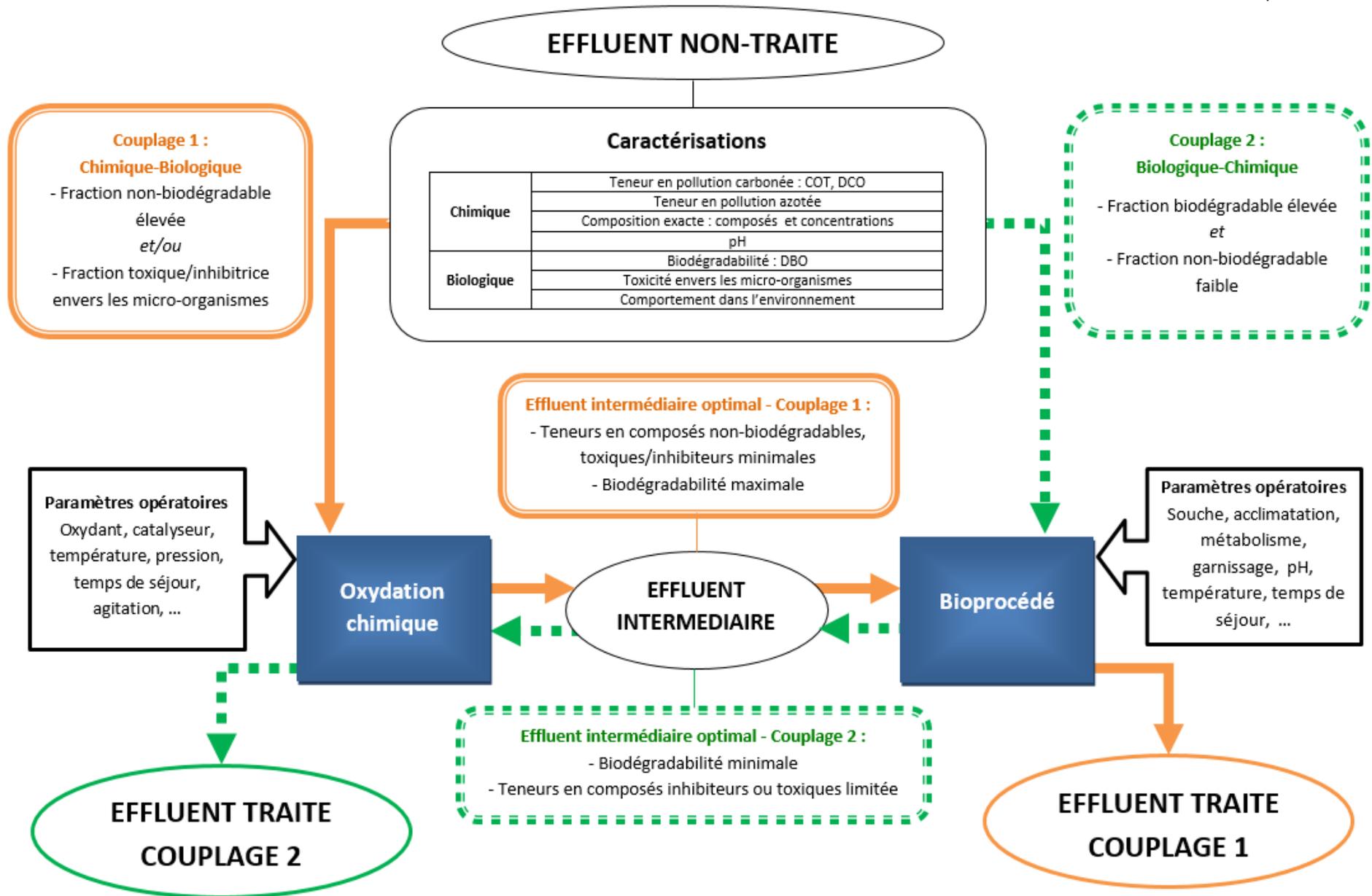


Figure I-9 : Schéma de principe du couplage de l'oxydation chimique et d'un traitement biologique

Ainsi, au cours de ces 40 dernières années, on recense au total 226 études sur le couplage des procédés d'oxydation chimique et des procédés biologiques, ce qui illustre bien l'intérêt pour ce domaine de recherche.

Afin d'obtenir un aperçu plus précis de la recherche dans ce domaine, plusieurs éléments ont été tirés de ces revues bibliographiques concernant le sens de couplage favorisé, les procédés utilisés ainsi que les types d'effluents ou de composés modèles traités.

- **Sens de couplage**

Parmi les cinq revues bibliographiques citées précédemment, deux d'entre elles examinent exclusivement le prétraitement par oxydation chimique [39,41], ce qui montre d'emblée l'intérêt plus fréquent pour le sens de couplage « CB ». Les trois autres revues, quant à elles, étudient les deux sens de couplage. Néanmoins, parmi les études citées dans ces trois revues, une grande majorité porte sur le couplage « CB », soit environ 70% (86 études sur 121).

Le choix de l'étude du couplage « BC » est directement lié au type d'effluent à traiter. En effet, parmi les études recensées, plus de 40% concerne le traitement d'effluents industriels susceptibles de contenir une forte fraction de composés biodégradables : des lixiviats de compostage, des effluents d'industries papetières et agroalimentaires (laiterie) ou encore d'effluents d'usine de production de liège ou de récurage de la laine. La biodégradabilité de ces effluents est en partie due au fait que la matière première de ces industries est d'origine animale ou végétale, impliquant des produits de dégradation généralement plus facilement biodégradables (sucres, protéines, etc.). Le couplage « BC » est également étudié pour le traitement d'effluents susceptibles de contenir des micropolluants : 17% des études concerne des effluents pharmaceutiques, des contaminants émergents ou encore de l'eau potable (afin d'affiner la potabilisation). On retrouve ainsi le type d'effluents mentionnés au paragraphe I.2.2.2.1. : globalement biodégradables mais contenant une faible fraction de composés difficilement biodégradables (tels que certains micropolluants) que l'on cherche à éliminer via un post-traitement par oxydation chimique.

Le choix du sens de couplage « CB » est également lié au type d'effluent traité. Les études portent sur de nombreux composés et effluents différents, cependant trois principales catégories de composés sont majoritairement étudiées :

- les composés phénoliques, les composés chlorés et les chlorophénols : environ 50% des publications ;
- les colorants : de l'ordre de 20% des études ;
- les composés aromatiques et les hydrocarbures polycycliques aromatiques : environ 20%.

Par ailleurs, le traitement des polymères, des pesticides et des médicaments par couplage « CB » est également étudié. Les effluents industriels généralement concernés sont les effluents de moulins à huile d'olive, les effluents textiles, les effluents de l'industrie papetière (souvent issus du procédé de blanchiment utilisant des composés chlorés) ou encore les effluents de raffineries. De même que précédemment, on retrouve le type d'effluents mentionnés au paragraphe I.2.2.1.1., c'est-à-dire des effluents contenant une forte fraction en composés difficilement biodégradables ou toxiques envers les bactéries dont le prétraitement par oxydation chimique permet une amélioration de la biodégradabilité et un traitement biologique efficace.

- **Procédés utilisés**

- Procédés d'oxydation chimique

Parmi les revues bibliographiques citées, deux d'entre elles concernent exclusivement le couplage à des procédés d'oxydation avancée (POA) [53,54], ce qui montre l'intérêt plus fort pour ce type de procédés comparé à l'oxydation en voie humide (OVH). En effet, sur la totalité des 226 études recensées, seulement 10% portent sur le couplage d'une OVH à un procédé biologique. Cependant, l'intérêt pour l'OVH semble augmenter progressivement. Ainsi, 3% des études recensées entre 1974 et 1995 par Scott *et al.* [40] utilisait une OVH contre 17% des études recensées entre 1996 et 2004 par Mantzavinos *et al.* [41]. Ces derniers ont d'ailleurs dressé un bilan des procédés d'oxydation chimique utilisés dans les publications recensées dans leur propre article [41] et dans l'article de Scott *et al.* [40] (Figure I-10). Parmi les POA, il apparaît nettement que les procédés d'ozonation et de photocatalyse sont majoritairement étudiés.

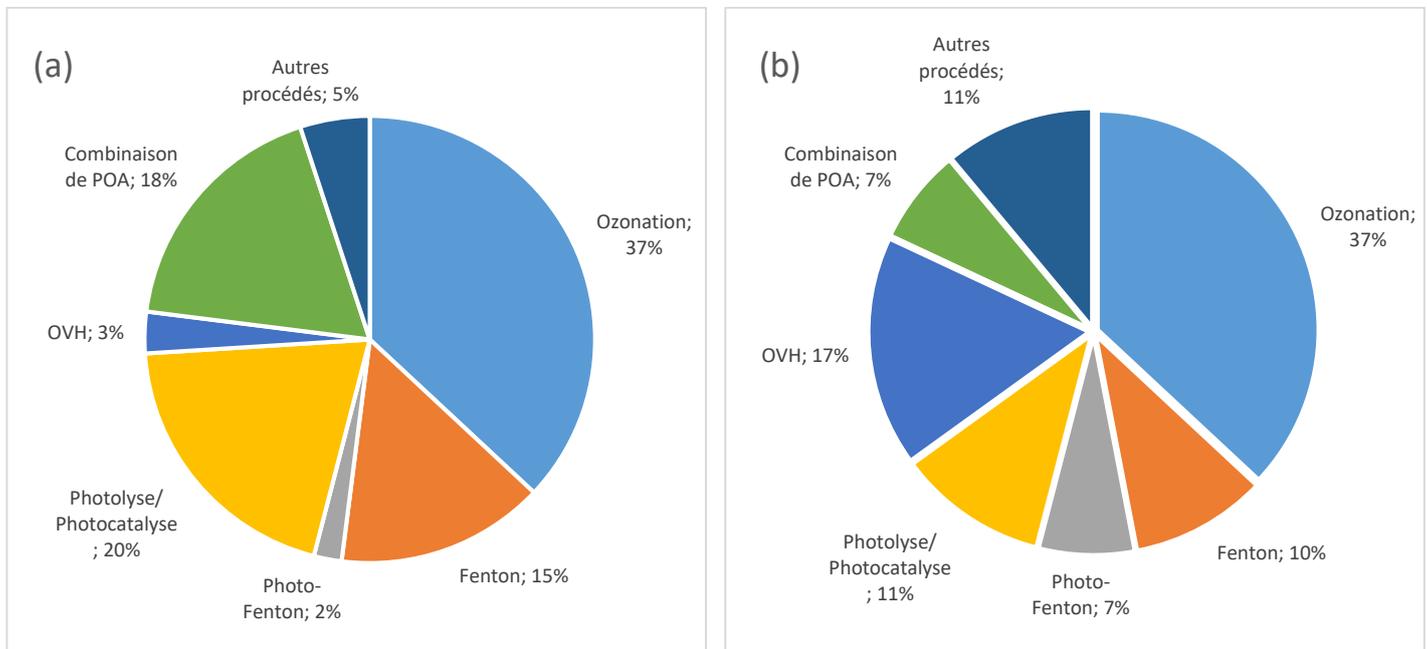


Figure I-10 : Répartition des procédés d'oxydation chimique utilisés en tant que prétraitement : (a) revue de Scott et al. (1995), (b) revue de Mantzavinos et al. (2004). Issu de Mantzavinos et al. [41]

- Procédés biologiques

De même que pour les procédés d'oxydation chimique, une large gamme de procédés biologiques a été étudiée pour le couplage. Toutefois, beaucoup d'études n'intègrent pas de réacteurs biologiques fonctionnant en continu. En effet, dans de nombreuses publications, seule l'étape de prétraitement par oxydation chimique est réellement étudiée, puis la biodégradabilité et/ou la toxicité de l'effluent est mesurée et les conclusions sur le couplage sont tirées selon la capacité du prétraitement à produire un effluent suffisamment biodégradable. Ainsi, plus de 60% des études mentionnées sur le couplage n'intègrent pas concrètement de procédé biologique. Néanmoins, ce type de publications tend à diminuer : seul 25% des premières études sur le couplage intégrait un procédé biologique contre 67% actuellement, comme le montre la Figure I-11.

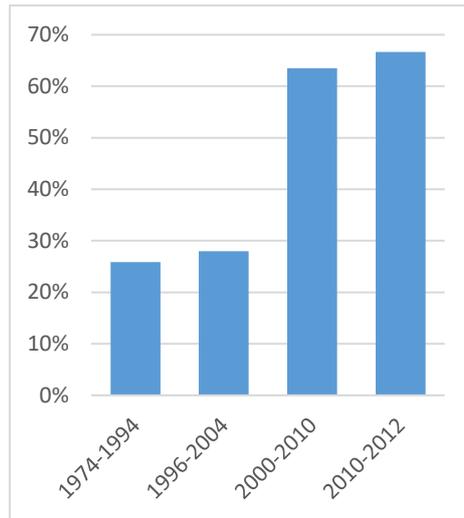


Figure I-11 : Evolution du nombre d'études intégrant un réacteur biologique

Parmi les études intégrant un réacteur biologique, de nombreux procédés sont étudiés, partagés relativement équitablement entre procédés à biomasse libre (46%) et procédés à biomasse fixée (41%). Les autres procédés sont par exemple les filtres à charbon actif biologique, les bioréacteurs à membranes ou encore les lagunes. Les procédés à biomasse libre correspondent généralement à des procédés de boues activées (deux tiers des publications), mais aussi à des digesteurs anaérobies ou des Sequential Batch Reactor (SBR). Les procédés à biomasse fixée correspondent à des lits fixes, des lits fluidisés, des lits mobiles ou encore des bioréacteurs à disques rotatifs.

Concernant les cultures biologiques utilisées, peu d'études sélectionnent un consortium bactérien précis (20% des publications). Généralement, des cultures mixtes sont utilisées, souvent tirées du bassin de boues activées de STEP (dans un tiers des cas), ou encore de sédiments, de rivières, etc. Les cultures spécialisées sont d'ailleurs plus souvent utilisées pour les tests de biodégradabilité ou de toxicité qu'en réacteur réel. L'acclimatation de ces cultures n'est pas souvent effectuée : environ 20% des articles recensés mentionnent une acclimatation de la biomasse. Enfin, dans la grande majorité des cas, le métabolisme aérobie est étudié : seul 6% des études utilisent des souches anaérobies.

- **Effluents réels ou composés modèles**

Les revues bibliographiques mentionnées plus haut (Tableau I-9) indiquent, pour chaque étude recensée, le type d'effluent ou de polluant ciblé par le traitement par couplage de procédés. Deux types d'études se distinguent : celles traitant un effluent industriel réel et celles traitant un composé modèle (ou un mélange de composés modèles) représentatif d'un effluent ciblé.

Dans le cas d'un effluent réel, la composition exacte de l'effluent peut être très complexe et variable selon les échantillons, ce qui rend particulièrement difficile la connaissance des mécanismes réactionnels s'opérant lors des traitements. Ce type d'étude est néanmoins intéressant pour une approche globale de l'efficacité du traitement couplé, sans connaissance approfondie des processus internes. A l'inverse, l'étude d'un composé modèle (représentatif d'un effluent ciblé) permet de mieux appréhender les réactions (mécanismes et cinétiques) et apporte ainsi une vision plus détaillée du procédé. Cependant l'étude d'un unique composé, même majoritaire dans l'effluent ciblé, ne permet

pas une transposition directe à l'effluent réel. Une approche raisonnée du couplage consiste à tester différents « effluents modèles » afin d'identifier les mécanismes puis de passer à l'effluent réel [54].

Globalement, les deux catégories d'études sont équitablement réparties. On note tout de même que, dans le cas du couplage « BC », la plupart des études recensées (83%) cible un effluent réel plutôt qu'un composé modèle, tandis que pour le couplage « CB », ce type d'étude est minoritaire (43%). Cette différence peut être due au fait que, dans le cas du couplage « BC », les effluents appropriés à ce type de traitement ont une forte biodégradabilité et sont faiblement chargés en composés difficilement biodégradables. L'étude d'un composé modèle impliquerait *a priori* de traiter un composé difficilement biodégradable en faible concentration. Or, la dégradation biologique de ce type de composé est fortement influencée par la présence de composés biodégradables. Ainsi, l'étude d'un composé modèle semble difficilement transposable à l'effluent ciblé, ce qui peut fausser les conclusions sur l'efficacité du couplage des procédés. Pour ces raisons, l'étude d'un effluent réel ou d'un effluent synthétique peut effectivement être mieux adaptée dans le cas du couplage « BC ».

- **Effluents industriels ciblés**

Les principaux effluents ciblés par le traitement par couplage de procédés ont été recensés par Mantzavinos *et al.* et Oller *et al.* Il s'agit essentiellement des effluents des industries agroalimentaire, textile et papetière, des lixiviats de CSDU ainsi que des effluents contenant des biocides, des composés pharmaceutiques ou des contaminants émergents [41,54].

- Effluents de l'industrie agroalimentaire

Le traitement des effluents de moulins à huile d'olive par couplage de procédés est particulièrement étudié. Ces effluents sont fortement chargés en DCO, jusqu'à 220g.L⁻¹, et en polyphénols, difficilement biodégradables, rendant ces effluents inappropriés au traitement biologique [41]. Les caractéristiques de ces effluents sont développés plus en détail au §1.4.1. Une minéralisation totale de ce type d'effluent est possible par oxydation chimique mais cela demande des conditions très sévères (par exemple, en eau supercritique à 500°C et 25MPa pendant 1 à 3 minutes [55]) et par conséquent un coût prohibitif. De ce fait, un prétraitement par oxydation chimique suivi d'un traitement biologique est une solution attractive économiquement, pouvant par exemple diviser par trois l'énergie consommée pour des performances épuratoires équivalentes comparé à une oxydation chimique seule [56].

Les effluents issus de la production d'olives de table ont également une DCO moyennement à fortement élevée, allant de 2,5 à 25g.L⁻¹ selon l'étape du procédé. Ils sont essentiellement constitués de polyphénols et autres composés aromatiques, ainsi que de sels inorganiques. Tout comme pour les effluents de moulins à huile d'olive, ils sont donc peu adaptés à un traitement biologique et le couplage de procédés permet une diminution des coûts comparé à une oxydation chimique seule. En effet, il a été montré, à plusieurs reprises, qu'un prétraitement par ozonation permet de dégrader une majeure partie des polyphénols et d'augmenter la biodégradabilité [41]. Par ailleurs, ces effluents sont fortement basiques (pH 12). Lors de l'oxydation chimique, la production d'acides permet de diminuer le pH autour de 7,5-8,5. Ainsi, il n'est pas ou peu nécessaire d'ajuster le pH en amont du traitement biologique, ce qui présente un avantage supplémentaire [41].

Le couplage de procédés est également étudié pour le traitement des effluents de pressage des grappes issus de l'industrie vinicole. Ils ont une DCO moyenne à élevée (10 à 40g.L⁻¹) et sont également chargés en phénols et polyphénols [41].

Enfin, les effluents issus de la transformation de la viande (chargés en DBO, DCO, graisses et MES) ou encore de l'industrie du café (chargés en caféine et en macromolécules telles que les tanins, la lignine ou les acides humiques) ont également été étudiés pour le traitement par oxydation chimique suivie d'un traitement biologique [54].

- Effluents de l'industrie textile

Les effluents de l'industrie textile ont une composition très variable du fait des nombreuses étapes de fabrication au sein des usines textiles (encollage, blanchiment, coloration, etc.). Cependant ils sont généralement caractérisés par une forte teneur en composés difficilement dégradables, tels que des colorants, des tensioactifs et des agents d'encollage [41]. Les caractéristiques de ces effluents sont développés plus en détail au §1.4.2. Les colorants, en particulier, sont difficilement biodégradables par voie aérobie. Leur biodégradation anaérobie peut conduire, quant à elle, à des amines aromatiques encore plus toxiques que le colorant initial. De ce fait, un prétraitement chimique est intéressant. Ainsi, il a été montré que les POA et l'OVH entraînent une détoxification et une décoloration de ce type d'effluent qui est ensuite efficacement traité par procédé de boues activées [41].

- Effluents de l'industrie papetière

Les effluents de l'industrie papetière sont chargés en DCO (jusqu'à 11g.L⁻¹), ils contiennent des composés organiques chlorés réfractaires au traitement biologique, souvent générés lors de l'étape de blanchiment de la pâte à papier [41,54]. C'est pourquoi le prétraitement chimique est intéressant. Il a ainsi été montré que les POA et l'OVH permettent généralement de détoxifier de type d'effluent et d'augmenter sa biodégradabilité.

- Lixiviats de CSDU

Les lixiviats de CSDU, générés et récupérés lors des précipitations sur des sites d'enfouissement, contiennent une grande fraction de composés organiques. Ils sont également constitués d'azote ammoniacale, de métaux lourds, de composés organiques chlorés et sels inorganiques. La présence de substances toxiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, biphényles polychlorés, etc.) et de substances difficilement biodégradables (acides humiques à haut poids moléculaire, tensioactifs) rend ces lixiviats peu adaptés au traitement biologique direct. Les POA sont capables de minéraliser ces lixiviats mais ne sont pas économiquement viables pour de gros volumes d'effluents [54]. Le traitement par couplage « CB » semble donc une alternative de traitement intéressante.

- Effluents contenant des pesticides et des herbicides

Les pesticides et herbicides sont toxiques pour l'environnement (cancérogènes, reprotoxiques, neurotoxiques). Ils se dispersent facilement dès qu'ils sont rejetés en milieu naturel. Pour la protection de l'environnement et la préservation de la qualité de l'eau potable, ils doivent être éliminés. Ils sont souvent présents dans les drains des terres agricoles via leur ruissellement de surface, parfois atteignant des concentrations de 500mg.L⁻¹ [54]. Etant donné la toxicité de ces composés, le traitement biologique est mal adapté. Le couplage « CB » pour le traitement de ces composés est donc particulièrement étudié.

- Effluents contenant des composés pharmaceutiques et des contaminants émergents

Les contaminants émergents tels que certains médicaments, certaines substances issues des produits de soin personnel ou certains composés hormonaux, sont des polluants qui ne sont pas encore réglementés. Ils ont des conséquences néfastes sur l'environnement (perturbateurs endocriniens, cancérigènes, etc.). Ils sont retrouvés dans les eaux résiduaires urbaines ainsi que dans de nombreux effluents industriels. De même, de nombreux médicaments ou résidus de médicaments retrouvés dans les effluents pharmaceutiques et les effluents urbains peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement (antibiotiques, antiépileptiques, anxiolytiques, etc.). Lorsque ces composés sont avérés réfractaires à la biodégradation, il est effectivement intéressant d'étudier leur traitement via un prétraitement par oxydation chimique suivi d'une dégradation biologique. De plus, lorsque ces composés se retrouvent en faibles quantités dans des effluents majoritairement biodégradables, le couplage « BC » peut également être efficace.

1.2.3.2. Principaux résultats des études sur le couplage d'une oxydation chimique et d'un traitement biologique

L'analyse précédente donne un aperçu global des différentes études sur le couplage d'une oxydation chimique et d'un traitement biologique. Ces études permettent finalement de dresser le bilan des principaux résultats issus de la littérature.

• **Potentiel du couplage**

La revue bibliographique de Scott *et al.* mentionne, pour chaque article cité, l'effet positif, négatif ou peu significatif du couplage sur l'efficacité du traitement [40]. De même, Mantzavinos *et al.* précisent les effets du prétraitement par oxydation chimique sur la biodégradabilité de l'effluent produit [41]. La compilation de ces résultats montre que le couplage présente un intérêt épuratoire dans près de 75% des cas. Ceci montre le fort potentiel du traitement par couplage de procédés en termes de performances épuratoires.

Cependant, dans 25% des cas, l'effet positif du couplage n'est pas démontré, voire un effet négatif est observé (13% des cas). Mantzavinos *et al.* ont analysé les résultats négatifs du couplage « CB » et ont déterminé les facteurs pouvant altérer les performances du couplage [41] :

- La formation d'un effluent intermédiaire contenant des composés stables, moins biodégradables que les molécules initiales ;
- Le manque de sélectivité de l'oxydation chimique pour les composés difficilement biodégradables, voire l'attaque préférentielle des composés biodégradables ;
- La mauvaise sélection des conditions opératoires ;
- La contamination du procédé biologique par le procédé d'oxydation chimique (présence résiduelle de l'oxydant, du catalyseur...)

• **Méthodologie**

Bien que le couplage des procédés permette, dans la grande majorité des cas, d'améliorer les performances épuratoires, les résultats négatifs ont montré un certain manque de méthodologie lors de sa mise en œuvre. En effet, les caractéristiques de l'effluent intermédiaire, et donc le choix des

conditions opératoires du prétraitement par oxydation chimique (dans le cas du couplage « CB »), représentent le principal facteur affectant les performances du procédé biologique. C'est pourquoi Mantzavinos *et al.* ont proposé une méthodologie étape par étape pour le choix des conditions opératoires du prétraitement par oxydation chimique [41], représentée par le schéma suivant (Figure I-12). Ils indiquent que les mécanismes réactionnels et les cinétiques chimiques du prétraitement ainsi que la biodégradabilité de l'effluent intermédiaire doivent être attentivement examinés pour une mise en œuvre raisonnée du couplage des procédés. Ils suggèrent également d'utiliser progressivement cette approche sur des effluents de plus en plus complexes : de simples composés modèles à l'effluent réel en passant par des effluents synthétiques modèles.

La démarche de cette thèse, présentée en détail au paragraphe I.5., s'est inspirée de cette méthodologie lors de l'étude expérimentale du couplage de procédés.

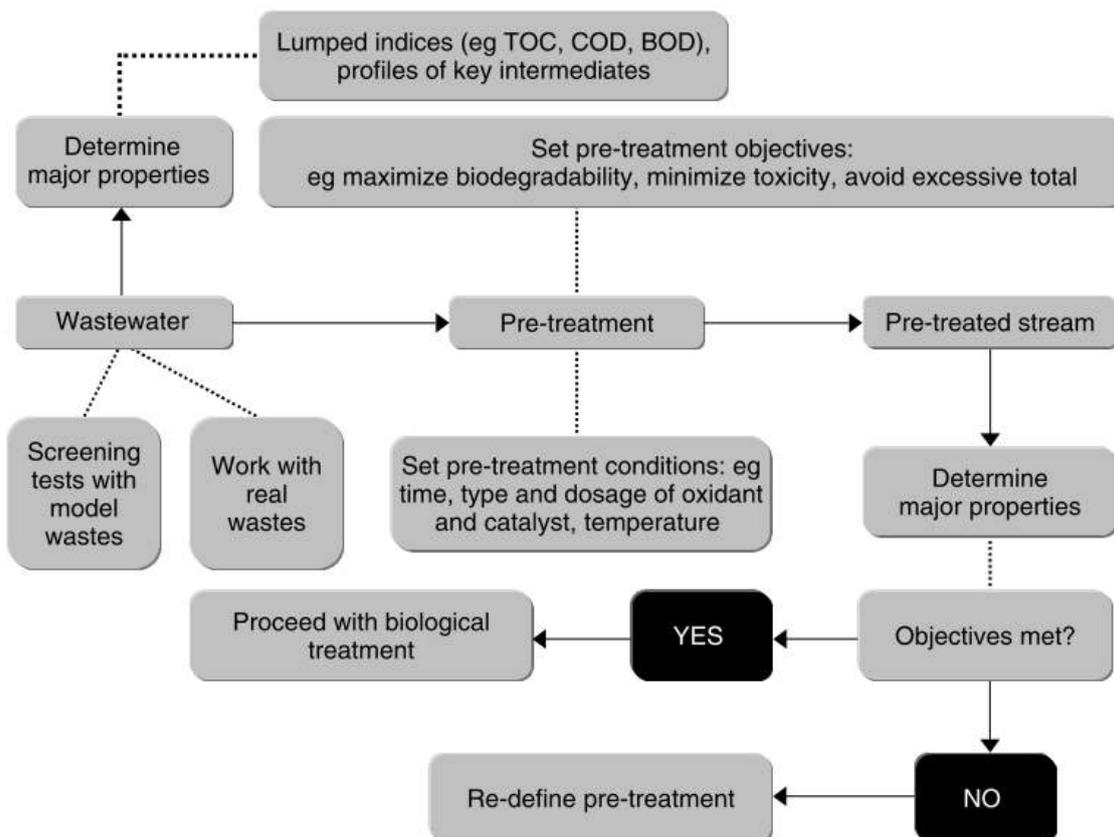


Figure I-12 : Méthodologie pour l'étude du prétraitement par oxydation chimique en vue d'une amélioration des performances du couplage de procédés, tiré de Mantzavinos *et al.* [41]

Concernant le couplage « BC », aucune méthodologie n'a été proposée pour une approche raisonnée du couplage. Cependant, la méthodologie proposée par Mantzavinos *et al.* peut être facilement transposable au couplage « BC », en considérant d'autres objectifs pour le prétraitement biologique (biodégradabilité minimale, teneur limitée en composés inhibiteurs ou toxiques) et d'autres paramètres opératoires (cf. Figure I-9).

- **Paramètres en jeu**

Par ailleurs, quatre principaux paramètres influençant les performances épuratoires du procédé couplé ont été identifiés par Scott *et al.*, certains concernent chaque procédé séparément, d'autres concernent le couplage en lui-même [40].

- Paramètres du procédé d'oxydation chimique

Le **choix de l'agent oxydant**, selon son potentiel oxydant et sa sélectivité, a une influence sur les mécanismes réactionnels et les cinétiques et par conséquent sur le degré d'oxydation des composés ciblés. Ainsi, selon l'agent oxydant utilisé, la teneur résiduelle en composé cible peut varier et les composés intermédiaires formés diffèrent. Ces derniers peuvent être plus ou moins toxiques ou biodégradables, ce qui influe directement les performances du procédé couplé. Les propriétés physicochimiques de ces intermédiaires peut également jouer un rôle sur leur biodisponibilité, selon qu'ils soient plus ou moins volatiles ou adsorbables par exemple, et donc influencer les performances du procédé biologique.

La **durée d'oxydation** est également l'un des principaux paramètres identifiés. Comme vu au paragraphe I.2.2.1.2., une durée d'oxydation trop courte peut entraîner la formation d'intermédiaires plus toxiques que les molécules initiales tandis qu'une durée d'oxydation trop longue peut entraîner la formation de composés à faible valeur métabolique. Par ailleurs, il est intéressant de limiter la durée d'oxydation chimique afin d'éviter une utilisation inutile de l'oxydant pour la dégradation de composés facilement biodégradables. La durée optimale d'oxydation correspond finalement à l'instant où le procédé biologique devient plus avantageux (en termes de performances épuratoires et de coûts énergétiques) que le procédé d'oxydation chimique.

- Paramètres du procédé biologique

Le **choix de l'agent biologique** est l'un des paramètres essentiels, identifié par Scott *et al.*, lors de la mise en œuvre du procédé biologique [40]. Le choix de la culture bactérienne (spécialisée ou non, isolée ou en consortium etc.) doit être fait au cas par cas. En effet, une culture spécialisée peut permettre le traitement de polluants particulièrement réfractaires au traitement biologique ou le traitement d'un composé ciblé en particulier. Une culture mixte non-spécialisée telle que les cultures issues de boues activées ont, quant à elles, l'avantage d'être robuste face aux variations de composition et de charge : la présence d'un consortium varié permet une adaptation plus facile et plus rapide des mécanismes de dégradation à l'effluent traité. Enfin, les souches pures ou génétiquement modifiées ne peuvent être utilisées que si l'effluent pré-oxydé est parfaitement défini. Elles peuvent être utiles lorsque l'on cherche à diminuer la concentration d'un composé particulièrement toxique envers les autres micro-organismes. Cependant, lorsque la minéralisation de l'effluent est recherchée, un second procédé doit nécessairement être placé en aval.

L'**acclimatation** de cultures mixtes non-spécialisées est utilisée pour améliorer l'efficacité de dégradation de composés spécifiques, difficilement biodégradables. Elle peut être avantageuse car elle permet la mise en place de voies métaboliques spécialisées permettant la production des enzymes adaptées à la dégradation des composés ciblés. Cependant, l'acclimatation peut également entraîner une perte en termes de nombre de souches bactériennes présentes et ainsi diminuer les capacités de la biomasse à s'adapter à certains intermédiaires de l'effluent pré-oxydé, ce qui correspond à une baisse de robustesse du procédé biologique. Des études sur le couplage « CB » ont en effet montré qu'il est parfois plus intéressant de ne pas acclimater la biomasse plutôt que de l'acclimater au

composé modèle ou à l'effluent initialement ciblé : une biomasse initialement non-acclimatée induit, dans certains cas, de meilleures performances pour la dégradation de l'effluent pré-oxydé.

- Paramètres du couplage

L'un des paramètres les plus importants pouvant affecter le **couplage « CB »** est la **contamination du procédé biologique par le procédé d'oxydation chimique**. En particulier, lorsqu'un POA est utilisé, la teneur résiduelle en oxydant (ozone, peroxyde d'hydrogène) peut être toxique et entraîner une diminution de la concentration bactérienne à cause de son pouvoir désinfectant. Ceci montre la nécessité, tant à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle industrielle, de contrôler efficacement les POA. Il est également possible de prévoir une étape intermédiaire visant à éliminer les résidus d'oxydant, par mesure de sécurité. De même, lorsqu'un procédé de conversion hydrothermale est utilisé, l'étape de refroidissement de l'effluent intermédiaire avant traitement biologique doit être efficacement contrôlée afin d'éviter un stress bactérien, voire une mort cellulaire, du fait des variations de température. Néanmoins, ce type de procédé a pour avantage d'utiliser de l'air ou de l'oxygène pur comme oxydant : la saturation en oxygène dissous de l'effluent intermédiaire est alors avantageuse pour un traitement biologique aérobie. Une autre contamination peut être induite par le transport du catalyseur – s'il est utilisé – dans l'effluent intermédiaire. Il peut avoir des effets néfastes sur la biodégradation et implique donc également une étape intermédiaire de séparation et/ou de régénération.

Enfin, un autre paramètre important est l'**ajustement du pH** avant traitement biologique : l'oxydation chimique produit généralement des acides qui abaissent le pH. Selon le pH initial, il peut être nécessaire de tamponner l'effluent intermédiaire afin d'assurer une bonne biodégradation.

Au contraire, lors du **couplage « BC »**, le post-traitement par oxydation chimique présente l'avantage de désinfecter l'effluent intermédiaire potentiellement chargé en bactéries [54].

- **Conclusions et recommandations**

En conclusion, bien que le potentiel épuratoire du couplage ait été démontré pour une large gamme de procédés et de polluants ou d'effluents, Scott *et al.* soulignaient, en 1995, le manque d'études intégrant réellement un procédé biologique ; ces études représentaient alors moins d'un quart des publications sur le couplage, les autres ne mettant en œuvre que des analyses de biodégradabilité [40]. Ce constat a visiblement été pris en compte pour l'orientation des recherches dans le domaine, au vu de l'augmentation de ce type d'études depuis les années 2000-2005. Cependant, cette recommandation reste valable puisque près d'un tiers des études parues entre 2000 et 2013 n'intègrent pas de procédé biologique.

D'autre part, Oller *et al.* soulignent le manque d'études à échelle pilote et sur des effluents réels et conseillent d'orienter progressivement la recherche en ce sens [54]. Ces conseils semblent effectivement suivis au vu des articles recensés plus récemment par Guieysse *et al.* entre 2010 et 2013 qui concernent justement les études sur effluents réels à échelle pilote ou industrielle [39]. Il est de plus essentiel d'évaluer la robustesse du procédé couplé : une analyse de sensibilité aux variations de charge et de débit devrait systématiquement être réalisée afin de bien évaluer le potentiel du traitement [39].

Enfin, les différentes revues bibliographiques indiquent toutes un fort déséquilibre entre le nombre d'études démontrant la faisabilité expérimentale du couplage et celles visant à évaluer la

compétitivité du procédé couplé en termes de coûts opératoires et d'investissement. Elles mettent également en avant la nécessité d'établir des modèles de prédiction des performances du procédé couplé. Certains auteurs présentent effectivement des modèles prédictifs mais souvent associés uniquement au procédé d'oxydation chimique ou bien utilisant un modèle de cinétique biologique très simplifié. D'autres modélisent les performances du procédé couplé uniquement en termes de paramètres globaux, tels que la DCO et la DBO, et sont par conséquent incomplets. Ainsi, Oller *et al.* recommandent l'élaboration d'une modélisation plus détaillée [54], prenant en compte, par exemple, des modèles biologiques intégrant plusieurs substrats, des effets d'inhibition ou encore la compétition pour l'oxydant [40,54].

La modélisation est par ailleurs une étape essentielle pour l'optimisation, le dimensionnement, et l'évaluation énergétique et économique du procédé couplé, et donc pour établir sa compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement.

I.3. Couplage de l'oxydation en voie humide et d'un procédé biologique à biofilm aérobic

Parmi les nombreuses possibilités de couplage d'une oxydation en voie humide et d'un traitement biologique, il a été choisi d'étudier le couplage d'une oxydation en voie humide à un procédé biologique à biofilm aérobic (aussi appelé PBBR – Packed Bed Biofilm Reactor). La section suivante présente ces procédés (principes, paramètres opératoires) et justifie leur choix dans le cadre du couplage. Dans un second temps, une étude bibliographique permet de situer ce type de couplage par rapport aux études existantes.

I.3.1. Choix des procédés étudiés

1.3.1.1. Oxydation en voie humide non catalysée

- **Principe et mécanismes de l'OVH**

Comme mentionné au paragraphe I.2.1.1.2., l'oxydation en voie humide est une oxydation en eau sous-critique, généralement réalisée entre 150 et 325°C, sous une pression totale d'air ou d'oxygène pur de 2 à 30MPa [27].

- Régime de transfert ou régime chimique

L'oxydation en voie humide est un procédé mettant en contact des réactifs en phase gazeuse et en phase liquide. Elle est donc régie par deux principaux phénomènes : le transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase aqueuse, souvent représenté par le modèle du double film (Figure I-13), puis la réaction chimique entre l'oxygène dissous et les composés organiques. Le processus inverse (évaporation des composés dissous et réaction avec l'oxygène gazeux) est négligeable.

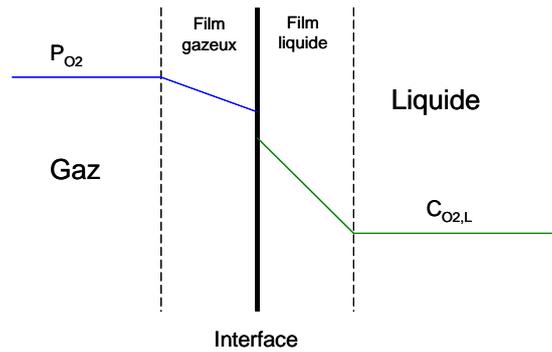


Figure I-13 : Schéma simplifié du transfert de masse à l'interface Gaz/Liquide, tiré de Lefèvre et al. [28]

Lorsque le transfert est beaucoup plus lent que la réaction, alors c'est lui qui limite, et donc contrôle, le processus global. Il est alors important d'augmenter la vitesse de transfert de l'oxygène vers la phase aqueuse afin d'accélérer la dégradation des composés. On cherche alors à augmenter l'aire interfaciale entre les deux phases en utilisant, par exemple, des colonnes à garnissage. Lorsque la réaction chimique contrôle la vitesse du processus global, il est intéressant d'augmenter le volume de phase liquide (où se produisent les réactions) afin d'améliorer les performances, on utilise alors des réacteurs à forte rétention liquide, tel que les colonnes à bulles.

La théorie du double film indique que le processus de transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide se fait en deux étapes : le transfert de la phase gazeuse vers l'interface gaz/liquide puis le transfert de l'interface vers la phase liquide. Le processus global est contrôlé par la résistance au transfert dans le film liquide. Dans ce film, l'importance relative de la réaction et du transfert de matière par diffusion est donnée par le nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_r \cdot D}}{k_L} = \frac{\sqrt{k_r} \cdot \delta}{\sqrt{D}} \quad \text{avec } k_L = \frac{D}{\delta} \quad \text{Eq. I-1}$$

Où k_r est la constante de vitesse de la réaction, k_L le coefficient de transfert, D le coefficient de diffusion et δ l'épaisseur du film.

Trois cas sont identifiés :

- Lorsque Ha est inférieur à 0,3, la réaction est lente et le transfert rapide : on est en régime chimique et la réaction a lieu uniquement dans la phase liquide, on utilise dans ce cas des réacteurs à forte rétention liquide ;
- Lorsque Ha se situe entre 0,3 et 3, le transfert et la réaction sont compétitifs : la réaction a lieu à la fois dans le film liquide et dans la phase liquide, on utilise des réacteurs ayant une rétention liquide et une aire interfaciale élevées tels que les cuves agitées ;
- Lorsque Ha est supérieur à 3, le transfert est lent et la réaction rapide : on est en régime de transfert et la réaction a lieu dans le film liquide, on utilise des réacteurs à aire interfaciale élevée.

Dans le cas de l'OVH, la colonne à bulles est souvent utilisée à l'échelle industrielle, ce qui indique que le processus de transfert de l'oxygène n'est pas limitant [28].

- Réaction chimique

Comme vu au paragraphe I.2.1.1.1., l'oxydation des composés organiques se fait par mécanisme radicalaire (Tableau I-6) [24]. Les radicaux hydroperoxydes produits par réaction de l'oxygène dissous avec les composés organiques (RH) et l'eau sont très réactifs. Ils vont rapidement dégrader les composés organiques présents via un mécanisme en chaîne (propagation). La vitesse d'oxydation d'un composé organique est souvent exprimée ainsi :

$$r = k[RH]^n[O_2]^m \quad \text{Eq. I-2}$$

Avec r la vitesse de réaction, k la constante cinétique dépendante de la température via la loi d'Arrhenius, $[RH]$ et $[O_2]$ les concentrations en composés organiques et en oxygène dissous respectivement, et n et m les ordres partiels associés à ces composés.

Dans le cas de la dégradation de composés organiques (hydrocarbures, phénol) par OVH, on observe généralement la production d'acide acétique en bout de chaîne. En effet, ce composé est réfractaire à l'oxydation chimique du fait de sa chaîne carbonée courte et de son caractère insaturé qui limitent les possibilités d'attaque radicalaire.

- **Choix de l'OVH dans le contexte du couplage**

L'OVH non-catalysée a été choisi pour cinq principales raisons détaillées ici. En premier lieu, l'**oxydant utilisé**, l'oxygène pur ou l'air, présente un double avantage : non seulement il peut être gratuit (dans le cas de l'air), limitant les coûts opératoires comparés à certains POA (ozonation par exemple), mais il permet aussi d'éviter la contamination du procédé biologique par une teneur résiduelle en oxydant toxique, dans le cas d'un couplage « CB ».

D'autre part, l'oxydation en voie humide est adaptée au traitement d'effluents chargés en MES. Des études montrent ainsi que l'OVH des boues issues de procédés biologiques permet leur stabilisation, leur minéralisation ainsi que la réduction de leurs volumes [57]. Ceci est particulièrement intéressant dans le cadre du couplage à un procédé biologique. En effet, ce dernier produit une certaine quantité de boues généralement envoyées vers une filière de traitement adaptée. Dans le cas du couplage, ces boues pourraient simplement être renvoyées dans le procédé d'OVH, dans une approche intégrée de traitement de l'effluent et de **gestion des boues produites** par ce traitement.

De plus, les réactions d'oxydation sont exothermiques, ce qui permet au procédé d'OVH d'être **autothermique** lorsqu'il est utilisé dans des conditions optimales et limite ainsi le coût opératoire comparé à d'autres procédés d'oxydation chimique. D'autre part, comparé à une OVH non-couplée, le procédé couplé permet de diminuer la durée d'oxydation et implique par conséquent une réduction du volume de réacteur et donc de son coût d'investissement.

Par ailleurs, il serait possible d'utiliser un catalyseur puisque celui-ci augmente les vitesses de réaction. Cependant, Rivas *et al.* ont montré que l'OVH non-catalysée d'un effluent issu de la production d'olive de table permettait d'obtenir un effluent intermédiaire à plus forte biodégradabilité qu'avec une OVH catalysée par le cuivre, bien que la présence de ce catalyseur augmente effectivement les performances de l'OVH [58]. Ce phénomène est dû au fait que le cuivre en solution est toxique envers le métabolisme bactérien. La catalyse des réactions (homogène ou hétérogène) implique donc à la fois de mettre en œuvre une étape de séparation et régénération du catalyseur et induit un risque de **contamination du procédé biologique**. Pour ces raisons, il a été choisie d'utiliser une **OVH non-catalysée**.

Enfin, le procédé d'OVH a été choisi également en raison de l'important **retour d'expérience** acquis au sein du laboratoire M2P2 au cours de ces dernières années, notamment avec la thèse de Lefèvre soutenue en 2010 sur la dégradation du phénol par OVH [28].

- **Paramètres opératoires**

Comme vu précédemment, les paramètres opératoires de l'oxydation chimique influent fortement sur les performances du procédé couplé. Lefèvre a identifié ces paramètres [28], présentés dans l'annexe 1 et brièvement décrits ci-dessous :

- Paramètres opératoires influençant le transfert d'oxygène : la pression partielle d'oxygène, la température et la vitesse d'agitation, d'après la loi de Henry et la définition du flux de transfert de l'oxygène vers la phase liquide.
- Paramètres opératoires influençant la réaction chimique : l'oxydant (l'utilisation de l'air ou de l'oxygène influençant essentiellement les coûts), la température (d'après la loi d'Arrhenius), la pression partielle d'oxygène (réactif devant être en excès) et le pH (selon la forme protonée ou carboxylate des composés, le mécanisme réactionnel est modifié).

1.3.1.2. Bioréacteur à biofilm en lit fixe aérobic (PBBR)

- **Principe et mécanismes des PBBR**

Le PBBR est un procédé à biomasse fixée tel que présenté au paragraphe 1.2.1.2.2. Les principaux processus s'y opérant sont brièvement décrits ci-dessous et abordés plus en détail au paragraphe II.2.2., concernant la modélisation des performances du PBBR :

- Phénomènes de transfert et de transport

Le PBBR est caractérisé par une résistance au transfert des substrats de la phase liquide vers le biofilm que l'on peut assimiler à un film liquide, ou couche limite, où a lieu uniquement un phénomène de diffusion des substrats. Tout comme pour les échanges gaz/liquide décrits pour l'OVH, la forte surface spécifique du garnissage permet d'augmenter l'aire de contact entre la phase liquide et le biofilm, et donc le transfert de ces substrats. Une fois ces derniers transférés dans le biofilm, on considère généralement qu'ils sont transportés dans le biofilm par un phénomène de diffusion.

- Réactions biologiques

Dans le biofilm, les substrats sont assimilés par les bactéries ou dégradés via des mécanismes enzymatiques extracellulaires, comme vu au paragraphe 1.2.1.2.1. Lorsque les réactions mises en jeu font intervenir plusieurs substrats pour une même réaction (oxygène et substrat organique par exemple), le substrat en défaut limite la réaction. Cette limitation est influencée à la fois par les concentrations initiales en substrats mais également par leur diffusion plus ou moins importante dans le biofilm. D'autre part, certains substrats organiques peuvent également être en compétition, par exemple vis-à-vis de l'oxygène. Enfin, un phénomène d'inhibition par le substrat peut également intervenir lorsqu'une trop forte concentration en substrat induit une diminution des vitesses de réaction. Ces réactions sont décrites mathématiquement par des cinétiques biologiques telles que les cinétiques de Monod et d'Haldane.

- **Choix du PBBR dans le contexte du couplage**

Deux principales raisons font du PBBR un procédé particulièrement adapté pour le couplage de procédés, comparé à d'autres procédés biologiques.

Le développement d'un biofilm permet à la fois un âge des boues élevé et la formation de niches biologiques protégées du cisaillement de l'écoulement. Comme vu au paragraphe I.2.1.2.2., au sein de ces niches, des espèces bactériennes capables de dégrader des composés difficilement biodégradables peuvent se développer plus facilement comparé à une culture libre. Dans le contexte du couplage, les effluents à traiter contiennent généralement une faible fraction de composés difficilement biodégradables ou inhibiteurs. Le **développement d'espèces bactériennes spécialisées** pour leur dégradation est donc un atout majeur du biofilm. De plus, selon la configuration du réacteur et l'épaisseur du biofilm, des espèces bactériennes aux **métabolismes variés** peuvent cohabiter : par exemple, les bactéries en surface du biofilm présentent un métabolisme aérobie du fait de leur contact avec l'oxygène, tandis que celles en profondeur peuvent présenter un métabolisme anaérobie lorsque la diffusion de l'oxygène dans le biofilm est limitante.

D'autre part, la mise en œuvre d'un lit fixe (plutôt qu'un lit mobile ou fluidisé) limite la **taille du réacteur**, et donc *a priori* le coût d'investissement du procédé biologique. Le développement d'une colonne à garnissage implique également une **moindre surface au sol**, ce qui est avantageux lors de la mise en place du traitement couplé sur un site industriel.

Par ailleurs, les PBBR ont d'autres avantages par rapport à différents procédés biologiques. En effet, l'âge des boues (temps de résidence de la phase solide) et la concentration en biomasse sont élevés et décorrélés du temps de séjour de la phase liquide, ce qui améliore les cinétiques microbiennes. Peu de boues sont produites par ce type de procédé, ce qui permet leur gestion plus facile. De plus, les PBBR ont de bonnes capacités d'**adaptation aux variations de charge et de débit**, ce qui est particulièrement intéressant lors d'une mise en œuvre industrielle.

Quant au choix du métabolisme aérobie, il dépend essentiellement de la capacité des bactéries aérobies à dégrader les polluants ciblés et leurs sous-produits. Il est également associé à des vitesses de réaction plus élevées que le métabolisme anaérobie.

Enfin, le PBBR a été choisi également en raison de l'important **retour d'expérience** acquis au sein du laboratoire M2P2 au cours de ces dernières années, notamment avec la thèse de M. Zeng soutenue en 2013 sur l'étude expérimentale et la modélisation de biofiltres pour la conversion du carbone et de l'azote [59].

- **Paramètres opératoires**

Quatre principaux paramètres opératoires des PBBR ont été identifiés : le mode d'écoulement, l'aération, le pH et la température. La culture bactérienne utilisée et son acclimatation sont également des paramètres importants déjà abordés au paragraphe I.2.3.2.

L'écoulement de l'effluent dans les PBBR peut se faire à courant ascendant ou descendant. En courant descendant, le lit est immergé ou bien l'effluent ruissèle le long du garnissage. L'écoulement en ruissèlement a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, tandis que les lits immergés ont l'avantage d'améliorer l'hydrodynamique en diminuant les zones mortes et d'augmenter les contacts entre phase liquide et biofilm, entraînant de meilleures performances.

L'agent oxydant est l'air. En écoulement ruisselant, l'aération peut se faire par tirage naturel de l'oxygène de l'air ambiant. Autrement, un système de diffusion d'air est placé à la base du lit. La concentration en oxygène dans la phase liquide du PBBR joue un rôle prépondérant sur les réactions biologiques aérobies : si celle-ci diminue trop au sein du lit, les conditions anoxiques ($[O_2] < 2 \text{mg.L}^{-1}$) diminuent les performances du lit (lorsque l'oxygène est le substrat limitant) et peuvent provoquer un stress bactérien important, impliquant une perte de biomasse active. Par ailleurs, l'aération induit une force de cisaillement qui permet un détachement de la biomasse à mesure de sa croissance. Un bon ajustement de l'aération peut donc permettre d'équilibrer les processus de détachement et de croissance afin d'atteindre un régime pseudo-permanent et de diminuer le colmatage et la fréquence des lavages.

Le pH joue également un rôle sur la croissance et la reproduction bactérienne. Une zone optimale de 6 à 8 est classiquement utilisée [33]. De même, la température influence les vitesses de réaction de tous les processus biologiques. Une zone optimale de température de 25-35°C est généralement admise pour les bactéries mésophiles.

I.3.2. Contexte bibliographique

L'ensemble des publications concernant le couplage d'un procédé d'OVH ou d'un PBBR est présenté en détail en annexe 2.

Malgré le potentiel du couplage d'une OVH et d'un PBBR, seulement deux publications sur ce couplage ont été recensées (Mantzavinos et al. [60] et Patterson et al. [61]). Les deux publications concernent le traitement de sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS, tensioactifs) [60,61]. Dans les deux cas, les PBBR sont en réalité utilisés comme « réacteurs d'enrichissement » permettant l'acclimatation de la biomasse sous forme de biofilm. Ils sont acclimatés soit aux LAS, soit à l'effluent d'OVH. Des tests de biodégradabilité sur la biomasse obtenue sont ensuite réalisés. Les deux études montrent finalement que le PBBR acclimaté aux LAS est au moins aussi efficace que celui acclimaté à l'effluent d'OVH (qui représente donc le procédé couplé). Dans les conditions utilisées, le couplage de procédé n'a donc pas d'intérêt. Ce résultat peut être dû aux conditions d'OVH utilisées : Mantzavinos *et al.* ont montré en effet que l'effluent d'OVH utilisé pour le couplage obtenu à 200°C avec un temps de séjour de 2h (en réacteur continu), était moins biodégradable que les LAS [60]. Au contraire, l'effluent obtenu au bout de 80min en réacteur batch présente une meilleure biodégradabilité. On peut donc suggérer que l'ajustement des conditions d'OVH pourrait permettre un couplage plus intéressant. Par ailleurs, des tests de biodégradation des LAS ont été effectués à concentrations croissantes [61]. Il s'avère que plus la concentration est élevée, moins les LAS sont dégradés, montrant un phénomène d'inhibition. Dans le cas où la concentration en LAS de l'effluent à traiter est supérieure au seuil d'inhibition ($1,5 \text{g.L}^{-1}$ d'après Patterson *et al.* [61]), le PBBR pourrait être bien moins performant que les PBBR étudiés par Patterson *et al.* (80% d'élimination du COT pour une acclimatation à 323mg.L^{-1} de LAS [61]) et le couplage pourrait alors être une alternative intéressante.

Les études sur le couplage d'une OVH et d'un PBBR étant très limitées, cette étude bibliographique distingue les études réalisées sur le couplage de l'OVH non-catalysée à tout type de procédé biologique et les études sur le couplage d'un PBBR à tout type de procédé d'oxydation chimique.

1.3.2.1. Etudes sur le couplage mettant en œuvre un procédé d'OVH non-catalysée

Les études recensées sur le couplage de l'OVH non-catalysée à des procédés biologiques concernent toutes un couplage « CB » (prétraitement par OVH). Elles peuvent se classer en deux catégories : celles ayant pour but d'évaluer la biodégradabilité de l'effluent d'OVH en vue d'un couplage et celles intégrant réellement un réacteur biologique. Ces deux types d'études sont décrits en détail dans l'annexe 2.

- **Effet de l'OVH sur la biodégradabilité**

Les études concernant la biodégradabilité de l'effluent d'OVH montrent une augmentation du rapport DBO₅/DCO (indice de la fraction biodégradable d'un effluent) après OVH. Dans la plupart des cas, la biodégradabilité augmente avec la durée d'oxydation et avec la température de l'OVH, parfois de 0 à 0,61 en quelques minutes [48]. Cependant, Donlagic *et al.* et Verenich *et al.* ont montré que la biodégradabilité finale était parfois plus élevée à des températures plus douces, pour une même durée d'oxydation [49,62]. De même, ils ont montré qu'à haute température, la biodégradabilité pouvait atteindre un maximum en cours d'oxydation, comme mentionné au paragraphe 1.2.2.1.2. [62]. Par ailleurs, Won *et al.* ont montré qu'une durée d'oxydation de 2h était nécessaire avant augmentation de la biodégradabilité de l'effluent d'OVH d'alcools polyvinyliques [63]. Ceci est sans doute dû au fait que l'effluent ne devient biodégradable que lorsque le poids moléculaire des intermédiaires réactionnels devient suffisamment faible, comme présenté au paragraphe 1.2.2.1.1. (Figure I-7).

- **Couplage OVH – Procédé biologique**

En supplément des deux études sur le couplage d'une OVH et d'un PBBR, six études ont été recensées sur le couplage de l'OVH à un autre procédé biologique. Les procédés biologiques utilisés sont des procédés à biomasse libre de type boues activées ou SBR. Deux études intègrent des réacteurs biologiques batch, ce qui revient en réalité à un test de biodégradabilité sur une plus longue durée que la DBO₅ [47,64]. Une seule étude considère la biodégradation anaérobie [64].

Les études sur le couplage de l'OVH à un procédé biologique présentent généralement des résultats positifs où l'OVH permet une forte dégradation du composé ciblé tandis que le procédé biologique améliore la minéralisation. Les procédés couplés présentent des rendements en COT élevés, allant de 80 à 95%. Seule l'étude de Mantzavinos *et al.* sur le traitement de l'acide p-coumarique par couplage de l'OVH à une digestion anaérobie montre un résultat contraire [64]. En effet, la digestion anaérobie de l'acide p-coumarique entraîne une diminution de 96% du COT contre 74% avec le procédé couplé du fait de la formation, via l'OVH, de composés non-biodégradables par voie anaérobie.

L'étude d'Otal *et al.* est particulièrement intéressante puisqu'elle compare le procédé couplé au procédé biologique seul [65]. Les auteurs ont ainsi montré que le couplage de l'OVH à un procédé de boues activées permet d'obtenir 80% de minéralisation du PEG-10000 avec un temps de séjour du procédé biologique de 12h. Le réacteur biologique seul ne permettait qu'une minéralisation moindre (60-70%) en un temps de séjour 8 fois plus long (4j). Les auteurs montrent ici non seulement les limites du traitement biologique mais aussi que le couplage permet de diminuer le temps de séjour du procédé biologique, et donc son volume et son coût d'investissement. Par ailleurs, cette étude est complétée par celle de Mantzavinos *et al.* qui intègre une étape de nanofiltration intermédiaire afin de recycler les molécules de poids moléculaire élevé vers l'OVH [66]. Cette étape supplémentaire permet

d'atteindre 92% de minéralisation tout en diminuant la température d'OVH de 20°C, avec un temps de séjour du procédé biologique deux fois plus faible (6h) que pour le procédé couplé classique.

Enfin, les autres études ne comparent pas systématiquement les résultats obtenus par procédé couplé aux résultats obtenus par procédé biologique seul. Cependant, dans certains cas, la DCO de l'effluent à traiter est tellement élevée (de l'ordre de 12 à 40g.L⁻¹ [58,67]) que les procédés biologiques ne sont pas adaptés. Par ailleurs, Thomsen *et al.* précisent que le traitement biologique direct (aérobie ou anaérobie) de la quinoline forme des intermédiaires aussi toxiques que le composé initial et ne peut donc pas être employé [47]. Le traitement par OVH forme également des intermédiaires plus toxiques que la quinoline envers certaines espèces bactériennes, cependant le traitement biologique ultérieur permet d'éliminer complètement cette toxicité. Le couplage permet donc non seulement de minéraliser 88% de la quinoline mais aussi de détoxifier l'effluent.

- **Conditions opératoires de l'OVH**

De manière générale, les conditions opératoires utilisées pour l'OVH varient beaucoup en termes de DCO initiale (0,5 à 40g.L⁻¹), de température (130 à 280°C), de durée d'oxydation (30min à 6h) et de pression partielle d'oxygène (0,2 à 3MPa). Cette dernière dépend également de la DCO initiale, afin que l'oxygène ne soit pas en défaut. Le choix de la durée et de la température d'oxydation est essentiellement lié aux caractéristiques de l'effluent formé qui doivent être adaptées au traitement biologique.

1.3.2.2. Etudes sur le couplage mettant en œuvre un PBBR

Seulement cinq études sur le couplage d'un PBBR à une oxydation ont été recensées et sont détaillées dans l'annexe 2. Quatre d'entre elles analysent l'effet du couplage d'un procédé d'oxydation chimique suivi du procédé biologique, seule l'étude de Sirtori *et al.* examine le couplage inverse [68].

De manière générale pour le couplage « CB », comme précédemment, l'oxydation chimique diminue la toxicité du composé cible et le PBBR permet la minéralisation, atteignant jusqu'à 95% de rendement en DCO [69].

1.3.3. Contexte industriel

Lefèvre rapporte 11 exemples de commercialisation internationale du procédé d'OVH (catalysé ou non), en Europe (Vertech, Granit, ATHOS, LOPROX, CIMO), en Amérique du Nord (Zimpro, Kenox, Oxyget), au Japon (NS-LC, Osaka Gas Co.) et en Nouvelle-Zélande (Wetox) [28]. Ces procédés sont utilisés pour le traitement d'effluents industriels ou de boues de station d'épuration.

Les PBBR sont également employés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents industriels [70]. On peut citer par exemple, en France, le procédé Biocarbone® (OTV), à flux d'air ascendant et flux d'eau descendant, les procédés Biofor® (Degrémont) et Biostyr® (OTV), à co-courant ascendant, ainsi que le procédé Biodrof® (Degrémont), à co-courant descendant, fonctionnant en lit de ruissellement.

Bien que les procédés OVH et PBBR soient tous deux implémentés à l'échelle industrielle, aucune application industrielle de leur couplage n'a été recensée. Néanmoins, le couplage d'une ozonation à un PBBR est déjà appliqué à l'échelle industrielle, comme présenté en annexe 3.

L'utilisation d'un PBBR pour le couplage d'une oxydation chimique à un traitement biologique est donc déjà exploitée à l'échelle industrielle, tandis que l'OVH est appliquée en tant que procédé autonome. Dans ce contexte, le couplage d'une OVH et d'un PBBR pourrait effectivement être applicable à l'échelle industrielle.

En conclusion, le procédé d'oxydation en voie humide non catalysée et le procédé à biofilm aérobie en lit fixe ont été sélectionnés pour les raisons mentionnées plus haut : le couplage de ces deux procédés semble finalement intéressant à la fois en termes de performances épuratoires, de réduction des consommations énergétiques et de diminution des coûts d'investissement, et pourrait être appliqué à l'échelle industrielle.

Dans le cas présent, il apparaît qu'un **couplage « CB »** est *a priori* plus intéressant qu'un couplage « BC ». En effet, l'OVH est autothermique dans des conditions où l'effluent à traiter est relativement chargé en DCO, or un traitement biologique préalable diminuerait cette DCO et pourrait limiter les avantages énergétiques de l'OVH. Ainsi, il a été décidé d'étudier le couplage « OVH – PBBR » afin de maximiser le potentiel du couplage en termes de performances énergétiques.

Afin de réaliser cette étude, un effluent à traiter via ce couplage doit être sélectionné. La section suivante explique le choix de deux composés modèles pour l'étude du traitement par couplage OVH – PBBR.

I.4. Choix de composés modèles pour l'étude du couplage OVH – PBBR

Deux principaux effluents industriels dont le traitement par couplage OVH – PBBR semble intéressant ont été sélectionnés : les effluents de moulins à huile d'olive (appelés margines) et les effluents textiles. Les raisons de ces choix sont détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

D'autre part, il a été choisi d'utiliser un composé modèle plutôt qu'un effluent réel afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents et de modéliser les performances du procédé couplé en termes de teneur en composé cible et en sous-produits plutôt qu'en termes de caractéristiques globales (DCO, DBO) comme cela a déjà été fait [71]. De plus, l'utilisation d'un composé modèle est préconisée par la méthodologie de Mantzavinos *et al.* en tant que première étape avant l'étude d'effluents synthétiques et de l'effluent réel (Figure I-12) [41]. Le composé modèle utilisé doit être caractéristique de l'effluent à traiter : par exemple en termes de concentration ou bien en termes de résistance aux procédés conventionnels, c'est-à-dire un composé limitant l'utilisation des procédés usuels. Dans le cas présent, les deux composés modèles choisis sont le phénol et l'Acid Orange 7 (aussi appelé Orange II) en tant que composés caractéristiques des margines et des effluents textiles respectivement. Les paragraphes ci-dessous détaillent également le choix de ces composés modèles.

I.4.1. Choix du phénol

- **Caractéristiques des margines**

L'origine des margines et leurs caractéristiques sont détaillées en annexe 4. De manière générale, leur composition organique est extrêmement variée : sucres, protéines, huiles (d'olive essentiellement), polyphénols (hydroquinone, acide vanillique, tyrosol, acide p-hydroxybenzoïque, ...), acides gras, caroténoïdes, tocophérols etc. [72–74].

Parmi ces composés, les plus problématiques sont les composés phénoliques. Paradoxalement, certains polyphénols d'origine végétale sont réputés pour leurs propriétés antioxydantes pouvant induire une protection contre le cancer et les maladies cardiovasculaires, ils sont naturellement présents par exemple dans le café, le thé, le vin et bien sûr l'huile d'olive [75]. Cependant, ils sont également phytotoxiques et inhibent le métabolisme bactérien à forte concentration [75]. Les phénols sont présents en forte quantité dans les margines, jusqu'à 18g.L^{-1} [76]. A partir d'une compilation de plus de 85 analyses, Davies *et al.* ont d'ailleurs montré que la concentration en composés phénoliques pouvait être directement corrélée à la DCO [76]. La présence de ces composés représente une difficulté majeure pour le traitement des margines. Les pays méditerranéens sont particulièrement touchés par cette problématique puisqu'ils génèrent 95% de la production mondiale d'huile d'olive [72].

- **Traitement des margines**

Le traitement des margines est problématique pour trois raisons principales [77] :

- Leur composition : elles sont chargées en DCO et en phénols difficilement biodégradables ;
- La saisonnalité de leur production : de décembre à février ;
- Leur génération dans de petites unités de production dispersées sur de larges zones, impliquant de faibles débits (10 à 100m^3 par jour).

Dans certains cas, du fait de leur forte teneur en azote et phosphore, les margines peuvent être épandues sur les oliveraies pour leurs propriétés fertilisantes, mais il s'agit d'un cas marginal [78].

Le traitement conventionnel des margines est un traitement physico-chimique par coagulation à la chaux suivi d'un stockage dans des bassins d'évaporation. Bien que relativement peu coûteux, ce traitement présente certains inconvénients : génération de mauvaises odeurs, prolifération des moustiques et transfert des margines (les bassins devant être loin des habitations) [75]. Outre ces inconvénients, le principal problème est que ce traitement n'atteint pas systématiquement les normes de rejet [77]. De ce fait, beaucoup d'autres méthodes sont testées, évaluées et recensées dans la bibliographie, les principaux avantages et inconvénients de chacune sont présentés en annexe 4. Selon Zagklis *et al.*, la digestion anaérobie, la coagulation/floculation, la filtration membranaire et le procédé de Fenton seraient particulièrement compétitifs en tant que procédés autonomes [75]. Cependant, Mantzavinos *et al.* précisent que le couplage des procédés d'oxydation chimique aux procédés biologiques est aussi une alternative prometteuse [77].

- **Intérêt du couplage de procédés pour le traitement des margines**

Mantzavinos *et al.* indiquent que le couplage de ces procédés est particulièrement intéressant dans le cas des margines car il est adapté au traitement d'effluents trop toxiques pour être traités

efficacement par voie biologique [77]. Ainsi, de nombreuses études ont montré un effet bénéfique du couplage sur les performances épuratoires globales du traitement, permettant même d'atteindre les normes de rejet. Quelques exemples de ces études sont donnés dans le Tableau I-10. Mantzavinos *et al.* précisent tout de même que, dans certains cas, des intermédiaires plus toxiques que l'effluent initial peuvent se former [77]. Par ailleurs, le traitement des margines par couplage de procédé est susceptible d'être avantageux dans les deux sens (« CB », « BC » voire même « BCB »), selon la teneur en composés phénoliques inhibiteurs.

Tableau I-10 : Exemples d'études concernant le couplage de procédés pour le traitement des margines

| Référence | Oxydation chimique | Traitement biologique |
|---|------------------------|---|
| Benitez <i>et al.</i> (1997) [79] | Ozonation | Digestion anaérobie sur biomasse fixée acclimatée |
| Benitez <i>et al.</i> (1999) [80] | Ozonation | Procédé de boues activées avec biomasse acclimatée |
| Beltran-Heredia <i>et al.</i> (2001) [81] | Fenton Ou ozonation | Test de biodégradation aérobie |
| Rivas <i>et al.</i> (2001) [82] | Fenton | Mesure de DBO |
| Fiorentino <i>et al.</i> (2004) [83] | Fenton | Procédé de boues activées avec biomasse sélectionnée et spécialisée |
| Lafi <i>et al.</i> (2009) [84] | UV/Ozonation | Procédé de boues activées sur biomasse acclimatée |

En particulier, le traitement des margines par couplage de l'OVH – catalysée ou non – à un traitement biologique a également été étudié, quelques exemples figurent dans le Tableau I-11. Ces études montrent un effet bénéfique de l'OVH des margines sur leur biodégradabilité aérobie et anaérobie. Minh *et al.* Et Azabou *et al.* orientent leurs études sur un post-traitement anaérobie car ce dernier produit un biogaz valorisable permettant de diminuer les coûts opératoires du procédé global [85,86]. Ils observent une plus forte production de méthane lors de la digestion anaérobie de l'effluent pré-oxydé comparé à l'effluent initial, montrant une meilleure biodégradabilité. Les trois études mentionnées montrent également que l'utilisation d'un catalyseur et de peroxyde d'hydrogène peuvent améliorer les performances de la biodégradation.

Tableau I-11 : Exemples d'études couplant un procédé d'OVH à un traitement biologique pour le traitement des margines

| Référence | Caractéristiques des margines | Conditions opératoires de l'OVH | Traitement biologique |
|----------------------------------|--|--|---|
| Rivas <i>et al.</i> (2001) [87] | Effluent dilué 10 fois : DCO = 14,7 g.L ⁻¹ DBO ₅ /DCO = 0,71 Phénols = 5,8g.L ⁻¹ pH = 5,3 | Réacteur batch agité P _{tot} = 7MPa, T= 180°C Essais avec H ₂ O ₂ et catalyseurs (Pt et Cu) | Mesure de la DBO |
| Minh <i>et al.</i> (2008) [85] | COT = 17 - 48g.L ⁻¹ Phénols = 3 - 29g.L ⁻¹ pH = 4,7 - 5,4 | Réacteur batch agité et réacteur continu (colonne à garnissage) P _{tot} = 7MPa, T= 190°C OVH catalysée (Pt et Ru) | Digestion anaérobie batch en culture libre (biodégradabilité anaérobie) |
| Azabou <i>et al.</i> (2010) [86] | DCO = 64,4 g.L ⁻¹ DBO ₅ /DCO = 0,21 Phénols = 6,4g.L ⁻¹ pH = 5,2 | Réacteur semi-batch agité P _{tot} = 7MPa, T= 25-70°C OVH catalysée (Al-Fe) avec H ₂ O ₂ | Idem Minh <i>et al.</i> (2008) |

Par ailleurs, Rivas *et al.* mentionnent l'effet du pH : l'augmentation du pH de l'effluent de 5,3 à 7,8 permet d'accélérer les cinétiques, avec une conversion de la DCO passant de 30 à 55% (après 6h d'OVH non catalysée). Les auteurs suggèrent donc qu'un co-traitement des margines avec les effluents de production d'olives de table (pH=11) pourrait être bénéfique [87].

Le traitement des margines par couplage de procédés serait finalement une alternative intéressante aux traitements actuels qui ne sont pas assez performants. Il pourrait permettre de respecter les normes de rejet tout en étant attractif économiquement [77].

- **Choix du phénol comme composé modèle**

Le composé modèle de l'effluent sélectionné doit être caractéristique des composés limitant l'utilisation des procédés conventionnels. Dans le cas des margines, ces composés sont les polyphénols. Ils peuvent être classés en trois principales catégories : les dérivés de l'acide cinnamique, de l'acide benzoïque et du tyrosol [77]. Beaucoup d'études sur le traitement des margines font le choix d'utiliser un ou plusieurs composés modèles de ce type, en particulier l'acide p-coumarique [77]. Néanmoins, le phénol est également un composé modèle intéressant présenté en annexe 4.

Busca *et al.* ont réalisé une revue détaillée des méthodes de traitement du phénol en effluent aqueux, dont l'OVH et la biodégradation aérobie [88]. Ils indiquent des gammes opératoires pour l'OVH non catalysée du phénol de 180 à 315°C, 2 à 16MPa et 15 à 120min. Les rendements obtenus pour des DCO initiales de 10 à 100g.L⁻¹ sont de l'ordre de 75 à 90% [88]. Concernant la biodégradation aérobie, ils précisent qu'une biodégradation par un consortium bactérien mixte sous forme de biofilm est plus favorable qu'en biomasse libre car elle favorise le contact entre différentes souches et peut ainsi aider à la mise en place de mécanismes adaptés à la dégradation du phénol [88].

Concernant le traitement du phénol par couplage de l'oxydation chimique au traitement biologique, quelques exemples d'études sont présentés dans le Tableau I-12.

Tableau I-12 : Exemple d'études sur le traitement du phénol par couplage de l'oxydation chimique à un traitement biologique

| Référence | Oxydation chimique | Traitement biologique |
|--|---|---------------------------------|
| Posada <i>et al.</i> (2006) [89] | OVH catalysée | Mesure de DBO |
| Suarez-Ojeda <i>et al.</i> (2007) [90] | OVH catalysée | Mesure de DBO |
| Rubalcaba <i>et al.</i> (2007) [91] | Fenton OVH catalysée et non catalysée OVH catalysée + H ₂ O ₂ | Mesure de DBO |
| Edalatmanesh <i>et al.</i> (2008) [92] | UV/H ₂ O ₂ | Boues activées |
| Suarez-Ojeda <i>et al.</i> (2008) [93] | Oxydation en voie humide | Mesure de DBO |
| Navalon <i>et al.</i> (2011) [94] | Fenton + Photocatalyse solaire + Catalyse Au/DNPs | Mesure de DBO, test de toxicité |

En conclusion, le traitement des margines est particulièrement problématique. De nombreuses recherches sont réalisées afin de trouver un procédé de traitement à la fois efficace et attractif économiquement. Or, dans ce contexte, le couplage OVH – PBBR présente un certain potentiel.

Afin d'évaluer ce potentiel, un composé modèle représentatif des composés problématiques des margines – les polyphénols – a été choisi pour l'étude du procédé couplé. Le phénol a été sélectionné car il s'agit d'une structure simple et que de nombreuses études portent sur ce composé, que ce soit concernant l'OVH, la biodégradation aérobie ou encore le couplage de procédés. Enfin, le retour d'expérience du laboratoire M2P2 sur l'OVH du phénol représente également un avantage considérable [28].

I.4.2. Choix de l'Acid Orange 7

- **Caractéristiques des effluents textiles**

L'industrie textile consomme 60 à 400 m³ d'eau par tonne de tissu produit [11]. Les effluents textiles sont formés au cours des différentes étapes de production des textiles dont une description est donnée en annexe 5. De plus, selon l'étape de production considérée et la matière brute usinée, les caractéristiques des effluents textiles sont extrêmement variables. De manière générale, les effluents d'ennoblissement sont les plus chargés en polluants avec une gamme typique de **DCO de 0,1 à 15g.L⁻¹**. Ils sont peu biodégradables, avec un ratio **DBO₅/DCO de l'ordre de 0,25** [54,95].

La charge organique des effluents textiles est essentiellement constituée d'extraits de la matière brute, d'additifs chimiques et de colorants. Ces derniers sont particulièrement problématiques lors du traitement des effluents textiles. En effet, ils sont néfastes pour l'environnement via, entre autres, leur transformation en amines aromatiques toxiques, cancérigènes et mutagènes en conditions anaérobies (annexe 5) [96,97]. De plus, du fait de leur attachement incomplet au tissu à teinter, ils sont présents dans les effluents textiles à des concentrations relativement élevées, allant de 10 à 300mg.L⁻¹ [98]. Le traitement des colorants synthétiques est particulièrement difficile car ils ont généralement une structure aromatique très complexe précisément développée pour résister aux attaques après fixation aux vêtements (pour une meilleure tenue des couleurs au lavage) [96].

Ainsi, bien que la composition des effluents textiles soit très variée et que les colorants ne constituent en réalité qu'une faible fraction de leur volume total, ceux-ci représentent un problème majeur lors du traitement des effluents textiles. Il est donc essentiel de traiter efficacement ces effluents, et de manière générale les effluents colorés [97].

- **Traitement des effluents textiles**

Par le passé, en Europe, les effluents textiles pouvaient être rejetés en station d'épuration, mais les procédés de boues activées se révélaient généralement inefficace pour l'élimination de la couleur [96]. De plus, au cours de la révolution industrielle, la découverte de Perkin sur la fabrication de colorants synthétiques a entraîné progressivement l'utilisation abondante de ces derniers. En 50 ans, ils représentaient déjà 90% des colorants utilisés [99]. Or, ces derniers sont particulièrement stables chimiquement et biologiquement. La nécessité de trouver des moyens efficaces de traitement des colorants a conduit à une littérature particulièrement dense à ce sujet, l'annexe 5 donne un aperçu détaillé des avantages et des inconvénients de ces procédés.

En particulier, l'adsorption sur charbon actif est actuellement considérée comme la méthode d'élimination des colorants offrant les meilleures performances, pour une large gamme de colorants, à un prix abordable, avec une mise en œuvre simple [99]. Cependant, ce procédé consiste en un

transfert de pollution de la phase aqueuse vers une phase solide. Le traitement du déchet généré doit donc également être pris en compte.

De manière générale, de nombreux procédés peuvent être efficaces pour l'élimination ou la dégradation des colorants mais ils ont tous des inconvénients, parfois majeurs : spécificité à un colorant donné, production de sous-produits toxiques, gestion des boues produites ou encore coût prohibitif. De ce fait, le couplage « CB » pour le traitement des effluents textiles est également une alternative intéressante puisque l'oxydation chimique n'est pas sélective, la production de sous-produits toxiques peut être contrôlée via le choix des conditions opératoires et il n'y a pas de production de boues (puisque celles du PBBR peuvent être traitées par OVH).

- **Intérêt du couplage de procédés pour le traitement des effluents textiles**

Ahmad *et al.* précisent que, du fait des avantages et des inconvénients de chaque traitement mentionné en annexe 5, le traitement des effluents textiles par couplage de procédés est une alternative importante qui permet, d'après les différentes études publiées, de meilleures performances tout en limitant les coûts [99]. En particulier, le couplage d'une oxydation chimique à un traitement biologique a été largement étudié. Quelques exemples d'études sur le traitement d'effluents textiles réels par couplage sont présentés dans le Tableau I-13. Les deux sens de couplage ont été étudiés. Cependant, dans le cas du couplage « BC », une biodégradation aérobie en tant que prétraitement implique de sélectionner des espèces spécifiques (annexe 5). Ce traitement permet tout de même de très bonnes performances, avec 95 et 98% de décoloration et de DCO éliminée respectivement [100]. Un prétraitement par digestion anaérobie est possible, les amines toxiques formées étant ensuite dégradées par oxydation chimique, ce couplage a ainsi permis de minéraliser 83% du COT initial [101]. Le couplage « CB » est tout de même majoritairement étudié et la plupart des études ont effectivement montré que le couplage permettait une amélioration significative de l'efficacité du traitement [102–106].

Tableau I-13 : Exemples d'études concernant le couplage de procédés pour le traitement des effluents textiles

| Référence | Oxydation chimique | Traitement biologique | Sens |
|--|---|---|-----------|
| Kim <i>et al.</i> (2002) [100] | Oxydation électrochimique | Réacteur à biofilm en lit fluidisé Souches isolées | BC |
| Garcia-Montaña <i>et al.</i> (2008) [101] | Ozonation | Digestion anaérobie | BC |
| Lin <i>et al.</i> (1996) [102] | Oxydation électrochimique | Boues activées | CB |
| Ahn <i>et al.</i> (1999) [104] | Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ | Biomasse immobilisée acclimatée | CB |
| Germirli-Babuna <i>et al.</i> (1999) [103] | Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ | Réacteur batch aéré Biomasse acclimatée | CB |
| Bertanza <i>et al.</i> (2001) [105] | Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ | Mesure de DBO | CB |
| Karahan <i>et al.</i> (2002) [107] | Ozonation | Réacteur batch aéré Biomasse acclimatée | CB |
| Rodriguez <i>et al.</i> (2002) [108] | Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV | Biomasse immobilisée Culture de boues activées | CB |
| Libra <i>et al.</i> (2003) [106] | Ozonation | Bioréacteur à disque rotatif | CB |

Concernant le couplage d'une OVH à un procédé biologique pour le traitement des effluents textiles, seules deux publications ont été recensées, l'une traitant un colorant modèle (Acide Orange 7) par OVH non-catalysée [109], l'autre traitant un effluent textile réel par OVH catalysée [110]. Dans

les deux cas, aucun réacteur biologique n'a concrètement été mis en œuvre, mais les mesures de biodégradabilité ont montré que l'effluent pré-oxydé était adapté au traitement biologique.

Le traitement des effluents textiles colorés par couplage de procédés semble finalement une alternative intéressante. Il pourrait permettre de bonnes performances épuratoires sur une large gamme de colorants, tout en étant attractif économiquement et en évitant de générer des sous-produits ou des déchets toxiques.

- **Choix de l'AO7 comme composé modèle**

Le composé modèle de l'effluent choisi doit être caractéristique des composés limitant l'utilisation des procédés conventionnels. Dans le cas des effluents textiles, ces composés sont clairement les colorants. Deux principales classes de colorants sont utilisées dans l'industrie textile : les colorants azoïques et anthraquinoniques. Les colorants azoïques sont majoritairement utilisés, c'est pourquoi le choix du colorant modèle s'est orienté vers cette catégorie. Leur structure présente une à quatre liaisons azoïques attachées à deux groupements dont au moins l'un (mais en général les deux) est aromatique. Mantzavinos *et al.* rapportent que, parmi les nombreuses études sur des colorants modèles, l'Acid Orange 7 (aussi appelé Orange II ou AO7) est l'un des plus fréquemment utilisés [41]. Une bibliographie relativement fournie sur la dégradation de ce composé via de nombreux traitements (tant par oxydation chimique que par voie biologique) a donc orienté son choix. Par ailleurs, il présente une structure relativement simple (Figure I-14) puisqu'il possède seulement une liaison azoïque et trois noyaux aromatiques, ce qui rend son étude plus aisée notamment lors de l'analyse des sous-produits formés par oxydation.

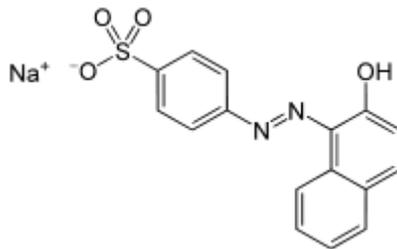


Figure I-14 : Structure de l'Acid Orange 7

En conclusion, le traitement des effluents textiles est problématique du fait de leur teneur relativement élevée en colorants, composés néfastes pour l'environnement dont la structure engendre une bonne stabilité chimique et biologique. De nombreuses recherches sont réalisées afin de trouver un procédé de traitement à la fois efficace, économiquement attractif et ne produisant pas de déchets ou de sous-produits toxiques. Dans ce sens, le traitement des effluents textiles par couplage OVH – PBBR présente donc un certain potentiel.

Afin d'évaluer ce potentiel, un composé modèle représentatif des composés problématiques des effluents textiles – les colorants – a été choisi pour l'étude du procédé couplé. L'Acid Orange 7 a été sélectionné car il s'agit d'un colorant azoïque à la structure relativement simple et que de nombreuses études portent sur ce composé.

I.5. Objectifs et démarche générale de la thèse

Dans un contexte où il devient primordial d'améliorer les performances des traitements conventionnels des effluents aqueux, tant d'un point de vue épuratoire qu'énergétique, il a été montré que le couplage de procédés d'oxydation chimique et biologique présentait un fort potentiel. Parmi les nombreuses possibilités (procédés, configuration), il a été choisi d'étudier le couplage d'une oxydation en voie humide non catalysée suivie d'un procédé à biofilm aérobic en lit fixe. Deux composés modèles ont été sélectionnés pour cette étude : le phénol, caractéristique des effluents de moulins à huiles d'olives, et l'Acid Orange 7, caractéristiques des effluents textiles.

Par ailleurs, l'état de l'art a révélé trois principales critiques sur les études existantes :

- La nécessité d'une étude de faisabilité intégrant réellement les deux procédés, et non une simple mesure de biodégradabilité en sortie d'oxydation chimique ;
- Le manque de modélisation du procédé couplé qui permettrait de prédire les performances épuratoires, la littérature étant essentiellement centrée sur des études de faisabilité ;
- La nécessité d'évaluer économiquement le procédé couplé afin de conclure sur sa compétitivité.

A partir de ces éléments, l'étude du couplage OVH – PBBR a été divisée en deux objectifs :

- **Démontrer la faisabilité du couplage OVH – PBBR** via l'utilisation *concrète* des deux procédés à l'échelle expérimentale ;
- **Démontrer l'intérêt du couplage OVH – PBBR** comparé à une OVH non-couplée en termes de performances épuratoires et énergétiques et en termes économique via la modélisation et la simulation du procédé couplé.

Ces objectifs sont traités pour chaque composé dans deux chapitres distincts : le chapitre III présente les résultats obtenus sur le traitement du phénol, le chapitre IV présente les résultats sur le traitement de l'AO7. Dans chaque chapitre, les deux objectifs sont abordés séparément. La démarche adoptée pour l'atteinte de chaque objectif est la suivante :

- **Objectif 1 : Démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage**
 - Etude de l'OVH du composé cible : influence de certains paramètres opératoires sur les caractéristiques de l'effluent oxydé ;
 - Choix des conditions opératoires de l'OVH permettant l'obtention d'un effluent adapté au traitement biologique ;
 - Etude du PBBR : choix des conditions opératoires et suivi du réacteur ;
 - Réalisation du couplage : récupération de l'effluent pré-oxydé et alimentation du PBBR par cet effluent.
- **Objectif 2 : Démonstration de l'intérêt du couplage via la simulation du procédé couplé**
 - Modélisation et simulation de l'OVH : méthodologie, paramètres utilisés ;
 - Modélisation et simulation du PBBR : méthodologie, paramètres utilisés ;
 - Simulation et évaluation de l'OVH seule ;
 - Simulation et évaluation du procédé couplé ;
 - Comparaison des résultats et conclusion sur le potentiel du couplage.

Par ailleurs, le chapitre II présente les dispositifs expérimentaux et analytiques ainsi que les protocoles utilisés au cours de cette thèse et les méthodes utilisées pour la modélisation et la simulation des réacteurs.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Dispositifs expérimentaux et analytiques

Dans cette seconde partie sont présentés les différents dispositifs et protocoles expérimentaux et analytiques utilisés au cours de cette étude.

II.1.1 Procédés

II.1.1.1. Oxydation en voie humide

- **Description du réacteur**

Le réacteur d'oxydation en voie humide utilisé au cours de cette thèse est un procédé batch (Figure II-1 et Figure II-2). Il est constitué d'un réacteur autoclave cylindrique horizontal de 150cm³ en acier inoxydable 316L fourni par Top Industrie. Sa pression et sa température maximales d'utilisation sont de 30MPa et 350°C respectivement. Il est équipé d'un agitateur à entraînement magnétique refroidi (2000tr/min maximum). Le mobile d'agitation est une hélice de type Rushton à 8 pales, avec un arbre creux permettant une recirculation par aspiration du ciel gazeux dans la phase liquide.

Le réacteur est alimenté en liquide ou en gaz (azote ou air) au moyen d'une pompe volumétrique, celle-ci est équipée d'un piston permettant de remplir ou de vider le réservoir de 50cm³ avec une précision de 0,3% sur les volumes injectés [28]. Le coffret de commande de la pompe permet d'injecter le fluide d'alimentation en indiquant un débit (0,005 à 22cm³.min⁻¹), une pression (jusqu'à 50MPa), ou un volume désiré.

Une vanne située en amont du réacteur permet d'isoler ce dernier. Par mesure de sécurité, un disque de rupture est également placé entre cette vanne d'isolation et le réacteur afin de libérer les gaz en cas de surpression. Le réacteur comprend deux sorties : l'une en haut du réacteur afin de récupérer ou de purger les gaz, l'autre en bas du réacteur afin de récupérer ou de purger les liquides. Les tuyaux et raccords utilisés sur le montage expérimental sont en 1/8" haute pression fournis par Top Industrie.

La pression interne du réacteur est indiquée par un manomètre. La température du réacteur et la vitesse d'agitation sont quant à elles indiquées et contrôlées via un moniteur externe. La température interne du réacteur est mesurée par un thermo couple de type K placé dans le réacteur près de la sortie liquide. Son contrôle se fait grâce à un système de régulation chaud/froid. La cellule est chauffée par deux colliers chauffants de puissance totale de 2kW. Elle est refroidie grâce à un système de double enveloppe dans laquelle circule un fluide de refroidissement (air comprimé ou eau) dont le débit est régulé par une électrovanne. L'agitateur est également refroidi à l'eau lorsque l'on travaille au-dessus de 100°C.

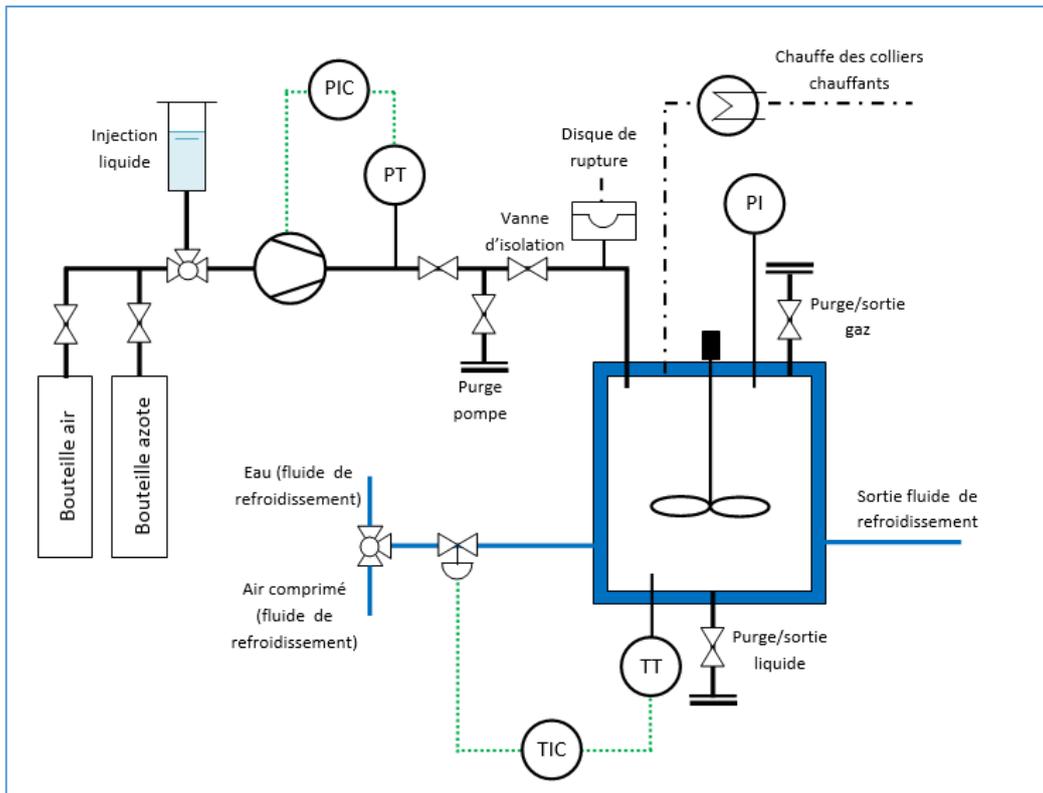


Figure II-1 : Schéma du procédé batch d'oxydation en voie humide



Figure II-2 : Photo du réacteur d'OVH batch

- **Protocole des essais de dégradation par OVH**

Le protocole opératoire des essais d'OVH suit les étapes suivantes :

- 1- Inertage et pressurisation du réacteur à l'azote,
- 2- Injection de 60mL d'une solution aqueuse de composé ciblé et isolement du réacteur,
- 3- Démarrage de l'agitation à 1000 tr.min⁻¹,
- 4- Chauffage du réacteur jusqu'à la température de consigne,
- 5- Remplissage de la pompe en air,
- 6- Pressurisation de l'air à une pression supérieure à la pression du réacteur,
- 7- Ouverture de la vanne d'alimentation (début de la réaction),
- 8- Injection de l'air dans le réacteur jusqu'à la pression de consigne (30MPa) et isolement du réacteur,
- 9- Prélèvement du liquide par la vanne de fond (après une durée donnée),
- 10- Refroidissement du réacteur à 50°C en fin d'expérience et purge du liquide,
- 11- Dépressurisation du réacteur par ouverture de la vanne haute,
- 12- Nettoyage du réacteur : rinçages à l'eau distillée et à l'acétone.

Les prélèvements effectués sont analysés en termes de COT et de composition (CPG).

Il est à noter que ce protocole implique la présence du composé cible en solution durant la chauffe du réacteur (de l'ordre de 1h). Il n'est donc réalisable que pour les composés stables thermiquement à la température de consigne. Ceci est effectivement le cas du phénol dont la dégradation thermique au bout de 30min à 300°C est inférieure à 4% [28]. Au contraire, l'AO7 est instable thermiquement. En effet, 12% du colorant est dégradé sous atmosphère inerte au bout de 60min à 180°C [111]. Il a été montré que, lors de cette dégradation, le COT reste stable. Ceci indique que l'AO7 est dégradé en sous-produits dont certains ont été identifiés : le naphtol et l'acide benzènesulfonique [62]. Pour cette raison, le protocole précédent a été légèrement modifié pour le colorant afin de limiter la dégradation thermique (et d'étudier uniquement l'oxydation) : 50mL d'eau sont injectées dans le réacteur initialement (étape 2) puis 10mL de solution concentrée d'AO7 sont injectés une fois la chauffe terminée (entre les étapes 4 et 5).

- **Couplage OVH – PBBR**

Dans un premier temps, une étude de l'OVH du composé cible est réalisée dans différentes conditions (température, durée d'oxydation). Cette étude permet d'identifier les conditions d'OVH induisant un effluent pré-oxydé adapté au traitement biologique. Les conditions choisies sont résumées dans les Tableau II-1 et Tableau II-2 pour chaque composé cible.

Tableau II-1 : Conditions opératoires de l'OVH utilisées lors du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol

| Paramètres opératoires – OVH batch du phénol | | |
|---|-------------------|---------------|
| Paramètre | Unité | Valeur |
| Concentration | g.L ⁻¹ | 9,3 |
| Pression | MPa | 30 |
| Température | °C | 250 |
| Durée batch | min | 20 |
| Facteur d'air | - | 1,7 |
| Volume solution | mL | 60 |

Tableau II-2 : Conditions opératoires de l'OVH utilisées lors du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7

| Paramètres opératoires – OVH batch de l'AO7 | | | |
|---|-------------------|------------|------------|
| Paramètre | Unité | Valeur | |
| | | Effluent 1 | Effluent 2 |
| Concentration | g.L ⁻¹ | 12,6 | 12,6 |
| Pression | MPa | 30 | 30 |
| Température | °C | 200 | 250 |
| Durée batch | min | 30 | 30 |
| Facteur d'air | - | 1,7 | 1,7 |
| Volume solution | mL | 60 | 60 |

Une fois ces conditions choisies, une série de manipulation OVH est effectuée afin de récupérer une quantité suffisante d'effluent pré-oxydé pour l'alimentation des PBBR. Par exemple, pour récupérer 1,5L d'effluent, 30 manipulations sont effectuées.

II.1.1.2. Réacteurs à biofilm aérobie en lit fixe (PBBR)

- **Description des PBBR (Packed-Bed Biofilm Reactor)**

Le PBBR a été étudié sous deux configurations. Dans les deux cas, une colonne transparente en plexiglass a été utilisée pour l'élaboration d'un lit à garnissage plastique de 25cm de hauteur et 4,6cm de diamètre interne formé par des anneaux Kaldnes® K1 (cf. tableau) et soutenu par une grille en acier inoxydable. Le volume de lit obtenu est de 415cm³ dont 93% de vide, soit 385 cm³. L'alimentation des bioréacteurs se fait via une pompe péristaltique (Masterflex®).

Tableau II-3 : caractéristiques du garnissage Kaldnes K1

| | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|---|
| Matériau | Polyéthylène |  |
| Diamètre | 9,1mm | |
| Longueur | 7,2mm | |
| Porosité | 93% | |
| Surface spécifique totale | 800m ² .m ⁻³ | |
| Surface spécifique de biofilm protégé | 500m ² .m ⁻³ | |

Dans la première configuration (Figure II-3), l'alimentation se fait en courant descendant, dans une colonne non-saturée. Une couche de cailloux est placée en haut du réacteur afin de répartir l'effluent d'alimentation sur toute la surface de la colonne et de maintenir en place le garnissage en cas de rétrolavage pour dé-colmater la colonne. L'aération se fait en amont par aération du bac d'alimentation ainsi qu'au sein même du réacteur par tirage naturel. Cette configuration a été utilisée lors des essais de traitement du phénol par couplage OVH – PBBR.

