



HAL
open science

Traitement des eaux usées domestiques à faible consommation énergétique par bioréacteur à membrane anaérobie à boues granulaires (G-AnMBR)

Lucie Sanchez

► **To cite this version:**

Lucie Sanchez. Traitement des eaux usées domestiques à faible consommation énergétique par bioréacteur à membrane anaérobie à boues granulaires (G-AnMBR). Génie des procédés. Université de Montpellier, 2022. Français. NNT : 2022UMONG046 . tel-04086970

HAL Id: tel-04086970

<https://theses.hal.science/tel-04086970v1>

Submitted on 2 May 2023

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Génie des Procédés

École doctorale GAIA (n°584)

Unité de recherche Institut Européen des Membranes, UMR 5635
(CNRS – ENSCM – UM)

TRAITEMENT DES EAUX USÉES DOMESTIQUES À FAIBLE CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE PAR BIORÉACTEUR À MEMBRANE ANAÉROBIE À BOUES GRANULAIRES (G-AnMBR)

Présentée par Lucie SANCHEZ

Le 09 décembre 2022

Sous la direction de Marc HERAN

Devant le jury composé de

Christelle GUIGUI, Professeur, LISBP - INSA Toulouse

Pierre BUFFIERE, Professeur des Universités, DEEP - INSA Lyon

Jean-Philippe STEYER, Directeur de recherche, INRAE Narbonne

Xavier LITRICO, Directeur Scientifique et de la Recherche, Groupe SUEZ

Gaétan BLANDIN, Docteur, LEQUIA – Université de Gérone, Espagne

Geffroy LESAGE, Maître de conférences, IEM – Université de Montpellier

Marc HERAN, Professeur, IEM – Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invité

Co-encadrant de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé

Le bioréacteur à membrane anaérobie à biomasse granulaire (G-AnMBR) est un bioprocédé prometteur pour le traitement des eaux usées domestiques à énergie positive grâce à l'association entre le traitement biologique anaérobie, la biomasse granulaire et la séparation membranaire du type ultrafiltration. Si elle est bien exploitée, la synergie entre ces trois technologies permettrait la mise en place de systèmes de traitement non seulement efficaces, mais aussi autonomes en énergie, peu coûteux, nécessitant peu de maintenance et de ressources externes et permettant l'obtention d'une eau usée traitée potentiellement réutilisable. Néanmoins, l'applicabilité du G-AnMBR au traitement des eaux usées domestiques est freiné par la difficulté à atteindre un bilan énergétique positif (i.e. activité biologique moindre à température ambiante, perte de méthane dissous dans l'effluent de sortie, effluent dilué) et à appliquer des flux de filtration élevés en raison du colmatage membranaire. Ainsi, l'objectif globale de cette thèse est d'étudier une nouvelle configuration de G-AnMBR afin de (i) maximiser la conversion de la matière organique en méthane et (ii) de minimiser les consommations énergétiques.

Ce G-AnMBR intègre un digesteur anaérobie granulaire de type UASB, une membrane d'ultrafiltration immergée directement dans le lit de granule et ne dispose pas d'injection de biogaz pour la gestion du colmatage. Il s'agit de démontrer l'intérêt de ce procédé innovant, par rapport à un réacteur anaérobie classique (UASB), en termes de qualité d'effluent et de production d'énergie. L'étude a révélé la capacité du G-AnMBR à satisfaire de meilleures performances de traitement et à augmenter la proportion de matière organique transformée en méthane, résultant en un bilan énergétique positif de 0,58 kWh produit par m³ d'eau traitée.

Les phénomènes de colmatage ont été étudiés grâce au fractionnement par taille de la liqueur mixte, suivi de tests de filtration. La fraction du surnageant ($d_p < 0,125$ mm) a été identifiée comme jouant un rôle prépondérant dans le colmatage des G-AnMBR, contrairement aux granules ($d_p \geq 0,125$ mm) dont l'effet était négligeable. Les tests de filtration sur la liqueur mixte ont démontré que la présence des granules diminue l'intensité et la vitesse du colmatage induites par le surnageant, confirmant l'intérêt d'utiliser la biomasse granulaire.

L'impact de l'intensification du procédé et des changements des conditions opératoires (flux, charge organique et temps de séjour) sur les performances de traitement, la production de biogaz et les coûts d'investissement et d'exploitation du G-AnMBR a été évalué.

L'intensification du procédé est techniquement possible puisque de hauts rendements d'élimination sur la DCO ont été atteints (~90%) et 70-77% de la DCO a été convertie en méthane. Il a été démontré que le flux de filtration le plus intéressant économiquement était un flux intermédiaire (4,1 LMH). Il est donc question de ne pas sous-utiliser les membranes pour éviter le surinvestissement mais de ne pas appliquer des flux de perméation trop importants, auquel cas le colmatage membranaire entraîne des coûts supplémentaires excessifs (lavage chimique, énergie, maintenance, changement des membranes).

Ainsi, ces travaux de thèse ont mis en évidence le fort potentiel du G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz pour le traitement des eaux usées domestiques à température ambiante et suggère une application en traitement décentralisé.

Abstract

Granular Anaerobic Membrane Bioreactor (G-AnMBR) is a promising bioprocess for energy-positive domestic wastewater treatment through the combination of anaerobic digestion, granular biomass and ultrafiltration membrane separation. If properly exploited, the synergy between these three technologies would allow the implementation of treatment systems that are both efficient, energy self-sufficient, low-cost, low-maintenance, low-resource and with a potential for wastewater reuse. Nevertheless, the applicability of G-AnMBR to domestic wastewater treatment is hampered by the difficulty of achieving a positive energy balance (i.e. lower biological activity at ambient temperature, loss of dissolved methane within the effluent, low organic loading rate) and sustaining high filtration fluxes due to membrane fouling. Thus, the overall objective of this thesis is to study a new G-AnMBR configuration in order to (i) maximize the conversion of organic matter into methane and (ii) minimize energy consumption.