Dans la seconde configuration (Figure II-4 et Figure II-5), l'alimentation se fait en courant ascendant, soit dans une colonne saturée. Afin de mieux contrôler l'aération, celle-ci se fait directement à l'intérieur de la colonne via un diffuseur alimenté par de l'air comprimé dont le débit et contrôlé par un débitmètre à bille. Cette configuration a été utilisée lors des essais de traitement de l'AO7 par couplage OVH – PBBR.

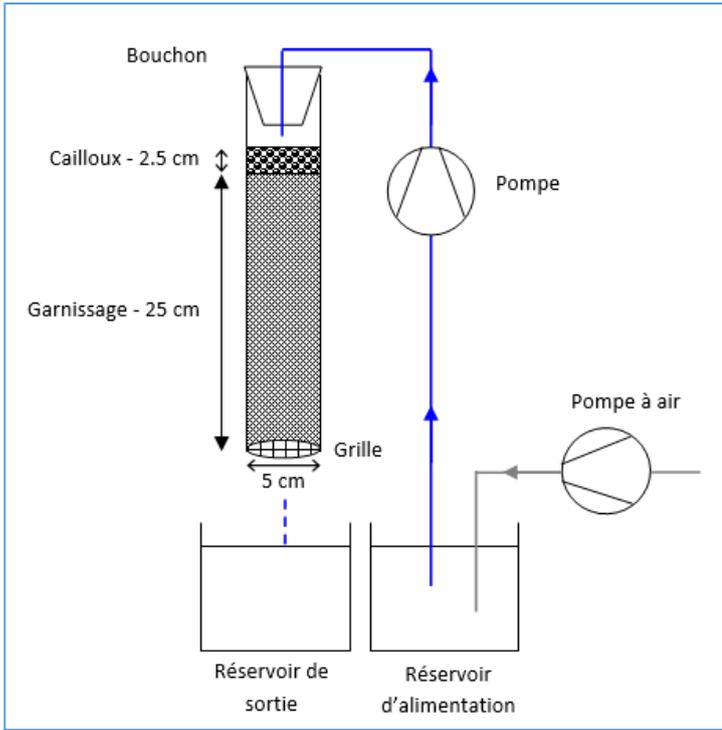


Figure II-3 : Schéma du PBBR aérobique à courant descendant

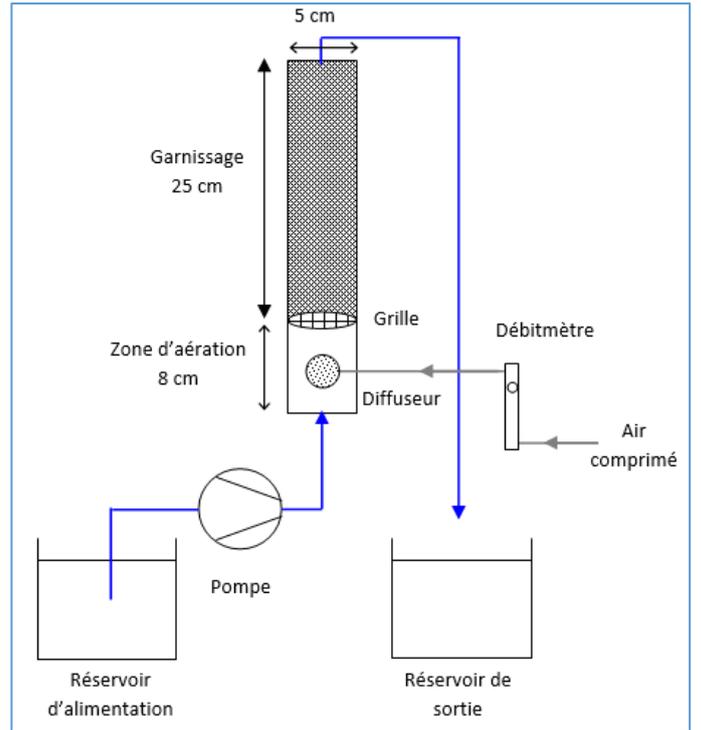


Figure II-4 : Schéma du PBBR aérobique à courant ascendant

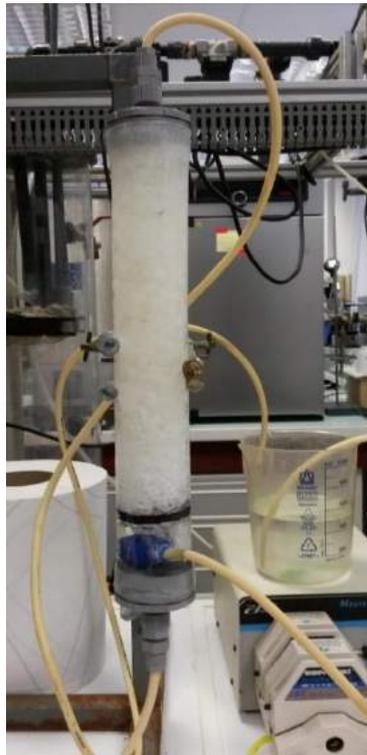


Figure II-5 : Photo du PBBR à courant ascendant

- **Protocole de développement d'un PBBR**

La mise en place d'un PBBR suit deux étapes principales : l'ensemencement du réacteur puis le développement du biofilm (aussi appelée acclimatation si le substrat est difficilement biodégradable).

- Ensemencement

L'ensemencement est l'étape qui consiste à introduire les bactéries au sein du réacteur et leur permettre de se développer. Pour cela, l'inoculum bactérien utilisé est un prélèvement de bassin de boues activées de la station d'épuration de La Pioline (Aix-en-Provence). La concentration moyenne en MES de cet échantillon est de $6,2 \pm 1,9 \text{g.L}^{-1}$ (calculée sur les différents prélèvements effectués au cours de cette thèse via le protocole expliqué au paragraphe II.1.3.); la variabilité de cette concentration dépend essentiellement des conditions climatiques précédant le prélèvement. Afin d'éviter tout colmatage du réacteur ou des tuyaux, ces boues sont diluées : 300mL de boues sont mélangés à 5L de substrat (dont les caractéristiques sont précisées au paragraphe suivant), la teneur en MES qui en résulte est de l'ordre de 350mg.L^{-1} , ce qui permet d'obtenir un substrat suffisamment dilué pour une bonne circulation à travers la pompe et le réacteur, et suffisamment concentré pour un ensemencement efficace.

L'ensemencement se fait en mode batch : les boues diluées sont injectées dans le réacteur et sont recyclées en continu durant 48h. Un suivi du COT ou de la composition du substrat permet de suivre l'efficacité de l'ensemencement.

A la fin de cette étape, les boues sont drainées par rinçages successifs de la colonne avec une solution de substrat.

- Développement du biofilm

L'étape de développement consiste ensuite à attendre qu'un biofilm suffisamment épais se développe via les processus biochimiques naturels, à mesure que les nutriments et substrats organiques sont apportés en continu dans le réacteur. Pour cela, une solution de substrat circule dans le réacteur, l'effluent récupéré est soit rejeté (mode continu), soit recyclé totalement dans le réacteur (mode batch) avec changement de la solution chaque jour. Si les conditions opératoires sont adaptées, un biofilm peut-être visible en quelques jours. Au cours de cette étape, différents paramètres sont suivis quotidiennement : la concentration en COT, la composition (CPG), la concentration en oxygène ainsi que le pH. Les échantillons prélevés sont filtrés et, si possible, analysés directement, sinon conservés au réfrigérateur ou au congélateur. De plus, l'évolution de l'hydrodynamique du réacteur est également suivie via la réalisation régulière de distribution des temps de séjour selon le protocole décrit au paragraphe II.1.2. Par ailleurs, lorsque le réacteur présente un risque de colmatage, un rétro-lavage est effectué à contre-courant avec la solution d'alimentation.

- **Caractéristiques générales du substrat**

Afin d'assurer un bon développement du biofilm, la composition des substrats alimentant les bioréacteurs est adaptée aux besoins des bactéries aérobies en termes de teneur en carbone et en nutriments. Un ratio Carbone : Azote : Phosphore de 100 : 5 : 1 est imposé [33]. La source d'azote est le NH_4Cl et la source de phosphore est le KH_2PO_4 . La source de carbone, lors de l'ensemencement, est un composé facilement biodégradable (saccharose ou acide acétique). Lors du développement du

biofilm (ou acclimatation), la source de carbone est un composé ciblé (phénol, AO7, acide acétique, etc.).

La température du substrat n'est pas thermostatée, les PBBR fonctionnent à température ambiante (20 à 25°C). En effet, l'objectif de cette thèse n'est pas d'optimiser les paramètres opératoires des procédés mais de montrer la faisabilité expérimentale du couplage qui pourrait, par ailleurs, être améliorée via une optimisation ultérieure. Pour cette même raison, le pH des substrats n'est pas tamponné.

- **Conditions opératoires**

Les conditions opératoires des différents PBBR sont récapitulées dans les Tableau II-4 et Tableau II-5.

Dans le cas du traitement du phénol par couplage OVH – PBBR, d'après les résultats d'OVH, deux PBBR ont été mis en œuvre : l'un développé à l'acide acétique (PBBR AA), l'autre acclimaté au phénol (PBBR Ph).

Au cours du développement du biofilm, le PBBR AA a progressivement été alimenté à des concentrations croissantes en acide acétique, passant de 310mg.L⁻¹ à 945mg.L⁻¹ au cours des 15 premiers jours.

Le PBBR Ph a d'abord été alimenté par une source de carbone facilement biodégradable (saccharose) qui a été progressivement remplacée par du phénol (substrat inhibiteur du métabolisme bactérien). La concentration en phénol a ensuite également été progressivement augmentée jusqu'au 14^{ème} jour puis maintenue constante. Au bout de 35 jours, le biofilm étant très développé (visuellement), un rétrolavage a été effectué afin d'éviter tout risque de colmatage (injection de substrat à contre-courant à 10mL.s⁻¹ pendant 20min).

Tableau II-4 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement du phénol

| Traitement du phénol | | | |
|--------------------------------------|---|----------------|------------|
| Paramètre | Unité | PBBR AA | PBBR Ph |
| Source de carbone organique | - | Acide acétique | Phénol |
| Mode d'alimentation | - | Batch | Batch |
| Durée de développement/acclimatation | j | 28 | 43 |
| Concentration | mg.L ⁻¹ | 890 | 800 |
| COT | mg _C .L ⁻¹ | 380 | 610 |
| DCO | mg _{DCO} .L ⁻¹ | 945 | 1900 |
| Température | - | Ambiante | Ambiante |
| pH | - | 4,1 | 7,1 |
| Débit | mL.min ⁻¹ | 5 | 5 |
| Temps de rétention hydraulique (HRT) | h | 1,3 | 1,3 |
| Charge hydraulique | m.h ⁻¹ | 0,2 | 0,2 |
| Charge volumique | kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 15,4 | 33,1 |
| | kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 6,5 | 10,6 |
| Ensemencement – Source de carbone | - | Saccharose | Saccharose |

Tableau II-5 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement de l'AO7

| Traitement de l'AO7 | | |
|--------------------------------------|---|----------------|
| Paramètre | Unité | PBBR |
| Source de carbone organique | - | Acide acétique |
| Mode d'alimentation | - | Continu |
| Durée de développement/acclimatation | j | 18 |
| Concentration | mg.L ⁻¹ | 845 |
| COT | mg _C .L ⁻¹ | 340 |
| DCO | mg _{DCO} .L ⁻¹ | 900 |
| Température | - | Ambiante |
| pH | - | 4,1 |
| Débit | mL.min ⁻¹ | 2,3 |
| Temps de rétention hydraulique (HRT) | h | 3,0 |
| Charge hydraulique | m.h ⁻¹ | 0,1 |
| Charge volumique | kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 7,1 |
| | kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 2,7 |
| Ensemencement – Source de carbone | - | Saccharose |

- **Couplage OVH – PBBR**

Lors des expériences de couplage OVH – PBBR, l'effluent d'OVH récupéré est dilué afin de respecter les conditions opératoires imposées aux PBBR en termes de COT. Après ajout des quantités nécessaires en nutriments (azote et phosphore), l'effluent pré-oxydé est utilisé comme solution d'alimentation des PBBR. L'effluent en sortie est récupéré et analysé en termes de COT et de composition.

Lors du traitement du phénol par couplage OVH – PBBR, le pH de l'effluent pré-oxydé dilué est de 4,0. Il a été choisi de ne pas tamponner la solution avant son injection dans les PBBR. Lors du traitement de l'AO7, le pH des effluents pré-oxydés à 250 et 200°C est de 2,6 et 3,0 respectivement, après dilution. Afin d'éviter un stress bactérien dû à une chute brutale de pH, les substrats ont été tamponnés au pH de la solution d'acclimatation, soit 4,1, par ajout de NaOH.

II.1.2. Caractérisation de l'écoulement – Distribution des temps de séjour des PBBR

Les distributions des temps de séjour des PBBR ont été déterminées afin de suivre l'évolution de l'hydrodynamique des réacteurs au cours du développement du biofilm ainsi que d'obtenir des paramètres nécessaires à la modélisation des PBBR.

Dans tous les cas, le protocole consiste à injecter un traceur inerte dans la colonne et de suivre l'évolution de sa concentration en sortie.

II.1.2.1. Hydrodynamique des PBBR à courant descendant avant développement du biofilm

Les premières DTS ont été réalisées sur les PBBR à courant descendant (utilisés pour le traitement du phénol) avant développement du biofilm, afin de pouvoir comparer les DTS avant/après développement du biofilm. Le protocole est le suivant :

- Préparation d'une solution de NaCl à 20g.L⁻¹,
- Injection d'un volume de 3mL de solution en haut de colonne,
- Suivi conductimétrique en sortie (pour un enregistrement automatique) avec système de RPA en surverse (cf. Figure II-6).

L'étalonnage préalable d'une solution de NaCl permet de déduire la concentration en NaCl selon la conductivité mesurée.

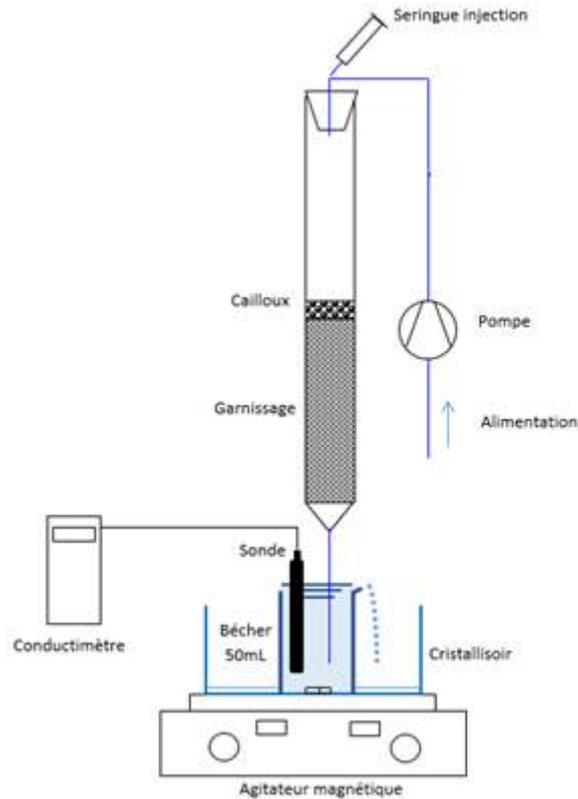


Figure II-6 : Schéma du protocole de détermination de la DTS des PBBR avant ensemencement

II.1.2.2. Hydrodynamique des PBBR à courant descendant pendant le développement du biofilm

Lors du développement du biofilm, l'injection de NaCl à forte concentration peut être néfaste pour certains micro-organismes : la présence de sel augmente la pression osmotique et peut provoquer un stress bactérien voire l'éclatement de la membrane cellulaire (lyse cellulaire). De ce fait, un autre traceur a été choisi. La rhodamine WT est un colorant violet détectable par spectrophotométrie (longueur d'onde d'absorbance maximale 555nm). Son utilisation comme traceur est recommandée car elle respecte les critères de choix suivants [112] :

- Utilisable en petites quantités,
- Mesure et détection faciles,
- Neutralité vis à vis des réactions dans le système,
- Pas de toxicité,
- Pas ou peu de rétention par la biomasse (absorption).

Après étalonnage de la rhodamine WT montrant une linéarité entre absorbance et concentration jusqu'à $0,06\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, le protocole suivant a été réalisé :

- Préparation d'un substrat d'acclimatation contenant de la rhodamine à une concentration de $0,06\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Injection échelon à un débit connu,
- Prélèvements réguliers d'échantillons en sortie et analyse spectrophotométrique.

La rhodamine WT est mélangée au substrat d'acclimatation afin d'éviter que la biomasse ne cesse d'être alimentée. Il a également été vérifié que la présence de phénol ou d'acide acétique avec la rhodamine ne modifie pas son absorbance. En effet, ces deux espèces sont incolores, elles n'absorbent pas dans le visible et ne réagissent pas avec le colorant.

II.1.2.3. Hydrodynamique des PBBR à courant ascendant

Dans le cas des PBBR à courant ascendant, la rhodamine WT a également été utilisée. Une injection impulsion a été réalisée : 5mg de traceur ont été injectés de façon quasi-instantanée et sa concentration en sortie a été déterminée à intervalles de temps réguliers par mesure de l'absorbance à 555nm.

II.1.3. Analyses des boues et du biofilm

II.1.3.1. Caractérisation du biofilm

La caractérisation du biofilm des PBBR vise à déterminer l'épaisseur du biofilm, sa concentration en bactéries et son taux de matières volatiles sèches. Ces données seront nécessaires lors de la modélisation des réacteurs. L'analyse se déroule selon ces étapes :

- Prélèvement du garnissage (ou d'une partie du garnissage de volume connu),
- Détachement du biofilm et du garnissage par agitation vigoureuse en présence d'une quantité connue d'eau et par ultrasonication pendant 1h,
- Séparation du biofilm (dans la phase aqueuse) et du garnissage,
- Séparation du biofilm et de la phase aqueuse par centrifugation à $13500\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15min,
- Récupération de la phase solide dans une coupelle préalablement séchée et pesée,
- Pesée de la biomasse humide,
- Mesure des MES
- Mesure des MVS

On peut ainsi calculer la masse du biofilm humide et de biomasse sèche dans la partie de réacteur considérée via les expressions suivantes :

$$m_{\text{biomasse_humide}} = \frac{m_{\text{biomasse_humide}}^{\text{échantillon}}}{V_{\text{échantillon}}} \cdot V_{\text{lit}} \quad \text{Eq. II-1}$$

$$m_{\text{biomasse_sèche}} = \frac{m_{\text{biomasse_sèche}}^{\text{échantillon}}}{V_{\text{échantillon}}} \cdot V_{\text{lit}} \quad \text{Eq. II-2}$$

L'épaisseur du biofilm et sa concentration bactérienne sont ensuite calculées par les relations suivantes :

$$L_F = \frac{V_{biofilm}}{S_{surface_accessible}} = \frac{m_{biomasse_humide}}{\rho_{biofilm}} \cdot \frac{1}{S_{spe} \cdot V_{lit}} \quad \text{Eq. II-3}$$

$$X_H = \frac{m_{biomasse_sèche}}{V_{biofilm}} = \frac{m_{biomasse_sèche}}{m_{biomasse_humide}} \cdot \rho_{biofilm} \quad \text{Eq. II-4}$$

Avec $\rho_{biofilm}$ la masse volumique du biofilm, égale à la masse volumique de l'eau (hypothèse vérifiée sur 2 échantillons) ; S_{spe} la surface spécifique du garnissage ; V_{lit} le volume de réacteur considéré.

Sauf exception spécifiée, ce protocole est systématiquement réalisé en fin de manipulation, lors du démantèlement des PBBR.

II.1.3.2. Mesure des MES et des MVS

Les MES (Matières en Suspensions) et le taux de MVS (Matières Volatiles Sèches) ont été déterminés via une procédure classique détaillée en annexe 7.

II.1.4. Analyse de la composition des échantillons liquides

II.1.4.1. Mesure du carbone organique total – COT-mètre

La mesure du Carbone Organique Total (COT) a été réalisée grâce à un COT-mètre Shimadzu® : le TOC-L CPH/CPN, équipé d'un passeur automatique de 8 échantillons et pouvant mesurer des concentrations de $4\mu\text{g.L}^{-1}$ à 30g.L^{-1} . La méthode de mesure du COT est décrite en annexe 8.

II.1.4.2. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été utilisée pour identifier et quantifier les composés des différents échantillons lors du traitement du phénol et de l'AO7 par OVH et PBBR. Un GC Varian 3800 a été utilisé. Il est constitué d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur FID. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

Au cours d'une thèse effectuée au sein du laboratoire, Lefèvre *et al.* ont utilisé cet appareil de CPG pour l'analyse d'échantillons issus de la dégradation du phénol par OVH [28]. La méthode développée pour l'analyse des sous-produits présents est décrite ci-dessous (Tableau II-6).

Tableau II-6 : Méthode d'analyse CPG des échantillons issus de l'OVH du phénol

| | |
|------------------|---|
| Colonne | CP-Sil 5CB (Varian) 60m x 320 μ m x 0,45 μ m |
| Injection | 1 μ L, splitless 250°C |
| Four | 11,4 psi 95°C \rightarrow 150°C, rampe : 10°C.min ⁻¹ , 4 minutes à 150°C 150°C \rightarrow 300°C, rampe : 20°C.min ⁻¹ , 50min à 300°C |
| Détecteur | 300°C |

Concernant l'analyse des échantillons issus de la dégradation de l'AO7, une nouvelle méthode a été mise au point (Tableau II-7). Les composés analysés par cette méthode sont : l'acide phtalique, l'acide acétique, le phénol, l'acide benzoïque et le 2-naphtol.

Tableau II-7 : Méthode d'analyse CPG des échantillons issus de l'OVH de l'AO7

| | |
|------------------|--|
| Colonne | CP-Sil 5CB (Varian) 60m x 320 μ m x 0,45 μ m |
| Injection | 1 μ L, splitless 250°C |
| Four | 1mL.min ⁻¹ 95°C \rightarrow 190°C, rampe : 3,6°C.min ⁻¹ 190°C \rightarrow 300°C, rampe : 5°C.min ⁻¹ , 20min à 300°C |
| Détecteur | 300°C |

- **Influence du pH sur les analyses CPG**

Selon le pH de l'échantillon analysé, les différents acides et alcools peuvent exister sous leur forme protonée ou anionique. Ceci peut influencer leur volatilité et leurs interactions avec la phase solide et donc modifier les aires de pic associés. Ce phénomène pourrait par conséquent influencer grandement les résultats d'analyse de composition.

L'influence du pH des échantillons analysés a donc été étudiée. Des étalonnages à différents pH ont été réalisés sur les espèces identifiées, en particulier l'acide acétique, le phénol et l'acide phtalique, qui sont les composés détectés en plus fortes quantités. Concernant l'acide acétique, les étalonnages à pH 2,3, 4,0 et 6,5 ne montrent pas de différence significative, de même pour le phénol à pH 2,3 et 8,0. Au contraire, l'étalonnage de l'acide phtalique est modifié selon le pH utilisé : plus ce dernier est élevé, plus les aires de pics sont petites (Figure II-7). L'élévation du pH entraîne donc une moins bonne détection de l'acide phtalique. A l'inverse, un ajout d'acide fort permet d'augmenter l'aire du pic observé, jusqu'à un certain seuil où l'ajout d'acide n'a plus d'influence (l'aire du pic est stabilisée).

D'autre part, il a été observé que lorsque l'injection d'une solution d'eau acidifiée (sans composé organique) est précédée par une injection d'acide phtalique, un pic est tout de même détecté au même temps de rétention que l'acide phtalique. Ceci montre que des résidus de cet acide se sont déposés dans l'injecteur ou dans la colonne et n'ont donc pas pu être détectés lors de l'injection précédente, mais ont été de nouveau transportés grâce à l'injection d'une solution acide.

Ces phénomènes s'expliquent par le fait que, lorsque l'acide phtalique est sous sa forme ionisée, il devient à la fois très polaire et par conséquent mal retenu par la colonne utilisée, et peu volatile, ce qui peut engendrer des dépôts dans l'injecteur et une contamination des échantillons analysés par la suite. Lorsque l'échantillon est suffisamment acidifié, la forme ionisée devient quasi-inexistante et l'ajout d'une quantité supérieure d'acide n'a alors plus d'influence.

Afin de prendre en compte ces phénomènes, les échantillons contenant de l'acide phtalique ont donc été acidifiés par ajout d'une quantité d'acide chlorhydrique. Ce composé est ainsi quasi-totalement sous sa forme protonée. Des blancs intermédiaires (eau + acide chlorhydrique) ont également été effectués entre chaque injection afin d'éviter toute contamination.

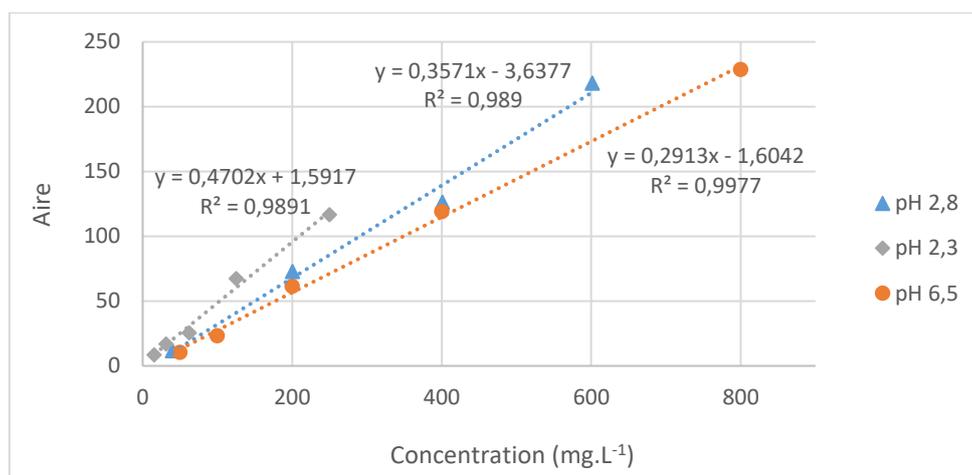


Figure II-7 : Influence du pH sur l'étalonnage de l'acide phtalique

II.1.4.3. Analyse des acides sulfoniques par HPLC

Une méthode d'analyses des acides sulfoniques par HPLC a été développée lors de l'analyse des intermédiaires réactionnels de l'OVH de l'AO7, elle est décrite dans le Tableau II-8, les courbes d'étalonnage sont présentées sur la Figure II-8.

Tableau II-8 : Méthode d'analyse des acides sulfoniques par HPLC

| | |
|----------------|--|
| Colonne | Zorbax Eclipse plus C18 |
| Solvant | Acétonitrile/Eau/Acide formique (8% / 92% / 1%) |
| Analyse | UV - 215nm |
| Débit | 0,4 mL.min ⁻¹ |
| Température | 30°C |
| Volume injecté | 5µL |

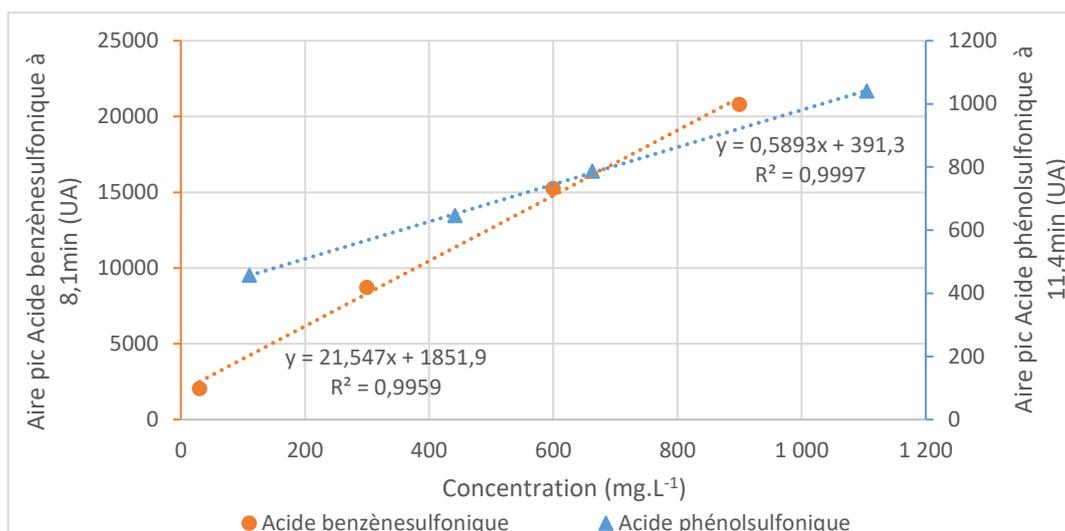


Figure II-8 : Etalonnage des acides sulfoniques par HPLC

II.1.4.4. Analyse de l'Acid Orange 7 – Spectrophotomètre UV-Visible

L'AO7 a été analysé par mesure de l'absorbance à 484nm grâce à un spectrophotomètre UV-Visible du fournisseur WTW : le spectrophotomètre photoLab® 7600 UV-VIS, pouvant balayer les longueurs d'ondes de 190 à 1100nm. Une courbe d'étalonnage a été réalisée afin de corréler la mesure d'absorbance à la concentration en AO7 (Figure II-9). La mesure de l'absorbance permet de détecter l'AO7 jusqu'à 45mg.L⁻¹. Les échantillons plus concentrés ont par conséquent été dilués.

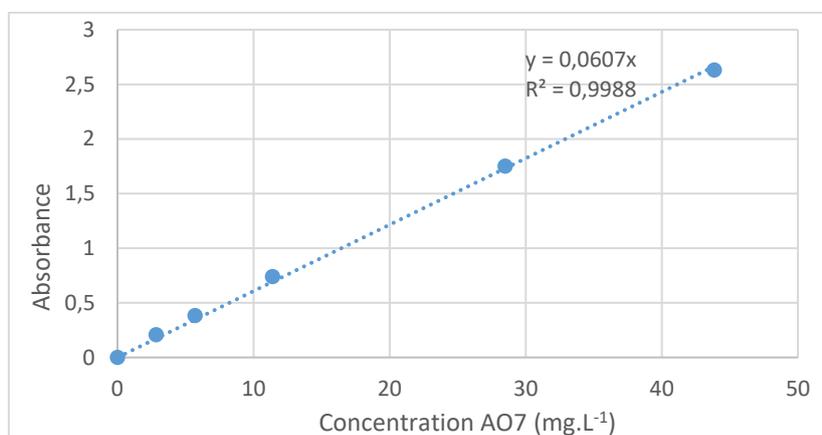


Figure II-9 : Etalonnage de l'AO7 par mesure de l'absorbance à 484nm

Le choix de cette analyse s'est basé sur plusieurs études utilisant cette méthode [111,113–115]. Les composés de l'échantillon n'étant pas préalablement séparés, cette méthode est plus souvent considérée comme une mesure de « décoloration ». Cependant, afin de vérifier la possibilité d'interférence avec d'autres composés, des spectres d'absorption entre 200 et 800nm ont été effectués, ce qui a permis de s'assurer de la présence du pic de l'AO7 à 484nm dans les échantillons concernés.

II.2. Modélisation et simulation

II.2.1. Modélisation de la distribution des temps de séjour des PBBR

La modélisation de la distribution des temps de séjour (DTS) est utilisée afin de décrire le comportement hydrodynamique des écoulements dans les PBBR et de connaître ses caractéristiques (volume réel d'effluent, débits de court-circuit, etc.). Elle permet également, via l'intégration des cinétiques réactionnelles et des équations de transport, de modéliser le fonctionnement du PBBR. Les définitions classiques des DTS sont rappelées en annexe 9.

II.2.1.1. Modélisation des DTS des PBBR via la fonction de transfert

L'objectif est de trouver un modèle de réacteur(s) dont la DTS calculée reproduit au mieux la DTS expérimentale. Pour cela, un programme a été créé en Fortran 95 afin de modéliser facilement la DTS de différentes associations de réacteur, tout en optimisant les paramètres de chaque modèle testé.

La modélisation des DTS $E(t)$ a été réalisée via la détermination de la fonction de transfert $G(s)$ du système considéré, puis par utilisation de la méthode Stehfest permettant de calculer numériquement $E(t)$ à partir de $G(s)$. L'optimisation des paramètres du système se fait par optimisations successives de chaque paramètre via la méthode de recherche par section du nombre d'or décrite en annexe 10. Le critère d'optimisation utilisé est la somme des moindres carrés. Cette démarche de modélisation est détaillée en annexe 11.

II.2.1.2. Modèles de biodiffusion

Bien que le traceur utilisé lors de la détermination d'une DTS d'un bioréacteur soit supposé inerte vis-à-vis de la biomasse, Stevens *et al.* ont montré que la diffusion du traceur dans le biofilm pouvait influencer les DTS, selon l'épaisseur du biofilm et le coefficient de diffusion du traceur [116]. En effet, les auteurs montrent que lorsque le temps caractéristique de diffusion τ_d (donné par l'expression suivante) est nettement supérieur au temps de séjour dans la phase liquide, on peut considérer qu'une fraction infime de traceur diffuse dans le biofilm et que ce dernier se comporte alors comme une phase solide vis-à-vis du traceur ; la DTS obtenue a donc la même allure que celle d'un réacteur sans biofilm. Au contraire, lorsque le temps caractéristique de diffusion est nettement inférieur au temps de séjour dans la phase liquide, la diffusion est si rapide que la concentration en traceur dans le biofilm est égale à sa concentration dans la phase liquide ; les volumes de biofilm et de phase liquide sont alors confondus et le temps de séjour du traceur augmente proportionnellement au volume de biofilm. Enfin, pour des temps caractéristiques équivalents, la concentration dans le biofilm change au cours du temps et le long du biofilm et la DTS présente alors une longue traînée.

$$\tau_d = L_F^2 / D_F \quad \text{Eq. II-5}$$

Avec D_F le coefficient de diffusion moléculaire du traceur dans le biofilm.

Du fait de ces considérations, en plus des différentes configurations de réacteurs testés (agencements de RP et de RPA), il est également intéressant de tester un modèle de biodiffusion pour caractériser au mieux l'hydrodynamique des PBBR. Deux modèles de biodiffusion peuvent être considérés et sont détaillés en annexes 13 et 14 respectivement :

- Un réacteur piston à dispersion axiale en contact avec un biofilm,
- Un réacteur parfaitement agité en contact avec un biofilm.

II.2.2. Modélisation des PBBR

II.2.2.1. Méthodologie

Dans un livre publié par l'International Water Association (IWA) en 2006 intitulé « Mathematical Modeling of Biofilms », les principes fondamentaux de la modélisation des biofilms sont décrits [35]. Ce livre aide au choix d'un modèle de biofilm approprié. La méthodologie tirée de ce livre est détaillée en annexe 17 et suit l'organigramme suivant (Figure II-10).

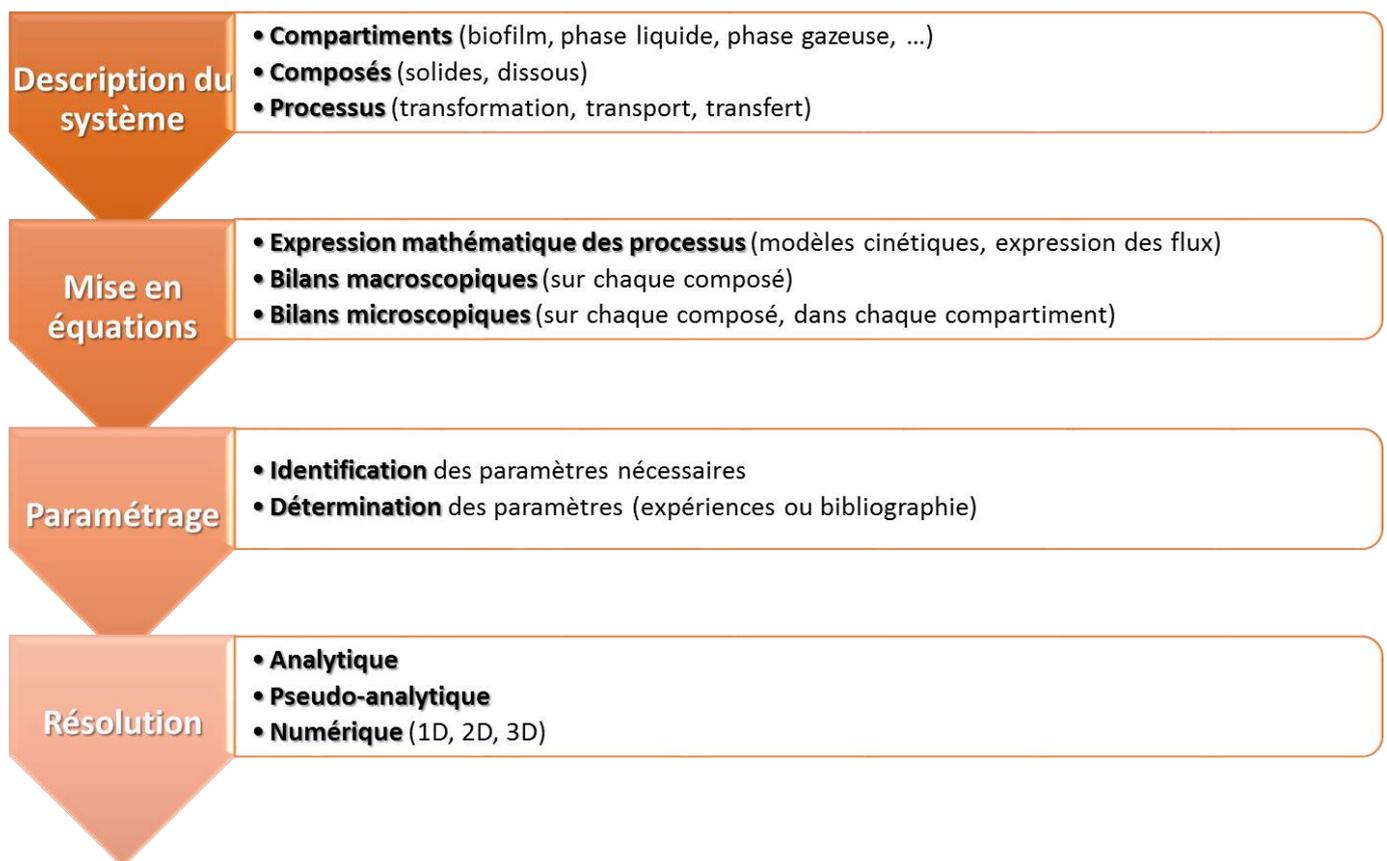


Figure II-10 : Méthodologie appliquée à la modélisation des PBBR

Avant tout, il est nécessaire de définir judicieusement les objectifs de la modélisation afin de prendre en compte les hypothèses adéquates permettant une simplification du système d'équations (et donc sa résolution), par exemple en négligeant les EPS lors de la définition des composés.

Parmi les hypothèses simplificatrices, il est parfois considéré que le système est en régime permanent. Or, d'un point de vue pratique, les processus de croissance et de perte de biomasse ne sont pas parfaitement compensés : les PBBR se colmatent progressivement et nécessitent un rétrolavage. L'hypothèse du régime permanent peut donc être utilisée soit en considérant que les processus se compensent effectivement (bien que ce ne soit pas tout à fait représentatif de la réalité), soit en considérant qu'à l'échelle de temps considérée par la modélisation, ces processus sont « gelés » car ils évoluent trop lentement pour que leur influence soit significative. La Figure II-11 montre ainsi les temps caractéristiques de différents processus : on peut émettre l'hypothèse que les processus de réactions et de transport ainsi que l'écoulement sont en régime permanent, tandis que les processus de croissance et de perte de biomasse sont constants sur l'échelle de temps considérée.

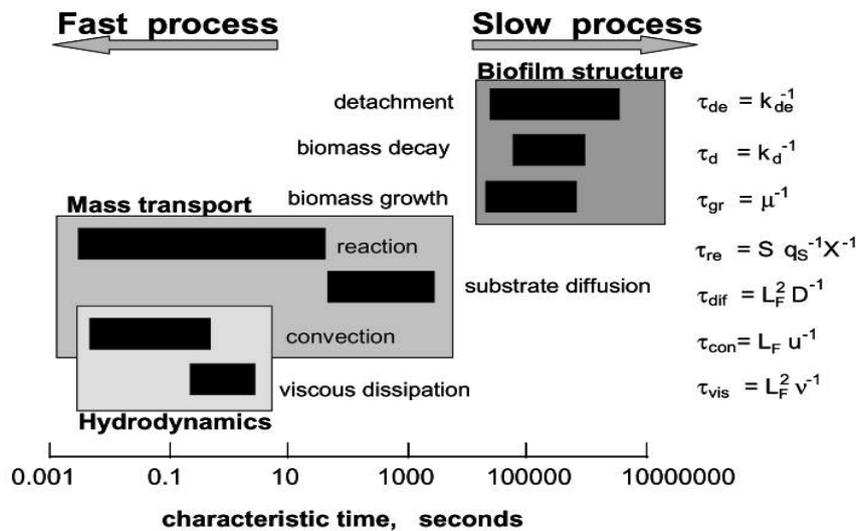


Figure II-11 : Temps caractéristiques des processus, tiré de [117]

Par ailleurs, lors du paramétrage du système, il est important de sélectionner judicieusement les paramètres issus de la littérature. En effet, certains d'entre eux dépendent des conditions opératoires dans lesquelles ils ont été déterminés. Dans ce cas, il est possible soit d'utiliser une corrélation issue de la littérature permettant le calcul du paramètre recherché à partir d'une variable connue, soit d'utiliser un paramètre obtenu dans des conditions similaires aux conditions opératoires considérées. Dans les deux cas, il est important de bien vérifier les conditions expérimentales utilisées, les gammes de validité des corrélations, les hypothèses effectuées, etc.

Par exemple, le coefficient de diffusion moléculaire des composés dissous dans le biofilm est généralement plus faible que dans l'eau du fait de la présence des bactéries qui entraînent une plus forte résistance au transport. Il est généralement dépendant de la porosité du biofilm, de sa tortuosité et de sa densité. Lorsqu'une valeur précise issue de la littérature est directement utilisée, il faut en premier lieu vérifier les hypothèses utilisées dans la publication. En effet, certains auteurs font l'hypothèse que la diffusion d'un composé dissous dans le compartiment du biofilm ne se produit que dans sa fraction liquide, ainsi le coefficient de diffusion dans le biofilm est égal au coefficient de diffusion dans l'eau. Dans d'autres études, la diffusion est considérée à travers tout le biofilm et le coefficient de diffusion est plus faible.

Un autre exemple est les constantes cinétiques des réactions biologiques : celles-ci dépendent toujours, dans une certaine mesure, du milieu dans lequel elles ont été déterminées (suivant le type

et la durée d'acclimatation de la biomasse, le pH, la température, etc.). Il est donc nécessaire d'obtenir ces paramètres via des études effectuées dans des conditions similaires aux conditions considérées.

II.2.2.2. Application au PBBR

II.2.2.2.1. Objectifs

L'objectif est d'implémenter sur ProsimPlus® un bloc élémentaire permettant le calcul des performances d'un réacteur à biofilm en lit fixe. Le réacteur est une colonne constituée d'un garnissage plastique cylindrique en vrac. Les substrats assimilés par la biomasse sont apportés par l'effluent à traiter.

De plus, la simulation est faite en régime permanent. Elle doit permettre de calculer les performances épuratoires du système à partir de conditions opératoires données.

II.2.2.2.2. Description du système

La description du système comprend trois étapes : la définition des compartiments, des composés, puis des processus.

➤ Compartiments

Le système est décomposé en 4 compartiments. Le support est un garnissage composé d'anneaux Kadnes K1 de surface spécifique connue. Il est inerte et imperméable. La biomasse peut s'y développer sur toute sa surface, interne et externe. Le biofilm est supposé plat homogène, de densité bactérienne et d'épaisseur connue. La couche limite est une couche d'eau permettant de modéliser le gradient de concentration à l'interface Effluent/Biofilm. Enfin, l'effluent est une phase liquide échangeant des substrats avec le biofilm. D'après les DTS obtenues (voir paragraphes III.1.3.5. et IV.1.3.5.) le réacteur peut être représenté par une cascade de cellules comprenant deux réacteurs parfaitement agités en parallèle (de volumes différents et traversés par des débits différents). On peut donc considérer que dans chaque RPA du modèle hydrodynamique le biofilm est en contact avec une phase liquide parfaitement agitée.

➤ Composés

Les objectifs étant relativement simples, peu de composés sont pris en compte :

- **Les substrats**

Il s'agit d'une part des substrats organiques, donneurs d'électrons, dont la concentration initiale est connue. D'autre part, il s'agit de l'oxygène qui joue le rôle d'accepteur d'électrons. Selon le PBBR utilisé, l'oxygène est apporté soit par aération de l'influent en amont du réacteur et tirage naturel (colonne insaturée), soit par aération interne du réacteur (colonne saturée).

Pour chaque substrat, la concentration dans la phase liquide est la même en tout point du RPA considéré et est égale à la concentration en sortie. Les substrats dissous sont présents dans tous les compartiments hormis le support.

- **La biomasse**

On ne considère ici qu'une seule espèce bactérienne. Il s'agit de bactéries hétérotrophes assimilant les substrats décrits précédemment. Elle est présente dans le biofilm et dans la phase liquide (biomasse se détachant du biofilm par action des forces de cisaillement). De plus, seule la biomasse active est prise en compte. Celle-ci est calculée en fonction du taux de matières volatiles sèches. En effet, on considère que la biomasse à la surface du support se minéralise progressivement du fait de la diminution des apports en substrats à mesure de la croissance du biofilm (car les substrats ne diffusent pas toujours sur toute la longueur du biofilm). Il est donc considéré que l'épaisseur active de biofilm correspond à sa fraction volatile :

$$L_{F\text{ actif}} = \frac{MVS}{MS} \cdot L_F \quad \text{Eq. II-6}$$

➤ **Processus**

Les processus sont décrits pour chaque composé dans chaque compartiment. De manière générale, aucun processus n'est pris en compte dans le compartiment du support qui est considéré inerte et imperméable.

- **Processus associés aux substrats dissous**

Dans la phase liquide parfaitement agitée, la consommation des substrats par la biomasse libre est négligée par rapport aux réactions ayant lieu dans le biofilm. Dans la couche limite, seule la diffusion des substrats est prise en compte. Dans le biofilm, la diffusion et la réaction de consommation des substrats par les bactéries hétérotrophes sont prises en compte.

- **Processus associés aux bactéries hétérotrophes**

Dans le biofilm, les processus suivants sont pris en compte : croissance de la biomasse par assimilation des substrats, décès de la biomasse et détachement de la biomasse. Le régime permanent implique que ces processus se compensent, de sorte que l'épaisseur du biofilm et sa densité bactérienne soient constantes.

II.2.2.2.3. Hypothèses

D'après la description du système, 9 hypothèses sont formulées :

1. Le système est en régime permanent.
2. La phase liquide est parfaitement agitée.
3. La couche limite d'épaisseur L_L implique une résistance au transfert de masse des composés dissous à l'interface Phase liquide/Biofilm.

4. Le biofilm est plat et homogène, d'épaisseur constante L_F (cf. hypothèse 1).
5. La biomasse est constituée d'une seule espèce bactérienne hétérotrophe active.
6. La biomasse inactive n'est pas prise en compte.
7. La concentration en oxygène dans la phase liquide correspond à la concentration déterminée expérimentalement en sortie de PBBR.
8. Les réactions dans la phase liquide sont négligées.
9. Le support est inerte et imperméable.

II.2.2.2.4. Mise en équations du système

La mise en équations du système consiste à réaliser des bilans de matière sur chaque composé dans chaque compartiment.

- **Bilans sur les composés dissous**

De manière générale, le bilan **dans la phase liquide** sur un substrat S s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{V_B} C_B^S dV \right) = \int_{A_{in}} j_{in}^S dA - \int_{A_{ef}} j_{ef}^S dA + \int_{A_F} j_F^S dA + \int_{V_B} r_B^S dV \quad \text{Eq. II-7}$$

Les hypothèses précédemment formulées sont ensuite prises en compte :

- Régime permanent : $\frac{d}{dt} \left(\int_{V_B} C_B^S dV \right) = 0$ Eq. II-8

- Débit d'entrée et concentration initiale connus : $\int_{A_{in}} j_{in}^S dA = Q C_{in}^S$ Eq. II-9

- Phase liquide parfaitement agitée et débit de sortie égal au débit d'entrée :

$$\int_{A_{ef}} j_{ef}^S dA = Q C_B^S \quad \text{Eq. II-10}$$

- Biofilm plat et homogène : $\int_{A_F} j_F^S dA = j_F^S A_F$ Eq. II-11

- Pas de réaction dans la phase liquide : $\int_{V_B} r_B^S dV = 0$ Eq. II-12

On obtient donc finalement l'expression suivante :

$$Q \cdot (C_{in}^S - C_B^S) + j_F^S \cdot A_F = 0 \quad \text{Eq. II-13}$$

Avec A_F l'aire du biofilm, assimilée à la surface du support où se développe la biomasse.

En considérant la diffusivité constante le long de l'axe z perpendiculaire au biofilm, le bilan local réalisé **dans la couche limite** donne :

$$D_L^S \frac{d^2 C_L^S}{dz^2} = 0 \quad \text{Eq. II-14}$$

Avec D_L^S le coefficient de diffusion dans l'eau.

Enfin, le bilan réalisé **dans le biofilm** donne l'expression suivante :

$$-D_F^S \frac{d^2 C_F^S}{dz^2} + r_F^S = 0 \quad \text{Eq. II-15}$$

Les cinétiques réactionnelles dépendent du substrat considéré, elles sont explicitées aux paragraphes III.2.3.1. et IV.2.2.1. Une cinétique de Monod a été utilisée pour les composés facilement biodégradables et une cinétique d’Haldane pour les composés inhibiteurs (cf. Tableau II-9).

Tableau II-9 : Modèles cinétiques de Monod et d’Haldane

| Monod | Haldane |
|---|---|
| $\mu_{Monod} = \mu_{max} \frac{C^S}{C^S + K_S}$ | $\mu_{Haldane} = \mu_{max} \frac{C^S}{C^S + K_S + \frac{C^{S^2}}{K_I}}$ |

Avec μ la vitesse spécifique de croissance, μ_{max} la vitesse spécifique de croissance maximale, S la concentration en substrat limitant, K_S la concentration en substrat lorsque la vitesse spécifique de croissance vaut $\mu_{max}/2$ et K_I la constante d’inhibition.

Les **conditions aux limites** de chaque compartiment donnent :

- A l’interface phase liquide/couche limite, il y a continuité des concentrations :

$$C^S(z = L_L + L_F) = C_B^S \quad \text{Eq. II-16}$$

- A l’interface couche limite/biofilm, il y a continuité des concentrations et des flux massiques :

$$C^S(z = L_F) = C_{L_F}^S \quad \text{Eq. II-17}$$

$$j_F^S = -D_F^S \frac{dC^S}{dz} \Big|_{z=L_F} = k_C^S (C_{L_F}^S - C_B^S) \quad \text{Eq. II-18}$$

Avec j_F^S le flux massique du phénol à la surface du biofilm et D_F^S le coefficient de diffusion dans le biofilm.

- A l’interface biofilm/support, le flux massique est nul (support inerte et imperméable) :

$$j_{z=0}^S = 0 \quad \text{Eq. II-19}$$

$$-D_F^S \frac{dC_F^S}{dz} \Big|_{z=0} = 0 \quad \text{Eq. II-20}$$

La Figure II-12 récapitule ces différents bilans de façon schématique.

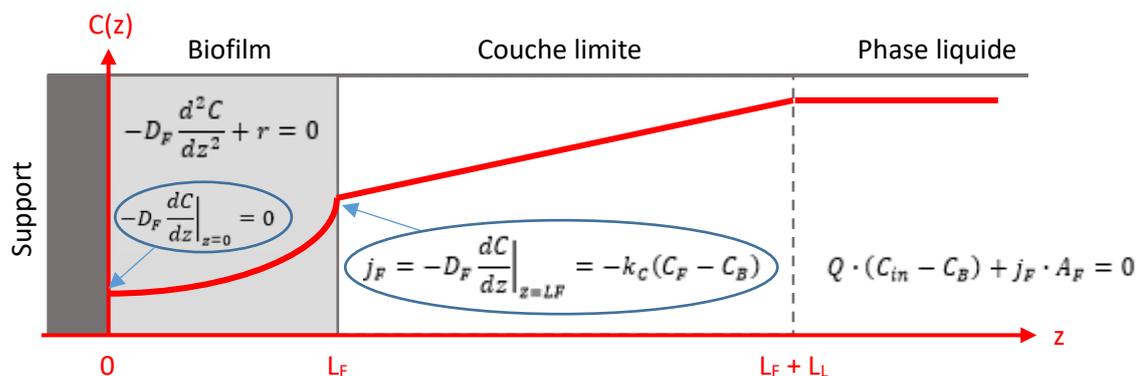


Figure II-12 : Représentation du biofilm et des équations utilisées dans chaque compartiment pour les composés dissous

Par ailleurs, dans le cas particulier de l'oxygène, sa concentration dans la phase liquide ($C_B^{O_2}$) est considérée égale à sa concentration évaluée expérimentalement en sortie de réacteur, elle est proche de la concentration de saturation lorsque l'aération est optimale (de l'ordre de 9mg.L^{-1} à 20°C).

- **Bilans sur les composés particuliers**

Le bilan sur les composés particuliers attachés dans le biofilm s'écrit :

$$\frac{\partial X_H}{\partial t} = -\frac{\partial(j_H)}{\partial z} + r_H \quad \text{Eq. II-21}$$

Le premier terme à droite de l'égalité correspond au déplacement des composés particuliers du fait des réactions de production de bactéries, avec $j_H(z)$ le flux des composés particuliers attachés (intégrés à la matrice solide du biofilm), tandis que le second correspond aux processus réactionnels de croissance et de décès de la biomasse :

$$r_H = \mu_H X_H - b_H X_H \quad \text{Eq. II-22}$$

Avec μ_H la vitesse spécifique de croissance de la biomasse et b_H la constante cinétique de décès de la biomasse.

Le transport est décrit comme un transport advectif dont le flux spécifique s'écrit :

$$j_H(z) = u_F(z) X_H \quad \text{Eq. II-23}$$

Avec u_F la vitesse à laquelle sont déplacées les bactéries et X_H leur concentration.

La vitesse de déplacement des composés particuliers en une location z du biofilm vaut la somme des vitesses nettes spécifiques de production entre le support et la location z :

$$u_F(z) = \int_0^z \mu_H dz \quad \text{Eq. II-24}$$

Le bilan ci-dessus (Eq. II-21) ainsi que les hypothèses effectuées (régime permanent et biofilm homogène) conduisent finalement à négliger la vitesse de décès de la biomasse.

De plus, l'épaisseur de biofilm est maintenue constante par détachement de la biomasse produite, exprimé à partir de la vitesse de détachement u_{det} :

$$\frac{dL_F}{dt} = u_F(z = L_F) - u_{det} = 0 \quad \text{Eq. II-25}$$

Ce bilan implique finalement que la vitesse de détachement des bactéries du biofilm est égale à leur vitesse de déplacement au sein du biofilm, elle-même induite par la croissance du biofilm.

II.2.2.2.5. Paramétrage du système

Quatre types de paramètres ont été identifiés :

- Paramètres intrinsèques au système : le débit, les concentrations initiales en substrats, l'épaisseur du biofilm et sa densité bactérienne, les caractéristiques du garnissage ;
- Paramètres associés à l'hydrodynamique du réacteur : association de RPA de différents volumes ;

- Paramètres attribués aux cinétiques biologiques : rendements, taux de croissance, constantes d'affinité, constante d'inhibition dans certains cas ;
- Paramètres associés aux phénomènes de transport et transfert : les coefficients de diffusion des substrats dans l'eau et dans le biofilm ainsi que les coefficients de transfert.

Les premiers paramètres sont tout d'abord déterminés par l'expérience réalisée à l'échelle du laboratoire. Si le modèle est validé, ces paramètres pourront être modifiés pour la simulation de procédés afin d'étudier diverses réponses du système. Il est possible par exemple d'étudier la réponse pour un réacteur de volume plus grand (surface de biofilm plus grande).

La seconde catégorie de paramètres est déterminée grâce à la modélisation des distributions des temps de séjour dans les réacteurs.

La troisième catégorie concernant les paramètres cinétiques et stœchiométriques peut être déterminée soit expérimentalement (tests respirométriques, cinétiques batch), soit d'après des valeurs tirées de la littérature et obtenues dans des conditions similaires à l'expérience réalisée. Toutes les masses (substrat, matière sèche, etc.) ont été converties en équivalents DCO. Concernant la matière sèche, une valeur usuelle de $1,42g_{DCO}.g_{MVS}^{-1}$ a été employée [35].

Enfin, la dernière catégorie de paramètres est généralement tirée de la littérature ou déterminée grâce à des corrélations.

II.2.2.2.6. Résolution du système d'équations

Le système d'équations obtenu peut être transformé en un problème d'annulation d'une fonction vectorielle $p(u)$ intégrant des équations non-linéaires du premier ordre, comme détaillé en annexe 17.

Les équations différentielles sont résolues par la méthode d'Adams Bashforth initialisée par la méthode Runge Kutta 4. La méthode de recherche par section du nombre d'or permet la détermination de u_0 tel que $p(u_0) = 0$. Le détail de la programmation en Fortran est présenté en annexe 18.

II.2.3. Simulation de procédés – Logiciel ProsimPlus®

Dans le cadre de la démonstration de l'intérêt du couplage, le procédé couplé a été simulé sur le logiciel ProsimPlus®. Les paragraphes suivants décrivent les fonctionnalités du logiciel ayant permis cette simulation.

II.2.3.1. Description du logiciel de simulation

Le logiciel ProsimPlus® est un outil de simulation de procédés en régime permanent. Une interface graphique permet de définir les flux entrants, la séquence d'opérations unitaires et leurs paramètres, ainsi que les contraintes et les recyclages.

Si toutes les informations nécessaires à la simulation sont bien fournies par l'utilisateur, le logiciel calcule ensuite chaque module. Un module représente une opération unitaire dont un modèle est intégré au logiciel : le calcul du module permet de résoudre les bilans de matière et de chaleur associés. Finalement, le logiciel fournit les caractéristiques de chaque flux du procédé ainsi que les caractéristiques associées à chaque module, tels que les gains ou les pertes énergétiques éventuels.

II.2.3.2. Simulation de l'OVH

Il a été choisi de simuler un procédé d'OVH semblable à un procédé industriel. En effet, d'une part, le réacteur expérimental est un procédé batch qui ne peut pas être simulé via ce logiciel. D'autre part, ce réacteur est utilisé à des fins expérimentales, afin de déterminer, par exemple, des cinétiques chimiques ou encore l'efficacité potentielle du traitement par OVH de certains déchets.

A l'échelle industrielle, la principale technologie appliquée pour le procédé d'OVH est une colonne à bulle [27]. C'est donc ce type de réacteur qui a été simulé. Pour cela, trois principaux types de paramètres doivent être intégrés au logiciel.

Dans un premier temps, des paramètres thermodynamiques, caractérisant les propriétés des fluides en contact, doivent être précisés. En effet, dans le cas de l'OVH, les propriétés des fluides (température d'ébullition, pression de vapeur saturante, etc.) et les interactions entre composés jouent un rôle important sur les réactions en jeu. Le procédé étant à haute pression et haute température et les composés étant à la fois sous forme gazeuse et liquide, il est essentiel d'utiliser un modèle thermodynamique qui décrive judicieusement le comportement des fluides dans ces conditions.

D'autre part, les composés présents, les réactions mises en jeu et les paramètres cinétiques associés doivent être explicités (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel). En effet, le logiciel ProsimPlus® permet la simulation de certains types de réacteurs, le calcul de ce type de module n'est effectué seulement si ces données sont fournies.

Enfin, l'hydrodynamique du réacteur, caractérisant l'écoulement, est également essentielle pour la bonne résolution des bilans. Celle-ci dépend de la technologie appliquée, il est donc important de prendre en compte l'hydrodynamique d'une colonne à bulle lors de la simulation de l'OVH.

Ces paramètres seront donc explicités lors de la simulation de l'OVH pour le traitement de chaque composé, phénol et AO7, dans les chapitres III et IV respectivement.

II.2.3.3. Simulation des PBBR

Le logiciel ProsimPlus® n'intègre pas de module lié aux réactions biologiques, que ce soit en biomasse libre ou en biomasse fixée. L'utilisateur peut toutefois créer son propre module à partir soit d'un « Windows Script », soit d'un « Module Utilisateur ».

Le module « Windows Script » est un langage simplifié de « VBA », il est utile lorsque la programmation du module « personnalisé » ne requiert pas de calculs trop complexes. Le « Module Utilisateur » quant à lui fait appel à une DLL (Dynamic Load Library) dans laquelle le programme de

résolution écrit en Fortran est intégré. Ceci permet de réaliser des calculs beaucoup plus complexes (et plus rapidement) que dans le « Windows Script ».

Dans le cas des PBBR, la modélisation fait appel à de nombreux calculs (résolution d'équations différentielles non linéaires, minimisation de fonctions, etc.), comme vu au paragraphe II.2.2. On utilise donc un « Module utilisateur » pour sa simulation. Ce module est présenté en détail en annexe 19.

Les matériels et méthodes présentés ci-dessus ont été utilisés pour la démonstration de la faisabilité et de l'intérêt du traitement du phénol par couplage OVH – PBBR, comme présenté au chapitre suivant.

Chapitre III :

Traitement du phénol par couplage OVH – PBBR

Dans un premier temps, une démarche d'étude du couplage des procédés d'OVH et de PBBR a été mise en œuvre pour le traitement du phénol. Cette étude a été divisée en deux parties distinctes : une démonstration expérimentale de faisabilité suivie d'une étude de l'intérêt du couplage à l'échelle industrielle par modélisation et simulation du procédé couplé.

III.1. Démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage

Cette première partie a pour objectif de montrer s'il est possible de mettre au point un procédé couplé « OVH – PBBR » afin de minéraliser le composé cible. Elle peut se résumer en quatre étapes principales :

- **L'étude de l'OVH du composé cible** via l'influence de principaux paramètres opératoires tels que la température et la durée d'oxydation ;
- **Le choix des conditions d'OVH** permettant d'obtenir un effluent intermédiaire adapté au traitement par voie biologique ;
- **Le développement du PBBR** selon les caractéristiques de l'effluent d'OVH ;
- **La réalisation du couplage** en lui-même via la récupération de l'effluent d'OVH puis l'alimentation du PBBR par cet effluent.

III.1.1. Etude de l'OVH du composé cible – le phénol

Au cours d'une thèse précédente réalisée au laboratoire M2P2 par Sébastien Lefèvre, des essais de dégradation du phénol ont été effectués dans le réacteur batch d'OVH présenté au chapitre II [28]. L'influence de trois paramètres principaux a été étudiée : la vitesse d'agitation (200 à 1200 tr.min⁻¹), la température du réacteur (150 à 300°C) et la durée d'oxydation (0 à 90min).

Par ailleurs, au cours de cette même thèse, certains paramètres opératoires ont été fixés pour les raisons suivantes :

- La concentration initiale en phénol a été fixée à 9g.L⁻¹, soit une DCO de 21,3g.L⁻¹, ce qui correspond à une DCO pour laquelle le procédé d'OVH est bien adapté [118].
- Le facteur d'air a été fixé à 1,7 (soit 70% d'excès d'oxygène) car il paraît réaliste d'un point de vue industriel, tandis que d'autres études issues de la littérature utilisent parfois un excès d'oxygène de 1000% [119].
- La pression totale a été fixée à 30MPa.

Le protocole indiqué au paragraphe II.1.1.1. a été suivi lors des essais de dégradation. Il est à noter qu'afin de respecter à la fois le facteur d'air et la pression totale désirés, il est nécessaire de calculer une pression initiale d'azote dans le réacteur. Le détail de ce calcul est reporté en annexe 20.

Des échantillons liquides ont été prélevés au cours des différentes expériences puis analysés en termes de COT par le COT-mètre et en termes de sous-produits par chromatographie en phase gazeuse (voir paragraphe II.1.4.2.).

Dans un premier temps, l'étude de Lefèvre *et al.* a montré que plus la vitesse d'agitation était élevée, plus les différents intermédiaires réactionnels d'oxydation du phénol apparaissaient rapidement, jusqu'à atteindre un palier à partir de 900tr.min⁻¹ où la vitesse d'agitation n'a plus

d'influence [28]. Il en a été conclu que, pour une gamme de vitesse d'agitation de 200 à 900tr.min⁻¹ le transfert de matière était limitant par rapport à la cinétique chimique. Afin de se placer en régime chimique, une vitesse d'agitation de 1000tr.min⁻¹ a donc été choisie pour tous les essais de dégradation.

Concernant l'effet de la température, il a été montré par Lefèvre *et al.* que plus celle-ci était élevée, meilleurs étaient les rendements en phénol et en COT, indiquant une plus forte minéralisation du phénol [28]. De même, l'allongement de la durée d'oxydation permettait également une augmentation de ces rendements. Ainsi, il apparaît qu'à 150 et 200°C, la dégradation du phénol est fortement limitée (6% et 51% respectivement au bout de 60min). Au contraire, à plus forte température, la conversion du phénol est nettement améliorée, atteignant 99,8% à 250°C au bout de 25min et 99,9% à 300°C au bout de 10min. Cependant, il a été observé que, même pour ces hautes températures, le COT atteint une valeur minimale non-nulle, indiquant que la minéralisation n'est pas totale. En effet, les abattements en COT observés sont de 88,4% à 250°C au bout de 46min et 92,1% à 300°C au bout de 40min.

Ce phénomène s'explique via l'analyse des chromatogrammes obtenus (Figure III-1). On observe ainsi qu'à mesure que le phénol est oxydé, l'hydroquinone apparaît comme intermédiaire réactionnel avant de disparaître pour laisser place à l'acide acétique. L'acide acétique formé correspond au COT restant dans le milieu réactionnel. Ce composé est réfractaire à l'oxydation chimique aux conditions opératoires employées, ce qui explique sa teneur résiduelle [27]. De plus, la teneur finale en acide acétique est légèrement plus élevée à 250°C qu'à 300°C, montrant que ce composé est partiellement dégradé à 300°C. Il a ainsi été montré qu'il était possible de significativement l'oxyder par OVH à condition de travailler au-delà de 330°C [28].

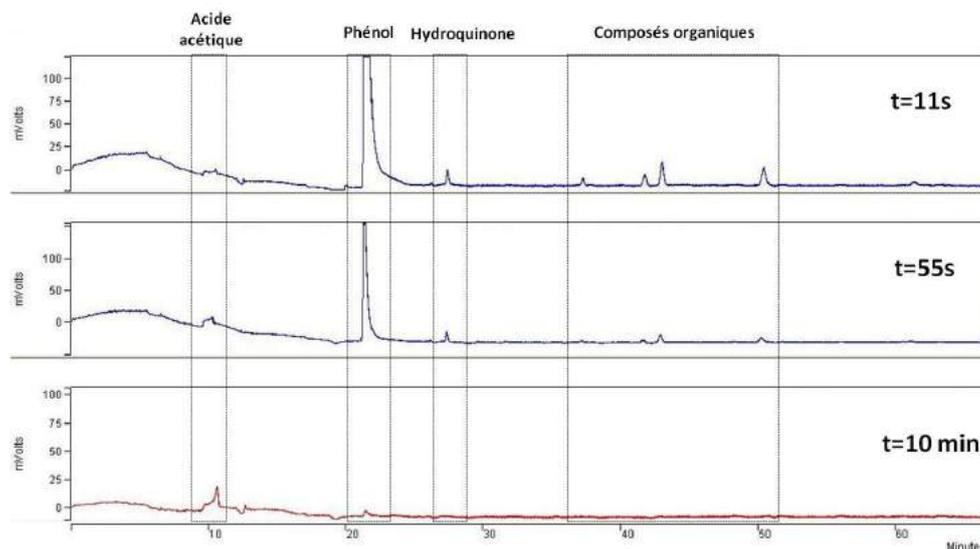


Figure III-1 : Evolution des pics de l'acide acétique, du phénol et de l'hydroquinone à 300°C et 30MPa, tiré de S. Lefèvre [28]

Par ailleurs, les sous-produits identifiés sont en accord avec le mécanisme d'OVH du phénol proposé dans la littérature, dont un schéma simplifié est présenté dans la Figure III-2. En effet, le phénol s'oxyde tout d'abord en composés aromatiques (hydroquinone, résorcinol, catéchol). L'oxydation de ces composés provoque ensuite la rupture de leur noyau aromatique et la formation d'acides carboxyliques à chaînes courtes. Ces derniers peuvent finalement eux-mêmes être oxydés à leur tour pour former des chaînes carbonées plus courtes ou bien subir une minéralisation totale en

CO₂ et H₂O. Certains acides formés sont plus ou moins réfractaires à l'oxydation, selon la température de travail, et peuvent s'accumuler dans le milieu réactionnel.

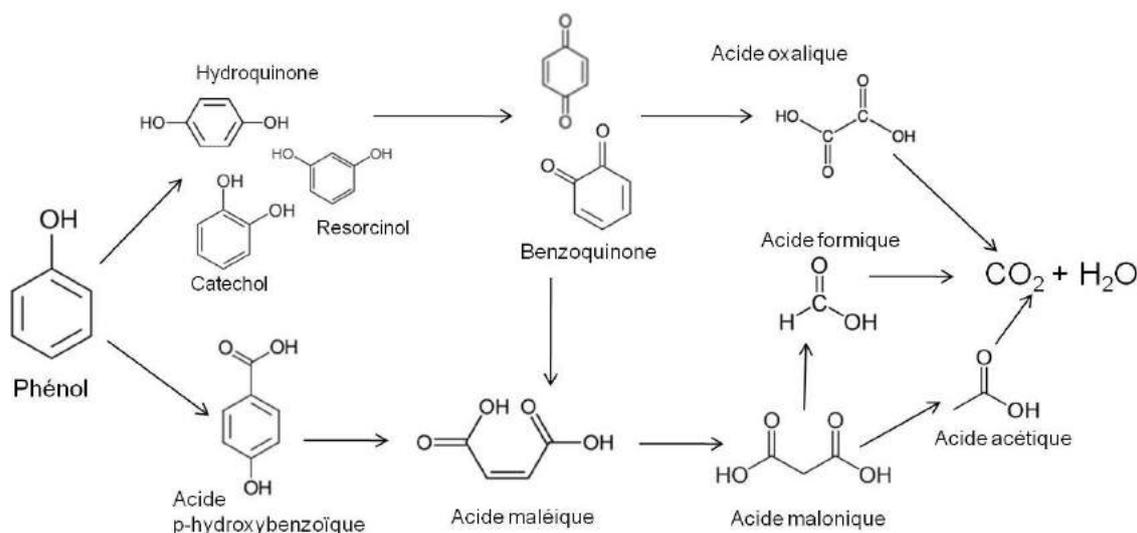


Figure III-2 : Mécanisme simplifié de l'OVH du phénol, tiré de Delvin et al. [120]

Bien que l'influence de la pression (totale ou partielle en oxygène) n'ait pas été étudiée lors de la thèse de Lefèvre, ses travaux étant suffisamment complets, il a été décidé de se baser sur ces derniers pour le choix des conditions d'OVH permettant d'obtenir un effluent adapté au traitement biologique.

III.1.2. Choix des conditions d'OVH pour le couplage

Lors du couplage de procédés, certains critères sur l'effluent intermédiaire pré-oxydé doivent être respectés afin qu'il soit adapté au mieux au traitement biologique. Ces derniers, mentionnés au paragraphe I.2.2.1., sont rappelés et détaillés ci-dessous.

- **Concentration en composés toxiques ou inhibiteurs**

L'effluent intermédiaire doit être exempt autant que possible de composés toxiques ou inhibiteurs envers les micro-organismes. Lefèvre *et al.* ont détecté 3 principaux composés dans l'effluent d'OVH : le phénol, l'hydroquinone et l'acide acétique, ce dernier étant le composé majoritaire en fin de réaction [28].

Concernant le phénol, il a été montré qu'il est possible de le dégrader par voie biologique aérobie. En effet, plusieurs espèces bactériennes se sont révélées capables de développer des mécanismes d'adaptation afin d'utiliser le phénol comme source de carbone et d'énergie [88,121]. En général, le mécanisme de dégradation biologique est un mécanisme ortho (scission du noyau aromatique par hydrolyse de la liaison covalente en position ortho) via le 3-oxoadipate, il permet la dégradation de nombreux aromatiques, dont l'hydroquinone. C'est un mécanisme intracellulaire mettant en jeu 6 enzymes localisées dans le cytoplasme de la cellule. La première étape consiste en la

transformation du phénol en catéchol par attachement d'un groupe hydroxyle en position ortho : cette réaction est catalysée par une monooxygénase, la phénol hydroxylase [121]. La suite du mécanisme est décrite par la Figure III-3. Finalement, l'acetyl-CoA (acétyl-coenzyme A) et le succinyl-CoA formés via ce mécanisme intègrent le cycle de Krebs qui permet de procurer l'énergie nécessaire à la cellule via la production d'ATP (adénosine triphosphate).

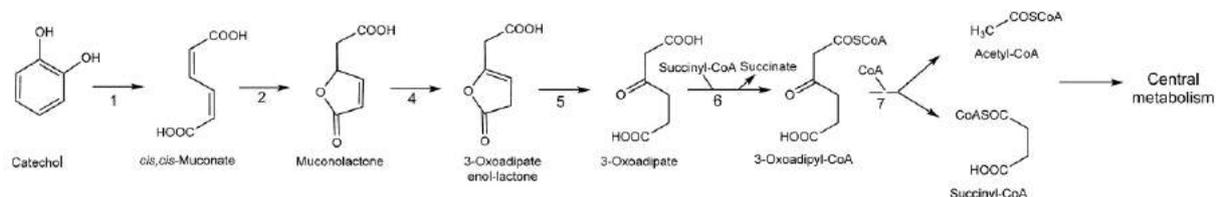


Figure III-3 : Mécanisme de dégradation microbienne du catéchol via le 3-oxoadipate, tiré de Marin et al. [122] ; les nombres représentent les enzymes : (1) Catechol 1,2-dioxygénase, (2) Muconate cycloisomérase, (4) Muconolactone ou methylmuconolactone isomérase, (5) 3-oxoadipate enol-lactone hydrolase, (6) 3-oxoadipate:succinyl-CoA transférase, (7) 3-oxoadipyl-CoA thiolase.

Néanmoins, lorsque la concentration en phénol est élevée, il devient toxique pour la plupart des bactéries ou inhibe leur croissance. Il est donc important non seulement d'acclimater les bactéries au phénol afin qu'elles développent certains mécanismes de dégradation mais aussi de maintenir la concentration en phénol en dessous du seuil de toxicité. Ainsi, parmi les études tirées de la littérature sur la dégradation du phénol par voie biologique aérobie, un effet inhibiteur est généralement observé dans une gamme de concentration allant de 600 à 1500mg.L⁻¹ [123–126].

Concernant l'acide acétique, ce composé est facilement biodégradable par voie biologique aérobie puisqu'il intègre le cycle de Krebs sous sa forme activée d'Acetyl-CoA.

Selon ce critère sur les composés inhibiteurs, il est donc intéressant d'obtenir un effluent d'OVH ne contenant que très peu de phénol potentiellement inhibiteur et majoritairement de l'acide acétique facilement biodégradable.

- **Biodégradabilité de l'effluent intermédiaire**

L'effluent intermédiaire doit également montrer une biodégradabilité maximale. Dans le cas présent, on peut supposer, à partir de la connaissance des intermédiaires réactionnels, qu'elle est potentiellement maximale lorsque la concentration en phénol est faible mais non nulle (en dessous du seuil d'inhibition), tandis que l'acide acétique commence à s'accumuler dans le milieu. De plus, cette condition permet également de diminuer la durée d'oxydation.

A partir de ce raisonnement, il est possible d'identifier les conditions d'OVH permettant l'obtention d'un effluent adapté au traitement biologique aérobie. En effet, le graphique représentant la conversion du phénol en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'OVH (Figure III-4) permet d'identifier deux zones optimales où la concentration en phénol est faible mais non nulle, soit à un rendement compris entre 85 et 99% :

- A 300°C : entre 3 et 10min d'oxydation ;
- A 250°C : entre 18 et 25min d'oxydation.

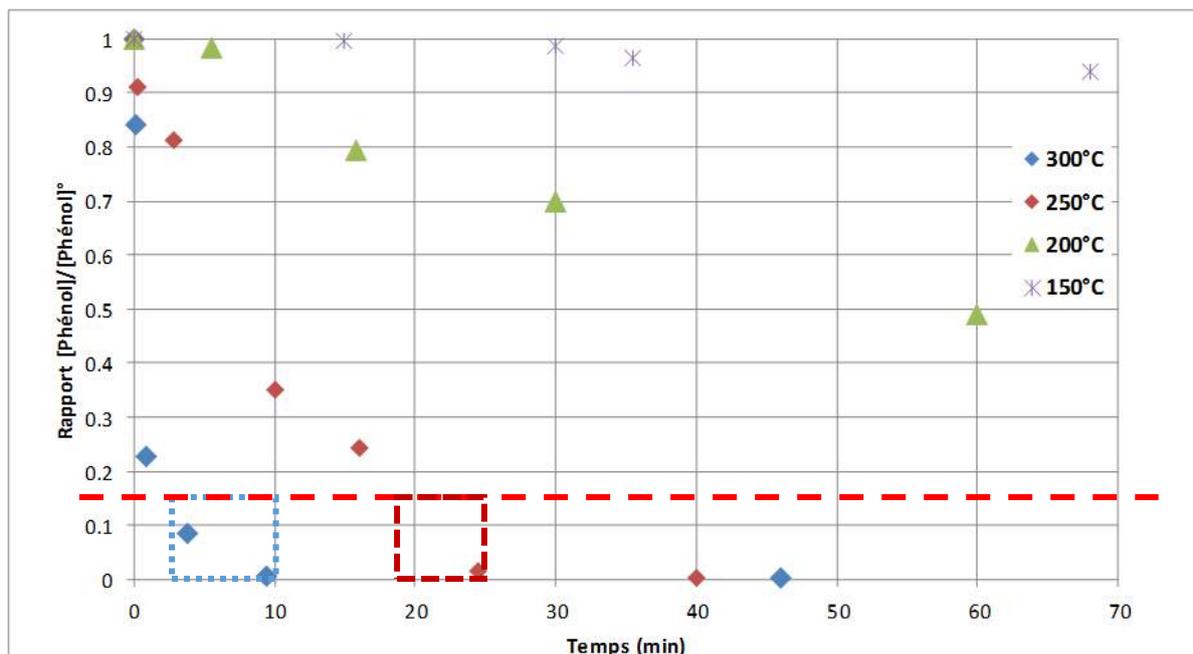


Figure III-4 : Evolution de la conversion du phénol en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'oxydation, tiré de Lefèvre et al. [28]

Ces deux zones ont également été reportées sur le graphique représentant la conversion du COT en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'OVH (Figure III-5). On observe qu'à 250°C le COT résiduel – et donc la concentration en acide acétique – est plus élevée qu'à 300°C, puisqu'à cette température l'acide acétique est légèrement oxydé. Or, le principe du couplage est de limiter l'oxydation chimique à l'oxydation des composés difficilement biodégradables afin de limiter les coûts énergétiques. De ce fait, il paraît plus intéressant de travailler à 250°C. Par ailleurs, le taux d'abattement du COT augmente nettement plus rapidement à 300°C, passant de 60 à 90% en 7 minutes, qu'à 250°C, passant de 79 à 85%. Or, d'un point de vue pratique, le prélèvement des 60mL d'effluent au cours de la réaction peut durer quelques minutes et il est préférable que la composition de l'effluent évolue le moins possible pendant la durée de prélèvement, ce qui explique donc également le choix de la température à 250°C. Les conditions d'OVH sélectionnées sont résumées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Paramètres opératoires de l'OVH lors du traitement du phénol par couplage OVH-PBBR

| Paramètres opératoires – OVH batch du phénol | | |
|--|-------------------|--------|
| Paramètre | Unité | Valeur |
| Concentration | g.L ⁻¹ | 9,3 |
| Pression | MPa | 30 |
| Température | °C | 250 |
| Durée batch | min | 20 |
| Facteur d'air | - | 1,7 |
| Volume solution | mL | 60 |

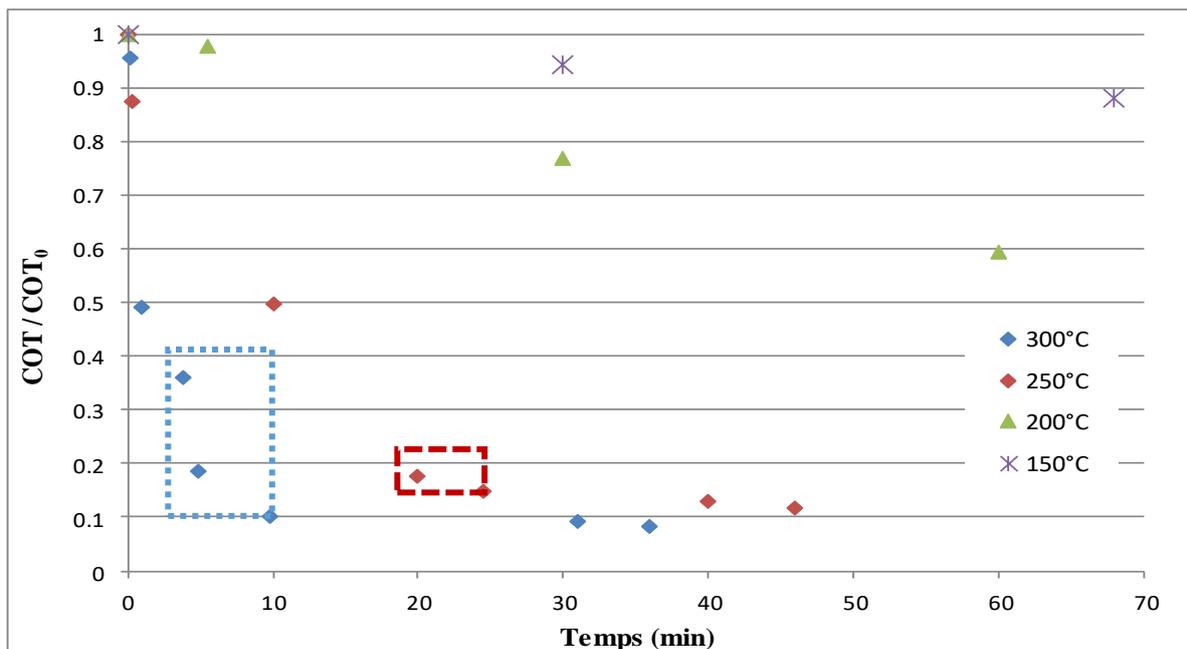


Figure III-5 : Evolution de la conversion du COT en fonction de la durée d'oxydation à différentes températures d'oxydation, tiré de Lefèvre et al. [28]

III.1.3. Développement et caractérisation des PBBR

Etant donné que la majorité de l'effluent d'OVH du phénol est constitué de phénol et d'acide acétique, il s'est avéré intéressant de développer deux PBBR : l'un alimenté avec de l'acide acétique (PBBR AA), l'autre acclimaté au phénol (PBBR Ph). Ainsi, on peut utiliser le PBBR Ph pour l'élimination du phénol résiduel, le PBBR AA pour l'élimination de l'acide acétique formé et comparer les différentes configurations de couplage :

- Couplage « OA » : OVH – PBBR AA
- Couplage « OP » : OVH – PBBR Ph
- Couplage « OAP » : OVH – PBBR AA – PBBR Ph
- Couplage « OPA » : OVH – PBBR Ph – PBBR AA

III.1.3.1. Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires des biofiltres ont été choisies d'après l'étude de Canler *et al.* réalisée sur des biofiltres utilisés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents industriels vinicoles, des eaux thermales ou des eaux usées liées à des activités touristiques [127]. Les paramètres de fonctionnement des installations fonctionnant en courant descendant (5 installations) sont décrits ci-dessous :

- **Charge hydraulique** : 0,8 à 3 m.h⁻¹ – 2,6 m.h⁻¹ en moyenne.
A vitesse élevée, le temps de contact diminue et les rendements sont plus faibles. Une vitesse très faible ne présente pas d'inconvénient en courant descendant.

- **Charge volumique** : 3,5 à 11,3 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ – 8,4 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ en moyenne.
Il n’y a pas de forte corrélation entre le rendement en DCO et la charge volumique. Une charge volumique de l’ordre de 5,5 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ est recommandée pour obtenir une concentration en DCO inférieure à 90mg.L⁻¹ (norme de rejet pour les biofiltres).
- **Concentration des influents** : 30 à 750 mg_{DCO}.L⁻¹.
- **Temps de séjour** : 30 à 40min.

A partir de ces éléments, le débit a été fixé à une valeur de l’ordre de 0,3L.h⁻¹, soit 1h15 de temps de rétention hydraulique et 0,2m.h⁻¹ de charge hydraulique, afin d’avoir un temps de contact relativement important entre le substrat et le biofilm. La charge volumique recommandée de 5,5kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ a été choisie, soit une DCO de 320mg.L⁻¹.

III.1.3.2. Développement des PBBR

Le protocole indiqué au paragraphe II.1.1.2 pour la mise en fonctionnement des PBBR a été suivi. Les PBBR sont alimentés par un flux descendant dans une colonne insaturée, l’oxygénation se fait dans le bac d’alimentation et par tirage naturel. Le substrat d’ensemencement utilisé est le saccharose, facilement biodégradable. Le développement du biofilm s’est opéré en mode batch, c’est-à-dire en alimentant le réacteur en circuit fermé et en changeant le substrat d’alimentation chaque jour.

Concernant le PBBR AA, au cours des 9 premiers jours, la croissance du biofilm s’est avérée particulièrement lente. Ceci peut s’expliquer par un manque d’apport en source carbonée qui a été réajusté jusqu’à obtention d’un biofilm nettement développé.

En ce qui concerne le PBBR Ph, afin d’acclimater la biomasse au substrat inhibiteur, le réacteur a d’abord été alimenté par une source de carbone facilement biodégradable (saccharose) qui a été progressivement remplacée par du phénol (substrat inhibiteur du métabolisme bactérien). La concentration en phénol a ensuite également été progressivement augmentée jusqu’au 14^{ème} jour puis maintenue constante (à 800mg.L⁻¹ de phénol).

Les conditions opératoires utilisées pour les deux PBBR sont rappelées dans le Tableau III-2.

III.1.3.3. Performances épuratoires du PBBR Ph

Après 35 jours d’acclimatation, un test de dégradation d’une solution phénolique à 800mg.L⁻¹ a été réalisé avec circulation en circuit ouvert de l’alimentation (pas de recirculation). Le rendement obtenu est de 35±3%, soit, rapporté à la quantité de biomasse dans le réacteur et au volume d’effluent traité, 80mg.L⁻¹.g_{MS}⁻¹ de phénol éliminé.

Ce résultat est cohérent avec la littérature. Par exemple, Marrot *et al.* ont acclimaté des boues de STEP à 3g.L⁻¹ de phénol. Des expériences batch en biomasse libre ont montré que, pour une concentration initiale de 700mg.L⁻¹ de phénol, une durée de traitement de 15min (proche du temps de séjour observé lors des DTS) et une concentration bactérienne entre 9 et 10g.L⁻¹ (proche de la concentration dans le PBBR Ph), un rendement de 30% est obtenu, soit 7,4mg_{Phénol}.L⁻¹.g_{MS}⁻¹ [128]. Nuhoglu *et al.* ont également acclimaté des boues de STEP à une concentration de 1450mg.L⁻¹ de phénol. Ils observent un rendement de 25% après 30min de traitement batch d’une solution

phénolique à 680mg.L^{-1} avec une concentration en biomasse entre $1,8$ et $2,0\text{g.L}^{-1}$, soit rapporté à la quantité de biomasse $42,5\text{mg}_{\text{Phénol}}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{MS}}^{-1}$ [124].

Le rendement expérimental obtenu est donc meilleur que les résultats issus de la littérature. En particulier, dans l'étude de Marrot *et al.*, les conditions opératoires sont similaires au PBBR Ph mais avec une durée et une concentration d'acclimatation bien plus élevées, ce qui devrait *a priori* induire de meilleurs rendements. Cette différence peut s'expliquer par le procédé utilisé : l'acclimatation sous forme de biofilm conduit à de meilleures performances qu'en biomasse libre. En effet, la structure même du biofilm permet le développement de micro-organismes à croissance lente (capables de s'adapter à des substrats inhibiteurs) grâce à la présence de niches biologiques protégées du cisaillement, ce qui est difficilement réalisable dans le cas d'un réacteur agité, mais aussi grâce au temps de rétention des boues plus élevé [35]. Ainsi, Pishgar *et al.* ont confirmé cette observation lors d'une étude sur la biodégradation anaérobie du phénol : les auteurs ont comparé les performances d'une biomasse libre à une biomasse fixée, toutes deux acclimatées à 1000mg.L^{-1} de phénol [129]. Ils ont ainsi montré qu'à forte concentration (au-delà de 500mg.L^{-1}), les vitesses de dégradation étaient significativement plus élevées pour la biomasse fixée. Par exemple, la minéralisation d'une solution phénolique à 700mg.L^{-1} nécessite 9 jours en biomasse fixée contre 12 en biomasse libre, montrant une meilleure acclimatation et donc le développement plus efficace d'une population bactérienne spécifique au traitement du phénol.

Tableau III-2 : Conditions opératoires utilisées lors du développement des PBBR pour le traitement du phénol

| Traitement du phénol | | | |
|--------------------------------------|--|----------------|------------|
| Paramètre | Unité | PBBR AA | PBBR Ph |
| Source de carbone organique | - | Acide acétique | Phénol |
| Mode d'alimentation | - | Batch | Batch |
| Durée de développement/acclimatation | j | 28 | 43 |
| Concentration | mg.L^{-1} | 890 | 800 |
| COT | $\text{mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ | 380 | 610 |
| DCO | $\text{mg}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$ | 945 | 1900 |
| Température | - | Ambiante | Ambiante |
| pH | - | 4,1 | 7,1 |
| Débit | $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ | 5 | 5 |
| Temps de rétention hydraulique (HRT) | h | 1,3 | 1,3 |
| Charge hydraulique | $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ | 0,2 | 0,2 |
| Charge volumique | $\text{kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ | 15,4 | 33,1 |
| | $\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ | 6,5 | 10,6 |
| Ensemencement – Source de carbone | - | Saccharose | Saccharose |

III.1.3.4. Caractérisation du biofilm

En fin d'expérience, lors du démantèlement des PBBR, le biofilm de chaque réacteur a été analysé. Afin de vérifier que le biofilm est développé sur toute la longueur du réacteur, le lit bactérien a été divisé en deux parties égales. Le protocole de caractérisation du biofilm donné au paragraphe II.1.3.1. a permis d'obtenir les caractéristiques récapitulées par la Figure III-6 dans laquelle les

concentrations en biomasse sèche et en biomasse humide sont données par rapport au volume de vide de la portion de lit considérée. Dans tous les cas, la fraction de biomasse active est de $93\pm 1\%$.

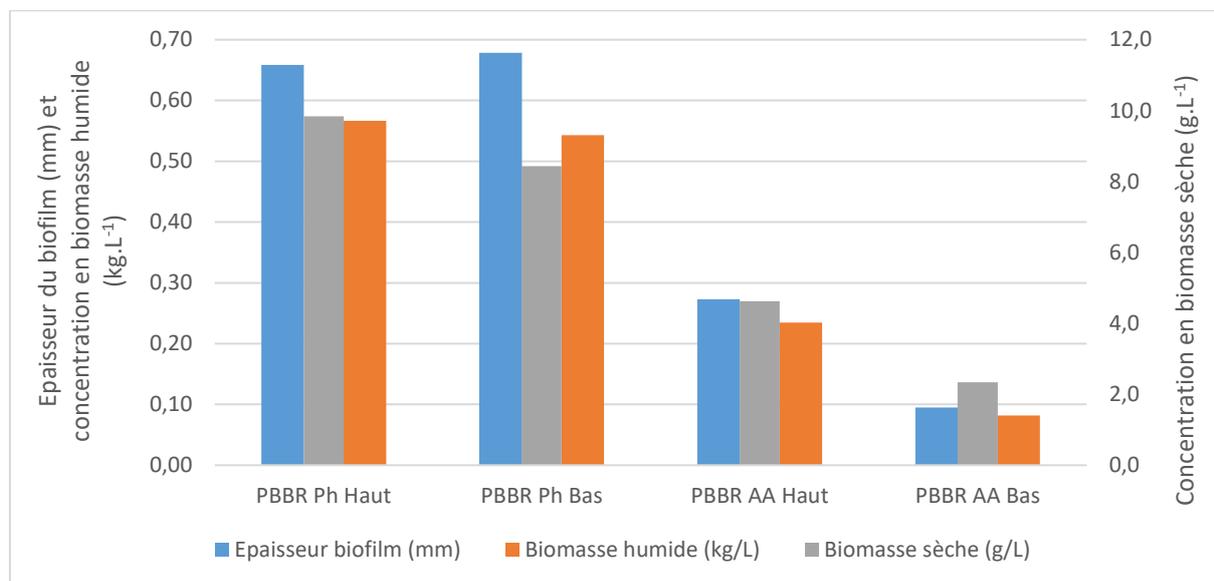


Figure III-6 : Caractérisation du biofilm des PBBR AA et PBBR Ph

Concernant le PBBR Ph, les caractéristiques obtenues changent relativement peu entre le haut et le bas de la colonne (écarts de 4% sur l'épaisseur du biofilm et la concentration en biomasse humide et de 14% sur la concentration bactérienne).

Au contraire, le biofilm du PBBR AA est bien mieux développé en haut qu'en bas de colonne, avec des écarts de plus de 50% sur les concentrations et l'épaisseur du biofilm. On peut supposer que la biomasse en haut de colonne s'est bien développée car elle recevait une quantité de carbone suffisante, tandis que la biomasse en bas de colonne est moins alimentée. De plus, ce PBBR a été développé sur une durée plus courte que le PBBR Ph, à une charge organique plus faible, ce qui peut également expliquer les caractéristiques du biofilm observées.

Par ailleurs, étant donné la similarité des caractéristiques du biofilm entre le haut et bas de colonne du PBBR Ph (Figure III-6), il est possible de déterminer les caractéristiques globales du biofilm au 34^{ème} jour grâce au prélèvement de garnissage effectué en haut de colonne. Une épaisseur de 455 μ m et une concentration en biomasse humide de 0,39kg.L⁻¹ ont été calculées. Ces valeurs, plus faibles qu'au bout de 43 jours, indiquent une croissance continue du biofilm. Cependant, la concentration en biomasse sèche calculée est plus élevée au 34^{ème} jour, soit 14,3g.L⁻¹, induisant une plus forte concentration bactérienne (36g.L⁻¹ contre 17g.L⁻¹). Ce résultat est néanmoins cohérent avec les observations de Hoehn *et al.* qui montrent qu'au cours de la croissance du biofilm, la densité bactérienne augmente fortement durant les premières étapes de développement jusqu'à atteindre un maximum de l'ordre de 105g.L⁻¹ pour un biofilm de 100 μ m puis diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur relativement stable de l'ordre de 15-30g.L⁻¹ autour de 600 μ m d'épaisseur [130]. La densité bactérienne d'un biofilm plus jeune (de 455 μ m) est donc plus élevée que celle d'un biofilm plus âgé (de 600 μ m).

Enfin, comparé à la littérature, les caractéristiques obtenues présentent un ordre de grandeur cohérent. Par exemple, Zeng *et al.* ont caractérisé des biofilms d'épaisseur de 190 à 450 μ m, de

concentration en biomasse humide de 170 à 580g.L⁻¹ et de concentration en biomasse sèche de 6 à 21,5g.L⁻¹ [131].

III.1.3.5. Caractérisation de l'hydrodynamique

A l'aide des DTS expérimentales déterminées selon le protocole indiqué au paragraphe II.1.2.1., un modèle de réacteur(s) a été recherché (paragraphe II.2.1.1.). Les modèles de comportement hydrodynamiques obtenus pourront ensuite être implémentés dans le modèle de fonctionnement des PBBR en régime permanent.

Comme vu au paragraphe II.2.1.2., la biodiffusion du traceur dans le biofilm peut avoir une influence sur la modélisation de l'hydrodynamique. Afin de vérifier ce phénomène, deux modélisations ont été effectuées pour chaque DTS : l'une considérant le biofilm comme inerte vis-à-vis du traceur, l'autre prenant en compte la biodiffusion. Les paramètres utilisés pour la modélisation avec biodiffusion sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.1.3.5.1. Paramètres nécessaires au modèle de biodiffusion

D'après le paragraphe II.2.1.2. et les annexes associées, outre les paramètres expérimentaux (épaisseur, volume de biofilm, etc.), deux paramètres sont également nécessaires pour l'implémentation du modèle de biodiffusion :

- Le coefficient de diffusion moléculaire du traceur dans le biofilm D_F ,
- Le coefficient de transfert dans la couche limite k_b .

Ces paramètres ont été calculés via des corrélations tirées de la littérature présentées en annexe 21.

Le calcul de D_F nécessite la connaissance de X_V (concentration en bactéries dans le biofilm) et donc le démantèlement du réacteur pour analyser le biofilm. De ce fait, seule une valeur a été obtenue pour le PBBR AA, au 20^{ème} jour, en fin d'expérience. Pour le PBBR Ph, un prélèvement intermédiaire de garnissage en haut de réacteur a également été utilisé, deux valeurs ont donc été calculées, au 34^{ème} et au 43^{ème} jour. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Paramètres calculés pour la modélisation de l'hydrodynamique des PBBR avec biodiffusion

| Paramètre | Unité | PBBR AA – 20 ^{ème} jour | PBBR Ph – 34 ^{ème} jour | PBBR Ph – 43 ^{ème} jour |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| X_V | kg _{MS} .m ⁻³ | 19,7 | 36,4 | 17,4 |
| D_F | m ² .s ⁻¹ | 2,13.10 ⁻¹⁰ | 1,56.10 ⁻¹⁰ | 2,24.10 ⁻¹⁰ |
| k_b | m.s ⁻¹ | 2,03.10 ⁻³ | | |

III.1.3.5.2. Hydrodynamique du PBBR AA

- **Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR AA avantensemencement**

Une DTS a été effectuée sur le PBBR AA avant inoculation (protocole paragraphe II.1.2.1.). Ce protocole implique un système de surverse en sortie de réacteur. Il a donc préalablement été vérifié

que le b cher utilisé pour la surverse était bien assimilable à un RPA. Puis la modélisation de la DTS expérimentale a été effectuée en prenant en compte ce RPA dans la fonction de transfert globale.

Plusieurs modèles ont été testés dont deux sont représentés dans le graphique suivant (Figure III-7) : un modèle de RPA simple ainsi qu'un modèle de 2 RPA en parallèle de volumes différents et traversés par des débits différents, appelé « 2 RPA // ».

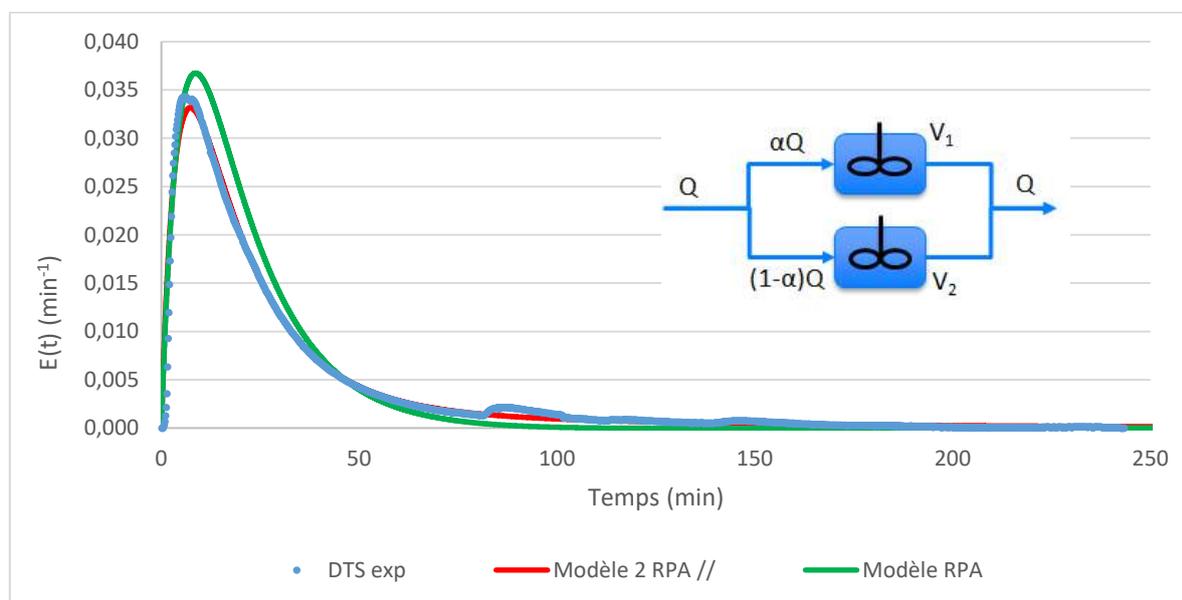


Figure III-7 : Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR avant développement du biofilm AA

Le second modèle est en meilleure adéquation avec la courbe expérimentale (SMC de $1,0 \cdot 10^{-3}$ vs $4,3 \cdot 10^{-3}$). Le programme réalisé en fortran, présenté au paragraphe II.2.1., permet d'obtenir une solution optimale via une optimisation successive des trois paramètres (α , $\beta = V_1/V_{tot}$ et V_{tot}). La solution obtenue est présentée dans le Tableau III-4.

Par ailleurs, d'autres solutions (différentes de l'optimum) permettent également d'obtenir une DTS modélisée en adéquation avec la DTS expérimentale. Afin de déterminer ces solutions, chaque paramètre a été testé séparément et la SMC a été tracée en fonction des valeurs de ce paramètre. Un exemple est donné sur la Figure III-8 : en faisant varier le paramètre α entre 0,05 et 0,5, on observe que la SMC atteint des valeurs inférieures à 15% de la SMC optimale pour un paramètre α compris entre 0,15 et 0,25. Ces solutions correspondent à une courbe modélisée effectivement proche de la courbe expérimentale. Elles ont donc également été prises en compte et permettent d'obtenir une gamme de solutions possibles semblables à la solution optimale ; ces solutions sont également présentées dans le Tableau III-4.

Le modèle hydrodynamique montre en premier lieu qu'une grande fraction du volume de lit n'est pas occupée par la phase liquide (61 à 84%). Ceci est principalement dû au mode opératoire : en colonne insaturée, le liquide est difficilement distribué à travers la totalité du lit et engendre ainsi des zones mortes. La forte incertitude sur le plus gros volume de réacteur est due au fait que celui-ci influence essentiellement la traînée de la DTS : un volume de 150mL entraîne une traînée bien plus longue que pour un volume de 60mL, cependant les deux volumes permettent une bonne modélisation de la DTS expérimentale.

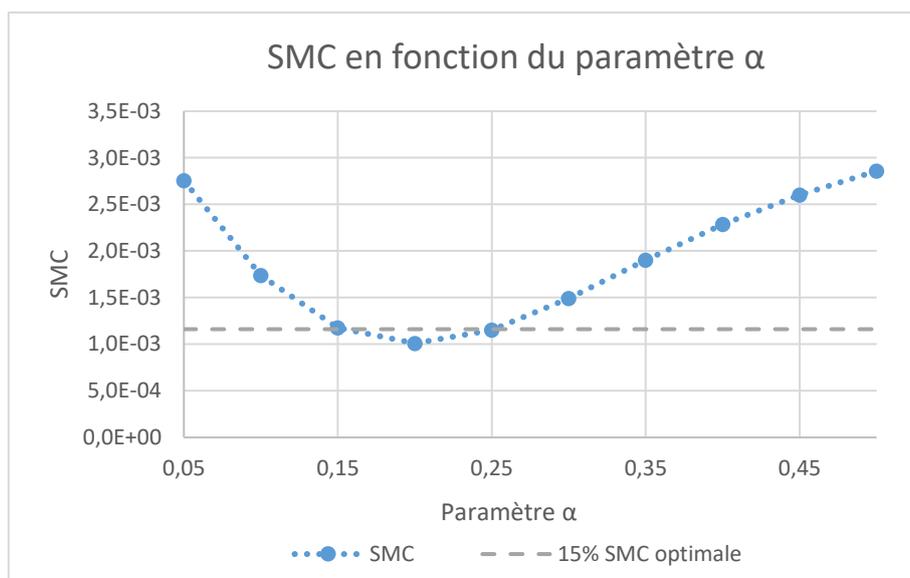


Figure III-8 : Recherche des solutions proche de l'optimum – à 15% près de la SMC optimale

Tableau III-4 : Caractéristiques du modèle hydrodynamique du PBBR AA avant développement du biofilm

| Paramètre | Unité | Optimum | Gamme |
|----------------------------|-----------|----------------------|-------------------------|
| Volume RPA 1 | mL | 67,5 | 47,4 – 136,0 |
| Volume RPA 2 | mL | 13,0 | 11,1 – 15,0 |
| Ratio $\alpha = Q_1/Q$ | - | 0,20 | 0,15 – 0,25 |
| Volume total | mL (%) | 80,6 (21%) | 60 – 150 (16 – 39%) |
| Volume mort | mL (%) | 304,4 (79%) | 236 – 326 (61 – 84%) |
| Somme des moindres carrés | - | $1,01 \cdot 10^{-3}$ | $< 1,16 \cdot 10^{-3}$ |
| Coefficient de corrélation | - | 0,994 | $> 0,993$ |

Par ailleurs, le modèle indique qu'une faible fraction de la phase liquide (15 à 25%) traverse un RPA de volume élevé (47,4 à 136,0mL) tandis que les 75 à 85% restants traversent un volume 3 à 12 fois plus petit (11,1 à 15,0mL). Ce type de modèle est utilisé par Swaaij *et al.* pour représenter l'hydrodynamique de la phase liquide dans des colonnes à garnissage : le modèle utilisé dans leur publication consiste en une succession de N cellules de type « 2 RPA // » [132]. Ils ont ainsi montré non seulement que ce modèle est en adéquation avec leurs courbes expérimentales, mais aussi qu'il est équivalent à un modèle de réacteur à dispersion axiale avec échanges lents. Le nombre de Peclet (Pe) associé à ce dernier et le nombre de cellules N sont par ailleurs corrélés via l'expression : $Pe = 2 \cdot N - 1$. Ainsi, d'une part, la succession de cellules permet de reproduire l'effet de la dispersion axiale. D'autre part, selon les auteurs, une faible fraction de débit α passe à travers un RPA représentant la zone stagnante (puisque son temps de séjour est élevé) qui échange lentement avec le second RPA représentant la phase liquide en écoulement.

Dans le cas du PBBR AA, une seule cellule suffit à représenter le réacteur. Swaaij *et al.* ont obtenu un nombre de cellules bien plus élevé (35 à 80), ce qui est principalement dû à la longueur des colonnes utilisées bien plus élevée (1,5 à 2,5m), pour un rapport longueur sur diamètre trois fois plus grand (15 vs. 5). Néanmoins, ils obtiennent un ratio des deux volumes du même ordre de grandeur que celui du modèle obtenu, soit 1,5 à 4,4.

- **Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR AA en présence d'un biofilm**

Une DTS a été effectuée après 20 jours de développement du biofilm via une injection échelon de Rhodamine WT, d'après le protocole indiqué au paragraphe II.2.1.2. De même que précédemment, plusieurs configurations de réacteurs ont été testées. Il a été montré que le modèle « 2 RPA // » est toujours en bonne adéquation avec la courbe expérimentale (Figure III-9), seuls les paramètres caractéristiques du modèle ont évolués.

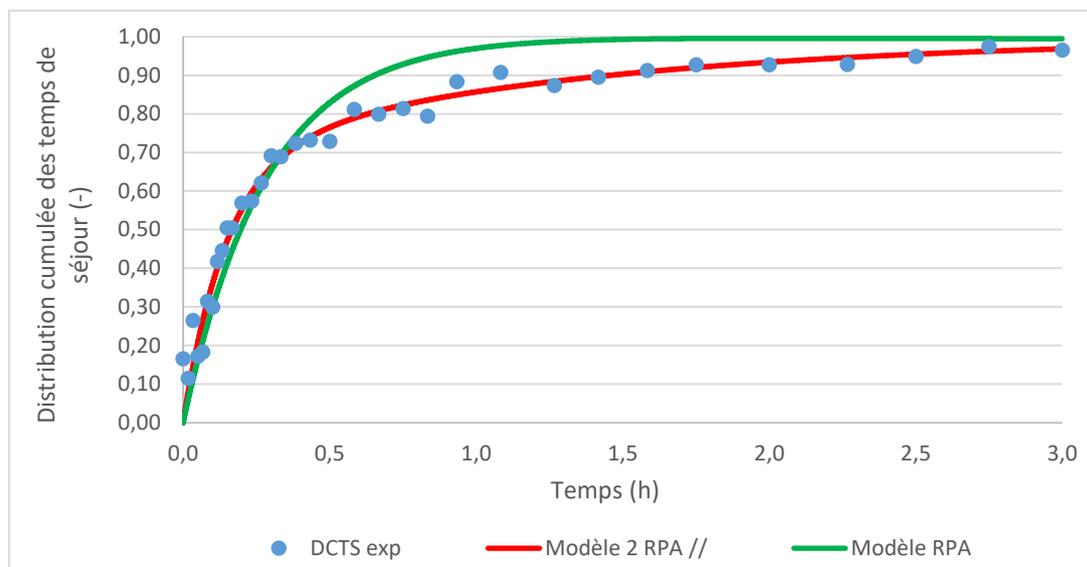


Figure III-9 : Modélisation de l'hydrodynamique du PBBR AA après 20 jours de développement du biofilm

- Influence de la biodiffusion

Afin de déterminer l'influence de la biodiffusion du traceur dans le biofilm sur la modélisation, le modèle « 2 RPA // » prenant en compte la biodiffusion a également été testé. On considère, dans ce modèle, que le biofilm est développé de la même manière dans les deux RPA. Les courbes modélisées avec ou sans prise en compte de la biodiffusion sont similaires, cependant les paramètres hydrodynamiques obtenus sont différents, comme le montre le Tableau III-5.

L'optimum obtenu pour le modèle avec biodiffusion est comparé, d'une part, à la solution optimale obtenue sans biodiffusion, d'autre part, à la solution obtenue sans biodiffusion pour un paramètre α identique (Tableau III-5).

La comparaison des optima permet de montrer que la prise en compte de la biodiffusion a peu d'influence sur le ratio des débits α . En effet, bien que le modèle sans biodiffusion semble surestimer légèrement ce paramètre, lorsque ce dernier est ajusté à la valeur obtenue pour l'optimum avec biodiffusion, la solution reste dans la gamme des solutions acceptables (l'écart à la SMC optimale est inférieur à 15%). Il n'est donc pas possible de conclure sur l'influence de la prise en compte de la biodiffusion sur le paramètre α . De même, pour le volume du RPA 1, le modèle sans biodiffusion semble conduire à une surestimation. La comparaison des gammes de solutions montre qu'il s'agit surtout d'une tendance générale mais que la différence n'est pas significative (Figure III-10).

Tableau III-5 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR AA à J20

| Paramètre | Unité | Avec biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion $\alpha = \alpha_{biodiff}$ |
|----------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|---|
| Ratio $\alpha = Q_1/Q$ | - | 0,268 | 0,316 | 0,268 |
| Volume RPA 1 | mL | 99,2 | 119,0 | 121,6 |
| Volume RPA 2 | mL | 33,0 | 31,3 | 36,5 |
| Volume total | mL | 132,2 (34%) | 150,3 (39%) | 158,1 (41%) |
| Volume biofilm | mL (%) | 66 (17%) | | |
| Volume mort | mL (%) | 187,8 (49%) | 169,7 (44%) | 161,9 (42%) |
| Somme des moindres carrés | - | $3,8 \cdot 10^{-2}$ | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | $6,6 \cdot 10^{-2}$ |
| Coefficient de corrélation | - | 0,986 | 0,976 | 0,976 |

Par ailleurs, il est possible de comparer le temps caractéristique de diffusion $\tau_d = L_F^2 / D_F$ au temps de séjour de la phase liquide dans le réacteur $\tau_s = V/Q$ où V est le volume calculé via la modélisation avec biodiffusion (132mL). On obtient :

$$\frac{\tau_d}{\tau_s} = 0,1$$

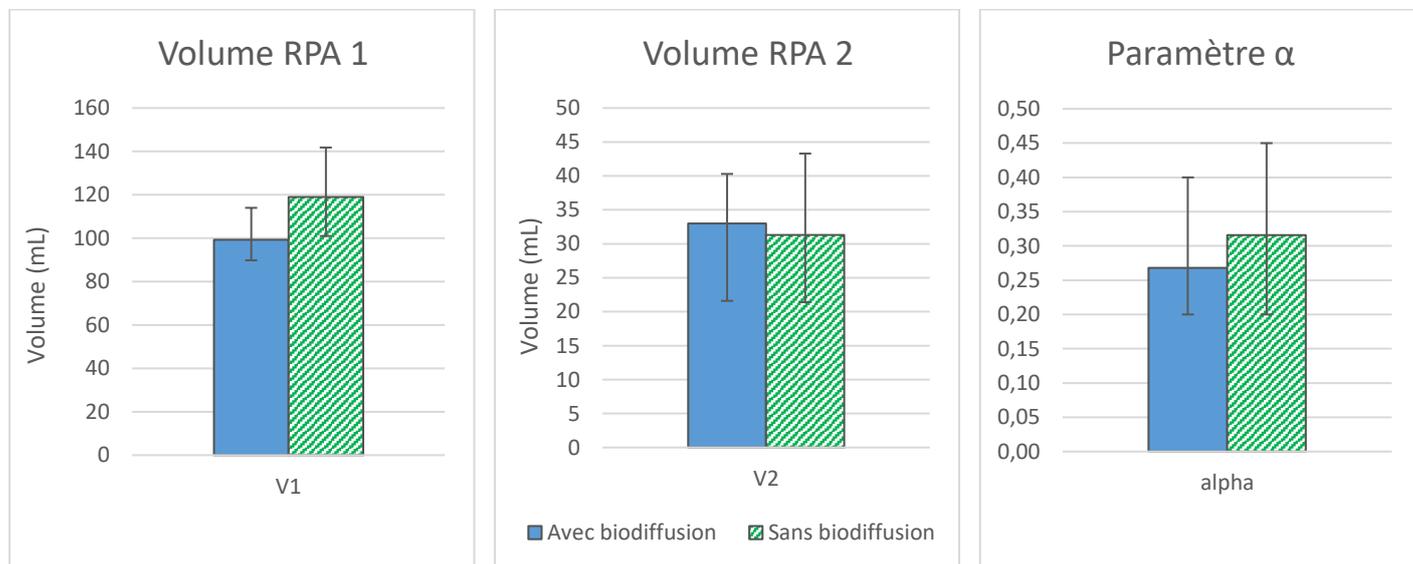


Figure III-10 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR AA à J20 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion

En règle générale, lorsque $\tau_d/\tau_s > 100$, la biodiffusion est négligeable, tandis que lorsque $\tau_d/\tau_s < 0,01$, la biodiffusion est très rapide et la concentration en traceur est identique dans la phase liquide et dans le biofilm, les volumes de liquide et de biofilm risquent alors d'être considérés comme un seul et même volume lors de la modélisation classique [116]. Dans le cas intermédiaire, comme dans le cas présent, le temps de biodiffusion et le temps de séjour sont comparables. On peut alors

considérer que, lorsque la biodiffusion n'est pas prise en compte dans le modèle, une fraction du biofilm (et non la totalité) est confondue avec le volume de la phase liquide en écoulement. Ceci peut expliquer le volume global plus petit obtenu avec le modèle de biodiffusion. Il serait alors possible de calculer cette fraction de biofilm en comparant l'écart entre les volumes obtenus pour chaque modèle (à un ratio α identique) au volume de biofilm, soit :

$$f_{biofilm} = \frac{V_{sans_biodiff} - V_{biodiff}}{V_{biofilm}} = \frac{158,1 - 132,2}{66} = 39\%$$

La modélisation sans prise en compte de la biodiffusion entraînerait une surestimation des volumes de phase liquide en écoulement : dans le cas présent, 26mL de biofilm, soit 39% du volume de biofilm, seraient alors confondus au volume de phase liquide en écoulement. Il paraît donc important de prendre en compte cette biodiffusion lorsque la vitesse de diffusion dans le biofilm n'est pas négligeable. Cependant, au vu des écarts possibles sur les paramètres caractéristiques hydrodynamiques, ces conclusions représentent essentiellement une tendance générale mais non une différence significative. Une prise en compte plus précise de la concentration en traceur lors de la traînée, via des prélèvements automatiques par exemple, pourraient permettre une meilleure analyse de ces résultats.

- Evolution de l'hydrodynamique

Il paraît également intéressant de comparer les paramètres obtenus avant et après développement du biofilm. De même que précédemment, la gamme de solutions proche de la solution optimale a été déterminée. La Figure III-11 résume les résultats obtenus.

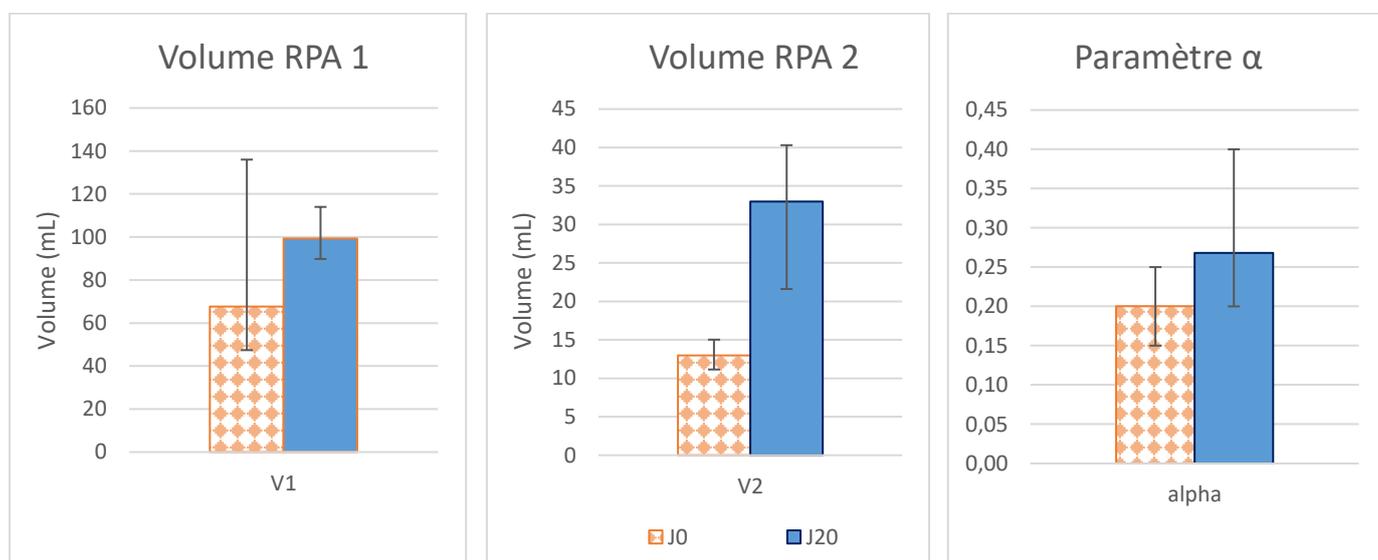


Figure III-11 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique avant développement du biofilm et au bout de 20 jours dans le PBBR AA

On observe tout d'abord que le volume du RPA le plus important a nettement augmenté. Cependant, l'erreur sur le volume du RPA 1 avant ensemencement est trop élevée pour permettre une interprétation. Le volume du plus petit RPA est passé de 13mL à 33mL en moyenne. Ceci peut indiquer que le développement du biofilm détourne l'écoulement, ce qui rallonge les chemins empruntés et

entraîne un volume plus élevé. Enfin, le paramètre α a également augmenté en moyenne de 0,20 à 0,27, indiquant une meilleure distribution de l'écoulement entre la zone stagnante et la phase liquide en écoulement. Cependant, de même que pour le volume du RPA 1, la barre d'erreur est trop grande pour permettre une interprétation plus précise.

Enfin, de manière globale, le volume de la phase liquide augmente de 21% à 34% du volume de vide à mesure que le volume de biofilm augmente (66mL en 20 jours, soit 17% du volume de vide). Ceci entraîne par conséquent une diminution importante des volumes morts, passant de 79% à 49% du volume de vide. Le développement du biofilm a donc permis d'obtenir une meilleure hydrodynamique via l'augmentation du volume en contact avec la biomasse et la diminution des volumes morts.

III.1.3.5.3. Hydrodynamique du PBBR Ph

Des DTS ont également été effectuées sur le PBBR Ph : l'une au bout de 34 jours, l'autre au bout de 43 jours. Dans le premier cas, un prélèvement de garnissages en haut de colonne a permis de déduire les caractéristiques du biofilm : étant donné que ces caractéristiques sont globalement homogènes le long de la colonne (comme vu au paragraphe III.1.3.4.), on considère que le prélèvement en haut de colonne est représentatif de la totalité de la colonne. Dans le second cas, les caractéristiques du biofilm ont été déterminées après démantèlement du réacteur. Une analyse similaire à celle effectuée pour le PBBR AA a été réalisée afin de déterminer l'influence de la biodiffusion du traceur dans le biofilm et de la croissance de la biomasse sur l'hydrodynamique du réacteur.

- Influence de la biodiffusion

Les modèles avec et sans prise en compte de la biodiffusion ont été testés. Les tests de configurations de RPA (seul, en cascade, etc.) montrent que le modèle « 2 RPA // » est le mieux adapté dans tous les cas (J34 et J43). De même que précédemment, les courbes modélisées avec biodiffusion sont semblables à celles modélisées sans biodiffusion, cependant les paramètres hydrodynamiques obtenus sont différents. Les solutions obtenues sont présentées en annexe 22.

A J34, la différence entre les caractéristiques hydrodynamiques de chaque modèle n'est pas significative (Figure III-12). Cependant, pour le RPA 1, une tendance est observée : le modèle sans biodiffusion semble, comme pour le PBBR AA, surestimer le volume de la zone stagnante.

A J43, la comparaison des deux modèles ne montre pas non plus de différence significative sur le volume du RPA 2 et sur le paramètre α (Figure III-13). Cependant, le volume du RPA 1 est cette fois-ci nettement surestimé par le modèle sans biodiffusion : la zone stagnante modélisée sans biodiffusion est 2 fois plus grande qu'avec biodiffusion. Ceci montre que la biodiffusion a effectivement une influence sur la modélisation de l'hydrodynamique des PBBR.

D'autre part, à J43, lorsque la biodiffusion n'est pas prise en compte, le volume de phase liquide obtenu est supérieur au volume de vide disponible (entraînant un volume mort négatif), ceci confirme que le volume de phase liquide calculé est plus élevé que le volume réel.

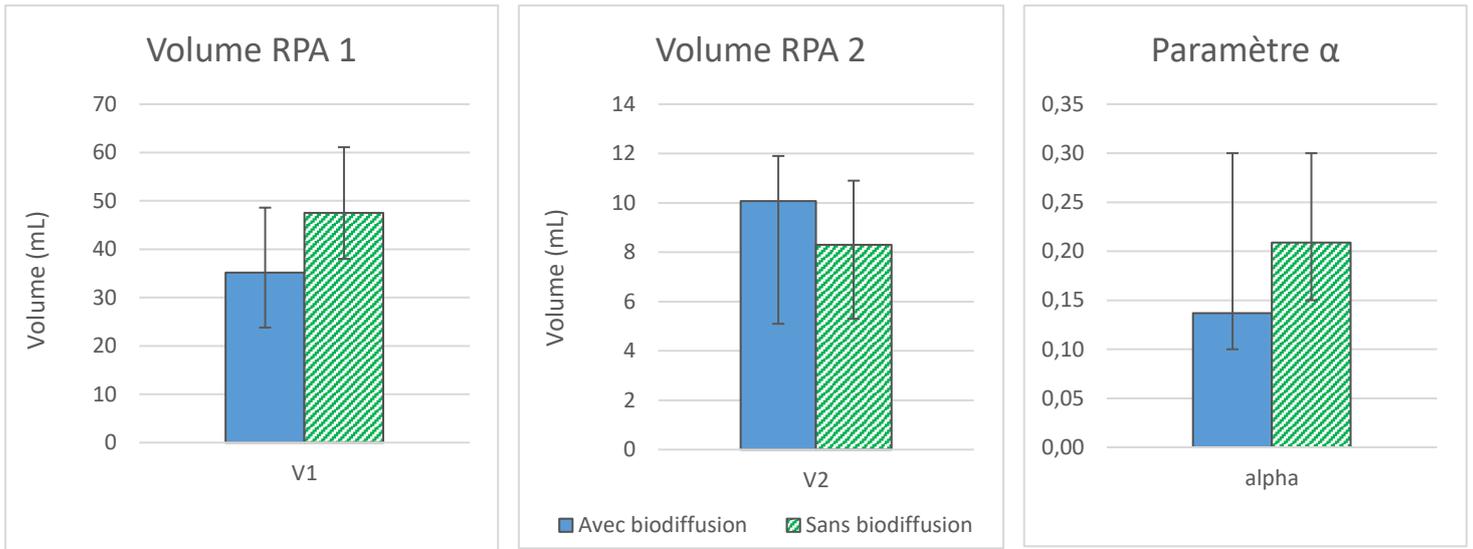


Figure III-12 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR Ph à J34 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion

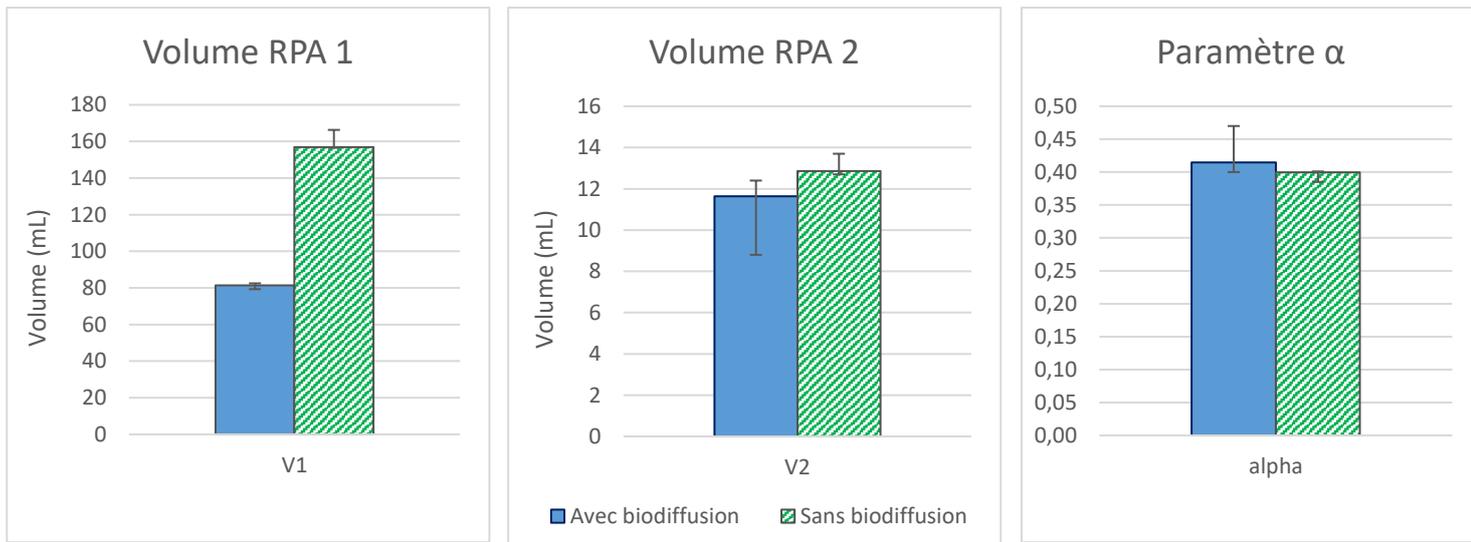


Figure III-13 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique du PBBR Ph à J43 obtenus par modélisation avec et sans biodiffusion

Cette surestimation peut être due au fait que, comme pour le PBBR AA, dans le modèle sans biodiffusion, une partie du volume calculé correspond en réalité à une fraction du biofilm. Le calcul du rapport entre temps caractéristique de diffusion et temps de séjour permet de vérifier cette théorie :

$$\left(\frac{\tau_d}{\tau_s}\right)_{J34} = 2,1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\tau_d}{\tau_s}\right)_{J43} = 4,3$$

Dans les deux cas, la biodiffusion est trop rapide pour être négligeable et une fraction du volume de biofilm est ainsi confondue avec le volume de phase liquide lors de la modélisation classique. On peut estimer cette fraction à 21% (32mL) et 31% (71mL) du volume de biofilm à J34 et J43 respectivement.

- Evolution de l'hydrodynamique

De la même façon que pour le PBBR AA, pour chaque DCTS, une gamme de solutions acceptables a été identifiée, correspondant aux solutions dont l'écart à la SMC optimale est inférieur à 15%. Ceci permet d'identifier l'erreur possible sur chaque paramètre. L'évolution de ces paramètres entre J34 et J43 peut ainsi être observée via la Figure III-14.

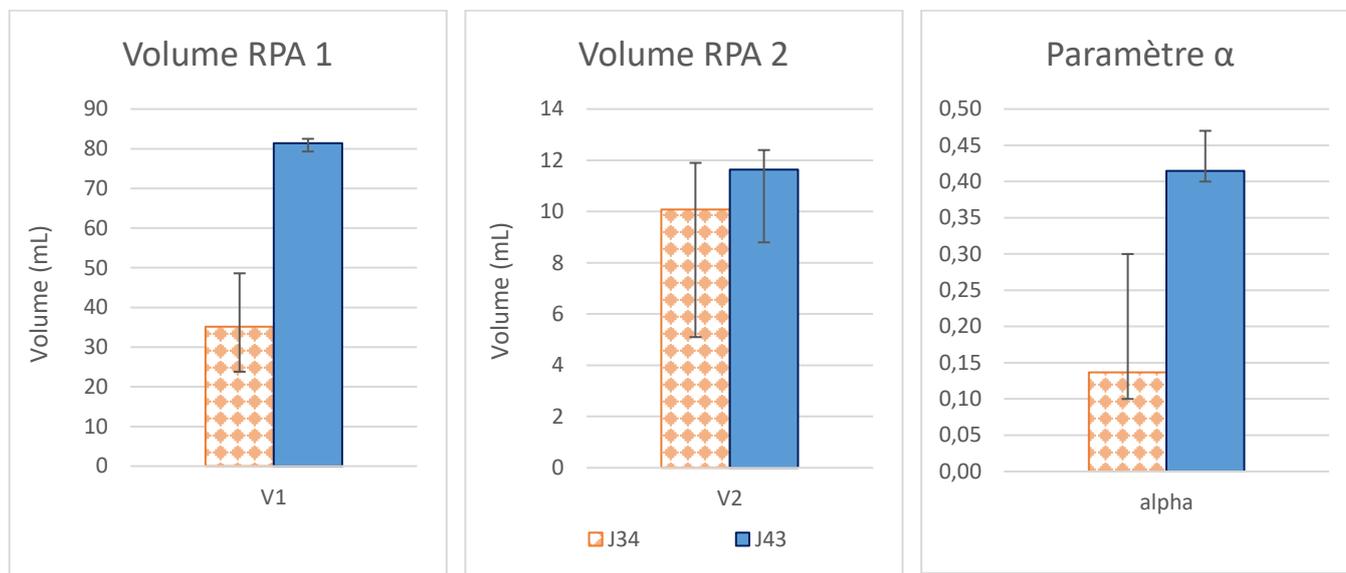


Figure III-14 : Comparaison des paramètres caractéristiques de l'hydrodynamique après 34 et 43 jours de développement du biofilm dans le PBBR AA

Au cours des 11 jours séparant les deux DTS, le volume de biofilm a augmenté de 35% (passant de 150mL à 230mL). Ceci a provoqué d'une part une augmentation du paramètre α de 0,14 à 0,42 en moyenne, d'autre part une augmentation significative du plus gros volume de RPA, passant de 35 à 81mL. Le volume du plus petit RPA n'a pas évolué de manière significative. Il en résulte que le temps de séjour dans le premier RPA a diminué de 24% tandis que le temps de séjour dans le second a augmenté de 70%. Le flux tend donc à s'homogénéiser entre zone stagnante et phase liquide en écoulement. Par ailleurs, l'augmentation du volume de la zone stagnante peut indiquer que le développement du biofilm permet de détourner l'écoulement, ce qui rallonge les chemins empruntés et entraîne un volume de zone stagnante plus élevé.

Enfin, de manière globale, le volume de la phase liquide a doublé, occupant 12% du volume de vide à J34 contre 24% à J43. En parallèle, le volume de biofilm a augmenté, occupant 39% du volume de vide à J34 contre 60% à J43. Par conséquent, les volumes morts ont nettement diminué : de 49% à 16% du volume de vide, la quasi-totalité du lit est alors utilisée par l'écoulement et le biofilm. De même que pour le PBBR AA, le développement du biofilm a finalement permis d'obtenir une meilleure hydrodynamique via l'augmentation du volume en contact avec la biomasse et la diminution des volumes morts.

En conclusion, la caractérisation de l'hydrodynamique des PBBR a permis d'identifier un modèle représentatif de l'écoulement : deux RPA en parallèle de volumes différents et traversés par des débits différents. Une succession de ce type de « cellules » permet de représenter efficacement un écoulement à dispersion axiale avec échanges lents dans une zone stagnante caractéristique des

colonnes à garnissage. Dans le cas présent, une seule cellule permet de bien représenter la courbe expérimentale, sans doute du fait de la petite taille du PBBR. Le plus gros RPA est alimenté par le plus petit débit, il représente la zone stagnante (temps de séjour élevé) échangeant avec la phase liquide en écoulement, représentée par le plus petit RPA. Par ailleurs, un gros volume de zone morte est détecté, probablement dû à la configuration du réacteur (colonne non saturée).

D'autre part, il a été montré que la biodiffusion du traceur dans le biofilm n'est pas négligeable dans les conditions considérées. Une modélisation classique a tendance à surestimer le volume de zone stagnante en prenant en compte une partie du volume de biofilm. Il est donc important de considérer cette biodiffusion pour une meilleure caractérisation de l'hydrodynamique, d'autant plus que ce modèle est ensuite utilisé pour la modélisation des performances des PBBR.

Enfin, l'évolution de l'hydrodynamique des réacteurs au cours du développement du biofilm montre que les volumes occupés par la phase liquide tendent à augmenter et la répartition du débit à s'homogénéiser. Ceci indique qu'une plus grande fraction de liquide échange avec la zone stagnante. De plus, la présence du biofilm entraîne un « rallongement » des chemins empruntés par la phase liquide et ainsi une augmentation de son volume. Finalement, les volumes morts diminuent progressivement et le volume de liquide en contact avec la biomasse augmente, ce qui tend *a priori* à améliorer les performances.

III.1.4. Résultats de faisabilité du couplage OVH-PBBR

III.1.4.1. Réalisation du couplage

Afin de récupérer une quantité suffisante d'effluent d'OVH à traiter par voie biologique, 20 manipulations d'OVH d'une solution à $9,3\text{g.L}^{-1}$ de phénol ont été réalisées dans les conditions choisies au paragraphe III.1.2. Les échantillons récupérés ont été mélangés afin d'obtenir 900mL d'effluent pré-oxdé.

Dans ces conditions d'OVH, le COT de l'effluent est de $1140\text{mg}_c.\text{L}^{-1}$. Le PBBR Ph étant acclimaté à $610\text{mg}_c.\text{L}^{-1}$, l'effluent pré-oxdé a été dilué deux fois afin d'éviter un choc de concentration potentiellement stressant pour les bactéries.

L'effluent pré-oxdé dilué a ensuite été utilisé comme influent des PBBR de la manière suivante :

- Couplage « OP » : l'effluent pré-oxdé dilué alimente le PBBR Ph
- Couplage « OPA » : l'effluent du couplage « OP » alimente le PBBR AA
- Couplage « OA » : l'effluent pré-oxdé dilué alimente le PBBR AA
- Couplage « OAP » : l'effluent du couplage « OA » alimente le PBBR Ph

Le débit d'alimentation est maintenu au débit utilisé lors du développement du biofilm, soit 5mL.min^{-1} . Le temps de séjour maximal (déterminé par le ratio « volume de vide / débit ») est de 1,3h. L'injection de 900mL de solution dure 3h, soit plus de 2 fois le temps de séjour maximal, ce qui permet de s'assurer du régime permanent. Chaque échantillon intermédiaire récupéré est analysé par le COT-mètre et par CPG.

III.1.4.2. Résultats du couplage

Les résultats du couplage sont schématisés sur la Figure III-15 et analysés dans les paragraphes suivants.

- **Couplage « OPA » : OVH – PBBR Ph – PBBR AA**

L'intérêt du couplage « OPA » est de dégrader en premier lieu le phénol dans le PBBR Ph afin d'éviter sa présence dans le PBBR AA qui pourrait induire une inhibition de la biodégradation de l'acide acétique.

Les charges volumiques éliminées sont exprimées pour chaque composé à chaque étape du couplage dans le Tableau III-6, en termes de carbone et de DCO. Dans le cas du procédé d'OVH batch, la charge volumique éliminée est rapportée au volume total de réacteur et à la durée d'oxydation. Dans le cas des PBBR, la charge volumique éliminée est rapportée au volume de vide total des réacteurs. La Figure III-16 montre les quantités de phénol et de COT éliminés par chaque étape en termes de pourcentage.

Tableau III-6 : Rendements de conversion et charges volumiques éliminées lors des couplages « OP » et « OPA »

| Etape | Phénol | Acide acétique | COT |
|-----------------------------|---|---|----------------------------|
| OVH | 261,2 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ | N.A. | 172,6 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ |
| PBBR Ph | 1,1 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 3,3 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 4,5 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 11,9 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 5,5 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ |
| PBBR AA | 0,05 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 0,2 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 3,2 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 8,6 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 3,3 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ |
| Global biofiltration | 1,1 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 3,5 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 7,7 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ 20,5 $kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ | 8,8 $kg_C.m^{-3}.j^{-1}$ |

L'OVH permet tout d'abord d'éliminer 97% du phénol, cependant ce composé n'est pas totalement minéralisé puisque l'abattement en COT est inférieur (84%). Comme présenté au paragraphe III.1.1., le carbone organique résiduel est dû à la transformation du phénol en acide acétique qui est lui-même réfractaire à l'oxydation chimique. La concentration en acide acétique dans l'effluent pré-oxydé correspond à une DCO de 2500mg.L⁻¹. Cette concentration est supérieure aux normes de rejet à la fois dans le milieu naturel en eaux superficielles (300mg.L⁻¹) et dans le réseau d'assainissement collectif (2000mg.L⁻¹), normes fixées par l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau des installations classées soumises à autorisation.

L'effluent pré-oxydé étant majoritairement constitué d'acide acétique facilement biodégradable (81% de la DCO), il est adapté au traitement biologique.

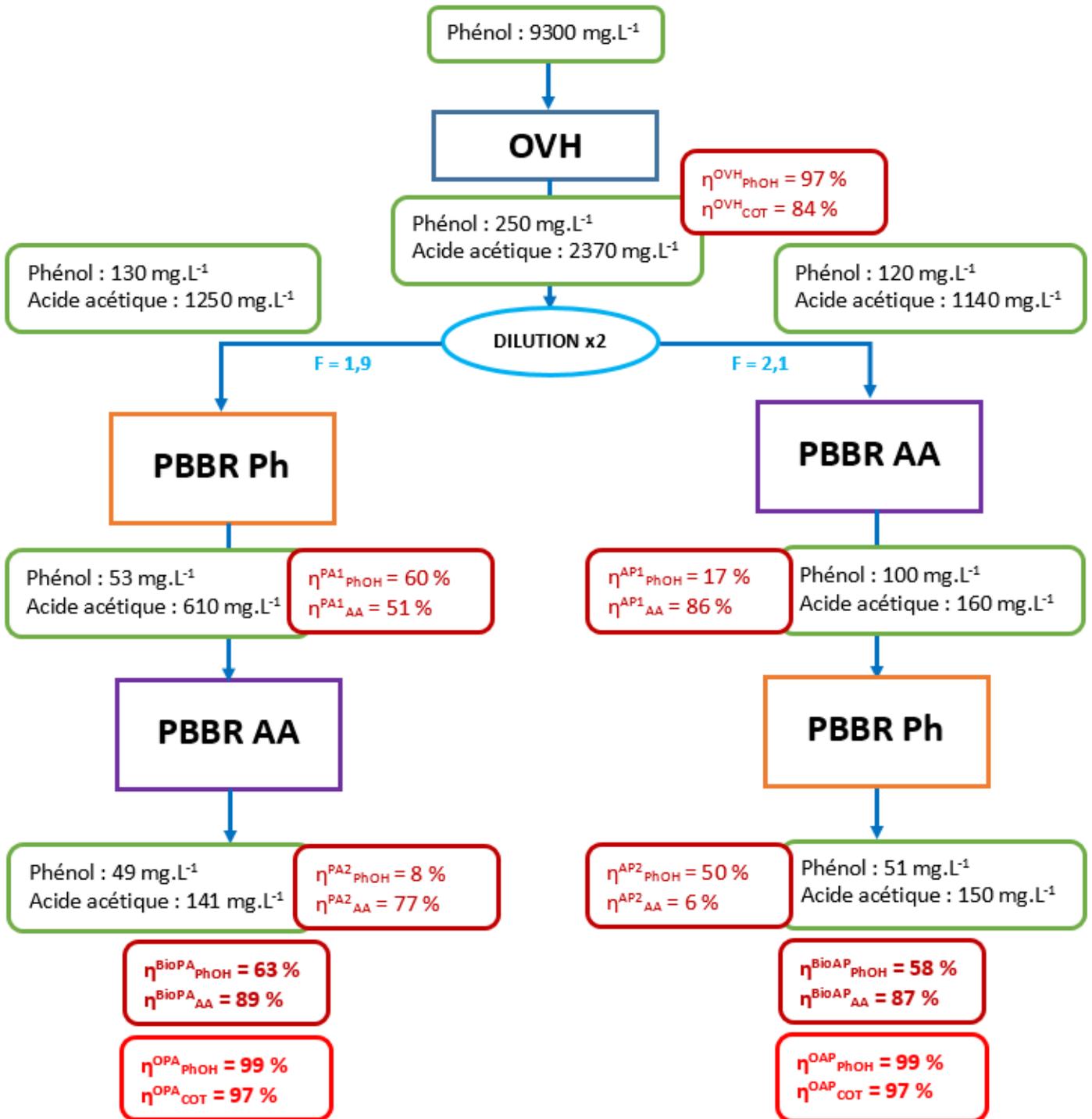


Figure III-15 : Résultats du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol

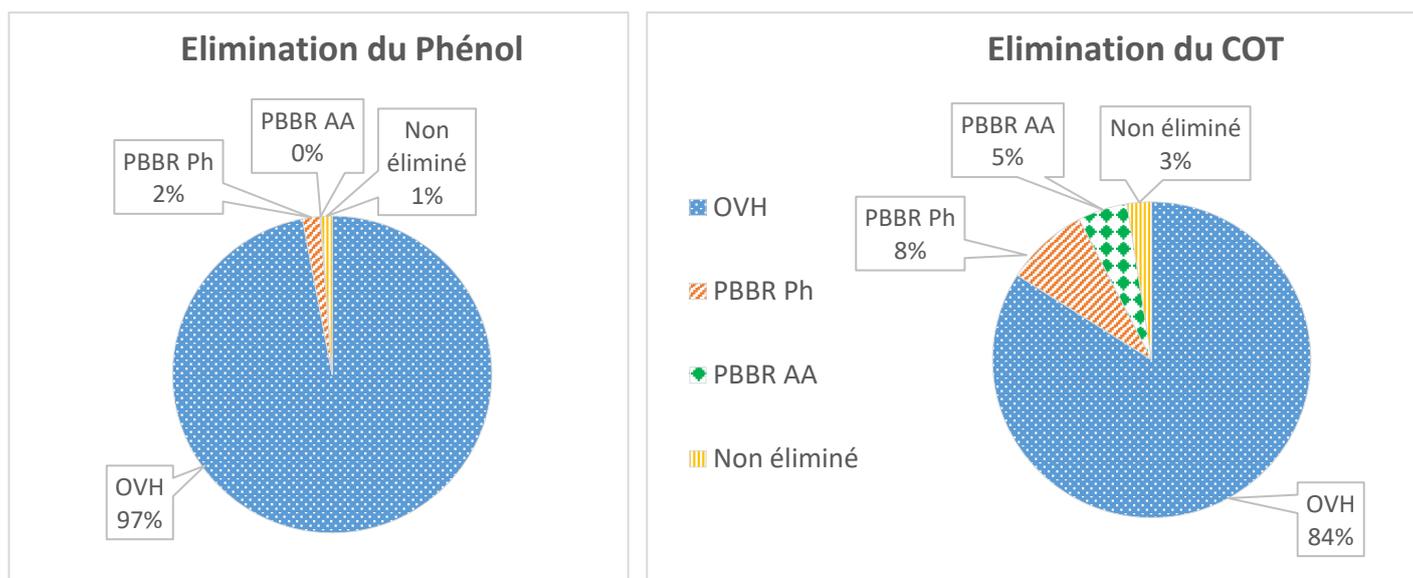


Figure III-16 : Pourcentage de phénol et COT éliminé par chaque étape du traitement

Le traitement biologique par le PBBR Ph de l'effluent pré-oxdé dilué permet ensuite d'éliminer 60% du phénol restant. Ce rendement, obtenu sans optimisation préalable, montre bien que le PBBR est acclimaté au phénol. Le PBBR Ph permet également la dégradation de 51% de l'acide acétique formé lors de l'OVH. Bien que le rendement en phénol soit plus important que le rendement en acide acétique, le PBBR Ph permet en réalité une meilleure élimination de l'acide acétique en termes de charge volumique, ce qui s'explique par la biodégradabilité de ce dernier.

Le couplage « OP » permet donc d'affiner le traitement du phénol en passant d'un rendement de 97 à 99%. Le traitement du carbone organique total est également amélioré, passant de 84 à 92%. La DCO associée à l'effluent final (si l'on considère un effluent non dilué) est de 1500mg.L^{-1} , ce qui est au-dessous des normes de rejet en réseau d'assainissement. Concernant les normes de rejet en phénol, la loi impose une limite quotidienne de 3g.j^{-1} et, dans le cas où cette limite est dépassée, une concentration limite de $0,3\text{mg.L}^{-1}$. La concentration en phénol dans l'effluent du couplage « OP » est de 53mg.L^{-1} , soit 760mg.j^{-1} pour un débit volumique entrant de 5mL.min^{-1} en prenant en compte la dilution. A l'échelle de laboratoire, les normes de rejet en réseau d'assainissement sont donc respectées.

Enfin, il est possible d'affiner le traitement du COT par circulation de l'effluent du couplage « OP » dans le PBBR AA. Le PBBR AA ne permet pas de dégrader une fraction importante de phénol. Ceci s'explique, d'une part, par le fait que le PBBR AA n'a pas été acclimaté au phénol, les bactéries capables de dégrader ce composé sont donc *a priori* en minorité dans le biofilm. D'autre part, l'acide acétique représente 84% de la DCO de l'influent, ce composé est donc à la fois majoritaire et facilement biodégradable, ce qui peut induire une dégradation préférentielle. En effet, 77% de l'acide acétique est dégradé, ce qui permet d'améliorer le rendement global en COT de 92 à 97%. La DCO de l'effluent obtenu est de 530mg.L^{-1} (en considérant un effluent non dilué), ce qui reste au-dessus des normes de rejet en eaux superficielles. Le couplage « OPA » permet donc d'affiner le traitement du COT mais n'est pas suffisant pour un rejet en milieu naturel. Néanmoins, les paramètres opératoires des PBBR n'étant pas optimisés, en particulier en termes de pH, de température ou encore d'oxygénation, les rendements en phénol et en COT obtenus, de 99 et 97% respectivement, sont prometteurs.

• **Couplage « OAP » : OVH – PBBR AA – PBBR Ph**

Le couplage « OAP » a été réalisé à des fins de comparaison au couplage précédent, afin d'évaluer l'importance du sens de couplage entre les deux PBBR. Les charges volumiques éliminées sont exprimées pour chaque composé à chaque étape du couplage dans le Tableau III-7, en termes de carbone et de DCO. La Figure III-17 montre les quantités de phénol et de COT éliminés par chaque étape en termes de pourcentage.

Tableau III-7 : Charges volumiques éliminées lors des couplages « OA » et « OAP »

| Etape | Phénol | Acide acétique | COT |
|-----------------------------|--|---|---|
| OVH | 261,2 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | N.A. | 172,6 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| PBBR AA | 0,3 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 0,9 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 6,8 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 18,1 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 7,1 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| PBBR Ph | 0,7 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 2,1 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,07 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 0,2 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,7 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| Global biofiltration | 0,9 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 3,0 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 6,9 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 18,3 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 7,8 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |

Lors du traitement biologique de l'effluent pré-oxydé dilué par le PBBR AA, on observe que 17% du phénol est dégradé. Or, lors du couplage « OPA », la dégradation du phénol dans le PBBR AA n'était pas significative (8% de conversion). Ce rendement plus élevé peut être induit par une teneur en phénol dans l'influent plus élevée, soit 120 contre 53mg.L⁻¹ respectivement. En effet, on observe que pour les deux couplages (« OPA » et « OAP »), les concentrations finales en phénol sont proches : il serait donc possible qu'en dessous d'un certain seuil de concentration, le phénol soit moins consommé. Dans tous les cas, ce résultat montre qu'une biomasse non-acclimatée au phénol est tout de même capable de le dégrader partiellement, ce qui souligne l'avantage de développer un consortium bactérien relativement varié.

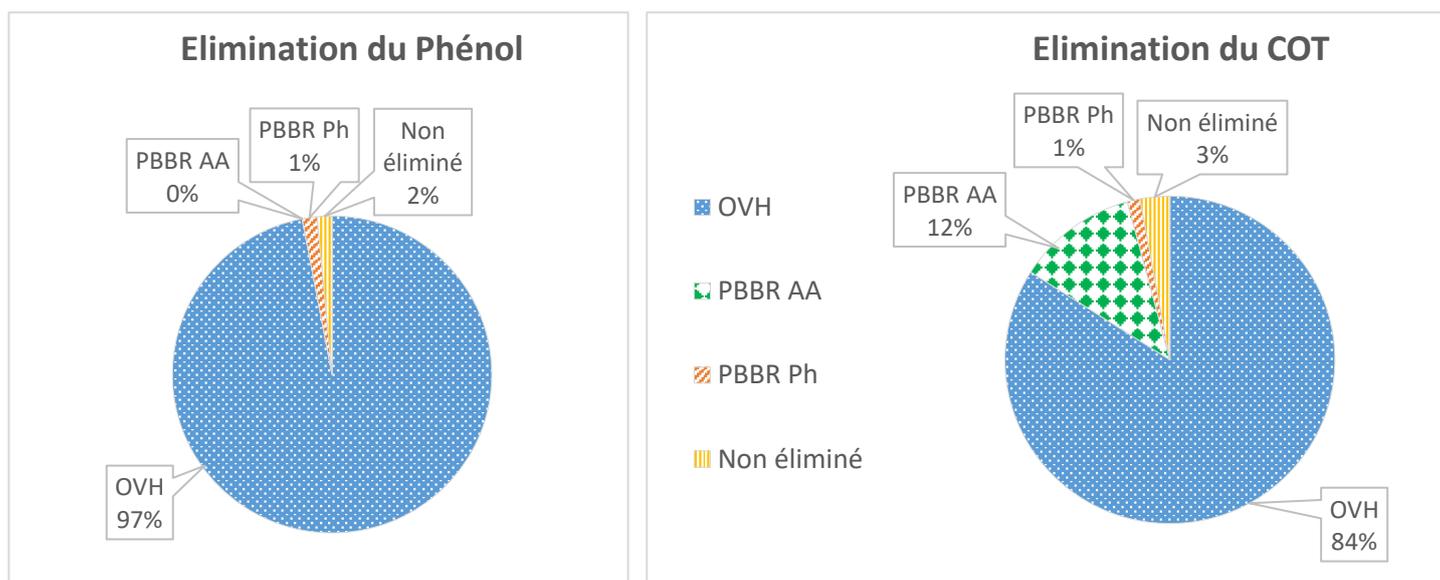


Figure III-17 : Pourcentage de phénol et COT éliminé par chaque étape du traitement

D'autre part, l'acide acétique est mieux dégradé par le PBBR AA lors du couplage « OA » que lors du couplage « OPA » (86 contre 77% de conversion), alors même que la concentration en phénol (relative et absolue) est plus élevée. Ceci montre clairement que, dans ces conditions, l'effet inhibiteur du phénol n'est pas observable. De plus, de même que pour le phénol, on observe que pour les deux couplages (« OPA » et « OAP »), les concentrations finales en acide acétique sont proches, soit 141 et 150mg.L⁻¹ respectivement, il serait donc également possible qu'en dessous d'un certain seuil de concentration, l'acide acétique soit moins bien consommé.

Lors du traitement biologique de l'effluent du couplage « OA » dans le PBBR Ph, on observe tout d'abord que la dégradation du phénol est plus faible comparée au couplage « OP » (50% contre 60%). Ceci ne peut pas être dû à une consommation préférentielle de l'acide acétique puisque celui-ci n'est quasiment pas dégradé (6% de conversion). Il est envisageable que la dégradation du phénol soit, ici encore, limitée par un effet de seuil minimal de concentration : en dessous de ce seuil, le phénol ne serait plus dégradé pas la biomasse. Ceci semble être corroboré, d'une part, par le fait que, dans les deux couplages « OPA » et « OAP », les concentrations finales en phénol sont similaires (49 et 51mg.L⁻¹ respectivement) ; d'autre part, par le faible rendement en phénol obtenu dans le PBBR AA lors du couplage « OPA » : la concentration seuil était déjà quasiment atteinte (53mg.L⁻¹) dans l'influent du PBBR AA.

Concernant le traitement de l'acide acétique par le PBBR Ph lors du couplage « OPA », la conversion est très faible (6%) alors qu'elle était relativement importante dans ce même PBBR Ph lors du couplage « OP » (51%). Deux éléments peuvent expliquer ce résultat. D'une part, le phénol est en excès par rapport à l'acide acétique (58% du COT) alors qu'il était en défaut lors de l'autre couplage (17% du COT), ceci pourrait induire un effet inhibiteur du métabolisme des bactéries dégradant l'acide acétique. D'autre part, un effet de seuil minimal de concentration est également envisageable, de l'ordre de 140mg.L⁻¹. Cette concentration seuil est déjà quasiment atteinte dans l'influent du PBBR Ph lors du couplage « OAP » (160mg.L⁻¹), ce qui peut induire un rendement limité à 6%.

De manière générale, les rendements globaux du traitement biologique sont légèrement plus faibles lors du couplage « OAP » que lors du couplage « OPA » : 58%, 87% et 82% de conversion du phénol, de l'acide acétique et du COT respectivement lors du couplage « OAP » contre 63%, 89% et 84% de conversion lors du couplage « OPA ». Cette différence montre que le sens de couplage des PBBR « PBBR Ph – PBBR AA » est préférable.

Enfin, les rendements globaux des couplages « OPA » et « OAP », lorsque l'OVH est prise en compte, sont similaires : 99% et 97% de conversion du phénol et du COT respectivement, dans les deux cas.

En conclusions, les rendements obtenus en termes de phénol et de COT lors du couplage OVH – PBBR sont très satisfaisants, d'autant plus que les conditions opératoires des PBBR n'ont pas été optimisées. On peut supposer que l'optimisation de certains paramètres tels que la température, le pH, le taux d'oxygène dissous et le temps de séjour hydraulique pourrait permettre d'atteindre de meilleures performances. Les essais de couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol ont donc montré un potentiel de dégradation intéressant, permettant d'obtenir un effluent dont le rejet en réseau d'assainissement est autorisé.

Par ailleurs, le choix de l'acclimatation ou non du PBBR au phénol dépend essentiellement des normes de rejet à atteindre : si l'effluent pré-oxydé ne respecte pas les normes de rejet en termes de

teneur en phénol, une acclimatation s'avère intéressante ; au contraire, si seules les normes en DCO ne sont pas atteintes, l'acclimatation ne semble pas nécessaire.

D'autre part, une mise aux normes de la solution phénolique initiale via l'utilisation de l'OVH uniquement aurait nécessité une durée d'oxydation bien plus longue ou bien une température plus élevée (>340°C) impliquant *a priori* des coûts énergétiques plus importants [28].

La faisabilité expérimentale du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol a donc bien été démontrée. L'intérêt du couplage, s'il apparaît de façon qualitative (diminution des coûts d'investissement et/ou opératoires comparé à une OVH simple), doit à présent être explicitée de façon quantitative, c'est l'objectif de cette seconde partie.

III.2. Démonstration de l'intérêt du couplage

L'objectif de cette seconde partie est de démontrer quantitativement l'intérêt de coupler les procédés OVH et PBBR en comparaison avec un réacteur OVH seul. L'intérêt du procédé couplé peut se définir selon trois critères importants :

- Les performances épuratoires : il est important de pouvoir atteindre les normes de rejet en termes de DCO et de phénol imposés par la réglementation ;
- Le coût d'investissement, majoritairement lié au volume des réacteurs ;
- Le coût opératoire, essentiellement lié au coût énergétique.

Cette seconde partie vise donc à évaluer ces trois critères dans les deux cas de figure considérés : l'OVH seule et le procédé couplé, afin de déterminer le gain réellement apporté par le couplage.

III.2.1. Démarche générale de modélisation et simulation

La simulation de procédés permet de prendre en compte, non seulement, les procédés réactifs (OVH et PBBR) mais aussi les éléments de compression/détente et de chauffe/refroidissement. A partir d'informations sur l'influent et sur les différentes opérations unitaires fournies par l'utilisateur, le logiciel calcule la composition de l'effluent en sortie de procédé, permettant ainsi l'évaluation des performances épuratoires. De plus, le calcul de chaque opération inclut un calcul des besoins énergétiques ou de la quantité d'énergie à évacuer, ce qui permet une évaluation des pertes ou des gains énergétiques potentiels pour l'estimation du coût opératoire. Enfin, les volumes de réacteurs sont quant à eux déterminés à partir des temps de séjour et débits opératoires.

Pour ces raisons, le procédé couplé a été simulé sur ProsimPlus®. La démarche utilisée au cours de cette seconde partie est divisée en trois étapes principales :

- **La modélisation et la simulation de l'OVH** : les paramètres nécessaires à la modélisation du procédé d'OVH sont présentés, puis une simulation de l'OVH est réalisée dans des conditions similaires aux conditions expérimentales utilisées ;
- **La modélisation et la simulation du PBBR** : dans un premier temps, les paramètres nécessaires à la modélisation d'un PBBR sont présentés, puis le modèle de PBBR est validé grâce au jeu de

données expérimental, enfin un modèle représentatif d'un réacteur industriel est présenté et intégré au logiciel ProsimPlus®.

- **La simulation du procédé couplé** : les deux simulations sont intégrées au sein d'une même feuille de calcul et le procédé couplé est évalué en termes de performances épuratoires, de coûts d'investissement et de coûts énergétiques.

III.2.2. Modélisation et simulation de l'OVH

III.2.2.1. Paramètres du système

Comme vu au paragraphe II.2.3.2., trois principaux types de paramètres sont nécessaires à la modélisation et la simulation d'un procédé d'OVH : les paramètres thermodynamiques, cinétiques et hydrodynamiques. Ces derniers sont explicités dans les paragraphes suivants.

- **Modèle thermodynamique**

Le modèle thermodynamique représentatif du milieu aux conditions opératoires considérées a été déterminé par Lefèvre *et al.* [28]. Les points de rosée de systèmes Eau-Azote et Eau-Air ont été déterminés expérimentalement et comparés aux courbes de rosée simulées sur ProsimPlus® avec différents modèles thermodynamiques. Ainsi, la Figure III-18 montre que le modèle PSRK (Predictive Soave Redlich Kwong) est adapté au système considéré, c'est pourquoi ce modèle a été choisi lors des simulations.

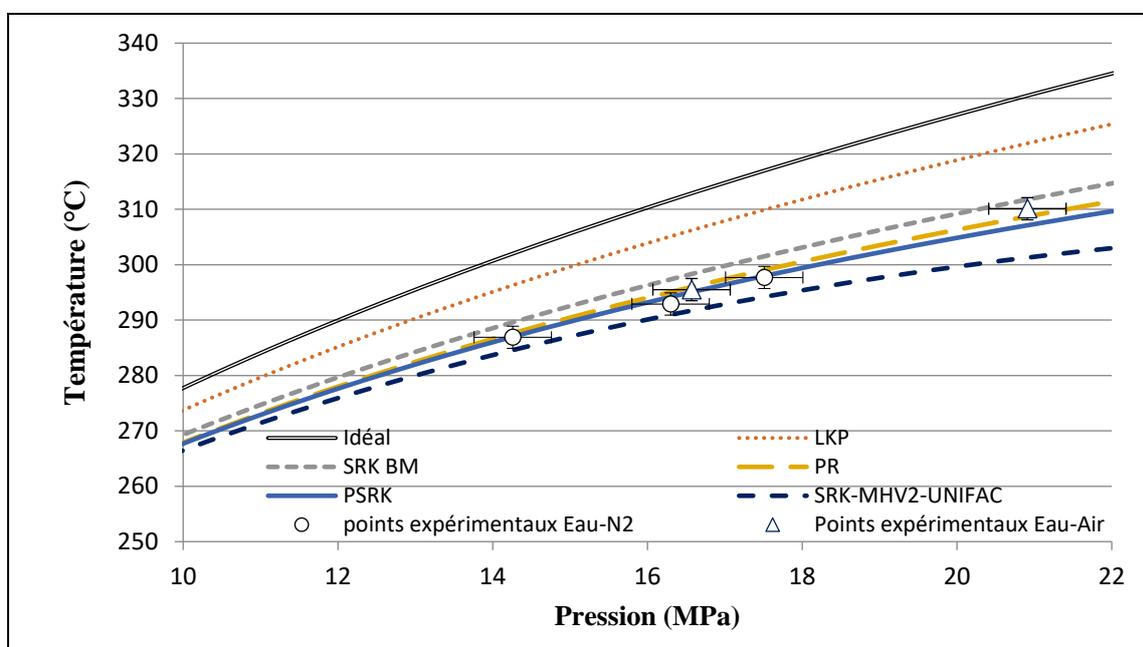
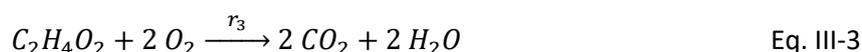
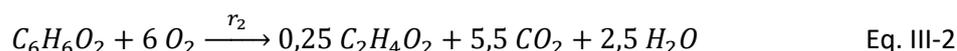


Figure III-18 : Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes simulées $x_{eau}=0,62$, tiré de Lefèvre *et al.* [28]

- **Paramètres cinétiques**

De même, un modèle cinétique à cinq composés a été élaboré par Lefèvre *et al.* lors des essais de dégradation d'une solution phénolique par OVH [28]. Les cinq composés sont le phénol, l'hydroquinone, le catéchol, le résorcinol et l'acide acétique. Les trois isomères (hydroquinone, catéchol et résorcinol) sont considérés comme un seul et même composé de formule brute $C_6H_6O_2$. Le modèle prend en compte trois réactions : l'oxydation du phénol en hydroquinone (et ses isomères), l'oxydation de l'hydroquinone en acide acétique ainsi que la minéralisation de l'acide acétique en eau et dioxyde de carbone. Ces réactions sont représentées par les équations III-1 à III-3.



Les vitesses de réactions suivent toutes un ordre partiel de 1 pour chaque composé, ainsi les équations III-4 à III-6 donnent l'expression de ces vitesses (avec $[O_{2d}]$ la concentration en oxygène dissous dans la phase liquide).

$$r_1 = k_1 [C_6H_6O] [O_{2d}] \quad \text{Eq. III-4}$$

$$r_2 = k_2 [C_6H_6O_2] [O_{2d}] \quad \text{Eq. III-5}$$

$$r_3 = k_3 [C_2H_4O_2] [O_{2d}] \quad \text{Eq. III-6}$$

Il a également été montré que les constantes cinétiques k_i ($i=1$ à 3) suivent la loi d'Arrhenius. Les paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel k_i^0 et énergie d'activation E_{a_i}) ont été déterminés et sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Paramètres cinétiques utilisés pour la simulation de l'OVH, tirés de Lefèvre *et al.* [28]

| Réaction | Facteur pré-exponentiel | Energie d'activation |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| | $L.mol^{-1}.s^{-1}$ | $kJ.mol^{-1}$ |
| Oxydation du phénol | $5,22.10^7 \pm 6,3.10^6$ | $82,9 \pm 12,9$ |
| Oxydation de l'hydroquinone | $9,79.10^7 \pm 6,9.10^5$ | $56,5 \pm 5,7$ |
| Oxydation de l'acide acétique | $7,09.10^{12} \pm 6,2.10^{11}$ | $147,2 \pm 27,9$ |

- **Paramètres hydrodynamiques**

Pour rappel, l'objectif est de simuler une colonne à bulles afin de représenter un réacteur industriel. Cependant, le logiciel ProsimPlus® ne permet pas la simulation de ce type de réacteur.

Néanmoins, l'écoulement de la phase liquide dans les colonnes à bulles est en général modélisé par un écoulement piston à dispersion axiale [133,134]. Ce type d'écoulement peut également être assimilé à une cascade de réacteurs parfaitement agités [27]. Le modèle de RPA étant intégré au logiciel ProsimPlus®, il a été choisi de modéliser la colonne à bulles par une succession de RPA. Le nombre de RPA a été choisi de telle sorte que l'ajout d'un RPA supplémentaire n'entraîne pas une modification des performances du procédé de plus de 0,5%.

En effet, la Figure III-19 montre l'influence du nombre de RPA choisi sur les performances du procédé d'OVH : les concentrations finales en acide acétique et en phénol ont été calculées via ProsimPlus® pour un nombre croissant de réacteurs. La figure indique également l'écart relatif obtenu entre la quantité de phénol éliminée pour N RPA et la quantité éliminée pour (N-1) RPA. Par exemple, lorsque l'on choisit d'utiliser 3 RPA, il y a 2,5% de phénol éliminé de plus que pour 2 RPA. Il est fait de même pour la quantité produite d'acide acétique (non représenté sur la figure). On évalue donc l'effet de l'ajout d'un RPA supplémentaire sur les performances du procédé en termes d'élimination du phénol et de production de l'acide acétique. Ainsi, pour 6 RPA en cascade, il y a 0,3% de phénol éliminé et 0,3% d'acide acétique produit en plus par rapport à 5 RPA. L'ajout d'un 6^{ème} RPA n'a donc pas une influence significative sur les performances du procédé (inférieure à 0,5%). De ce fait, il a été choisi de modéliser l'hydrodynamique de l'OVH par 5 RPA en cascade.

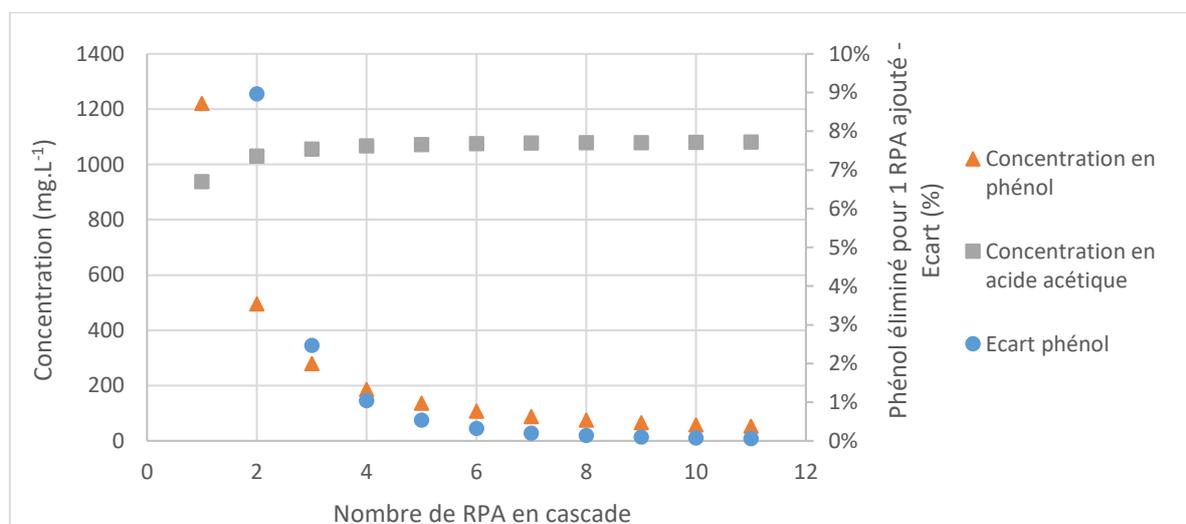


Figure III-19 : Influence du nombre de RPA en cascade sur les performances du procédé OVH simulé sur ProsimPlus®

III.2.2.2. Simulation de l'OVH

- **Description du procédé**

La simulation du procédé global d'oxydation en voie humide est présentée sur la Figure III-20. Différentes opérations unitaires sont utilisées (pompe, compresseur, turbine) et nécessitent un certain paramétrage afin d'évaluer au mieux les bilans énergétiques. Ce paramétrage est choisi d'après l'étude de Lefèvre *et al.* basée sur une consultation de fournisseurs [28]. Ainsi, le compresseur d'air est un compresseur d'air multi-étagé à 3 étages dont les rendements isentropique et mécanique sont fixés à 1,3 et 0,95 respectivement. Le rendement isentropique de la turbine de détente est fixé à 0,85. Enfin, les rendements mécanique et volumique de la pompe sont fixés à 0,95 et 0,90 respectivement. Quant aux échangeurs de chaleur, des consigneurs de température ont été utilisés afin de déterminer la puissance à fournir ou la puissance récupérée par la chauffe ou le refroidissement des flux de procédé.

En premier lieu, la solution phénolique liquide initialement à pression et température ambiante est comprimée puis chauffée à 30MPa et 250°C respectivement. Le débit d'air est calculé en fonction du débit de phénol tel que le facteur d'air est de 1,7 par rapport au phénol. L'air est également comprimé à 30MPa. Cette compression produit un gaz plus chaud que la température opératoire, des

refroidisseurs intermédiaires sont donc utilisés entre chaque étage. La température de refroidissement entre le 1^{er} et le 2nd étage est fixée à 20°C. La température de refroidissement entre le 2nd et le 3^{ème} étage est calculée automatiquement via un module de gestion des contraintes de sorte que la température finale du gaz est de 250°C.

Les deux fluides réagissent ensuite dans la cascade de 5 RPA représentant la colonne à bulle. Le temps de séjour global est fixé à 20min. Le volume total est calculé en fonction du débit d'entrée et du temps de séjour et le volume de chaque RPA est ajusté à 1/5 du volume total.

En sortie de réacteurs, la phase gazeuse est détendue à pression atmosphérique dans une turbine. Un séparateur diphasique permet ensuite de séparer les phases liquide et gaz qui sont alors toutes deux refroidies à 20°C.

La phase liquide en sortie de réacteurs est refroidie puis détendue à pression atmosphérique. La température intermédiaire est calculée automatiquement via un module de gestion des contraintes de sorte que la température en sortie de la vanne de détente soit de 20°C. Les phases liquide et gaz sont ensuite séparées grâce à un séparateur diphasique.

Enfin, les phases gaz et les phases liquides sont regroupées vers deux sorties distinctes : une sortie gazeuse et une sortie liquide. Les performances épuratoires du procédé sont évaluées à partir de la composition de cette sortie liquide.

Par ailleurs, un module « Windows Script » est intégré à la simulation. Ce dernier a été réalisé de façon à calculer et reporter automatiquement dans un rapport l'ensemble des informations nécessaires à l'évaluation du procédé. Ainsi, les informations suivantes sont automatiquement déterminées :

- Caractéristiques du procédé :
 - o Temps de séjour global (phases liquide et gaz confondues)
 - o Volume total de réacteur
- Performances épuratoires :
 - o Débits journaliers de DCO et de phénol
 - o Rendements massiques en DCO, phénol et carbone organique
 - o Charge volumique éliminée en DCO et phénol
 - o Concentration en sortie en DCO, phénol et acide acétique
- Performances énergétiques :
 - o Besoins énergétiques : pompage et chauffe du liquide en entrée, compression de l'air en entrée
 - o Récupérations énergétiques maximales : refroidissements intermédiaires dans le compresseur d'air, chaleur de réaction, turbine de détente du gaz en sortie, refroidissement des liquides et du gaz en sortie
 - o Bilan énergétique global : besoin énergétique global, récupération énergétique globale maximale et bilan global.

Il est à noter que les « récupérations énergétiques » des échangeurs, de la turbine et des réacteurs sont les quantités de chaleur à évacuer calculées via ProsimPlus® dans ces opérations unitaires. Ces quantités de chaleur correspondent en fait à des puissances maximales récupérables. En effet, il n'est pas toujours possible de valoriser toute l'énergie potentiellement récupérable. Seule une intégration énergétique complète permettrait d'évaluer la puissance énergétique réellement récupérable.

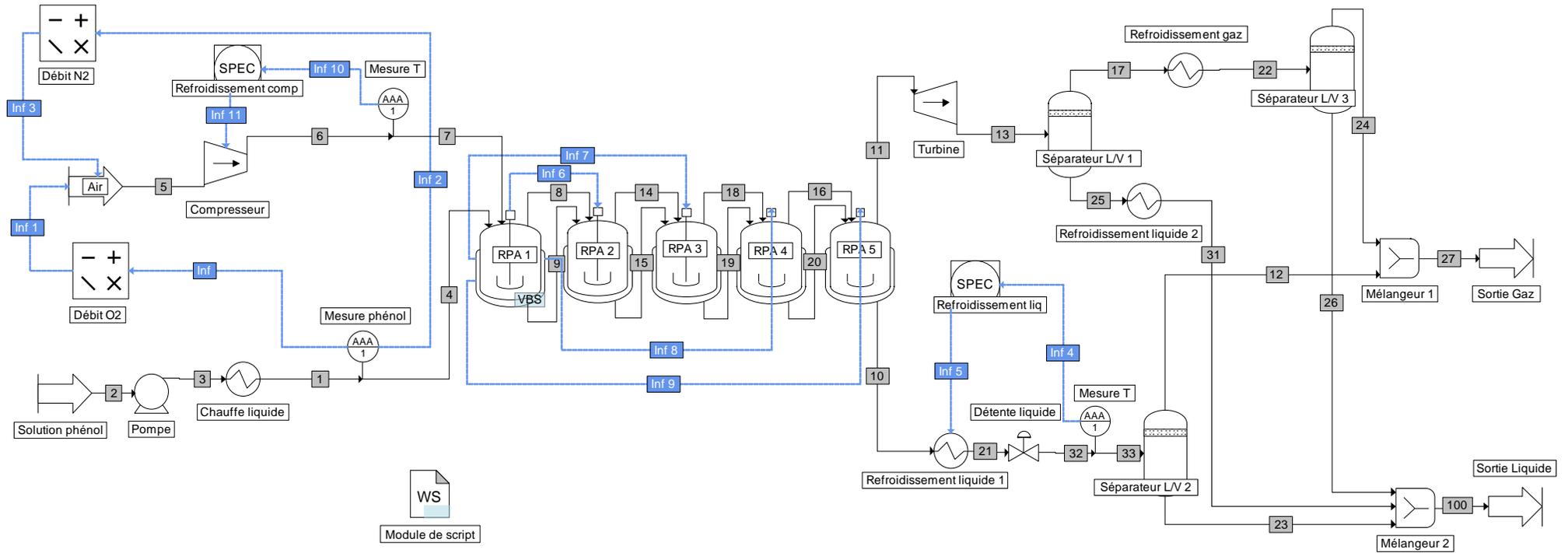


Figure III-20 : Image de la simulation du procédé d'OVH sur ProsimPlus®

• **Résultats de simulation**

A titre d'exemple, un débit de solution phénolique en entrée de $1t.h^{-1}$ a été utilisé avec une concentration en phénol de $9,3g.L^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-9.

En termes de performances énergétiques, la contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques est représentée dans la Figure III-21. On observe que les besoins énergétiques concernent pour une très grande majorité la chauffe du liquide en amont du réacteur (88% des besoins). Cependant, l'énergie récupérée lors du refroidissement du liquide est équivalente à ces besoins (à 0,4% près). De plus, la réaction d'oxydation étant fortement exothermique, la chaleur de réaction contribue à 17% des récupérations énergétiques maximales. Ainsi, le bilan énergétique du procédé est positif : dans ces conditions d'utilisations, jusqu'à 76,4kW peuvent être récupérés, dont 68% sont dus à la chaleur de réaction dégagée, soit rapporté au volume de réacteur $184,4kW.m^{-3}$.

Tableau III-9 : Performances épuratoires du procédé d'OVH simulé dans les conditions : $1t.h^{-1}$ de solution de phénol à $9,3g.L^{-1}$

| Caractéristique | Unité | Valeur |
|---------------------------|--------------------|--------|
| Temps de séjour global | min | 20 |
| Volume de réacteur | L | 742,0 |
| DCO en sortie | $kg.j^{-1}$ | 22,1 |
| | $mg.L^{-1}$ | 922,1 |
| DCO éliminée | % | 95,8 |
| | $kg.m^{-3}.j^{-1}$ | 686,2 |
| Phénol en sortie | $g.j^{-1}$ | 454,7 |
| | $mg.L^{-1}$ | 19,0 |
| Phénol éliminé | % | 99,8 |
| | $kg.m^{-3}.j^{-1}$ | 300,2 |
| Acide acétique en sortie | $mg.L^{-1}$ | 822,7 |
| Carbone organique éliminé | % | 95,2 |

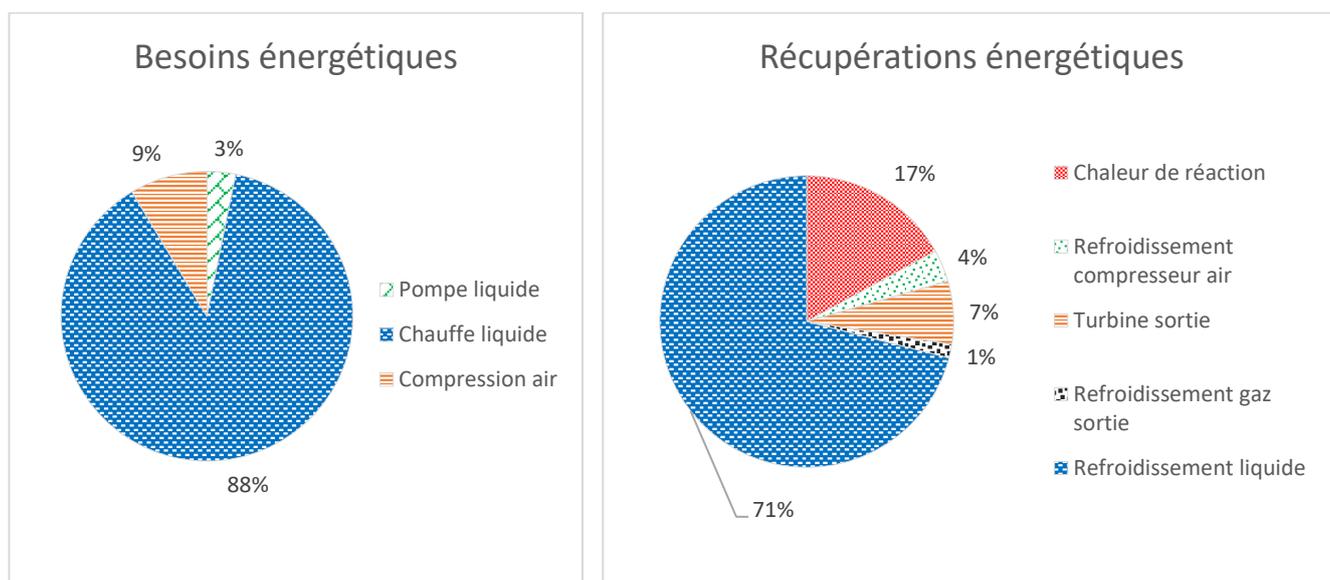


Figure III-21 : Contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques

Ce type de simulation est utilisé par la suite lors de la comparaison du procédé d'OVH seul au procédé couplé.

III.2.3. Modélisation et simulation du PBBR Ph

Dans un premier temps, le PBBR Ph expérimental a été modélisé. La bonne adéquation entre résultats expérimentaux et résultats de modélisation ont permis de valider les hypothèses effectuées lors de la modélisation, notamment concernant les paramètres tirés de la littérature : cinétiques, coefficients de transfert et de diffusion. Par la suite, l'objectif étant de simuler un réacteur à échelle industrielle (comme pour l'OVH), l'hydrodynamique a été adaptée à celle d'un réacteur réel et le modèle a été intégré sur ProsimPlus®. Ces différentes étapes sont détaillées dans les sections suivantes.

III.2.3.1. Paramètres du système pour la modélisation du PBBR Ph expérimental

Un modèle de réacteur à biofilm dans un RPA a été décrit en section II.2.2.2. Outre les paramètres opératoires (débit, concentration) et les caractéristiques du biofilm (épaisseur, concentration bactérienne), plusieurs paramètres sont nécessaires à la modélisation du PBBR :

- L'hydrodynamique du réacteur (association de RPA),
- Les paramètres cinétiques,
- Les paramètres physiques (coefficient de diffusion, coefficient de transfert de masse).

- **Hydrodynamique du réacteur**

L'hydrodynamique du réacteur expérimental a été déterminée lors de la modélisation des DTS décrite à la section III.1.3.5.3. Elle représente deux RPA en parallèle de volumes différents et traversés par des débits différents, ce qui peut être assimilé à un réacteur à dispersion axiale avec échanges lents dans des zones stagnantes. Par ailleurs, deux modèles ont été utilisés, avec et sans biodiffusion, et seront donc également comparés. Les paramètres hydrodynamiques utilisés sont résumés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Paramètres hydrodynamiques utilisés pour la modélisation du PBBR expérimental

| Modèle | Avec biodiffusion | | Sans biodiffusion | |
|------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| | J34 | J43 | J34 | J43 |
| Volume RPA 1 (mL) | 35,2 | 81,4 | 47,5 | 156,9 |
| Volume RPA 2 (mL) | 10,1 | 11,6 | 8,3 | 12,9 |
| Ratio $\alpha = Q_1/Q$ | 0,136 | 0,415 | 0,209 | 0,400 |

- **Paramètres cinétiques**

Différentes modélisations ont été effectuées (aérobie, anaérobie, modèle mixte aérobie/anaérobie, etc.) en se basant sur des cinétiques issues de la littérature. Les études

sélectionnées et l'expression des cinétiques de consommation du phénol, de l'acide acétique et de l'oxygène sont détaillées en annexe 23. Une attention particulière a été portée sur le choix des études citées de sorte que les conditions opératoires utilisées soient similaires à celles de la présente étude.

- **Paramètres physiques**

Les paramètres physiques utilisés ont déjà été introduits lors de la modélisation de l'hydrodynamique des réacteurs expérimentaux et sont présentés en annexe 21.

III.2.3.2. Modélisation du réacteur expérimental – Validation du modèle

Le réacteur expérimental a été modélisé via la résolution des équations indiquées à la section II.2.2.2. Afin de valider le modèle, trois expériences sur le PBBR Ph ont été exploitées et sont décrites dans le Tableau III-11. Pour chaque expérience modélisée, les conditions opératoires (débit, concentration), les caractéristiques du biofilm et l'hydrodynamique associées sont prises en compte.

Tableau III-11 : Description des expériences ayant servi à la validation du modèle de PBBR Ph

| Exp | Date | Description | Phénol (mg.L ⁻¹) | Acide acétique (mg.L ⁻¹) | Caractéristiques biofilm | Hydrodynamique |
|-----|------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 1 | J34 | Solution phénolique | 800 | 0 | Prélèvement intermédiaire J34 | Déterminée à J34 |
| 2 | J40 | Solution pré-oxydée OVH | 130 | 1250 | Destruction du lit à J43 | Déterminée à J43 |
| 3 | J43 | Solution pré-oxydée OVH + PBBR AA | 100 | 160 | | |

- **Modélisation n°1 : oxygène en excès**

Un modèle aérobie a été testé en considérant le phénol et l'acide acétique comme réactifs limitants comparés à l'oxygène : la concentration en oxygène dans le biofilm n'a pas été prise en compte.

60 modèles ont été testés afin d'identifier le paramétrage le mieux à même de représenter les résultats expérimentaux, via le test de 3 corrélations pour le calcul du coefficient de transfert de masse, 4 modèles cinétiques représentant la consommation du phénol et 5 représentant celle de l'acide acétique (cf. annexes 20 et 22). La section suivante présente les paramètres ayant permis la meilleure modélisation.

- Paramétrage optimal

Parmi les 3 corrélations testées pour le calcul du coefficient de transfert de masse, celle d'Ohashi *et al.* permet une meilleure adéquation entre résultats de modélisation et résultats expérimentaux, ce qui est cohérent avec la gamme de nombre de Reynolds pour laquelle elle est valide (annexe 21) [135].

Concernant les cinétiques aérobies du phénol, la cinétique décrite par Saravanan *et al.* permet également une meilleure adéquation entre résultats modélisés et expérimentaux, ce qui est cohérent avec le fait que, parmi les 4 modèles sélectionnés (annexe 23), il s'agit de la cinétique obtenue dans des conditions les plus proches des conditions expérimentales (en termes de durée et de concentration d'acclimatation) [125]. L'utilisation des cinétiques de Pawlowsky *et al.* et Bajaj *et al.* n'entraîne pas de différence significative sur les résultats en comparaison avec celle de Saravanan *et al.* (seulement un point de pourcentage), ce qui est sans doute dû aux taux de croissance maximale similaires ($0,26$ à $0,31\text{h}^{-1}$) [126,136]. Au contraire, l'utilisation de la cinétique de Nuhoglu *et al.* entraîne une nette sous-estimation des vitesses de consommation du phénol et donc des concentrations modélisées en phénol nettement supérieures aux concentrations expérimentales ($>33\%$ en moyenne). Ceci est certainement dû à la concentration d'acclimatation utilisée lors de la détermination des cinétiques ($>1400\text{mg.L}^{-1}$) et au taux de croissance plus faible obtenu ($0,143\text{h}^{-1}$).

Concernant les cinétiques aérobies de l'acide acétique, celle décrivant le mieux les résultats expérimentaux est celle de Peil *et al.* [137], cependant l'utilisation des autres cinétiques n'entraîne pas de différence significative (2,5 points de pourcentage en moyenne).

- Résultats de modélisation

La modélisation intégrant la corrélation d'Ohashi *et al.* et les cinétiques aérobies du phénol et de l'acide acétique de Saravanan *et al.* et de Peil *et al.* respectivement ont permis d'obtenir les résultats présentés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Oxygène réactif en excès

| Expérience | 1 | 2 | | 3 | |
|--|---------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| <i>Composé / Concentration (mg.L⁻¹)</i> | <i>Phénol</i> | <i>Phénol</i> | <i>Acide acétique</i> | <i>Phénol</i> | <i>Acide acétique</i> |
| Initiale | 800 | 133 | 1252 | 101 | 163 |
| Finale expérimentale | 512 | 53 | 608 | 51 | 153 |
| Finale modélisée | 608 | 66,7 | 549 | 50,6 | 64 |
| Ecart relatif | -16% | -18% | 15% | 7% | 59% |

Concernant la dégradation du phénol, on observe une bonne adéquation entre résultats expérimentaux et modélisés, avec 7 à 18% d'écart sur les concentrations. L'écart de 18% peut paraître élevé mais la concentration finale obtenue est tout de même du bon ordre de grandeur.

Concernant l'acide acétique, la modélisation de la seconde expérience est en bonne adéquation avec l'expérience, avec 15% d'écart sur la concentration obtenue. Cependant, la modélisation de la troisième expérience montre une forte surestimation de la consommation en acide acétique, avec 59% d'écart sur la concentration. Ceci peut s'expliquer par une cinétique assez peu adaptée. Néanmoins, il est à noter que le résultat expérimental en question est lui-même particulièrement surprenant : en effet, comme vu à la section III.1.4.2., il est possible qu'en dessous d'une certaine concentration (de l'ordre de 150mg.L^{-1}), l'acide acétique ne soit pas dégradé. Or, les modèles cinétiques pris en compte ne décrivent pas ce type de comportement.

Les résultats obtenus sont finalement globalement satisfaisants, avec en moyenne un écart sur les concentrations de 23% (toutes expériences et composés confondus).

Par ailleurs, la modélisation implique le calcul des concentrations à la surface du support. On observe que ces concentrations sont très faibles : de 0,04 à 1,3mg.L⁻¹ pour le phénol et de 9.10⁻⁷ à 4,0mg.L⁻¹ pour l'acide acétique, selon les expériences considérées. Ceci indique qu'à partir d'une certaine épaisseur de biofilm, les concentrations en substrats sont tellement faibles qu'elles induisent une faible dégradation et donc une faible activité microbienne. Il semble donc que l'épaisseur réellement active du biofilm (*i.e.* induisant la dégradation des substrats) soit plus faible que celle calculée via la prise en compte uniquement de la biomasse minéralisée (d'après le taux de MVS).

D'autre part, le transport et la diffusion des réactifs (organiques et oxygène) au sein du biofilm peut engendrer une faible concentration en oxygène, qui pourrait finalement être le réactif limitant, d'autant plus qu'il est utilisé pour la dégradation des deux substrats simultanément (phénol et acide acétique). C'est pourquoi il a été décidé de vérifier l'hypothèse initiale de l'oxygène en excès.

- **Modélisation n°2 : aucune hypothèse sur le réactif limitant**

L'évolution de la concentration en oxygène au sein du biofilm a été prise en compte. Il a également été considéré qu'en dessous d'une certaine concentration en oxygène dans le biofilm, plus aucune réaction n'était possible. Cette concentration seuil a été fixée à 0,5mg.L⁻¹ car il a été observé qu'une concentration inférieure ne modifie pas significativement les résultats.

De même que précédemment, 60 modèles ont été testés afin d'identifier le paramétrage le mieux adapté : ce dernier est identique au précédent. On observe que dans tous les cas l'oxygène est en réalité limitant : sa concentration devient inférieure à 0,5mg.L⁻¹ dès les premiers micromètres du biofilm. La couche active est alors particulièrement faible, de l'ordre de 10µm dans certains cas. La dégradation des substrats est par conséquent minime et ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux (Tableau III-13).

Tableau III-13 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Sans hypothèse sur le réactif limitant

| Expérience | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|-------------|--------------|----------------|-------------|----------------|--|
| | Phénol | Phénol | Acide acétique | Phénol | Acide acétique | |
| Composé / Concentration (mg.L ⁻¹) | | | | | | |
| Initiale | 800 | 133 | 1252 | 101 | 163 | |
| Finale expérimentale | 512 | 53 | 608 | 51 | 153 | |
| Finale modélisée | 783 | 117 | 1215 | 84 | 131 | |
| Ecart relatif | -53% | -121% | -100% | -65% | 14% | |

A partir de ces résultats, trois hypothèses ont été formulées :

- **Les cinétiques aérobies utilisées seraient des cinétiques « apparentes ».** En effet, les études dont sont tirées ces cinétiques considèrent d'emblée l'oxygène comme substrat en excès. Or, ce n'est peut-être pas justifié dans les conditions utilisées. Dans ce cas, les constantes calculées prendraient implicitement en compte l'oxygène. Ce qui expliquerait la relativement bonne adéquation du premier modèle.
- La concentration en oxygène à l'interface couche limite/biofilm est trop faible du fait du gradient de concentration dans la couche limite, ce qui explique la très faible épaisseur de biofilm aérobie. **La corrélation utilisée pour le calcul des coefficients de transfert n'est peut-**

être pas adaptée à l'oxygène du fait de son caractère de gaz dissous dans l'eau, contrairement aux deux autres composés. La modélisation n°3 étudie cette hypothèse.

- Le biofilm étant très épais, il paraît logique que l'oxygène ne puisse pas diffuser tout le long de son épaisseur. Par conséquent, il est possible que des bactéries facultatives anaérobies se soient développées dans la zone anoxique, entre le support et la couche de biofilm aérobie. Ainsi, un biofilm intégrant une **couche aérobie en surface et anaérobie en profondeur** serait peut-être mieux approprié à la description du système. La modélisation n°4 étudie cette hypothèse.

- **Modélisation n°3 : influence du coefficient de transfert de l'oxygène**

Afin d'évaluer l'influence du coefficient de transfert de l'oxygène dans la couche limite, une nouvelle modélisation a été réalisée en ne considérant aucune couche limite pour l'oxygène : la concentration en oxygène à la surface du biofilm est la même que dans la phase liquide. La présence d'une couche limite reste prise en compte pour les deux autres substrats.

Une fois de plus, le même paramétrage optimal a été sélectionné. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-14. On observe une adéquation bien meilleure de ces résultats modélisés comparés à la modélisation précédente. De plus, l'épaisseur moyenne de biofilm actif est de 100µm. Ceci est cohérent avec l'étude d'Eldyasti *et al.* qui a démontré que les biofilms aérobies étaient d'une épaisseur de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres (60 à 190µm), tandis que les biofilms anoxiques variaient entre 500 et 700µm [138].

Tableau III-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Pas de couche limite vis-à-vis de l'oxygène

| Expérience | 1 | | 2 | | 3 | |
|--|-------------|-------------|----------------|-----------|----------------|--|
| | Phénol | Phénol | Acide acétique | Phénol | Acide acétique | |
| Composé / Concentration (mg.L ⁻¹) | | | | | | |
| Initiale | 800 | 133 | 1252 | 101 | 163 | |
| Finale expérimentale | 512 | 53 | 608 | 51 | 153 | |
| Finale modélisée | 684 | 67 | 731 | 48 | 65 | |
| Ecart relatif | -34% | -26% | -20% | 5% | 58% | |

Cependant, les résultats modélisés ne représentent pas aussi bien les expériences que la première modélisation, avec des écarts sur les concentrations finales relativement élevée et une moyenne des écarts de 29% contre 23%. Ceci montre tout de même que l'oxygène est effectivement limitant, quel que soit le coefficient de transfert considéré.

- **Modélisation n°4 : biofilm aérobie/anaérobie**

Afin d'évaluer l'influence d'une éventuelle couche active de bactéries anaérobies facultatives en profondeur du biofilm, une 4^{ème} modélisation a été mise en œuvre considérant un biofilm divisé en deux zones : une épaisseur aérobie proche de la surface du biofilm et une épaisseur anaérobie dans le reste du biofilm. L'épaisseur aérobie est calculée telle que, lorsque la concentration en oxygène dans le biofilm devient inférieure à 0,5mg.L⁻¹, on considère que les réactions anaérobies sont majoritaires.

De même que pour les 3 autres modèles précédemment présentés, le paramétrage le mieux adapté a été recherché via le test, non seulement, des mêmes paramètres que précédemment (coefficient de transfert de masse et cinétiques aérobies), mais aussi de 4 cinétiques anaérobies du phénol et 2 cinétiques anaérobies de l'acide acétique (annexe 23), soit 480 modèles testés.

La corrélation de calcul du transfert de masse et les cinétiques aérobies les mieux adaptées sont finalement les mêmes que pour les modélisations précédentes. Les cinétiques anaérobies permettant au mieux de représenter les résultats expérimentaux sont celles de Lin *et al.* [139]. Les autres cinétiques permettent d'obtenir des résultats similaires concernant la biodégradation du phénol (à 5 points de pourcentage maximum) mais décrivent moins bien la consommation de l'acide acétique. Il est particulièrement intéressant que les cinétiques de Lin *et al.* engendrent de meilleurs résultats puisqu'il s'agit de celles calculées pour une biomasse anaérobie en lit fixe acclimatée au phénol et qu'elle prend en compte la présence simultanée des deux substrats.

Les résultats modélisés représentent bien les résultats expérimentaux (Tableau III-15). L'épaisseur de la couche aérobie est comprise entre 10 et 90 μ m. Cette épaisseur étant relativement faible par rapport aux valeurs mentionnées par Eldyasti *et al.* [138], une modélisation a été réalisée en considérant un système aérobie/anaérobie et l'absence de couche limite vis-à-vis de l'oxygène. Les résultats obtenus sont similaires à ceux modélisés en présence d'une couche limite, mais sont légèrement moins en adéquation avec les résultats expérimentaux (avec une moyenne des écarts de concentration de 23%). La différence principale réside en l'épaisseur de couche aérobie qui vaut alors en moyenne 150 μ m.

Tableau III-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Modèle Aérobie/Anaérobie avec couche limite O₂

| Expérience | 1 | | 2 | | 3 | |
|--|-------------|-------------|-------------------|------------|-------------------|--|
| Composé / Concentration (mg.L ⁻¹) | Phénol | Phénol | Acide acétique | Phénol | Acide acétique | |
| Initiale | 800 | 133 | 1252 | 101 | 163 | |
| Finale expérimentale | 512 | 53 | 608 | 51 | 153 | |
| Finale modélisée | 600 | 60 | 545 | 46 | 64 | |
| Ecart relatif | -17% | -15% | 9% | 10% | 58% | |

Finalement, parmi tous les modèles testés, le modèle permettant au mieux de représenter les résultats expérimentaux est celui prenant en compte la présence d'une couche anaérobie et d'une couche limite vis-à-vis de l'oxygène, avec une moyenne des écarts de concentration de 22%.

Toutefois, il est important de noter que l'influence du pH n'a pas été prise en compte lors de cette modélisation. Or, la dégradation anaérobie, selon les espèces considérées, peut être inhibée à pH trop acide (inférieur à 4,5) [37]. L'acide acétique ayant un pH acide (pKa de 4,7), le milieu n'est pas optimal pour une dégradation anaérobie. Néanmoins, le consortium progressivement développé peut tout de même s'être adapté à ce type de milieu.

Par ailleurs, l'influence du modèle hydrodynamique a été étudiée en utilisant les paramètres hydrodynamiques obtenus lors de la modélisation de la DTS sans prise en compte de la biodiffusion (III.1.3.5.3.). Il en résulte un écart sur les concentrations relativement faible comparé au modèle hydrodynamique prenant en compte la biodiffusion, allant de 5 à 7%. La modélisation des performances du PBBR Ph est donc peu affectée par le choix du modèle hydrodynamique (avec ou sans biodiffusion).

- **Conclusions sur la modélisation du PBBR Ph**

En conclusion, la modélisation du PBBR Ph a progressivement évolué : d'un simple biofilm aérobie avec oxygène en excès à un modèle aérobie/anaérobie plus complexe. Or, ces deux modèles permettent finalement tous les deux de bien représenter les résultats expérimentaux. Une critique majeure du premier modèle est que l'hypothèse initiale est fautive : l'oxygène est en réalité le réactif limitant. Cependant, il est possible que les cinétiques aérobies utilisées intègrent implicitement la présence de l'oxygène. Par ailleurs, le modèle aérobie/anaérobie traduit un concept intéressant : au cours de la formation du biofilm, à mesure que l'épaisseur croît, les bactéries aérobies facultatives proches du support ont de moins en moins accès à l'oxygène, par conséquent elles mettent en place des mécanismes d'adaptation et évoluent d'un métabolisme aérobie vers un métabolisme anaérobie. La principale critique de ce modèle est que le pH de la solution d'alimentation (entre 4,0 et 5,9 selon les expériences) est relativement acide par rapport à une digestion anaérobie classique. Il est possible que, de même que précédemment, un consortium bactérien résistant à pH acide se soit développé afin de s'adapter à ce type de milieu. Finalement, le modèle aérobie/anaérobie a été sélectionné car il représente légèrement mieux les résultats expérimentaux et car, conceptuellement, il représente *a priori* mieux le biofilm réel.

La modélisation du PBBR Ph a donc permis de sélectionner un jeu de paramètres tirés de la littérature : les cinétiques aérobies et anaérobies de chaque substrat, ainsi que les paramètres de transport (coefficients de transfert et de diffusion dans le biofilm). Ces paramètres sont ensuite utilisés pour représenter un PBBR acclimaté au phénol à l'échelle industrielle.

III.2.3.3. Modélisation et simulation d'un PBBR industriel

Tout comme pour l'OVH, l'objectif est de simuler un PBBR similaire à un réacteur industriel. La modélisation du réacteur expérimental a permis de déterminer les cinétiques biologiques et les phénomènes de transfert et de transport. Cependant, à l'échelle industrielle, l'hydrodynamique des réacteurs évolue fortement par rapport à l'échelle laboratoire. Il a donc été choisi de modifier cette dernière, tout en conservant certaines variables du réacteur expérimental.

- **Similitudes entre PBBR industriel et PBBR expérimental**

Il a été choisi de modéliser et simuler un PBBR industriel classique constitué d'une colonne à garnissage dans laquelle l'effluent à traiter circule en courant descendant, avec aération en pied de colonne via des buses. On considère qu'un biofilm similaire à celui obtenu expérimentalement s'est développé sur le garnissage et que le réacteur a atteint un régime permanent. Les variables du PBBR expérimental utilisées pour la modélisation et la simulation du PBBR industriel sont présentées dans le Tableau III-16.

Il est à noter que la corrélation permettant de calculer le coefficient de transfert de masse est valable pour une certaine gamme du nombre de Reynolds (10^{-3} à 5,8). Au vu des variables fixées (temps de séjour et diamètre du garnissage), cela implique une hauteur de colonne maximale de 3,1m (et 62cm de diamètre d'après le rapport H/D).

Tableau III-16 : Paramètres fixés du PBBR industriel

| Variable | | Unité | Valeur/Référence |
|------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| Colonne | Hauteur/Diamètre | - | 5 |
| Garnissage | Grandeur caractéristique | mm | 9 |
| | Surface spécifique | $m^2.m^{-3}$ | 800 |
| Biofilm | Epaisseur | μm | 600 |
| | Densité bactérienne | $kg_{DCO}.m^{-3}$ | 21,7 |
| Conditions opératoires | Temps de rétention (V_{lit}/Q) | min | 80 |
| Cinétiques aérobies | Phénol | - | Saravanan <i>et al.</i> [125] |
| | Acide acétique | - | Peil <i>et al.</i> [137] |
| Cinétiques anaérobies | Phénol | - | Lin <i>et al.</i> [139] |
| | Acide acétique | - | Lin <i>et al.</i> [139] |
| Transfert de masse | Tous composés | - | Ohashi <i>et al.</i> [135] |

- **Variables du système**

Les simulations mettent en jeu trois principales variables :

- Le débit d'alimentation, qui implique alors un certain volume de réacteur (à temps de rétention fixée) ; d'après la hauteur maximale de la colonne, un débit maximal de $17m^3.j^{-1}$ est imposé afin de respecter la gamme de Reynolds de la corrélation d'Ohashi *et al.* [135] ;
- La concentration en phénol ;
- La concentration en acide acétique.

D'après les expériences modélisées, les concentrations maximales appliquées au PBBR sont de 800 et $1250mg.L^{-1}$ en phénol et acide acétique respectivement, ainsi qu'une DCO de $1,9g_{DCO}.L^{-1}$, soient des charges volumiques de 14, 23 et $34kg.m^{-3}.j^{-1}$ respectivement. Il est à noter que la charge volumique expérimentale est bien supérieure à la charge généralement appliquée pour des biofiltres à l'échelle industrielle [33,127]. En effet, à charge trop élevée, la forte croissance bactérienne implique un plus grand risque de colmatage et des lavages plus fréquents. Ainsi, lors d'une étude comparant différents biofiltres industriels à courant descendant, une charge maximale de $11kg_{DCO}.m^{-3}.j^{-1}$ a été observée [127]. Ces éléments seront pris en compte lors de l'analyse des simulations du procédé couplé.

- **Hydrodynamique**

Par ailleurs, les paramètres hydrodynamiques du PBBR expérimental ne correspondent pas à ceux d'un PBBR industriel. L'étude de Séguret *et al.* montre que l'hydrodynamique des biofiltres et des lits bactériens est bien représentée par un réacteur à dispersion axiale avec échanges lents, tout comme les colonnes à garnissage en général [112]. Par ailleurs, Van Swaaij *et al.* ont montré que le modèle hydrodynamique de réacteur à dispersion axiale avec échanges lents était équivalent à une cascade de « cellules » comprenant deux RPA de volumes différents en parallèle dont l'un reçoit une faible fraction α du débit et est assimilé à une zone stagnante (Figure III-22) [132]. Ils ont ainsi montré certaines correspondances entre les deux modèles (eq. III-7 et III-8).

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\beta_d}{\beta_c} \quad \text{Eq. III-7}$$

$$N = \frac{Pe}{2} + 1 \quad \text{Eq. III-8}$$

Avec $\beta_d = V_{mobile}/(\theta V_{lit})$ la rétention liquide dynamique, $\beta_c = V_{stagnant}/(\theta V_{lit})$ la rétention liquide statique, $Pe = u_d H / D_{ax}$ le nombre de Peclet associé à la phase mobile, θ la porosité du garnissage, D_{ax} le coefficient de dispersion axiale dans la phase mobile et $u_d = Q / (S\theta\beta_d)$ la vitesse moyenne du liquide dans la phase mobile.

Il est intéressant d'observer que le volume V_1 correspond effectivement au volume d'une zone stagnante (eau interstitielle difficilement drainée) tandis que le volume V_2 correspond à une phase liquide en écoulement (phase mobile), rapidement drainée après arrêt de l'alimentation.

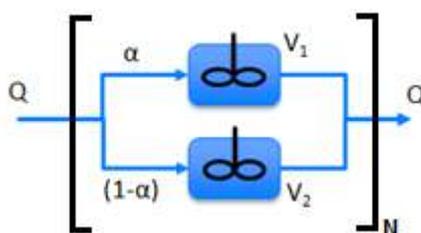


Figure III-22 : Modèle hydrodynamique du PBBR industriel

Le réacteur expérimental ayant effectivement été représenté par ce type de modèle, il a été choisi de l'utiliser pour la modélisation et la simulation à l'échelle industrielle. Ce modèle met en jeu 4 paramètres : α , V_1 , V_2 et N déterminés via des corrélations.

- Détermination de V_1 et V_2

Séguret *et al.* ont montré l'existence d'une corrélation entre la rétention liquide dynamique (β_d) et la charge hydraulique périphérique $q_a = u_0 / S_{spe}$ (en $m^2 \cdot h^{-1}$). Par ailleurs, l'examen de leurs données a permis d'observer une seconde corrélation entre β_d / β_c et q_a . La Figure III-23 présente ces corrélations et montre leur bonne adéquation pour représenter 70 à 80% des points expérimentaux avec une marge d'erreur de 20% [112].

Grâce à la correspondance entre modèles hydrodynamiques, on peut ainsi calculer V_1 et V_2 . Par ailleurs, ces corrélations ont été obtenues pour une gamme de charge hydraulique de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2} m^2 \cdot h^{-1}$. Il est donc important de veiller à ce que cette charge soit bien dans la gamme de validité lors des simulations.

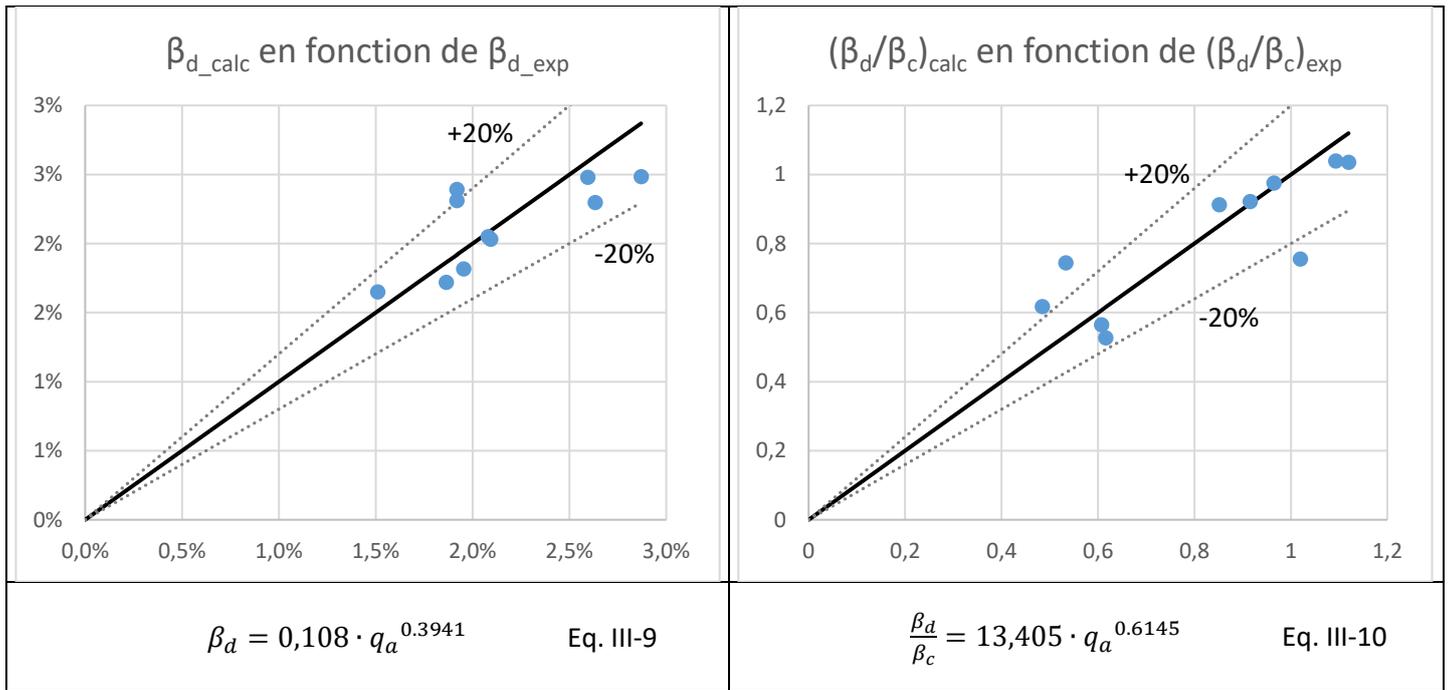


Figure III-23 : Corrélations utilisées pour le calcul de V_1 et V_2 – Adéquation entre valeurs calculées et expérimentales de Séguret et al. [112]

- Détermination de α

Le coefficient α a été déterminé grâce à l'étude de Swaaij *et al.* sur des colonnes à garnissage à flux descendant [132]. Pour différents débits et tailles du garnissage, les auteurs ont déterminé des coefficients α allant de 0,03 à 0,07. Ce coefficient ne semble pas directement corrélé au flux massique de l'influent F_i . Cependant, une corrélation a été obtenue entre le ratio des temps de séjour dans chaque zone τ_1/τ_2 et le flux de l'influent (Figure III-24) :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = -4,539 \cdot \ln(F_i) + 15,802 \quad \text{Eq. III-11}$$

Ce ratio décroît à mesure que le flux augmente, traduisant un temps de séjour moindre dans la zone stagnante comparée à la zone mobile. D'autre part, le ratio calculé à partir de la modélisation de l'hydrodynamique du PBBR AA avant ensemencement se place effectivement sur la courbe corrélée. A partir de ce ratio et de la connaissance de V_2/V_1 , il est possible de calculer α :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{V_1}{\alpha} \cdot \frac{(1-\alpha)}{V_2} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{1}{\frac{\tau_1 V_2}{\tau_2 V_1} + 1} \quad \text{Eq. III-12}$$

Cependant, d'après les modélisations de DTS effectuées sur les PBBR ensemencés, il est notable que la présence de biofilm modifie également le ratio τ_1/τ_2 : la présence de biomasse diminue d'un facteur 3 le ratio τ_1/τ_2 . Ce facteur a donc été pris en compte lors des calculs du paramètre α . Ce type d'ajustement a également été utilisé par Quail *et al.* lors de la détermination de la rétention liquide totale d'un biofiltre : une rétention 3,2 fois plus élevée a été observée par rapport à la colonne sans garnissage, ce facteur a alors été pris en compte dans la corrélation utilisée [140].

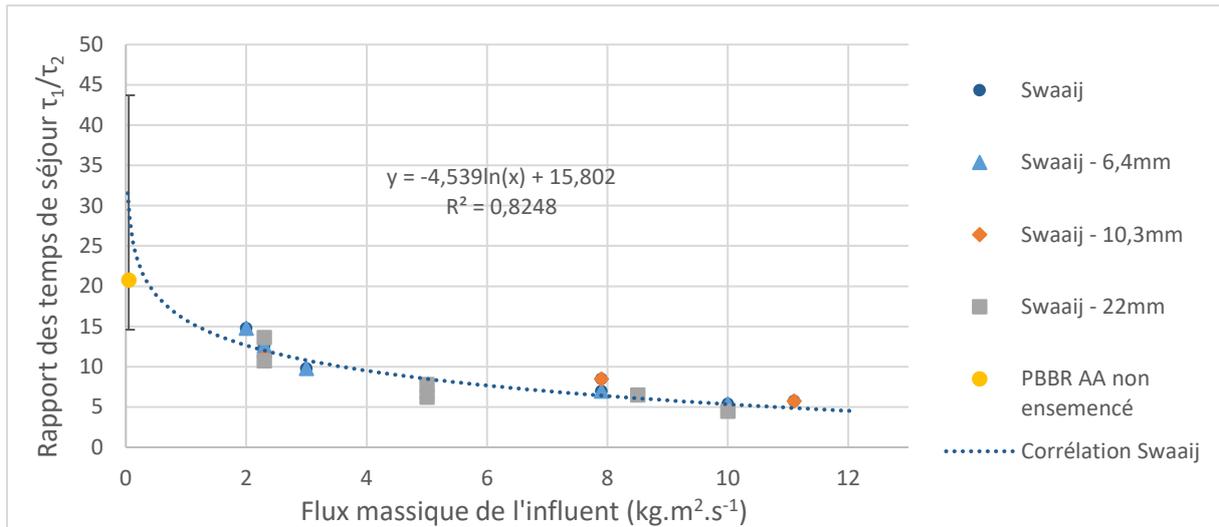


Figure III-24 : Corrélation entre τ_1/τ_2 et le flux massique déterminée à partir des points expérimentaux de Swaaij et al. [132]

Une corrélation prenant en compte la présence de biomasse a donc été employée pour les simulations. Les points correspondant aux biofiltres ensemencés (PBBR AA et PBBR Ph) sont bien représentés par cette corrélation (Figure III-25).

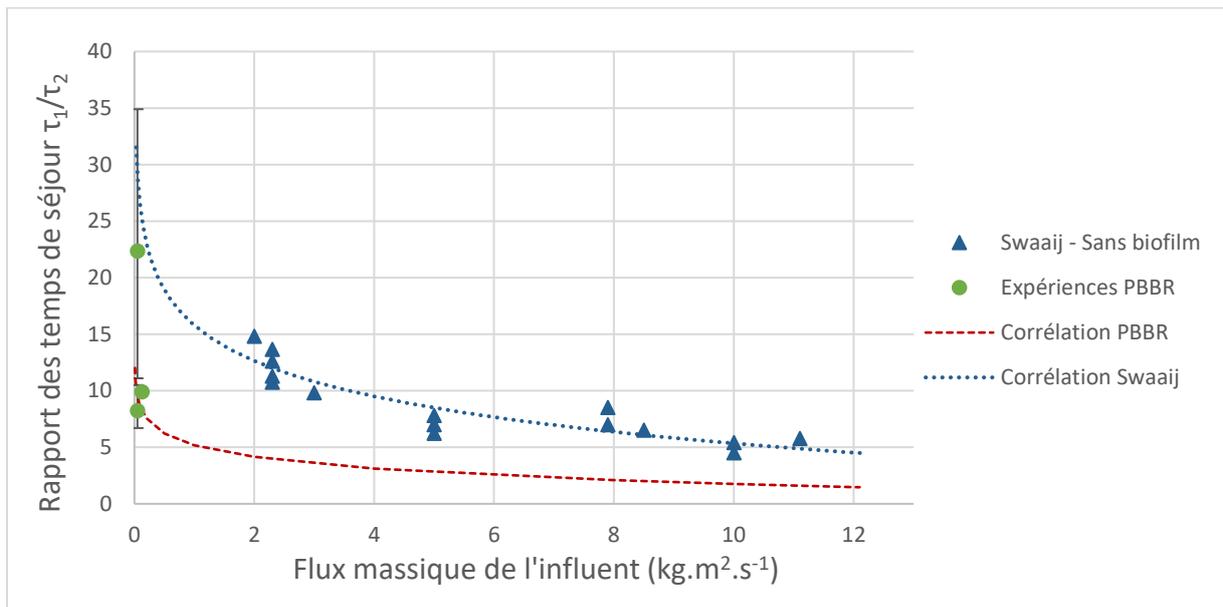


Figure III-25 : Corrélation entre τ_1/τ_2 et le flux massique ajustée pour les PBBR

- Détermination de N

Le nombre de cellules N étant effectivement corrélé au nombre de Peclet (équation III-8), une corrélation entre Pe et Re a été utilisée, tirée de Chung *et al.* [141] :

$$Pe_{part} = \frac{1}{\theta} (0,20 + 0,011Re_d^{0,48}) \quad \text{Eq. III-13}$$

Avec $Pe_{part} = u_d d_{garn} / D_{ax}$ le Peclet particulaire associé à la phase mobile, $Re_d = u_d d_{garn} / \nu$ le nombre de Reynolds associé à la phase mobile et D_{ax} le coefficient de dispersion axiale dans la phase mobile.

Cette corrélation permet d'obtenir des nombres de Peclet du même ordre de grandeur que ceux calculés par Swaaij *et al.*, avec 90% des 15 valeurs calculées comprises dans une marge de $\pm 30\%$ par rapport à la valeur expérimentale [132]. Finalement, le nombre de Peclet global (sur toute la longueur de la colonne) est calculé par l'équation III-14, puis le paramètre N est calculé par l'équation III-8.

$$Pe = Pe_{part} \cdot \frac{H}{d_{garn}} \quad \text{Eq. III-14}$$

- **Simulation du PBBR industriel**

Ces éléments ont été pris en compte dans le programme Fortran réalisé pour la modélisation du PBBR industriel. Puis ce programme a été implémenté dans ProsimPlus® (cf. II.2.3.3.). Afin de rendre la simulation aisément modifiable pour d'autres utilisations, les variables mentionnées plus haut (H/D, caractéristiques du biofilm, temps de rétention, etc.) sont indiquées directement dans le logiciel ProsimPlus. Elles sont ensuite automatiquement transmises vers le programme Fortran pour son exécution.

A titre d'exemple, une simulation du PBBR industriel a été réalisée dans les conditions maximales applicables : un débit d'alimentation de $17\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, une DCO de $610\text{mg}_{\text{DCO}} \cdot \text{L}^{-1}$ constituée à 20% de phénol et 80% d'acide acétique (soit 51 et $459\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement). Les différents paramètres calculés via la simulation sont présentés dans le Tableau III-17. On observe que les paramètres tels que le nombre de Reynolds, la charge périphérique hydraulique et le flux massique de l'influent sont bien dans les gammes utilisées pour les différentes corrélatons.

En termes de performances épuratoires, 46,4% et 99,6% du phénol et de l'acide acétique sont éliminés respectivement, soit $0,43$ et $8,2\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. D'un point de vue global, 89% de la DCO est éliminée, soit $9,8\text{kg}_{\text{DCO}} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$.

Tableau III-17 : Caractéristiques du PBBR industriel calculées via ProsimPlus®

| Caractéristique | | Unité | Valeur |
|---|---------------------------------|--|---------------------|
| Colonne | Volume colonne | L | 944 |
| | Hauteur colonne | m | 3,1 |
| Conditions opératoires – Gammes de validité | Reynolds | - | 5,8 |
| | Charge hydraulique périphérique | $\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ | $2,9 \cdot 10^{-3}$ |
| | Flux massique | $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ | 0,65 |
| Hydrodynamique | $V_1 (\beta_c)$ | L | 25,6 (2,9%) |
| | $V_2 (\beta_d)$ | L | 9,5 (1,1%) |
| | α | - | 0,31 |
| | N (Pe) | - | 81 (160,9) |
| Biomasse | Volume biofilm | L | 453 (52%) |

Il est également intéressant de tracer l'évolution de la concentration en phénol et acide acétique le long du réacteur (valeurs calculées entre chaque cellule, Figure III-26). On observe effectivement que l'acide acétique est dégradé bien plus vite que le phénol.

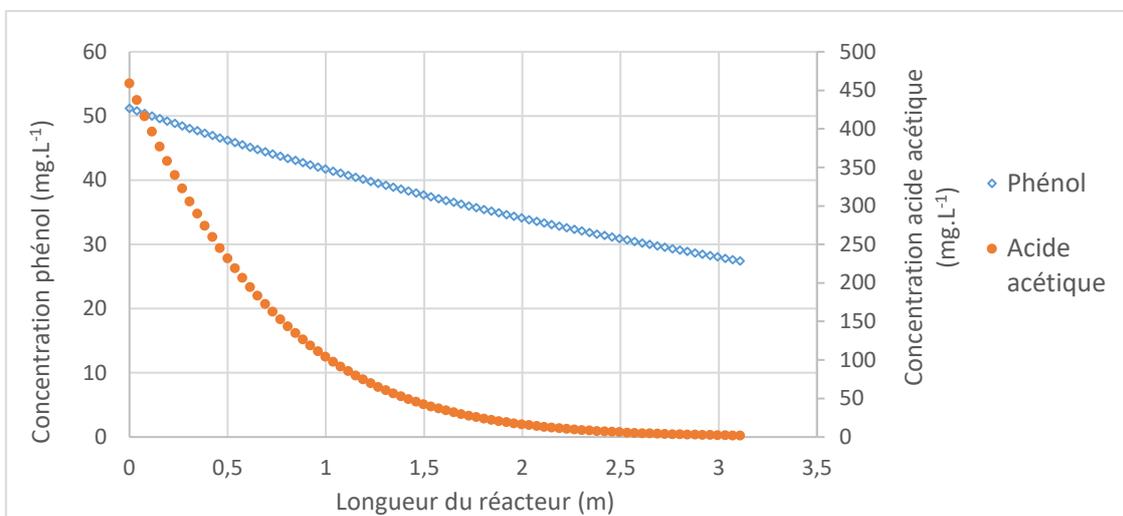


Figure III-26 : Evolution des concentrations en phénol et acide acétique le long du réacteur

III.2.4. Démonstration de l'intérêt du procédé couplé

III.2.4.1. Démarche pour l'évaluation du procédé couplé

L'objectif de la simulation du procédé couplé est d'évaluer cette technologie en termes de performances épuratoires, de besoin énergétique et de coût d'investissement et d'estimer le gain apporté par le couplage par rapport à un procédé d'OVH. L'évaluation des différents critères est décrite ci-dessous.

- **Performances épuratoires**

L'évaluation des performances épuratoires consiste à évaluer la capacité du procédé à atteindre les normes de rejet en réseau d'assainissement ou en milieu naturel :

- DCO maximale : 2000mg.L⁻¹ en STEP et 300 mg.L⁻¹ dans le milieu naturel ;
- Débit journalier maximal en phénol : 3000mg.j⁻¹ et 0,3mg.L⁻¹ au-delà.

Pour cela, un recyclage est introduit de l'effluent traité vers l'alimentation du procédé. Ce recyclage implique une augmentation du débit et donc des volumes de réacteurs (à temps de séjour fixé) ainsi que des coûts de fonctionnement.

- **Besoins énergétiques**

Les besoins énergétiques ont été calculés via un bilan de chaleur global présenté en III.2.2., il prend en compte les besoins des différentes opérations unitaires (compresseur, pompes, échangeurs) ainsi que les gains potentiels (réactions exothermiques, turbine, échangeurs).

Concernant l'OVH, ces différentes opérations unitaires ont déjà été décrites. Concernant le PBBR, les consommations énergétiques viennent des surpresseurs permettant l'alimentation en air (air process et air de lavage), ainsi que de la pompe permettant le rétrolavage à l'eau. Une étude sur des biofiltres à courant descendant implémentés à l'échelle industrielle montre que les consommations énergétiques liées à l'aération en continu représentent 87% de la consommation totale [127]. Cette étude indique également que la valeur moyenne d'oxygène insufflé est de 8,5kg_{O2} par kg de DCO à traiter. Enfin, les auteurs estiment une consommation électrique moyenne de 1,1kWh par kg de DCO éliminée. Le calcul des besoins énergétiques du PBBR est donc basé sur cette valeur.

- **Coût d'investissement**

Le coût d'investissement du procédé d'OVH est l'un des éléments clé lors de sa mise en œuvre à l'échelle industrielle [24]. Le couplage de l'OVH à un procédé biologique peut permettre de réduire le débit de recirculation nécessaire pour atteindre les normes de rejet, et donc le volume de réacteur ainsi que le coût d'investissement. L'objectif est donc d'évaluer cette réduction des coûts. Une méthode d'estimation grossière (±30%) consiste à calculer le coût d'investissement global de l'OVH (équipement et installation inclus) à partir du coût d'investissement d'une installation existante via la corrélation suivante [142] :

$$I_{OVH} = I'_{OVH} \cdot \left(\frac{Q}{Q'}\right)^{0,6} \cdot \left(\frac{Intratec_{2016}}{Intratec_{passé}}\right) \quad \text{Eq. III-15}$$

I_{OVH} et Q sont le coût d'investissement et le débit de l'installation étudiée, I'_{OVH} et Q' sont le coût d'investissement et le débit d'une installation déjà mise en place. L'indice Intratec permet de mettre à jour le coût de l'installation à l'année actuelle.

Concernant l'installation déjà mise en place, un rapport de l'armée américaine a estimé en 2001 un coût global d'investissement de 9,75M\$ pour une installation traitant 2,3m³.h⁻¹ d'effluent à 300°C et 22MPa avec un temps de séjour de 6h, soit une installation de 14m³ [143].

III.2.4.2. Caractéristiques de l'effluent simulé

Un effluent de moulin à huile a été simulé. Pour cela, trois informations étaient nécessaires : son débit et ses concentrations initiales en phénol et en acide acétique.

Le débit a été déterminé en considérant un effluent issu d'un procédé d'extraction à 2 phases et demi. D'après l'AFIDOL (Association Française Interprofessionnelle de l'Olive), ce type de procédé produit 0,726L d'effluent par kg d'olive [78]. Sachant qu'une tonne d'olive permet de produire 200L d'huile d'olive et que 40 tonnes d'huile sont produits chaque année en région PACA, on calcule que 145m³ d'effluents de moulins à huile sont générés chaque année en PACA. Par ailleurs, l'extraction de l'huile d'olive se fait en général de décembre à février. Au cours de ces 3 mois d'exploitation, on considère que l'on traite un tiers des effluents de moulins à huile générés dans la région PACA, soit 540L.j⁻¹ d'effluents à traiter.

D'autre part, la DCO et la DBO₅ de ce type d'effluent sont de 115g.L⁻¹ et 46,3g.L⁻¹ respectivement [78]. Pour la simulation, la DCO a été divisée en une fraction phénolique et une fraction d'acide acétique. Néanmoins, la composition des effluents de moulins à huile est bien plus complexe :

elle comprend des composés phénoliques (acide benzoïque, acide vanillique, tyrosol, ...), des protéines, des glucides, des acides gras, des caroténoïdes, des tocophérols, etc. [72–74]. De ce fait, il convient de distinguer les molécules ayant de fortes probabilités de réagir par OVH (molécules aromatiques et/ou fortement insaturées) que l'on peut assimiler au phénol, et les molécules peu susceptibles de réagir en OVH (molécules de faible poids moléculaire et/ou faiblement insaturées) car réfractaires à l'oxydation.

Concernant les composés phénoliques, une corrélation permet de déterminer leur concentration à partir de la connaissance de la DCO. Dans le cas présent, on calcule $12,0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de phénol, soit $28,7\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$. Les caroténoïdes et les tocophérols sont fortement insaturés, ils sont donc également assimilés au phénol et représentent environ $3\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$. Le reste de la DCO (protéines, glucides, acides gras, etc.) a été assimilée à l'acide acétique car ils ne présentent pas ou peu de structure aromatique et/ou sont faiblement insaturés (tel que l'acide oléique par exemple). Le Tableau III-18 résume finalement la composition de l'effluent simulé.

Tableau III-18 : Composition de l'effluent de moulin à huile simulé

| DCO/Composé | DCO | Phénol | Acide acétique |
|---------------|--|---|---|
| Concentration | $115\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$ | $31,7\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$ $13,3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $83,3\text{g}_{\text{DCO}}\cdot\text{L}^{-1}$ $78,2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |

III.2.4.3. Simulation de l'OVH non-couplée

L'OVH non couplée avec un procédé biologique a été simulée à partir d'un flowsheet similaire à celui présenté plus haut. L'effluent en sortie de réacteur est recyclé à chaud en amont du réacteur. 15 simulations ont été effectuées à des taux de recyclage différents afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur les performances opératoires et énergétiques.

Les simulations de l'OVH non-couplée ont ainsi permis de déterminer les conditions de recyclage permettant une mise aux normes de rejet de l'effluent (Figure III-27). On observe que les normes de rejet concernant le phénol sont accessibles pour un taux de recyclage Q_R/Q_E de 1,7. Cependant les normes de rejet en termes de DCO sont plus difficilement accessibles : seul le rejet en STEP est possible mais implique un taux de recyclage de 32, soit un volume de réacteur de 400L.

En termes de consommations et de récupérations énergétiques, le bilan est toujours positif quel que soit le taux de recyclage : le potentiel de récupération énergétique est supérieur aux besoins (Figure III-28). Le surplus énergétique tend à augmenter puis à stagner à mesure que le taux de recyclage augmente, ce phénomène est essentiellement dû à une augmentation de la récupération énergétique liée à la chaleur de réaction qui croît de 50% entre une simulation sans recyclage et une simulation avec un taux de recyclage de 10, soit 2,2kW. La puissance potentiellement récupérable, de 5,9 à 9,1kW, est relativement importante au vue des consommations des différentes opérations unitaires : elle représente 65 à 85% des besoins, et pourrait donc permettre d'alimenter d'autres opérations, telles que le PBBR dans le cas du couplage. Par ailleurs, rapporté au volume de réacteur, cette puissance diminue de 125,3 à $13,6\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ à mesure que le taux de recyclage augmente.

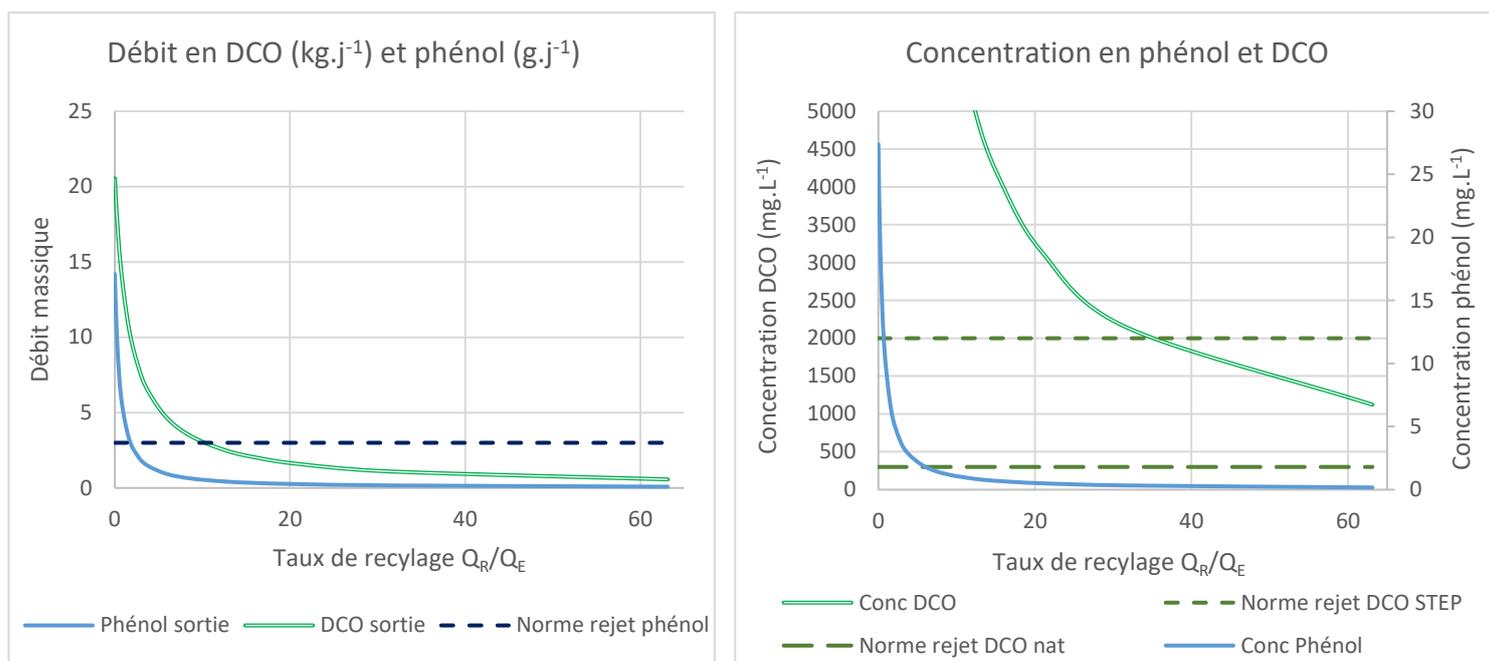


Figure III-27 : Performances épuratoires de l'OVH en fonction du taux de recyclage

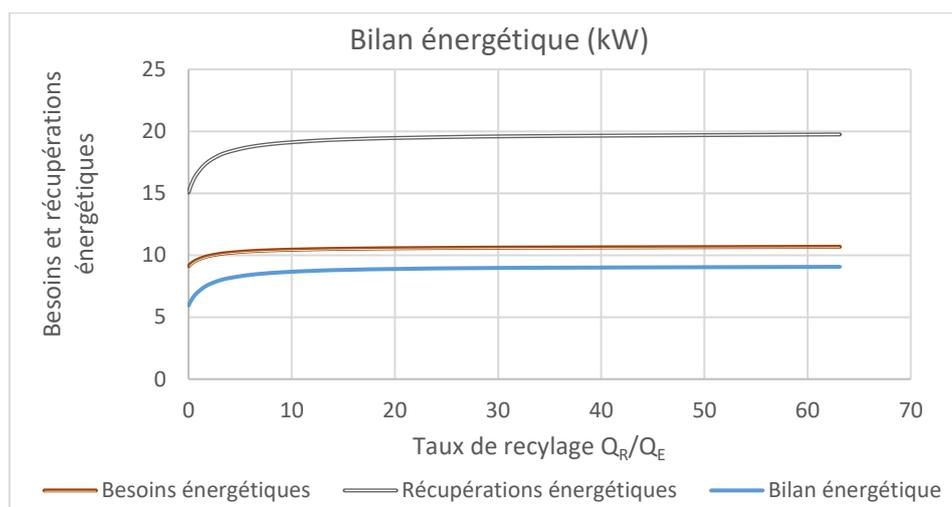


Figure III-28 : Bilan énergétique de l'OVH en fonction du taux de recyclage

Finalement, les performances épuratoires, le bilan énergétique et le coût d'investissement de l'OVH d'une installation permettant un rejet de l'effluent en STEP sont représentés dans le Tableau III-19.

III.2.4.4. Simulation du procédé couplé

Une étude similaire a été réalisée sur le procédé couplé. Dans ce cas, la simulation intègre, en sortie d'OVH, un « module utilisateur » représentant un PBBR industriel. Ce dernier est placé après refroidissement de l'effluent pré-oxydé. Une partie de l'effluent final est recyclée en amont, vers l'alimentation liquide du procédé.

- **Résultats de simulation**

De même que précédemment, l'influence du taux de recyclage sur les performances épuratoires et énergétiques du procédé couplé a été étudiée. Comme le montre la Figure III-29, les normes de rejet du phénol sont atteintes pour un taux de recyclage de 0,7. Les normes de rejet en STEP en termes de DCO sont plus facilement atteignables que pour un procédé d'OVH non-couplé, avec un taux de recyclage de 8,9. De plus, il est intéressant de noter que le procédé couplé permet d'atteindre les normes de rejet en milieu naturel, ce qui n'était pas possible avec une OVH non-couplée. D'autre part, on observe que le phénol est éliminé quasi-totalement par le procédé d'OVH (>99,9%), tandis que la DCO est éliminée via les deux procédés, soit 81% par l'OVH et 19% par le PBBR dans le cas d'un rejet en STEP, et 72% par l'OVH et 28% par le PBBR dans le cas d'un rejet en milieu naturel.

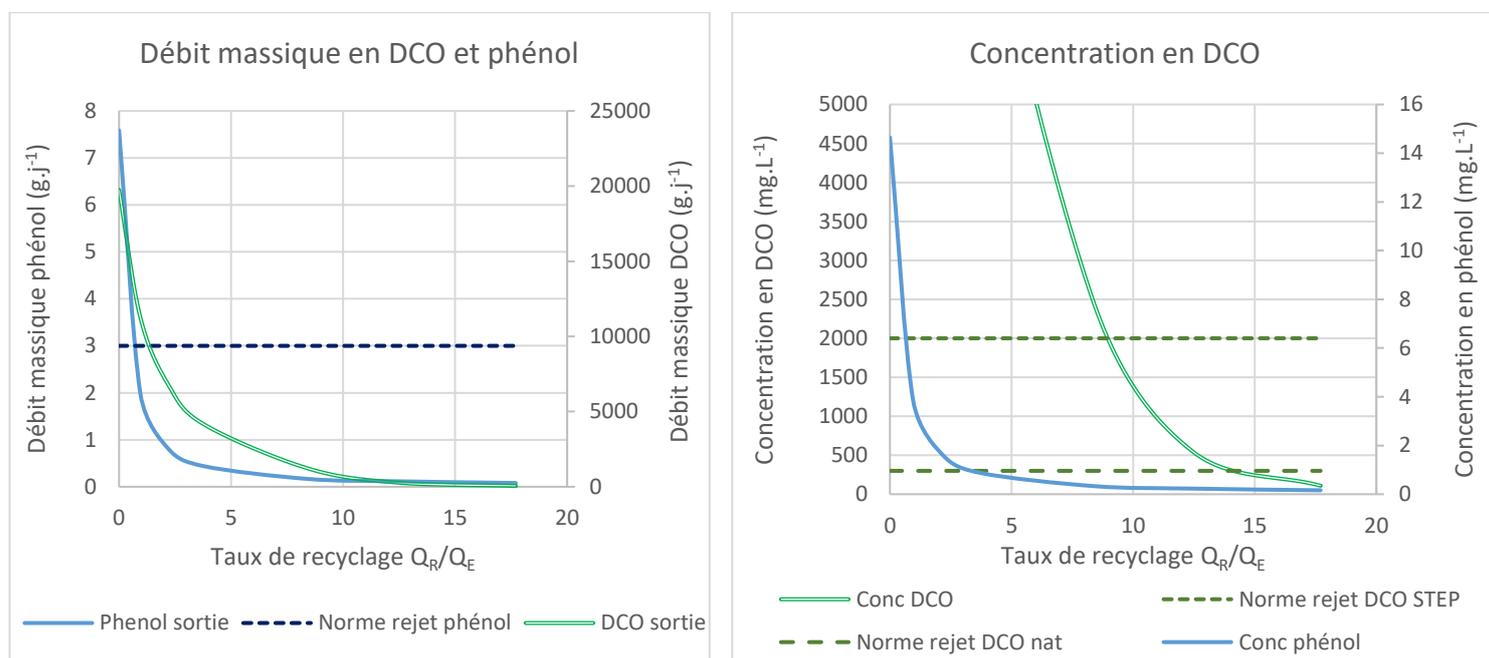


Figure III-29 : Performances épuratoires du procédé couplé en fonction du taux de recyclage

Le bilan énergétique est présenté Figure III-30 : celui-ci est toujours positif mais plus faible que pour l'OVH non-couplée, soit entre 5 et 8kW au lieu de 9kW. La consommation du PBBR ne représente en réalité qu'une très faible fraction des consommations globales, de l'ordre de 1% (entre 0,4 et 0,8kW). L'écart entre les deux bilans (avec et sans couplage) est essentiellement lié à une puissance récupérée via la chaleur de réaction plus faible. Rapporté à la somme des volumes de réacteurs (OVH et PBBR), le bilan énergétique varie de 77,6 à 7,0kW.m⁻³ lorsque l'on augmente le taux de recyclage.

Finalement, une installation couplant OVH et PBBR permettant un rejet de l'effluent en STEP ou en milieu naturel présente les caractéristiques suivantes en termes de performances épuratoires, de bilan énergétique et de coût d'investissement de l'OVH (Tableau III-19).

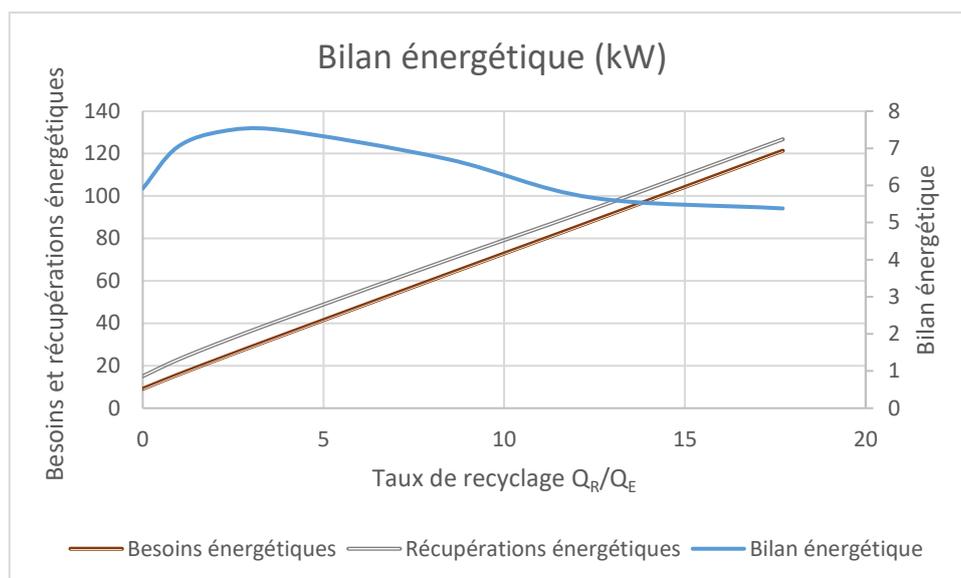


Figure III-30 : Bilan énergétique du procédé couplé en fonction du taux de recyclage

Tableau III-19 : Caractéristiques de l'OVH non-couplée et du procédé couplé permettant un rejet de l'effluent en STEP et/ou en milieu naturel

| Procédé | | | OVH non-couplée | Procédé couplé OVH - PBBR | |
|--|---------------------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------|----------------|
| | | | STEP | STEP | Milieu naturel |
| Lieu de rejet | | | STEP | STEP | Milieu naturel |
| Taux de recyclage Q_R/Q_E | | - | 32 | 8,9 | 14,1 |
| Volume de réacteur – OVH | | L | 400 | 135 | 180 |
| Volume de réacteur – PBBR | | L | - | 285 | 450 |
| Hauteur PBBR | | m | - | 2,1 | 2,4 |
| Diamètre PBBR | | m | - | 0,4 | 0,5 |
| DCO | Concentration effluent | mg.L ⁻¹ | 2000 | 2000 | 300 |
| | Charge volumique éliminée | kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | 148,0 | 140,1 | 97,1 |
| | Rendement | % | 98,3 | 98,3 | 99,7 |
| | Débit effluent | g.j ⁻¹ | 1020 | 1020 | 153 |
| Phénol | Concentration effluent | mg.L ⁻¹ | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| | Charge volumique éliminée | kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | 17 | 16,3 | 11,4 |
| | Rendement | % | 99,9 | 100 | 100 |
| | Débit effluent | g.j ⁻¹ | 0,15 | 0,15 | 0,10 |
| Bilan énergétique | | kW | + 9,0 | + 6,6 | + 5,5 |
| | | kW.m ⁻³ | 22,5 | 15,7 | 8,7 |
| Coût d'investissement de l'OVH (équipement + installation) | | M€ | 5,8 | 2,8 | 3,6 |

Si l'on compare les résultats obtenus pour l'OVH non-couplée et le procédé couplé, on observe un net gain à l'investissement : en supposant que l'on souhaite rejeter l'effluent en STEP, le couplage permettrait d'économiser 3,0M€ ; il permettrait également d'atteindre les normes de rejet en milieu naturel tout en économisant 2,2M€. Le couplage permet donc à la fois un gain à l'investissement et de meilleures performances épuratoires.

D'un point de vue énergétique, dans les deux cas (avec ou sans couplage), le bilan est positif, ce qui implique que l'on peut potentiellement produire de l'énergie nécessaire à d'autres systèmes. Une intégration énergétique visant à optimiser la configuration des courants chauds et froids sur l'ensemble du procédé est nécessaire afin de confirmer cette observation. Par ailleurs, un scénario de revente de l'électricité produite a été effectué afin d'estimer le gain économique lié à cette production électrique. On considère que l'installation fonctionne $24\text{h}\cdot\text{j}^{-1}$, 3 mois par an, pendant 15 ans. On suppose également que l'électricité est rachetée par EdF à $4,34\text{c}\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}$, soit le prix de rachat de l'électricité issue de la combustion de matières non fossiles végétales fixé par l'arrêté du 27 janvier 2011. D'après ces hypothèses, le gain économique s'élève seulement entre 500 et 850€ par an selon le cas considéré (avec ou sans couplage, rejet en STEP ou en milieu naturel), il est donc négligeable par rapport au coût global. Le gain énergétique est donc essentiellement intéressant afin de limiter la consommation (et donc l'empreinte carbone) et le coût énergétique de l'installation.

- **Caractéristiques de l'effluent intermédiaire**

L'effluent intermédiaire alimentant le PBBR présente les caractéristiques présentées dans le Tableau III-20. Il est notable que la concentration en phénol est minime ; la DCO est due à la présence d'acide acétique. Or, le PBBR est supposé acclimaté au phénol : les cinétiques biologiques ont été sélectionnées selon cette hypothèse. L'alimentation en continu d'un PBBR acclimaté au phénol par une solution composée uniquement d'acide acétique modifie *a priori* la communauté bactérienne présente et donc les cinétiques biologiques. Cependant, la simulation précédemment présentée ne prend pas en compte ce phénomène important et doit par conséquent être améliorée. Une solution envisageable serait de modifier la modélisation du PBBR industriel de sorte que les cinétiques biologiques soient sélectionnées en fonction de la composition de l'influent (rapport des teneurs en phénol et en DCO par exemple). Pour cela, d'autres PBBR expérimentaux pourraient être mis en œuvre, alimentés en continu par différents mélanges de phénol et d'acide acétique, puis modélisés afin de sélectionner les cinétiques biologiques adaptées à chaque composition. Ceci permettrait une simulation plus précise du procédé couplé et donc une meilleure évaluation de ses performances épuratoires et énergétiques ainsi que de son coût d'investissement.

Tableau III-20 : Caractéristiques de l'effluent intermédiaire alimentant le PBBR

| Lieu de rejet | | STEP | Milieu naturel |
|-----------------------|--|-------|----------------|
| Concentration phénol | $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 0,65 | 0,44 |
| Concentration DCO | $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 4 490 | 2 579 |
| Charge volumique PBBR | $\text{kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ | 81,4 | 46,7 |

D'autre part, on observe que la charge volumique du PBBR est au minimum 4 fois plus élevée comparée aux charges volumiques réellement employées en industrie sur ce type de réacteur, de l'ordre de 7 à $11\text{kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$. Afin de diminuer la charge volumique, il est possible d'augmenter le taux de recyclage. Cependant, cela engendrerait également une augmentation du débit d'alimentation de l'OVH et donc une augmentation de son coût d'investissement. Une autre solution possible est d'ajouter un second recyclage entre l'amont et l'aval du PBBR afin de diminuer la concentration de l'influent du PBBR et ainsi diminuer la charge volumique.

Par ailleurs, de nombreux paramètres opératoires ont une influence sur ces simulations, tels que la température de l'OVH et les temps de séjour dans chaque réacteur. D'autres expériences

pourraient être réalisées afin de balayer une plus grande gamme de conditions opératoires et ainsi compléter ces premiers résultats de simulation, ce qui pourrait à terme permettre l'optimisation du procédé couplé.

III.3. Conclusions sur le traitement du phénol par couplage OVH-PBBR

Une étude bibliographique a mis en avant l'intérêt potentiel de traiter les effluents de moulins à huile d'olive par couplage OVH – PBBR. Le phénol a été sélectionné car il est représentatif de la fraction réfractaire de ce type d'effluent. Il est intéressant de noter que le traitement du phénol via un PBBR non-couplé n'est pas possible aux concentrations testées, une dilution d'un facteur 10 serait nécessaire. De même, le traitement du phénol par OVH non-couplée mène à une teneur résiduelle en DCO supérieure aux normes de rejet ou bien implique de travailler à des conditions opératoires très sévères (>340°C).

Cette étude a donc démontré, dans un premier temps, la faisabilité du couplage OVH – PBBR pour le traitement du phénol. Une étude préliminaire de l'OVH de ce composé a permis la sélection judicieuse des conditions opératoires afin que l'effluent pré-oxydé soit adapté au traitement biologique. De plus, bien que les paramètres opératoires des PBBR (pH, température) n'aient pas été optimisés, les rendements obtenus sont très satisfaisants, soulignant le fort potentiel épuratoire du couplage.

Dans un second temps, l'intérêt du couplage OVH – PBBR comparé à une OVH non-couplée a été démontré. Les résultats de Lefèvre *et al.* ont permis la modélisation et la simulation de l'OVH [28]. En parallèle, les résultats obtenus à partir du PBBR expérimental ont permis sa modélisation et la validation d'un jeu de données physiques et cinétiques issues de la littérature. Il a également été montré que le biofilm pouvait être représenté par deux couches : l'une aérobie en surface, l'autre anoxique en profondeur. Finalement, la simulation de l'OVH non-couplée et du procédé couplé ont permis de mettre en avant le gain apporté par le couplage en termes de performances épuratoires et coût d'investissement. En effet, d'après les simulations, le couplage permettrait d'atteindre des normes de rejet en milieu naturel inaccessibles par l'OVH non-couplée tout en économisant près de 40% du coût d'investissement, soit 2,2M€. D'un point de vue énergétique, si une intégration énergétique adéquate est réalisée, le procédé couplé pourrait également s'avérer autothermique, réduisant ainsi son impact sur l'environnement et limitant son coût opératoire.

Cette étude a donc permis de démontrer la faisabilité et l'intérêt du couplage pour le traitement des effluents de moulins à huile d'olive mais aussi de développer une démarche pour ce type d'étude. En effet, cette méthode peut être utilisée comme une étude préliminaire afin d'estimer le potentiel du couplage pour le traitement d'un effluent donné en termes de performances épuratoires et énergétiques et de coût d'investissement. Cette démarche a donc été utilisée de façon similaire pour l'étude du traitement des effluents textiles présentée au chapitre suivant.

Chapitre IV :
Traitement de l'Acid
Orange 7 par
couplage OVH –
PBBR

Une fois la méthode d'étude du couplage validée pour le traitement du phénol, une seconde étude sur le couplage OVH – PBBR a été effectuée pour le traitement des composés réfractaires des effluents textiles : les colorants. L'Acid Orange 7 (AO7) a été choisi comme composé modèle.

Comme précédemment, cette étude a été divisée en deux sections : une démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage suivie d'une étude de l'intérêt du couplage par modélisation et simulation du procédé couplé.

IV.1. Démonstration expérimentale de la faisabilité du couplage

Cette première partie a pour objectif de montrer qu'il est possible d'utiliser le procédé couplé « OVH – PBBR » afin de minéraliser le composé cible. Elle comprend quatre étapes :

- **L'étude de l'OVH du composé cible** via l'influence de principaux paramètres opératoires tels que la température et la durée d'oxydation ;
- **Le choix des conditions d'OVH** permettant d'obtenir un effluent intermédiaire adapté au réacteur biologique ;
- **Le développement du PBBR** selon les caractéristiques de l'effluent d'OVH ;
- **La réalisation du couplage** via la récupération de l'effluent d'OVH puis l'alimentation du PBBR par cet effluent.

IV.1.1. Etude de l'OVH du composé cible

IV.1.1.1. Protocole et conditions testées

- **Protocole – Cas particulier de la dégradation thermique**

Le protocole utilisé pour les essais de dégradation de l'AO7 par OVH est indiqué au chapitre II. Contrairement au phénol, il a été montré par de nombreux auteurs que l'AO7 est instable à haute température.

Ainsi, à 150°C Castelo-Branco *et al.* observent une dégradation de 3% du colorant présent après 60min de chauffe en l'absence d'oxygène, et une dégradation de 12% à 180°C [111]. Raffainer *et al.* observent quant à eux une perte de 15% du colorant à 190°C au bout de 90min de chauffe [144]. Cependant, la dégradation thermique du colorant ne s'accompagne pas d'une diminution du COT [62,111]. Ces résultats ont été confirmés lors d'une expérience à 200°C en l'absence d'oxygène : en seulement 10min, près de 11% de l'AO7 a été dégradé tandis que le COT est resté constant (Figure IV-1). Il s'agit donc uniquement d'une conversion en sous-produits sans perte de carbone quantifiable. Deux sous-produits ont été identifiés par Donlagic *et al.* : le naphthol et l'acide benzènesulfonique [62]. D'après Arslan *et al.*, cette dégradation serait due à la rupture électrophile de la liaison –N=N– labile [113].

De ce fait, afin de limiter au maximum la dégradation thermique lors des expériences d'OVH, le réacteur est préalablement chauffé à la température de consigne en présence d'azote et d'eau uniquement. Une solution concentrée d'AO7 est alors injectée puis l'oxygène est finalement rapidement introduit jusqu'à la pression de consigne.

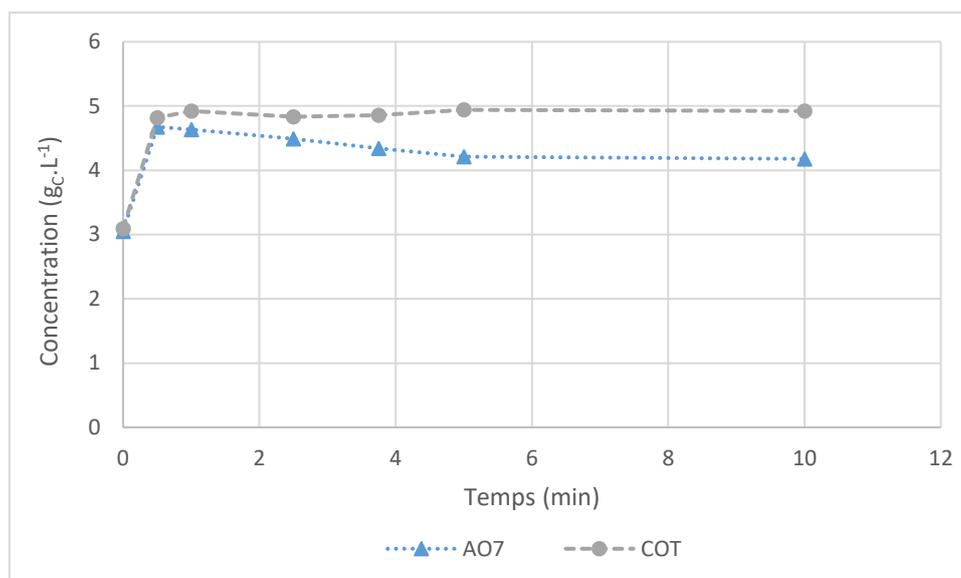


Figure IV-1 : Evolution du COT et de la concentration en AO7 en l'absence d'oxygène à 200°C

- **Conditions testées**

Le choix des conditions opératoires lors de l'étude de l'OVH de l'AO7 s'est basé sur les principaux résultats des études antérieures.

- Concentration initiale en AO7

Les études précédentes sur l'OVH de l'AO7 ont été réalisées à des concentrations de l'ordre de 80 à 1000mg.L⁻¹, soit 120 à 1500mg_{DCO}.L⁻¹. Ces concentrations se justifient par les concentrations en colorants dans les effluents textiles qui sont de l'ordre de 10 à 300mg.L⁻¹ [98]. Cependant, les effluents textiles peuvent être fortement chargés en DCO, atteignant parfois des concentrations de l'ordre de 20g_{DCO}.L⁻¹ selon l'étape de fabrication et la matière première utilisée. Ainsi, Rodriguez *et al.* ont observé une DCO de 18g.L⁻¹ dans un effluent issu du lavage des textiles d'une industrie espagnole [145]. L'OVH étant particulièrement adaptée au traitement d'effluents chargés en DCO (du fait de leur autothermicité dans ces conditions), il a été choisi de travailler à une teneur en DCO assimilable à celle des effluents textiles fortement chargés. Ainsi, la DCO initiale de la solution traitée est de **19,3g_{DCO}.L⁻¹, soit 12,6g.L⁻¹ de colorant AO7.**

- Vitesse d'agitation

Comme présenté lors de l'étude du traitement du phénol, Lefèvre *et al.* ont montré que, dans le réacteur utilisé au laboratoire, les vitesses de réactions étaient indépendantes de la vitesse d'agitation au-delà de 900rpm [28]. Le choix d'une vitesse d'agitation à **1000rpm** permet donc d'assurer un régime chimique, où le transfert de l'oxygène dans la phase aqueuse n'est pas limitant.

- Pression

Comme pour l'OVH du phénol, un facteur d'air de 1,7 a été fixé, soit avec un excès d'oxygène de 70% par rapport à la stœchiométrie. La pression totale a été fixée à 30MPa et implique ainsi une

pression partielle d'oxygène de l'ordre de 5,7MPa. Ceci est plus élevé que dans les autres études de la littérature sur l'OVH de l'AO7 qui utilisent une pression partielle d'oxygène entre 0,5 et 3MPa, ce qui s'explique entre autres par les concentrations initiales en AO7 bien plus faibles. La pression totale de 30MPa est imposée par la température maximale testée : à 300°C, la pression totale vaut effectivement 30MPa dans les conditions opératoires données de DCO, facteur d'air et volume de liquide injecté. Afin de n'étudier l'influence que d'un seul paramètre, une pression totale identique a été fixée aux autres températures.

- Température

Une large gamme de température a été testée lors des études précédentes, allant de 130 à 290°C [111,113,144,146], ce qui est une gamme classique pour les procédés d'OVH non catalysée. Ces études montrent également que pour des températures inférieures à 190°C, la dégradation de l'AO7 est très lente. Par exemple, Castelo-Branco *et al.* observent seulement 42% de dégradation après 60min d'oxydation à 180°C et une minéralisation également très faible (12%) [111]. Entre 190 et 290°C, les résultats montrent au contraire qu'une dégradation totale de l'AO7 est possible relativement rapidement (5 à 60min à 290 et 190°C respectivement [113,144]). La minéralisation devient également meilleure avec des rendements en COT après 100min d'oxydation allant de 25 à 92% à 190 et 290°C respectivement [113]. Il a donc été choisi de tester une gamme de température allant de **200 à 300°C** lors des essais de dégradation de l'AO7 par OVH.

- Durée d'oxydation

Des prélèvements réguliers ont été effectués en cours d'oxydation afin d'évaluer l'influence de la durée d'oxydation.

IV.1.1.2. Evolution de la concentration en AO7

L'OVH de l'AO7 a été réalisée à 200, 250 et 300°C. La Figure IV-2 montre l'évolution du rendement de dégradation de l'AO7 en fonction de la durée d'oxydation pour ces différentes températures. On observe qu'au bout de 45min, quelle que soit la température, la quasi-totalité de l'AO7 a été dégradée, avec des concentrations finales de 0,5 à 9mg.L⁻¹. D'autre part, plus la température est élevée, plus les rendements sont élevés et les réactions rapides.

D'autre part, ces résultats sont très proches de ceux de Donlagic *et al.* effectués à des températures similaires, à 200 et 240°C [62]. Leurs résultats étant obtenus pour des concentrations initiales en AO7 bien plus faibles (100mg.L⁻¹) et une pression partielle d'oxygène plus faible également (1MPa), il est intéressant de voir que les résultats sont reproductibles à des concentrations et pressions plus élevées.

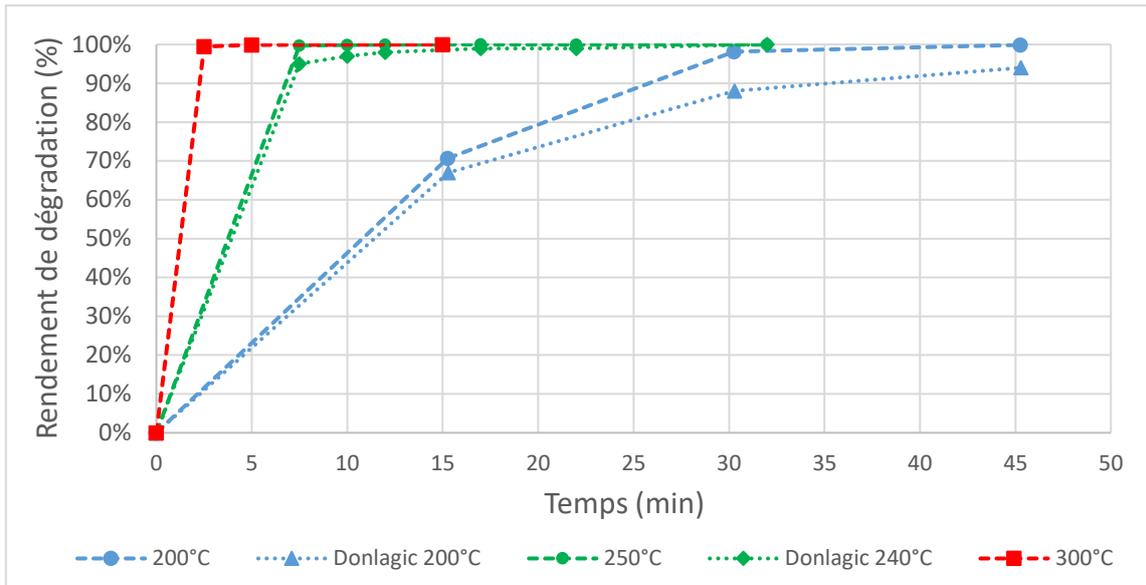


Figure IV-2 : Influence de la température et de la durée d'oxydation sur la dégradation de l'AO7

IV.1.1.3. Evolution de la concentration en carbone organique total (COT)

L'analyse du COT a montré que l'AO7 n'était pas totalement minéralisé (Figure IV-3), même à 300°C après 15min d'oxydation (87% de rendement et une teneur résiduelle en COT de 890mg.L⁻¹). Cependant, plus la température est élevée, plus les rendements sont élevés et les réactions rapides. De plus, comme précédemment, ces résultats sont en bon accord avec ceux de Donlagic *et al.* à des températures similaires [62]. On note d'ailleurs que les rendements à 250°C sont meilleurs que ceux observés par Donlagic *et al.* à 240°C, ce qui est cohérent avec l'effet de la température. Les deux études à 200°C présentent quant à elles un certain écart (7 à 18 points de pourcentage) qui peut être dû aux conditions opératoires utilisées (concentration initiale, pression) ou encore au protocole expérimental. Cependant, l'évolution relativement lente du rendement en COT est similaire dans les deux cas.

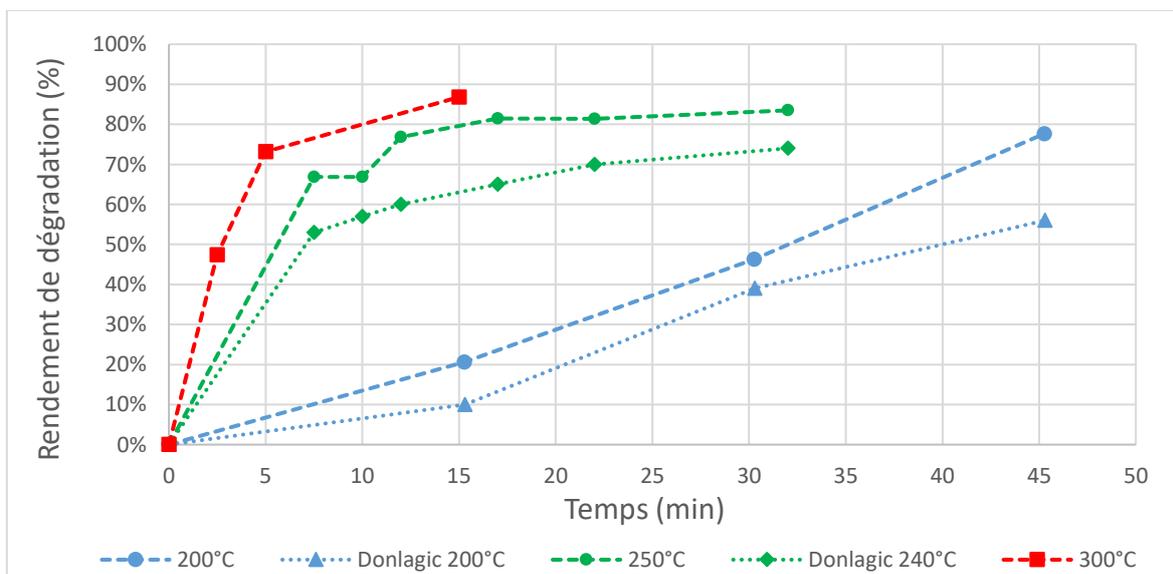


Figure IV-3 : Influence de la température et de la durée d'oxydation sur la minéralisation de l'AO7

IV.1.1.4. Evolution des concentrations en sous-produits

• Identification des intermédiaires réactionnels

- Chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons d'OVH ont été analysés par CPG (paragraphe II.1.4.2.). Puis, à partir des mécanismes radicalaires de dégradation de l'AO7 proposés dans la littérature [62,114,147], différents composés étalons ont également été analysés. En comparant les pics obtenus lors de l'analyse des étalons et ceux des échantillons d'OVH, il a été possible d'identifier plusieurs composés : l'acide acétique, l'acide phtalique, le 2-naphtol, le phénol ainsi que l'acide benzoïque. Les trois premiers composés sont effectivement indiqués dans le mécanisme proposé par Donlagic *et al.* [62] (Figure IV-4) qui comprend 4 principales étapes :

- L'oxydation de l'AO7 en acide benzènesulfonique, 1-Naphtol et 2-Naphtol,
- L'oxydation de ces derniers en différents composés aromatiques,
- L'oxydation de ceux-ci en acides gras volatiles à chaînes courtes,
- La minéralisation en CO₂ et H₂O.

D'autre part, le phénol a été détecté par Zhong *et al.* lors de la dégradation de l'AO7 par ultrasons [114] et l'acide benzoïque à quant à lui été détecté lors de l'OVH du phénol par Lefèvre *et al.* [28].

Par ailleurs, Donlagic *et al.* ont montré que l'azote initialement présent dans la structure de l'AO7 est majoritairement transformé en N₂ tandis qu'une faible quantité est retrouvé sous forme d'azote ammoniacale ; aucun nitrate ni nitrite n'a été détecté [109].

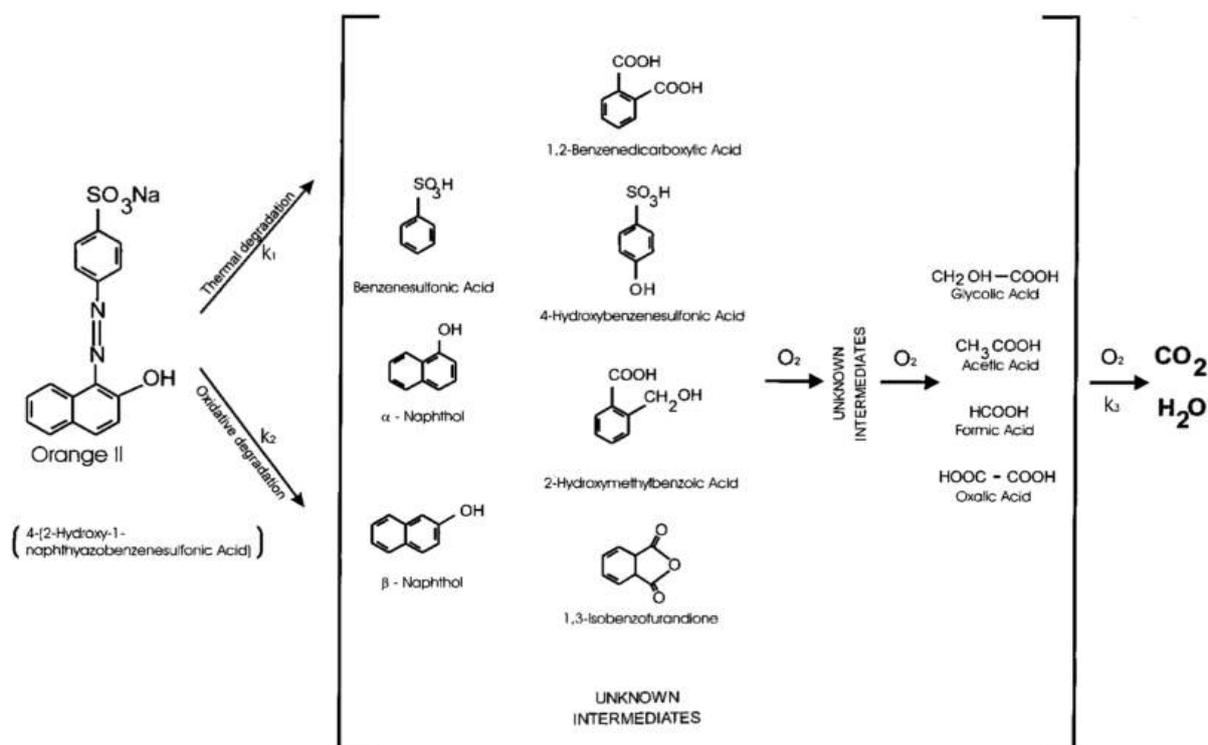


Figure IV-4 : Mécanisme de dégradation de l'AO7 proposé par Donlagic *et al.* [109]

- Chromatographie en phase liquide

Les composés précédemment cités ont également été quantifiés par CPG. La teneur calculée en carbone organique a été comparée à l'analyse COT. Il en résulte que seule une fraction des échantillons est identifiée par CPG (20 à 50% du COT). De même, Donlagic *et al.* n'avaient identifié que 50% des intermédiaires aromatiques d'un échantillon prélevé après 2h d'OVH à 230°C par analyse CPG [109].

Parmi les composés non détectés par CPG, il est fort possible qu'en plus de l'acide acétique, d'autres acides gras à chaînes courtes soient présents dans les échantillons, tels que l'acide formique, l'acide glycolique et l'acide oxalique [109]. Cependant, ils ne sont pas détectables par CPG [148]. De plus, ils ne représentent pas une fraction majeure de l'échantillon, jusqu'à 3% du carbone de l'échantillon maximum à 230°C au bout de 20min [62].

Par ailleurs, l'évolution de la concentration en composés non détectés par CPG est similaire à celle des intermédiaires mono-aromatiques du mécanisme, soit, lors d'une OVH à 200°C, une augmentation entre 0 et 15min d'oxydation puis une diminution. Il semble donc plus probable que les composés inconnus soient de ce type.

D'autre part, les acides aromatiques sulfonés n'ont pas pu être analysés par CPG, or l'AO7 présente une fonction sulfonique qui n'est pas représentée dans les intermédiaires identifiés par CPG. De plus, les acides benzenesulfonique et phénolsulfonique ont effectivement été détectés lors d'une étude similaire de l'OVH de l'AO7 [109]. Ce type d'acide pouvant être analysés par HPLC, des analyses ont été menées en ce sens : une méthode d'analyse a été développée afin de détecter et quantifier ces deux composés (paragraphe II.1.4.3.). Il en résulte que l'acide phénolsulfonique représente la majeure fraction des espèces non détectées par CPG, de l'ordre de 70% dans un effluent d'OVH à 250°C après 30min d'oxydation. Ainsi, dans cet échantillon, on peut finalement déterminer 84% de la composition en carbone organique, comme le montre la Figure IV-5.

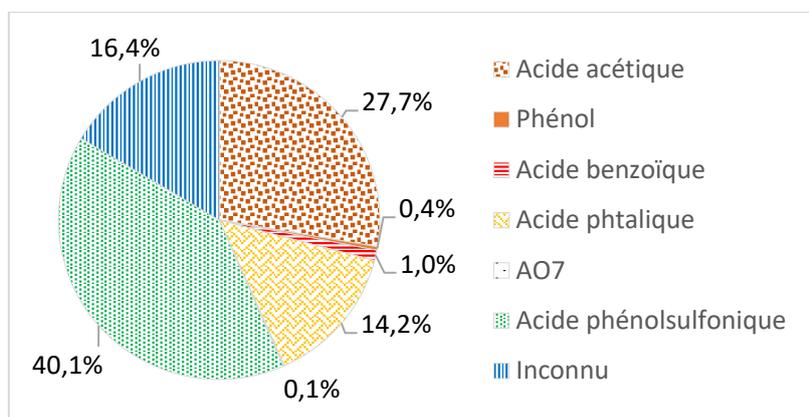


Figure IV-5 : Composition de l'effluent d'OVH à 250°C après 30min d'oxydation

• **Evolution de la couleur de l'effluent**

La couleur de l'effluent évolue avec la durée d'oxydation : la solution orange devient noire avant de se décolorer progressivement (Figure IV-6).

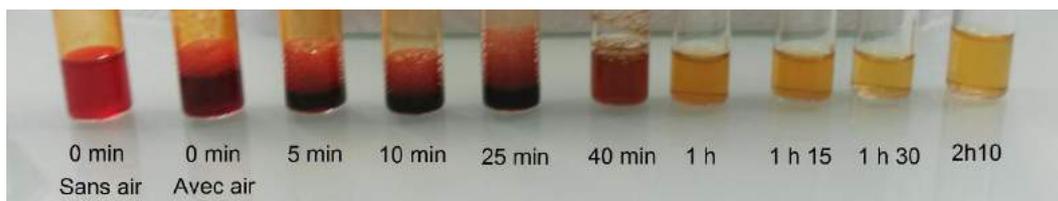


Figure IV-6 : Evolution de la couleur de l'effluent d'OVH de l'AO7 à 200°C, 300bar, au cours de l'oxydation

Une évolution similaire de la couleur a été observée lors de l'étude de l'OVH du phénol par Lefèvre [28]. L'auteur a montré que cette couleur pouvait être induite par un complexe appelé quinhydrone (Figure IV-7), formé par l'association de la p-benzoquinone et de l'hydroquinone, deux intermédiaires réactionnels de l'oxydation du phénol : le mélange de ces deux composés forme en effet une solution de couleur similaire à celle de la solution oxydée par OVH à 200°C pendant 5 à 25min.

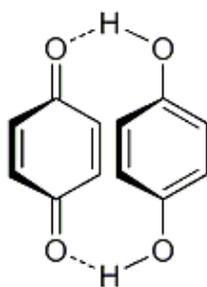


Figure IV-7 : Structure de la quinhydrone

La formation de phénol et d'un mélange de composés aromatiques lors de l'OVH de l'AO7 peut donc également induire la formation de quinhydrone au cours de l'oxydation et expliquer la coloration de l'effluent.

- **Evolution des concentrations**

La Figure IV-8 montre l'évolution de la concentration des composés détectés par CPG au cours de l'oxydation à 200°C. Il est intéressant de noter que l'apparition et la disparition des différents composés coïncident effectivement avec le mécanisme réactionnel proposé par Donlagic *et al.* [109]. Par exemple, le 2-naphtol est le premier composé à apparaître puis disparaître, or il est en effet formé dès la première étape du mécanisme. L'acide phtalique et le phénol atteignent tous deux leurs concentrations maximales par la suite, et sont donc effectivement assimilables aux composés mono-aromatiques formés au cours de la deuxième étape. Enfin, l'acide acétique est formé, en troisième étape du mécanisme.

Par ailleurs, l'acide phtalique et l'acide acétique sont des composés majoritairement détectés, représentant jusqu'à 15% et 32% du COT respectivement. La Figure IV-9 montre leur évolution en cours d'oxydation aux différentes températures testées. On observe que l'acide phtalique est effectivement un intermédiaire réactionnel qui tend à disparaître à mesure que la durée d'oxydation augmente. L'acide acétique quant à lui est formé par la suite et tend à s'accumuler dans le milieu réactionnel. Ce phénomène a déjà été observé lors de la dégradation du phénol et est dû au caractère réfractaire de l'acide acétique aux températures considérées. D'autre part, pour les deux composés, on observe une

fois de plus une augmentation des vitesses de réaction avec la température (apparition plus rapide des intermédiaires), conformément à la loi d'Arrhenius.

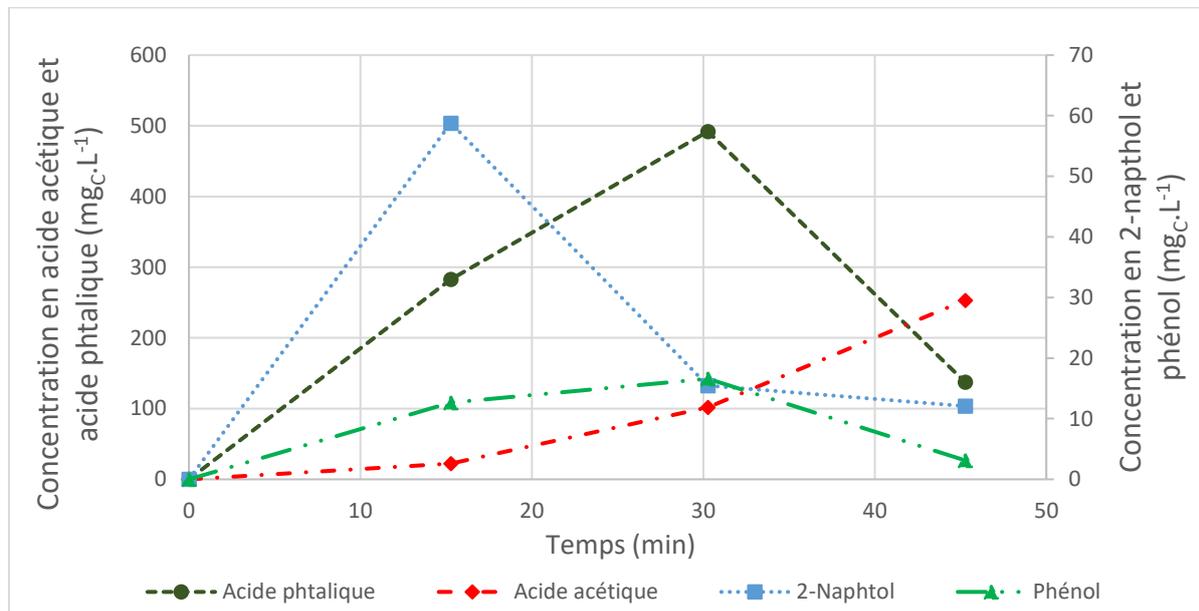


Figure IV-8 : Evolution des concentrations en intermédiaires réactionnels de l'OVH de l'AO7 à 200°C détectés par CPG

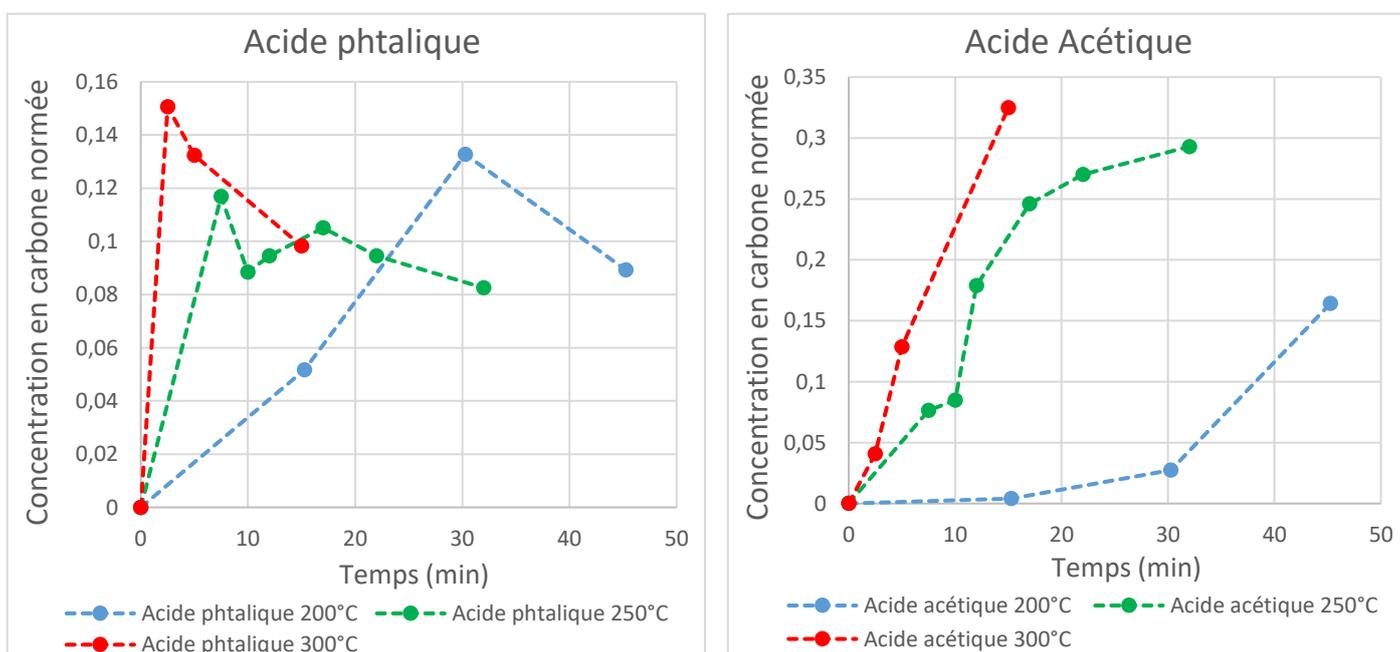


Figure IV-9 : Evolution des concentrations normées en acide phtalique et acide acétique au cours de l'OVH de l'AO7 à différentes températures

Cette étude de l'influence de la température et de la durée d'oxydation sur la composition de l'effluent d'OVH de l'AO7 a permis ensuite de déterminer des conditions adaptées au couplage de procédés.

IV.1.2. Choix des conditions d'OVH pour le couplage

Il est important de déterminer dans un premier temps dans quelle mesure le composé cible (l'AO7) et ses sous-produits peuvent être dégradés par voie biologique, et dans un second temps de connaître l'effet des conditions opératoires de l'OVH sur la biodégradabilité de l'effluent global.

IV.1.2.1. Biodégradabilité du composé cible et des intermédiaires réactionnels

La capacité de chaque composé majoritaire à être traitée par voie biologique a tout d'abord été évaluée séparément via une étude bibliographique.

- **Acid Orange 7**

Comme pour la dégradation des colorants azoïques (paragraphe I.4.2. et annexe 5), la dégradation de l'AO7 par voie biologique est possible par un mécanisme extracellulaire induisant initialement une rupture de la liaison azoïque via des transferts d'électrons entre le NADH intracellulaire et des médiateurs redox extracellulaires, puis entre ces derniers et l'AO7 (Figure IV-10).

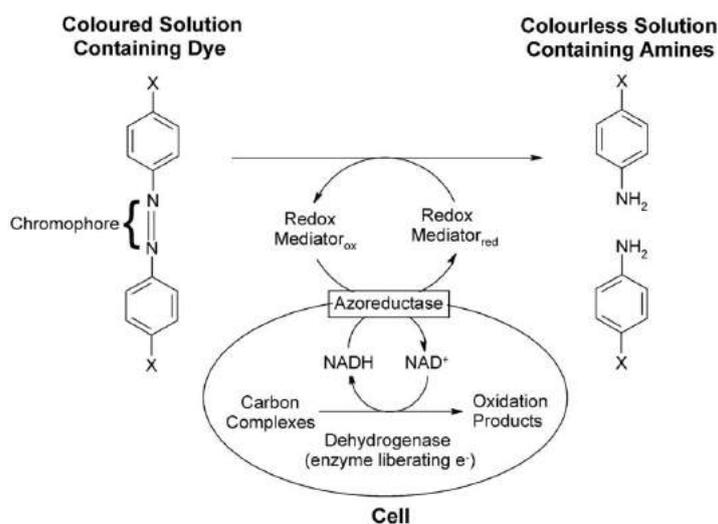
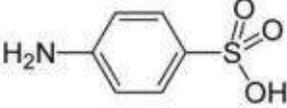
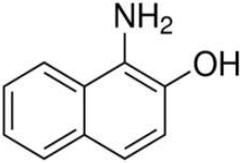


Figure IV-10 : Mécanisme de dégradation des colorants azoïques [149]

Les amines aromatiques formées sont l'acide sulfanilique et le 1-amino-2-naphtol, dont les structures sont présentées dans le Tableau IV-1.

Par ailleurs, des processus de biosorption peuvent également être en jeu. En effet, Bras *et al.* ont montré que 20% de l'AO7 était éliminé via ce mécanisme [150]. Cependant, ce résultat est controversé par l'étude de Mendez-Paz *et al.* qui montre au contraire que le mécanisme de biosorption n'a pas d'influence significative sur la décoloration d'une solution d'AO7 [151]. Ce type de discordances serait dû, selon Apostol *et al.*, à la difficulté de mise en œuvre d'un protocole fiable permettant d'observer ces phénomènes [152]. Les auteurs montrent en effet que, suivant le mode de stérilisation ou d'inhibition de la biomasse employé, les résultats diffèrent largement (47 à 90% de biosorption) et sont par conséquent difficilement interprétables.

Tableau IV-1 : Structure des amines aromatiques formées lors de la dégradation biologique de l'AO7

| Acide sulfanilique | 1-amino-2-naphtol |
|---|--|
|  |  |

Les études portant sur la dégradation de l'AO7 par voie biologique en réacteur continu ont montré de bonnes performances (90 à 100% de décoloration) pour des concentrations allant de 50 à 200mg.L⁻¹ [76,153–155]. Néanmoins, la dégradation de ce colorant par voie biologique soulève certaines difficultés dépendant du métabolisme bactérien mis en jeu.

Une grande majorité des études se concentre sur le métabolisme anaérobie. Il a été montré à plusieurs reprises que des souches bactériennes et des cultures mixtes anaérobies non spécifiques au colorant et non acclimatées peuvent efficacement dégrader l'AO7 [150,151,156–158]. Cependant, la présence d'un co-substrat est nécessaire car il sert à la fois de source de carbone pour la croissance cellulaire et de médiateur redox [150,153]. Or, le type de co-substrat utilisé influence nettement la cinétique de dégradation, passant d'un ordre nul s'il s'agit d'acides gras, à un ordre premier s'il s'agit de glucose [151]. De plus, des études cinétiques montrent qu'à partir de 300mg.L⁻¹, l'AO7 a un effet inhibiteur, diminuant les vitesses de dégradation [150,153]. Enfin, l'inconvénient majeur du métabolisme anaérobie est que les amines aromatiques formées sont elles-mêmes réfractaires à la biodégradation anaérobie [150,151]. La minéralisation des sous-produits n'est donc pas possible et les amines aromatiques ne peuvent pas être rejetées dans l'environnement du fait de leur toxicité.

La biodégradation aérobie quant à elle présente l'avantage de permettre la minéralisation des amines aromatiques formées. Plusieurs études témoignent effectivement d'une diminution non seulement de la teneur en AO7 mais aussi de la DCO, et observent l'apparition puis la disparition d'au moins l'un des deux sous-produits en régime transitoire ou en réacteur batch [76,154,155,159]. De plus, la présence de co-substrat, bien qu'elle améliore les cinétiques, n'est pas nécessaire dans le cas d'un métabolisme aérobie. En effet, les amines aromatiques formées et leur sous-produits servent directement de source de carbone pour la croissance cellulaire [154,155,160]. Cependant, la mise en place de ce type de métabolisme nécessite la sélection de souches bactériennes spécifiques ainsi que leur acclimatation sur une longue durée, afin d'orienter leur métabolisme vers la production d'azoréductases insensibles à l'oxygène [161]. De plus, il a été montré que, dans certains cas, l'oxydation des amines formées pouvaient engendrer leur polymérisation, conduisant à un composé brunâtre encore plus réfractaire à la biodégradation [161].

Ces observations conduisent à choisir préférentiellement un effluent d'OVH dont la concentration en AO7 est minimale (à l'état de traces) car sa dégradation biologique est particulièrement complexe et peut même générer des sous-produits toxiques, tant par voie aérobie qu'anaérobie. Toutefois, il est à noter qu'un biofilm suffisamment épais et constitué par conséquent d'une couche aérobie et d'une couche anaérobie pourrait permettre à la fois une réduction de la liaison azoïque par voie anaérobie et une minéralisation des sous-produits par voie aérobie. Cependant, les phénomènes de diffusion pourraient nettement limiter ce mode de dégradation puisque l'AO7 doit traverser la couche aérobie avant d'accéder à la zone anaérobie. Un système innovant a d'ailleurs été mis en place par Wang *et al.* afin de bénéficier de ce type de biofilm « double couche » tout en s'affranchissant du problème de diffusion : un biofilm épais est développé sur une membrane aérée

plongée dans un réacteur dans lequel circule une solution d'AO7 en l'absence d'oxygène, ainsi la couche anoxique est en contact avec le colorant tandis que la couche aérobie est en contact avec les amines aromatiques formées [162]. Les auteurs ont ainsi observé jusqu'à 98% de décoloration en 6h de traitement et 80% d'abattement de la DCO.

- **Acide phénolsulfonique**

Les composés aromatiques sulfonates sont des composés xénobiotiques difficilement biodégradables. Ils nécessitent la mise en place de mécanismes particuliers intégrant généralement une désulfonation préalable à la rupture du noyau aromatique. De nombreuses recherches ont permis de mettre à jour les mécanismes de désulfonation aérobie. Ainsi, Cook *et al.* ont mis en avant l'un des mécanismes principaux (cf. Figure IV-11) [163]. Il implique une hydroxylation du composé via une dioxygénase suivie d'une libération du groupement sulfonique sous forme de bisulfite et de la formation d'un composé aromatique hydroxylé. Par la suite, ce type de composé peut-être dégradé via un mécanisme similaire à celui du phénol intégrant une transformation en catéchol ou en protocatechuate suivi d'un mécanisme de type 3-oxoadipate comme illustré au chapitre III [164]. Dans le cas de l'acide phénolsulfonique, la désulfonation entraîne la formation d'hydroxyhydroquinone qui, par l'action d'une dioxygénase, peut effectivement rejoindre le mécanisme 3-oxoadipate [165].

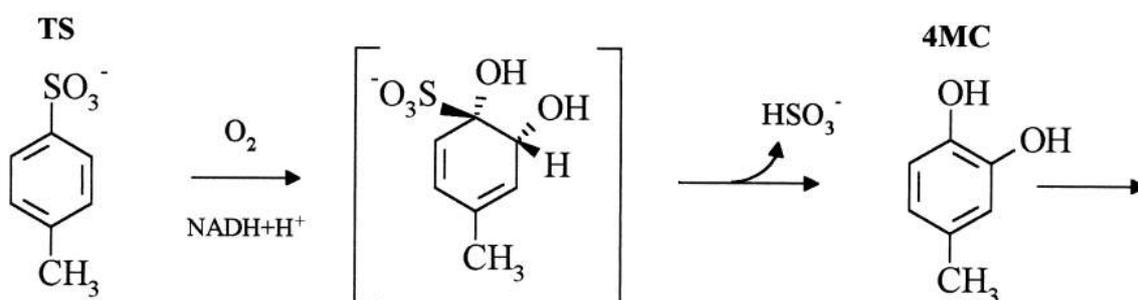


Figure IV-11 : Mécanisme de désulfonation – tiré de Cook *et al.* [163]

D'un point de vue pratique, la biodégradation aérobie de l'acide phénolsulfonique a été étudiée par Lim *et al.* [166]. Les auteurs ont mis en œuvre un réacteur biologique aérobie semi-batch (avec aération en continu) à l'échelle de laboratoire : des billes de gel d'alcool polyvinylique recouvertes de charbon actif ont été inoculées avec le surnageant du bassin de boues activées d'une station d'épuration traitant des effluents domestiques, puis placées dans une colonne aérée. La biomasse a été développée en présence de glucose et de peptone uniquement. Ils ont ensuite montré que l'acide phénolsulfonique ajouté à ce mélange était effectivement dégradé par voie biologique et que la présence de ces composés facilement biodégradables améliorerait significativement sa biodégradation, passant de $3,5 \text{ kg}_c \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ d'acide phénolsulfonique éliminé en l'absence du mélange de glucose et peptone à $5,0 \text{ kg}_c \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ en présence de ce mélange.

Il apparaît donc possible de dégrader l'acide phénolsulfonique en présence d'une culture mixte non spécifique. La présence de substrat facilement biodégradable, tel que l'acide acétique, est par ailleurs avantageux pour améliorer sa vitesse de dégradation. Un effluent d'OVH contenant de l'acide phénolsulfonique peut donc être traité par voie biologique aérobie. La présence d'une forte concentration en acide acétique est préférable afin de favoriser sa biodégradation.

- **Acide phtalique**

Différentes études ont montré que, comme les autres composés aromatiques (phénol, hydroxyhydroquinone), l'acide phtalique est dégradé par voie biologique aérobie en acide protocatéchique qui suit ensuite un mécanisme de type 3-oxoadipate [167–169].

De nombreuses études se concentrent essentiellement sur la biodégradation des phtalates (esters de l'acide phtalique). La biodégradation de l'acide phtalique a tout de même été étudiée par Pirsahab *et al.* [170]. Des bactéries issues de boues de STEP ont été acclimatées une semaine à l'acide phtalique puis utilisées pour l'ensemencement d'un bioréacteur en lit fixe. Le lit fixe fonctionne en continu, la solution d'alimentation circule en courant ascendant et est aérée via un diffuseur à la base du réacteur. Après un mois de fonctionnement à température ambiante, les analyses ont montré que 80 à 100% de l'acide phtalique pouvait être éliminé, selon les conditions opératoires utilisées (la concentration en acide phtalique variant de 10 à 500mg.L⁻¹ et le temps de séjour de 6 à 48h). Par ailleurs, la vitesse de dégradation de l'acide phtalique est efficacement décrite par une cinétique de Monod.

L'acide phtalique peut donc être minéralisé par une culture mixte aérobie. L'acclimatation semble être efficace, cependant aucune étude n'a été recensée sur la biodégradation de l'acide phtalique par une culture non-acclimatée.

- **Acide acétique**

Enfin, l'acide acétique, comme mentionné lors du traitement du phénol, est facilement biodégradable puisqu'il intègre le cycle de Krebs sous la forme d'acétyl-coenzyme A. Sa présence dans l'effluent d'OVH est donc intéressante pour un couplage à un réacteur biologique.

L'étude bibliographique sur la biodégradation des différents intermédiaires réactionnels de l'OVH de l'AO7 est donc intéressante pour orienter le choix d'un effluent intermédiaire adapté au traitement biologique. Ainsi, la présence d'AO7 est peu favorable à une dégradation biologique du fait de la formation de sous-produits potentiellement toxiques ou de la difficulté de mise en œuvre du procédé (cultures isolées et spécifiques à un colorant). Les composés aromatiques substitués, tels que l'acide phtalique et l'acide phénolsulfonique, sont difficilement biodégradables mais peuvent être minéralisés par voie aérobie grâce à un consortium mixte permettant une bonne adaptation du métabolisme bactérien, à l'image du phénol. Enfin, l'acide acétique est facilement biodégradable. Sa présence est donc favorable à un traitement biologique et peut même favoriser la dégradation d'autres composés, tel que l'acide phénolsulfonique.

IV.1.2.2. Biodégradabilité de l'effluent

L'étude de la biodégradation des intermédiaires réactionnels n'est pas suffisante car leur mélange peut engendrer autant d'effets synergétiques qu'antagonistes. C'est pourquoi l'étude de la biodégradabilité de l'effluent global est également importante.

Donlagic *et al.* ont étudié l'évolution de la biodégradabilité des effluents d'OVH de l'AO7 au cours du temps, à différentes températures. La Figure IV-12 montre les résultats obtenus lors d'une première étude parue en 1997 [62]. Une première observation est que la biodégradabilité (DBO₅/DCO)

augmente au cours de la réaction. Ceci est en partie dû à une diminution de la DCO. Cependant, à 240°C, la DCO diminue très fortement tandis que le rapport DBO₅/DCO évolue peu, ceci indique donc que la DBO₅ a également diminué. Au contraire, à 200°C, le graphique indique une augmentation de la DBO₅. Une augmentation de la température semble donc influencer négativement la biodégradabilité.

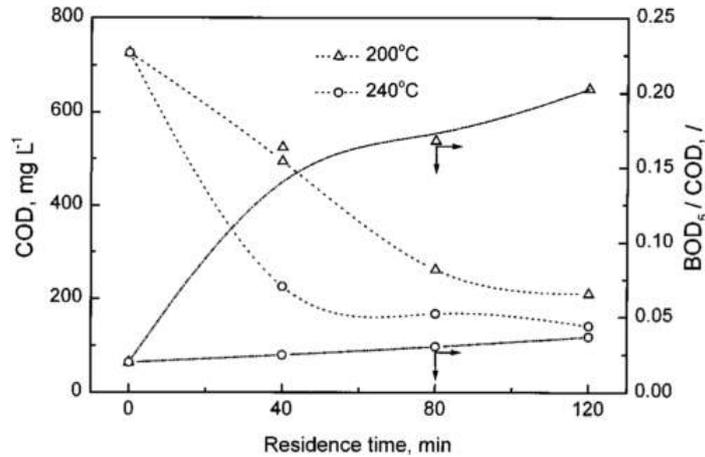


Figure IV-12 : Evolution temporelle de la DCO et de la biodégradabilité (DBO₅/DCO) d'un effluent d'OVH de l'AO7 à 200 et 240°C, tiré de Donlagic et al. [62]

Dans une seconde étude parue en 1998, Donlagic *et al.* montrent clairement un maximum de biodégradabilité à 200°C (Figure IV-13) [109]. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'évolution de la composition de l'effluent au cours du temps. En effet, en début de réaction, l'AO7 ainsi que les sous-produits de thermolyse (naphtol et acide benzènesulfonique) sont difficilement biodégradables. Puis des composés aromatiques biodégradables et à fort pouvoir métaboliques seraient formés. Enfin, des acides carboxyliques biodégradables sont formés mais n'impliqueraient pas une augmentation de la biodégradabilité du fait de leur faible pouvoir métabolique (peu énergétiques). Par ailleurs, ils précisent que des effets synergétiques entre les composés peuvent également jouer un rôle important sur la biodégradabilité de l'effluent final.

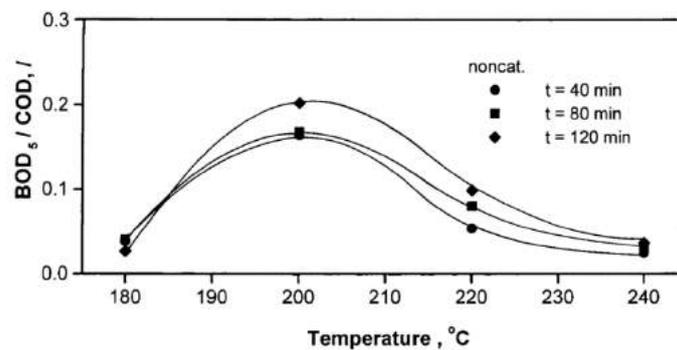


Figure IV-13 : Biodégradabilité (DBO₅/DCO) de l'effluent de l'OVH de l'AO7 en fonction de la température d'oxydation, à différentes durées d'oxydation, tiré de Donlagic et al. [109]

Ces informations sur la biodégradabilité de l'effluent d'OVH permettent également d'orienter le choix des conditions opératoires de l'OVH. Cependant, il est à noter que, lors des études de Donlagic *et al.*, la concentration initiale en AO7 était beaucoup plus faible que l'étude actuelle. Par conséquent, les concentrations finales sont plus élevées dans ce travail et peuvent influencer la biodégradabilité,

par exemple si l'un des composés présente un effet inhibiteur ou une toxicité à partir d'un certain seuil de concentration.

IV.1.2.3. Effluents sélectionnés

A partir de la composition des effluents d'OVH à différentes conditions d'oxydation et de l'étude de la biodégradabilité des intermédiaires réactionnels et de l'effluent global, il est possible de sélectionner des effluents apparemment adaptés au traitement biologique. Ainsi, deux conditions opératoires de l'OVH ont semblé intéressantes :

- **A 200°C au bout de 30min d'oxydation** : la biodégradabilité de l'effluent atteint un maximum à cette température selon Donlagic *et al.* [109], les intermédiaires réactionnels sont essentiellement aromatiques avec seulement 3% du carbone organique dû à l'acide acétique, cependant la concentration en AO7 est relativement élevée (230mg.L⁻¹), bien qu'il ne représente que 3,5% du carbone organique total ;
- **A 250°C au bout de 30min d'oxydation** : la biodégradabilité est plus faible qu'à 200°C selon Donlagic *et al.* [109], mais l'acide acétique facilement biodégradable est présent en grande quantité (30% du carbone organique) et pourrait avoir des effets positifs sur la biodégradation des composés aromatiques (8% d'acide phtalique et 40% d'acide phénolsulfonique), de plus l'AO7 est à l'état de traces (4mg.L⁻¹).

Par ailleurs, l'étude de ces deux températures à une même durée d'oxydation permettra de montrer l'influence de ce paramètre sur le couplage.

IV.1.3. Développement et caractérisation du PBBR

IV.1.3.1. Choix des conditions opératoires

Selon Scott *et al.*, une acclimatation préalable du PBBR à l'effluent pré-oxydé est intéressante pour améliorer l'efficacité du couplage [40]. Cependant, le dispositif expérimental d'OVH batch ne permet pas de produire suffisamment d'effluent pour une acclimatation de la biomasse sur plusieurs semaines. Un mélange synthétique pourrait également être utilisé pour simuler l'effluent d'OVH, afin de se rapprocher des conditions industrielles. Néanmoins, pour cette première expérience de couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7, il a été choisi d'évaluer dans quelle mesure un biofilm « simple », développé à partir d'acide acétique (composé biodégradable de l'effluent d'OVH) peut permettre une biodégradation des intermédiaires réactionnels de l'effluent d'OVH de l'AO7.

Une étude préalable, présentée en annexe 24, a été réalisée afin de tester les capacités de ce type de biofilm à dégrader une solution d'AO7 à 150mg.L⁻¹. Il a été montré dans un premier temps que 20% de l'AO7 était éliminé en sortie de PBBR, cependant une expérience complémentaire a permis de montrer que cette élimination était uniquement due à la biosorption du colorant. Cette étude montre d'emblée que l'AO7 présent dans l'effluent pré-oxydé, en particulier lors de l'OVH à 200°C, ne sera pas dégradé via un métabolisme aérobie mais que la biosorption peut tout de même permettre d'améliorer la décoloration.

D'autre part, il a été choisi de modifier la configuration du PBBR par rapport à celle utilisée lors du traitement du phénol afin d'optimiser son hydrodynamique et par conséquent ses performances. Une colonne saturée en flux ascendant a ainsi été mise en place, ce qui permet entre autres d'éviter les volumes morts fortement présents en colonne non saturée. De plus, le système d'aération a également été amélioré. Un diffuseur d'air a été placé directement à l'intérieur de la colonne plutôt que dans le bac d'alimentation afin d'assurer une meilleure oxygénation.

Les conditions opératoires du biofiltre ont été choisies d'après l'étude de Canler *et al.* réalisée sur des biofiltres utilisés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents industriels vinicoles, des eaux thermales ou des eaux usées liées à des activités touristiques [127]. Les paramètres de fonctionnement des installations fonctionnant en courant ascendant (7 installations) sont décrits ci-dessous :

- **Charge hydraulique** : 0,8 à 4,6 m.h⁻¹ – 2,6 m.h⁻¹ en moyenne.
A vitesse élevée, le temps de contact diminue et les rendements sont plus faibles, tandis qu'à vitesse trop faible, l'encrassement est plus rapide et les lavages plus fréquents.
- **Charge volumique** : 4,0 à 11,9 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ – 7,0 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ en moyenne.
Il n'y a pas de forte corrélation entre le rendement en DCO et la charge volumique. Pour éviter le colmatage, une charge volumique de l'ordre de 7,0 kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ est recommandée.
- **Concentration des influents** : 30 à 750 mg_{DCO}.L⁻¹.
- **Temps de séjour** : 30 à 40min.

A partir de ces éléments, une charge volumique de 7,0kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹ a été choisie. Un temps de rétention hydraulique de 3h a été utilisé afin de maximiser le temps de contact entre le biofilm non-acclimaté et l'effluent d'OVH. Par conséquent, une concentration en acide acétique de 850mg.L⁻¹ (soit 340mg_C.L⁻¹) a servi de substrat d'alimentation lors du développement du biofilm, à un débit de 2,3mL.min⁻¹.

IV.1.3.2. Développement du PBBR

Le protocole indiqué au paragraphe II.1.2 pour la mise en fonctionnement du PBBR a été suivi. Le développement du biofilm s'est opéré en alimentant le réacteur en continu par le substrat à base d'acide acétique. Les conditions opératoires utilisées sont résumées dans le Tableau IV-2.

Dès les premiers jours de développement, un biofilm a été observé. Cependant, au bout de 9 jours, des problèmes d'alimentation de la pompe ont conduit à augmenter le débit à 3,4mL.min⁻¹, la charge volumique a ainsi été amenée à 13,4kg_{DCO}.m⁻³.j⁻¹, soit 5,0kg_C.m⁻³.j⁻¹.

IV.1.3.3. Suivi des performances du PBBR

Après 5 jours de développement du biofilm, le PBBR atteint un régime permanent avec des rendements relativement stables, de l'ordre de 59% (Figure IV-14), soit une charge volumique éliminée de 1,6kg_C.m⁻³.j⁻¹. Au 9^{ème} jour, on observe une hausse du rendement à 87% dû à une chute brutale du débit d'alimentation. Cette hausse apparente équivaut en réalité à une diminution de la charge volumique éliminée de 25%, à 1,2kg_C.m⁻³.j⁻¹.

Tableau IV-2 : Conditions opératoires utilisées lors du développement du PBBR pour le traitement de l'AO7

| Traitement de l'AO7 | | |
|--------------------------------------|--|----------------|
| Paramètre | Unité | PBBR |
| Source de carbone organique | - | Acide acétique |
| Mode d'alimentation | - | Continu |
| Durée de développement/acclimatation | j | 18 |
| Concentration | mg.L ⁻¹ | 845 |
| COT | mg _C .L ⁻¹ | 340 |
| DCO | mg _{DCO} .L ⁻¹ | 900 |
| Température | - | Ambiante |
| pH | - | 4,1 |
| Débit | mL.min ⁻¹ | 2,3 |
| Temps de rétention hydraulique (HRT) | h | 3 |
| Charge hydraulique | m.h ⁻¹ | 0,1 |
| Charge volumique | kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 7,1 2,7 |
| Ensemencement – Source de carbone | - | Saccharose |

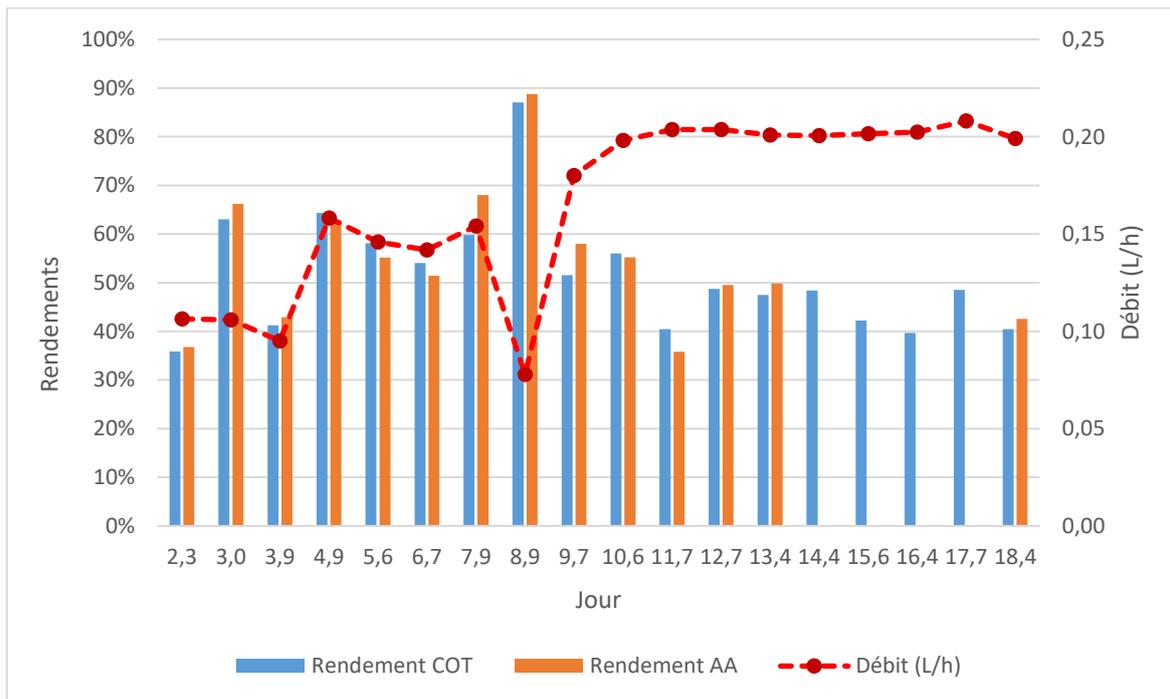


Figure IV-14 : Evolution du débit et des rendements en COT et en acide acétique au cours du développement du biofilm

Pour éviter tout autre problème d'alimentation, le débit a été augmenté. On observe finalement un rendement moyen de 50% et une charge volumique éliminée plus élevée qu'en début de développement, soit 2,0kg_C.m⁻³.j⁻¹.

On observe également sur la Figure IV-14 que les rendements en COT et les rendements en acide acétique, tous deux évalués via des techniques d'analyse différentes (COT-mètre et CPG), sont similaires. Ceci indique que l'acide acétique est minéralisé, sans formation de sous-produits.

Concernant l'aération du PBBR, la Figure IV-15 montre que la teneur en oxygène en sortie de réacteur varie entre 4,0 et 7,0. Le réacteur est donc toujours en conditions aérobies. Les variations peuvent être dues au réglage manuel du débitmètre à bille qui peut manquer de précision. De plus, les pertes de charges augmentant dans la colonne, il est nécessaire de réajuster chaque jour le débit d'air. On observe également que le pH en sortie est stable, de l'ordre de 4,4.

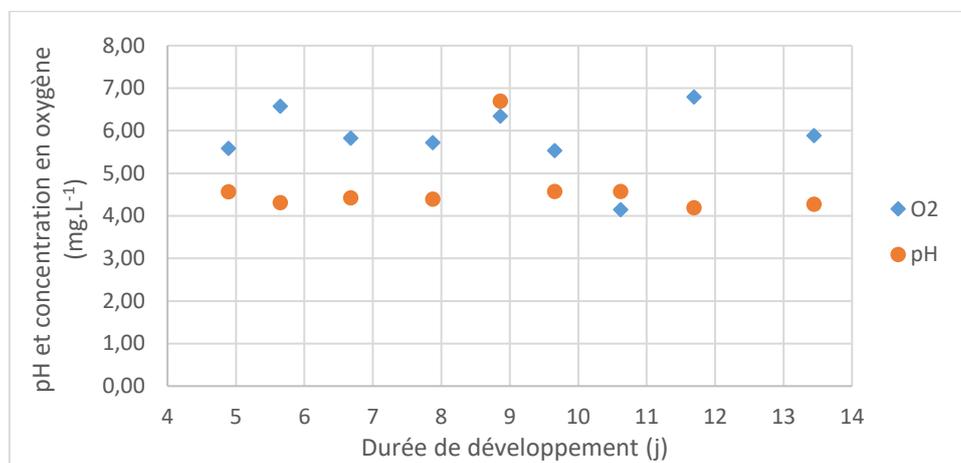


Figure IV-15 : Evolution du pH et de la concentration en oxygène en sortie du PBBR

IV.1.3.4. Caractérisation du biofilm

Lors de l'arrêt du PBBR, le réacteur a été divisé en 8 sections de hauteur identique et les caractéristiques du biofilm ont été évaluées pour chaque section. En moyenne, le biofilm présente les caractéristiques suivantes :

- Concentration en biomasse humide (par rapport au volume de réacteur) : 0,127kg.L⁻¹ ;
- Concentration en biomasse sèche (par rapport au volume de réacteur) : 5,7g_{MS}.L⁻¹ ;
- Epaisseur : 265µm ;
- Densité bactérienne (concentration bactérienne dans le biofilm) : 63,7g_{MS}.L_{biofilm}⁻¹ ;
- Taux de matière volatile sèche : 83%

Ces caractéristiques sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le biofilm du PBBR AA lors du traitement du phénol.

D'autre part, comme le montre la Figure IV-16, les caractéristiques varient relativement peu et de façon aléatoire (sans tendance générale) dans la majeure partie du réacteur (sections 3 à 8, la section 1 étant la plus haute et la section 8 la plus basse). Cependant, il est notable que le biofilm est plus épais en haut du réacteur. Ceci peut être dû au fait que, à mesure du développement du biofilm, les cellules arrachées en bas de réacteur via les phénomènes de cisaillement peuvent s'attacher progressivement en haut du réacteur. De plus, dans cette zone, le goulot d'étranglement de sortie peut limiter l'arrachement de la biomasse, et donc engendrer l'accumulation observée.

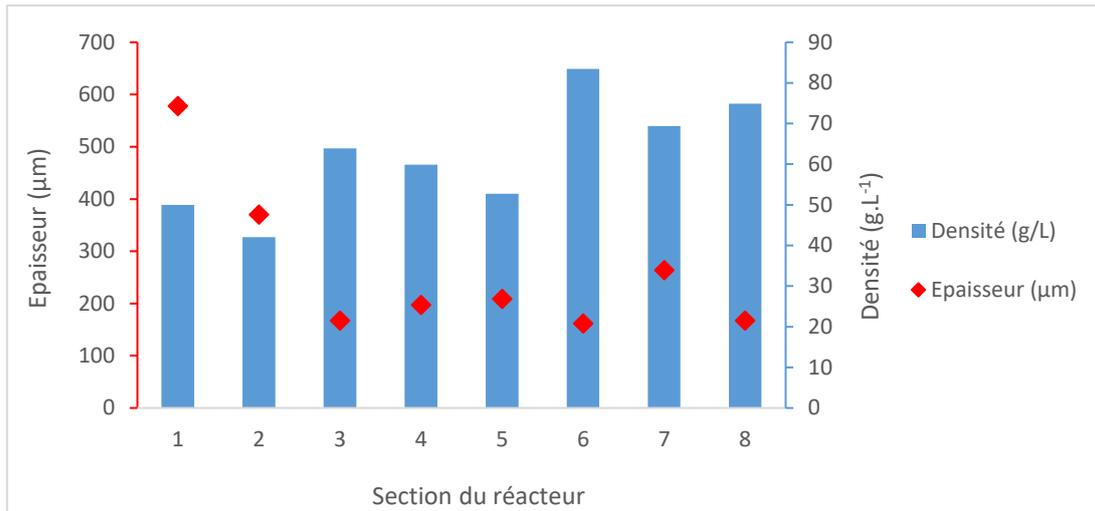


Figure IV-16 : Evolution des caractéristiques du biofilm selon la position dans le réacteur 1- Haut du réacteur à 8- Bas du réacteur

Par ailleurs, la Figure IV-17 montre que plus le biofilm est épais, plus sa densité tend à diminuer. Ceci est cohérent avec l'étude de Hoehn *et al.* présentée au paragraphe III.1.3.4. [130]. De même, plus le biofilm est épais, plus sa teneur en MVS tend à diminuer. Ceci montre une minéralisation progressive du biofilm au cours de sa croissance qui peut être due à la diffusion des substrats ne permettant pas d'atteindre la biomasse en profondeur du biofilm. Ainsi, en haut de réacteur, le biofilm est nettement plus épais et le taux de MVS nettement plus faible (70%) que dans le reste du réacteur, corroborant cette hypothèse.

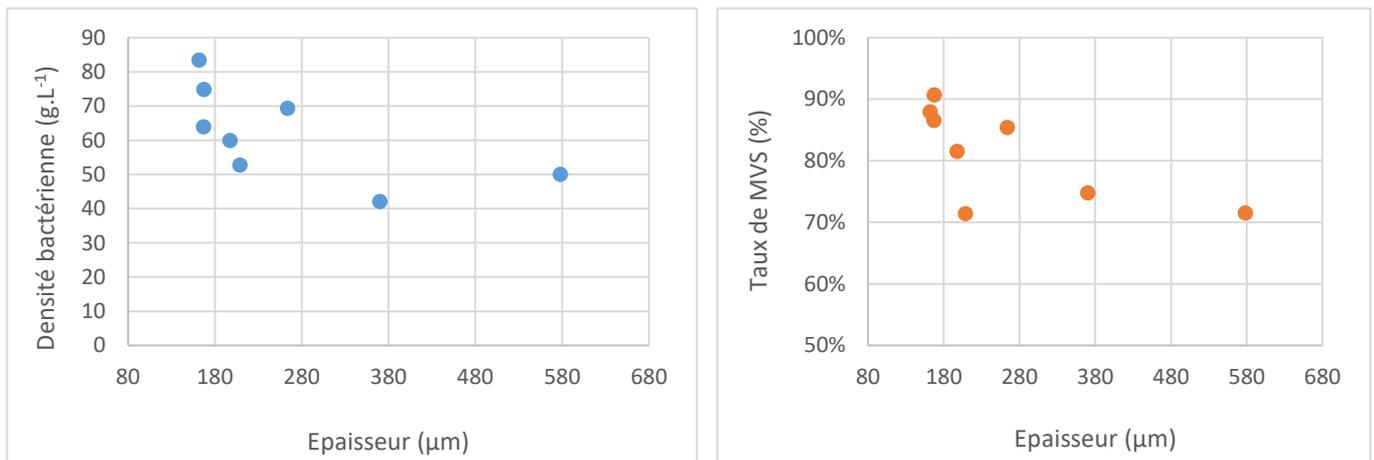


Figure IV-17 : Evolution des caractéristiques du biofilm (densité bactérienne et taux de MVS) en fonction de son épaisseur

IV.1.3.4. Caractérisation de l'hydrodynamique

La distribution des temps de séjour dans le PBBR a été déterminée avant et après développement du biofilm. Le protocole utilisé est détaillé au paragraphe II.1.2.3.

IV.1.3.4.1. Hydrodynamique du PBBR avant développement du biofilm

La modélisation de l'hydrodynamique du PBBR avant développement du biofilm a permis d'identifier un modèle représentant bien la courbe expérimentale (Figure IV-18, SMC de $3,4 \cdot 10^{-3}$) : un réacteur piston à dispersion axiale de 389,5mL dont le nombre de Peclet vaut 0,19. Il est particulièrement intéressant de noter que le volume drainé (après arrêt de l'alimentation du réacteur) est de 390mL et est donc égal au volume modélisé à 0,1% près. Par ailleurs, ce volume correspond à 74% du volume total de vide dans le réacteur. La fraction restante, soit 136mL, peut correspondre soit à des zones stagnantes, soit au volume occupé par le gaz.

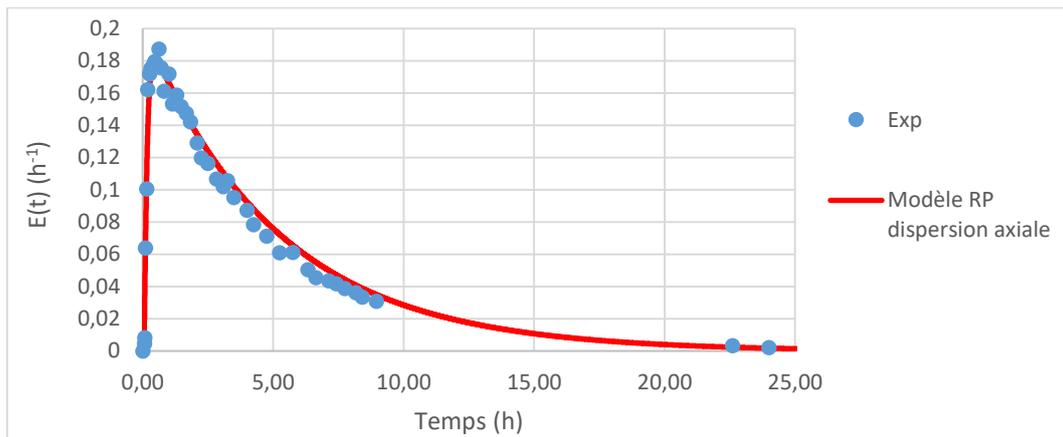


Figure IV-18 : Distributions des temps de séjour expérimentale et modélisée du PBBR avant ensemencement

IV.1.3.4.2. Hydrodynamique du PBBR après développement du biofilm

Après 14 jours de développement du biofilm, la distribution des temps de séjour dans le PBBR a de nouveau été déterminée. Différents modèles et hypothèses ont été testés.

Quelles que soient les hypothèses de départ, parmi les différentes combinaisons de réacteurs testées, le modèle représentant au mieux la courbe expérimentale est une cascade de deux RPA en parallèle (Figure III-22) avec une SMC de $2,4 \cdot 10^{-3}$, contre $5,4 \cdot 10^{-3}$ pour une cascade de RPA et $9,4 \cdot 10^{-3}$ pour un RP à dispersion axiale. Ceci est montré, par exemple, dans la Figure IV-19 qui compare des DTS modélisées par différentes configurations de réacteur à la DTS expérimentale, en supposant initialement qu'il n'y a pas de biodiffusion du traceur dans le biofilm.

Par ailleurs, 4 modélisations ont été réalisées selon les hypothèses de départ suivantes :

- Modélisation n°1 : le biofilm n'a pas d'influence sur l'écoulement (pas de biodiffusion) ;
- Modélisation n°2 : le biofilm influence l'écoulement (biodiffusion) et ses caractéristiques sont supposées égales aux caractéristiques moyennes présentées au paragraphe IV.1.3.4. ;
- Modélisation n°3 : le biofilm influence l'écoulement (biodiffusion) et l'épaisseur de biofilm est supposée égale à son épaisseur maximale (580 μ m, en haut de réacteur) ;
- Modélisation n°4 : le biofilm influence l'écoulement (biodiffusion), ses caractéristiques sont considérées égales aux caractéristiques moyennes présentées au paragraphe IV.1.3.4. mais l'on suppose qu'il s'est développé sous forme de « champignons » ou de « doigts » au lieu d'une structure plate, ce qui augmente la surface de contact entre la phase liquide et le biofilm.

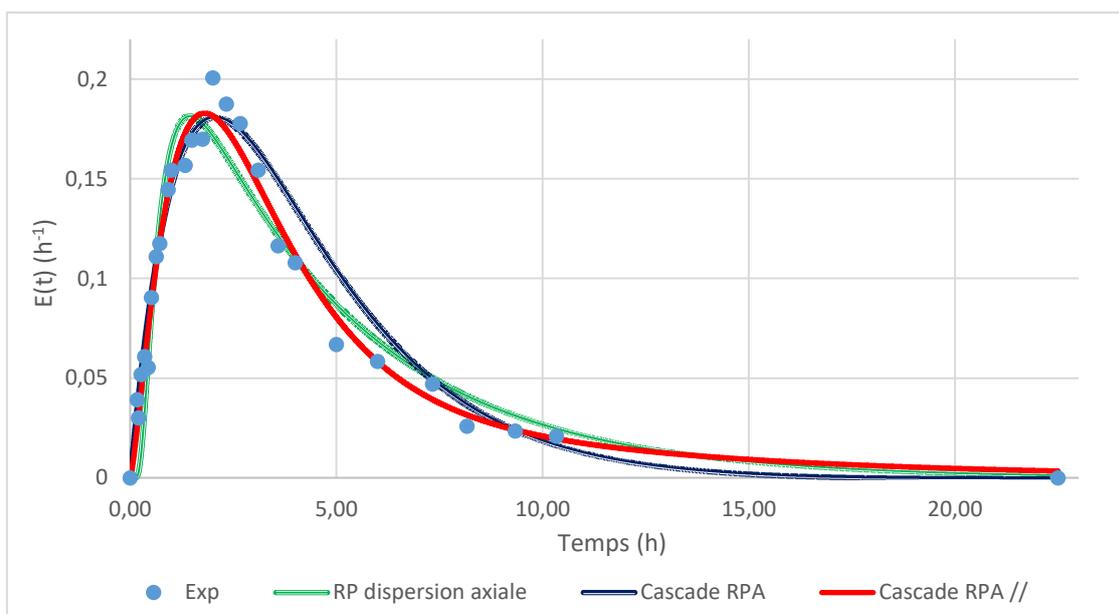


Figure IV-19 : DTS expérimentale et modélisées du PBBR après 14 jours de développement du biofilm – Sans prise en compte de la biodiffusion

Les DTS obtenues via les trois premières modélisations reproduisent la courbe expérimentale de façon satisfaisante, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,97. Néanmoins, l'optimisation des paramètres associés à ces modèles conduit à une incohérence notable : hormis pour la quatrième modélisation, les volumes calculés sont nettement supérieurs au volume de vide dans le réacteur (525mL), comme le montre le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Volumes totaux calculés lors des modélisations de l'hydrodynamique du PBBR

| Modélisation | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|
| Volume total calculé (mL) | 1125 | 897 | 812 | 416 |

La première modélisation conduit à la plus forte surestimation du volume de phase liquide. En effet, la courbe expérimentale présente une longue traînée caractéristique des phénomènes de biodiffusion du traceur dans le biofilm. Or, comme vu au paragraphe III.1.3.5., ce phénomène peut fortement influencer la modélisation de l'hydrodynamique. Dans cette première modélisation, le temps de séjour du traceur dans le biofilm est assimilé au temps de séjour dans la phase liquide, ce qui conduit à une surestimation de ce dernier et donc à un volume bien plus élevé que le volume réel.

Ainsi, comme le montre la seconde modélisation, la prise en compte de la biodiffusion du traceur conduit à une diminution du volume calculé : le temps de séjour dans le biofilm n'est plus confondu avec celui de la phase liquide. Cependant, ce volume étant tout de même incohérent avec la réalité, il a été supposé que les hétérogénéités des caractéristiques du biofilm le long du réacteur pouvaient expliquer ce phénomène. En effet, une épaisseur de biofilm plus élevée entraîne une augmentation du temps de séjour du traceur dans le biofilm. La troisième modélisation prenant en compte l'épaisseur maximale du biofilm (580 μ m) a donc été réalisée. Le volume calculé est effectivement plus faible que précédemment mais reste néanmoins supérieur au volume de vide dans le réacteur. L'hétérogénéité du biofilm ne peut donc pas à elle seule expliquer cette incohérence.

Une quatrième hypothèse a donc été testée, impliquant une structure de biofilm différente de celle initialement supposée. En effet, le calcul de la surface d'échange entre le biofilm et la phase liquide impliquait jusqu'ici l'hypothèse d'un biofilm plat et donc une surface de biofilm égale à la surface du garnissage sur lequel il se développe. Or, si l'on considère une structure sous forme de « champignons », la surface de biofilm est alors plus élevée que la surface du garnissage. Van Loosdrecht *et al.* ont montré que les conditions de développement du biofilm influencent fortement sa structure (Figure IV-20) [171]. Ainsi, lorsque les phénomènes de transport sont limitants, une structure en forme de « champignons » ou de « doigts » se forme, tandis que lorsque les phénomènes de croissance (réactions biologiques) sont limitants, le biofilm présente une structure plate.

Le facteur G (équation IV-1) permet de déterminer l'influence relative de ces deux phénomènes (transport et croissance bactérienne). Il est considéré que lorsque G est inférieur à 5, il est plus probable qu'un biofilm plat se développe, tandis que lorsque G est supérieur à 10, une structure plus complexe est attendue [35].

$$G = \frac{L_F^2 \mu_{max} X_F}{D_S C_S} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Avec L_F l'épaisseur du biofilm, μ_{max} la vitesse maximale de croissance de la biomasse, X_F la densité bactérienne du biofilm, D_S le coefficient de diffusion du substrat limitant et C_S la concentration en substrat limitant dans la phase liquide.

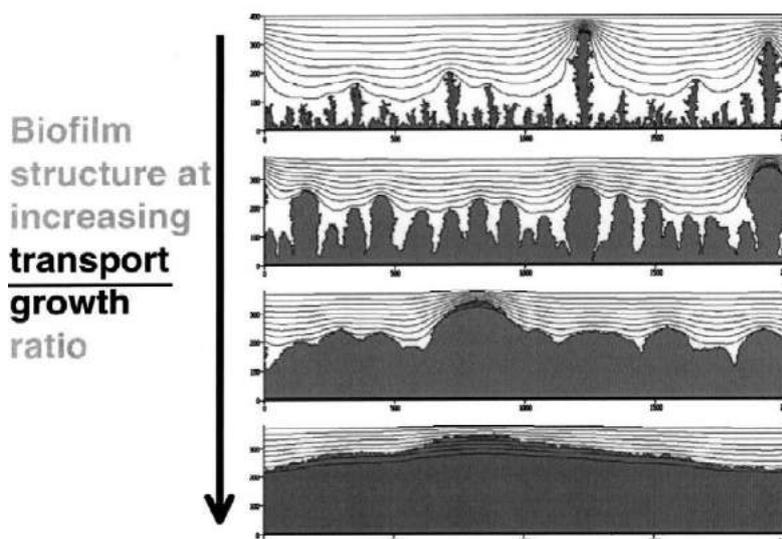


Figure IV-20 : Influence du ratio des vitesses maximales de transport des substrats et de croissance du biofilm sur la structure du biofilm, tiré de van Loosdrecht *et al.* [171] ; en haut les phénomènes de transport sont limitants induisant une structure de biofilm sous forme de « champignons » ; en bas les phénomènes de croissance sont limitants induisant une structure de biofilm plate.

Dans le cas présent, si l'on considère l'oxygène comme substrat limitant, le facteur G moyen est de l'ordre de 50. Ceci implique donc une plus forte probabilité de structure de biofilm hétérogène, constituée d'amas cellulaires (« champignons ») et de canaux, et induit une surface de biofilm supérieure à la surface de garnissage. D'autre part, Picioreanu *et al.* montrent que l'élargissement de la surface (ratio de la surface de biofilm sur la surface de garnissage) augmente avec l'épaisseur de biofilm et avec le facteur G [172]. Dans le cas d'un biofilm de 250µm d'épaisseur et d'un facteur G de 50, les auteurs observent un élargissement de la surface d'un facteur 7. La quatrième modélisation a

donc été réalisée en prenant en compte ce facteur. Les résultats expérimentaux et modélisés sont alors en très bonne adéquation (Figure IV-21) et les paramètres optimaux calculés sont cohérents avec un volume de phase liquide inférieur au volume de vide (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 : Paramètres du modèle représentatif du PBBR avec prise en compte de la biodiffusion et de la surface de biofilm modifiée

| Paramètre | Unité | Valeur |
|----------------------------|-------|----------------------|
| Volume total | mL | 416 |
| V_1 | mL | 251 |
| V_2 | mL | 165 |
| Ratio débit α | - | 0,17 |
| Nombre de cellules | - | 3,5 |
| Somme des moindres carrés | - | $2,13 \cdot 10^{-3}$ |
| Coefficient de corrélation | - | 0,979 |

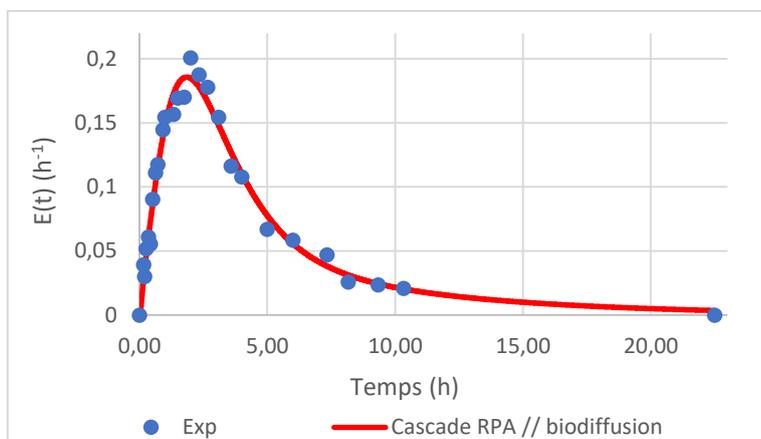


Figure IV-21 : DTS expérimentale et modélisée du PBBR après 14 jours – Avec prise en compte de la biodiffusion et de la structure du biofilm en « doigts »

Il est intéressant de noter que le volume de phase mobile (V_2) correspond au volume de liquide drainé en fin d'expérience, c'est-à-dire à la rétention liquide dynamique. De plus, le volume total occupé par le biofilm et la phase liquide représente 92% du volume total de vide. Les 8% restant peuvent être dus à la présence de zones mortes ou bien représentent le volume occupé par le gaz.

En conclusion, la prise en compte de la biodiffusion et de la surface réelle de biofilm permet de modéliser de façon cohérente l'hydrodynamique du PBBR, ce qui est important pour la modélisation ultérieure des performances du biofilm. D'autre part, la présence de biomasse modifie l'hydrodynamique du réacteur via la formation de zones stagnantes où s'opèrent des échanges lents.

IV.1.4. Résultats de faisabilité

IV.1.4.1. Réalisation du couplage

Afin de récupérer une quantité suffisante d'effluent d'OVH à traiter par voie biologique, des manipulations d'OVH d'une solution à $12,6 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'AO7 ont été réalisées à 250°C et 200°C . Chaque échantillon récupéré a été analysé afin de vérifier la reproductibilité des expériences. Ainsi, on observe un écart moyen sur le COT de $\pm 6\%$. Le mélange des échantillons récupérés a permis d'obtenir 700mL d'effluent pré-oxydé à 250°C et 300mL d'effluent pré-oxydé à 200°C . Dans les conditions d'OVH à 250°C et 200°C , le COT des effluents est de 1320 et $2980 \text{mg}_c \cdot \text{L}^{-1}$ respectivement. Le PBBR étant acclimaté à $300 \text{mg}_c \cdot \text{L}^{-1}$, ces effluents pré-oxydés ont été dilués 4,3 fois et 9,8 fois respectivement afin d'éviter un choc de concentration potentiellement stressant pour les bactéries. Le pH a également été ajusté au pH d'alimentation du PBBR, soit 4,1, et les nutriments ont été ajoutés en proportion C:N:P de 100:5:1.

Les effluents pré-oxydés dilués ont ensuite été utilisés comme influent du PBBR. Après 14 jours de développement du biofilm, l'alimentation en acide acétique a été remplacée par l'effluent d'OVH à 250°C sans modification du débit (200mL.h⁻¹). Des prélèvements réguliers ont permis de suivre l'évolution du COT et de la composition au cours de l'alimentation pendant 10h, soit plus de deux fois le temps de séjour moyen (Figure IV-22). L'alimentation a ensuite été de nouveau remplacée par un substrat à base d'acide acétique. Des prélèvements réguliers de l'effluent en sortie ont été analysés par CPG afin de détecter de potentielles traces d'acide phtalique et de déterminer le rendement en acide acétique. 24h après l'alimentation en acide acétique, la concentration en acide phtalique est inférieure à la limite de détection (<9mg.L⁻¹) et le rendement en acide acétique est rétabli. Après 16 jours de développement du biofilm, un protocole identique a été suivi avec l'effluent d'OVH à 200°C (Figure IV-23). En fin d'expérience (à J18), après rétablissement du rendement en acide acétique, le PBBR a été démantelé et le biofilm analysé.

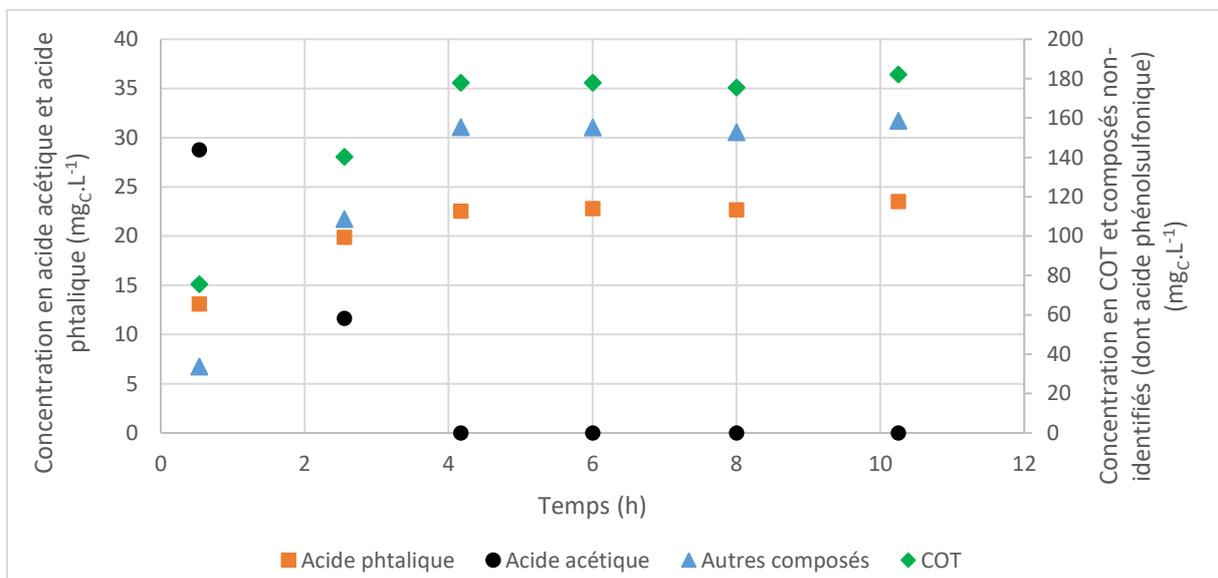


Figure IV-22 : Suivi de la composition de l'effluent en sortie de PBBR lors du couplage OVH-250°C – PBBR

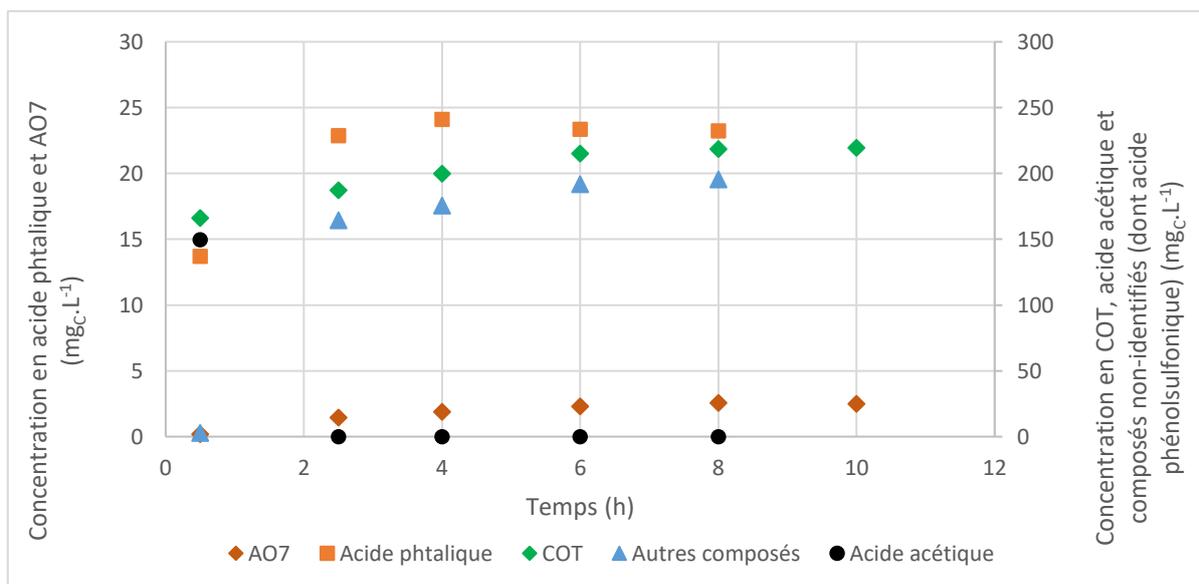


Figure IV-23 : Suivi de la composition de l'effluent en sortie de PBBR lors du couplage OVH-200°C – PBBR

Les Figure IV-22 et Figure IV-23 présentent l'évolution des concentrations en AO7, acide phtalique, acide acétique et COT lors de l'alimentation du PBBR par l'effluent d'OVH à 250°C et 200°C respectivement. Dans le cas du couplage « OVH-250°C – PBBR », la concentration en AO7 est trop faible (<1mg.L⁻¹) pour être détectée et n'est donc pas représentée. Seules des analyses CPG ont été effectuées ici, l'évolution de la concentration en acide phénolsulfonique (détectable par HPLC) n'est donc pas représentée. L'évolution de la teneur en carbone organique non-identifié par CPG, constitué en grande partie d'acide phénolsulfonique dans l'effluent pré-oxydé, est également représentée. Dans le deux cas (à 250 et 200°C), on observe qu'un régime permanent est atteint au bout de 6h. Par ailleurs, le pH en sortie est supérieur au pH de l'influent du fait de la consommation totale de l'acide acétique présent. La concentration en oxygène en sortie est également stable avec 6,8mg_{O2}.L⁻¹.

IV.1.4.2. Résultats du couplage

Les résultats des deux couplages (à 200 et 250°C) sont représentés sur la Figure IV-24 en termes de concentrations et de rendements. Le Tableau IV-5 indique également les charges volumiques éliminées par chaque étape du traitement. Dans le cas du procédé d'OVH batch, la charge volumique éliminée est rapportée au volume total de réacteur et à la durée d'oxydation. Dans le cas du PBBR, la charge volumique éliminée est rapportée au volume de vide total du réacteur. Les paragraphes suivants analysent les résultats obtenus.

Tableau IV-5 : Charges volumiques éliminées lors des couplages OVH-250°C – PBBR et OVH-200°C – PBBR

| Couplage | Etape | AO7 | Acide phtalique | Acide acétique | Autres composés | COT |
|---------------------|-------|---|--|---|--|---|
| OVH-250°C – PBBR | OVH | 241,8 kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | N.A. ⁽¹⁾ | N.A. ⁽¹⁾ | N.A. ⁽¹⁾ | 107,2 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| | PBBR | < Limite détectabilité | 0,07 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 0,18 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,9 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 2,5 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,08 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 1,1 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| OVH-200°C – PBBR | OVH | 240,8 kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | N.A. ⁽¹⁾ | N.A. ⁽¹⁾ | N.A. ⁽¹⁾ | 78,4 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |
| | PBBR | 0,007 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,18 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 0,5 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,08 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ 0,2 kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,3 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ | 0,6 kg _C .m ⁻³ .j ⁻¹ |

⁽¹⁾N.A. : Non Applicable

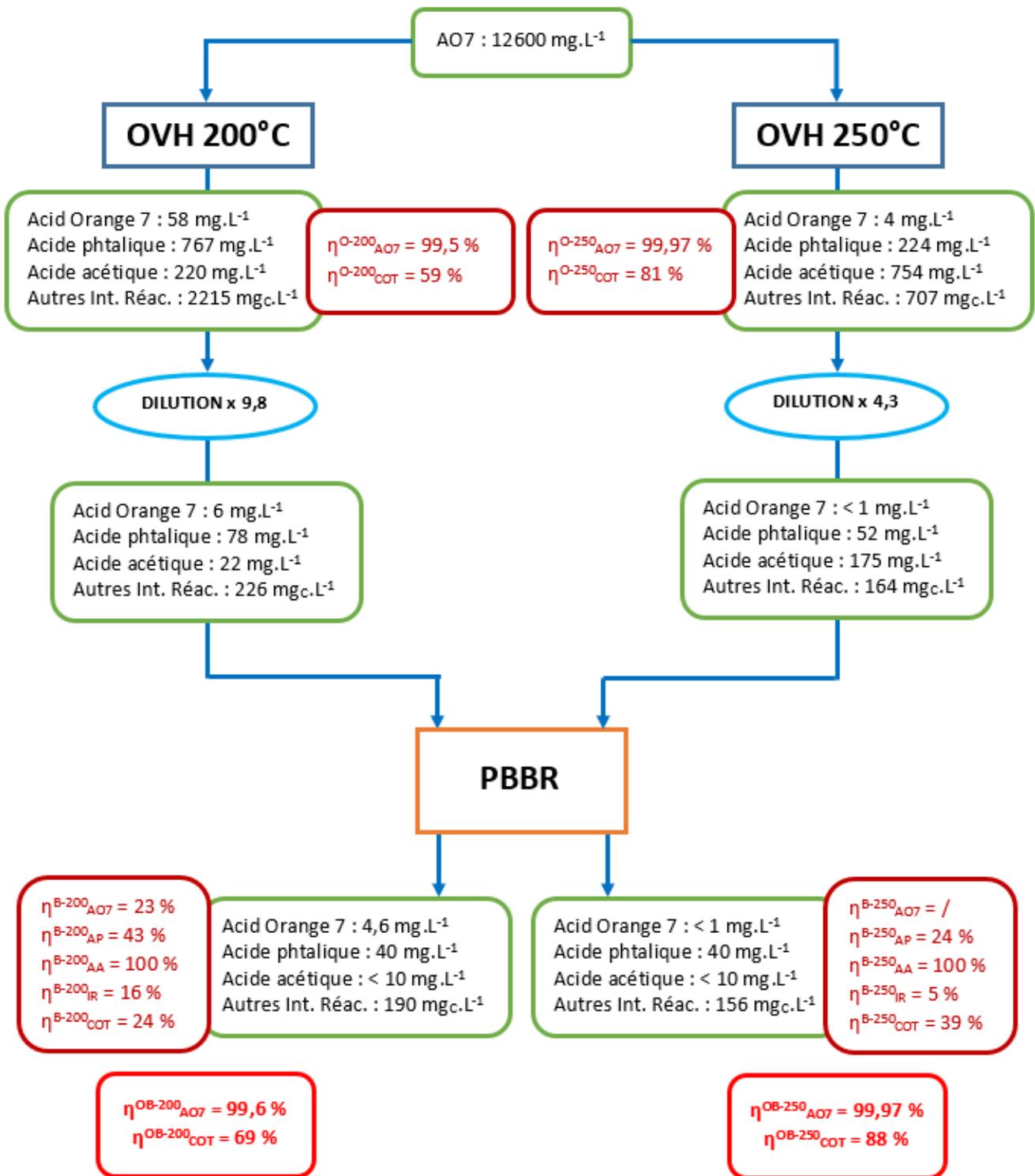


Figure IV-24 : Résultats du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7

- **Couplage OVH-250°C – PBBR**

L'OVH permet d'éliminer la quasi-totalité de l'AO7 (rendement supérieur à 99,9%), cependant ce composé n'est pas totalement minéralisé puisque le rendement en COT est inférieur (81%). Comme présenté au paragraphe IV.1.1., le carbone organique résiduel est dû à la transformation de l'AO7 en composés aromatiques (essentiellement acide phtalique et acide phénolsulfonique) et en acide acétique. Le PBBR permet ensuite d'affiner le traitement en minéralisant une partie du carbone organique résiduel, passant à 88% de minéralisation. Cette minéralisation par voie biologique est due pour 82% à l'élimination de l'acide acétique et pour 18% à l'élimination d'autres composés, essentiellement aromatiques, tels que l'acide phtalique (6% du carbone éliminé par voie biologique). Les capacités du biofilm à minéraliser le carbone organique sont plus faibles qu'en présence d'acide acétique uniquement ($1,1\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ au lieu de $2,0\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$). Cependant, étant donné que le biofilm s'est développé uniquement avec de l'acide acétique comme source de carbone, ces résultats sont intéressants : le consortium bactérien présent adopte relativement rapidement des mécanismes d'adaptation permettant l'élimination de composés aromatiques difficilement biodégradables. Il est d'ailleurs notable que la charge volumique éliminée de l'acide phtalique est comparable à celle des composés non identifiés par CPG ($0,07\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ vs. $0,08\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$), ce qui peut indiquer que cette fraction non identifiée est effectivement associée à des composés difficilement biodégradables tels que l'acide phénolsulfonique. D'autre part, ces résultats sont également similaires à ceux obtenus avec le PBBR AA développé pour le traitement du phénol, où les charges volumiques éliminées du phénol étaient de l'ordre de $0,05$ à $0,3\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$.

Ainsi, le couplage de l'OVH à un PBBR développé à l'acide acétique permet d'affiner la minéralisation de l'effluent pré-oxydé, non seulement en éliminant l'acide acétique formé mais aussi une fraction des composés aromatiques difficilement biodégradables. Bien que la dégradation de ces derniers soit relativement faible, elle est encourageante puisqu'il s'agit des rendements « minimaux », sans acclimatation préalable du biofilm, et qu'elle met en valeur les capacités d'adaptation de ce type de biofilm.

- **Couplage OVH-200°C – PBBR**

Comme précédemment, l'OVH à 200°C permet d'éliminer la quasi-totalité de l'AO7 (99,5%) qui n'est cependant pas totalement minéralisé, avec seulement 59% du COT éliminé. Le PBBR permet d'affiner le traitement, passant ainsi à 69% de minéralisation. La minéralisation par voie biologique est due pour 13% à l'élimination de l'acide acétique et pour 87% à l'élimination d'autres composés, essentiellement aromatiques, tels que l'acide phtalique (30% du carbone éliminé par voie biologique). Les capacités du biofilm à minéraliser le carbone organique sont encore plus faibles que précédemment ($0,6\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ au lieu de $1,1\text{kg}_C\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$) du fait de la présence d'une forte fraction de composés difficilement biodégradables (l'acide acétique représente seulement 3% du COT de l'influent). Cependant, ces résultats montrent, une fois de plus, que le consortium bactérien adopte relativement rapidement des mécanismes d'adaptation aux composés aromatiques difficilement biodégradables. La biomasse étant quasiment privée de substrat facilement biodégradable, ces mécanismes permettent le maintien du métabolisme bactérien.

D'autre part, il est intéressant de noter que l'élimination du colorant résiduel est du même ordre de grandeur en terme de rendement comparé à l'expérience d'élimination du colorant seul sur un biofilm développé à l'acide acétique – présentée en annexe 24 – soit 23% et 28% respectivement, bien que la charge volumique éliminée soit plus faible ($0,012\text{kg}_{\text{AO7}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ contre $0,27\text{kg}_{\text{AO7}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ respectivement). Il est donc possible que cette élimination soit essentiellement due à une adsorption

et non une consommation. D'autre part, l'effluent du procédé couplé reste tout de même concentré en AO7 à $4,6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui peut être problématique pour leur rejet ultérieur.

Enfin, bien que les résultats de ce couplage soient intéressants en termes d'adaptation de la biomasse, deux problèmes majeurs ont été détectés :

- L'effluent en sortie est coloré,
- Une masse brunâtre s'est développée au sein du biofilm en bas de réacteur (Figure IV-25).



Figure IV-25 : Formation d'un amas brunâtre en bas de réacteur lors du couplage OVH-200°C – PBBR

La couleur de l'effluent du couplage s'explique par la couleur initialement noirâtre de l'effluent d'OVH, due à la présence de quinhydrone. Les composés aromatiques n'étant pas totalement éliminés par le PBBR, le complexe reste présent en solution et colore l'effluent final. Ce phénomène n'a pas été observé lors du couplage OVH-250°C – PBBR car l'effluent d'OVH n'était pas coloré du fait de son degré d'oxydation plus élevé. Ceci montre l'importance d'une élimination efficace des composés aromatiques par voie biologique dans le cas d'une OVH à 200°C : l'acclimatation préalable de la biomasse à l'effluent d'OVH pourrait permettre d'atteindre cet objectif.

L'amas brunâtre, quant à lui, est restreint à une certaine zone du biofilm, en bas de réacteur. Il ne semble pas influencé par l'écoulement liquide, ce qui tend à montrer que la substance colorée est présente en profondeur dans le biofilm et diffuse peu vers la phase liquide. Cette accumulation localisée peut indiquer la formation de polymères via l'oxydation d'amines aromatiques, comme l'ont observée Kulla *et al.* lors d'essais de dégradation de l'AO7 par voie biologique aérobie (cf. Figure IV-26) [161]. Dans le cas présent, l'épaisseur élevée du biofilm induit la présence d'une zone anoxique en

profondeur. L'AO7 présent dans l'influent diffuse à travers le biofilm et est potentiellement transformé en amines aromatiques via un mécanisme anaérobie. Lors de la diffusion de ces amines vers la phase liquide, la zone aérobie peut provoquer leur oxydation et leur polymérisation. Le polymère formé diffuse alors difficilement à travers le biofilm vers la phase liquide et s'accumule au sein du biofilm. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

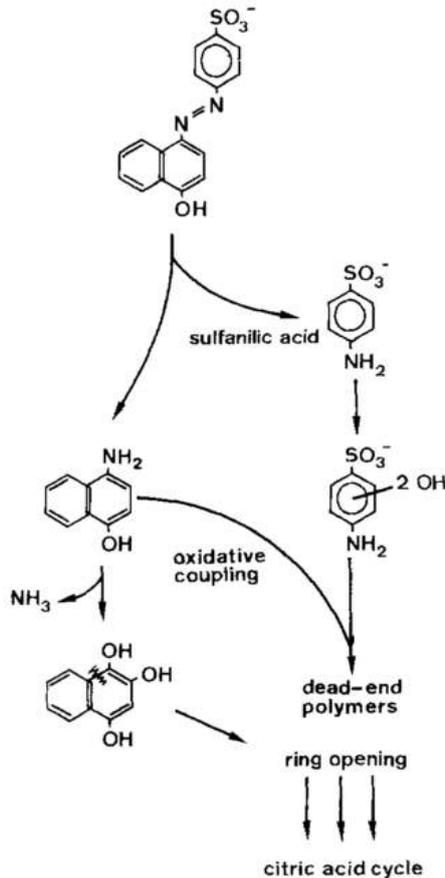


Figure IV-26 : Mécanisme de formation de polymères non biodégradables lors de la biodégradation aérobie de l'AO7, tiré de Kulla et al. [161]

- **Conclusions sur la faisabilité du couplage**

Ces observations ont permis de mettre en avant les capacités du biofilm à développer rapidement des mécanismes d'adaptation permettant la dégradation de composés difficilement biodégradables. Les résultats obtenus pour le couplage OVH-250°C – PBBR montrent la faisabilité du couplage pour le traitement de l'AO7 : le couplage permet à la fois une décoloration de l'effluent initial et affine la minéralisation de l'AO7 par rapport à une OVH seule. Une alimentation en continu du PBBR par l'effluent d'OVH – lors d'une implémentation du couplage à plus grande échelle – permettrait *a fortiori* une acclimatation de la biomasse et une amélioration de la minéralisation. Cependant, des expériences complémentaires devraient préalablement être conduites en ce sens.

D'autre part, les résultats du couplage OVH-200°C – PBBR ont montré, outre les capacités d'adaptation du biofilm, que les conditions d'OVH étaient peu adaptées. En effet, l'utilisation de ces conditions nécessiterait une acclimatation extrêmement efficace de la biomasse afin d'éviter la présence de quinhydrone qui colore l'effluent final. De plus, même si cette acclimatation est réalisée,

la présence d'AO7 dans l'influent peut engendrer la formation d'un polymère coloré et réfractaire à la biodégradation. Ce polymère n'a pas été observé lors de l'expérience d'élimination de l'AO7 en PBBR aérobie (annexe 24). Cependant cette formation dépend pour beaucoup du biofilm formé et des conditions opératoires : épaisseur de biofilm, distribution de l'air au sein du réacteur, etc. Il paraît donc peu judicieux de choisir un effluent intermédiaire où la concentration en AO7 n'est pas minimale. Une OVH à 200°C est potentiellement intéressante pour le couplage mais nécessiterait d'augmenter le temps de séjour dans le réacteur, et donc son volume, afin d'obtenir un degré d'oxydation de l'AO7 plus élevé.

Finalement, des expériences complémentaires pourraient être réalisées afin de déterminer d'autres conditions d'OVH, en termes de température et/ou de durée d'oxydation, pouvant être utilisées ou non pour le couplage. Cette première étude montre que, pour 30min d'oxydation, il existe une température entre 200 et 250°C à partir de laquelle l'effluent d'OVH devient adapté au traitement par PBBR. Des expériences complémentaires pourraient permettre de déterminer cette température, ce qui influencera les performances énergétiques du procédé couplé.

Par ailleurs, il est important de souligner que des analyses plus poussées des effluents du couplage doivent être effectuées afin de déterminer les sous-produits potentiellement formés.

IV.2. Démonstration de l'intérêt du couplage

Contrairement à l'étude faite sur le traitement du phénol, la composition des effluents du couplage (effluent intermédiaire et effluent final) est déterminée de façon moins exhaustive, ce qui limite la démonstration de l'intérêt du couplage via la modélisation et la simulation. Cependant, les bases de modélisation et de simulation de ce couplage peuvent tout de même être posées en vue d'une amélioration ultérieure.

IV.2.1. Modélisation et simulation de l'OVH

IV.2.1.1. Paramètres du système

- **Modèle thermodynamique et hydrodynamique**

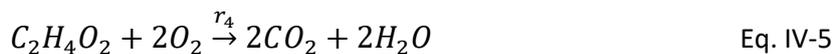
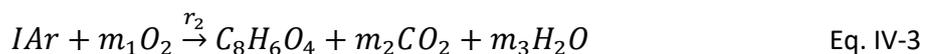
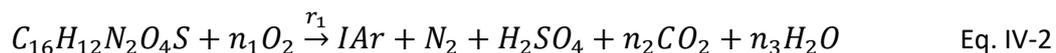
Le modèle thermodynamique PSRK a été utilisé lors de la simulation de l'OVH de l'AO7 sur ProsimPlus®. Ce dernier a été choisi à partir d'expériences réalisées par Lefèvre *et al.* et détaillées au paragraphe III.2.1.1. [28]. Le même modèle hydrodynamique que lors de l'OVH du phénol a été choisi, soit 5 RPA en série.

- **Paramètres cinétiques**

Seuls Donlagic *et al.* présentent un modèle cinétique de l'OVH de l'AO7 [62]. Cependant, celui-ci concerne uniquement deux réactions : la transformation de l'AO7 en composés organiques et

l'oxydation de ces derniers en eau et dioxyde de carbone. Aucune distinction n'est faite entre les différents composés organiques formés, seule la teneur globale en COT est modélisée.

A partir de la composition des échantillons obtenus à différentes températures d'OVH, un modèle cinétique a été élaboré afin de déterminer les concentrations en composés identifiés. Il comprend les 3 principaux composés identifiés et quantifiés : l'AO7, l'acide phtalique (AP) et l'acide acétique (AA). De plus, le carbone organique restant (en grande partie due à l'acide phénolsulfonique et autres composés aromatiques) a été modélisé en tant qu'un seul et unique composé appelé « Intermédiaire Aromatique » ou « IAr ». Le modèle comprend 4 équations :



L'expression de la vitesse de chaque réaction est présentée dans le Tableau IV-6. Dans le cas de l'AO7, une vitesse du premier ordre a également été observée par Donlagic *et al.* [62]. L'oxydation du carbone organique formé est représentée par ces mêmes auteurs par une cinétique du second ordre. Dans le cas présent, une cinétique du second ordre est effectivement appropriée pour l'oxydation des composés aromatiques, tandis que l'oxydation de l'acide acétique est mieux représentée par une cinétique du premier ordre. La concentration de chaque composé est exprimée en fonction de l'avancement des différentes réactions dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-6 : Expression des vitesses de chaque réaction lors de l'OVH de l'AO7

| r_1 | r_2 | r_3 | r_4 |
|------------|--------------|-------------|-----------|
| $k_1[AO7]$ | $k_2[IAr]^2$ | $k_3[AP]^2$ | $k_4[AA]$ |

Tableau IV-7 : Expression des concentrations de chaque composé en fonction de l'avancement des réactions

| [AO7] | [IAr] | [AP] | [AA] |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $\frac{n_{AO7}^0 - \xi_1}{V_L}$ | $\frac{\xi_1 - \xi_2}{V_L}$ | $\frac{\xi_2 - \xi_3}{V_L}$ | $\frac{0,5\xi_3 - \xi_4}{V_L}$ |

On obtient finalement 4 équations différentielles du premier ordre :

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_1(n_{AO7}^0 - \xi_1) \quad ; \quad \frac{d\xi_2}{dt} = k_2(\xi_1 - \xi_2)^2 \quad ; \quad \frac{d\xi_3}{dt} = k_3(\xi_2 - \xi_3)^2 \quad ; \quad \frac{d\xi_4}{dt} = k_4(0,5\xi_3 - \xi_4)$$

Dans ce système, les équations peuvent se résoudre successivement. La première équation permet de calculer k_1 en minimisant la somme des moindres carrés entre points expérimentaux et modélisés. Ensuite, ξ_1 étant déterminé, il est possible de déterminer k_2 de la même manière et ainsi de suite. Les équations ont été résolues par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. Enfin, pour chaque composé, les constantes calculées pour chaque température ont été corrélées avec la loi d'Arrhenius.

La Figure IV-27 montre une bonne adéquation du modèle concernant l'AO7 et les intermédiaires aromatiques, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97. La constante cinétique associée à l'acide phtalique est légèrement moins bien modélisée, avec un coefficient de corrélation de 0,85. Concernant l'acide acétique, seuls deux points ont pu être obtenus. En effet, lors de l'OVH à 200°C, la constante cinétique associée à l'oxydation de ce composé est nulle, montrant son caractère réfractaire à l'oxydation chimique à trop faible température.

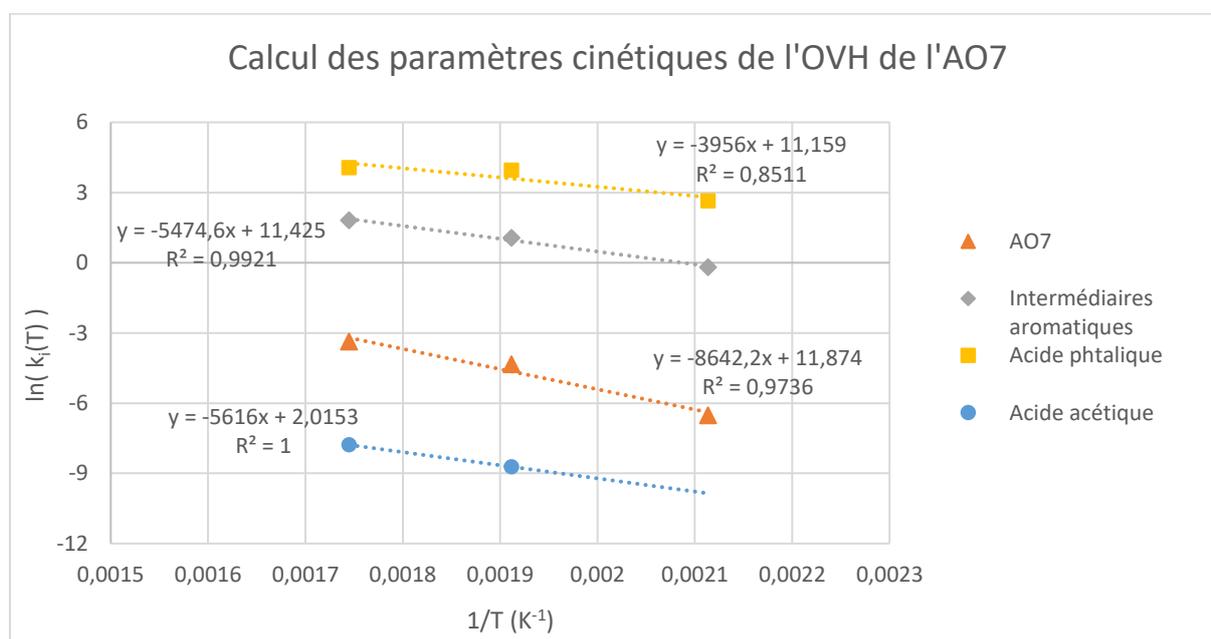


Figure IV-27 : Calcul des paramètres cinétiques de l'OVH de l'AO7

Finalement, les paramètres cinétiques calculés sont présentés dans le Tableau IV-8. L'énergie d'activation obtenue pour l'élimination de l'AO7 est proche de celle obtenue par Donlagic *et al.*, soit 68kJ.mol⁻¹ [146]. Dans cette même étude, les auteurs obtiennent une énergie d'activation associée à la minéralisation du COT de 154kJ.mol⁻¹, valeur nettement supérieure aux énergies d'activation calculées.

Tableau IV-8 : Paramètres cinétiques de l'OVH de l'AO7

| Réactif | AO7 | IAr | Acide phtalique | Acide acétique |
|--|----------------------------------|--|--|----------------------|
| Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹) | 71,9 | 45,5 | 32,9 | 46,7 |
| Facteur pré-exponentiel | $1,43 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ | $9,16 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $7,02 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | $7,5 \text{ s}^{-1}$ |

Les courbes expérimentales et modélisées sont finalement représentées sur la Figure IV-28.

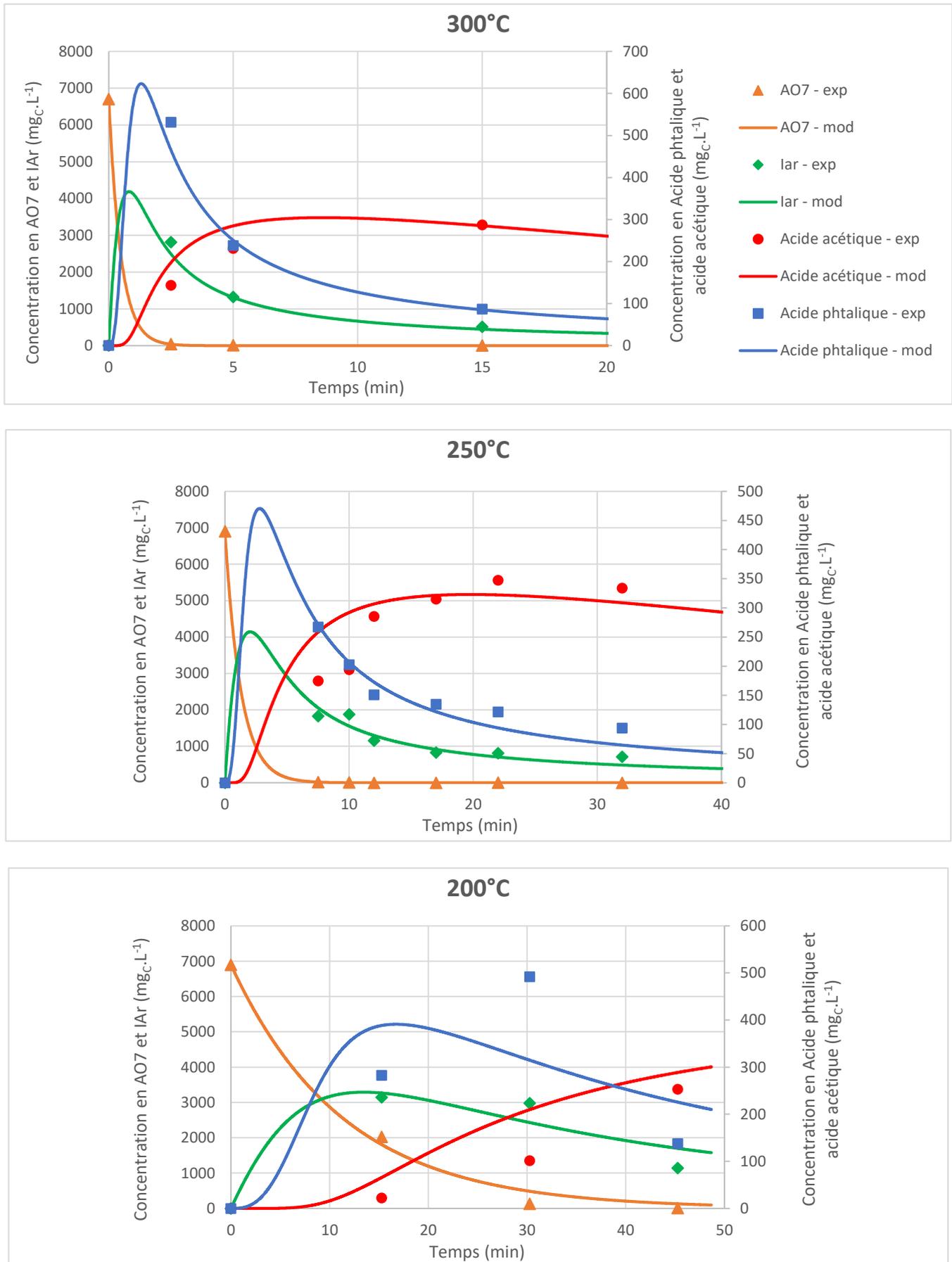


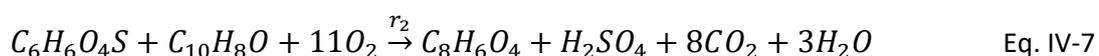
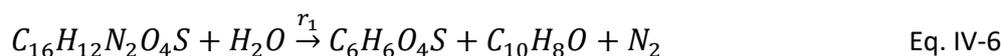
Figure IV-28 : Evolution des concentrations expérimentales et modélisées à 200, 250 et 300°C

On peut observer que le modèle reproduit bien les résultats expérimentaux à 250 et 300°C. Des écarts importants apparaissent cependant à 200°C, montrant que le modèle utilisé peut encore être amélioré, par exemple en prenant en compte la concentration en oxygène ou encore en considérant un plus grand nombre de réactions et d'intermédiaires réactionnels. Néanmoins, ces résultats sont suffisamment satisfaisants à 250°C pour une simulation de l'OVH de l'AO7 à cette température.

IV.2.1.2. Simulation

- **Composés et réactions intégrées au logiciel ProsimPlus®**

Le logiciel de simulation ne permet pas d'intégrer des composés « globaux » tels que les intermédiaires aromatiques : il est nécessaire de les définir précisément afin d'intégrer des équations dont la stœchiométrie exacte est bien définie. Il a été choisi de représenter les intermédiaires aromatiques par l'acide phénolsulfonique et le 2-naphtol, puisqu'il s'agit des deux premiers composés figurant dans le mécanisme proposé par Donlagic *et al.* [62]. Outre les équations IV-4 et IV-5 présentées précédemment, les équations IV-6 et IV-7 définies ci-dessous ont été intégrées au logiciel, avec les paramètres cinétiques définis précédemment.



Par ailleurs, l'AO7, l'acide phénolsulfonique et le 2-naphtol ne figurent pas dans la liste de constituants proposés par ProsimPlus®. Ils ont donc été ajoutés manuellement. Afin de mener à bien la simulation, de nombreuses propriétés de ces composés sont nécessaires :

- Les propriétés indépendantes de la température : masse molaire, température d'ébullition, propriétés critiques (température, pression, volume et facteur de compressibilité), facteur acentrique, enthalpie de formation ;
- Les propriétés dépendantes de la température : chaleur spécifique du gaz, densité liquide, viscosité liquide, viscosité gaz, conductivité thermique liquide, conductivité thermique gaz, tension superficielle, pression de vapeur saturante.

Une méthode de contribution de groupe, la méthode de Joback, a été utilisée afin de déterminer les propriétés indépendantes de la température, lorsqu'elles n'étaient pas disponibles expérimentalement [173]. A partir de ces propriétés, des corrélations intégrées au logiciel permettent de déterminer les propriétés dépendantes de la température, telles que celle de Lee-Kesler pour la pression de vapeur saturante, celle de Yen-Woods pour la densité liquide ou encore de Sato-Riedel pour la conductivité thermique liquide.

• **Résultats de simulation**

La simulation du procédé global d'oxydation en voie humide a déjà été présentée au paragraphe III.2.2.2. A titre d'exemple, un débit en entrée de 1 t.h⁻¹ de solution d'AO7 à 12,6 g.L⁻¹ a été appliqué. Les performances épuratoires sont résumées dans le Tableau IV-9.

En termes de performances énergétiques, la contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques est représentée dans la Figure IV-29. On observe que les besoins énergétiques concernent pour une très grande majorité la chauffe du liquide en amont du réacteur (88% des besoins). Cependant, l'énergie récupérée lors du refroidissement du liquide est équivalente à ces besoins (à 0,3% près). De plus, la réaction d'oxydation étant fortement exothermique, la chaleur de réaction contribue à 16% des récupérations énergétiques maximales. Ainsi, le bilan énergétique du procédé est positif : dans ces conditions d'utilisations, jusqu'à 72kW peuvent être récupérés, dont 86% sont dus à la chaleur de réaction dégagée, soit rapporté au volume de réacteur 64kW.m⁻³.

Tableau IV-9 : Performances épuratoires du procédé d'OVH simulé dans les conditions : 1t.h⁻¹ de solution d'AO7 à 12,6g.L⁻¹

| Caractéristique | Unité | Valeur |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| Temps de séjour global | min | 30 |
| Volume de réacteur | L | 1122 |
| DCO en sortie | kg.j ⁻¹ | 38,1 |
| | g.L ⁻¹ | 1,6 |
| DCO éliminée | % | 93,0 |
| | kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | 451,7 |
| AO7 en sortie | g.j ⁻¹ | 8,3 |
| | mg.L ⁻¹ | 8,4 |
| AO7 éliminé | % | 99,9 |
| | kg.m ⁻³ .j ⁻¹ | 269,2 |
| Acide acétique en sortie | mg.L ⁻¹ | 884,9 |
| Intermédiaires aromatiques en sortie | mgc.L ⁻¹ | 17,6 |
| Carbone organique éliminé | % | 92,3 |

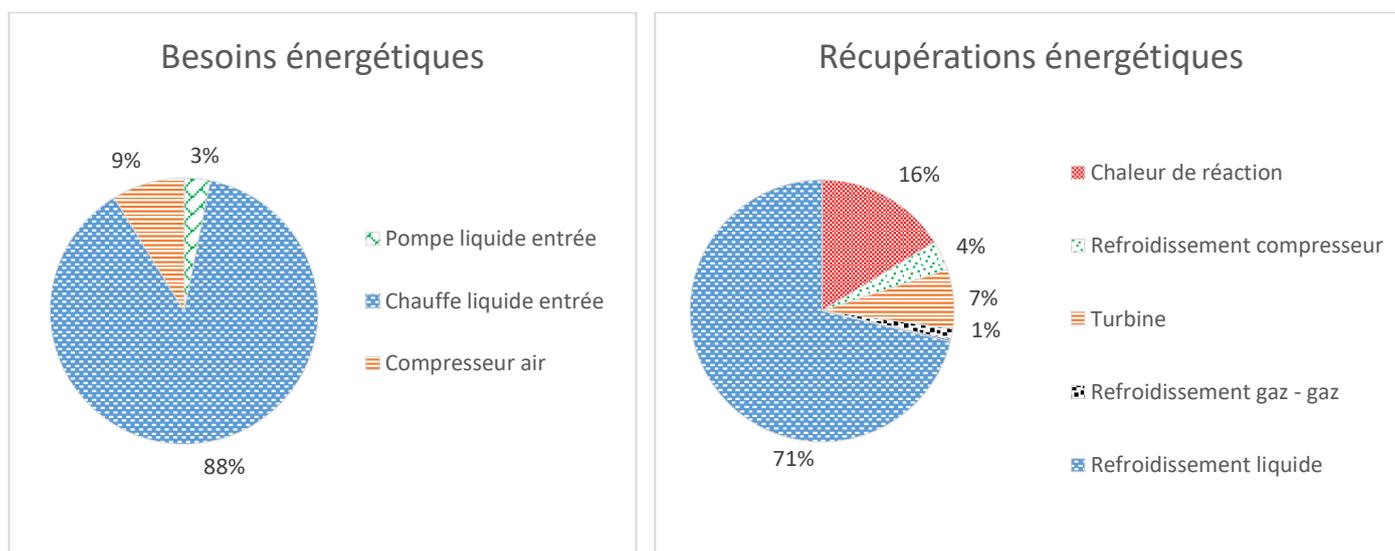


Figure IV-29 : Contribution de chaque opération unitaire aux besoins et aux récupérations énergétiques

Ce type de simulation est utilisé par la suite lors de la comparaison du procédé d'OVH seul au procédé couplé.

IV.2.2. Modélisation et simulation du PBBR

Tout comme lors de la modélisation du PBBR Ph pour le traitement du phénol par couplage OVH – PBBR, le PBBR expérimental a tout d'abord été modélisé. La bonne adéquation entre résultats expérimentaux et résultats de modélisation ont permis de valider les hypothèses effectuées lors de la modélisation, notamment concernant les paramètres tirés de la littérature : cinétiques, coefficients de transfert et de diffusion. Par la suite, l'objectif étant de simuler un réacteur à échelle industrielle (comme pour l'OVH), l'hydrodynamique a été adaptée à celle d'un réacteur réel et le modèle a été intégré sur ProsimPlus®. Ces différentes étapes sont détaillées dans les sections suivantes.

IV.2.2.1. Paramètres du système pour la modélisation du PBBR expérimental

Un modèle de réacteur à biofilm dans un RPA a été décrit en section II.2.2.2. Outre les paramètres opératoires (débit, concentration) et les caractéristiques du biofilm (épaisseur, concentration bactérienne), plusieurs paramètres sont nécessaires à la modélisation du PBBR :

- L'hydrodynamique du réacteur (association de RPA),
- Les paramètres physiques (coefficient de diffusion, coefficient de transfert de masse),
- Les paramètres cinétiques.

- **Paramètres hydrodynamiques**

Les paramètres hydrodynamiques du PBBR expérimental ont été déterminés et présentés au paragraphe IV.1.3.4.2. Ils sont également rappelés dans le Tableau IV-10. Cependant, on note que le nombre de cellules n'est pas entier (3,45). Or, dans le cadre de la modélisation du PBBR, un demi-RPA est difficilement représentable. De ce fait, deux autres modélisations de l'hydrodynamique ont permis de déterminer les paramètres correspondant à 3 et 4 cellules, représentés dans le même tableau. On observe que la modélisation pour 3 cellules présente une meilleure somme des moindres carrés que pour 4 cellules. Ce sont donc les paramètres hydrodynamiques de cette modélisation qui ont été utilisés lors de la modélisation du PBBR.

Tableau IV-10 : Influence du nombre de cellules sur la modélisation de l'hydrodynamique du PBBR

| Nombre de cellules | 3 | 3,45 (optimum) | 4 |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| V_{tot} | 437,2 | 416,0 | 383,9 |
| $\beta = V_1 / V_{tot}$ | 0,552 | 0,603 | 0,650 |
| $\alpha = Q_1 / Q$ | 0,136 | 0,170 | 0,221 |
| Somme des moindres carrés | $2,47 \cdot 10^{-3}$ | $2,13 \cdot 10^{-3}$ | $2,69 \cdot 10^{-3}$ |

- **Paramètres physiques**

Le coefficient de diffusion dans le biofilm a été déterminé via la corrélation présentée en annexe 21. La corrélation utilisée pour le coefficient de transfert est celle d'Ohashi, présentée dans la même annexe, car elle a été identifiée comme celle permettant au mieux de représenter les phénomènes de transfert dans le PBBR Ph (paragraphe III.2.3.).

- **Paramètres cinétiques**

Il a été choisi de représenter la biodégradation des sous-produits de l'OVH de l'AO7 par deux réactions principales :

- La biodégradation aérobie de l'acide acétique, utilisée pour le développement du biofilm et facilement biodégradable,
- La biodégradation aérobie de composés aromatiques difficilement biodégradables et inhibiteurs, ces derniers intègrent à la fois l'acide phtalique et le carbone organique dû aux intermédiaires aromatiques (IAr). Pour cela, ces derniers ont été convertis en équivalents acide phtalique.

L'AO7 n'a pas été pris en compte car on considère que l'on ne traite par voie biologique que des effluents d'OVH dont la concentration en AO7 est négligeable ($<1\text{mg.L}^{-1}$) afin d'éviter tout problème de formation d'amines aromatiques toxiques.

La cinétique de biodégradation aérobie de l'acide acétique est une cinétique de Monod tirée de l'étude de Pala-Ozkok *et al.* et présentée dans le Tableau IV-11 [174]. Dans cette étude, une biomasse libre acclimatée à l'acide acétique comme unique source de carbone a été utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques.

Concernant la cinétique de biodégradation de l'acide phtalique, une seule étude à ce sujet a été recensée [170]. Cependant, cette étude cinétique a été réalisée sur une biomasse acclimatée à ce composé. Or, dans le cas présent, il n'y a pas eu d'acclimatation. L'étude ne paraît donc pas adéquate pour la représentation du PBBR développé uniquement à l'acide acétique. Il a donc été choisi d'utiliser une cinétique de dégradation associée à un autre composé aromatique inhibiteur : le phénol. Ce choix est justifié par le fait que la dégradation des composés aromatiques est généralement induite par le même type de mécanisme, via le 3-oxoadipate. Il paraît donc cohérent de modéliser la dégradation des intermédiaires aromatiques par une seule cinétique semblable à celle de la biodégradation du phénol. Les paramètres cinétiques ont été tirés de l'étude d'Ellis *et al.* et sont présentés dans le Tableau IV-11 (cinétique d'Haldane) [175]. Cette étude a été réalisée sur une biomasse développée en culture libre en présence d'une eau usée synthétique majoritairement constituée de composés facilement biodégradables (80% de la DCO) et d'une faible fraction de composés xénobiotiques, dont le phénol, représentant 20% de la DCO.

Tableau IV-11 : Paramètres cinétiques de biodégradation aérobie de l'acide acétique et du phénol utilisés pour la modélisation des performances du PBBR

| Composé | Référence | μ_H (h ⁻¹) | K_S (mg _{Dco} .L ⁻¹) | K_I (mg _{Dco} .L ⁻¹) | Y_H (g _{Dco_x} .g _{Dco_s} ⁻¹) |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| Acide acétique | Pala-Ozkok et al. (2013) [174] | 0,354 | 16,0 | - | 0,66 |
| Phénol | Ellis et al. (1996) [175] | 0,126 | 0,065 | 6,1 | 0,496 |

IV.2.2.2. Modélisation du réacteur expérimental

Le réacteur expérimental a été modélisé via la résolution des équations indiquées à la section III.2.2. Afin de valider le modèle, trois expériences sur le PBBR ont été exploitées et sont décrites dans le Tableau IV-12. Pour chaque expérience modélisée, les conditions opératoires (débit, concentration), les caractéristiques du biofilm et l'hydrodynamique déterminées précédemment sont prises en compte.

Tableau IV-12 : Description des expériences ayant servi à la validation du modèle de PBBR

| Expérience | Date | Description | Acide acétique (mg _{Dco} .L ⁻¹) | Intermédiaires aromatiques (mg _{Dco} .L ⁻¹) |
|------------|------|--------------------------------------|---|---|
| 1 | J13 | Solution d'acide acétique (substrat) | 860 | 0 |
| 2 | J14 | Solution pré-oxydée OVH-250°C | 272 | 486 |
| 3 | J16 | Solution pré-oxydée OVH-200°C | 24 | 678 |

- **Résultats de modélisation**

Les résultats de modélisation sont présentés dans le Tableau IV-13 et comparés aux résultats expérimentaux. Le modèle reproduit de manière satisfaisante les performances du PBBR en termes de consommation des intermédiaires aromatiques, avec des écarts sur les concentrations inférieures à 10%. Concernant l'acide acétique, dans la première expérience, on observe également une bonne adéquation du modèle aux résultats expérimentaux avec un écart relatif de 9%. D'autre part, il est à noter que, lors de la 2^{nde} et de la 3^{ème} expérience, la concentration en acide acétique était trop faible pour être détectable par CPG, avec une limite de détectabilité de l'ordre de 10mg.L⁻¹. La concentration en acide acétique modélisée pour la 3^{ème} expérience étant inférieure à cette limite, le résultat est cohérent. Seule la concentration en acide acétique modélisée pour la seconde expérience diffère des résultats expérimentaux. Cependant, si l'on considère les quantités d'acide acétique consommées expérimentale et modélisée, soit 272mg.L⁻¹ et 231mg.L⁻¹ respectivement, on observe un écart relatif de 15%, ce qui est également satisfaisant. Finalement, la moyenne des écarts absolus calculés est de 9%, ce qui montre une bonne adéquation au modèle.

Tableau IV-13 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Hydrodynamique N=3

| Expérience | 1 | 2 | | 3 | |
|--|---------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|
| <i>Composé / Concentration (mg.L⁻¹)</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> |
| Concentration initiale | 860 | 272 | 486 | 24 | 678 |
| Concentration finale expérimentale | 495 | < 10 | 446 | < 10 | 541 |
| Concentration finale modélisée | 540 | 41 | 424 | 0,6 | 588 |
| Ecart relatif | -9% | - | 5% | - | -9% |

- **Influence de l'hydrodynamique**

Pour vérifier que les paramètres hydrodynamiques choisis (avec N=3) n'influençaient pas significativement les résultats, une modélisation a été réalisée en utilisant les paramètres hydrodynamiques obtenus pour N=4. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-14. On observe ici également une bonne adéquation du modèle, bien qu'il soit légèrement moins adapté comparé à la modélisation précédente, avec une moyenne des écarts absolus calculés de 10%, au lieu de 9%.

Tableau IV-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Hydrodynamique N=4

| Expérience | 1 | 2 | | 3 | |
|--|---------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|-------------|
| <i>Composé / Concentration (mg.L⁻¹)</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> |
| Initiale | 860 | 272 | 486 | 24 | 678 |
| Finale expérimentale | 495 | < 10 | 446 | < 10 | 541 |
| Finale modélisée | 569 | 31,7 | 450 | 0,7 | 604 |
| Ecart relatif | -15% | 12%⁽¹⁾ | -1% | - | -12% |

⁽¹⁾ Ecart relatif calculé sur les quantités consommées

- **Influence des cinétiques de biodégradation**

Enfin, l'influence du choix des paramètres cinétiques a également été étudiée. Pour cela, les paramètres cinétiques utilisés lors de la modélisation du PBBR Ph acclimaté au phénol ont été intégrés au modèle. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-15. On observe que, hormis pour la concentration en intermédiaires aromatiques de la 3^{ème} expérience, cette modélisation n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux, avec une moyenne des écarts absolus calculés de 28%.

Tableau IV-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et modélisés – Cinétiques PBBR Ph

| Expérience | 1 | 2 | | 3 | |
|--|---------------------------|---------------------------|------------|---------------------------|------------|
| <i>Composé / Concentration (mg.L⁻¹)</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> | <i>Acide Acétique</i> | <i>IAr</i> |
| Initiale | 860 | 272 | 486 | 24 | 678 |
| Finale expérimentale | 495 | < 10 | 446 | < 10 | 541 |
| Finale modélisée | 620 | 175 | 362 | 6,0 | 525 |
| Ecart relatif | -25% | 64%⁽¹⁾ | 19% | - | 3% |

⁽¹⁾ Ecart relatif calculé sur les quantités consommées

En conclusion, la modélisation du PBBR expérimental a permis de valider les paramètres physiques et cinétiques utilisés. Il est intéressant de noter que l'assimilation des intermédiaires aromatiques à un unique composé difficilement biodégradable et inhibiteur est efficace pour la modélisation du PBBR. Par ailleurs, il est intéressant de souligner ici l'importance du choix des paramètres cinétiques qui doivent être tirés d'études similaires aux conditions expérimentales utilisées.

IV.2.2.3. Modélisation d'un réacteur industriel

Tout comme pour l'OVH, l'objectif est de simuler un PBBR similaire à un réacteur industriel. La modélisation du réacteur expérimental a permis de déterminer les cinétiques biologiques et les phénomènes de transfert et de transport. Cependant, à l'échelle industrielle, l'hydrodynamique des réacteurs évolue fortement comparé à l'échelle de laboratoire. Il a donc été choisi de modifier cette dernière, tout en conservant certaines variables du réacteur expérimental.

- **Similitudes entre PBBR industriel et PBBR expérimental**

Un PBBR industriel constitué d'une colonne à garnissage dans laquelle l'effluent à traiter circule en courant ascendant, avec aération en pied de colonne via des buses, a été modélisé. On considère qu'un biofilm similaire à celui obtenu expérimentalement s'est développé sur le garnissage et que le réacteur a atteint un régime permanent. Les variables du PBBR expérimental utilisées pour la modélisation et la simulation du PBBR industriel sont présentées dans le Tableau IV-16.

Tableau IV-16 : Paramètres fixés du PBBR industriel, basés sur les résultats expérimentaux

| Variable | Unité | Valeur/Référence | |
|-------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------|
| Colonne | Hauteur/Diamètre | - | 7 |
| Garnissage | Grandeur caractéristique | mm | 9 |
| | Surface spécifique | m ² .m ⁻³ | 800 |
| Biofilm | Epaisseur | μm | 265 |
| | Densité bactérienne | kg _{DCO} .m ⁻³ | 75,1 |
| | Taux de MVS | % | 83 |
| Conditions opératoires | Temps de rétention (V _{lit} /Q) | h | 2,7 |
| | Rétention liquide totale | % | 76 |
| Cinétiques aérobies | Intermédiaire aromatiques | - | Ellis <i>et al.</i> [175] |
| | Acide acétique | - | Pala-Ozkok <i>et al.</i> [174] |
| Transfert de masse | Tous composés | - | Ohashi <i>et al.</i> [135] |

Il est à noter que la corrélation permettant de calculer le coefficient de transfert de masse est valable pour une certaine gamme du nombre de Reynolds (10⁻³ à 5,8). Au vu des variables fixées (temps de séjour et diamètre du garnissage), cela implique une hauteur de colonne maximale de 6,3m (et 90cm de diamètre d'après le rapport H/D).

- **Variables du système**

Les simulations mettent en jeu trois principales variables :

- Le débit d'alimentation, qui implique alors un certain volume de réacteur (à temps de rétention fixée) ; d'après la hauteur maximale de la colonne, un rapide calcul montre qu'un débit maximal de $35\text{m}^3.\text{j}^{-1}$ est imposé afin de respecter la gamme de Reynolds de la corrélation d'Ohashi *et al.* [135] ;
- La concentration en intermédiaires aromatiques ;
- La concentration en acide acétique.

D'après les expériences modélisées, les concentrations maximales applicables au PBBR simulé sont de 300 et $860\text{mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$ en intermédiaires aromatiques et acide acétique respectivement, ainsi qu'une DCO de $860\text{mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$, soit une charge volumique maximale de $7,5\text{kg}_{\text{DCO}}.\text{m}^{-3}.\text{j}^{-1}$. Ces conditions seront prises en compte lors de l'analyse des simulations du procédé couplé.

- **Hydrodynamique**

L'hydrodynamique d'un biofiltre industriel peut être représentée par un modèle de réacteur à dispersion axiale avec échanges lents [112] qui est équivalent au modèle présenté au paragraphe III.2.3.3. (Figure III-22) [132]. Ce modèle met en jeu 4 paramètres : α , V_1 , V_2 et N déterminés via des corrélations présentées ci-dessous.

- Détermination de V_1 et V_2

Dans le cas présent, la colonne étant saturée, on considère que la rétention liquide est égale à celle déterminée dans le réacteur expérimental, soit 76% du volume total du réacteur. Le reste de la colonne est occupée par le biofilm et la phase gazeuse. Le volume total V_1+V_2 est donc connu. On cherche par ailleurs à déterminer V_1/V_2 . Pour cela, la même corrélation présentée au paragraphe III.2.3.3., tirée des résultats de Séguret *et al.*, a été utilisée (équation III-10) [112].

- Détermination de α

Le coefficient α est calculé à partir de la corrélation préalablement déterminée (§III.2.3.3.) reliant τ_1/τ_2 et le flux massique de l'influent (équation III-11), avec correction par un facteur 3 due à la présence de biomasse. On observe par ailleurs, sur la Figure IV-30, que le point correspondant aux caractéristiques hydrodynamiques du PBBR expérimental est effectivement proche de la courbe correspondant à cette corrélation.

- Détermination de N

Enfin, de même que pour la modélisation du PBBR industriel pour le traitement du phénol, le nombre de cellules N est calculé à partir du nombre de Peclet (équation III-8). Ce dernier est obtenu via la corrélation de Chung *et al.* (équation III-13) [141].

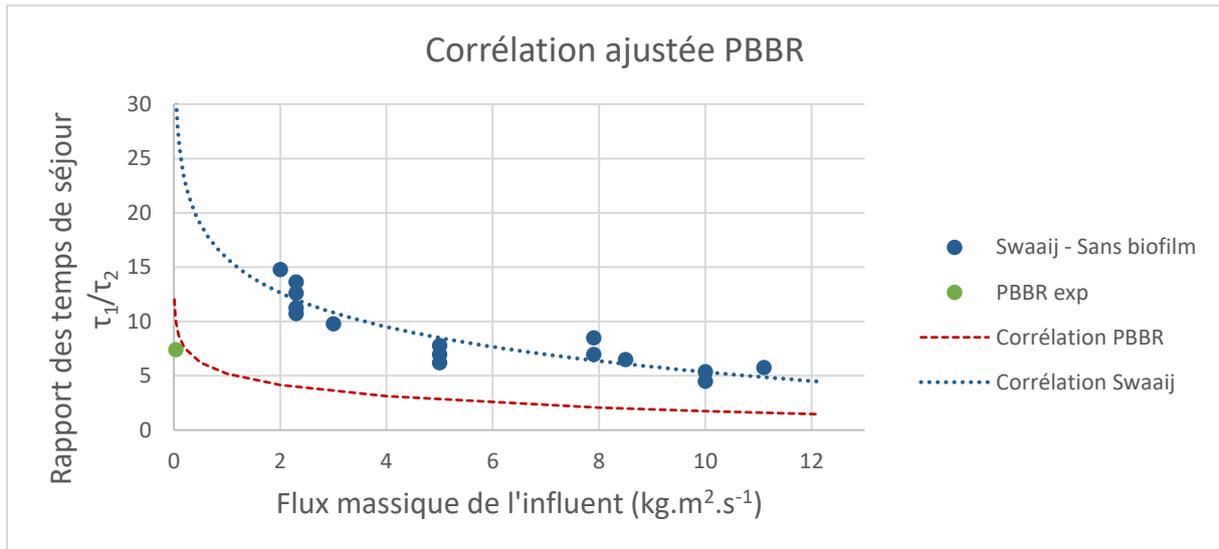


Figure IV-30 : Corrélations entre τ_1/τ_2 et le flux massique avec et sans biomasse – Adéquation de la corrélation pour le PBBR expérimental

- **Simulation du PBBR industriel**

Ces éléments ont été pris en compte dans le programme Fortran réalisé pour la modélisation du PBBR industriel. Puis ce programme a été implémenté dans ProsimPlus® de la même manière que lors de l'étude sur le traitement du phénol.

A titre d'exemple, une simulation du PBBR industriel a été réalisée dans les conditions maximales applicables : un débit d'alimentation de $35\text{m}^3.\text{j}^{-1}$, une DCO de $860\text{mg}_{\text{DCO}}.\text{L}^{-1}$ constituée à 20% d'intermédiaires aromatiques et 80% d'acide acétique. Les différents paramètres calculés via la simulation ainsi que les performances épuratoires sont présentés dans le Tableau IV-17. On observe que les paramètres tels que le nombre de Reynolds, la charge périphérique hydraulique et le flux massique de l'influent sont bien dans les gammes utilisées pour les différentes corrélations.

Tableau IV-17 : Caractéristiques du PBBR industriel calculées via ProsimPlus®

| Caractéristique | | Unité | Valeur |
|---|---------------------------------|-------------------------------|---------------|
| Colonne | Volume colonne | m^3 | 3,9 |
| | Hauteur colonne | m | 6,4 |
| Conditions opératoires – Gammes de validité | Reynolds | - | 5,9 |
| | Charge hydraulique périphérique | $\text{m}^2.\text{h}^{-1}$ | $3,0.10^{-3}$ |
| | Flux massique | $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ | 0,65 |
| Hydrodynamique | $V_1 (\beta_c)$ | m^3 | 2,2 (55%) |
| | $V_2 (\beta_d)$ | m^3 | 0,81 (21%) |
| | α | - | 0,31 |
| | N (Pe) | - | 98 (195,4) |
| Biomasse | Volume biofilm | m^3 | 0,45 (12%) |
| Performances épuratoires | Rendement IAr | % | 43,8 |
| | Rendement Acide Acétique | % | 100 |
| | Rendement DCO | % | 89 |

Il est également intéressant de tracer l'évolution de la concentration en intermédiaires aromatiques (en équivalents acide phtalique) et acide acétique le long du réacteur (valeurs calculées entre chaque cellule, Figure IV-31). On observe que l'acide acétique est complètement éliminé au bout d'environ 5m de réacteur, soit 79% de sa longueur totale, tandis que les intermédiaires réactionnels ne sont quasiment pas éliminés sur cette portion. Lorsque la concentration en acide acétique devient quasi-nulle, alors seulement les intermédiaires aromatiques sont dégradés dans le réacteur. Ce phénomène est intéressant car il implique que les communautés bactériennes en haut et en bas du réacteur ne sont *a priori* pas les mêmes, soulignant ici un axe intéressant d'amélioration de la modélisation.

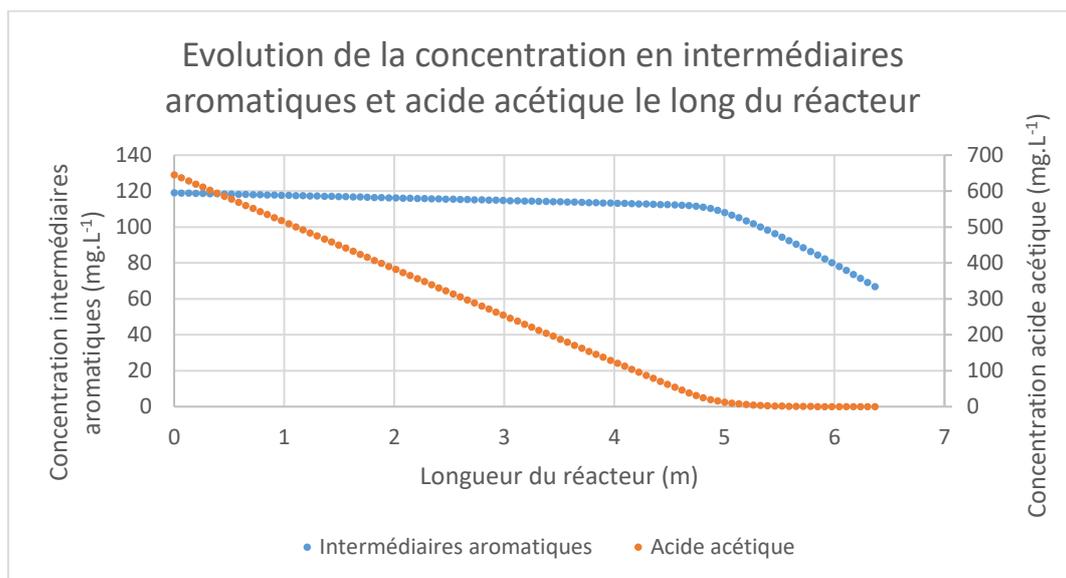


Figure IV-31 : Evolution des concentrations en intermédiaires aromatiques et acide acétique le long du réacteur

IV.2.3. Simulation du procédé couplé

IV.2.3.1. Démarche pour l'évaluation du procédé couplé

L'objectif de la simulation du procédé couplé est d'évaluer cette technologie en termes de performances épuratoires, de besoin énergétique et de coût d'investissement et d'estimer ainsi le gain apporté par le couplage par rapport à un procédé d'OVH. L'évaluation des différents critères a précédemment été décrite au paragraphe III.2.4.1.

IV.2.3.2. Caractéristiques de l'effluent simulé

Un effluent textile a été simulé. Les effluents textiles étant extrêmement variés, selon la matière première et l'étape de fabrication considérée, la composition de l'effluent simulé s'est basée sur un effluent en particulier.

Un effluent de l'étape de lavage des textiles (en aval des étapes de coloration et de rinçage) d'une usine espagnole caractérisé par Rodriguez *et al.* a été choisi du fait de sa forte concentration en DCO [145]. Deux éléments de caractérisation sont tirés de cette étude :

- La teneur en DCO : $17,9\text{g.L}^{-1}$
- La teneur en DBO_5 : $5,5\text{g.L}^{-1}$

Concernant la teneur en colorant, celle-ci est difficile à déterminer. Les auteurs présentent en effet le spectre d'absorption UV-Visible avant traitement de l'effluent (cf. Figure IV-32). On observe une absorbance élevée sur tout le spectre visible, indiquant non pas la présence d'un unique colorant mais d'un mélange de colorants.

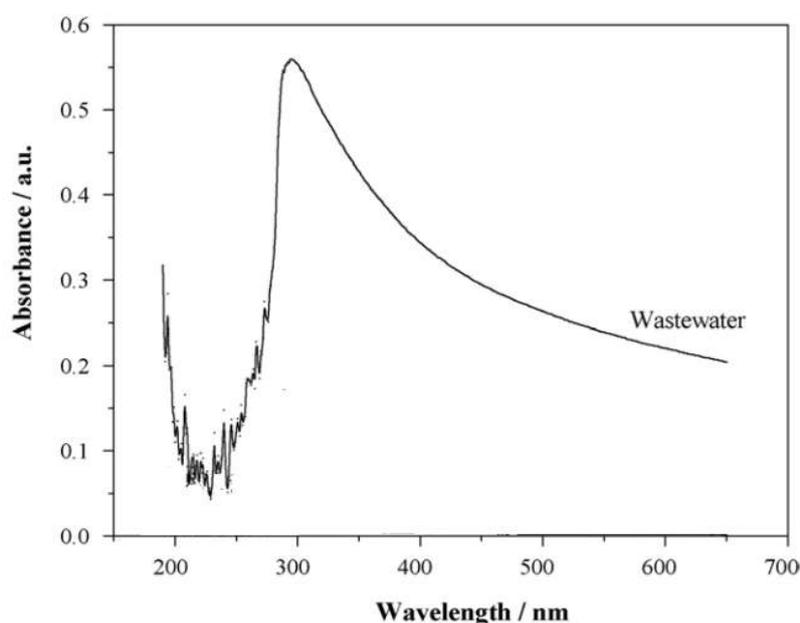


Figure IV-32 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'effluent simulé, tiré de Rodriguez *et al.* [145]

L'étude de O'Neill *et al.* souligne la difficulté de simuler la couleur des effluents textiles lors d'expériences sur des effluents synthétiques [98]. En effet, la couleur des effluents réels est souvent mesurée soit par l'absorbance à différentes longueurs d'onde, soit par une valeur globale appelée valeur ADMI (American Dye Manufacturing Institute), mais rarement en termes de teneur précise en différents colorants. Néanmoins, les auteurs mentionnent qu'une solution de colorant jaune (CI Reactive Orange 12) et une solution de colorant rouge (CI Reactive Red 141) à 180mg.L^{-1} permettent toutes deux de reproduire la valeur ADMI d'un effluent de teinturerie typique. De ce fait, une concentration en AO7 de 180mg.L^{-1} a été choisie afin de simuler la couleur de l'effluent textile.

Par ailleurs, il a été choisi d'assimiler la DBO_5 à une teneur en acide acétique, tandis que la DCO restante est assimilée à l'acide phtalique. La composition de l'effluent simulée est présentée dans le Tableau IV-18.

Enfin, la simulation s'est basée sur un débit identique à celui utilisé lors de la simulation du procédé couplé pour le traitement du phénol, soit 540L.j^{-1} , à des fins de comparaison.

Tableau IV-18 : Composition de l'effluent textile simulé

| DCO/Composé | DCO | AO7 | Acide phtalique | Acide acétique |
|---------------|---------------------------------------|--|---|--|
| Concentration | 17,9g _{DCO} .L ⁻¹ | 275mg _{DCO} .L ⁻¹ 180mg.L ⁻¹ | 12,1g _{DCO} .L ⁻¹ 8,4g.L ⁻¹ | 5,5g _{DCO} .L ⁻¹ 5,2g.L ⁻¹ |

IV.2.3.3. Simulation de l'OVH non-couplée

L'OVH non couplée avec un procédé biologique a été simulée à partir d'un flowsheet similaire à celui présenté au paragraphe III.2.2. L'effluent en sortie de réacteur est recyclé à chaud en amont du réacteur. Douze simulations ont été effectuées à des taux de recyclage différents afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur les performances opératoires et énergétiques.

Ces simulations ont ainsi permis de déterminer les conditions de recyclage permettant une mise aux normes de rejet (Figure IV-33). A titre indicatif, les normes de rejet du phénol sont indiquées (3g.j⁻¹). On observe que le débit massique en intermédiaires aromatiques est supérieure à cette norme, quel que soit le taux de recyclage testé. De plus, leur concentration est également supérieure à la norme de 0,3mg.L⁻¹ à respecter en cas de dépassement du débit journalier de 3g.j⁻¹. La présence de composés phénoliques parmi ces intermédiaires aromatiques est donc potentiellement limitant pour le rejet de l'effluent d'OVH en STEP ou en milieu naturel. Par ailleurs, la concentration en AO7 est inférieure à 0,12mg.L⁻¹ quel que soit le taux de recyclage, ce qui montre que la décoloration de l'effluent textile est assurée.

En termes de DCO, les normes de rejet en STEP peuvent être atteintes avec un taux de recyclage de 8, soit un volume de réacteur de 138L et un rendement en DCO de 89%, tandis que les normes de rejet en milieu naturel peuvent être atteintes avec un taux de recyclage de 86, soit un volume de réacteur dix fois plus grand (1260L) et un rendement en DCO de 98%.

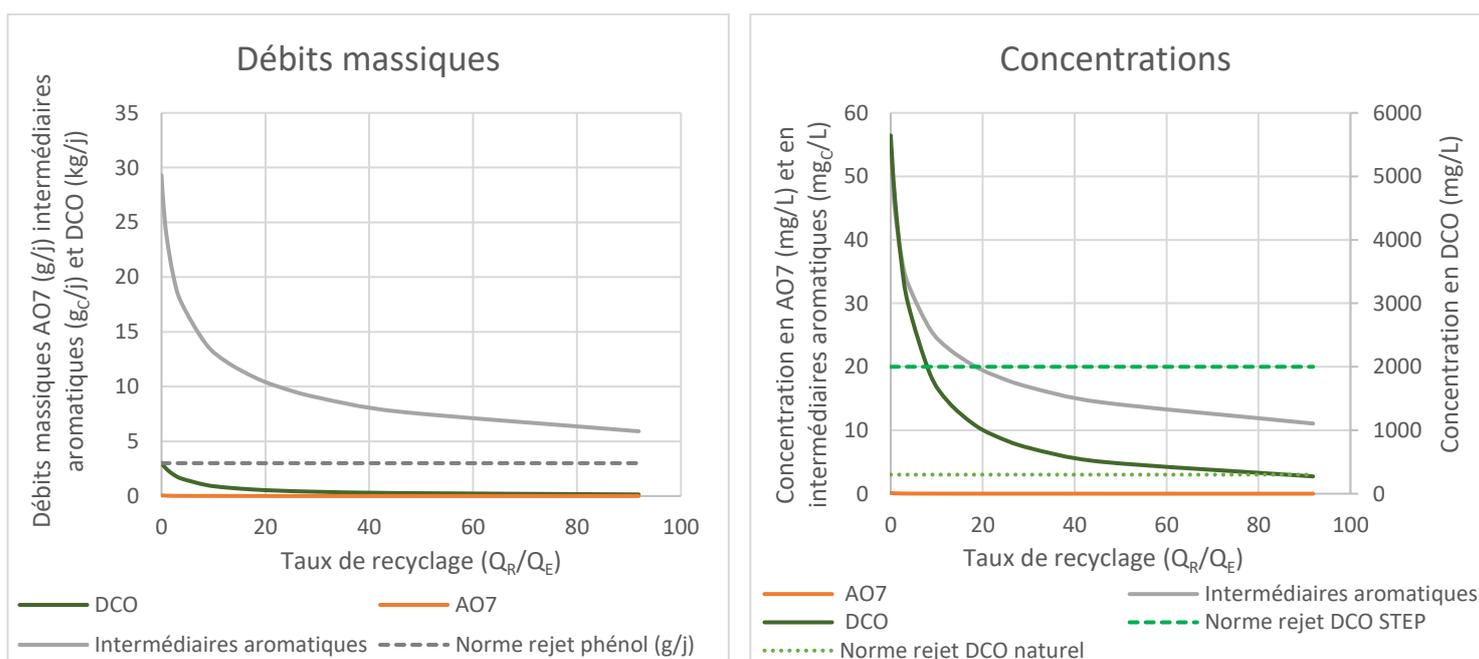


Figure IV-33 : Performances épuratoires (débits massiques et concentrations) de l'OVH en fonction du taux de recyclage

D'un point de vue énergétique, le bilan est toujours positif : le potentiel de récupération énergétique est supérieur aux besoins (Figure IV-34). Ce surplus énergétique est fortement lié à la chaleur de réaction qui représente 65 à 77% de ce gain énergétique. Il augmente avec le taux de recyclage, avec un écart relatif maximal de 40%. Cependant, cet écart représente en réalité un faible gain de puissance, seulement 380W. La puissance potentiellement récupérable est en effet relativement faible, de 1,0 à 1,4kW. A titre de comparaison, elle équivaut à 14 à 18% de la consommation totale de l'unité d'OVH.

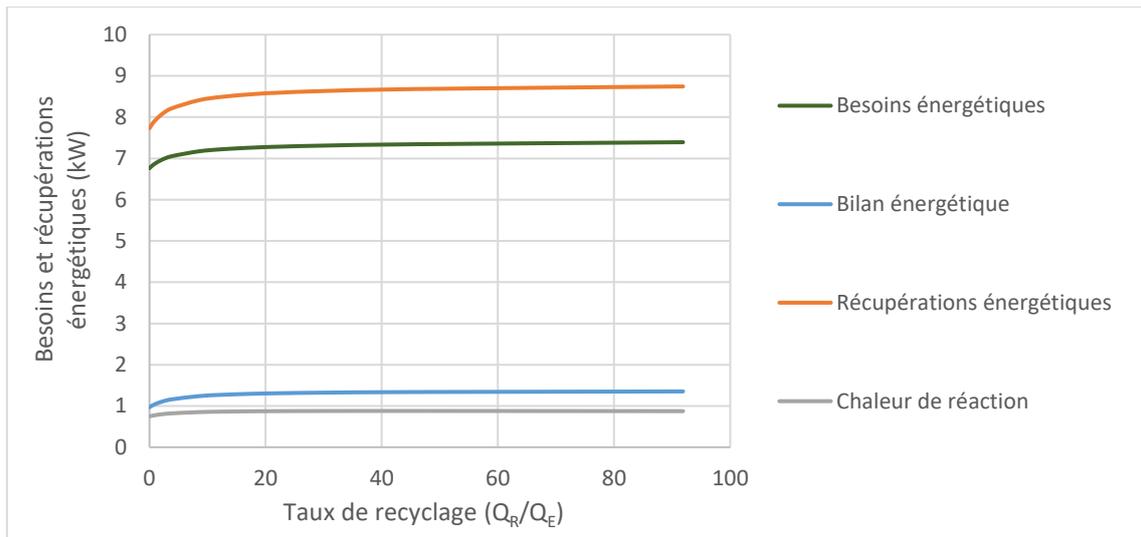


Figure IV-34 : Bilan énergétique de l'OVH en fonction du taux de recyclage

Finalement, les résultats obtenus permettant un rejet en STEP et un rejet en milieu naturel sont représentés dans le Tableau IV-19.

IV.2.3.4. Simulation du procédé couplé

Une étude similaire a été réalisée sur le procédé couplé. Dans ce cas, la simulation intègre, en sortie d'OVH, un « module utilisateur » représentant un PBBR industriel. Ce dernier est placé après refroidissement de l'effluent pré-oxydé. Une partie de l'effluent final est recyclée en amont, vers l'alimentation liquide du procédé.

- **Résultats de simulation**

De même que précédemment, l'influence du taux de recyclage sur les performances épuratoires et énergétiques du procédé couplé a été étudiée. Comme le montre la Figure IV-35, les normes de rejet en STEP et en milieu naturel en termes de DCO sont toutes deux atteintes pour un taux de recyclage inférieur à celui associé au rejet en STEP d'un effluent d'OVH non-couplée, avec des taux de recyclage de 2,9 et 6,4 respectivement. La norme de rejet du phénol est également indiquée sur la Figure IV-35. On constate que le débit en intermédiaires aromatiques est inférieur à cette norme à partir d'un taux de recyclage de 4,8. Ces conditions permettent d'assurer le respect des normes en composés phénoliques pour un rejet en STEP ou en milieu naturel.

D'autre part, on observe que les intermédiaires aromatiques sont éliminés quasi-totalement par le procédé d'OVH (>99,9%), tandis que la DCO est éliminée via les deux procédés, soit 86% par l'OVH et 14% par le PBBR dans le cas d'un rejet en STEP, et 73% par l'OVH et 27% par le PBBR dans le cas d'un rejet en milieu naturel.

Le bilan énergétique est présenté Figure IV-36 : celui-ci est toujours positif et du même ordre de grandeur que pour l'OVH non-couplée, soit entre 0,7 et 1,8kW. La consommation du PBBR ne représente en réalité qu'une très faible fraction des consommations globales, de l'ordre de 1% (entre 10 et 150W). Rapporté à la somme des volumes de réacteurs (OVH et PBBR), le bilan énergétique varie entre 0,8 et 12kW.m⁻³.

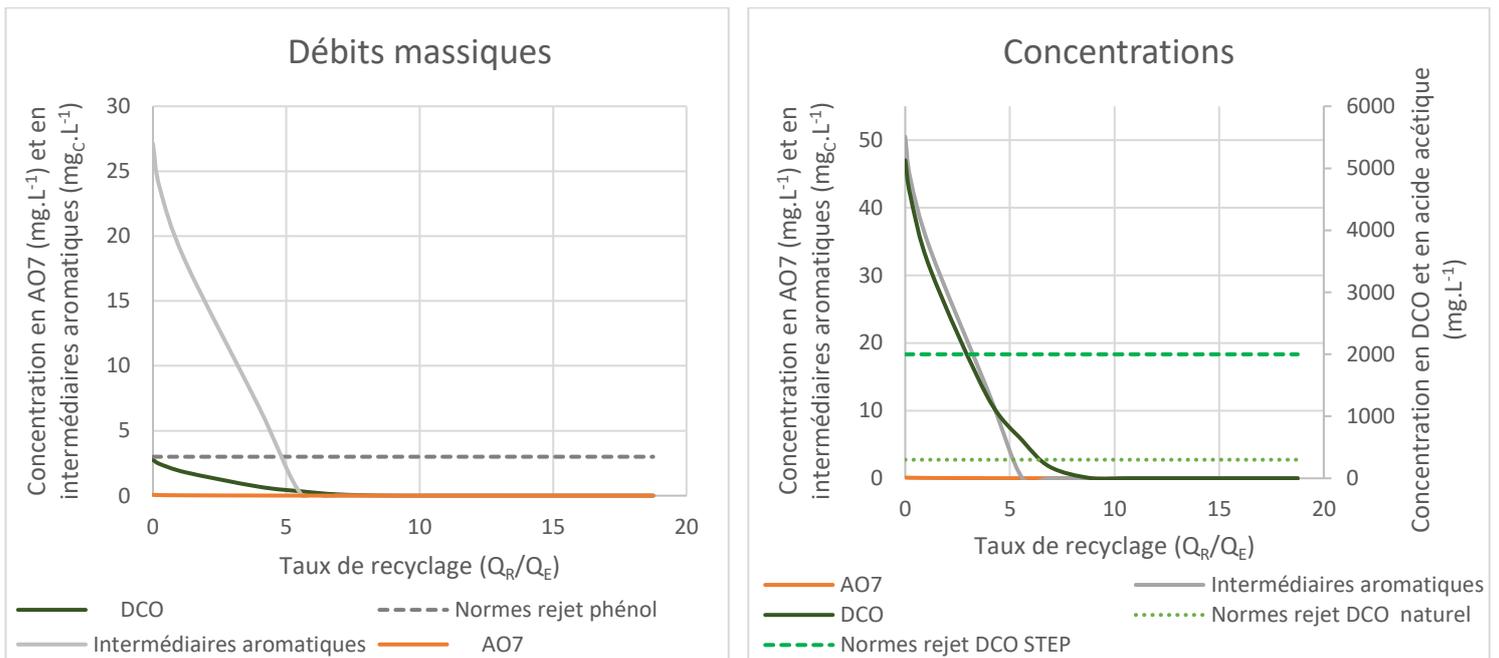


Figure IV-35 : Performances épuratoires (débits massiques et concentrations) du procédé couplé en fonction du taux de recyclage

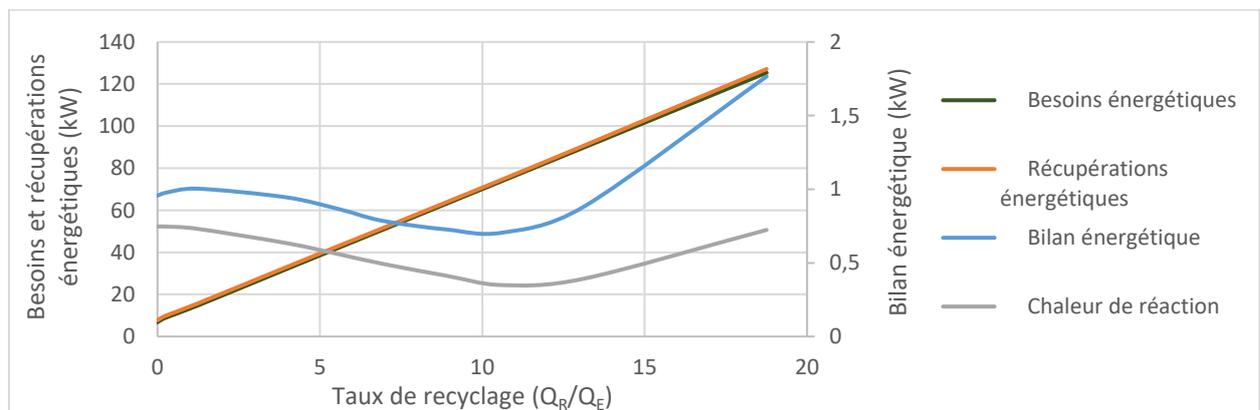


Figure IV-36 : Bilan énergétique du procédé couplé en fonction du taux de recyclage

Finalement, une installation couplant OVH et PBBR permettant un rejet de l'effluent en STEP ou en milieu naturel présente les caractéristiques suivantes en termes de performances épuratoires, de bilan énergétique et de coût d'investissement de l'OVH (Tableau IV-19).

Tableau IV-19 : Caractéristiques du procédé d'OVH et de l'effluent permettant un rejet de l'effluent en STEP

| Procédé | | OVH non-couplée | | Procédé couplé OVH – PBBR | | |
|--|---------------------------|----------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|------|
| Lieu de rejet | | STEP | Milieu naturel | STEP | Milieu naturel | |
| Taux de recyclage Q_R/Q_E | - | 8 | 86 | 2,9 | 6,4 | |
| Volume de réacteur – OVH | L | 138 | 1260 | 67 | 114 | |
| Volume de réacteur – PBBR | L | - | - | 235 | 455 | |
| Hauteur PBBR | m | - | - | 2,4 | 3,1 | |
| Diamètre PBBR | m | - | - | 0,48 | 0,62 | |
| AO7 | Concentration effluent | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | 12 | 1,2 | 29 | 13 |
| | Rendement | % | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DCO | Concentration effluent | mg.L^{-1} | 2000 | 300 | 2000 | 300 |
| | Charge volumique éliminée | $\text{kg.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ | 60,0 | 8,0 | 30,0 | 16,8 |
| | Rendement | % | 89,0 | 98,3 | 89,0 | 98,3 |
| | Débit effluent | g.j^{-1} | 1060 | 161 | 1060 | 161 |
| Intermédiaires aromatiques | Concentration effluent | mg.L^{-1} | 26,4 | 11,4 | 21 | 0,01 |
| | Charge volumique éliminée | $\text{kg.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$ | 18,0 | 2,2 | 139,2 | 40,7 |
| | Rendement | % | 99,5 | 99,7 | 99,6 | 100 |
| | Débit effluent | g.j^{-1} | 14,3 | 6,2 | 11,2 | 0 |
| Bilan énergétique | | kW | 1,2 | 1,4 | 0,97 | 0,81 |
| | | kW.m^{-3} | 8,5 | 1,1 | 3,2 | 1,4 |
| Coût d'investissement de l'OVH (équipement + installation) | | M€ | 2,6 | 10,3 | 1,6 | 2,4 |

Si l'on compare les résultats obtenus pour l'OVH non-couplée et le procédé couplé, on observe un net gain à l'investissement, soit 1M€ dans le cas d'un rejet en STEP et 7,9M€ dans le cas d'un rejet en milieu naturel. Par ailleurs, on observe que, pour un investissement équivalent, le couplage permet d'améliorer nettement les performances épuratoires : pour un investissement de 2,6M€, les normes de rejet en milieu naturel peuvent être atteintes via le procédé couplé, tandis que seules les normes de rejet en STEP peuvent être atteintes via l'OVH non-couplée.

D'un point de vue énergétique, dans les deux cas (avec ou sans couplage), le bilan est positif, ce qui implique que l'on peut potentiellement produire de l'énergie nécessaire à d'autres systèmes. Une intégration énergétique visant à optimiser la configuration des courants chauds et froids sur l'ensemble du procédé est nécessaire afin de confirmer cette observation.

- **Caractéristiques de l'effluent intermédiaire**

L'effluent intermédiaire alimentant le PBBR présente les caractéristiques présentées dans le Tableau IV-20. On observe que la DCO est principalement due à l'acide acétique. Contrairement aux observations faites concernant le traitement du phénol, dans le cas présent, les cinétiques biologiques implémentées correspondent bien à un influent de ce type, il n'y a donc pas d'inadéquation majeure entre le modèle de PBBR et la simulation.

Tableau IV-20 : Caractéristiques de l'effluent intermédiaire alimentant le PBBR

| Lieu de rejet | | STEP | Milieu naturel |
|--|---|------|----------------|
| Concentration intermédiaires aromatiques | mg _c .L ⁻¹ | 31 | 16 |
| Concentration DCO | mg.L ⁻¹ | 2640 | 980 |
| Charge volumique PBBR | kg _{DCO} .m ⁻³ .j ⁻¹ | 21,7 | 8,6 |

D'autre part, la charge volumique du PBBR est environ deux fois plus élevée que pour un PBBR industriel réel, dans le cas d'un rejet en STEP, impliquant des solutions à déterminer afin de diminuer cette charge. Au contraire, elle est dans la norme dans le cas d'un rejet en milieu naturel.

Par ailleurs, de même que pour le traitement du phénol, de nombreux paramètres opératoires ont une influence sur ces simulations, tels que la température de l'OVH et les temps de séjour dans chaque réacteur. D'autres expériences balayant une plus grande gamme de conditions opératoires permettraient de compléter ces premiers résultats de simulation afin, à terme, d'optimiser le procédé couplé.

IV.3. Conclusions sur le traitement de l'AO7 par couplage OVH-PBBR

Une étude bibliographique a mis en avant l'intérêt potentiel de traiter les effluents textiles par couplage OVH – PBBR. L'AO7 a été sélectionné en tant que colorant représentatif de la fraction réfractaire de ce type d'effluent.

Cette étude a démontré, dans un premier temps, la faisabilité du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7. Une étude préliminaire de l'OVH de ce composé a permis la sélection judicieuse des conditions opératoires afin que l'effluent pré-oxydé soit adapté au traitement biologique. De plus, bien que les paramètres opératoires des PBBR (pH, température) n'aient pas été optimisés, les rendements obtenus sont très satisfaisants, soulignant le fort potentiel épuratoire du couplage. Cependant, il a été noté que la présence d'une forte concentration en intermédiaires réactionnels aromatiques pouvaient potentiellement nuire aux performances du couplage, en particulier lorsque le PBBR n'est pas acclimaté à ces composés. D'autre part, il est préférable que la concentration en AO7 dans l'influent du PBBR soit extrêmement faible, inférieure à 1mg.L⁻¹, afin d'éviter la formation d'un polymère brunâtre dans le biofilm.

Dans un second temps, l'intérêt du couplage OVH – PBBR a été démontré en comparaison à une OVH non-couplée. Une étude cinétique a permis de modéliser et simuler l'OVH. En parallèle, les résultats obtenus à partir du PBBR expérimental ont permis sa modélisation et la validation d'un jeu de données physiques et cinétiques issues de la littérature. Finalement, la simulation de l'OVH non-couplée et du procédé couplé ont permis de mettre en avant le gain apporté par le couplage en termes de performances épuratoires et coût d'investissement. En effet, d'après les simulations, le couplage pourrait permettre d'économiser jusqu'à 7,9M€, selon une hypothèse de rejet en milieu naturel, soit plus de 75% du coût d'investissement. D'un point de vue énergétique, si une intégration énergétique adéquate est réalisée, le procédé couplé pourrait également s'avérer autothermique, réduisant ainsi son impact sur l'environnement et limitant son coût opératoire.

Conclusions et perspectives

L'état de l'art sur le couplage de l'oxydation chimique au traitement biologique a permis dans un premier temps de montrer le fort potentiel des procédés couplés : la complémentarité des procédés utilisés induit généralement de bonnes performances et peut en parallèle limiter le coût opératoire. Il s'agit donc d'un sujet d'intérêt dans un contexte où les normes de rejet d'effluents aqueux sont de plus en plus strictes. Cependant, plusieurs auteurs soulignent le manque d'études approfondies dans ce domaine : la majorité des articles se concentre sur des aspects expérimentaux mais très peu développent des outils de modélisation du procédé couplé ou encore cherchent à démontrer la compétitivité du couplage de procédés.

Cette étude bibliographique a permis d'orienter l'étude du couplage de l'oxydation en voie humide à un procédé à biofilm en lit fixe. Une démarche pour l'étude du couplage a été développée et mise en œuvre sur deux exemples : les effluents de moulins à huile et les effluents textiles. Ces études permettent d'estimer le potentiel du couplage pour le traitement d'un effluent donné en termes de performances épuratoires et de bilan énergétique, ainsi que de proposer une évaluation du coût d'investissement.

Concernant les effluents de moulins à huile d'olive, l'étude de faisabilité expérimentale a montré un fort potentiel du couplage en termes de performances épuratoires : dans les conditions d'OVH sélectionnées, le phénol est essentiellement dégradé en acide acétique facilement biodégradable. De plus, l'effluent pré-oxydé présente une concentration en phénol, composé inhibiteur envers le métabolisme bactérien, suffisamment faible pour que la biomasse développe des mécanismes d'adaptation permettant sa dégradation. Par ailleurs, l'effet de l'acclimatation du PBBR a également été étudié : deux PBBR ont été mis en œuvre, l'un acclimaté au phénol, l'autre développé à partir d'acide acétique. Il a été montré que le premier permet d'affiner le traitement du phénol tout en minéralisant une fraction de l'acide acétique résiduel. Il est intéressant de noter que le second permet également d'affiner le traitement du phénol mais dans une moindre mesure, tandis qu'il induit la minéralisation d'une plus grande fraction d'acide acétique. Le choix de l'acclimatation ou non dépend donc essentiellement de la composition que l'on souhaite atteindre : si la quantité de phénol dans l'effluent pré-oxydé respecte les normes de rejet, il n'est pas nécessaire d'affiner son traitement, et une biomasse non-acclimatée peut être utilisée, le traitement biologique servant alors à atteindre les normes de rejet en termes de DCO ; au contraire, si la quantité de phénol est supérieure aux normes de rejet, l'acclimatation est à envisager afin de respecter à la fois les normes de rejets en phénol et en termes de DCO.

Du point de vue de la modélisation, il a été montré qu'un PBBR acclimaté au phénol pouvait être modélisé à partir de données issues de la littérature. D'autre part, au vue de l'épaisseur de biofilm, une couche anoxique de bactéries aérobies facultatives a pu se développer en profondeur, participant à la dégradation des substrats.

Finalement, la simulation du procédé couplé a effectivement montré l'intérêt du couplage : à performances égales, le procédé couplé présente un coût d'investissement moindre comparé à l'OVH non-couplée. De plus, le procédé couplé permet également d'atteindre des normes de rejet en milieu naturel difficilement accessibles par l'OVH non-couplée. Enfin, il est important de noter que le bilan énergétique du procédé couplé est positif, il est donc potentiellement autothermique. Néanmoins, une intégration énergétique doit être réalisée afin de confirmer cette hypothèse. D'autre part, les simulations ont également mis en avant la nécessité d'améliorer la modélisation du PBBR en tenant compte de l'évolution de la population bactérienne et des cinétiques biologiques qui en découle, en fonction de la composition de l'influent.

Concernant les effluents textiles, un colorant, l'Acid Orange 7, a été sélectionné comme composé modèle car il représente la fraction réfractaire aux traitements conventionnels. Il a été montré que l'OVH de l'AO7 conduisait à la formation d'un mélange de composés aromatiques et d'acide acétique. L'étude de faisabilité du couplage a montré la forte influence du choix de la température d'OVH (à durée d'oxydation égale) sur les performances du procédé couplé. En effet, à 200°C, la coloration de l'effluent pré-oxylé limite le potentiel du couplage : ce phénomène implique une élimination efficace des composés aromatiques formant le complexe coloré, une acclimatation serait donc nécessaire mais il n'est pas possible d'affirmer qu'elle serait suffisante. De plus, il est possible que la présence d'AO7 résiduel ait conduit à la formation d'un polymère réfractaire à la biodégradation. Ces résultats montrent que le couplage dans ces conditions (OVH à 200°C et PBBR non acclimaté) est peu enclin à conduire à des performances satisfaisantes. Au contraire, lors d'une OVH à 250°C, le couplage présente un potentiel intéressant : la dégradation de l'acide acétique est quasi-totale et la biomasse développe des mécanismes d'adaptation permettant la dégradation des composés aromatiques. Ces conditions ont donc été choisies pour la simulation.

D'un point de vue modélisation, un modèle à quatre composés a permis de déterminer des paramètres cinétiques pour l'OVH de l'AO7. Le PBBR a également pu être modélisé en assimilant l'ensemble des composés aromatiques à un seul et unique composé difficilement biodégradable et inhibiteur.

Finalement, la simulation du procédé couplé a permis de démontrer l'intérêt du couplage pour le traitement des effluents textiles, avec un gain économique important à performances égales, ou encore une amélioration des performances, à coût d'investissement égal. De même que pour les effluents de moulin à huile d'olive, le procédé couplé pourrait être autothermique étant donné son bilan énergétique positif.

De nombreuses perspectives peuvent être tirées de ces résultats afin d'améliorer la démarche mise en œuvre et de poursuivre cette étude du couplage.

Concernant la démarche de l'étude du couplage, plusieurs éléments peuvent être améliorés d'un point de vue expérimental. Ainsi, il serait intéressant d'intégrer un plus grand nombre de paramètres dans l'étude de l'OVH, telle que la pression et le pH. Une caractérisation de la biodégradabilité des effluents par mesure de DBO_5 serait également à envisager. De même, il est possible d'optimiser certains paramètres du PBBR avant le couplage en lui-même, tels que le temps de séjour, la charge organique, le pH et l'aération, afin d'améliorer les performances épuratoires du procédé couplé. Une étude de l'acclimatation à l'effluent pré-oxylé pourrait aussi permettre d'obtenir des résultats plus représentatifs de la réalité à l'échelle industrielle. Enfin, une plus grande gamme de compositions de l'effluent intermédiaire devrait être testée sur le couplage afin d'identifier clairement les conditions d'OVH optimales et de permettre une modélisation plus robuste du PBBR via une sélection adaptée des cinétiques biologiques.

Concernant la modélisation du procédé couplé, le modèle hydrodynamique de l'OVH pourrait être amélioré afin de prendre en compte les conditions opératoires et la géométrie du réacteur. La modélisation du PBBR pourrait également être améliorée en considérant le comportement du gaz ainsi que les phénomènes de transfert de l'oxygène de la phase gazeuse vers la phase liquide. Il est également envisageable de prendre en compte certains paramètres opératoires dans la modélisation, tels que le pH et la température. De plus, il serait intéressant de prendre en compte la croissance de la biomasse et les cycles de rétrolavage associés afin d'obtenir une estimation plus précise de la consommation énergétique du procédé.

Enfin, le bilan énergétique pourrait être remplacé par une réelle intégration énergétique via la simulation, en prenant en compte les utilités et les différents courants chauds et froids, afin d'améliorer l'évaluation des performances énergétiques. Cette intégration énergétique permettrait également d'estimer le coût énergétique du procédé. De même, une évaluation économique plus poussée peut être envisagée.

Par ailleurs, cette démarche n'est qu'une première phase de l'étude du couplage OVH – PBBR : elle permet une estimation des performances épuratoires du procédé couplé et de sa compétitivité face à d'autres technologies telles que l'OVH non-couplé ; cependant les résultats obtenus ne sont pas directement transposables à un effluent réel. Cette étude donne donc un premier aperçu du potentiel du couplage afin de guider la décision de passer ou non à des études plus poussées.

Si ce type d'étude mène à des résultats positifs, comme c'est le cas pour les effluents de moulins à huile d'olive et les effluents textiles, il est alors intéressant de poursuivre sur une étude plus détaillée. Dans un premier temps, une étude similaire peut être effectuée sur d'autres composés modèles et sur un mélange de composés caractéristiques de l'effluent, tels qu'un mélange de phénol et de glucides pour les effluents de moulins à huile d'olive par exemple, puis sur l'effluent réel. Le balayage d'une large gamme de paramètres opératoires, tant du point de vue de l'OVH que du PBBR, associée à la modélisation et à la simulation, permettront ensuite une optimisation du procédé couplé. Cette dernière pourra alors servir à une implémentation du procédé couplé à l'échelle pilote puis industrielle.

Références

- [1] M.-F. Dignac, P. Ginestet, D. Rybacki, A. Bruchet, V. Urbain, P. Scribe, Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter, *Water Res.* 34 (2000) 4185–4194.
- [2] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, et al., EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 47 (2013) 6475–6487.
- [3] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson, D.B. Reissman, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant, *Sci. Total Environ.* 329 (2004) 99–113.
- [4] L. Kovalova, H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, C.S. McArdell, Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1536–1545.
- [5] V. Lallouette, K. Petit, *Pratiques agricoles et nitrates dans les milieux aquatiques*, (2014).
- [6] S. Lacorte, A. Latorre, D. Barceló, A. Rigol, A. Malmqvist, T. Welander, Organic compounds in paper-mill process waters and effluents, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 725–737.
- [7] M. Castillo, D. Barceló, Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection, *Anal. Chim. Acta.* 426 (2001) 253–264.
- [8] R. Chandra, A. Raj, S. Yadav, D.K. Patel, Reduction of pollutants in pulp paper mill effluent treated by PCP-degrading bacterial strains, *Environ. Monit. Assess.* 155 (2009) 1–11.
- [9] D. Puyol, V.M. Monsalvo, A.F. Mohedano, J.L. Sanz, J.J. Rodriguez, Cosmetic wastewater treatment by upflow anaerobic sludge blanket reactor, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1059–1065.
- [10] S. Chergui, *Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels*, Université Paris-Est, Université Saâd Dahlab de Blida, 2010. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00582374> (accessed February 12, 2014).
- [11] M. Ali, T.R. Sreerishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review, *Adv. Environ. Res.* 5 (2001) 175–196.
- [12] K. p. m. Mosse, A. f. Patti, E. w. Christen, T. r. Cavagnaro, Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia, *Aust. J. Grape Wine Res.* 17 (2011) 111–122.
- [13] T. Kreetachat, M. Damrongsri, V. Punsuwon, P. Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, C. Chomsurin, Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 250–257.
- [14] R.S. Freire, N. Duran, L.T. Kubota, Development of a laccase-based flow injection electrochemical biosensor for the determination of phenolic compounds and its application for monitoring remediation of Kraft E1 paper mill effluent, *Anal. Chim. Acta.* 463 (2002) 229–238.
- [15] E. De Marco, M. Savarese, A. Paduano, R. Sacchi, Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters, *Food Chem.* 104 (2007) 858–867.
- [16] O. Botalova, J. Schwarzbauer, T. Frauenrath, L. Dsikowitzky, Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents, *Water Res.* 43 (2009) 3797–3812.
- [17] A. Llop, E. Pocurull, F. Borrull, Evaluation of the Removal of Pollutants from Petrochemical Wastewater Using A Membrane Bioreactor Treatment Plant, *Water. Air. Soil Pollut.* 197 (2009) 349–359.
- [18] J.-C. BOEGLIN, *Pollution industrielle de l’eau Stratégie et méthodologie*, Tech. Ing. Gest. Eau Par Ind. base documentaire : TIB447DUO. (1998). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/pollution-industrielle-de-l-eau-g1220/>.
- [19] J.-C. BOEGLIN, *Lutte contre la pollution de l’eau Inventaire des traitements*, Tech. Ing. Gest. Eau Par Ind. base documentaire : TIB447DUO. (1999). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base->

- documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/lutte-contre-la-pollution-de-l-eau-g1250/.
- [20] J.-C. Boeglin, Traitements et destinations finales des boues résiduares, Tech. Ing. Génie Procédés Prot. Environ. base documentaire : TIB327DUO. (2000). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/genie-des-procedes-et-protection-de-l-environnement-42327210/traitements-et-destinations-finales-des-boues-residuares-j3944/>.
- [21] S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs, Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines. base documentaire : TIB318DUO. (2010). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables-industrielles-et-urbaines-42318210/oxydation-et-reduction-appliquees-au-traitement-de-l-eau-w2702/>.
- [22] Y. Zhang, H. Liu, W. Shi, X. Pu, H. Zhang, B.E. Rittmann, Photobiodegradation of phenol with ultraviolet irradiation of new ceramic biofilm carriers, *Biodegradation*. 21 (2010) 881–887.
- [23] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almcija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water. Air. Soil Pollut.* 205 (2010) 187–204.
- [24] H. Debellefontaine, J.N. Foussard, Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe, *Waste Manag.* 20 (2000) 15–25.
- [25] C. Jousot-Dubien, A. Roubaud, B. Fournel, Oxydation hydrothermale de déchets organiques liquides, Tech. Ing. Innov. En Génie Procédés. base documentaire : TIB487DUO. (2007). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/innovations-en-genie-des-procedes-42487210/oxydation-hydrothermale-de-dechets-organiques-liquides-in80/>.
- [26] A. Cesaro, V. Naddeo, Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems, *J. Bioremediation Biodegrad.* 4 (2013). <http://www.omicsonline.org/wastewater-treatment-by-combination-of-advanced-oxidation-processes-and-conventional-biological-systems-2155-6199.1000208.php?aid=20262> (accessed February 3, 2014).
- [27] O. Boutin, J.-H. Ferrasse, S. Lefèvre, Procédés d'oxydation en voie humide, Tech. Ing. Chim. Verte Nouv. Gest. Déchets. base documentaire : TIB495DUO. (2011). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/chimie-verte-et-nouvelle-gestion-des-dechets-42495210/procedes-d-oxydation-en-voie-humide-chv6030/>.
- [28] S. Lefèvre, Dégradation et valorisation d'effluents aqueux par oxydation en voie humide, 2010.
- [29] A. de l'Environnement et de la M. de l'Energie ADEME, Description des procédés, (n.d.). <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15916> (accessed March 3, 2014).
- [30] M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Supercritical water oxidation: A technical review, *AIChE J.* 52 (2006) 3933–3951.
- [31] M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, D. Brdjanovic, *Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2008.
- [32] A. Gaïd, Traitement des eaux résiduares, Tech. Ing. Gest. Eau. base documentaire : TIB234DUO. (2008). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-th3/gestion-de-l-eau-42234210/traitement-des-eaux-residuares-des-agglomerations-c5220/>.
- [33] J.-C. Boeglin, Traitements biologiques des eaux résiduares, Tech. Ing. Bioprocédés Dans Domaines Lénergie Environ. base documentaire : TIB161DUO. (1998). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/bioprocedes-dans-les-domaines-de-l-energie-et-de-l-environnement-42161210/traitements-biologiques-des-eaux-residuares-j3942/>.

- [34] J. Boyle, *Structure and Function of Biofilms* Edited by W. G. Characklis and P. A. Wilderer. John Wiley and Sons, Chichester, 1989. 387 pp., price £50.00. ISBN 0 471 92480 6, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50 (1991) 436–436.
- [35] *Mathematical Modeling of Biofilms*, IWA Publishing, 2006.
- [36] Collégiale des enseignants de bactériologie-virologie-hygiène, *Croissance des bactéries*, (2014). http://campus.cerimes.fr/microbiologie/enseignement/microbiologie_4b/site/html/2_2.html (accessed March 30, 2016).
- [37] P. Boulenger, Y. Gallouin, *Traitements biologiques anaérobies des effluents industriels*, *Tech. Ing. Gest. Eau Par Ind.* base documentaire : TIB447DUO. (2009). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/traitements-biologiques-anaerobies-des-effluents-industriels-g1305/>.
- [38] A. Marco, S. Esplugas, G. Saum, How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 321–327.
- [39] B. Guieysse, Z.N. Norvill, Sequential chemical–biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment, *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 142–152.
- [40] J.P. Scott, D.F. Ollis, Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations, *Environ. Prog.* 14 (1995) 88–103.
- [41] D. Mantzavinos, E. Psillakis, Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 431–454.
- [42] T. Janhom, S. Wattanachira, P. Pavasant, Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1184–1190.
- [43] S. Renou, *Lixiviat de centre de stockage : déchet généré par des déchets*, *Eau Ind. Nuis.* (2008) 37–43.
- [44] S. Ishak, A. Malakahmad, Optimization of Fenton process for refinery wastewater biodegradability augmentation, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1083–1090.
- [45] C.J. Hapeman, J.S. Karns, D.R. Shelton, Total mineralization of aqueous atrazine in the presence of ammonium nitrate using ozone and *Klebsiella terrigena* (strain drs-i): mechanistic considerations for pilot scale disposal, *J. Agric. Food Chem.* 43 (1995) 1383–1391.
- [46] J. Bandara, C. Pulgarin, P. Peringer, J. Kiwi, Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 111 (1997) 253–263.
- [47] A.B. Thomsen, H.H. Kilen, Wet oxidation of quinoline: intermediates and by-product toxicity, *Water Res.* 32 (1998) 3353–3361.
- [48] S. Imamura, Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1743–1753.
- [49] S. Verenich, A. Laari, J. Kallas, Wet oxidation of concentrated wastewaters of paper mills for water cycle closing, *Waste Manag.* 20 (2000) 287–293.
- [50] T. Leiviskä, J. Rämö, H. Nurmesniemi, R. Pöykiö, T. Kuokkanen, Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatment, *Water Res.* 43 (2009) 3199–3206.
- [51] E. Heinzle, F. Geiger, M. Fahmy, O.M. Kut, Integrated Ozonation-Biotreatment of Pulp Bleaching Effluents Containing Chlorinated Phenolic Compounds, *Biotechnol. Prog.* 8 (1992) 67–77.
- [52] Z. Droussi, V. D’Orazio, M. Hafidi, A. Ouattmane, Elemental and spectroscopic characterization of humic-acid-like compounds during composting of olive mill by-products, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1289–1297.
- [53] E.-M. Farhad, M. Masroor, M. Mehrab, An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies And Other Processes For Water And Wastewater Treatment, *ResearchGate*. 3 (2009). https://www.researchgate.net/publication/41845950_An_Overview_of_the_Integration_of_Advanced_Oxidation_Technologies_And_Other_Processes_For_Water_And_Wastewater_Treatment (accessed July 28, 2016).

- [54] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141–4166.
- [55] F.J. Rivas, O. Gimeno, J.R. Portela, E.M. de la Ossa, F.J. Beltrán, Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3670–3674.
- [56] C.J. Israilides, A.G. Vlyssides, V.N. Mourafeti, G. Karvouni, Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresour. Technol.* 61 (1997) 163–170.
- [57] S. Collado, A. Laca, M. Diaz, Decision criteria for the selection of wet oxidation and conventional biological treatment, *J. Environ. Manage.* 102 (2012) 65–70.
- [58] F.J. Rivas, F.J. Beltran, O. Gimeno, P. Alvarez, Chemical-biological treatment of table olive manufacturing wastewater (English), *J. Env. Eng N NY.* 127 (2001) 611–619.
- [59] M. Zeng, Etude de la conversion du carbone et de l'azote dans un biofiltre sous différentes conditions hydrauliques : expérience et modélisation, 2013.
- [60] D. Mantzavinos, D.M.P. Burrows, R. Willey, G. Lo Biundo, S.F. Zhang, A.G. Livingston, et al., Chemical treatment of an anionic surfactant wastewater: electrospray-ms studies of intermediates and effect on aerobic biodegradability, *Water Res.* 35 (2001) 3337–3344.
- [61] D.A. Patterson, I.S. Metcalfe, F. Xiong, A.G. Livingston, Biodegradability of linear alkylbenzene sulfonates subjected to wet air oxidation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 1039–1049.
- [62] J. Donlagić, J. Levec, Oxidation of an Azo Dye in Subcritical Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3480–3486.
- [63] Y.-S. Won, S.-O. Baek, J. Tavakoli, Wet Oxidation of Aqueous Polyvinyl Alcohol Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 60–66.
- [64] D. Mantzavinos, M. Sahibzada, A.G. Livingston, I.S. Metcalfe, K. Hellgardt, Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, *Catal. Today.* 53 (1999) 93–106.
- [65] E. Otal, D. Mantzavinos, M.V. Delgado, R. Hellenbrand, J. Lebrato, I.S. Metcalfe, et al., Integrated Wet Air Oxidation and Biological Treatment of Polyethylene Glycol-Containing Wastewaters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (1997) 147–156.
- [66] D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A.G. Livingston, I.S. Metcalfe, Beneficial combination of wet oxidation, membrane separation and biodegradation processes for treatment of polymer processing wastewaters, *Can. J. Chem. Eng.* 78 (2000) 418–422.
- [67] W.M. Copa, R.W. Lehmann, T.J. Vollstedt, An integrated treatment process acrylonitrile production wastewaters, in: *Chem. Oxid. Technol. Nineties*, CRC Press, 1993: pp. 328–351.
- [68] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Solar Photo-Fenton as Finishing Step for Biological Treatment of a Pharmaceutical Wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1185–1191.
- [69] S. Parra, S. Malato, C. Pulgarin, New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 131–144.
- [70] C. Delporte, Traitements biologiques aérobie des effluents industriels, *Tech. Ing. Gest. Eau Par Ind. base documentaire : TIB447DUO.* (2007). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/traitements-biologiques-aerobies-des-effluents-industriels-g1300/>.
- [71] S. Esplugas, S. Contreras, D. Ollis, Engineering Aspects of the Integration of Chemical and Biological Oxidation: Simple Mechanistic Models for the Oxidation Treatment, *J. Environ. Eng.* 130 (2004) 967–974.
- [72] E.S. Aktas, S. Imre, L. Ersoy, Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Res.* 35 (2001) 2336–2340.
- [73] M. Aggoun, R. Arhab, A. Cornu, J. Portelli, M. Barkat, B. Graulet, Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process, *Food Chem.* 209 (2016) 72–80.

- [74] S. Ntougias, F. Gaitis, P. Katsaris, S. Skoulika, N. Iliopoulos, G.I. Zervakis, The effects of olives harvest period and production year on olive mill wastewater properties – Evaluation of *Pleurotus* strains as bioindicators of the effluent's toxicity, *Chemosphere*. 92 (2013) 399–405.
- [75] D.P. Zagklis, E.C. Arvaniti, V.G. Papadakis, C.A. Paraskeva, Sustainability analysis and benchmarking of olive mill wastewater treatment methods, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 742–750.
- [76] L.C. Davies, A.M. Vilhena, J.M. Novais, S. Martins-Dias, Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis, *Grasas Aceites*. 55 (2004) 233–241.
- [77] D. Mantzavinos, N. Kalogerakis, Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview, *Environ. Int.* 31 (2005) 289–295.
- [78] S. Le Verge, Guide de bonnes pratiques d'élimination des sous-produits issus de l'extraction de l'huile d'olive vierge, (2008).
- [79] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J.L. Acero, Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment, *Bioprocess Eng.* 17 (1997) 169–175.
- [80] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J.L. Acero, Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 639–646.
- [81] J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa, J. Garcia, J.R. Domínguez, J.C. Tierno, Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment, *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 44 (2001) 103–108.
- [82] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, J. Frades, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 1873–1880.
- [83] A. Fiorentino, A. Gentili, M. Isidori, M. Lavorgna, A. Parrella, F. Temussi, Olive Oil Mill Wastewater Treatment Using a Chemical and Biological Approach, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 5151–5154.
- [84] W.K. Lafi, B. Shannak, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, M. Al-Hasan, Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2009) 141–146.
- [85] D. Pham Minh, P. Gallezot, S. Azabou, S. Sayadi, M. Besson, Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. Treatment and detoxification of real effluents, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 749–757.
- [86] W.N. Samia Azabou, A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *J Hazard Mater, J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 62–9.
- [87] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, B. Acedo, Wet Air Oxidation Of Wastewater From Olive Oil Mills, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 415–421.
- [88] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265–288.
- [89] D. Posada, P. Betancourt, F. Liendo, J.L. Brito, Catalytic Wet Air Oxidation of Aqueous Solutions of Substituted Phenols, *Catal. Lett.* 106 (n.d.) 81–88.
- [90] M.E. Suarez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Carrera, J. Font, Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 105–114.
- [91] A. Rubalcaba, M.E. Suarez-Ojeda, F. Stueber, A. Fortuny, C. Bengoa, I. Metcalfe, et al., Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment, *Water Sci. Technol.* 55 (2007) 221–227.
- [92] M. Edalatmanesh, M. Mehrvar, R. Dhib, Optimization of phenol degradation in a combined photochemical–biological wastewater treatment system, *Chem. Eng. Res. Des.* 86 (2008) 1243–1252.
- [93] M.E. Suárez-Ojeda, J. Carrera, I.S. Metcalfe, J. Font, Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 205–212.

- [94] S. Navalon, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, Sunlight-Assisted Fenton Reaction Catalyzed by Gold Supported on Diamond Nanoparticles as Pretreatment for Biological Degradation of Aqueous Phenol Solutions, *ChemSusChem*. 4 (2011) 650–657.
- [95] F. Ntuli, D.I. Omoregbe, P.K. Kuipa, E. Muzenda, M. Belaid, Characterization of Effluent from Textile Wet Finishing Operations, (2009). <http://ir.nust.ac.zw:8080/jspui/handle/123456789/353> (accessed February 12, 2014).
- [96] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review, *Bioresour. Technol.* 58 (1996) 217–227.
- [97] M. Solís, A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, M. Flores, Microbial decolouration of azo dyes: A review, *Process Biochem.* 47 (2012) 1723–1748.
- [98] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 1009–1018.
- [99] A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar, et al., Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater, *RSC Adv.* 5 (2015) 30801–30818.
- [100] T.-H. Kim, C. Park, J. Lee, E.-B. Shin, S. Kim, Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation), *Water Res.* 36 (2002) 3979–3988.
- [101] J. García-Montaño, X. Domènech, J.A. García-Hortal, F. Torrades, J. Peral, The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 484–490.
- [102] S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Water Res.* 30 (1996) 587–592.
- [103] F. Germirli Babuna, B. Soyhan, G. Eremektar, R. Orhon, Evaluation of treatability for two textile mill effluents, *Water Sci. Technol.* 40 (1999) 145–152.
- [104] D.-H. Ahn, W.-S. Chang, T.-I. Yoon, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochem.* 34 (1999) 429–439.
- [105] G. Bertanza, C. Collivignarelli, R. Pedrazzani, The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment, *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 44 (2001) 109–116.
- [106] J.A. Libra, F. Sosath, Combination of biological and chemical processes for the treatment of textile wastewater containing reactive dyes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 1149–1156.
- [107] O. Karahan, H. Dulkadiroglu, I. Kabdasli, S. Sozen, F.G. Babuna, D. Orhon, Effect of Ozonation on the Biological Treatability of a Textile Mill Effluent, *Environ. Technol.* 23 (2002) 1325–1336.
- [108] M. Rodriguez, V. Sarria, S. Esplugas, C. Pulgarin, Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 151 (2002) 129–135.
- [109] J. Donlagić, J. Levec, Comparison of Catalyzed and Noncatalyzed Oxidation of Azo Dye and Effect on Biodegradability, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1294–1302.
- [110] S.H. Lin, S.J. Ho, Treatment of desizing wastewater by wet air oxidation, *J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng. Toxicol.* 31 (1996) 355–366.
- [111] I.M.L. Castelo-Branco, R.C. Santos, R.M. Quinta-Ferreira, MnCu Oxides for Wet Oxidation of Orange II, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007). <http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2007.5.1/ijcre.2007.5.1.1493/ijcre.2007.5.1.1493.xml> (accessed December 18, 2014).
- [112] F. Séguet, R. Gaudu, Etude de l'hydrodynamique des procédés de traitement des eaux usées à biomasse fixée: application aux lits bactériens et aux biofiltres, 1998.
- [113] I. Arslan-Alaton, J.L. Ferry, Application of polyoxotungstates as environmental catalysts: wet air oxidation of acid dye Orange II, *Dyes Pigments.* 54 (2002) 25–36.

- [114] X. Zhong, L. Xiang, S. Royer, S. Valange, J. Barrault, H. Zhang, Degradation of C.I. Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 970–977.
- [115] A.M.T. Silva, J. Herney-Ramirez, U. Söylemez, L.M. Madeira, A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7, *Appl. Catal. B Environ.* 121–122 (2012) 10–19.
- [116] D.K. Stevens, P.M. Berthouex, T.W. Chapman, The effect of tracer diffusion in biofilm on residence time distributions, *Water Res.* 20 (1986) 369–375.
- [117] C. Picioreanu, M. van Loosdrecht, J. Heijnen, Effect of diffusive and convective substrate transport on biofilm structure formation: A two-dimensional modeling study, *Biotechnol. Bioeng.* 69 (2000) 504–515.
- [118] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.* 53 (1999) 51–59.
- [119] J.R. Portela Miguélez, J. López Bernal, E. Nebot Sanz, E. Martínez de la Ossa, Kinetics of wet air oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.* 67 (1997) 115–121.
- [120] H.R. Devlin, I.J. Harris, Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 387–392.
- [121] A. Krastanov, Z. Alexieva, H. Yemendzhiev, Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives, *Eng. Life Sci.* 13 (2013) 76–87.
- [122] M. Marín, D. Pérez-Pantoja, R. Donoso, V. Wray, B. González, D.H. Pieper, Modified 3-Oxoadipate Pathway for the Biodegradation of Methylaromatics in *Pseudomonas reinekei* MT1, (n.d.). <http://jb.asm.org> (accessed October 21, 2014).
- [123] T.-Y. Hsien, Y.-H. Lin, Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor, *Biochem. Eng. J.* 27 (2005) 95–103.
- [124] A. Nuhoglu, B. Yalcin, Modelling of phenol removal in a batch reactor, *Process Biochem.* 40 (2005) 1233–1239.
- [125] P. Saravanan, K. Pakshirajan, P. Saha, Growth kinetics of an indigenous mixed microbial consortium during phenol degradation in a batch reactor, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 205–209.
- [126] M. Bajaj, C. Gallert, J. Winter, Phenol degradation kinetics of an aerobic mixed culture, *Biochem. Eng. J.* 46 (2009) 205–209.
- [127] J.-P. Canler, L'épuration par biofiltration: synthèse des résultats de suivi de 12 installations, Ministère de l'Agriculture et de la forêt, Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau (FNDAE), 1994.
- [128] B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P. Moulin, N. Roche, Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor, *Biochem. Eng. J.* 30 (2006) 174–183.
- [129] R. Pishgar, Anaerobic Biodegradation of Phenol: Comparative Study of Free and Immobilized Growth, *Iran. J. Energy Environ.* (2011).
- [130] R.C. Hoehn, A.D. Ray, Effects of Thickness on Bacterial Film, *J. Water Pollut. Control Fed.* 45 (1973) 2302–2320.
- [131] M. Zeng, A. Soric, N. Roche, Calibration of hydrodynamic behavior and biokinetics for TOC removal modeling in biofilm reactors under different hydraulic conditions, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 202–209.
- [132] W.P.M. Van Swaaij, J.C. Charpentier, J. Villermaux, Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 1083–1095.
- [133] J.-C. Charpentier, Les écoulements gaz-liquide en génie chimique, *Houille Blanche.* (1979) 419–425.
- [134] P. Trambouze, J.-P. Euzen, Réacteurs chimiques (Les), Editions OPHRYS, n.d.
- [135] B.E. Logan, *Environmental Transport Processes*, John Wiley & Sons, 2012.
- [136] U. Pawlowsky, J.A. Howell, Mixed culture biooxidation of phenol. I. Determination of kinetic parameters, *Biotechnol. Bioeng.* 15 (1973) 889–896.

- [137] K.M. Peil, A.F. Gaudy, Kinetic Constants for Aerobic Growth of Microbial Populations Selected with Various Single Compounds and with Municipal Wastes as Substrates, *Appl. Microbiol.* 21 (1971) 253–256.
- [138] A. Eldyasti, M. Andalib, H. Hafez, G. Nakhla, J. Zhu, Comparative modeling of biological nutrient removal from landfill leachate using a circulating fluidized bed bioreactor (CFBBR), *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 140–149.
- [139] Y.-H. Lin, K.K. Lee, Kinetics of Phenol Degradation in an Anaerobic Fixed-Biofilm Process, *Water Environ. Res.* 78 (2006) 598–606.
- [140] B.E. Quail, G.A. Hill, A packed-column bioreactor for phenol degradation: Model and experimental verification, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 52 (1991) 545–557.
- [141] S.F. Chung, C.Y. Wen, Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds, *AIChE J.* 14 (1968) 857–866.
- [142] E. Chatzisyneon, E. Diamadopoulos, D. Mantzavinos, Comparison and pre-design cost estimation of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment, (2009).
- [143] Science Applications International Corporation, U.S. Army Chemical Materials Agency (Provisional) Program Manager for Elimination of chemical Weapons - FY03 Technology Evaluation for Chemical Demilitarization - Wet Air Oxidation Technology Assessment - Final, (2003).
- [144] I.I. Raffainer, P. Rudolf von Rohr, Promoted Wet Oxidation of the Azo Dye Orange II under Mild Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1083–1089.
- [145] A. Rodríguez, G. Ovejero, M.D. Romero, C. Díaz, M. Barreiro, J. García, Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers, *J. Supercrit. Fluids.* 46 (2008) 163–172.
- [146] J. Donlagic, J. Levec, Wet oxidation of an azo dye: Lumped kinetics in batch and mixed flow reactors, *AIChE J.* 45 (1999) 2571–2579.
- [147] K. Vinodgopal, J. Peller, Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7, *Res. Chem. Intermed.* 29 (2003) 307–316.
- [148] G. Aubert, C. Pernelle, Analyse des produits d'oxydation d'effluents aqueux: les acides organiques à chaînes courtes, France). Centre d'enseignement (Lyon, France, 2011).
- [149] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigments.* 58 (2003) 179–196.
- [150] R. Bras, M.I.A. Ferra, H.M. Pinheiro, I. Cabral Goncalves, Batch tests for assessing decolourisation of azo dyes by methanogenic and mixed cultures, *J. Biotechnol.* 89 (2001) 155–162.
- [151] D. Méndez-Paz, F. Omil, J.M. Lema, Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions, *Enzyme Microb. Technol.* 36 (2005) 264–272.
- [152] L.C. Apostol, L. Pereira, R. Pereira, M. Gavrilescu, M.M. Alves, Biological decolorization of xanthene dyes by anaerobic granular biomass, *Biodegradation.* 23 (2012) 725–737.
- [153] G. Mezohegyi, C. Bengoa, F. Stuber, J. Font, A. Fabregat, A. Fortuny, Novel bioreactor design for decolourisation of azo dye effluents, *Chem. Eng. J.* 143 (2008) 293–298.
- [154] M.F. Coughlin, B.K. Kinkle, P.L. Bishop, Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm, *Chemosphere.* 46 (2002) 11–19.
- [155] A. Ruiz-Arias, C. Juárez-Ramírez, D. de los Cobos-Vasconcelos, N. Ruiz-Ordaz, A. Salmerón-Alcocer, D. Ahuatzí-Chacón, et al., Aerobic biodegradation of a sulfonated phenylazonaphthol dye by a bacterial community immobilized in a multistage packed-bed BAC reactor, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 162 (2010) 1689–1707.
- [156] K.T. Chung, G.E. Fulk, M. Egan, Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes., *Appl. Environ. Microbiol.* 35 (1978) 558–562.
- [157] F.P. van der Zee, S. Villaverde, Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies, *Water Res.* 39 (2005) 1425–1440.

- [158] H. Chen, H. Xu, T.M. Heinze, C.E. Cerniglia, Decolorization of water and oil-soluble azo dyes by *Lactobacillus acidophilus* and *Lactobacillus fermentum*, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 36 (2009) 1459–1466.
- [159] M.F. Coughlin, B.K. Kinkle, P.L. Bishop, High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains, *Water Res.* 37 (2003) 2757–2763.
- [160] L.C. Davies, I.S. Pedro, J.M. Novais, S. Martins-Dias, Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland, *Water Res.* 40 (2006) 2055–2063.
- [161] H.G. Kulla, F. Klausener, U. Meyer, B. Lüdeke, T. Leisinger, Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes Orange I and Orange II, *Arch. Microbiol.* 135 (1983) 1–7.
- [162] J. Wang, G.-F. Liu, H. Lu, R.-F. Jin, J.-T. Zhou, T.-M. Lei, Biodegradation of Acid Orange 7 and its auto-oxidative decolorization product in membrane-aerated biofilm reactor, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 67 (2012) 73–77.
- [163] A.M. Cook, H. Laue, F. Junker, Microbial desulfonation, *FEMS Microbiol. Rev.* 22 (1998) 399–419.
- [164] T. Wells Jr, A.J. Ragauskas, Biotechnological opportunities with the β -ketoadipate pathway, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 627–637.
- [165] M. Claußen, S. Schmidt, Biodegradation of phenol and p-cresol by the hyphomycete *Scedosporium apiospermum*, *Res. Microbiol.* 149 (1998) 399–406.
- [166] B.-R. Lim, H.-Y. Hu, K.-H. Ahn, K. Fujie, Effect of biodegradable substrates on the removal rate of concentrated p-phenol sulphonic acid in the solid phase aerobic biological treatment process, *Process Biochem.* 40 (2005) 2603–2607.
- [167] C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, W.J. Adams, The environmental fate of phthalate esters: A literature review, *Chemosphere.* 35 (1997) 667–749.
- [168] S. Chatterjee, T.K. Dutta, Complete degradation of butyl benzyl phthalate by a defined bacterial consortium: Role of individual isolates in the assimilation pathway, *Chemosphere.* 70 (2008) 933–941.
- [169] A. Bubinas, G. Giedraitytė, L. Kalėdienė, O. Nivinskiene, R. Butkiene, Degradation of naphthalene by thermophilic bacteria via a pathway, through protocatechuic acid, *Open Life Sci.* 3 (2008) 61–68.
- [170] M. Pirsahab, A.-R. Mesdaghinia, S.J. Shahtaheri, A.A. Zinatizadeh, Kinetic evaluation and process performance of a fixed film bioreactor removing phthalic acid and dimethyl phthalate, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 500–506.
- [171] M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, H. Eberl, J. Kreft, C. Picioreanu, Mathematical modelling of biofilm structures, *Antonie Van Leeuwenhoek.* 81 (n.d.) 245–256.
- [172] C. Picioreanu, M.C.M. van Loosdrecht, J.J. Heijnen, Mathematical modeling of biofilm structure with a hybrid differential-discrete cellular automaton approach, *Biotechnol. Bioeng.* 58 (1998) 101–116.
- [173] B. Le Neindre, Constantes physiques des fluides purs : points critiques, *Tech. Ing. Caractér. Thermodyn. base documentaire : TIB341DUO.* (2001). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/caracterisations-thermodynamiques-42341210/constantes-physiques-des-fluides-purs-points-critiques-k693/>.
- [174] I. Pala-Ozkok, A. Rehman, G. Kor-Bicakci, A. Ural, M.B. Schilhabel, E. Ubay-Cokgor, et al., Effect of sludge age on population dynamics and acetate utilization kinetics under aerobic conditions, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 68–75.
- [175] T.G. Ellis, B.F. Smets, B.S. Magbanua, C.P. Leslie Grady, Changes in measured biodegradation kinetics during the long-term operation of completely mixed activated sludge (CMAS) bioreactors, *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 35–42.
- [176] J.-N. Foussard, Etude de l'oxydation en phase aqueuse à température et à pression élevées: transfert de l'oxygène moléculaire et cinétique de dégradation des acides carboxyliques légers, 1983.

- [177] S. Verenich, J. Kallas, Wet Oxidation Lumped Kinetic Model for Wastewater Organic Burden Biodegradability Prediction, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3335–3339.
- [178] S. Collado, D. Quero, A. Laca, M. Díaz, Efficiency and sensitivity of the wet oxidation/biological steps in coupled pharmaceutical wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 234 (2013) 484–490.
- [179] R.A. Torres, V. Sarria, W. Torres, P. Peringer, C. Pulgarin, Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling, *Water Res.* 37 (2003) 3118–3124.
- [180] V. Sarria, S. Parra, N. Adler, P. Péringier, N. Benitez, C. Pulgarin, Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catal. Today.* 76 (2002) 301–315.
- [181] R.G. Bond, C.P. Straub, H. Prober, *Wastewater Treatment and Disposal*, 1974.
- [182] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2369–2385.
- [183] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [184] J. Fu, G.Z. Kyzas, Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1–7.
- [185] B. Josso, L. Larsen, Laplace transform numerical inversion, (2012).
- [186] J. Villermaux, W.P.M. Van Swaaij, Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 1097–1111.
- [187] M. Riemer, G. Holm Kristensen, P. Harremoës, Residence time distribution in submerged biofilters, *Water Res.* 14 (1980) 949–958.
- [188] E.W. Boudaha, Commande des systèmes non linéaires application aux procédés biotechnologiques, 2012. <http://www.univ-setif.dz/MMAGISTER/images/facultes/TEC/2012/BOUDAHA%20EI%20Walid.pdf>.
- [189] J.-N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilibria.* 224 (2004) 285–304.
- [190] R.P. Xiaochun Xu, Addition of the Sulfur Dioxide Group (SO₂), the Oxygen Group (O₂), and the Nitric Oxide Group (NO) to the E-PPR78 Model, *Ind. Amp Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 150825092811006.
- [191] A.H. Harvey, Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges, *AIChE J.* 42 (1996) 1491–1494.
- [192] J.A. Roberto Fernández-Prini, Henry's Constants and Vapor-Liquid Distribution Constants for Gaseous Solutes in H₂O and D₂O at High Temperatures, *J. Phys. Chem. Ref. Data - J PHYS CHEM REF DATA.* 32 (2003).
- [193] W. Wagner, A. Pruss, International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised According to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987), *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22 (1993) 783–787.
- [194] L.-S. Fan, R. Leyva-Ramos, K.D. Wisecarver, B.J. Zehner, Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase fluidized-bed bioreactor, *Biotechnol. Bioeng.* 35 (1990) 279–286.
- [195] S.T. Başaran, M. Aysel, H. Kurt, İ. Ergal, A. Akarsubaşı, N. Yağcı, et al., Kinetic characterization of acetate utilization and response of microbial population in super fast membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 392–404.
- [196] M. Suidan, I. Najm, J. Pfeffer, Y. Wang, Anaerobic Biodegradation of Phenols Inhibition Kinetics and System Stability, *J. Environ. Eng.* 114 (1988) 1359–1376.

- [197] N. Khoury, W. Dott, P. Kämpfer, Anaerobic degradation of phenol in batch and continuous cultures by a denitrifying bacterial consortium, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37 (1992) 524–528.
- [198] S.S. Swapna Thomas, Degradation of phenol and phenolic compounds by a defined denitrifying bacterial culture, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 18 (2002) 57–63.
- [199] A.W. Lawrence, P.L. McCarty, Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment, *J. Water Pollut. Control Fed.* 41 (1969) R1–R17.

V. Annexes

Annexe 1 – Paramètres opératoires de l'OVH

Les paramètres opératoires de l'oxydation chimique influent fortement sur les performances du procédé couplé. Il est donc important de bien les identifier.

- Paramètres opératoires influençant le transfert d'oxygène

Trois paramètres peuvent influencer la quantité d'oxygène dissous : la pression partielle d'oxygène, la température et la vitesse d'agitation. En effet, d'après la loi de Henry, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint entre les deux phases, la pression partielle d'oxygène s'exprime :

$$P_{O_2} = x_{O_2}^* \cdot H \quad \text{Eq. V-1}$$

Où H est la constante de Henry de l'oxygène et $x_{O_2}^*$ sa fraction molaire dans la phase liquide.

La quantité d'oxygène dissous à l'équilibre entre phases est donc :

- Proportionnelle à la pression partielle d'oxygène, il est ainsi évidemment possible d'augmenter la quantité d'oxydant introduite pour augmenter la quantité d'oxygène dissous, mais cela implique aussi de plus grands volumes de réacteur ;
- Inversement proportionnelle à la constante de Henry, il est donc possible de travailler dans des conditions où cette constante est minimale pour augmenter la quantité d'oxygène dissous. Or cette constante dépend de la température : il a été montré qu'elle atteignait un maximum à 100°C et qu'au-delà de 250°C, à pression égale, elle est moins élevée qu'à 20°C (Figure V-1).

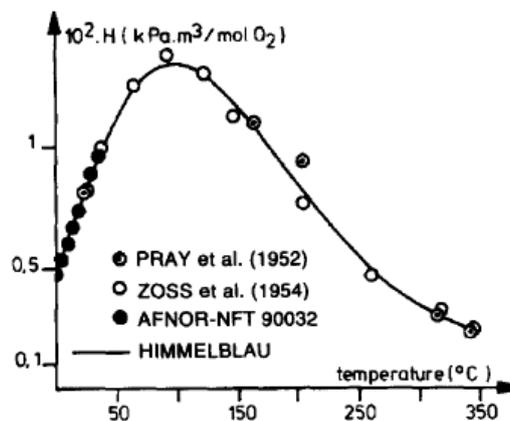


Figure V-1 : Evolution de la constante de Henry de l'oxygène entre 0 et 350°C, tiré de Foussard et al. [176]

De plus, le transfert entre phases dépend également du coefficient de transfert de matière $k_L a$ d'après le modèle des coefficients globaux définissant le flux de transfert de l'oxygène :

$$F_v = k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2,L}) \quad \text{Eq. V-2}$$

Où $C_{O_2}^*$ est la concentration en oxygène dans la phase dissoute à l'équilibre entre phase et $C_{O_2,L}$ sa concentration réelle dans la phase liquide.

Or, il a été démontré que le $k_L a$ augmente avec la température et avec la vitesse d'agitation, il est donc intéressant de jouer sur ces paramètres pour augmenter le flux de transfert d'oxygène.

- Paramètres opératoires influençant la réaction chimique

Quatre paramètres influençant la réaction chimique ont été recensés par Lefèvre et al. [28] : l'oxydant, la température, la pression et le pH.

Trois oxydants peuvent être utilisés : l'oxygène de l'air, l'oxygène pur et le peroxyde d'hydrogène. L'utilisation de l'oxygène pur est avantageuse puisqu'elle augmente la vitesse de dégradation des composés organique. Cependant, il s'agit surtout d'un choix économique : l'utilisation de l'air entraîne des volumes de réacteur plus élevés pour une même quantité d'oxygène utilisée (du fait de la présence de l'azote inerte) mais la production d'oxygène pur entraîne un coût supplémentaire. Il s'agit donc de trouver la solution la moins coûteuse. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène peut également améliorer la dégradation mais cet oxydant est cher et dangereux, ce qui limite son application.

La température est un paramètre déterminant de la réaction chimique : d'après la loi d'Arrhenius, les constantes cinétiques augmentent avec la température. Les différentes études ont effectivement montré que la dégradation est nettement améliorée lorsque l'on augmente la température. Cependant, à partir d'un certain seuil autour de 250°C, l'effet de la température est moindre, voire quasi-nul dans certains cas, du fait de la présence de composés organiques réfractaires à l'oxydation chimique tel que l'acide acétique. Ces composés peuvent néanmoins perdre leur caractère réfractaire en augmentant nettement la température [28].

La pression partielle d'oxygène joue essentiellement sur le transfert de l'oxygène dans la phase liquide : une pression partielle plus forte entraîne une plus forte concentration d'oxygène dissous et empêche la limitation par défaut d'oxygène. Par ailleurs, la pression totale a également un rôle important : elle permet de maintenir un volume maximal de phase liquide et de limiter l'évaporation des composés organiques dans la phase gazeuse, où les vitesses de réactions sont lentes.

Enfin, le pH influence également l'oxydation chimique des composés organiques. En milieu basique, des réactions supplémentaires sont à prendre en compte car les ions carboxylates vont réagir avec l'oxygène. L'influence du pH dépend pour beaucoup des composés traités, selon la réactivité de leurs formes carboxylates ou protonées [28].

Annexe 2 – Contexte bibliographique sur le couplage OVH – PBBR

Les différentes études recensées sur le couplage d'un procédé d'OVH et/ou d'un PBBR sont présentées dans les tableaux ci-dessous. Le Tableau V-1 détaille les deux publications sur le couplage de ces deux procédés. Le Tableau V-2 concerne les articles étudiant l'influence de l'OVH sur la biodégradabilité des effluents. Le Tableau V-3 présente les études sur le couplage de l'OVH à un traitement biologique (hors PBBR). Enfin, le Tableau V-4 décrit les publications sur le couplage d'un PBBR à un traitement par oxydation chimique (hors OVH).

Tableau V-1 : Etudes concernant le couplage d'une OVH à un PBBR

| Référence | Effluent/ composé | Concentration | Conditions de l'OVH | Procédé biologique | Analyses effectuées | Résultats principaux |
|---------------------------------------|---|--|---|--|--|---|
| Mantzavinos <i>et al.</i> (2001) [60] | Sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS) | 1g.L ⁻¹ DCO =2,7g.L ⁻¹ COT =0,7g.L ⁻¹ | Réacteur agité continu laboratoire (400mL) 2h, P _{O₂} = 1,3MPa, P _{tot} = 2,8MPa T = 200°C | 2 PBBR (250mL) pour acclimatation 3 mois (solutions initiale et oxydée) Aération interne T ambiante, pH non contrôlé, τ = 1j Culture de boues de STEP | COT, DCO, DBO ₅ Concentration en LAS Identification et concentration des acides gras à chaînes courte Test de biodégradabilité | OVH : 16% du COT éliminé, 55% détergent éliminé OVH batch : DBO ₅ /DCO max à 80min DBO ₅ /DCO des LAS ≥ DBO ₅ /DCO effluent OVH Procédé biologique : 43% du COT éliminé (acclimaté LAS), 89% détergent éliminé Procédé couplé : 50% du COT éliminé dont 66% par le PBBR (acclimaté effluent OVH), 91% détergent éliminé dont 35% par le PBBR Procédé biologique ≈ Procédé couplé |
| Patterson (2002) [61] | Sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS) | 1,6g.L ⁻¹ DCO =3g.L ⁻¹ COT =0,8g.L ⁻¹ | Réacteur semi batch agité 2h, P _{O₂} = 1,5MPa, P _{tot} = 3,05MPa T = 200°C | 2 PBBR (250mL) pour acclimatation (solutions initiale et oxydée) Aération interne T ambiante, pH non contrôlé, τ = 1j Culture mixte | COT, DCO DBO avec biomasse acclimatée Teneurs en LAS et en acides gras volatils Test de biodégradabilité | OVH : 31% du COT éliminé Procédé biologique : 80% du COT éliminé (acclimaté LAS) Procédé couplé : 67% du COT éliminé dont 53% par le PBBR (acclimaté effluent OVH) |

Tableau V-2 : Etudes concernant l'effet d'un prétraitement par OVH non-catalysée sur la biodégradabilité des effluents

| Référence | Effluent/ Composé | Concentration | Conditions de l'OVH | Analyses effectuées | Résultats principaux sur la biodégradabilité |
|---|--|--|---|--|---|
| Donlagic <i>et al.</i> (1997) [62] Donlagic <i>et al.</i> (1998) [109] | Orange II (colorant utilisé par exemple dans l'industrie textile) | 0,1 à 1 g.L ⁻¹ | Réacteur semi batch agité, injection d'oxygène en continu (1L.min ⁻¹), 2h P _{O2} = 1 à 3MPa T= 180 à 240°C Avec ou sans catalyseur | Teneurs en orange II, aromatiques et acides organiques de faible poids moléculaire COT, DCO, DBO. | Etablissement d'un mécanisme réactionnel et calcul des paramètres cinétiques Augmentation de la biodégradabilité (ratio DBO ₅ /DCO) beaucoup plus forte à des températures plus douces : 200° : DBO/DCO = 0,20 vs 240°C : DBO/DCO = 0,03 |
| Imamura <i>et al.</i> (1999) [48] | 8 amides 11 polymères | Amides = 5g.L ⁻¹ Polymères : COT = 2,5g.L ⁻¹ | Réacteur batch ou semi batch (?), 2h Amides : P _{O2} = 3MPa, T= 235 à 275°C Polymères : P _{O2} = 2MPa, T = 220°C Avec ou sans catalyseur | COT, DCO, DBO. | Augmentation de la biodégradabilité des amides pour la plupart d'entre elles, exemple N-méthylacétamide : Ratio DBO/DCO = 0,02 avant OVH et 0,61 après 2h d'OVH Idem pour les polymères, exemple PEG-20000 : Ratio DBO/DCO = 0 avant OVH et 0,61 après 5min d'OVH. |
| Verenich <i>et al.</i> (2000) [49] | 2 effluents A et B d'usine de pâtes et papiers | A : DCO = 10 - 19g.L ⁻¹ B : DCO = 6,7 - 5,3g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité, 2h, pH = 2,5 et 10 P _{O2} = 1MPa, T= 130 - 200°C Avec ou sans catalyseur | DCO, COT, DBO | A : augmentation de la biodégradabilité avec T (0,40-0,75 ; 2h OVH) B : à 130 et 150°C, augmentation continue de DBO/DCO au cours du temps pendant l'OVH ; mais à 200°C, DBO/DCO max au bout de 30min (0,65) puis diminution. |
| Rivas <i>et al.</i> (2001) [87] | Effluents d'usines de production d'huile d'olive | DCO = 14,7 g.L ⁻¹ COT = 4,9 g.L ⁻¹ Dilution (1:10) pour augmenter le pH. | Réacteur batch agité, 6h P _{tot} = 7MPa, T= 180°C Avec ou sans eau oxygénée Avec ou sans catalyseur | CT, COT, DCO, DBO Teneur en composés phénoliques | Oxydation des composés phénoliques toxiques Augmentation de DBO/DCO : 0,54 à 0,63 en 6h |
| Won <i>et al.</i> (2001) [63] | Alcools polyvinyliques (agents d'encollage dans l'industrie textile) | 5 g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité, 0 - 4h P _{O2} = 0,5 - 2,1MPa, T= 175 - 250°C | DCO, DBO ₅ Détermination de la composition en acides carboxyliques | Formation d'acide acétique restant présent après 4h. Formation puis disparition d'acide formique. Augmentation de DBO/DCO après un temps de latence de 2h (0 à 0,45). |
| Verenich <i>et al.</i> (2002) [177] | Effluent d'usine de pâtes et papiers | DCO = 6-8 g.L ⁻¹ COT = 1,2-1,9g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité, 2h P _{O2} = 0,5-1,5MPa, T= 170 - 200°C | Ratio DBO/DCO, Ratio DBO directement disponible/DCO | Forte diminution de la DCO (65% à 200°C en 1h) Très légère augmentation de la DBO mais augmentation de DBO/DCO : 0,24 à 0,89 à 1,1MPa, 200°C en 1h |
| Rubalcaba <i>et al.</i> (2007) [91] | Phénol | 5g.L ⁻¹ - DCO=11,9g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité, 1h P _{O2} = 0,2MPa, T= 215 - 265°C Avec ou sans eau oxygénée Avec ou sans catalyseur | COT, DCO, composition, tests respirométriques | Détermination de la DCO rapidement biodégradable (DCO _{RB}) : Solutions non traitées : DCO _{RB} = 0 (culture de boues activées non acclimatées) Solution oxydée : DCO _{RB} = 0,02-0,05 → Conditions opératoires insuffisantes pour dégrader tout le phénol initial (cf. Suarez-Ojeda <i>et al.</i> [93]) |

| Référence | Effluent/ Composé | Concentration | Conditions de l'OVH | Analyses effectuées | Résultats principaux sur la biodégradabilité |
|--|--------------------------------------|---|--|---|---|
| Suarez-Ojeda <i>et al.</i> (2008) [93] | Phénol o-cresol 2-chlorophénol | 5g.L ⁻¹ - DCO=10,8g.L ⁻¹ 5g.L ⁻¹ - DCO=9,5g.L ⁻¹ 0,5g.L ⁻¹ - DCO=0,75g.L ⁻¹ | Réacteur semi batch agité, injection d'air en continu, 2h P _{O2} = 0,2 et 0,9MPa, T= 215 - 265°C | COT, DCO Composition Tests respirométriques | Détermination de la DCO rapidement biodégradable (DCO _{RB}) : Solutions non traitées : DCO _{RB} = 0 Phénol : augmentation de DCO _{RB} pour 265°C-0,9MPa (0,25), très faible aux autres conditions car phénol + intermédiaires inhibiteurs/toxiques o-cresol : idem que phénol, à 265°C-0,9MPa DCO _{RB} = 0,10 2-chlorophénol : augmentation de la DCO _{RB} pour toutes les conditions, max à 240°C-0,2MPa avec DCO _{RB} =0,18. |

Tableau V-3 : Etudes concernant le couplage d'une OVH à un procédé biologique

| Référence | Effluent/ composé | Concentration | Conditions de l'OVH | Procédé biologique | Analyses effectuées | Résultats principaux |
|---|---|--|--|--|--|---|
| Copa <i>et al.</i> (1993) [67] | Effluents de production d'acrylonitrile | DCO = 38,8g.L ⁻¹ | Réacteur continu pilote (20L) et réacteur batch laboratoire (750mL) T= 200-280°C + évaporation/cristallisation | Sequencing Batch Reactor + Charbon actif – Réacteur laboratoire (6L) Culture de boues de STEP Ajout de charbon actif en poudre | DCO, COT, DBO Composés et concentrations | <i>OVH pilote</i> : augmentation de la biodégradabilité ; 270°C : 64% de DCO éliminée, 99% des cyanides <i>Procédé biologique</i> : élimination de 86 à 90% de la DCO restante |
| Otal <i>et al.</i> (1997) [65] Mantzavinos <i>et al.</i> (2000) [66] | PEG-10000 | 1g.L ⁻¹ | Réacteur agité continu laboratoire (400mL) 30min, P _{O2} = 3MPa, T = 150°C | Réacteur laboratoire (2L) agité continu aérobie, biomasse libre. Culture de boues de STEP acclimatée (solution oxydée ou composé ciblé) 35°C, pH 7, τ = 0,5-4j | Biodégradabilité des PEG 200 à 35000, COT, distribution des masses moléculaires en cours d'OVH | <i>OVH</i> : composé ciblé éliminé (non-biodégradable) ; 7% du COT éliminé. <i>Procédé biologique</i> : 60-70% du COT éliminé, τ = 4j <i>Procédé couplé</i> : 80% du COT éliminé, τ = 0,5j <i>Procédé couplé + nanofiltration intermédiaire</i> [66] : 92% du COT éliminé avec OVH 130°C et τ = 6h |
| Thomsen <i>et al.</i> (1998) [47] | Quinoline | 0,25g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité 1h, P _{O2} = 0,4-2MPa T = 260-280°C | Réacteur agité batch aérobie : flacons agités et aérés pendant 28j Culture de boues de STEP non acclimatée | COT Teneurs en composés organiques, nitrites, nitrates Test d'inhibition | <i>OVH</i> : 50% du COT éliminé <i>Procédé couplé</i> : 88% du COT éliminé, dont 43% par le procédé biologique avec τ = 4j |
| Mantzavinos <i>et al.</i> (1999) [64] | Acide p-coumarique | 0,75g.L ⁻¹ COT= 0,5g.L ⁻¹ DCO =1,3 g.L ⁻¹ | Réacteur semi batch agité 1,5h, P _{O2} = 3MPa, T = 155°C | Digestion anaérobie batch pendant 38j | COT, teneur en p-coumarique, identification des produits Quantité de gaz (anaérobie) | <i>OVH</i> : 49% du COT éliminé <i>Procédé biologique</i> : 96% du COT éliminé (38j) <i>Procédé couplé</i> : 74% du COT éliminé (bio : 38j) Formation d'intermédiaires non biodégradables |

| | | | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Rivas <i>et al.</i> (2001) [58] | Effluent d'usine de production d'olives de table | DCO = 12 - 14,7 g.L ⁻¹ COT = 3,3 - 3,9g.L ⁻¹ | Réacteur batch agité 6h, P _{O₂} = 1MPa, P _{tot} = 5MPa T = 170-210°C Avec ou sans catalyseur ou H ₂ O ₂ | Réacteur agité semi-batch aérobie Culture de boues de STEP Dilution préalable de l'effluent d'OVH Tests à 10, 20, 30 et 36°C ; τ = 10h | CT, COT, DCO, DBO Teneurs en composés phénoliques | OVH : 29% du COT éliminé (avec 340mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂) Procédé couplé : 82% du COT éliminé dont 64% par le procédé biologique |
| Collado (2013) [178] | Effluent d'industrie pharma : phénol, aspirine, acide p-hydrobenzénique, acide 5-hydroxy-isophtalique | Non disponible | Procédé industriel : colonne à bulles, 130m ³ /j, P=1,01MPa, T = 140°C Avec catalyseur (Fe ²⁺) | Procédé de boues activées 10gTSS/L, 30°C Recirculation partielle de la boue formée | Etude de sensibilité : variation de la composition de l'influent, du débit de l'influent et du débit d'oxygène. Effet sur la concentration en composés ciblés et la DCO. | OVH : dégradation des composés toxiques/réfractaires (>97% d'élimination) sans minéralisation complète Procédé couplé : 95% de DCO éliminée Etude de sensibilité : bonne capacité d'adaptation du procédé couplé aux perturbations. |

Tableau V-4 : Etudes concernant le couplage d'un PBBR à un procédé d'oxydation chimique

| Réf | Effluent/composé | Concentration | Procédé biologique | Procédé chimique | Sens | Analyses effectuées | Résultats principaux |
|-----------------------------------|---|---|--|---|------|---|---|
| Bandara <i>et al.</i> (1997) [46] | Acide p-nitro-o-toluène-sulfonique | COT = 350mg.L ⁻¹ | Colonne contenant un biolite à flux ascendant avec aération à contre-courant et recirculation de l'effluent. 6,5mgO ₂ /L, pH=7, 24°C, vol dispo=1,2L | Procédé photo-Fenton Oxydant : H ₂ O ₂ | CB | COT, DCO, DBO Teneurs en p-NTS, composés aromatiques et aliphatiques Toxicité en cours de POA | Prétraitement : diminution de la toxicité en cours de POA, 20-25% du COT éliminé, abattement des composés aromatiques, intermédiaires biodégradables Procédé couplé : 88% du COT éliminé |
| Parra <i>et al.</i> (2002) [69] | Isoproturon (herbicide) | 0,1 mmol/L COT = 35mg.L ⁻¹ | Idem sauf aération à co-courant Bioculture : boues de STEP pH=7, 24°C, volume dispo = 1L | Réacteur photocatalytique coaxial (TiO ₂), 60min | CB | COT, DCO, DBO Teneur en IP Toxicité | Prétraitement : élimination de l'IP, 20% de la DCO éliminée Procédé couplé : 95% de la DCO éliminée |
| Torres <i>et al.</i> (2003) [179] | 5-amino-6-méthyl-2-benzimidazolone (AMBI) | COT = 5,1 g.L ⁻¹ DCO = 14,4 g.L ⁻¹ | Idem [69] | Procédé électrochimique sur électrode de platine | CB | COT, DCO, DBO Teneur en AMBI Toxicité | Effluent non-traité non biodégradable. Prétraitement : 45min POA → élimination AMBI mais intermédiaires chlorés et toxiques 3h POA : effluent biodégradable → procédé biologique élimine la DCO restante. |
| Sarria <i>et al.</i> (2002) [180] | Idem précédents + métobromuron | / | Idem [69] | 3 POA : photo-Fenton, Fe ²⁺ /UV, photocatalyse (TiO ₂) | CB | COT, DCO, DBO Teneur en composés ciblés Toxicité | Comparaison des différents prétraitements pour chaque polluant. Méthode d'optimisation de la durée de l'oxydation chimique. |

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|----------------------|----|--|--|
| Sirtori <i>et al.</i> (2009) [68] | Effluent pharma contenant acide nalidixique | NXA=38mg.L ⁻¹ COT=725mg.L ⁻¹ DCO=3,4g.L ⁻¹ | Réservoir de 160L rempli d'anneaux de Pall en PP (95L), biomasse de boues de STEP, pH = 7-8 | Photo-Fenton solaire | BC | DCO, DBO Teneurs en azote Toxicité | <i>PBBR</i> : 96% de la DCO éliminée mais 50% de NXA absorbé par la biomasse. <i>Post-traitement</i> : NXA totalement dégradé, toxicité réduite |
|-----------------------------------|---|---|---|----------------------|----|--|--|

Annexe 3 – Couplage ozonation – PBBR appliqué à l'échelle industrielle

Les paragraphes suivants présentent trois exemples d'application industrielle du couplage ozonation – PBBR.

- **Couplage ozonation – PBBR, DLK Technologies, Suisse**

Le procédé couplé est utilisé pour le traitement d'effluents industriels. Son schéma de fonctionnement est représenté par la Figure V-2.

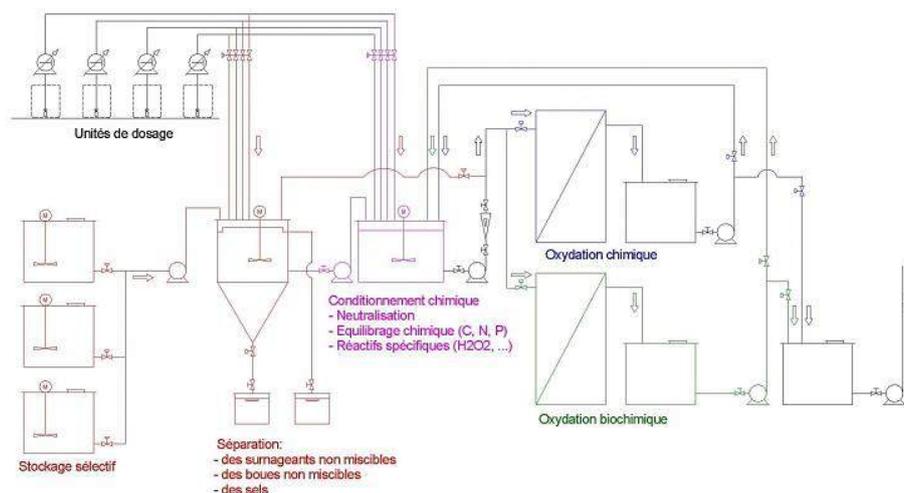


Figure V-2 : Schéma de fonctionnement du couplage ozonation – PBBR de DLK Technologies

L'ozonation est employée afin d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent sans diminution du COT. L'abaissement du COT est ensuite réalisé par le traitement biologique. La recirculation de l'effluent dans le procédé d'ozonation permet également d'améliorer les rendements de dégradation et l'ozonation peut aussi être employée en fin de traitement pour la désinfection. Afin de diminuer le coût du traitement, le procédé couplé est optimisé en maximisant le traitement par voie biologique.

- **Extension de STEP, Degrémont, France**

En 2012, une extension de la station d'épuration des Bouillides à Sophia Antipolis a été opérée par Degrémont pour augmenter sa capacité d'épuration (de 38000 à 50000 équivalents habitants). Afin de respecter les normes sur les micropolluants, un traitement à l'ozone a également été ajouté entre les biofiltres dédiés au traitement de la pollution organique et ceux dédiés à la pollution azotée (Figure V-3).

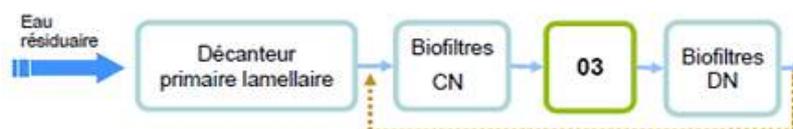


Figure V-3 : Filière de traitement STEP des Bouillides, extension Degrémont – « Biofiltres CN » : 4 Biofor® C existants + 2 complémentaires ; « O3 » : Ozonation ; « Biofiltres DN » : 4 Biofor® N existants + 2 complémentaires

- **Procédé Oxyblue®, Degrémont, France**

Ce procédé, présenté Figure V-4, est utilisé pour le traitement des effluents urbains et industriels. Il vise à diminuer à la fois les pollutions organiques non biodégradables et les micropolluants.

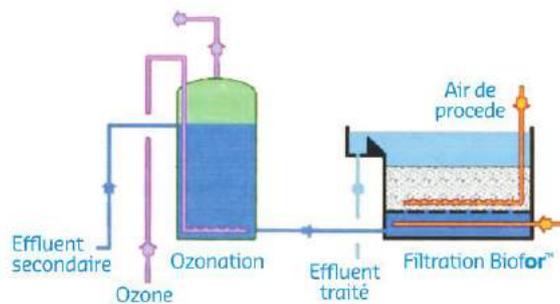


Figure V-4 : Schéma du procédé Oxyblue®, Degrémont

Annexe 4 – Choix du phénol comme composé modèle

Dans le cadre du choix du phénol comme composé modèle pour l'étude du couplage OVH – PBBR, cette annexe présente de façon plus détaillée les caractéristiques des margines et leurs modes de traitement actuels, ainsi que les caractéristiques du phénol.

- **Caractéristiques des margines**

Les margines sont les effluents aqueux issus du pressage ou de la centrifugation de la pulpe d'olive obtenue après leur broyage. L'huile d'olive est récupérée après décantation tandis que la fraction aqueuse forme l'effluent en question. Différents procédés peuvent être utilisés pour l'extraction de l'huile d'olive : le filtre à presse et l'extraction continue par centrifugation (à 3 phases, 2 phases et demie ou 2 phases). La Figure V-5 présente la chaîne d'extraction à presses conduisant à la formation des margines.

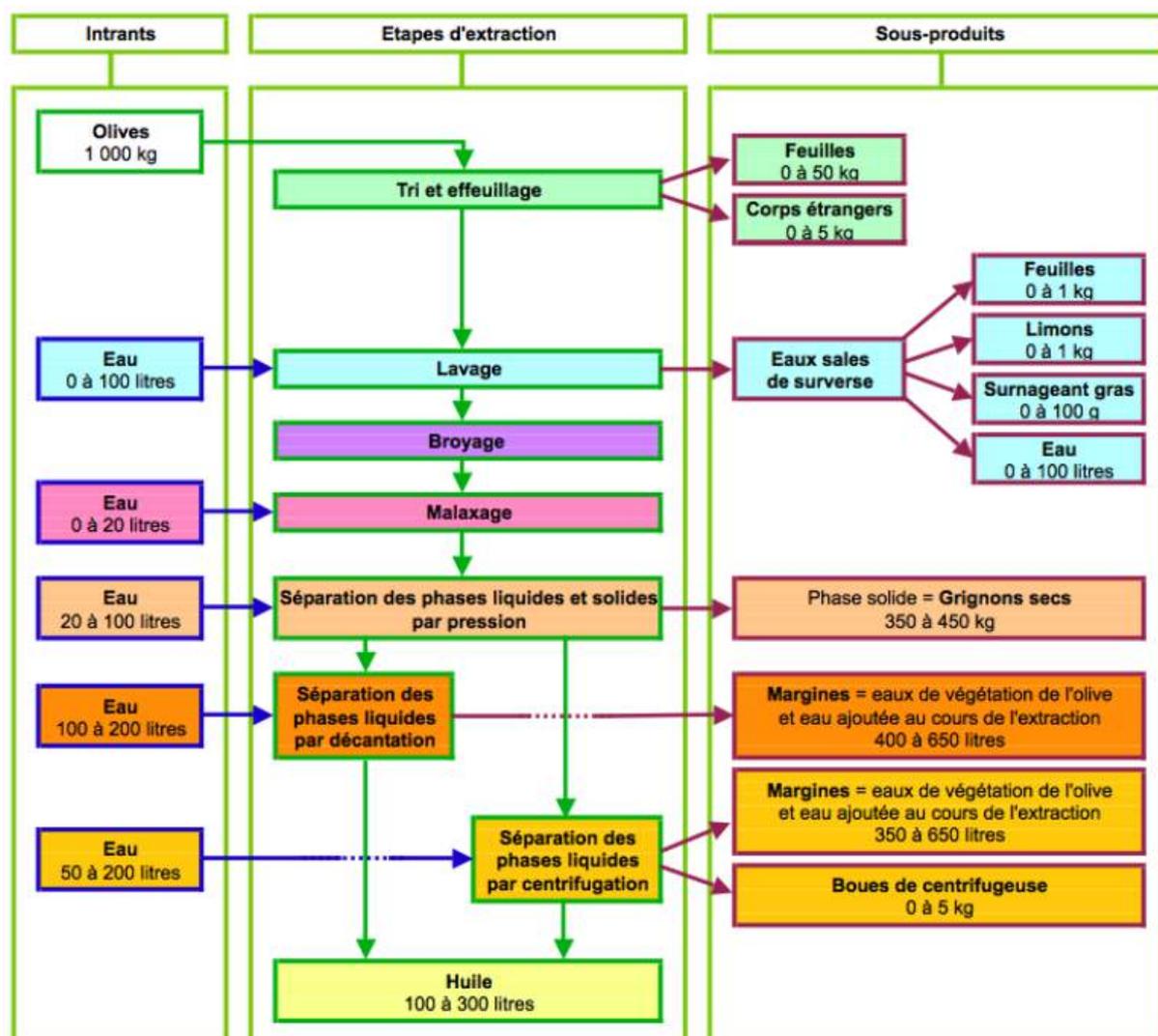


Figure V-5 : Schéma de la chaîne d'extraction à presse pour la production d'huile d'olive, tiré du guide de l'AFIDOL [78]

Selon le procédé d'extraction utilisé, les caractéristiques des margines diffèrent (Tableau V-5). L'extraction à deux phases génère de plus faibles volume d'effluents moins chargés en DCO et MEST. Cependant, ce procédé implique en parallèle la production de gros volumes de grignons d'olives fortement chargés en DCO [78]. De manière générale, les margines ont un pH acide (4-6) et sont fortement chargées en DCO, de 2 à 220g.L⁻¹, et en MES, de 5 à 100g.L⁻¹ [76]. Par ailleurs, les margines ont une teneur non négligeable en composé biodégradables, avec un ratio DBO₅/DCO allant de 0,4 à 0,6 [78].

Tableau V-5 : Caractéristiques de margines issues de différents procédés d'extraction d'huile d'olive, tiré de l'AFIDOL [78]

| Caractéristiques | Unité | Filtres à presse | Centrifugation | | |
|-----------------------|----------------------------------|------------------|----------------|-------------------|----------|
| | | | 3 phases | 2 phases et demie | 2 phases |
| DCO | gO ₂ .L ⁻¹ | 209,7 | 90,2 | 114,6 | 36,2 |
| DBO ₅ /DCO | gO ₂ .L ⁻¹ | 0,38 | 0,63 | 0,40 | 0,40 |
| MEST | g.L ⁻¹ | 46,1 | 50,9 | 38,9 | 10,9 |
| Volume | m ³ /t olives | 0,37 | 1,06 | 0,726 | 0,105 |

- **Traitement des margines**

Du fait de leur composition, de leur saisonnalité et de leur génération dispersée sur de larges zones, le traitement des margines est problématique [77]. Actuellement, un traitement physico-chimique par coagulation à la chaux suivi d'un stockage dans des bassins d'évaporation est généralement réalisé. Cependant, ce traitement n'atteint pas systématiquement les normes de rejet [77]. De ce fait, beaucoup d'autres méthodes sont testées, évaluées et recensées dans la bibliographie, le Tableau V-6 compile les principaux avantages et inconvénients de chacune [75,77].

Tableau V-6 : Avantages et inconvénients des méthodes de traitement des margines

| Procédé | Avantages | Inconvénients |
|---------------------------------|--|--|
| Membrane | Excellentes élimination de la DCO et des composés phénoliques (98%) Valorisation de sous-produits : nutriments (engrais) et phénols (herbicides naturels) | Empreinte carbone relativement élevée : consommation énergétique liée aux fortes pressions |
| Coagulation/Floculation | Peu coûteux : faible consommation d'oxydant) Faible empreinte carbone : faible consommation énergétique | Mauvaise élimination de la DCO (45%) Élimination moyenne des phénols (65%) |
| Biodégradation anaérobie | Adapté à la saisonnalité (redémarrage rapide après plusieurs mois d'arrêt) Faible production de boues (vs aérobie) Valorisation du biogaz produit Bilan carbone négatif | Inadapté à la charge organique trop élevée et à la fraction phénolique : dilution nécessaire Mauvaise élimination des phénols (55%) |
| Biodégradation aérobie | Bonnes performances : élimination de 75% de la DCO et des phénols Relativement peu coûteuse | Dilution nécessaire (70 à 100 fois) Empreinte carbone relativement élevée : longue durée du traitement |

| Procédé | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| Co-digestion avec d'autres effluents | Dilution : réduction des concentrations (DCO et phénols) Adapté à la saisonnalité (fonctionnement possible en continu sur l'année) | Etudes au cas par cas |
| Compostage ou co-compostage | Bonne élimination des phénols (80%) Valorisation du compost (engrais) | Coût de la matière structurante Récupération et traitement des lixiviats Empreinte carbone relativement élevée : longue durée du traitement |
| Electrolyse | Excellente élimination des phénols (98%) Bonne élimination de la DCO (70%) | Empreinte carbone très élevée : forte consommation d'électricité |
| Electrolyse + NaCl | Bonnes performances (radicaux + chloration) Relativement peu coûteux Rejets des effluents salés dans la mer | Production possible de composés organochlorés toxiques |
| Fenton | Adapté à la saisonnalité et aux petites unités : fonctionnement aisé et souple Bonne élimination de la DCO (75%) Faible empreinte carbone : faible consommation énergétique | Mauvaise élimination des phénols (50%) Coût de l'oxydant élevé (H ₂ O ₂) |
| Photo-Fenton | Très bonnes élimination de la DCO et des phénols (80 et 90% resp.) Relativement peu coûteux | Empreinte carbone relativement élevée : consommation électrique des lampes UV Etape de décantation préalable nécessaire (obstruction des UV par MES) |
| Photocatalyse solaire | Emplacement des moulins à huile propice (fort ensoleillement) Bonnes performances Relativement peu coûteux | Etape de décantation préalable nécessaire (obstruction des UV par MES) |
| Ozonation | Bonne élimination des phénols (80%) | Mauvaise élimination de la DCO (45%) Empreinte carbone et coût très élevés : production d'ozone |
| Oxydation en voie humide | Bonnes performances Temps de séjour faible Autothermique (forte DCO) | Coût d'investissement élevé : matériau résistant à la corrosion Coût énergétique élevé : forte pression |
| Oxydation en eau supercritique | Excellente élimination des phénols (98%) Bonne élimination de la DCO (75%) Temps de séjour très faible | Coût d'investissement élevé : matériau résistant à la corrosion Coût énergétique élevé : fortes pression et température Empreinte carbone très élevée |

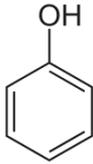
L'analyse comparative de ces procédés (en termes de performances épuratoires, d'impact environnemental et de coûts) ont mené Zagklis *et al.* à sélectionner quatre procédés particulièrement compétitifs : la digestion anaérobie, la coagulation/floculation, la filtration membranaire et le procédé

de Fenton [75]. Cependant, cette étude s'appuie uniquement sur l'analyse de procédés seuls, et non de procédés couplés.

- **Caractéristiques du phénol**

Le phénol est largement étudié dans la littérature scientifique car il n'est pas seulement représentatif des margines mais aussi de nombreux autres effluents industriels où il se trouve en forte concentration (Tableau V-7).

Tableau V-7 : Concentration en phénol dans différents effluents industriels [88]

| Industrie | Gamme de concentration (mg.L ⁻¹) | Structure du phénol |
|-----------------------|--|---|
| Raffinerie | 6 – 500 |  |
| Cokéfaction | 28 – 3900 | |
| Traitement du charbon | 9 – 6800 | |
| Pétrochimie | 2,8 – 1220 | |
| Industrie papetière | 0,1 – 1600 | |

Le phénol, classé CMR, est toxique pour l'homme : il est rapidement absorbé par la peau et peut provoquer des comas ou convulsions, ainsi que des lésions au foie, aux reins, aux poumons et au système vasculaire. L'ingestion d'1g cause la mort chez l'homme [88]. De plus, tout comme les polyphénols, le phénol est toxique envers certains micro-organismes à fortes concentrations. Certaines souches bactériennes ont la capacité de le dégrader mais il a tout de même un effet inhibiteur sur la croissance cellulaire ce qui rend sa biodégradation difficile [88].

Annexe 5 – Choix de l'AO7 comme composé modèle

Dans le cadre du choix de l'AO7 comme composé modèle pour l'étude du couplage OVH – PBBR, cette annexe présente de façon plus détaillée les caractéristiques des effluents textiles et leurs modes de traitement actuels.

- **Caractéristiques des effluents textiles**

Les différentes étapes de production des textiles et leurs effluents associés sont décrits dans le Tableau V-8. Parmi ces étapes, l'ennoblissement génère les effluents les plus pollués, le Tableau V-9 montre les caractéristiques générales des effluents formés lors de cette étape.

Tableau V-8 : Etapes de production des textiles et effluents associés, tiré de Chergui et al. (2010) [10]

| Etape de production | Description | Effluent formé |
|--------------------------------------|---|---|
| Préparation de la laine | Délainage, lavage, séchage, cardage, peignage | Rejets liquides fortement chargés en MES et matières organiques |
| Filature | Transformation des fibres en fil (coton, lin, laine, fibres synthétiques) | Aucun rejet liquide, rejets gazeux (poussières) |
| Assemblage des fils ou fibres | Production des textiles par tissage, tricotage ou technique des non-tissés : formation de la nappe, consolidation (mécanique, chimique ou thermique) et séchage | Poussières, agents d'encollage, faible consommation d'eau |
| Ennoblissement | Toutes les étapes conférant au produit son aspect final : blanchiment, teinture, impression... | Consommation en eau la plus élevée, rejet de colorants, solvants, substances utilisées pour la préparation des fibres |

Tableau V-9 : Procédés d'ennoblissement et effluents associés, tiré de Chergui et al. (2010) [10]

| Procédé d'ennoblissement | Description | Effluent formé |
|---------------------------------------|--|--|
| Prétraitements | <u>Désencollage</u> : élimination des produits d'encollage (utilisés pour faciliter le tissage) par action d'enzymes diastases ou par oxydation ; <u>Désensimage</u> : élimination des produits d'ensimage ; <u>Débouillissage</u> : dégraissage, extraction des impuretés de la fibre brute ; <u>Mercerisage</u> : amélioration de la résistance à la traction, de la stabilité et de la brillance du coton. | 50% de la charge organique totale des effluents d'ennoblissement Rejets contenant des huiles, soude, détergents, etc. |
| Blanchiment | Elimination de la couleur d'origine par action d'agents de blanchiment : H ₂ O ₂ , NaClO, NaClO ₂ , ... | Organochlorés 70% du volume des effluents d'ennoblissement |
| Teinture | Coloration des textiles | Colorants |
| Impression | Décoration des textiles | Colorants, liants, adjuvants, épaississants |
| Finissage ou apprêts chimiques | Amélioration de la qualité des textiles, par exemple par déshydratation, imperméabilisation, hydrofugation, etc. | / |

De plus, selon l'étape de production considérée et la matière brute usinée, les caractéristiques des effluents textiles sont extrêmement variables (Tableau V-10).

Tableau V-10 : Variabilité des caractéristiques des effluents textiles selon l'étape de production et la matière brute utilisée

| Matière brute/Type d'effluent | | Coton | Lavage de la laine | Laverie | Traitement humide de toile de jean | Coloration du tissu |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------|---|----------------------------|
| Paramètre | Unité | | | | | |
| DCO | mgO ₂ .L ⁻¹ | 400-1800 | 2000-5000 | 2700 | 10980 | 14480 |
| DBO₅ | mgO ₂ .L ⁻¹ | 200-1000 | 2000-5000 | 1600 | N.D. | N.D. |
| MES | mg.L ⁻¹ | 200 | 100 | 250-500 | 625 | 221 |
| Référence | | Bond <i>et al.</i> (1974) [181] | | | Ntuli <i>et al.</i> (2009) [95] | |

La charge organique des effluents textiles est constituée d'extraits de la matière brute utilisée (fibres), d'additifs chimiques (détergents, tensioactifs, épaississants, agents d'encollage, de désencollage, de désensimage, de blanchiment, etc.) et de colorants. Parmi les additifs chimiques, les détergents non-ioniques (éthoxylates) et anioniques (aryl sulfonates) représentent un groupe important de composés car ils sont fréquemment utilisés lors de la préparation du tissu à la coloration (lavage, mercerisage) [54].

Les composés les plus problématiques lors du traitement des effluents textiles, les colorants, sont particulièrement néfastes pour l'environnement. Ils sont visibles à des concentrations très faibles (moins d'1 ppm pour certains), ce qui altère l'esthétisme des réservoirs récepteurs [96]. Ils inhibent également la photosynthèse aquatique, réduisent la quantité d'oxygène dissous et sont toxiques pour la faune, la flore et les hommes [97]. Dans l'environnement, les colorants azoïques sont réduits par voie anaérobie dans les sédiments et les intestins, menant à la formation d'amines aromatiques très toxiques, cancérogènes et mutagènes [96,97]. Les colorants anthraquinoniques, quant à eux, sont plus résistants du fait de leurs groupements aromatiques fusionnés. Ils peuvent rester colorés pendant des années, avec un temps de demi-vie de 46 ans pour le colorant Reactive Blue 19 par exemple [96,182]. De manière générale, les colorants sont très peu biodégradables, avec un ratio DBO₅/DCO de l'ordre de 0,1 [96].

Les colorants sont présents dans les effluents textiles à des concentrations relativement élevées, allant de 10 à 300mg.L⁻¹ [98]. Leur présence est due à leur attachement incomplet au tissu à teinter, parfois dû à des réactions d'hydrolyse du colorant qui ne réagit donc pas avec la cellulose [149]. Ainsi, 20 à 30% des colorants réactifs utilisés lors de la teinture se retrouve dans les effluents [97]. Le traitement des colorants synthétiques est particulièrement difficile car ils ont généralement une structure aromatique très complexe précisément développée pour résister aux attaques après fixation aux vêtements (pour une meilleure tenue des couleurs au lavage) [96]. Ils sont ainsi résistants à la photocatalyse, au temps, à l'exposition au soleil, à l'eau, au savon et aux agents oxydants [96,97]. Leur structure est principalement constituée de deux groupements fonctionnels : les groupes chromophores, qui confèrent sa couleur au composé, et les groupes auxochromes qui agissent principalement sur l'intensité de la coloration [10]. Quelques exemples de ces groupements et de colorants sont donnés en annexe 6.

- **Traitement des effluents textiles**

De nombreuses revues bibliographiques ont été publiées sur le traitement des effluents colorés [96,97,99,149,157,183,184]. La plus récente, publiée en 2015, montre d'ailleurs l'augmentation continue de l'intérêt pour ce domaine de recherche via un nombre de publications croissant (Figure V-6) [99]. Les paragraphes suivants donnent un aperçu de ces procédés et de leurs avantages et inconvénients majeurs.

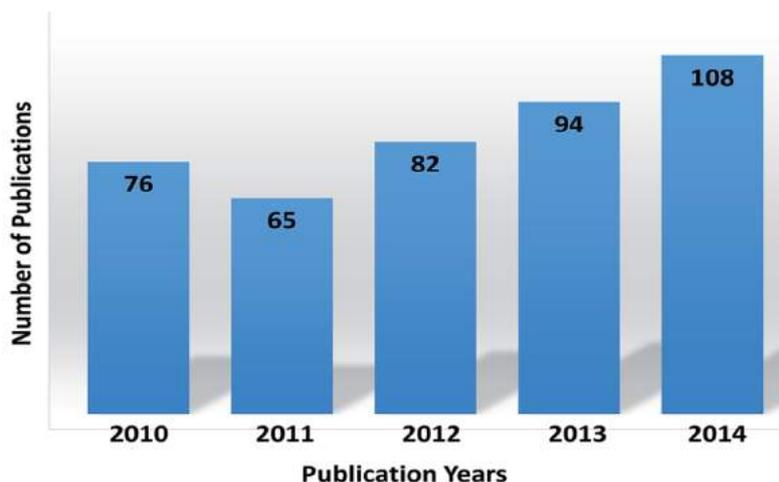


Figure V-6 : Evolution du nombre de publications sur le traitement de colorants (2010-2014), tiré d'Ahmad et al. (2015) [99]

- Traitements physiques et physico-chimiques

Les traitements physiques et physico-chimiques principalement étudiés sont : l'adsorption, les résines échangeuses d'ions, la précipitation chimique, la coagulation/floculation et les procédés de filtration membranaire.

L'adsorption est considérée comme la méthode d'élimination des colorants offrant les meilleures performances, pour une large gamme de colorants (lorsque l'adsorbant est du charbon actif), à un prix abordable, avec une mise en œuvre simple. De nombreux adsorbants sont étudiés : charbon actif, nanoparticules (en particulier les nanoparticules magnétiques) ou encore des adsorbants issus de déchets ou des biosorbants car ils sont moins chers, abondants et durables [99]. Les résines échangeuses d'ions sont également efficaces mais peuvent être fortement influencées par la présence de tensioactifs (fréquents dans les effluents textiles) et la désorption des résines pose parfois problème [99]. La précipitation chimique offre également de bons rendements d'élimination des colorants mais le coût des agents chimiques et la quantité de boues générées à traiter sont souvent rédhibitoires pour une application industrielle [99]. La coagulation/floculation est aussi efficace, elle est d'ailleurs l'une des méthodes les plus utilisées en France et en Allemagne [182]. Cependant, l'utilisation d'agents chimiques parfois dangereux et coûteux peut être un obstacle. De ce fait, des coagulants organiques (chitosane) ou à base de déchets industriels ont été testés offrant de bonnes performances pour un coût plus faible et une sécurité de manipulation accrue [99]. Enfin, la filtration membranaire est avantageuse car elle offre de bonnes performances mais le coût d'investissement élevé, le risque de colmatage et la production de boues sont autant de freins à leur mise en œuvre [182].

Certains procédés physiques et physico-chimiques s'avèrent donc intéressants pour l'élimination des colorants des effluents aqueux. Cependant, les inconvénients majeurs généralement rencontrés sont : la génération de boues potentiellement toxiques et dont le traitement doit être pris en compte (ou la récupération de composés valorisables), le coût parfois prohibitif, ou encore la sélectivité à un ou quelques colorants donnés (ne pouvant traiter une grande variété de colorants).

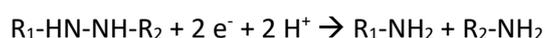
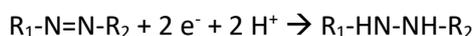
- Traitements par oxydation chimique

Les procédés d'oxydation avancée ont été largement étudiés pour la dégradation des colorants. Ils ne sont généralement pas suffisamment efficaces ou bien trop coûteux lorsqu'ils sont utilisés de façon autonome [99]. Une combinaison de plusieurs POA (ozonation catalysée, en présence d'UV, etc.) permet cependant de limiter les coûts et d'obtenir dans certains cas une minéralisation totale. Des catalyseurs enzymatiques sont parfois utilisés afin d'améliorer l'impact environnemental du procédé. Les procédés combinant H₂O₂ et UV sont efficaces mais, outre leur prix peu attractif, le principal inconvénient de ces technologies est la formation possible de sous-produits de dégradation parfois plus toxiques que le composé initial [99]. Les procédés Fenton, quant à eux, produisent des boues difficiles à traiter [182].

L'utilisation de l'OVH pour le traitement des effluents textiles est également intéressante car ces derniers sont suffisamment chargés en DCO pour permettre au procédé d'être autothermique. Fu *et al.* ont passé en revue les publications sur ce sujet, soit une trentaine au cours des 20 dernières années [184]. Les deux tiers traitent d'un composé modèle plutôt que d'un effluent réel, et la grande majorité s'intéresse à l'OVH catalysée afin de minimiser le coût du traitement. Les études montrent que le procédé est efficace pour éliminer la toxicité et la charge organique des effluents textiles. Les auteurs précisent tout de même que le coût d'investissement de ce type de procédé est élevé.

- Traitements biologiques

Les procédés biologiques étant souvent plus économiques, ils ont été largement étudiés pour la dégradation des colorants, que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies. Dès les années 1970, les mécanismes de dégradation bactérienne des colorants et la sélection de souches adaptées à leur traitement ont fait partie intégrante de la recherche sur l'élimination des colorants des effluents aqueux [96]. Concernant les colorants azoïques, le mécanisme de dégradation peut se résumer en deux principales étapes : la rupture de la liaison azoïque puis la rupture des noyaux aromatiques. La première étape est généralement une réduction nécessitant le transfert de 4 électrons, elle se fait en deux temps [182] :



En conditions aérobies, les colorants azoïques sont particulièrement difficiles à métaboliser. Ceci peut être dû à la fois au caractère électroattracteur de la liaison azoïque qui empêche une attaque par une oxygénase, et au fait que l'oxygène est un meilleur accepteur d'électrons qui réagit avec des équivalents réduits (NADH, NAD(P)H, ...) plutôt qu'avec le colorant [182]. En milieu aérobie, les bactéries doivent être spécifiquement acclimatées au colorant sur une longue durée en réacteur continu. Ainsi, les bactéries synthétisent une azoréductase spécifique à ce colorant qui, dans des conditions contrôlées, peut réduire la liaison azoïque en présence d'oxygène [149]. La dégradation oxydative des colorants azoïques peut être catalysée par des enzymes peroxydases et phenoloxydases

telles que la manganèse peroxydase, la lignine peroxydase, la laccase et la tyrosinase [97]. Des souches spécifiques produisant ces enzymes ou produisant des azoréductases peuvent également être sélectionnées. Cependant, le traitement aérobie des colorants est souvent spécifique à un colorant donné, or les effluents textiles contiennent généralement un mélange de colorants qui ne seront donc pas tous dégradés. Néanmoins, ce type de traitement peut être utile lorsqu'un colorant particulièrement toxique de l'effluent est spécifiquement ciblé.

En revanche, la réduction bactérienne en milieu anaérobie n'est pas spécifique au colorant impliqué ; elle est donc plus applicable à l'échelle industrielle pour un effluent textile contenant un mélange de colorants. En effet, les bactéries anaérobies possèdent des azoréductases cytoplasmiques permettant la réduction azoïque. Il est souvent supposé que, du fait de leur gros poids moléculaire et de leurs groupements sulfoniques, la plupart des colorants azoïques sont peu enclins à passer la membrane cellulaire. Dans ce cas, le mécanisme de réduction est extracellulaire et implique le transport d'électrons depuis le milieu intracellulaire vers le colorant dans le milieu extracellulaire. La bactérie établit un lien entre ses systèmes internes de transport d'électrons et les molécules de colorants. Un tel lien peut se créer lorsque les transporteurs d'électrons de la cellule se situent dans sa membrane externe où ils peuvent être en contact direct avec le colorant ou avec un médiateur redox à la surface de la cellule [149]. La liaison azoïque peut donc être rompue en présence d'une azoréductase anaérobie et d'un médiateur redox permettant le transfert d'électron entre l'enzyme intracellulaire et le colorant extracellulaire [97]. L'amélioration des performances du traitement nécessite généralement l'ajout de ces médiateurs (amidon, saccharose) qui servent également de source de carbone à la biomasse [149]. Cependant, *in fine*, la réduction des colorants azoïques forme des amines aromatiques toxiques non dégradables par voie anaérobie.

La dégradation biologique des colorants par voie aérobie ou anaérobie est donc difficilement envisageable d'un point de vue industriel. Néanmoins, le couplage de procédés anaérobie et aérobie semble prometteur : la liaison azoïque des colorants est facilement réduite par voie anaérobie, puis les amines toxiques formées peuvent être dégradées par voie aérobie via un mécanisme d'hydroxylation permettant l'ouverture du noyau aromatique [149]. Il est donc particulièrement intéressant de travailler dans des conditions permettant aux deux mécanismes de se produire (aérobie et anaérobie), par exemple par alternance de phases d'aération et non-aération, et de nombreuses études ont été effectuées dans ce sens [157]. Cependant, la nécessité d'ajouter un médiateur redox adapté et la formation quasi-inévitable d'intermédiaires toxiques peut engendrer des problèmes de mise en œuvre ou de sécurité.

Annexe 6 – Exemples de colorants et leurs groupements fonctionnels

Deux types de groupements fonctionnels confèrent leur couleur aux colorants : les groupes chromophores et les groupes auxochromes, auxquels s'ajoutent généralement des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène etc.) [10]. Les groupes d'atomes chromophores sont des groupements aromatiques conjugués comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition, ils permettent l'absorption sélective des rayonnements lumineux dans le spectre visible et confère sa couleur au composé : plus le groupe chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Les groupes d'atomes auxochromes sont des donneurs d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...), ils peuvent intensifier ou modifier la couleur induite par les groupes chromophores. Quelques exemples de groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le Tableau V-11.

Tableau V-11 : Quelques exemples de groupes chromophores et auxochromes conférant leur couleur aux colorants

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|------------------------------------|--|
| Azo (-N=N-) | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-NO ou -N-OH) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyl (=C=O) | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyle (-OH) |
| Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR) |
| Sulphure (>C=S) | Groupes donneurs d'électrons |

Les colorants sont classés selon leur procédé d'imprégnation sur les fibres. Le Tableau V-12 présente les différentes catégories de colorants et quelques exemples associés.

Tableau V-12 : Catégories et exemples de colorants

| Catégorie | Description | Exemple de tissu teinté | Exemple de colorant |
|--|--|--|---|
| Colorants acides ou anioniques | 1 groupe chromophore + un ou plusieurs groupe(s) sulfonate(s) permettant la solubilisation dans l'eau. Largement utilisés actuellement. | Laine, soie, polyamides | Colorants azoïques (jaune à rouge), anthraquinones ou triphénylméthanes (bleu et vert) Acide orange 7 |
| Colorants basiques ou cationiques | Mauvaise résistance photolytique, ne sont plus utilisés sur les fibres naturelles mais très solides sur les fibres acryliques | Fibres à groupement acide ex : fibres acryliques | Triphénylméthanes, anthraquinones ou azoïques Basic green 4 |
| Colorants directs | Facilité d'application : une seule étape Forme linéaire, structure coplanaire Grande variété de coloris | Fibres cellulosiques | Azoïques, phtalocyanines Orange direct 61 |
| Colorants dispersés | Très peu solubles dans l'eau Dispersion dans l'eau et pénétration entre les chaînes du polymère jusqu'au cœur de la fibre (diffusion à haute P et T | Fibres synthétiques hydrophobes ex : polyesters, polyamides | Azoïques, nitrosés, anthraquinones ou métallifères Disperse yellow 1 |

| | | | |
|--|---|---|--|
| | ≈120°C), interactions de Van der Waals et formation de ponts hydrogène. | | |
| Colorants réactifs | 1 groupement chromophore + 1 fonction chimique réactive → Formation de liens covalents entre le substrat et le colorant | Coton (substitution nucléophile) | Azoïque, métallifère, anthraquinones et phtalocyanines. Orange réactif 7 |
| Colorants à mordant | Mordantage : précipitation des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co) dans les fibres. Mordants les plus utilisés : dichromates ou complexes du chrome. Colorants solubles pouvant former des complexes avec les ions métalliques | Laine, cuir, soie, papier, fibres cellulosiques | Azoïques (pour la plupart) ou triphénylméthanés. Mordant violet 54 |
| Colorants métallifères | Complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co) pouvant être associé à 1 ou 2 molécule(s) de colorant | Laine, soie, polyamide | Azoïques ou des phtalocyanines Bleu acide 158 Noir acide 60 |
| Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés (dont colorants au soufre) | Colorants insolubles réduits en leuco-dérivés solubles pour application puis ré-oxydation en forme insoluble pour qu'ils restent enfermés dans la fibre (résistance aux agents de dégradation). Colorants soufrés : Obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures, insolubles dans l'eau. | | Acid Blue 74 |
| Colorants azoïques insolubles | Formés directement sur la fibre : imprégnation de la fibre dans un copulant puis traitement par du sel de diazonium formant le colorant azoïque. Nuances vives | Fibres cellulosiques | / |
| Pigments | Colorants à l'état solide Insolubles dans l'eau, pas d'affinité pour les fibres, fixation à l'aide d'un liant. | Impression textile | Azoïques ou dérivés de phtalocyanine Pigment bleu 15 |

Annexe 7 – Analyse des MES et des MVS

Les MES (Matières en Suspensions) et le taux de MVS (Matières Volatiles Sèches) ont été déterminés de la manière suivante :

- Prélèvement d'un volume connu de l'échantillon à analyser (V_{ech}),
- Séparation des phases solide et aqueuse par centrifugation à $13500\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15min,
- Récupération de la phase liquide si elle doit être analysée, sinon rejet de la phase liquide,
- Récupération de la phase solide dans une coupelle préalablement séchée (24h à 105°C) et pesée (m_0),
- Mise à l'étuve pendant 24h à 105°C ,
- Pesée de la coupelle et des MES (m_1)
- Mise au four à 550°C , pesées régulières jusqu'à stabilisation du poids (m_2)
- Calcul de la concentration en MES et du taux de MVS :

$$MES = \frac{(m_1 - m_0)}{V_{ech}}$$

$$MVS = \frac{(m_1 - m_2)}{V_{ech}}$$

$$\%_{MVS} = \frac{MVS}{MES}$$

Annexe 8 – Analyse du COT

La mesure du COT est basée sur deux mesures : la mesure du carbone total (CT) puis la mesure du carbone inorganique (CI) en solution (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}). Le COT est ensuite calculé par différence : $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$. Il est à noter que dans le cas des échantillons analysés au cours de cette thèse, le CI était négligeable (2-5%).

La mesure du carbone total se fait par combustion catalytique de l'échantillon à 680°C en présence d'air purifié. Le CO_2 formé est ensuite directement analysé en ligne par spectroscopie infrarouge non dispersive (NDIR). Un étalonnage préalable permet de corréliser l'aire du signal obtenu à la concentration en carbone dans l'échantillon.

La mesure du carbone inorganique se fait par barbotage d'un acide fort ($\text{pH} < 3$) dans l'échantillon prélevé qui transforme le carbone inorganique dissous en CO_2 . Ce dernier est alors directement analysé en ligne par spectroscopie NDIR. Comme pour le CT, un étalonnage préalable permet de corréliser l'aire du signal obtenu à la concentration en carbone inorganique dans l'échantillon.

Annexe 9 – Distributions des temps de séjour – Définitions

Dans un réacteur, le temps de séjour d'une molécule t_s est défini par le temps qu'elle met pour traverser le volume réactionnel. Lorsqu'une masse M de traceur est injectée instantanément dans un réacteur de volume constant traversé par un écoulement de débit Q en régime permanent, chaque molécule met un certain temps avant de sortir du réacteur. Ces différents temps de séjour peuvent être éloignés du temps de séjour moyen \bar{t}_s selon la géométrie et le fonctionnement du réacteur. La mesure de la concentration en sortie $C(t)$ permet de déterminer la distribution de ces temps de séjour, soit la masse récupérée en sortie par unité de temps (entre t et $t+dt$) normée par la masse totale injectée :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_0^{+\infty} QC(t)dt} = \frac{QC(t)}{M} \quad \text{Eq. V-3}$$

Par définition, la distribution des temps de séjour respecte la condition suivante :

$$\int_0^{+\infty} E(t)dt = 1 \quad \text{Eq. V-4}$$

D'autre part, lors d'une injection échelon, la mesure de la concentration en sortie permet de tracer la distribution cumulée des temps de séjour $F(t) = C(t)/C_e$ (où C_e est la concentration en traceur à l'entrée du réacteur) que l'on relie aisément à la fonction $E(t)$ via les expressions suivantes :

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad \text{ou} \quad F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad \text{Eq. V-5}$$

La fonction $E(t)$ est caractérisée par ses moments d'ordre n :

$$\mu_n = \int_0^{+\infty} t^n E(t)dt \quad \text{Eq. V-6}$$

En particulier, le temps de séjour moyen \bar{t} est le moment d'ordre 1 défini par :

$$\bar{t} = \int_0^{+\infty} tE(t)dt \quad \text{Eq. V-7}$$

On utilise également la variance σ^2 pour caractériser la fonction $E(t)$ qui caractérise son étalement autour de la moyenne :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{+\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt \quad \text{Eq. V-8}$$

Annexe 10 – Optimisation par section du nombre d'or

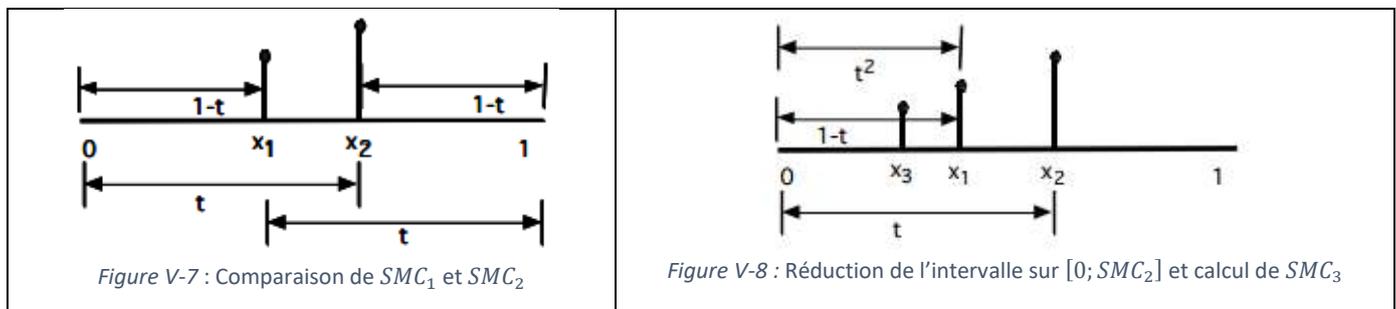
On cherche à optimiser les paramètres d'un système de sorte que la somme des moindres carrés (SMC) entre la courbe expérimentale et modélisée soit minimale. Chaque paramètre p_i est optimisé l'un après l'autre. On cherche donc à minimiser la fonction $SMC(p_i)$ pour chaque p_i successivement.

Il existe plusieurs méthodes pour minimiser une fonction. La méthode la plus simple consiste à évaluer la fonction en différents points de l'intervalle de recherche jusqu'à trouver son minimum. Ici, on calculerait $SMC(p_i)$ pour un grand nombre de valeurs entre p_i^{min} (valeur minimale du paramètre p_i) et p_i^{max} (valeur maximale du paramètre p_i). L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite beaucoup de temps si l'intervalle est grand et que l'on veut une solution précise.

Une autre méthode consiste à se rapprocher du minimum de la fonction en réduisant progressivement l'intervalle de recherche : il s'agit de la recherche par section du nombre d'or. La fonction est d'abord évaluée en deux points de l'intervalle de recherche p_i^1 et p_i^2 avec $SMC_1 = SMC(p_i^1)$ et $SMC_2 = SMC(p_i^2)$. On compare ensuite ces deux valeurs (Figure V-7) :

- Cas 1 : si $SMC_1 < SMC_2$, il existe alors un minimum sur l'intervalle $[p_i^{min}; p_i^2]$ et on peut rechercher le minimum sur cet intervalle (Figure V-8);
- Cas 2 : si $SMC_1 > SMC_2$, il existe alors un minimum sur l'intervalle $[p_i^1; p_i^{max}]$ et on peut rechercher le minimum sur cet intervalle.

La fonction est ensuite évaluée au milieu du nouvel intervalle considéré : $SMC_3 = SMC(p_i^3)$. On compare ensuite SMC_3 à SMC_1 (cas 1) ou SMC_3 à SMC_2 (cas 2) et on réduit de nouveau l'intervalle de recherche. Progressivement, on se rapproche ainsi de la solution.



Le choix des deux premiers points p_i^1 et p_i^2 est imposé par la symétrie. On réduit progressivement l'intervalle de t tel que $t^2 = 1 - t$, soit $t = \Phi - 1 = 0,618 \dots$ où Φ est appelé nombre d'or.

L'avantage de cette méthode est qu'elle est simple et nécessite beaucoup moins de calculs que la première méthode. Cependant, elle ne peut pas différencier un minimum local d'un minimum global. De plus, dans le cas de l'optimisation de plusieurs paramètres, le calcul est parfois dépendant de l'initialisation des paramètres à optimiser.

Annexe 11 – Distributions des temps de séjour – Modélisation

- **Contexte**

Lors de la modélisation des DTS des PBBR, différentes associations de réacteur ont été testées. Les paragraphes suivants détaillent la démarche utilisée pour la modélisation et l'optimisation des paramètres d'un système considéré : d'une part, la DTS est modélisée numériquement grâce à la méthode de Stehfest, d'autre part les paramètres du système sont optimisés via la méthode de recherche par section du nombre d'or.

- **Modélisation de la DTS $E(t)$**

La modélisation de la DTS se base sur l'utilisation des fonctions de transfert des modèles testés, c'est-à-dire des transformées de Laplace de la distribution des temps de séjour :

$$G(s) = \int_0^{+\infty} e^{-st} E(t) dt \quad \text{Eq. V-9}$$

Il s'agit donc en premier lieu de déterminer les fonctions de transfert des différents modèles testés via les étapes suivantes :

- Description du modèle testé : configuration des réacteurs, définition des paramètres
- Réalisation des bilans de matière
- Transformation de Laplace des bilans de matière
- Détermination de la fonction de transfert du modèle

Un exemple est donné en annexe 12 pour la modélisation de deux RPA en parallèle de volumes différents, traversés par des débits différents, appelé modèle « 2 RPA // ».

La fonction de transfert déterminée est intégrée au programme informatique. Ce dernier permet d'inverser la transformation de Laplace de la fonction de transfert via la méthode de Stehfest, et ainsi de calculer la distribution des temps de séjour $E(t)$. En effet, selon les modèles testés, il n'est pas toujours possible d'accéder à une expression analytique de $E(t)$, ou bien cela peut prendre un temps coûteux. L'utilisation de la méthode de Stehfest pallie donc à ces difficultés. Cette méthode permet de calculer $E(t)$ à partir de $G(s)$ via l'expression suivante :

$$E(t) = \frac{\ln(2)}{t} \sum_{j=1}^N V_j G\left(\frac{j \ln(2)}{t}\right) \quad \text{Eq. V-10}$$

Le paramètre N est le paramètre de Stehfest (nombre entier pair). Plus ce dernier est élevé, meilleure est l'inversion de la fonction de transfert. En général, un nombre de Stehfest proche de 8 est utilisé [185]. Dans le programme, dix coefficients V_j ont été utilisés, calculés via l'expression suivante :

$$V_j = (-1)^{\frac{N}{2}+j} \cdot \sum_{k=\lfloor \frac{j+1}{2} \rfloor}^{\min(j, \frac{N}{2})} \frac{k^{\frac{N}{2}} (2k)!}{\left(\frac{N}{2}-k\right)! k! (k-1)! (j-k)! (2k-j)!} \quad \text{Eq. V-11}$$

La DTS obtenue peut ensuite être comparée à la DTS expérimentale. Dans le cas où la courbe expérimentale est une distribution cumulée des temps de séjour (DCTS), la DTS modélisée est intégrée afin d'obtenir une DCTS modélisée à comparer à la courbe expérimentale.

Par ailleurs, en ce qui concerne la DTS du PBBR à courant descendant avant développement du biofilm (avec suivi de la concentration en NaCl), un bécher agité assimilé à un RPA de 65mL (hypothèse vérifiée expérimentalement) est ajouté à la sortie du réacteur. Lors de la modélisation, ce RPA a donc été ajouté à la suite du modèle de réacteur testé.

- **Optimisation des paramètres**

Chaque modèle de réacteur présente un certain nombre de paramètres. Par exemple, dans le cas d'un unique RPA ou RP, le seul paramètre à optimiser est le volume. Dans le cas décrit en annexe, 3 paramètres sont à optimiser : le volume total, la fraction de volume occupé par chaque réacteur et la fraction de débit traversant chaque réacteur. Il est à noter que, bien que le volume de vide dans le réacteur soit connu, le volume réellement occupé par la phase liquide peut être différent du fait de la présence de volumes morts (en particulier en courant descendant) ou encore de la présence de la biomasse qui, à mesure qu'elle croît, peut diminuer le volume accessible à la phase liquide.

Le programme créé intègre donc une optimisation des paramètres du modèle testé afin d'obtenir une DTS modélisée la plus « proche » de la courbe expérimentale. Pour cela, une méthode simple est utilisée : la méthode par section du nombre d'or décrite en annexe 10. Cette méthode ne permet d'optimiser qu'un seul paramètre. L'optimisation globale se fait donc par optimisation successive de chaque paramètre. Une méthode équivalente est utilisée par Villermaux *et al.* pour l'optimisation des paramètres d'un modèle hydrodynamique d'une colonne à garnissage à écoulement ruisselant [186]. Le critère d'optimisation est la somme des moindres carrés calculée par l'expression suivante :

$$SMC = \sum_1^n (E_{exp} - E_{modèle})^2 \quad \text{Eq. V-12}$$

L'optimisation de chaque paramètre l'un après l'autre permet ainsi de minimiser la SMC.

Annexe 12 – Fonction de transfert du modèle « 2 RPA // »

- **Contexte**

Dans le cadre de la modélisation de l'hydrodynamique des PBBR, différentes configurations de réacteurs ont été modélisées. Leur DTS a été calculée puis comparée à la DTS expérimentale. La méthode de calcul utilisée implique la connaissance de la fonction de transfert du système. La détermination de cette fonction suit les étapes suivantes :

- Description du modèle testé : configuration des réacteurs, définition des paramètres
- Réalisation des bilans de matière
- Transformation de Laplace des bilans de matière
- Détermination de la fonction de transfert du modèle

Un exemple concret est donné : il s'agit de la détermination de la fonction de transfert d'un modèle de deux RPA en parallèle de volumes différents traversés par des débits différents, appelé « 2 RPA // ».

- **Détermination de la fonction de transfert**

- *Description du modèle*

Le modèle testé est représenté par le schéma ci-dessous (Figure V-9). Il compte 3 paramètres : le volume total V , la fraction occupée par le premier RPA β ainsi que la fraction de débit α passant dans le premier RPA.

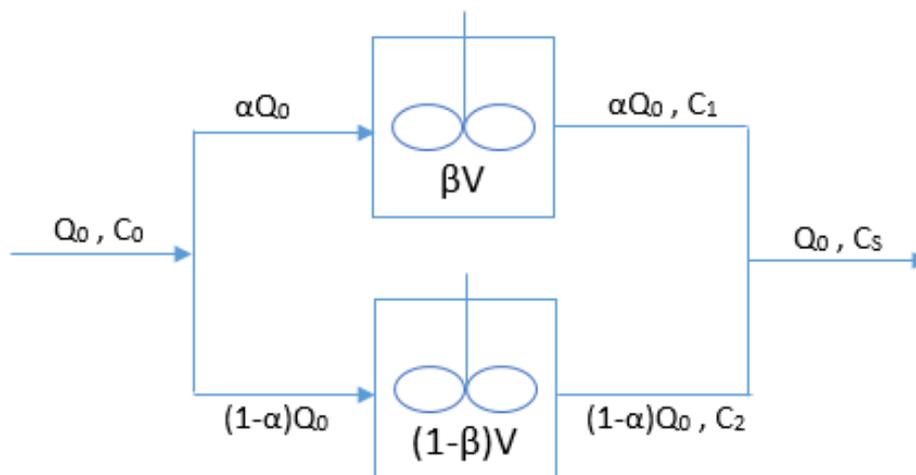


Figure V-9 : Modèle « 2 RPA // »

- *Bilans de matières*

Les bilans de matière pour chaque RPA (1) et (2) et le bilan au nœud en sortie (3) sont écrits ci-dessous :

$$\alpha Q_0 C_0(t) = \alpha Q_0 C_1(t) + \beta V \frac{dC_1(t)}{dt} \quad \text{Eq. V-13}$$

$$(1 - \alpha)Q_0C_0(t) = (1 - \alpha)Q_0C_2(t) + (1 - \beta)V \frac{dC_2(t)}{dt} \quad \text{Eq. V-14}$$

$$C_S(t) = \alpha C_1(t) + (1 - \alpha)C_2(t) \quad \text{Eq. V-15}$$

- *Transformation de Laplace*

Les transformées de Laplace des bilans (1) et (2) sont exprimées ci-dessous :

$$C_1(s) = \frac{\alpha}{\alpha + \beta\tau s} C_0(s) \quad \text{Eq. V-16}$$

$$C_2(s) = \frac{(1-\alpha)}{(1-\alpha) + (1-\beta)\tau s} C_0(s) \quad \text{Eq. V-17}$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{V}{Q_0} \quad \text{Eq. V-18}$$

- *Calcul de la fonction de transfert*

A partir de l'équation (3), on obtient donc :

$$C_S(s) = \frac{\alpha^2}{\alpha + \beta\tau s} C_0(s) + \frac{(1-\alpha)^2}{(1-\alpha) + (1-\beta)\tau s} C_0(s) \quad \text{Eq. V-19}$$

D'où la fonction de transfert suivante :

$$H(s) = \frac{C_S(s)}{C_0(s)} = \frac{\alpha^2}{\alpha + \beta\tau s} + \frac{(1-\alpha)^2}{(1-\alpha) + (1-\beta)\tau s} \quad \text{Eq. V-20}$$

Cette fonction de transfert est ensuite intégrée dans le programme de modélisation des DTS qui permet le calcul de la DTS via la méthode de Stehfest.

Annexe 13 – Modèle de biodiffusion dans un réacteur piston à dispersion axiale

- **Présentation du modèle**

Le réacteur est représenté par un tube vertical comprenant une fraction immobile (biofilm) et une fraction mobile (liquide en écoulement), cf. Figure V-10. Le liquide est supposé en écoulement piston avec dispersion axiale.

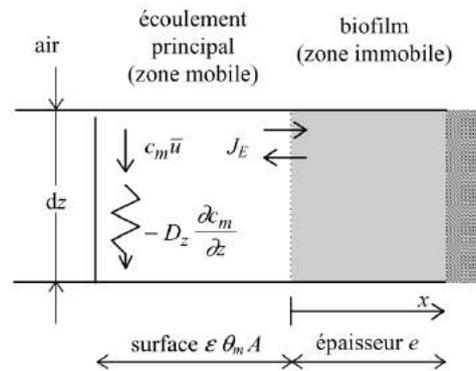


Figure V-10 : Modèle de biodiffusion dans un réacteur piston à dispersion axiale, tiré de Séguret et al. [112]

- **Fonction de transfert**

Ce modèle, élaboré par Riemer *et al.* [187], peut être représenté par une fonction de transfert équivalente au modèle de RP à dispersion axiale avec échanges lents [112] :

$$G(s) = \frac{4\omega \exp\left[\frac{Pe}{2}(1-\omega)\right]}{(1+\omega)^2 - (1-\omega)^2 \cdot \exp(-Pe \cdot \omega)} \quad \text{Eq. V-21}$$

$$\omega = \sqrt{1 + 4\tau_m \cdot \frac{s \cdot [1+M(s)]}{Pe}} \quad \text{où} \quad \tau_m = L/v \quad \text{Eq. V-22}$$

$$M(s) = K_{im} \frac{\text{th}(\sqrt{s \cdot \tau_d})}{\sqrt{s \cdot \tau_d}} \quad \text{où} \quad \tau_d = L_F^2 / D_F \quad \text{Eq. V-23}$$

Avec Pe le nombre de Peclet, τ_m le temps caractéristique de convection, K_{im} le rapport de la fraction liquide sur la fraction stagnante

A partir de cette fonction de transfert, il est possible d'intégrer ce modèle dans le programme présenté en annexe 11 et d'optimiser les paramètres suivants : Pe et K_{im} . Ce modèle a également été utilisé pour la modélisation des DTS de biofiltres à l'échelle industrielle par Séguret *et al.* [112].

Annexe 14 – Modèle de biodiffusion dans un réacteur parfaitement agité

On considère un réacteur parfaitement agité en contact avec un biofilm. Contrairement au cas présenté en annexe 13, la fonction de transfert de ce type de réacteur n'est pas explicitée dans la littérature. Les paragraphes suivants détaillent la démarche utilisée pour la modélisation de la DTS associée à ce type de réacteur.

- **Présentation du modèle**

Le modèle consiste en un réacteur parfaitement agité dans lequel un biofilm plat et homogène s'est développé sur un support inerte (Figure V-11). Le traceur injecté diffuse dans le biofilm.

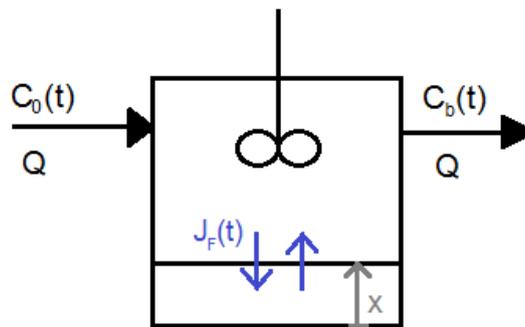


Figure V-11 : Modèle de biodiffusion dans un réacteur parfaitement agité

- **Mise en équation**

Le bilan dans le réacteur donne :

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = \frac{Q}{V_R} \cdot (C_0(t) - C_b(t)) + J_F(t) \frac{A_F}{V_R} \quad \text{Eq. V-24}$$

Avec $C_b(t)$ la concentration à l'intérieur et en sortie du réacteur de volume V_R à l'instant t , $J_F(t)$ le flux diffusif dans la couche limite à l'instant t et A_F la surface de biofilm accessible.

Le flux diffusif s'écrit :

$$J_F(t) = k_b \cdot (C_{LF}(t) - C_b(t)) \quad \text{Eq. V-25}$$

Où k_b est le coefficient de transfert du traceur dans la couche limite et $C_{LF}(t)$ est la concentration à la surface du biofilm, *i.e.* $C_{LF}(t) = C_F(L_F, t)$, avec $C_F(x, t)$ la concentration en traceur dans le biofilm à l'instant t et à la position x du biofilm et L_F l'épaisseur du biofilm.

D'autre part, le bilan dans le biofilm donne l'expression suivante :

$$\frac{\partial C_F}{\partial t}(x, t) = D_F \cdot \frac{\partial^2 C_F(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq. V-26}$$

Enfin, les conditions initiales et aux limites donnent :

- Condition de flux nul à la surface du support quel que soit le temps considéré :

$$\frac{\partial C_F}{\partial x}(x = 0, t) = 0 \quad \text{Eq. V-27}$$

- Concentrations initiales en traceur en sortie de réacteur et dans le biofilm nulles :

$$C_b(t = 0) = 0 \quad \text{et} \quad C_F(x, t = 0) = 0 \quad \text{Eq. V-28}$$

- Continuité du flux à l'interface couche limite/biofilm :

$$k_b \cdot (C_{LF}(t) - C_b(t)) = -D_F \frac{\partial C_F}{\partial x}(x = L_F, t) \quad \text{Eq. V-29}$$

• Paramètres

La résolution de ce problème nécessite la connaissance de plusieurs paramètres :

- Les paramètres opératoires : Q , $C_0(t)$ et L_F ;
- Les paramètres de transfert et transport : k_b et D_F .

Le paramètre V_R est un paramètre à optimiser car on ne connaît pas le volume réellement accessible à la phase liquide (en raison des volumes morts et du volume occupé par le biofilm).

Le paramètre A_F peut quant à lui être calculé à partir du volume V_R et du volume de biofilm V_B . En effet, on considère tout d'abord que la surface totale de biofilm dans le réacteur $A_{F\text{ tot}} = S_{spe} \cdot V_{lit}$ est accessible à un volume libre qui vaut $V_{libre} = V_{vide} - V_B$. De plus, on considère que la surface de biofilm réellement accessible à l'effluent est proportionnelle à la fraction de volume libre occupé par la phase liquide soit V_R/V_{libre} , ainsi on a :

$$A_F = \frac{V_R}{V_{libre}} \cdot A_{F\text{ tot}} = \frac{V_R}{V_{vide} - V_B} \cdot S_{spe} \cdot V_{lit} \quad \text{Eq. V-30}$$

Les paramètres k_b et D_F peuvent être obtenus via des corrélations qui seront explicitées dans le chapitre suivant.

Enfin, il est à noter que la résolution de ce problème nécessite la connaissance de l'épaisseur du biofilm L_F et du volume de biofilm V_B . Or, la caractérisation du biofilm nécessite le démantèlement du lit. Il n'est donc possible de tester les modèles de biodiffusion uniquement lorsque la DTS est réalisée peu avant le démantèlement des PBBR.

• Résolution

Deux méthodes de résolution ont été mises en place : l'une est une résolution numérique des équations précédentes via une méthode de différences finies couplée à une méthode Runge Kutta 4, l'autre consiste en l'écriture de la fonction de transfert du système puis la résolution via l'algorithme de Stehfest présenté plus haut. Pour chaque méthode, une optimisation des paramètres par la méthode du nombre d'or est également intégrée. Les résultats des deux méthodes ont été comparés : les paramètres optimaux obtenus sont similaires dans les deux cas, mais la seconde méthode est beaucoup plus rapide. C'est donc cette méthode qui est utilisée et présentée ci-dessous. L'autre méthode est décrite en annexe 15.

Dans un premier temps, les équations temporelles sont écrites sous forme de transformées de Laplace :

$$s \cdot C_b(s) = \frac{Q}{V_R} \cdot (C_0(s) - C_b(s)) + J_F(s) \frac{A_F}{V_R} \quad \text{Eq. V-31}$$

$$J_F(s) = k_b \cdot (C_{LF}(s) - C_b(s)) \quad \text{Eq. V-32}$$

$$s \cdot C_F(x, s) = D_F \cdot \frac{\partial^2 C_F(x, s)}{\partial x^2} \quad \text{Eq. V-33}$$

De même pour les conditions aux limites :

$$\frac{\partial C_F}{\partial x}(x = 0, s) = 0 \quad \text{Eq. V-34}$$

$$k_b \cdot (C_{LF}(s) - C_b(s)) = -D_F \frac{\partial C_F}{\partial x}(x = L_F, s) \quad \text{Eq. V-35}$$

L'équation de diffusion dans le biofilm est une équation différentielle d'ordre 2 :

$$\frac{\partial^2 C_F(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D_F} \cdot C_F(x, s) = 0 \quad \text{Eq. V-36}$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$C_F(x, s) = A(s) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot x\right) + B(s) \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot x\right) \quad \text{Eq. V-37}$$

La condition en $x = 0$ donne $A(s) = B(s)$, d'où :

$$C_F(x, s) = 2 \cdot A(s) \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot x\right) \quad \text{Eq. V-38}$$

La condition en $x = L_F$ permet de déterminer $A(s)$:

$$A(s) = \frac{k_B C_B(s)}{2 \cdot \left[k_B \cdot \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot L_F\right) + \sqrt{D_F \cdot s} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot L_F\right) \right]} \quad \text{Eq. V-39}$$

On peut donc à présent déterminer la concentration à la surface du biofilm en fonction de $C_B(s)$:

$$C_{LF}(s) = C_F(L_F, s) = \frac{C_B(s)}{1 + \frac{\sqrt{D_F \cdot s}}{k_B} \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot L_F\right)} \quad \text{Eq. V-40}$$

A partir du bilan de matière dans le RPA, on obtient finalement la fonction de transfert du système :

$$G(s) = \frac{C_B(s)}{C_0(s)} = \left(1 + \frac{k_B A_F}{Q} + \frac{V_R}{Q} \cdot s - \frac{k_B A_F}{Q \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{D_F \cdot s}}{k_B} \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D_F}} \cdot L_F\right) \right)} \right)^{-1} \quad \text{Eq. V-41}$$

Annexe 15 – Biodiffusion dans un RPA – Résolution numérique des équations

- **Contexte**

Lors de détermination d'une distribution des temps de séjour, le traceur utilisé est généralement considéré comme inerte. Cependant, dans un réacteur à biofilm, la diffusion du traceur dans le biofilm peut jouer un rôle important sur la modélisation du comportement hydrodynamique de l'écoulement. L'hydrodynamique d'un RPA en présence d'un biofilm a donc été modélisée et les équations associées sont présentées au paragraphe III.2.2. Deux méthodes de résolution ont été testées : l'une utilisant la fonction de transfert du système (présentée au paragraphe III.2.2.), l'autre utilisant une résolution numérique directe des équations. Cette seconde méthode est présentée ci-dessous.

- **Résolution numérique des équations**

Dans un premier temps, une approximation des dérivées spatiales par différences finies est réalisée. Le biofilm est découpé en $n_x + 1$ tranches d'épaisseur Δx . La fonction $C_F(x, t)$ est transformée en $n_x + 2$ fonctions temporelles : $u_0(t)$ à $u_{n_x+1}(t)$, où $u_0(t)$ correspond à $C_F(x = 0, t)$ et $u_{n_x+1}(t)$ correspond à $C_F(x = L_F, t)$. L'approximation par différence finies donne :

$$\forall n = 1, n_x \quad \frac{du_n(t)}{dt} = D_F \frac{u_{n+1}(t) - 2u_n(t) + u_{n-1}(t)}{(\Delta x)^2} \quad \text{Eq. V-42}$$

Par ailleurs, la condition de flux nul à la surface du support peut s'écrire :

$$\frac{u_1(t) - u_0(t)}{\Delta x} = 0 \quad \text{soit} \quad u_1(t) = u_0(t) \quad \text{Eq. V-43}$$

D'où l'expression suivante de la dérivée temporelle en $x = \Delta x$ (soit $n = 1$) :

$$\frac{du_1(t)}{dt} = D_F \frac{u_2(t) - u_1(t)}{(\Delta x)^2} \quad \text{Eq. V-44}$$

D'autre part, la condition en $x = L_F$ (soit $n = n_x + 1$) donne :

$$k_b \cdot (u_{n_x+1}(t) - C_b(t)) = -D_F \frac{u_{n_x+1} - u_{n_x}}{\Delta x}$$

$$\Leftrightarrow u_{n_x+1}(t) = \frac{1}{k_b \cdot \Delta x + D_F} \cdot (k_b \cdot \Delta x \cdot C_b(t) + D_F \cdot u_{n_x}) \quad \text{Eq. V-45}$$

La dérivée temporelle en $x = L_F - \Delta x$ (soit $n = n_x$) peut donc s'écrire à l'aide de cette expression de $u_{n_x+1}(t)$.

Enfin, la dérivée temporelle de $C_b(t)$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dC_b(t)}{dt} = \frac{Q}{V_R} \cdot (C_0(t) - C_b(t)) + \frac{A_F}{V_R} \cdot k_b \cdot (u_{n_x+1}(t) - C_b(t)) \quad \text{Eq. V-46}$$

On obtient finalement un système de $n_x + 1$ dérivées temporelles : $\frac{du_n(t)}{dt}$ ($n = 1, n_x$) et $\frac{dC_b(t)}{dt}$.

Dans un second temps, on résout ce système de $n_x + 1$ dérivées grâce à la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. On discrétise tout d'abord la variable temporelle en n_t valeurs avec un pas Δt . Puis, on nomme les $n_x + 1$ fonctions temporelles f_i (avec $i = 1, n_x + 1$) et leurs dérivées $(df)_i = g_i(t, f_i)$, on calcule ensuite la valeur de $f_i(t^j + \Delta t)$ à partir de $f_i(t^j)$ et de 4 évaluations de sa dérivée en différents points :

$$f_i(t^j + \Delta t) = f_i(t^j) + \frac{\Delta t}{6} \cdot (k_{1i} + 2k_{2i} + 2k_{3i} + k_{4i}) \quad \text{Eq. V-47}$$

$$k_{1i} = g_i(t^j, f_i^j)$$

Avec f_i^j la valeur de f_i en t^j

$$k_{2i} = g_i\left(t^j + \frac{\Delta t}{2}, f_i^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot k_{1i}\right)$$

$$k_{3i} = g_i\left(t^j + \frac{\Delta t}{2}, f_i^j + \frac{\Delta t}{2} \cdot k_{2i}\right)$$

$$k_{4i} = g_i(t^j + \Delta t, f_i^j + \Delta t \cdot k_{3i})$$

Pour résoudre ce système, la condition initiale en $t = 0$ est utilisée.

Ainsi on obtient les n_t valeurs de chaque fonction f_i . On peut ainsi tracer non seulement la concentration en traceur en sortie de réacteur en fonction du temps $C_b(t)$ mais aussi sa concentration en différents points du biofilm en fonction du temps $C_F(x, t)$.

Annexe 16 – Modélisation des PBBR – Méthodologie

Dans un livre publié par l'International Water Agency (IWA) en 2006 intitulé « Mathematical Modeling of Biofilms », les principes fondamentaux permettant la modélisation des biofilms sont décrits [35]. Ce livre aide au choix d'un modèle de biofilm approprié selon les objectifs fixés. Les paragraphes suivants sont essentiellement tirés de la lecture de ce livre.

De manière générale, la modélisation peut avoir différents objectifs :

- Comprendre des mécanismes fondamentaux,
- Lier différents mécanismes les uns aux autres,
- Concevoir et évaluer de nouveaux procédés (sans avoir à les mettre en œuvre physiquement),
- Améliorer les performances d'un système existant (sans avoir à tester toutes les conditions opératoires).

Ainsi, au cours de ces 40 dernières années, grâce au développement des techniques d'analyses et des capacités de calculs des ordinateurs, les objectifs des modélisations ont fortement évolué : de la simple modélisation des performances épuratoires des biofilms à la modélisation complexe de l'évolution temporelle de leur structure en trois dimensions.

Avant tout, il est donc important de bien définir les objectifs de la modélisation afin de décrire le système de façon judicieuse, en prenant en compte les bonnes hypothèses. Un modèle se construit ensuite en 4 principales étapes qui seront détaillées dans les paragraphes suivants :

- Description du système :
 - o Compartimentation du système en différentes sections,
 - o Définition des variables du système,
 - o Définition des processus agissant dans le système.
- Mise en équation du système :
 - o Représentation des processus par des expressions mathématiques
 - o Combinaison des expressions mathématiques en équations : conservation de la masse, du moment, de l'énergie, etc.
- Paramétrage : identification et détermination (expérimentale ou bibliographique) des paramètres intervenant dans les équations obtenues ;
- Résolution des équations par une technique adaptée à leur complexité.

A- Description du système

La première étape d'une modélisation consiste à décrire le système modélisé. Dans le cas des réacteurs à biofilm, cette étape consiste à compartimenter le système de biofilm, définir les composés présents dans chaque compartiment et décrire les processus s'y déroulant.

• **Compartimentation**

La division en sous-systèmes permet de séparer des zones d'un système ayant des caractéristiques différentes (composition, état solide ou liquide, etc.). Les modèles de biofilm comprennent à minima 3 compartiments : le support, le biofilm (contenant la biomasse attachée au

support) et la phase liquide (effluent circulant sur le biofilm). Souvent, un 4^{ème} compartiment est pris en compte : une couche limite entre la phase liquide et le biofilm. La Figure V-12 montre un exemple de compartimentation du biofilm en 4 sous-systèmes.

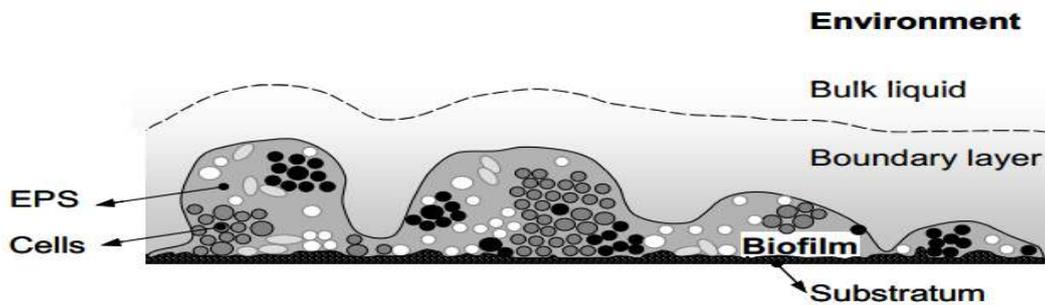


Figure V-12 : Schéma d'un système de biofilm divisé en quatre compartiments : phase liquide, couche limite, biofilm et support, tiré de [35]

Le support est simplement défini comme la surface solide sur laquelle le biofilm se développe. Le biofilm est le compartiment où se trouve la biomasse attachée au support. Il est principalement constitué d'eau mais sa réactivité est attribuée à sa phase solide. Certains modèles subdivisent donc le biofilm en deux autres compartiments : la phase liquide du biofilm (eau contenue dans les cellules et entre les cellules) et la phase solide (la « biomasse »). La structure du biofilm peut être modélisée de deux façons : homogène (biofilm plat tout le long du support) ou hétérogène (épaisseur du biofilm variant le long du support, formation de pores).

La phase liquide, quant à elle, consiste en une fine couche d'eau couvrant le biofilm. La connaissance de l'hydrodynamique du réacteur permet alors d'assimiler cette phase liquide à un type de réacteur. En général, elle est considérée comme un compartiment parfaitement agité. Dans le cas où la concentration évolue le long du réacteur (écoulement piston à dispersion axiale par exemple), il est possible de diviser le système global en sous-systèmes en série où la phase liquide de chacun est considérée comme parfaitement agitée. Chaque sous-système reçoit en conditions d'entrée les résultats obtenus en sortie du sous-système précédent. Une autre solution, plus coûteuse en capacité de calcul, consiste à résoudre directement les équations intégrées sur tout le long du réacteur.

Enfin, il a été montré expérimentalement qu'un fort gradient de concentration en soluté existe à l'approche du biofilm. Il paraît donc peu judicieux de considérer que la concentration d'un composé dans la phase liquide est égale à la concentration du composé à la surface du biofilm. Pour cette raison, une couche limite où se produit la résistance au transfert de masse des composés dissous est souvent prise en compte entre la phase liquide et le biofilm. L'épaisseur de la couche limite peut être considérée comme uniforme ou hétérogène (lorsque la structure du biofilm est elle-même hétérogène).

- **Composés**

Les composés présents dans chaque compartiment doivent être définis. Ils sont généralement divisés en deux catégories : composés particuliers et composés dissous. Les processus associés à ces deux types de composés sont généralement différents, par exemple les composés particuliers ne diffusent pas (contrairement aux composés dissous), d'où l'importance de les dissocier.

Les composés particuliers sont en général les cellules (actives, mortes ou inertes), les SPE ou toutes autres particules organiques ou inorganiques. Ils sont présents dans la phase solide du biofilm, où ils sont attachés les uns aux autres ou au support, ainsi que dans la phase liquide (effluent). Tous ces composés ne sont pas systématiquement représentés par les modèles suivant leur intérêt ou non par rapport aux objectifs fixés. Par exemple, les SPE ne sont généralement pas considérés dans les modèles visant le calcul des performances épuratoires des procédés. On peut également faire l'hypothèse de la présence de plusieurs espèces microbiennes actives (hétérotrophes, autotrophes). Dans ce cas, il est nécessaire de définir la distribution spatiale des bactéries : répartition de manière homogène dans le biofilm ou encore sous forme de couches, etc.

Les composés dissous sont par exemple les substrats (composés organiques, nutriments, oxygène...), les intermédiaires métaboliques et autres produits issus des conversions microbiennes. Ils sont présents dans la phase liquide (effluent) et dans la phase liquide du biofilm. Tout comme pour les composés particuliers, selon les objectifs fixés, il est possible de faire l'hypothèse de négliger certains de ces composés.

- **Processus**

La description du système est complétée par la définition des processus s'opérant sur chaque composé dans chaque compartiment. Lors de la modélisation de réacteurs à biofilm, trois processus sont souvent pris en compte : la transformation, le transport et le transfert (franchissement d'une interface).

Les processus de transformation sont généralement les réactions biochimiques produisant ou consommant un ou plusieurs composés : consommation de substrat, production de cellules, inactivation ou mort des cellules, production de SPE... Certains processus de transformation peuvent être négligeables comparés à d'autres, influant peu sur les concentrations en composés consommés ou produits. Dans ce cas, des hypothèses simplificatrices peuvent être posées.

Les processus de transport décrivent le déplacement des composés dans un même compartiment : advection, diffusion moléculaire, dispersion turbulente ou encore migration induite par un champ électrique (ce processus n'existant que pour des particules chargées en présence d'un champ électrique, il est souvent absent des calculs). Pour les composés particuliers, seule l'advection joue un rôle important, les autres processus de transport sont négligeables. Pour les composés dissous dans le compartiment biofilm, la diffusion est le processus de transport dominant tandis que pour les composés dissous dans la phase liquide (effluent), l'advection et la dispersion turbulente sont les processus dominants.

Enfin, les processus de transfert décrivent les échanges de composés entre deux compartiments, par exemple l'échange de composés dissous à travers la couche limite, l'attachement des cellules de la phase liquide au biofilm ou encore le détachement des composés particuliers du biofilm vers la phase liquide. Le compartiment de la couche limite permet de modéliser un gradient de concentration entre la phase liquide et le biofilm et de décrire ainsi le transfert de composés entre ces deux compartiments.

B- Mise en équations

Une fois le système décrit précisément et les hypothèses simplificatrices posées par rapport aux objectifs ciblés (par exemple : régime permanent, une seule espèce bactérienne, pas d'adsorption, etc.), le système est posé sous forme d'équations. Chaque processus est tout d'abord formulé mathématiquement pour chaque composé dans chaque compartiment. Puis ces expressions sont liées les unes aux autres à travers des équations de continuité.

- **Expression mathématique des processus**

- Transformation

Les processus de transformation sont représentés sous forme de vitesses de réaction. L'un des processus de transformation les plus importants est la croissance de la biomasse. Une hypothèse souvent posée est que la vitesse de croissance d'une espèce bactérienne est limitée par la concentration d'un seul substrat (substrat-limitant), ce qui simplifie nettement les équations liées aux processus de transformation. Ainsi, les cinétiques de Monod et d'Haldane peuvent être utilisées (Tableau V-13).

Tableau V-13 : Modèles cinétiques de Monod et d'Haldane

| Monod | Haldane |
|---|---|
| $\mu_{Monod} = \mu_{max} \frac{S}{S + K_S}$ | $\mu_{Haldane} = \mu_{max} \frac{S}{S + K_S + \frac{S^2}{K_I}}$ |

Avec μ la vitesse spécifique de croissance [T^{-1}], μ_{max} la vitesse spécifique de croissance maximale [T^{-1}], S la concentration en substrat limitant [$M_S.L^{-3}$], K_S la concentration en substrat [$M_S.L^{-3}$] lorsque la vitesse spécifique de croissance vaut $\mu_{max}/2$ et K_I la constante d'inhibition [$M_S.L^{-3}$].

Dans certains cas, plusieurs substrats sont limitants, ils doivent donc être tous pris en compte dans l'expression de la cinétique de croissance. On peut, par exemple, multiplier les expressions de Monod :

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_1}{S_1 + K_{S1}} \cdot \frac{S_2}{S_2 + K_{S2}}$$

La perte de biomasse active due au décès, à la prédation ou encore au détachement des cellules peut également être prise en compte. Par exemple, la vitesse associée au décès (respiration endogène) s'exprime ainsi :

$$r_{in} = -bX$$

Où r_{in} est la vitesse d'inactivation [$M_X.L^{-3}.T^{-1}$] et b la constante d'inactivation du premier ordre [T^{-1}].

De manière générale, les cinétiques réactionnelles peuvent être représentées dans une matrice telle que le modèle ASM1 (Activated Sludge Model 1) prenant en compte 13 composés et 8

processus de transformation (cf. Figure V-13) : pour chaque processus j , la vitesse ρ_j est exprimée dans la colonne de droite, tandis que les coefficients stœchiométriques ν_{ij} du composé i associé au processus j sont présentés dans les différentes cases. Pour connaître la vitesse nette de transformation d'un composé on écrit donc : $r_i = \sum_j \nu_{ij} \rho_j$.

- Transport

Les processus de transport s'expriment par le flux massique spécifique d'un composé. Suivant les hypothèses, il peut s'écrire en une ou plusieurs dimensions. Son expression mathématique générale sur la dimension z est la suivante :

$$j_z = u_z C - D \frac{\partial C}{\partial z} - D_T \frac{\partial C}{\partial z} - \zeta D C \frac{F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \quad \text{Eq. V-48}$$

Avec u_z la vitesse advective dans la direction z [$L.T^{-1}$], C la concentration [$M.L^{-3}$], D le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$], D_T le coefficient de dispersion turbulente [$L^2.T^{-1}$], ζ la charge de l'ion, F la constante de Faraday, Φ le potentiel électrique, T la température et R la constante des gaz parfaits.

Le premier terme correspond au processus d'advection, le second à la diffusion, le troisième à la dispersion turbulent et le quatrième à la migration en présence d'un champ électrique.

- Transfert

La condition de continuité des concentrations et des flux spécifiques implique que ces quantités soient égales de chaque côté de l'interface entre deux compartiments. Pour décrire le transfert d'un composé de la phase liquide au biofilm, on calcule son flux massique dans la couche limite ; il est proportionnel à la différence des concentrations dans la phase liquide (C_B) et à la surface du biofilm (C_{LF}) et au coefficient de transfert de masse (k_C) :

$$j = k_C (C_B - C_{LF}) \quad \text{Eq. V-49}$$

On utilise souvent la théorie du film élaborée par Nernst décrivant le transfert de masse à travers la couche limite comme la diffusion moléculaire à travers une couche d'épaisseur L_L . Dans ce cas, on a l'expression :

$$k_C = \frac{D}{L_L} \quad \text{Eq. V-50}$$

| Concentration j | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Cinétique de la réaction |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------|-------|---------|---------|---------|--------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------|------------------------|--|---|
| i | Réaction ρ_i | S_I | S_S | X_I | X_S | X BH | X BA | X P | S_O | S_{NO} | S_{NH} | S_{ND} | X_{ND} | S_{alk} | |
| 1 | Croissance aérobie des hétérotrophes | | $-\frac{1}{Y_H}$ | | | 1 | | | $-\frac{1-Y_f}{Y_H}$ | | $-i_{XB}$ | | | $-\frac{i_{XB}}{14}$ | $\mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{OH}+S_O} \cdot X_{BH}$ |
| 2 | Croissance hétérotrophe anoxique | | $-\frac{1}{Y_H}$ | | | 1 | | | $-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$ | $-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$ | $-i_{XB}$ | | | $\frac{1-Y_H}{14 \cdot 2.86Y_H}$ $-\frac{i_{XB}}{14}$ | $\mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{K_{OH}}{K_{OH}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \cdot \eta_g X_{BH}$ |
| 3 | Croissance autotrophe aérobie | | | | | | 1 | | $-\frac{4.57}{Y_A} + 1$ | $\frac{1}{Y_A}$ | $-i_{XB}$ $-\frac{1}{Y_A}$ | | | $-\frac{i_{XB}}{14}$ $-\frac{1}{7Y_A}$ | $\mu_A \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{OA}+S_O} \cdot X_{BA}$ |
| 4 | Mortalité des bactéries hétérotrophe | | | | $1-f_p$ | -1 | | f_p | | | | | i_{XB} $-f_p i_X$ | | $b_H X_{BH}$ |
| 5 | Mortalité des bactéries autotrophe | | | | $1-f_p$ | | -1 | f_p | | | | | i_{XB} $-f_p i_X$ | | $b_A X_{BA}$ |
| 6 | Ammonification | | | | | | | | | | 1 | -1 | | $\frac{1}{14}$ | $k_a \cdot S_{ND} X_{BH}$ |
| 7 | Hydrolyse du carbone organique | | 1 | | -1 | | | | | | | | | | $k_h \frac{X_S/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH}+S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH}+S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \right) \right] X_{BH}$ |
| 8 | Hydrolyse de l'azote organique | | | | | | | | | | | 1 | -1 | | $\rho_7 (X_{ND}/X_S)$ |
| Taux de conversion observé | | $r_i = \sum_j v_{ij} \rho_j$ | | | | | | | | | | | | | |

Figure V-13 : Matrice du modèle ASM1 élaborée par Henze en 1987, tableau issu de [188]

- **Mise en équations du problème**

Le bilan massique permet de relier les différents processus :

$$\begin{aligned} & \{Vitesse\ nette\ d'accumulation\ d'un\ composé\} \\ & = \\ & \{Débit\ massique\ entrant\} - \{Débit\ massique\ sortant\} \\ & + \{Vitesse\ de\ production\} - \{Vitesse\ de\ consommation\} \end{aligned}$$

Les deux premiers termes représentent les processus de transport tandis que les deux derniers représentent les processus de transformation. Les bilans peuvent s'écrire globalement (échelle macroscopique) ou localement (échelle microscopique).

- Bilan macroscopique

Le bilan global est effectué sur le système total pour chaque composé :

$$\frac{dm}{dt} = F_{in} - F_{ef} + F_{gen} \quad \text{Eq. V-51}$$

Avec m la masse du composé, F_{in} le débit massique entrant dans le système, F_{ef} le débit massique sortant du système et F_{gen} la somme des vitesses de transformation subie par le composé (consommation ou production).

Les hypothèses simplificatrices permettent ensuite d'explicitier les différents membres de l'équation. Par exemple, si l'on considère un substrat dissous consommé à la fois dans la phase liquide et dans le biofilm, on pourra décomposer F_{gen} :

$$F_{gen} = F_F + F_B \quad \text{Eq. V-52}$$

Avec F_F les vitesses de transformation dans le compartiment du biofilm et F_B les vitesses de transformation dans le compartiment de la phase liquide.

Dans certains cas, on peut négliger les transformations ayant lieu dans la phase liquide si, par exemple, la concentration en biomasse active y est très faible comparée au biofilm.

Les débits massiques peuvent également s'écrire à partir des flux massiques ou des vitesses de transformation :

$$F_{in} = \int_{A_{in}} j_{in} dA \quad F_{ef} = \int_{e_f} j_{ef} dA \quad F_F = \int_{A_F} j_F dA \quad F_B = \int_{V_B} r_B dV$$

Avec A_{in} et A_{ef} les surfaces en entrée et sortie du système et A_F la surface du biofilm.

On obtient alors l'expression générale :

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{V_B} C_B dV \right) = \int_{A_{in}} j_{in} dA - \int_{e_f} j_{ef} dA + \int_{A_F} j_F dA + \int_{V_B} r_B dV \quad \text{Eq. V-53}$$

- Bilan microscopique

Les bilans locaux permettent de représenter les variations de concentration en un temps et un point donné du biofilm. On utilise pour cela les dérivées partielles. Dans le cas d'un modèle à trois dimensions, on a :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x} - \frac{\partial j_y}{\partial y} - \frac{\partial j_z}{\partial z} + r \quad \text{Eq. V-54}$$

Généralement, le flux massique j comprend un flux diffusif j_D et un flux convectif (ou advectif) j_C , définis précédemment dans le paragraphe 3.1.2. :

$$j_{D,z} = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{et} \quad j_{C,z} = u_z C \quad \text{Eq. V-55}$$

En intégrant ces expressions dans le bilan local, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(uC) - \nabla(D\nabla C) + r \quad \text{Eq. V-56}$$

On peut calculer la vitesse u à partir des équations de Navier-Stokes pour un fluide incompressible (dans la phase liquide du biofilm) :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\nabla u = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 u + g \quad \text{Eq. V-57}$$

Différentes hypothèses permettent la simplification du bilan obtenu, suivant les composés et les compartiments considérés et en fonction des objectifs fixés :

- Régime permanent : $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$
- Modèle à une dimension (sur l'axe z perpendiculaire à la surface du biofilm) : $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = 0$
- Pas de convection : $u = 0$
- Pas de diffusion : $D \frac{\partial C}{\partial z} = 0$
- Pas de réaction : $r = 0$
- Diffusivité constante : $\nabla(D\nabla C) = D\nabla^2 C$

Par exemple, dans le biofilm, le phénomène de convection est souvent négligé par rapport aux phénomènes de diffusion et de réaction, alors que dans la phase liquide, on peut parfois négliger les réactions.

Par ailleurs, pour résoudre ces bilans matières, il est nécessaire d'utiliser des conditions initiales et des conditions limites. Les conditions initiales sont généralement représentées par les concentrations données à $t=0$. Les conditions limites sont souvent représentées par des concentrations données à des positions spécifiques z . On peut également définir le flux massique à certaines positions, par exemple on considère souvent que ce flux est nul à l'interface biofilm/support : $\frac{\partial C}{\partial z}(z=0) = 0$. On peut également spécifier le flux massique en entrée de colonne ou appliquer la continuité des flux massiques aux interfaces.

- **Cas particulier de la variable temporelle**

La prise en compte du temps en tant que variable du système dépend des objectifs visés. Par exemple, on peut choisir de modéliser l'évolution de l'épaisseur du biofilm au cours du temps, dans ce cas la variable temporelle est explicitement nécessaire. On peut au contraire choisir de calculer les

performances épuratoires du biofilm en régime permanent : l'épaisseur de biofilm est alors considérée constante et la variable temporelle n'entre pas en jeu.

La variable temporelle peut également être prise en compte pour un processus à échelle macroscopique et négligée à échelle microscopique ou inversement. Ce choix dépend en fait des temps caractéristiques des différents processus. Par exemple, les temps caractéristiques des réactions et de la diffusion sont très faibles (<1s), on peut donc directement considérer un état pseudo-stationnaire pour ces processus. A l'inverse, les temps caractéristiques liés à la croissance et à la perte de biomasse sont grands (quelques heures à quelques semaines), ces processus peuvent donc être considérés comme « gelés » si l'échelle de temps considérée est inférieure à ces temps caractéristiques. La Figure V-14 montre ainsi les temps caractéristiques de différents processus.

Une solution hybride peut être de réaliser tout d'abord le calcul des performances épuratoires d'un biofilm en régime permanent, pour une structure de biofilm donnée, et de calculer en parallèle l'évolution de la structure du biofilm. Lorsque cette structure a suffisamment évolué par rapport à la structure initiale (selon des critères donnés), on peut calculer les nouvelles performances, et ainsi de suite.

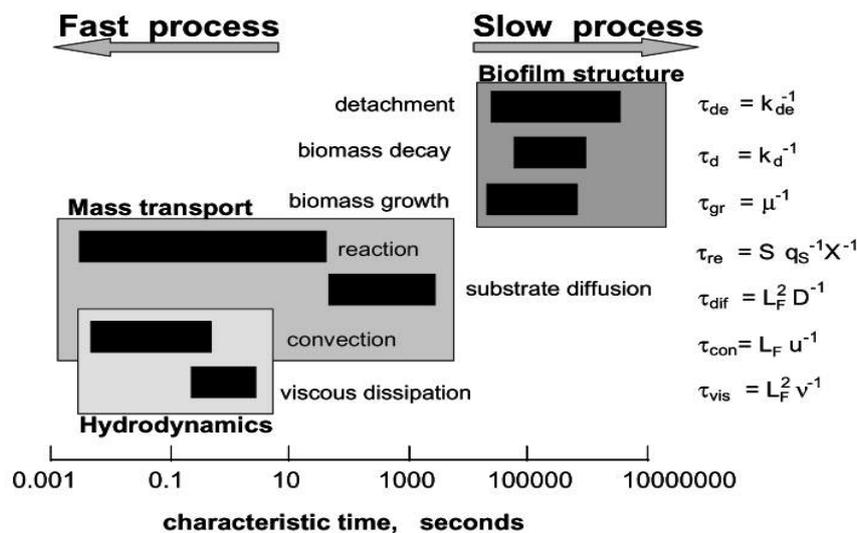


Figure V-14 : Temps caractéristiques des processus, tiré de [117]

C- Paramétrage

Une fois les équations décrivant le système explicitées, les paramètres nécessaires à sa résolution apparaissent clairement : coefficients de diffusion, rendements de réactions, constantes cinétiques, etc. Il est important de bien les définir puisqu'ils influencent directement les résultats de la modélisation.

Certains paramètres peuvent aisément être directement tirés de la littérature car ils dépendent peu des conditions opératoires utilisées, tel que les coefficients de diffusion dans l'eau par exemple. D'autres sont spécifiques au système considéré (épaisseur et densité du biofilm par exemple) et sont évalués expérimentalement. Enfin, certains peuvent se classer entre les deux catégories : ils dépendent des conditions opératoires mais ne sont pas nécessairement évalués expérimentalement.

Dans ce cas, il est possible soit d'utiliser une corrélation issue de la littérature permettant le calcul du paramètre recherché à partir d'une variable connue, soit d'utiliser un paramètre obtenu dans des conditions similaires aux conditions opératoires considérées. Dans les deux cas, il est important de bien vérifier les conditions expérimentales utilisées, les gammes de validité des corrélations, les hypothèses effectuées, etc.

Par exemple, le coefficient de diffusion moléculaire des composés dissous dans le biofilm est généralement plus faible que dans l'eau du fait de la présence des bactéries qui entraînent une plus forte résistance au transport. Ainsi, il est généralement dépendant de la porosité du biofilm, de sa tortuosité et de sa densité. Lorsqu'une corrélation est utilisée, il est important de vérifier la gamme de validité des variables utilisées. Lorsqu'une valeur précise est directement utilisée, il faut en premier lieu vérifier les hypothèses utilisées dans la publication. En effet, certains auteurs font l'hypothèse que la diffusion d'un composé dissous dans le compartiment du biofilm ne se produit que dans sa phase liquide, ainsi le coefficient de diffusion dans le biofilm est égal au coefficient de diffusion dans l'eau. Dans d'autres études, la diffusion est considérée à travers tout le biofilm et le coefficient de diffusion est plus faible.

Un autre exemple est les constantes cinétiques des réactions biologiques : celles-ci dépendent toujours, dans une certaine mesure, du milieu dans lequel elles ont été déterminées (suivant le type et la durée d'acclimatation de la biomasse, le pH, la température, etc.). Il est donc nécessaire d'obtenir ces paramètres via des études effectuées dans des conditions similaires aux conditions considérées.

Enfin, une fois le système d'équations résolu, une analyse de sensibilité permet d'évaluer à quel point une erreur sur un paramètre peut engendrer des déviations plus ou moins importantes sur les résultats de la modélisation.

D- Résolution du système d'équations

Plusieurs méthodes de résolution peuvent être utilisées selon la complexité des équations. Parfois, une solution analytique peut être aisément obtenue, tandis que dans certains cas une résolution numérique est indispensable. La résolution numérique peut être relativement simple et rapide (modèles à 1 dimension) ou plus complexe et demandant des capacités de calculs plus grandes (modèles 2D et 3D). Les modèles de biofilms peuvent ainsi être classés en 4 catégories présentées ci-dessous, selon leur méthode de résolution, du plus simple au plus complexe.

- **Modèle analytique**

Ce modèle est très pratique puisqu'il permet une résolution « à la main » des équations. Il prend en compte les processus de diffusion du substrat dans un biofilm homogène plat, d'utilisation du substrat par la biomasse et de croissance et de décès de la biomasse, le tout en régime permanent.

Initialement conçu pour des systèmes comprenant un seul substrat limitant et un seul type de biomasse, il peut être adapté à des systèmes plus complexes tels que la présence de plusieurs espèces bactériennes consommant chacune leur substrat (par exemple, consommation de la DCO par les bactéries hétérotrophes et de l'ammoniaque par les bactéries nitrifiantes).

Cependant, pour obtenir des expressions analytiques, des hypothèses très simplificatrices sont faites. Entre autres, les cinétiques de transformation du substrat sont supposées soit d'ordre nul, soit

du premier ordre. Une amélioration du modèle permet d'approximer le modèle cinétique de Monod en une combinaison des cinétiques d'ordre nul et du premier ordre. Dans des cas simples, cette amélioration du modèle permet d'obtenir des résultats très proches de ceux obtenus par résolution numérique des équations.

- **Modèle pseudo-analytique**

Ce second modèle a été obtenu par transformation des équations différentielles du modèle en un jeu d'équations algébriques à partir de milliers de solutions obtenues numériquement.

Tout comme le modèle analytique, il présente l'avantage de se résoudre à la main ou à l'aide d'un tableur, sans nécessiter une résolution numérique. Il présente également moins d'hypothèses simplificatrices que le précédent modèle. Par exemple, le processus d'utilisation du substrat est représenté par une réelle cinétique de Monod au lieu d'être approximée par une cinétique d'ordre nul ou premier.

Ce modèle prend en compte les mêmes processus que le modèle analytique en y ajoutant la diffusion à travers une couche limite à l'interface biofilm/phase liquide. Il peut prendre en compte plusieurs espèces bactériennes et leur substrat associé ainsi que des interactions entre espèces telles que leur compétition pour un même substrat ou bien leur compétition pour l'espace qu'elles occupent.

- **Modèle numérique 1D**

Dans ce modèle, toutes les quantités sont moyennées dans un plan parallèle au support (1D). Les gradients de concentration de chaque composé peuvent ainsi être calculés perpendiculairement au support. Ce modèle se résout numériquement sans demander une trop grande capacité de calcul.

Il permet de prendre en compte plusieurs espèces bactériennes, plusieurs substrats et différentes cinétiques (autres que Monod). La compartimentation du système peut également être complexifiée en considérant 3 compartiments dans le biofilm : la phase solide (composés particuliers attachés au support), ainsi que la phase liquide et la phase des composés particuliers suspendus dans le biofilm qui constituent ensemble la partie poreuse du biofilm.

Les processus considérés sont plus nombreux, on peut ainsi ajouter par exemple les processus d'advection et de diffusion des composés particuliers dans le biofilm ainsi que leur attachement et leur détachement à la surface et à l'intérieur du biofilm. Ces processus peuvent être considérés en régime permanent ou bien prendre en compte la variable temporelle.

Ce modèle permet d'obtenir, par exemple, les profils de concentrations des composés dans le biofilm, ou encore l'évolution de l'épaisseur du biofilm.

Les équations différentielles partielles du modèle peuvent être résolues par différentes méthodes numériques. Une autre possibilité est l'utilisation du logiciel de simulation des systèmes aquatiques AQUASIM qui se base effectivement sur le modèle numérique 1D et qui intègre des outils supplémentaires telle que l'analyse de sensibilité.

- **Modèles numériques multi-dimensionnels 2D et 3D**

La modélisation multi-dimensionnelle des biofilms permet de prendre en compte leur hétérogénéité, au lieu de considérer un biofilm plat. Ce type de modèle vise en général à prédire la structure d'un biofilm en termes de géométrie mais aussi de répartition spatiale des différentes espèces bactériennes. Contrairement aux autres modèles, les objectifs de cette modélisation concernent bien plus souvent l'échelle microscopique que macroscopique. Ces modèles ont également besoin de plus grandes capacités de calcul mais sont tout de même accessibles aux ordinateurs classiques actuels.

Annexe 17 – Modélisation des PBBR – Méthode de résolution

Cette annexe vise à détailler la méthode de résolution utilisée pour la modélisation des performances des PBBR.

- **Définition du problème**

La mise en application de la méthodologie présentée en annexe 16 pour la modélisation d'un PBBR conduit à un système d'équations où sont associées à **chaque substrat** :

- **1 équation différentielle non-linéaire du second degré** représentant le bilan de matière dans le biofilm et prenant en compte à la fois la cinétique de consommation du phénol et la diffusion du phénol dans le biofilm :

$$\frac{d^2C_S}{dz^2} = f(C_S) \quad \text{Eq. V-58}$$

- **1 condition initiale explicite** de flux nul en $z=0$ (à la surface du support) :

$$\left. \frac{dC_S}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{Eq. V-59}$$

- **1 condition à respecter** représentant le bilan de matière dans la phase liquide et pouvant s'écrire sous la forme d'une fonction de la concentration en substrat et de sa dérivée en $z=L_F$:

$$g \left[C_S(z = L_F), \left. \frac{dC_S}{dz} \right|_{z=L_F} \right] = 0 \quad \text{Eq. V-60}$$

- **Transformation du problème**

Les méthodes numériques permettent de résoudre facilement des équations différentielles non-linéaires du 1^{er} degré. Il est donc nécessaire de transformer l'équation différentielle non-linéaire du second degré présentée ci-dessus.

On pose d'abord $C_S = u(z)$, $\frac{dC_S}{dz} = u'(z)$ et $\frac{d^2C_S}{dz^2} = u''(z)$

Puis on pose la fonction vectorielle $v(z) = \begin{bmatrix} u(z) \\ u'(z) \end{bmatrix}$.

On a finalement l'équation différentielle du 1^{er} ordre suivante :

$$v'(z) = \begin{bmatrix} u'(z) \\ u''(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u'(z) \\ f(u(z)) \end{bmatrix} = h[v(z)] \quad \text{Eq. V-61}$$

Dans le cas où N composés sont pris en compte simultanément, on applique le même principe en posant initialement :

$$u(z) = \begin{bmatrix} C_1(z) \\ \dots \\ C_i(z) \\ \dots \\ C_N(z) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. V-62}$$

Pour résoudre ce type de problème, il est nécessaire de discrétiser la variable z . On pose donc à présent : $v_i = \begin{bmatrix} u_i \\ u'_i \end{bmatrix}$ avec v_i la valeur de v en $z_i = i \cdot dz$ où dz est le pas choisi pour la discrétisation.

De plus, la condition initiale en $z=0$ est nécessaire : $v_0 = \begin{bmatrix} u_0 \\ u'_0 \end{bmatrix}$

On remarque ici que la condition initiale explicite ne nous donne que $u'_0 = 0$ (flux nul à la surface du support). Pour résoudre l'équation, il manque la valeur de u_0 . Dans le cas où N composés sont pris en compte, u_0 représente en réalité le vecteur des concentrations initiales de chaque composé à la surface du support :

$$u_0 = \begin{bmatrix} C_{1,0} \\ \dots \\ C_{i,0} \\ \dots \\ C_{N,0} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. V-63}$$

Par ailleurs, il est nécessaire qu'une fois les équations résolues à partir de cette condition initiale, les conditions représentant les bilans de matière dans la phase liquide soient respectées. Or, si u_0 est connu, on peut calculer numériquement u_F et u'_F (en $z=L_F$) et ainsi vérifier que la condition $g(u_F, u'_F)$ est nulle. On peut donc représenter le problème sous cette nouvelle forme :

Recherche de la valeur de u_0 telle que $k(u_0) = g(u_F, u'_F) = 0$

Ou encore trouver le zéro de la fonction p positive ou nulle $p(u) = \text{abs}(k(u))$.

L'équation différentielle est résolue par la méthode d'Adams Bashforth initialisée par la méthode Rung Kutta 4. La valeur de u_0 permettant l'annulation de la fonction $p(u)$ est déterminée via la méthode de recherche par section du nombre d'or. Ces équations sont résolues successivement pour chaque substrat jusqu'à convergence du système. Le détail de la programmation en Fortran est présenté en annexe 18.

Annexe 18 – Modélisation des PBBR – Programmation

La résolution des équations associées au système décrit en annexe 17 consiste finalement à chercher à annuler une fonction vectorielle intégrant des équations différentielles non linéaires du 1^{er} degré.

- **Résolution de l'équation différentielle**

Plusieurs méthodes existent, plus ou moins précises ou plus ou moins stables (convergentes). Deux grands types de méthodes peuvent être distingués :

- Les méthodes à un pas : elles consistent à calculer la valeur de v_{i+1} à partir de la valeur de la valeur de v_i comme les méthodes d'Euler ou de Runge Kutta.
- Les méthodes à pas multiples : elles consistent à calculer v_{i+1} à partir de plusieurs valeurs antérieures ($v_i, v_{i-1}, v_{i-2}...$) telles que les méthodes d'Adams ou de Gear.

De manière générale, plus la méthode de résolution est d'ordre élevé, plus la méthode est stable.

Pour les méthodes à un pas, on évalue la dérivée en différents points intermédiaires le long du pas considéré (Figure V-15). Chaque calcul de dérivée utilise la dérivée calculée au point précédent. A partir de ces dérivées, on peut finalement calculer la valeur de v_{i+1} . Plus le nombre d'évaluations intermédiaires est élevé, plus l'ordre de la méthode est élevé. Elle est donc plus stable mais nécessite plus de calculs intermédiaires (4 évaluations pour la méthode Runge Kutta 4) et la durée de calcul est donc également plus longue.

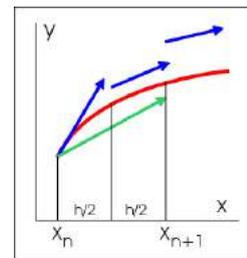


Figure V-15 : Méthode à un pas

Pour les méthodes à pas multiples, plus le nombre de valeurs antérieures utilisées pour le calcul de v_{i+1} est élevé, plus la méthode est d'ordre élevé. L'avantage de ce type de méthode est qu'elle ne nécessite pas de calculs intermédiaires : les valeurs v_j précédemment calculées sont directement utilisées pour le calcul de la valeur suivante. La méthode est donc aussi stable qu'une méthode à un pas mais sa résolution est nettement plus rapide (4 fois moins de calculs par rapport à la méthode RK4). Par contre, lorsque la méthode est d'ordre élevé, l'unique valeur v_0 n'est pas suffisante, il faut aussi connaître v_1, v_2 et v_3 pour le calcul de v_4 (dans le cas de la méthode d'Adams-Bashforth d'ordre 4). Cependant, ces valeurs peuvent être facilement initialisées grâce à une méthode à un pas.

La méthode de résolution choisie est donc la méthode à pas multiples d'Adams-Bashforth d'ordre 4 :

$$v_{i+1} = v_i + \beta dz \sum_{j=1}^4 \alpha_j f(z_{i-j+1}, v_{i-j+1}) \quad \text{Eq. V-64}$$

Tableau V-14 : Coefficients de la méthode d'Adams-Bashforth d'ordre 4

| β | α_1 | α_2 | α_3 | α_4 |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| 1/24 | 55 | -59 | 37 | -9 |

Où $f(z_i, v_i)$ est la pente au point (z_i, v_i) , c'est-à-dire v_i' .

Pour initialiser le calcul, la méthode à un pas RK4 est utilisée :

Calcul des dérivées intermédiaires l_i :

$$l_1 = f(z_i, v_i) \quad l_2 = f\left(z_i + \frac{dz}{2}, v_i + l_1 \frac{dz}{2}\right) \quad l_3 = f\left(z_i + \frac{dz}{2}, v_i + l_2 \frac{dz}{2}\right) \quad l_4 = f(z_i + dz, v_i + l_3 dz)$$

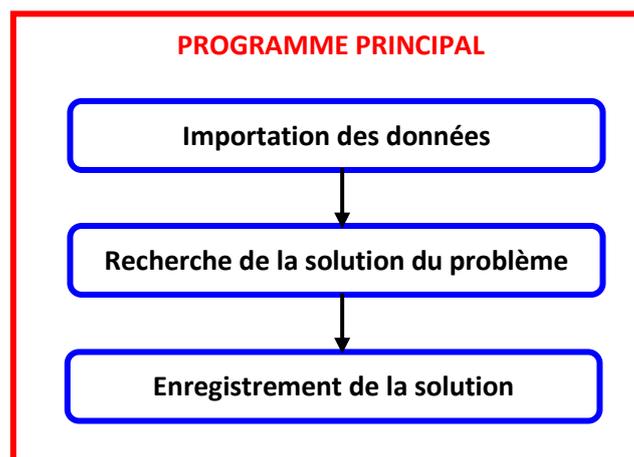
$$v_{i+1} = v_i + \frac{dz}{6}(l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4)$$

- **Annulation de la fonction $p(u)$**

L'annulation de la fonction positive ou nulle $p(u)$ se fait via la méthode de recherche par section du nombre d'or. Cette méthode a déjà été décrite dans une annexe précédente.

- **Programmation de la résolution**

Le programme réalisé en Fortran est constitué de 3 principales sections décrites ci-dessous.



- Importation des données

L'importation des données du problème est divisée en 3 subroutines.

Les **données expérimentales** comprennent :

- Les caractéristiques du réacteur : diamètre et hauteur ;
- Les caractéristiques du garnissage : taille caractéristique, surface spécifique et porosité ;
- Les conditions opératoires : débit, concentration en phénol dans l'influent, concentration en oxygène dans l'effluent (cas aérobie) ;
- Les paramètres hydrodynamiques : volumes des 2 RPA et ratio des deux débits ;
- Les caractéristiques de la biomasse : densité de biomasse active dans le biofilm, volume de biofilm et épaisseur de biofilm.

A partir de ces données, on calcule la surface totale de biofilm ainsi que les données correspondant au RPA considéré : le débit réel (fonction du débit total et des données hydrodynamiques) et la surface de biofilm réellement en contact avec la phase aqueuse.

Les **données cinétiques** comprennent :

- Les vitesses spécifiques de croissance ;
- Les rendements de conversion ;
- Les constantes d'affinité ;
- Les constantes d'inhibition (cas d'une cinétique d'Haldane).

Les **données physiques** comprennent :

- Les données permettant le calcul des coefficients de transfert de masse : coefficients de diffusion dans l'eau, viscosité cinématique de l'eau, corrélation entre nombres adimensionnels (Re, Sc et Sh) ;
- Les données permettant le calcul des coefficients de diffusion dans le biofilm : corrélation pour le calcul du rapport des coefficients de diffusion dans le biofilm et dans l'eau en fonction de la densité de la biomasse.

Ces données permettent également de calculer l'épaisseur des couches limites.

- Recherche de la solution du problème

L'algorithme général de recherche de la solution u_0^{res} telle que $p(u_0^{res}) = 0$ est présenté sur la Figure V-16. Le programme principal fait appel à la subroutine *Minimisation* décrite plus loin.

Dans certains cas, la solution u_0^{res} est tellement faible ($<10^{-10}\text{mg.L}^{-1}$) que le problème devient difficilement solvable voire même le programme ne converge pas. De plus, une telle précision n'est pas nécessaire : cette concentration équivaut en fait à une concentration nulle. Une méthode pour éviter ce problème consiste à incrémenter progressivement l'épaisseur de biofilm :

- Initialisation de l'épaisseur L_F ;
- Définition des bornes de u_0 ;
- Résolution du problème par appel de la subroutine *Minimisation* ;
- Incrémentation de L_F ($5\mu\text{m}$) et retour à l'étape précédente ;
- Arrêt de l'incrémentation :
 - Lorsque L_F a atteint sa valeur réelle (maximale) ;
 - **OU** lorsque la solution u_0 est quasi-nulle ($<10^{-10}\text{mg.L}^{-1}$).

Par cette méthode, soit le problème est totalement résolu (L_F a atteint sa valeur réelle), soit il est partiellement résolu mais l'on considère que la concentration en phénol est nulle sur toute la partie « non-résolue » de L_F . Cette méthode allonge le temps de calcul mais permet d'éviter certains problèmes de non convergence du système.

Par ailleurs, la résolution du système fait appel à 5 sous-routines : les sous-routines *Minimisation* et *Critère* permettent d'accéder à la solution u_0^{res} et font appel aux sous-routines permettant la résolution de l'équation différentielle *Adams*, *RK4* et *Dérivée*. Ces différentes sous-routines sont détaillées dans les sections suivantes.

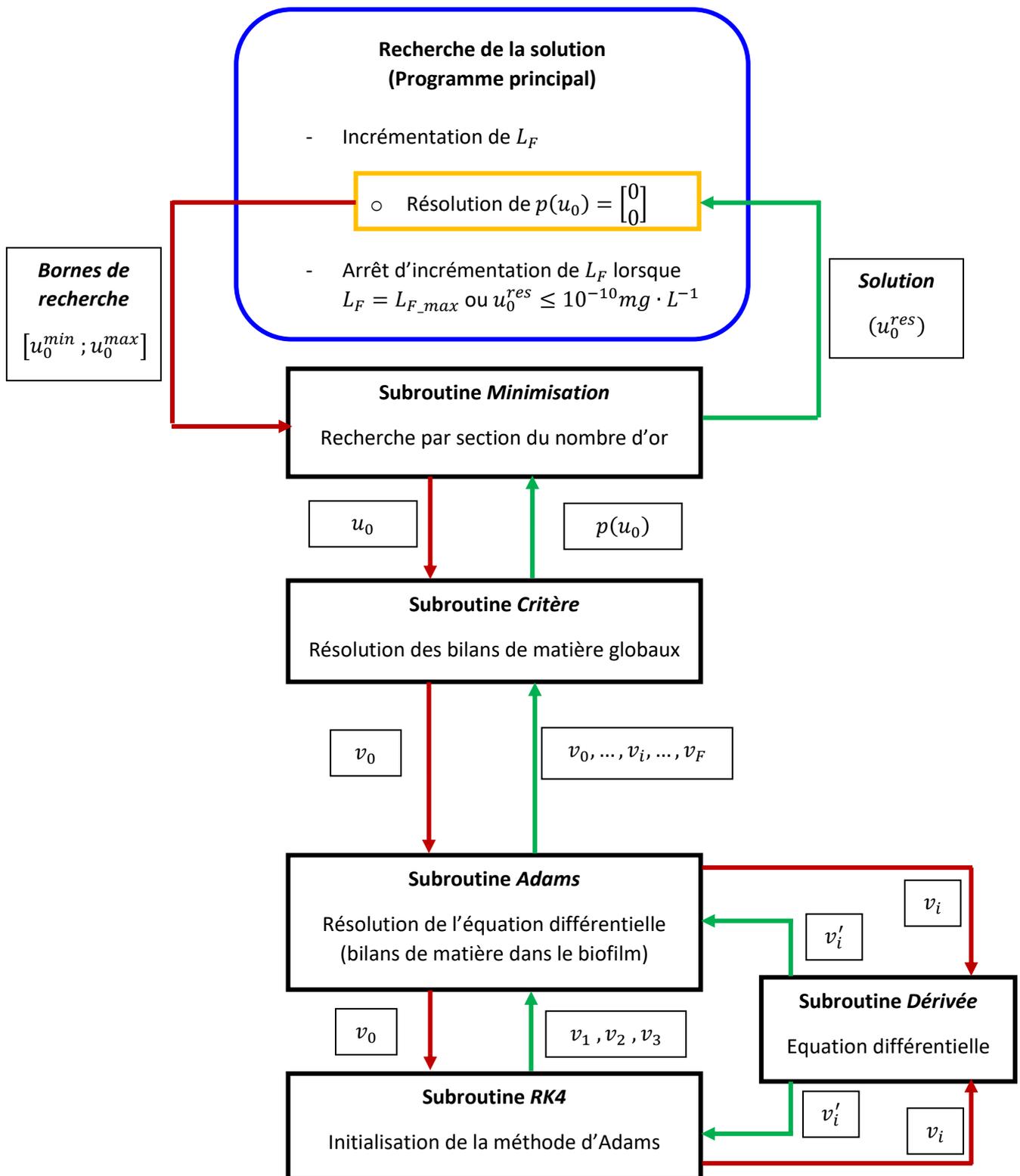


Figure V-16 : Algorithme de résolution des équations du modèle de PBBR

1. Subroutine Minimisation

La subroutine Minimisation récupère les bornes inférieure (u_0^{min}) et supérieure (u_0^{max}) de l'intervalle de recherche de u_0 . Puis elle minimise la fonction $p(u_0)$ par la méthode de recherche par section du nombre d'or :

- Initialisation des calculs :
 - Calcul de u_0^1 et u_0^2 sur l'intervalle initial $[u_0^{min}; u_0^{max}]$;
 - Calcul de $p_1 = p(u_0^1)$ puis de $p_2 = p(u_0^2)$ par appel de la subroutine Critère ;
 - Comparaison de p_1 à p_2 :
 - Cas où $p_1 < p_2$: remplacement de la borne supérieure u_0^{max} par u_0^2 et définition de u_0^1 comme point intermédiaire u_0^{int} avec $p_{int} = p_1$;
 - Cas où $p_1 > p_2$: remplacement de la borne inférieure u_0^{min} par u_0^2 et définition de u_0^2 comme point intermédiaire u_0^{int} avec $p_{int} = p_2$;
 - Calcul de u_0^3 au milieu du nouvel intervalle défini ;
 - Calcul de $p_3 = p(u_0^3)$ par appel de la subroutine Critère ;

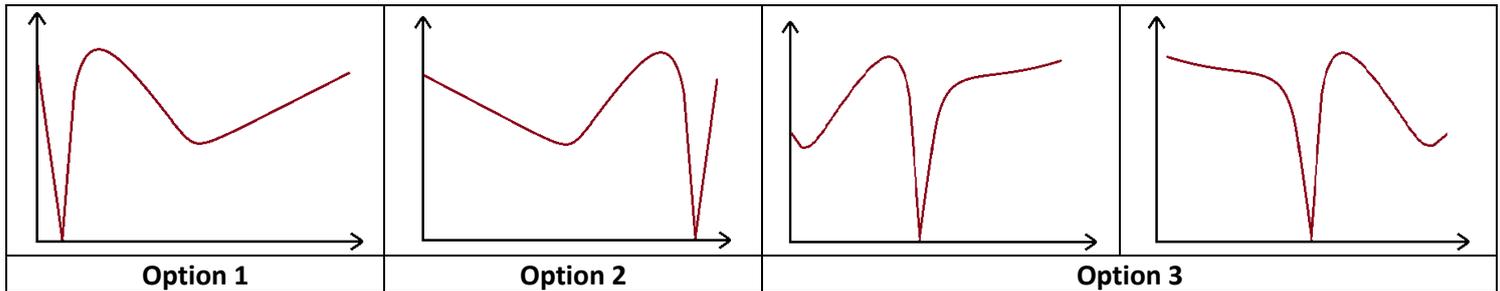
- Réductions successives de l'intervalle de recherche :
 - Comparaison de p_3 à p_{int} :
 - Cas où $u_0^3 > u_0^{int}$:
 - ✓ Si $p_3 < p_{int}$: remplacement de la borne inférieure par u_0^{int} et définition de u_0^3 comme nouveau point intermédiaire u_0^{int} avec $p_{int} = p_3$;
 - ✓ Si $p_3 > p_{int}$: remplacement de la borne supérieure par u_0^3 (le point intermédiaire reste le même) ;
 - Cas où $u_0^3 < u_0^{int}$:
 - ✓ Si $p_3 < p_{int}$: remplacement de la borne supérieure par u_0^{int} et définition de u_0^3 comme nouveau point intermédiaire u_0^{int} avec $p_{int} = p_3$;
 - ✓ Si $p_3 > p_{int}$: remplacement de la borne inférieure par u_0^3 (le point intermédiaire reste le même) ;
 - Calcul de la nouvelle valeur de u_0^3 au milieu du nouvel intervalle défini ;
 - Calcul de la nouvelle valeur de $p_3 = p(u_0^3)$ par appel de la subroutine Critère ;
 - Retour à la première étape ;
 - Arrêt des calculs lorsque p_3 est proche de zéro (boucle sur p_3).

La subroutine renvoie finalement la solution $u_0^{res} = u_0^3$ au programme principal.

- Evitement d'un minimum local :

Par ailleurs, au sein de la boucle sur p_3 , un système d'« évitement » d'un minimum local a été introduit. En effet, lorsqu'un minimum local est rencontré, p_3 et les bornes de recherche n'évoluent plus : la boucle continue puisque p_3 est non nul (ou proche de zéro) mais le système stagne. Pour empêcher ce défaut dû à la méthode de minimisation utilisée, on modifie les bornes initiales de l'intervalle de recherche pour s'éloigner du minimum local et se rapprocher du minimum global (zéro de la fonction) puis on effectue de nouveau les calculs précédemment décrits. Si le système stagne toujours, c'est que le minimum local n'a pas été exclu de l'intervalle d'étude, on modifie donc de

nouveau les bornes initiales, et ainsi de suite. Cette méthode distingue trois cas représentés par les figures suivantes :



✓ **Option 1 :**

On suppose que le minimum global est atteint pour une valeur de u_0 située dans la moitié inférieure de l'intervalle de recherche (« à gauche ») et que le minimum local est à sa droite. On divise alors l'intervalle initial par 2 et on relance les calculs de recherche par nombre d'or sur l'intervalle « de gauche » : on redéfinit uniquement la borne supérieure de l'intervalle. Cet intervalle peut être divisé par 2 jusqu'à 50 fois successives (valeur « par défaut ») si nécessaire (c'est-à-dire si le minimum local n'a pas été exclu ou que la pente près du minimum global est trop « raide »). Si le programme ne converge toujours pas, cela signifie *a priori* que l'hypothèse de départ était fautive, on passe donc à l'option suivante.

✓ **Option 2 :**

On suppose que le minimum global est atteint pour une valeur de u_0 située dans la moitié supérieure de l'intervalle de recherche (« à droite ») et que le minimum local est à sa gauche. On divise alors l'intervalle initial par 2 et on relance les calculs de recherche par nombre d'or sur l'intervalle « de droite » : on redéfinit uniquement la borne inférieure de l'intervalle. Cet intervalle peut être divisé par 2 jusqu'à 50 fois successives (valeur « par défaut ») si nécessaire. Si le programme ne converge toujours pas, cela signifie *a priori* que l'hypothèse de départ était fautive, on passe donc à l'option suivante.

✓ **Option 3 :**

On suppose :

- Soit que le minimum global est atteint pour une valeur de u_0 située dans la moitié inférieure de l'intervalle de recherche (« à gauche ») et que le minimum local est à sa gauche ;
- Soit que le minimum global est atteint pour une valeur de u_0 située dans la moitié supérieure de l'intervalle de recherche (« à droite ») et que le minimum local est à sa droite ;

On redéfinit alors les bornes inférieure et supérieure de l'intervalle en réduisant de 20% l'intervalle initial. Cet intervalle peut être réduit jusqu'à 50 fois successives (valeur « par défaut ») si nécessaire. Si le programme ne converge toujours pas, un message d'erreur s'affiche.

Cette méthode rallonge (dans certains cas seulement) le temps de calcul mais permet une convergence quasi-systématique du système.

2. Subroutine Critère

La subroutine *Critère* récupère la valeur de u_0 et calcule $p(u_0)$:

- Initialisation de $v_0 = \begin{bmatrix} u_0 \\ u'_0 \end{bmatrix}$
- Résolution de l'équation différentielle par appel de la subroutine *Adams*
- Calcul de $p(u_0)$ à partir des valeurs obtenues de $v_F = \begin{bmatrix} u_F \\ u'_F \end{bmatrix}$

La valeur $p(u_0)$ est ensuite renvoyée dans le programme (ou la subroutine) d'où la subroutine *Critère* a été appelée.

3. Subroutine Adams

La subroutine *Adams* résout l'équation différentielle par la méthode d'Adams-Bashforth : elle récupère la valeur initiale v_0 et calcule les valeurs v_1 à v_F (valeur prise en $z_F = L_F$, épaisseur de biofilm).

Pour cela, elle calcule d'abord la dérivée v'_0 en faisant appel à la subroutine *Dérivée* (cf paragraphe suivant).

Puis elle initialise les 3 valeurs suivantes v_1 , v_2 et v_3 par appels successifs de la subroutine *RK4* (décrite plus loin) et calcule les dérivées correspondantes v'_1 , v'_2 et v'_3 en faisant appel à la subroutine *Dérivée*.

Enfin, elle calcule les valeurs v_4 à v_F par la méthode d'Adams-Bashforth :

- Calcul de v_4 à partir de v_3 et des dérivées v'_0 , v'_1 , v'_2 et v'_3 ;
- Calcul de v'_4 en faisant appel à la subroutine *Dérivée* ;
- Calcul de v_5 à partir de v_4 et des dérivées v'_1 , v'_2 , v'_3 et v'_4 ;
- Et ainsi de suite (boucle sur l'indice i de v_i).

Les résultats sont enregistrés à chaque étape dans une même matrice $C = \begin{bmatrix} u_0 & \dots & u_F \\ u'_0 & \dots & u'_F \\ u''_0 & \dots & u''_F \end{bmatrix}$ qui est renvoyée dans le programme (ou subroutine) d'où la subroutine *Adams* a été appelée.

4. Subroutine Dérivée

La subroutine *Dérivée* calcule simplement la dérivée v' en un point donné v . Elle contient l'équation différentielle en elle-même (bilan de matière dans le biofilm) sous la forme :

$$dv = h(v) = \begin{bmatrix} u' \\ f(u) \end{bmatrix}$$

Le programme (ou la subroutine) appelant la subroutine *Dérivée* fournit $v = \begin{bmatrix} u \\ u' \end{bmatrix}$, le calcul de dv s'effectue et sa valeur est renvoyée au programme de départ.

5. Subroutine RK4

La subroutine *RK4* est utilisée pour le calcul des valeurs v_1 , v_2 et v_3 nécessaires pour la résolution de l'équation différentielle par la méthode d'Adams-Bashforth.

La subroutine *RK4* résout l'équation différentielle par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4. Elle récupère une valeur initiale v_i et calcule la valeur suivante v_{i+1} :

- Appels successifs de la subroutine *Dérivée* pour les calculs de :
 - La dérivée l_1 au point (z_i, v_i)
 - La dérivée l_2 au point $(z_i + \frac{dz}{2}, v_i + l_1 \frac{dz}{2})$
 - La dérivée l_3 au point $(z_i + \frac{dz}{2}, v_i + l_2 \frac{dz}{2})$
 - La dérivée l_4 au point $(z_i + dz, v_i + l_3 dz)$
- Calcul de v_{i+1} à partir de v_i et des dérivées l_1, l_2, l_3 et l_4 .

La valeur de v_{i+1} est renvoyée dans le programme (ou la subroutine) d'où la subroutine *RK4* a été appelée.

- Enregistrement de la solution

Finalement, l'enregistrement de la solution consiste à calculer la fonction $u(z)$ sur toute l'épaisseur L_F à partir de la solution u_0^{res} obtenue précédemment ; pour cela la subroutine *Adams* est appelée. Puis les concentrations en substrats le long de leur couche limite sont calculées afin d'atteindre les valeurs de concentrations dans la phase liquide.

Annexe 19 – Description du « Module Utilisateur » de ProsimPlus®

Le module Utilisateur de ProsimPlus® est représenté par la Figure V-17 :

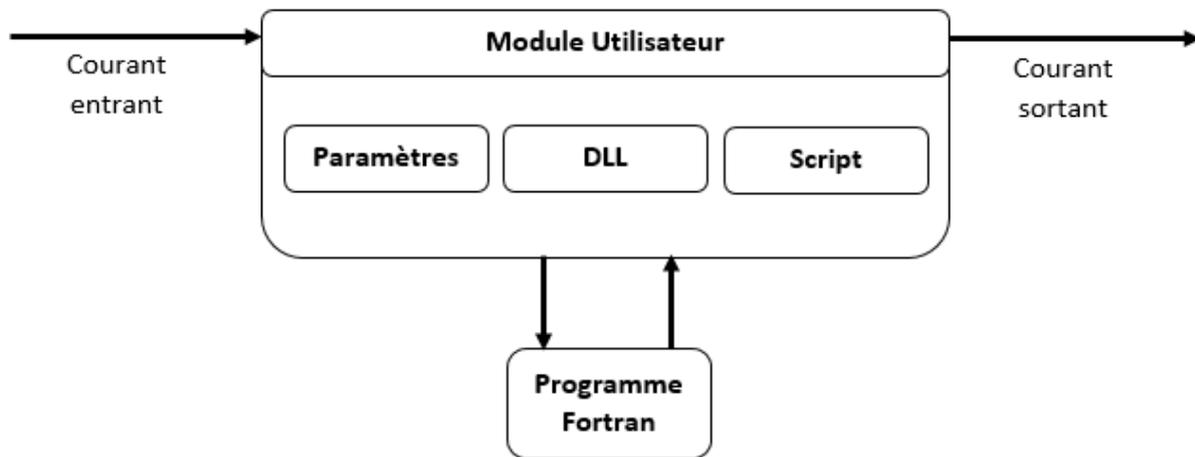


Figure V-17 : Schéma de principe du fonctionnement du « Module Utilisateur » de ProsimPlus®

Le module comprend trois sections :

- **Section paramètres** : ces paramètres sont fournis soit par l'utilisateur, soit par la section Script, soit par la section DLL (via le programme Fortran) ;
- **Section DLL** : elle contient le lien vers la DLL contenant le programme de résolution, les informations sur le courant entrant ainsi que les paramètres précédemment nommés sont envoyés vers le programme qui les utilise pour la résolution, les caractéristiques du courant sortant sont ensuite renvoyés du programme Fortran vers le « Module Utilisateur » ;
- **Section Script** : elle peut intervenir avant ou après la résolution du module pour calculer d'autres caractéristiques du courant sortant ou encore pour imprimer des informations dans le rapport.

Chacune de ces sections a été utilisée pour la simulation des PBBR, comme présenté dans les paragraphes suivants.

- **Section paramètres**

La section paramètre se présente sous forme d'un tableau. Le vecteur PAR(NPT) contenant tous les paramètres est envoyé au programme Fortran, où NPT est le nombre de paramètres. Le programme Fortran et la section Script peuvent aussi modifier ou compléter ces paramètres.

Dans cette section, on distingue 2 types de paramètres :

- **Les paramètres d'entrée**, nécessaires à la résolution du programme :
 - Ceux fournis par l'utilisateur tels que les caractéristiques du garnissage, les caractéristiques de la biomasse, les paramètres cinétiques et les coefficients de diffusion des substrats ;

- Ceux fournis via le script : masse molaire et masse volumique moyennes du courant entrant.
- **Les paramètres de sortie**, inscrits dans le tableau une fois le programme de la DLL exécuté :
 - Ceux fournis via le programme Fortran : à la fin de la résolution, le vecteur paramètre est complété par certains éléments calculés via le programme tels que les critères de convergence, les rendements, etc. Le vecteur modifié est ensuite renvoyé vers le module.
 - Ceux inscrits via le script : on rajoute dans le tableau la température et la pression du courant sortant.

- **Section DLL**

La section DLL correspond simplement à l'appel de la DLL contenant le programme de résolution.

Pour une exécution correcte du programme Fortran dans ProsimPlus®, il est nécessaire d'utiliser la convention d'appel stdcall. Le programme doit être écrit sous forme d'une fonction, appelée fonction UTI, et écrite de la façon suivante :

```
function UTI (CE, CS, PAR, NCE, NCS, LC, NPT) result (rc)
!dec$ attributes stdcall, reference, alias:'UTI', dllexport :: UTI
```

Les variables de cette fonction sont :

- La matrice CE(LC,NCE) : c'est une variable d'entrée ; elle contient les informations sur le(s) courant(s) entrant(s), avec NCE le nombre de courant entrant. Les paramètres LC représentent par exemple le débit partiel d'un composé ou sa masse molaire ou encore la température du courant, etc. ;
- Le vecteur PAR(NPT), décrit précédemment, est une variable d'entrée modifiable ;
- La Matrice CS(LC,NCS) : c'est une variable de sortie contenant les informations sur le courant de sortie, elle est complétée via le programme Fortran (débits partiels, température du courant, etc.).

Enfin, la fonction renvoie un résultat (rc) indiquant si elle a bien convergé ou non. Par défaut on considère que le programme converge et on note rc=0.

- **Section script**

Le script est utilisé pour deux tâches distinctes :

- Inscription de la masse molaire et de la masse volumique du courant entrant dans le vecteur PAR(NPT) avant résolution du module ;
- Impression des résultats dans le rapport du module : ceci permet par exemple d'écrire directement dans le rapport de simulation les rendements épuratoires des PBBR, ou encore les critères de convergence calculés, etc.

A partir de ce « Module Utilisateur », le PBBR a donc été simulé et converge effectivement sur ProsimPlus®, comme le montre l'impression-écran ci-dessous (Figure V-18) :

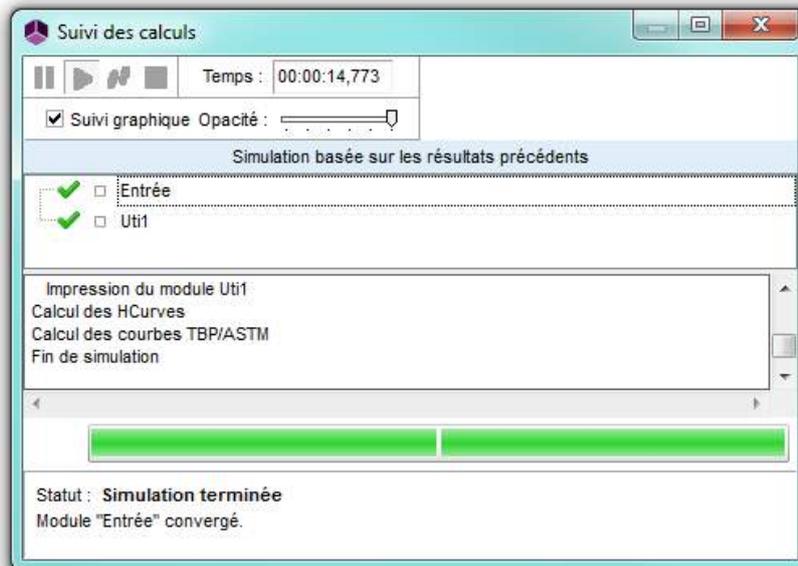
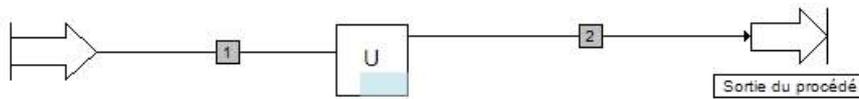


Figure V-18 : Simulation du PBBR sur ProsimPlus via un « Module Utilisateur

Annexe 20 – Détermination de la pression initiale d'azote lors des essais d'OVH

Contexte

Des essais de dégradation du phénol ont été réalisés à différentes températures par Lefèvre *et al.* [28]. Pour chaque expérience, la pression totale du réacteur a été fixée à 30 MPa et le facteur d'air à 1,7. Le protocole réalisé est brièvement résumé ci-dessous :

- **Injection d'azote à une pression initiale préalablement calculée,**
- Injection de 60mL de solution phénolique,
- Chauffe à la température désirée,
- Injection d'air jusqu'à atteindre la pression totale de 30 MPa.

Quelle que soit l'expérience, la même quantité d'air doit toujours être rajoutée, or plus la température de consigne est élevée, plus la pression totale du réacteur est élevée. Si l'on souhaite fixer la même pression totale pour chaque expérience, une certaine quantité de gaz inerte (azote) doit être rajoutée. Ainsi, la pression initiale d'azote est choisie de sorte que l'on obtienne le facteur désiré lorsque la pression totale de 30MPa est atteinte.

Démarche pour la détermination de la pression initiale d'azote

Afin de déterminer la pression initiale d'azote à injecter dans le réacteur, des courbes de pression en fonction de la température ont été tracées selon le protocole expérimental suivant :

- Injection d'air dans le réacteur à une certaine pression initiale et à température connue,
- Ajout de 60mL d'eau,
- Montée en température jusqu'à atteindre la pression maximale (environ 30 MPa).

Au cours de la montée en température, la pression est notée régulièrement afin de tracer la courbe $P=f(T)$.

L'objectif est de trouver un modèle thermodynamique capable de décrire cette courbe. Par la suite, il sera possible de prédire la pression finale du réacteur connaissant le nombre de moles de chaque constituant injecté et la température du réacteur.

Ce protocole est réalisé pour différentes pressions initiales d'air afin de vérifier que le modèle est valable pour différentes compositions dans le réacteur.

Calcul de la pression

- **Equations d'état**

Plusieurs modèles thermodynamiques ont été testés pour le calcul de la pression dans le réacteur :

- Modèle de gaz parfait (GP)
- Modèle de Van der Waals (VdW)
- Modèle de Soave Redlich Kwong (SRK)
- Modèle prédictif de Peng Robinson (PPR78)

L'expression de la pression d'un mélange de constituants est donnée dans le Tableau V-15 pour chaque modèle.

Tableau V-15 : Equations d'état testées pour le calcul de la pression dans le réacteur

| Modèle | Equation d'état | Coefficient a_i | Covolume b_i |
|--------|---|---|-------------------------------------|
| GP | $P = \frac{RT}{v_M}$ | / | / |
| VdW | $P = \frac{RT}{v_M - b_M} - \frac{a_M(T)}{v_M^2}$ | $\frac{27R^2T_{c,i}^2}{64P_{c,i}}$ | $\frac{RT_{c,i}}{8P_{c,i}}$ |
| SRK | $P = \frac{RT}{v_M - b_M} - \frac{a_M(T)}{v_M \cdot (v_M + b_M)}$ | $0,42748 \frac{R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \cdot (1 + f_\omega(1 - \sqrt{T_{r,i}}))^2$ $f_\omega = 0,48 + 1,5741\omega_i - 0,176\omega_i^2$ | $0,08644 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$ |
| PPR78 | $P = \frac{RT}{v_M - b_M} - \frac{a_M(T)}{v_M^2 + 2bv_M - b_M^2}$ | $0,457235 \frac{R^2T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \cdot (1 + f_\omega(1 - \sqrt{T_{r,i}}))^2$ Si $\omega_i \leq 0,491$ $f_\omega = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26692\omega_i^2$ Si $\omega_i > 0,491$ $f_\omega = 0,379642 + 1,485036\omega_i - 0,164423\omega_i^2$ $+ 0,016666\omega_i^3$ | $0,077796 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$ |

Pour les modèles VdW, SRK et PPR78, les règles de mélanges appliquées sont les règles de mélange standard de Van der Waals :

$$a_M = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{(a_i a_j)} (1 - k_{ij})$$

$$b_M = \sum_i y_i b_i$$

Avec y_i la fraction molaire du constituant i dans le mélange et k_{ij} le paramètre d'interaction binaire entre les constituants i et j , où $k_{ij} = k_{ji}$ et $k_{ii} = 0$.

- **Paramètres d'interaction binaire**

Concernant les modèles de VdW et de SRK, les paramètres d'interaction binaires (dépendants de la température) n'ont pas été trouvés dans la littérature, il a donc été considéré $k_{ij} = 0$.

Concernant le modèle PPR78, Jaubert et al. ont établi une corrélation permettant de prédire ces paramètres à partir d'une méthode de contribution de groupe [189] :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{Ng} \sum_{l=1}^{Ng} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298,15}{T}\right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1\right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j}\right)^2}{2 \sqrt{\frac{a_i(T)a_j(T)}{b_i b_j}}} \quad \text{Eq. V-65}$$

Avec Ng le nombre de groupements, α_{ik} la fraction de molécule i occupée par le groupement k (l'occurrence du groupement k dans la molécule i divisée par le nombre total de groupements dans la molécule i) et A_{kl} et B_{kl} des paramètres constants du modèle PPR78, avec $A_{kl} = A_{lk}$, $B_{kl} = B_{lk}$ et $A_{kk} = B_{kk} = 0$.

Dans le cas considéré, les groupements sont équivalents à des molécules (O_2 , N_2 et H_2O), on a donc l'expression suivante simplifiée :

$$k_{ij}(T) = \frac{A_{ij} \left(\frac{298,15}{T}\right)^{\left(\frac{B_{ij}}{A_{ij}} - 1\right)} - (\delta_i - \delta_j)^2}{2\delta_i\delta_j} \quad \text{Avec} \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} \quad \text{Eq. V-66}$$

Les paramètres A_{ij} et B_{ij} correspondant à l'oxygène, l'azote et l'eau sont notés ci-dessous (Tableau V-16) [190].

Tableau V-16 : Paramètres du modèle PPR78

| Groupements | 1- O_2 | 2- N_2 | 3- H_2O |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 1- O_2 | 0 | - | - |
| 2- N_2 | $A_{12} = 7,5$ $B_{12} = 7,5$ | 0 | - |
| 3- H_2O | $A_{13} = 1376$ $B_{13} = 1609$ | $A_{23} = 2574$ $B_{23} = 5490$ | 0 |

- **Méthode de calcul**

Les équations d'état précédentes sont appliquées à la phase gaz : $v_M = \frac{V_{gaz}}{n_{gaz}} = \frac{V_{gaz}}{z_G \cdot n_{tot}}$, avec z_G la fraction gazeuse du mélange ($z_G + z_L = 1$, avec z_L la fraction liquide), V_{gaz} le volume de la phase gazeuse et n_{tot} le nombre total de mol dans le réacteur.

Il a déjà été vérifié expérimentalement par Lefèvre et al. que le volume de la phase gazeuse peut se calculer via un bilan sur l'eau dans le réacteur [28], on obtient :

$$V_{gaz} = v_{vap} \cdot \frac{m_0 v_{liq} - V_T}{v_{liq} - v_{vap}} \quad \text{Eq. V-67}$$

Avec v_{vap} et v_{liq} les volumes massiques de la vapeur d'eau et de l'eau liquide à la température considérée, m_0 la masse d'eau introduite et V_T le volume total de réacteur.

Dans un premier temps, on peut initialiser la composition gazeuse (nécessaire pour le calcul de z_G et des paramètres de mélange a_M et b_M) en considérant que seul l'azote et l'oxygène sont en phase gazeuse et seule l'eau est en phase liquide. Ainsi, on a :

$$z_G = \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_{tot}} \quad ; \quad z_L = \frac{n_{H_2O}}{n_{tot}} \quad \text{Eq. V-68}$$

$$\text{Composition de la phase gazeuse : } y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{gaz}} \quad ; \quad y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{gaz}} \quad ; \quad y_{H_2O} = 0$$

$$\text{Composition de la phase liquide : } x_{O_2} = 0 \quad ; \quad x_{N_2} = 0 \quad ; \quad x_{H_2O} = 1$$

On peut alors calculer la pression de la phase gazeuse en utilisant l'équation d'état $P = f(T, V_G, y_i)$.

Il s'agit maintenant de prendre en compte la dissolution des gaz dans l'eau ainsi que la vaporisation de l'eau dans la phase gazeuse. Pour cela on utilise d'une part la loi de Henry et d'autre part la pression de vapeur saturante de l'eau à la température considérée :

$$x_{O_2} H_{O_2} = P_{O_2} = y_{O_2} P \quad \Leftrightarrow \quad x_{O_2} = \frac{y_{O_2} P}{H_{O_2}} \quad \text{Eq. V-69}$$

$$x_{N_2} H_{N_2} = P_{N_2} = y_{N_2} P \quad \Leftrightarrow \quad x_{N_2} = \frac{y_{N_2} P}{H_{N_2}} \quad \text{Eq. V-70}$$

$$y_{H_2O} P_{tot} = P_{H_2O} = P_{sat}(T) \quad \Leftrightarrow \quad y_{H_2O} = \frac{P_{sat}(T)}{P_{sat}(T) + (y_{O_2} + y_{N_2}) P} \quad \text{Eq. V-71}$$

Ainsi, on obtient de nouvelles valeurs de x_{O_2} , x_{N_2} et y_{H_2O} dont on peut déduire aisément la composition globale :

$$x_{H_2O} = 1 - x_{O_2} - x_{N_2}$$

$$(x_{H_2O} z_L + y_{H_2O} z_G) \cdot n_{tot} = n_{H_2O} \quad \Leftrightarrow \quad z_G = \frac{n_{H_2O} / n_{tot} - x_{H_2O}}{y_{H_2O} - x_{H_2O}}$$

$$z_L = 1 - z_G$$

$$(x_{O_2} z_L + y_{O_2} z_G) \cdot n_{tot} = n_{O_2} \quad \Leftrightarrow \quad y_{O_2} = \frac{n_{O_2} / n_{tot} - x_{O_2} z_L}{z_G}$$

$$y_{N_2} = 1 - y_{O_2} - y_{H_2O}$$

En itérant plusieurs fois ce calcul, la composition et la pression convergent en respectant les 4 équations (l'équation d'état $P = f(T, V_G, y_i)$, les 2 lois de Henry et la pression de vapeur saturante).

Une fonction excel a été codée en VBA pour chaque modèle afin de calculer rapidement la pression et la composition du mélange, connaissant la température, la composition globale et le volume de gaz.

Par ailleurs, il est à noter que les constantes de Henry ont été calculées via l'équation suivante [191] :

$$\ln\left(\frac{H_i}{P_{sat}(T)}\right) = \frac{A}{T_{r,i}} + \frac{B\tau_i^{0,355}}{T_{r,i}} + C(T_{r,i})^{-0,41} \exp(\tau_i) \quad \text{Eq. V-72}$$

Avec $T_{r,i}$ la température réduite du composé i , $\tau_i = 1 - T_{r,i}$ et $P_{sat}(T)$ la pression de vapeur saturante du solvant (l'eau).

Les coefficients A, B et C pour l'oxygène et l'azote sont tirés de Fernandez-Prini et al. [192] (cf. Tableau V-17) :

Tableau V-17 : Paramètres pour le calcul des constantes de Henry de l'oxygène et de l'azote, tirés de Fernandez-Prini et al. [192]

| Composé | A | B | C | Gamme T (K) |
|---------|----------|---------|----------|-------------------|
| Oxygène | -9,44833 | 4,43822 | 11,42005 | [274,15 - 616,52] |
| Azote | -9,67578 | 4,72162 | 11,70585 | [278,12 - 636,46] |

$P_{sat}(T)$ a été calculée à partir de l'équation suivante [193] :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P_c}\right) = \frac{T_c}{T} \cdot (a_1\tau + a_2\tau^{1,5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3,5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7,5}) \quad \text{Eq. V-73}$$

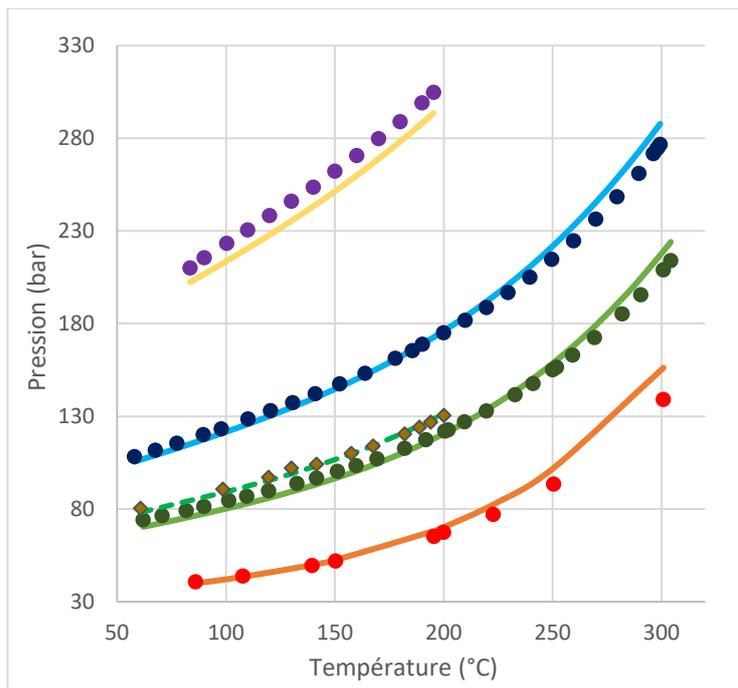
Tableau V-18 : Paramètres pour le calcul de la pression de vapeur saturante de l'eau, tirés de Wagner et al. [193]

| | | | |
|-------|-------------|-------|-------------|
| a_1 | -7,85951783 | a_4 | 22,6807411 |
| a_2 | 1,84408259 | a_5 | -15,9618719 |
| a_3 | -11,7866497 | a_6 | 1,80122502 |

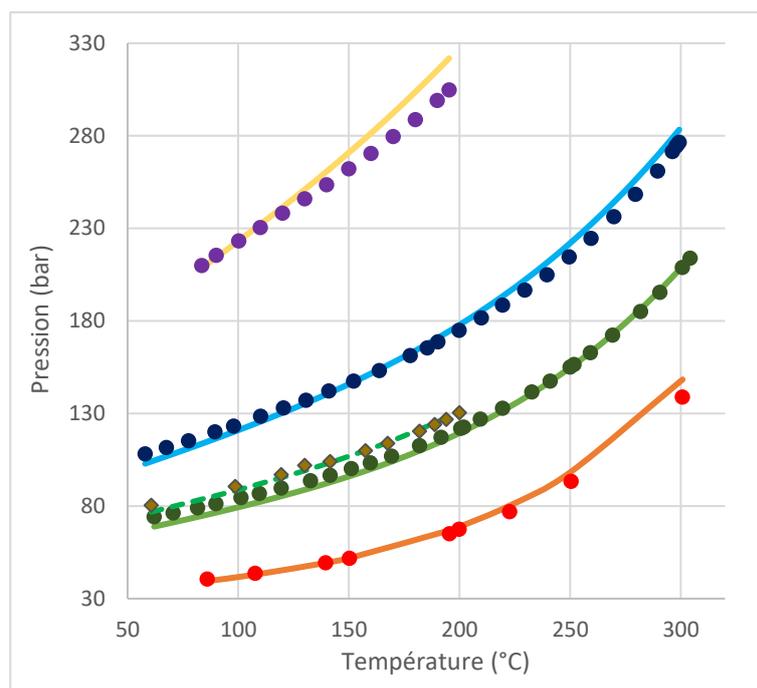
Comparaison modèle et expérience

On peut finalement comparer les résultats modélisés aux résultats expérimentaux. Plusieurs pressions initiales d'air ont été testées : 21,5bar, 43bar et 64bar. Un test a également été réalisé avec une composition gazeuse différente (injection d'azote pur puis d'air) à une pression de gaz initiale de 112bar. Enfin, un test a été réalisé en injectant 53mL d'eau (au lieu de 60mL) avec une pression d'azote pur de 50,3bar. Les résultats des 5 expériences sont représentés dans la Figure V-19 et comparés aux 4 modèles.

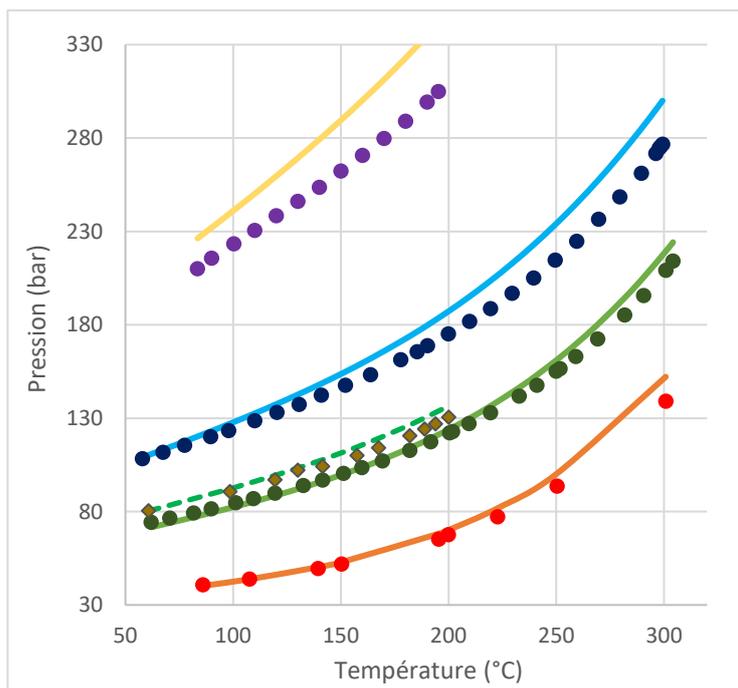
GP



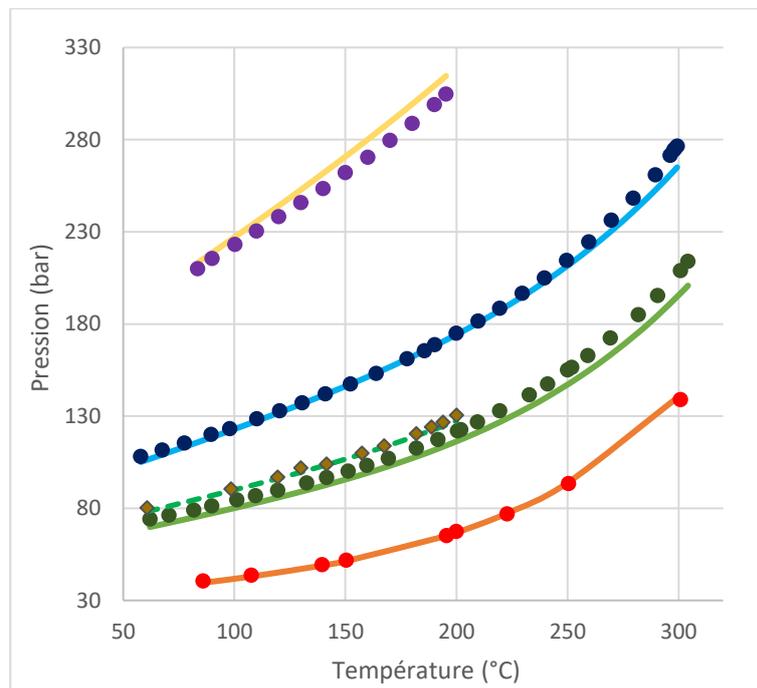
VdW



SRK



PPR78



- 112bar modèle ● 112bar exp
- 43bar modèle ● 43bar exp
- - - 50,3bar 53mL modèle ◆ 50,3bar 53mL exp

- 64bar modèle ● 64bar exp
- 21,5bar modèle ● 21,5bar exp

Figure V-19 : Pression en fonction de la température – Courbes expérimentales et modélisées

On peut observer que le modèle SRK ne représente pas très bien les courbes expérimentales comparé aux trois autres modèles. Ceci est peut-être dû à l'absence des paramètres d'interaction binaire. Les modèles GP, VdW et PPR78 représentent tous les 3 très bien les 5 courbes expérimentales. Les écarts entre pression expérimentale et pression modélisée ne dépassent pas 6%. Pour choisir le modèle le plus adapté, la somme des moindres carrés a été réalisée sur chaque expérience, puis la moyenne des 5 valeurs obtenues a été calculée en pondérant par le nombre de valeurs expérimentales pour chaque expérience. On obtient le classement suivant : VdW, GP, PPR78 et SRK.

Le modèle choisit pour calculer la pression initiale d'azote est donc le modèle de Van der Waals. Ainsi, le calcul de la pression initial d'azote suit les étapes suivantes :

- Calcul du volume de gaz dans le réacteur à la température opératoire,
- Calcul de la quantité d'air à injecter dans le réacteur pour respecter le facteur d'air,
- Supposition d'une quantité initiale d'azote dans le réacteur,
- Calcul de la pression finale connaissant la composition, la température et le volume de gaz,
- Ajustement de la quantité initiale d'azote jusqu'à ce que la pression calculée soit égale à la pression opératoire (création d'un macro utilisant l'outil « valeur cible » d'excel),
- Calcul de la pression initiale d'azote à température ambiante.

Annexe 21 – Paramétrage : diffusion dans le biofilm et transfert de masse

- **Contexte**

L'implémentation du modèle de biodiffusion, présenté au paragraphe II.2.1., et du modèle de PBBR, présenté au paragraphe II.2.2., nécessite la connaissance de deux paramètres :

- Le coefficient de diffusion moléculaire du traceur dans le biofilm D_F ,
- Le coefficient de transfert dans la couche limite k_b .

Ces paramètres ont été calculés via des corrélations tirées de la littérature présentées ci-dessous.

- **Coefficient de diffusion dans le biofilm**

Bien que le biofilm soit majoritairement constitué d'eau, la présence des bactéries entraîne une résistance à la diffusion : le coefficient D_F est donc plus faible dans le biofilm que dans l'eau pure. En effet, Fan *et al.* démontrent que ce coefficient est fortement dépendant de la densité bactérienne du biofilm (masse de biomasse sèche par volume de biofilm X_V) [194]. Les auteurs ont passé en revue les résultats de différentes études visant à déterminer le coefficient de diffusion de différents substrats (oxygène, phosphate, nitrate, sodium, glucose, phénol, acide valérique, etc.) dans des biofilms ou des floes et ont montré ainsi l'existence d'une corrélation entre le rapport D_F/D_E (où D_E est le coefficient de diffusion dans l'eau) et X_V (en $\text{kg}_{\text{MS}}/\text{m}^3$) :

$$\frac{D_F}{D_E} = 1 - \frac{0,43 \cdot X_V^{0,92}}{11,19 + 0,27 \cdot X_V^{0,99}} \quad \text{Eq. V-74}$$

Le coefficient de diffusion dans l'eau de la rhodamine WT est tirée Stevens *et al.* [116], soit :

$$D_E = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

- **Coefficient de transfert de masse**

En ce qui concerne les coefficients de transfert de masse, ils sont souvent déterminés par des corrélations empiriques entre nombres adimensionnels dépendant de la géométrie du garnissage, des propriétés du fluide et de son écoulement. Dans le livre « Environmental Transport Processes », l'auteur propose différentes corrélations pour la détermination du nombre de Sherwood (fonction du coefficient de transfert de masse) en fonction des nombres de Reynolds et Schmidt pour des lits fixes à biofilm développé sur des particules sphériques [135]. D'après les gammes de Re et Sc proposées, trois corrélations sont valides dans des gammes proches des conditions expérimentales. On suppose ici que les corrélations utilisées sont également applicables à un garnissage cylindrique. On a donc les corrélations suivantes (Tableau V-19).

Nombres adimensionnels :

$$Sh = \frac{k_b d_p}{v_{eau}} \quad Re = \frac{U d_p}{v_{eau}} \quad Sc = \frac{v_{eau}}{D_E}$$

Tableau V-19 : Corrélations possibles pour le calcul du coefficient de transfert de masse du traceur, tirées de Logan et al. [135]

| Référence | Corrélation | Limites de validité |
|-------------------|---|--|
| Ohashi (1981) | $Sh = 2 + 1,58 \cdot Re^{0,4} \cdot Sc^{1/3}$ Eq. V-75 | $10^{-3} < Re < 5,8$ |
| Williamson (1963) | $Sh = 2,4 \cdot \theta^{0,34} \cdot Sc^{0,42}$ Eq. V-76 | $0,08 < Re < 125$ $150 < Sc < 1300$ |
| Jennings (1975) | $Sh = \frac{9,6 \cdot d_p U}{D_E \cdot (1-\theta)^{0,75} \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{0,67}}$ Eq. V-77 | $0,5 < Re < 15$ $Sc \approx 10^3$ |

Avec U la vitesse en fût vide, d_p la dimension caractéristique du garnissage (en m), θ la porosité du garnissage et ν_{eau} la viscosité cinématique de l'eau (en m^2/s).

- **Calcul des paramètres pour la modélisation des DTS**

Les paramètres utilisés pour le calcul de k_b sont tirés de l'expérience et présentés dans le Tableau V-20.

Tableau V-20 : Paramètres utilisés pour le calcul du coefficient de transfert de masse du traceur

| Paramètre | Unité | Valeur |
|-------------|---------|----------------------|
| d_p | cm | 0,9 |
| ν_{eau} | m^2/s | $1,0 \cdot 10^{-6}$ |
| U | m/s | $5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| D_E | m^2/s | $0,36 \cdot 10^{-9}$ |
| Re | - | 0,45 |
| Sc | - | 2778 |

Parmi les corrélations pour le calcul du coefficient de transfert de masse, celle d'Ohashi est celle dont la gamme de validité est la plus proche des conditions expérimentales, c'est pourquoi elle a été utilisée.

Annexe 22 – Modélisation des DTS du PBBR Ph

Les deux tableaux suivants (Tableau V-21 et Tableau V-22) présentent les solutions optimales obtenues via l'application des modèles avec et sans biodiffusion, ainsi que la solution obtenue sans biodiffusion pour un paramètre α identique à la solution optimale avec biodiffusion.

Tableau V-21 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR Ph à J34

| PBBR Ph J34 | | | | |
|----------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|---|
| Paramètre | Unité | Avec biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion $\alpha = \alpha_{biodiff}$ |
| Ratio $\alpha = Q_1/Q$ | - | 0,136 | 0,209 | 0,136 |
| Volume RPA 1 | mL | 35,2 | 47,5 | 65,4 |
| Volume RPA 2 | mL | 10,1 | 8,3 | 11,7 |
| Volume total | mL | 45,2 (12%) | 55,8 (14%) | 77,1 (20%) |
| Volume biofilm | mL (%) | 152,0 (39%) | | |
| Volume mort | mL (%) | 188,8 (49%) | 178,2 (46%) | 156,9 (41%) |
| Somme des moindres carrés | - | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $3,7 \cdot 10^{-2}$ |
| Coefficient de corrélation | - | 0,986 | 0,984 | 0,976 |

Tableau V-22 : Comparaison des modèles hydrodynamiques avec et sans biodiffusion du PBBR Ph à J43

| PBBR Ph J43 | | | | |
|----------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|---|
| Paramètre | Unité | Avec biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion Optimum | Sans biodiffusion $\alpha = \alpha_{biodiff}$ |
| Ratio $\alpha = Q_1/Q$ | - | 0,415 | 0,400 | 0,415 |
| Volume RPA 1 | mL | 81,4 | 156,9 | 151,6 |
| Volume RPA 2 | mL | 11,6 | 12,9 | 11,9 |
| Volume total | mL | 93,0 (24%) | 169,8 (44%) | 163,5 (42%) |
| Volume biofilm | mL (%) | 230 (60%) | | |
| Volume mort | mL (%) | 63,0 (16%) | < 0 | < 0 |
| Somme des moindres carrés | - | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |
| Coefficient de corrélation | - | 0,998 | 0,996 | 0,996 |

Annexe 23 – Paramètres cinétiques pour la modélisation du PBBR Ph

Les modèles cinétiques aérobies et anaérobies de dégradation du phénol et de l'acide acétique sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

- **Cinétiques aérobies**

- Cinétique aérobie du phénol

La cinétique aérobie du phénol est généralement représentée par une cinétique d'Haldane, intégrant une constante d'inhibition. En prenant en compte la consommation simultanée de l'oxygène, la vitesse de consommation du phénol est calculée par l'expression suivante :

$$r_{Ph} = \frac{\mu_{max}^{Ph} X_H}{Y_H^{Ph}} \cdot \frac{C_{Ph}}{C_{Ph} + K_{Ph} + \frac{C_{Ph}^2}{K_I}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2}} \quad \text{Eq. V-78}$$

De nombreuses publications portent sur la détermination des cinétiques aérobies du phénol. Cependant, les cinétiques biologiques sont fortement dépendantes des conditions opératoires utilisées lors de leur détermination (acclimatation, type de culture, etc.). Il est donc important de sélectionner, parmi ces publications, celles ayant utilisé des conditions opératoires les plus similaires à celles de la présente étude. Deux critères de sélection ont été choisis :

- La biomasse doit être une culture mixte ; de préférence l'inoculum est une biomasse de boues de STEP ;
- La biomasse doit être acclimatée au phénol, de préférence à une concentration proche de celle utilisée expérimentalement (800mg.L⁻¹).

Ainsi, quatre publications ont été sélectionnées et sont présentées dans le Tableau V-23.

Tableau V-23 : Cinétiques aérobies du phénol

| Référence | Concentration (mg.L ⁻¹) | μ_{max}^{Ph} (h ⁻¹) | K_{Ph} (mg.L ⁻¹) | K_I (mg.L ⁻¹) | Y_H^{Ph} | T (°C) | pH | Type de réacteur |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|--------|-----|------------------|
| Pawlowsky <i>et al.</i> (1973) [136] | 100 | 0,26 0 | 25,4 | 173 | 0,545-0,616 g _{SS} /g _{ph} | 28±0,5 | 6,6 | Culture libre |
| Nuhoglu <i>et al.</i> (2005) [124] | 1450 | 0,14 3 | 87,5 | 107,1 | 0,60 g _{SS} /g _{ph} | - | - | Culture libre |
| Saravanan <i>et al.</i> (2008) [125] | 800 | 0,30 8 | 44,9 | 525 | - | 27±1 | 7 | Culture libre |
| Bajaj <i>et al.</i> (2009) [126] | 660 | 0,31 0 | 74,6 | 648 | 0,17 A ₅₇₈ /mmol _{ph} | 25±2 | 7,2 | Biofilm |

Parmi ces publications, l'étude de Saravanan *et al.* est particulièrement proche des conditions opératoires de l'expérience réalisée : la biomasse a été acclimatée pendant 1 mois à un mélange de

minéraux et de phénol comme unique source de carbone [125]. La concentration d'acclimatation est également la même que dans l'expérience effectuée. Cependant, le rendement Y n'est pas indiqué dans cette étude et ne peut pas être calculé à partir des données fournies. On ne peut donc a priori pas utiliser ces données.

La seconde publication la plus intéressante est celle de Bajaj *et al.* [126]. En effet, bien que la concentration d'acclimatation soit plus faible par rapport à la concentration expérimentale, les conditions d'acclimatation sont similaires (phénol comme unique source de carbone et acclimatation dans un lit fixe). Cependant, l'unité du rendement Y ne peut pas être convertie en unité « standard » ($g_{SS}/g_{phénol}$), on ne peut donc pas non plus utiliser directement ces données.

Concernant les deux autres études de Pawlowsky et Howell, la concentration d'acclimatation est respectivement trop faible ou trop élevée pour considérer que les conditions sont similaires aux conditions expérimentales [124,136]. Cependant, ces deux publications fournissent la valeur manquante du rendement Y_H . On peut constater que pour les deux études les valeurs de Y_H sont proches. Il a donc été considéré qu'un rendement Y_H de $0,60 g_{SS} \cdot g_{phénol}^{-1}$ été également approprié aux cinétiques de Saravanan *et al.* et Bajaj *et al.* [125,126]. Par ailleurs, les quatre cinétiques ont été utilisées pour la modélisation afin de choisir la cinétique la mieux adaptée.

- Cinétique aérobie de l'acide acétique

La cinétique aérobie de l'acide acétique est représentée par une cinétique de Monod. En prenant en compte la consommation simultanée de l'oxygène, la vitesse de consommation de l'acide acétique est calculée par l'expression suivante :

$$r_{AA} = \frac{\mu_{max}^{AA} X_H}{Y_H^{AA}} \cdot \frac{C_{AA}}{C_{AA} + K_{AA}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{O_2}} \quad \text{Eq. V-79}$$

Certains auteurs ont évalué les paramètres cinétiques de dégradation aérobie de l'acide acétique en tant que substrat facilement biodégradable. Le Tableau V-24 résume les principales conditions employées et les paramètres cinétiques. Ces paramètres correspondent finalement aux paramètres classiques employés pour des substrats organiques biodégradables, soit $\mu_{max}^{AA} = 0,25h^{-1}$ et $K_{AA} = 14mg \cdot L^{-1}$ et $Y_H^{AA} = 0,67g_{DCO} \cdot g_{DCO}^{-1}$ [59].

Tableau V-24 : Cinétiques aérobies de l'acide acétique

| Référence | Concentration (mg.L ⁻¹) | μ_{max}^{AA} h ⁻¹ | K_{AA} mg.L ⁻¹ | Y_H^{AA} g _{DCO} ·g _{DCO} ⁻¹ | T (°C) | pH | Type de réacteur |
|---|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|--------|-----------|---|
| Peil <i>et al.</i> (1971) [137] | 1000 | 0,36 | 41 | - | 23 ± 2 | 7,0 | Culture libre « acclimatée » 7 jours |
| | | 0,29 | 47 | - | | | Culture libre « acclimatée » qq semaines |
| Teksoy Basaran <i>et al.</i> (2014) [195] | 235 | 0,30 | 1,2 | 0,60 | Amb. | 7,7 ± 0,2 | Bioréacteur à membrane SRT = 0,5j |
| | | 0,27 | 0,9 | 0,60 | | | Bioréacteur à membrane SRT = 1,0j |
| | | 0,20 | 0,8 | 0,60 | | | Bioréacteur à membrane SRT = 2,0j |

- Cinétique de consommation de l'oxygène

La vitesse de consommation de l'oxygène est la somme des vitesses de consommation induites par les deux réactions {Biomasse + Phénol + O₂} et {Biomasse + Acide Acétique + O₂}, soit :

$$r_{O_2} = \frac{C_{O_2} \cdot X_H}{C_{O_2} + K_{O_2}} \cdot \left(\frac{\mu_{max}^{Ph}(1 - Y_H^{Ph})}{Y_H^{Ph}} \cdot \frac{C_{Ph}}{C_{Ph} + K_{Ph} + C_{Ph}^2 / K_I} + \frac{\mu_{max}^{AA}(1 - Y_H^{AA})}{Y_H^{AA}} \cdot \frac{C_{AA}}{C_{AA} + K_{AA}} \right) \quad \text{Eq. V-80}$$

La majeure partie des publications concernant les cinétiques de dégradation du phénol, dont celles citées plus haut, ne prend pas en compte l'oxygène dans la résolution des calculs. En général, le phénol est considéré comme substrat limitant. En effet, les études cinétiques sont généralement réalisées en culture libre dans un milieu saturé en oxygène, il est donc souvent supposé par les auteurs que l'oxygène n'est pas limitant. Dans le cas présent, la concentration en oxygène a été prise en compte. D'après l'expression de la vitesse de consommation de l'oxygène développée ci-dessus, le seul paramètre manquant est la constante d'affinité de l'oxygène. Cette dernière est tirée des valeurs usuelles employées pour cette constante vis-à-vis de bactéries hétérotrophes [59], soit :

$$K_{O_2} = 0,2 \text{ mg}_{O_2} \cdot L^{-1}$$

- **Cinétiques anaérobies**

Des cinétiques anaérobies tirées de la littérature ont également été utilisées au cours des modélisations. De même que précédemment, les études ont été sélectionnées selon les conditions opératoires utilisées, similaires à celles de cette présente étude en termes d'acclimatation et/ou de culture mixte utilisée.

Concernant le phénol, quatre cinétiques ont été testées et sont décrites dans le Tableau V-25. L'étude de Lin *et al.* est particulièrement intéressante car elle met en œuvre un bioréacteur à biofilm en lit fixe [139]. L'inoculum utilisé est un mélange de deux consortiums issus de boues anaérobies de STEP : l'un acclimaté au phénol, l'autre acclimaté à l'acide acétique. Par ailleurs, les auteurs ont considéré un modèle cinétique de Monod contrairement aux autres qui utilisent un modèle d'Haldane. Les cinétiques anaérobies de l'acide acétique testées au cours des modélisations sont décrites dans le Tableau V-26.

Tableau V-25 : Cinétiques anaérobies du phénol

| Référence | Conc° (mg.L ⁻¹) | μ_{max}^{Ph} (h ⁻¹) | K _{Ph} (mg.L ⁻¹) | K _I (mg.L ⁻¹) | Y_H^{Ph} g _{DCO_x} ·g _{DCO_s} ⁻¹ | T (°C) | pH | Type de réacteur | Culture |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|--|---|--|-----------|----------|------------------|---|
| Suidan <i>et al.</i> (1988) [196] | 1650 | 0,027 | 0,03 | 363 | 0,0953 | ND | ND | Culture libre | ND |
| Khoury <i>et al.</i> (1992) [197] | 190 | 0,091 | 4,91 | 101 | 0,260 | 25 | 7,0 | Culture libre | Boues de STEP |
| Swapna <i>et al.</i> (2005) [198] | 600 | 0,206 | 15 | 113 | 0,226 | 35 | 7,4 ±0,2 | Culture libre | Boues issues du traitement d'un effluent de four à coke |

| | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-------|------|---|--------|----|---|---------------------|--------------------------------------|
| Lin <i>et al.</i> (2006) [139] | 190 | 0,019 | 3,85 | - | 0,0411 | 35 | ? | Biofilm en lit fixe | Boues anaérobies de STEP acclimatées |
|--------------------------------|-----|-------|------|---|--------|----|---|---------------------|--------------------------------------|

Tableau V-26 : Cinétiques anaérobies de l'acide acétique

| Référence | Concentration (mg.L ⁻¹) | μ_{\max}^{AA} h ⁻¹ | K_{AA} mg.L ⁻¹ | Y_H^{AA} g _{D_{CO}} ·g _{D_{CO}} ⁻¹ | T (°C) | pH | Type de réacteur |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|--------|----|---|
| Lawrence <i>et al.</i> (1969) [199] | ND | 0,010 | 991 | 0,071 | 25 | ND | ND |
| Lin <i>et al.</i> (2006) [139] | 120 | 0,018 | 32 | 0,052 | 35 | ? | Biofilm en lit fixe Boues anaérobies de STEP acclimatées |

Annexe 24 – Etude de l'élimination de l'AO7 dans un PBBR développé à l'acide acétique

Contexte :

Un PBBR développé à l'acide acétique a été mis en place lors du couplage OVH – PBBR pour le traitement de l'AO7. Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer l'effet de ce type de biofilm sur l'élimination de l'AO7.

Mise en route du PBBR :

Un PBBR à courant ascendant avec aération interne (décrit au chapitre II) a étéensemencé par des boues de station d'épuration. Le biofilm s'est ensuite développé en alimentant le réacteur en continu par un substrat contenant de l'acide acétique comme source de carbone. Un débit d'alimentation de $2,1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une concentration de $950\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide acétique, soit une charge volumique de $2,7\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ et $7,3\text{kg}_{\text{DCO}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$, ont été utilisés. Un biofilm s'est développé dès les premiers jours. Après un ajustement de l'alimentation en air pendant les 12 premiers jours, le réacteur atteint un régime pseudo-permanent. Aucun sous-produit n'a été détecté.

Elimination de l'AO7 :

La capacité du PBBR à éliminer l'AO7 a été évaluée. Pour cela, la source de carbone du substrat d'alimentation a subitement été changée par de l'AO7. Une concentration en AO7 de $150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a été utilisée. Sa concentration en sortie a été mesurée. Le graphique suivant (Figure V-20) montre l'évolution du rapport entre concentration en AO7 en sortie et concentration en entrée au cours de l'injection.

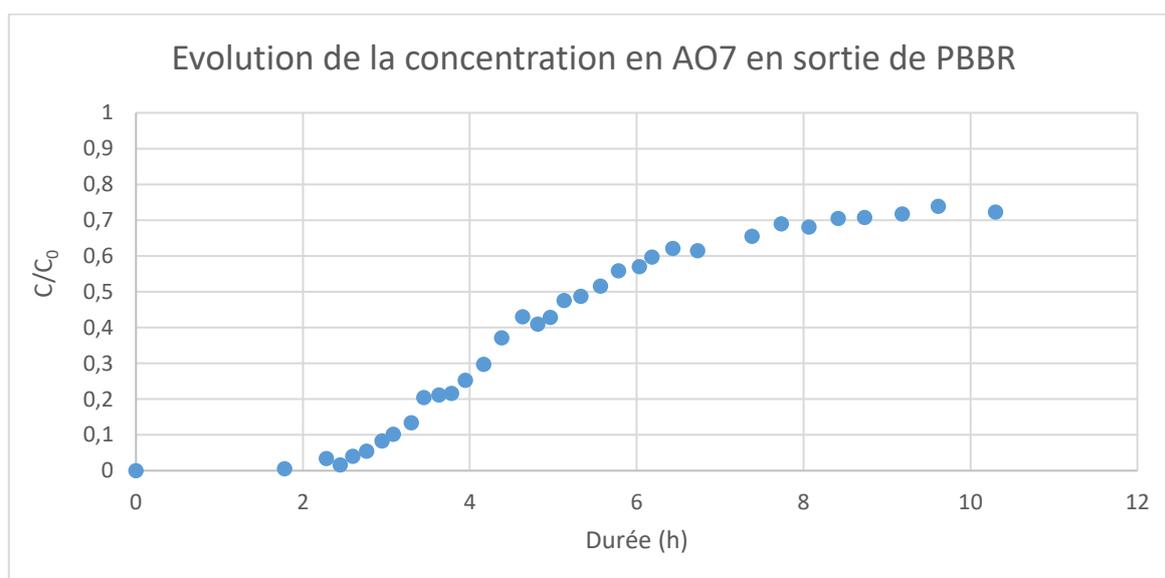


Figure V-20 : Evolution du rapport entre concentration en AO7 en sortie et en entrée au cours du temps

On observe qu'au bout de 8h, soit environ 2 fois le temps de rétention hydraulique, un palier semble atteint, signe d'un régime pseudo-permanent. Il est notable que ce palier indique une élimination de 28% de l'AO7. A partir du calcul de la masse d'AO7 injectée et récupérée pendant toute la durée de l'expérience, un bilan de matière permet de déterminer la masse d'AO7 accumulée et/ou consommée pendant cette même durée. Celle-ci représente 57% de la masse initialement injectée.

Ceci peut s'expliquer par deux phénomènes : la biodégradation et/ou la biosorption de l'AO7. Une biodégradation est peu probable étant donné que la dégradation aérobie nécessite généralement une biomasse spécifique et acclimatée. Cependant, lors d'une expérience en réacteur à tambour rotatif, Coughlin *et al.* ont tout de même observé une dégradation de l'AO7 après avoirensemencé le réacteur par une liqueur mixte de STEP n'ayant jamais été en contact avec des colorants azoïques [159]. De plus, l'épaisseur de biofilm, de l'ordre de 500µm, implique une couche anaérobie potentiellement active qui serait capable de dégrader le colorant de manière non-spécifique.

Expérience complémentaire :

Afin de déterminer quel mécanisme est en jeu lors de l'expérience précédente, une expérience complémentaire a consisté à injecter de nouveau un substrat à base d'acide acétique dans le réacteur. La concentration en AO7 en sortie de réacteur a été mesurée chaque jour et la masse récupérée a été calculée. La masse cumulée a ensuite été comparée à la masse correspondant à l'accumulation et/ou la consommation de l'AO7. Le graphique suivant (Figure V-21) montre le taux de récupération de l'AO7 au cours des 8 jours suivants la réinjection de l'acide acétique. On observe que 95% de la masse d'AO7 est finalement récupérée. On peut donc conclure qu'il n'y a pas eu de dégradation de l'AO7 mais seulement une accumulation de celui-ci via un phénomène de biosorption. La réinjection d'acide acétique a ensuite entraîné une désorption progressive du colorant.

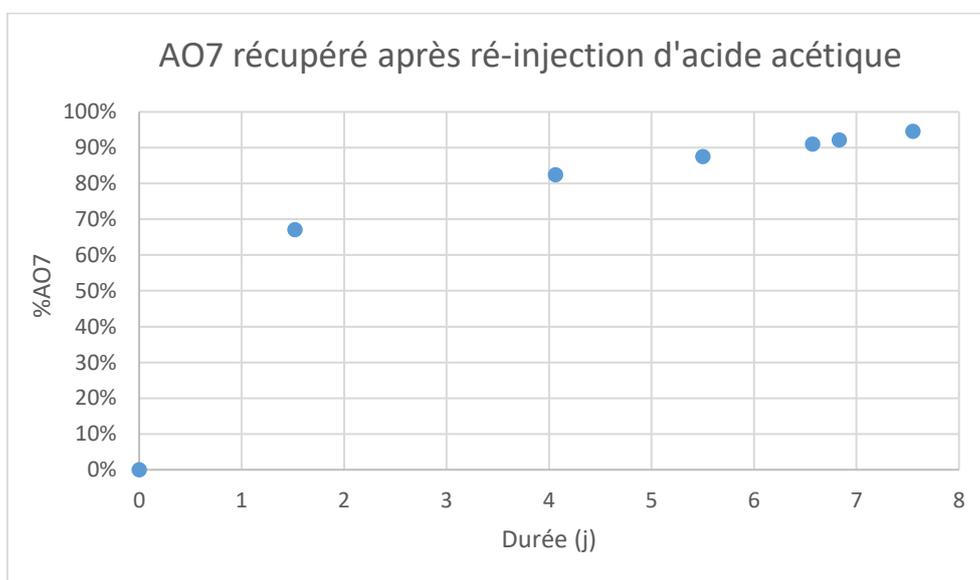


Figure V-21 : Pourcentage d'AO7 récupéré après réinjection d'acide acétique par rapport à la masse accumulée et/ou consommée lors de l'expérience à l'AO7

Reproduction de l'expérience :

Finalement, l'expérience a été reproduite sur le même biofilm afin de confirmer les résultats précédents. Afin de vérifier que le pallier de concentration représente bien un régime pseudo-permanent, l'injection de la solution d'AO7 a été réalisée sur une durée plus longue (environ 25h). Les résultats des deux expériences sont présentés dans le graphique ci-dessous (Figure V-22). On observe une bonne reproductibilité de l'expérience. De plus, même après une injection pendant 6 fois le temps de séjour, le pallier de concentration est toujours présent.

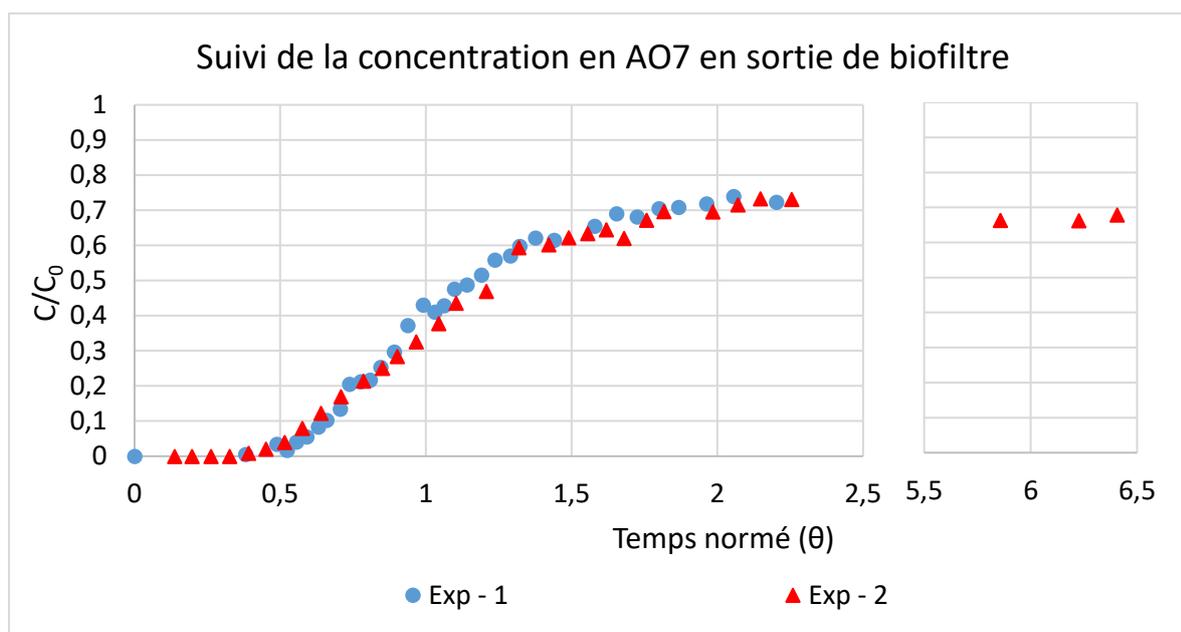


Figure V-22 : Reproduction de l'expérience – Evolution de la concentration en AO7 au cours du temps

Enfin, on observe sur la Figure V-23 que l'AO7 se désorbe progressivement lors de la réinjection de l'acide acétique et que la totalité de la masse d'AO7 initialement injecté est finalement récupérée. Les deux expériences montrent par ailleurs une allure similaire.

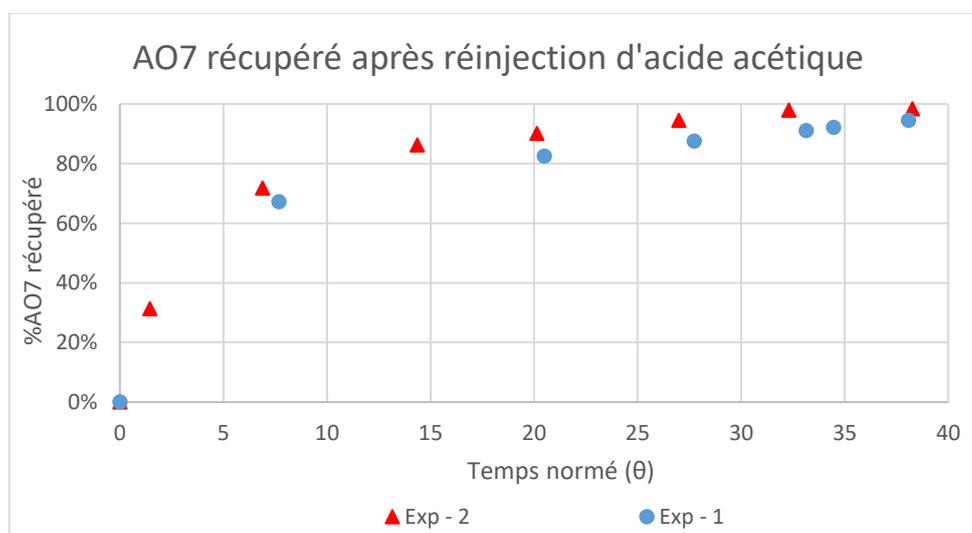


Figure V-23 : Reproduction de l'expérience – Pourcentage d'AO7 récupéré après réinjection d'acide acétique par rapport à la masse accumulée et/ou consommée lors de l'expérience à l'AO7

Ces deux expériences ont donc montré que le PBBR aérobique développé à l'acide acétique n'est pas capable de dégrader l'AO7. Cependant, il présente de relativement bonnes performances de biosorption, de l'ordre de $0,27\text{kg}_{\text{AO7}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ qui peuvent être utilisées pour une amélioration finale de la décoloration, lorsque l'effluent d'OVH présente une faible concentration en AO7.

Résumé

Le couplage d'une oxydation en voie humide (OVH) et d'un réacteur à biofilm aérobie en lit fixe (PBBR) a été étudié afin d'évaluer sa faisabilité pour le traitement d'un effluent donné, d'une part, et de modéliser et simuler le procédé couplé en vue de l'évaluation de ses performances énergétiques et de son coût d'investissement, d'autre part. Afin de valider la démarche, deux composés modèles ont été sélectionnés : le phénol, représentatif des margines, et le colorant Acid Orange 7, représentatif de certains effluents textiles.

Dans un premier temps, l'OVH du composé modèle a été étudiée afin de sélectionner des conditions opératoires permettant la formation d'un effluent adapté au traitement biologique. Des PBBR ont ensuite été développés : l'influence de l'acclimatation au composé modèle et de la configuration du réacteur (courant descendant ou ascendant) a été étudiée. Enfin, les PBBR ont été alimentés par l'effluent pré-oxydé afin de conclure sur la faisabilité du procédé couplé. Dans un second temps, l'OVH du composé modèle a été simulée sur ProsimPlus® via des données thermodynamiques, hydrodynamiques et cinétiques – issues de la littérature et/ou expérimentales. De même, un modèle de PBBR a été développé à partir de données physiques et cinétiques issues de la littérature, a été validé expérimentalement, puis implémenté sur ce même logiciel. Ainsi, le traitement par procédé couplé OVH – PBBR des effluents sélectionnés a été simulé. Dans les deux cas, la faisabilité du couplage OVH – PBBR a été démontrée expérimentalement, le réacteur biologique permettant d'affiner le traitement du composé modèle et/ou du COT, avec des abattements allant jusqu'à 99% et 96% respectivement. De plus, via les simulations, un bilan énergétique positif a été déterminé – indiquant le potentiel autothermique du procédé couplé – ainsi qu'une économie significative sur le coût d'investissement de l'OVH, validant ainsi l'intérêt du couplage.

Summary

Coupling Wet Air Oxidation (WAO) with an aerobic Packed-Bed Biofilm Reactor (PBBR) has been studied, firstly to assess its feasibility to treat a given effluent, and secondly to develop a coupled-process modeling and simulation in order to evaluate its energetic performance and investment cost. To validate this study approach, two model compounds were selected: phenol, representing margins, and Acid Orange 7 dye, representing some textile effluents.

First of all, WAO of model compound was studied to select operating conditions leading to an effluent which was adapted to biological treatment. Then, PBBRs were implemented: effect of acclimation to the model compound and effect of reactor configuration (upflow or downflow) were studied. Finally, the PBBRs were fed with the pre-oxidized effluent, allowing to conclude on the feasibility of the coupled process. Furthermore, simulation of WAO of model compound was carried out on ProsimPlus® software thanks to thermodynamics, hydrodynamics and kinetics data from literature and/or experiments. As well, a PBBR model was developed using literature physics and kinetics data, it was then experimentally validated and implemented on ProsimPlus®. Thus, simulations of the treatment by WAO – PBBR coupled process of the selected effluents were undertaken. In both cases, feasibility of the coupled process was experimentally established: biological reactor improved treatment of model compound and/or TOC, with yields up to 99% and 96% respectively. Besides, simulations allowed to assess a positive energy balance – indicating a potentially autothermic process – and a significant gain on WAO investment cost, so that the interest of coupling WAO and PBBR was demonstrated.