This G-AnMBR integrates a granular anaerobic digester (UASB type), an ultrafiltration membrane immersed directly in the granular bed and does not use gas sparging for fouling mitigation. The aim was to demonstrate the interest of this innovative process, compared to a conventional anaerobic reactor (UASB), in terms of effluent quality and energy production. The study revealed the ability of the G-AnMBR to meet better treatment performance and to increase the organic to methane conversion rate, resulting in a positive net energy balance of 0.58 kWh produced per m³ of treated water.

Fouling mechanisms were studied by size fractionation of the mixed liquor, associated with filtration tests. The supernatant fraction ($d_p < 0.125$ mm) was identified as key driver in G-AnMBR fouling, in contrast to the granules ($d_p \geq 0.125$ mm) whose effect was negligible. Synergetic interactions between granules and compounds of supernatant lead to a decrease in both fouling intensity and fouling rate, demonstrating the benefit of using granular biomass.

The impact of process intensification and changes in operating conditions (i.e. filtration flux, organic loading rate and hydraulic retention time) on treatment efficiencies, biogas production and capital and operating expenditures of the G-AnMBR was evaluated. The intensification of the process is technically feasible as high COD removal efficiencies were achieved (~90%) and 70-77% of the COD was converted to methane. The most economically attractive permeate flux was shown to be an intermediate flux (4.1 LMH). Membranes should not be underutilized to avoid overinvestment, but the permeate flux cannot be too elevated, otherwise membrane

fouling leads to excessive additional costs (chemical washing, energy costs, maintenance costs, membrane change).

Thus, this research has highlighted the high potential of G-AnMBR with submerged membrane and without biogas sparging for the treatment of domestic wastewater at ambient temperature, and suggests an implementation in decentralized treatment.

Productions Scientifiques

Publications

- [1] Sanchez, L., Carrier, M., Cartier, J., Charmette, C., Heran, M., Steyer, J. P., & Lesage, G. (2022). Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment. *Bioresource Technology*, 353, 127145.
- [2] Sanchez, L., Lesage, G., Demiral, Y. O., Rodriguez-Roda, I., Heran, M., & Blandin, G. (2022). Revealing the role of supernatant and granular sludge fractions on granular anaerobic membrane bioreactor fouling. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103168.
- [3] Sanchez, L., Vinardell, S., Charreton, J., Heran, M., & Lesage, G. Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance. Soumise à *Journal of Environmental Chemical Engineering* le 30 septembre 2022.
- [4] Vinardell, S., Sanchez, L., Astals, S., Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Heran, M., & Lesage, G. (2022). Impact of permeate flux and gas sparging rate on membrane performance and process economics of granular anaerobic membrane bioreactors. *Science of The Total Environment*, 153907.

Communications orales

- [1] Sanchez L., Lesage G., Heran M. Traitement des eaux usées domestiques à énergie positive par Bioréacteur à Membrane Anaérobie Granulaire. GRUTTEE 2022: 14ème congrès international du GRUTTEE, 2022, 2 - 4 mars, Toulouse, France.
- [2] Sanchez L., Lesage G., Heran M. Granular Anaerobic Submerged Membrane Bioreactor for energy recovery and domestic wastewater treatment. Wastewater, Water and Resource Recovery - IWA Conference WWRR Poznan, 2022, 10 – 13 April, Online.
- [3] Sanchez L., Lesage G., Heran M. Favoriser la dégradation de la matière organique et la récupération d'énergie lors du traitement des eaux usées domestiques par Bioréacteur à Membranes Anaérobie à boues granulaires. 18^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2022), 2022, 7 – 10 novembre, Toulouse, France

[4] Sanchez L., Heran M., Lesage G. Comprendre et caractériser le rôle de la matière organique pour maîtriser le colmatage au sein des Bioréacteurs à Membranes Anaérobies à Biomasse Granulaire. 18^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP 2022), 2022, 7 – 10 novembre, Toulouse, France

[5] Sanchez L., Lesage G., Heran M. Granular Anaerobic Submerged Membrane Bioreactor for energy recovery and domestic wastewater treatment. Euromembrane 2022 - The Special Edition to Celebrate the 40th EMS Anniversary, 2022, 20 – 24 November, Naples, Italy.

[6] Sanchez, L., Lesage, G., Rodriguez-Roda, I., Heran, M., & Blandin, G. Understand and characterize the role of organic matter to mitigate fouling in Granular Anaerobic Membrane Bioreactors. Euromembrane 2022 - The Special Edition to Celebrate the 40th EMS Anniversary, 2022, 20 – 24 November, Naples, Italy.

Communications par affiche

[1] Sanchez L., Sohaib Q., Lesage G., Heran M. Granular anaerobic membrane bioreactor for sustainable domestic wastewater treatment. Euromembrane 2021, 28 November – 02 December, Copenhagen, Danemark.

[2] Sanchez L., Lesage G., Heran M. Traitement des eaux usées domestiques à énergie positive par Bioréacteur à Membrane Anaérobie Granulaire. MemPro7, 2022, 15 – 17 juin, Montpellier, France.

Distinctions

[1] 2022 : **Prix de la meilleure présentation orale étudiante** – Lucie Sanchez. Traitement des eaux usées domestiques à faible consommation énergétique par Bioréacteur à Membrane Anaérobie à boues granulaires (G-AnMBR), GRUTTEE 2022 : 14^{ème} congrès international du GRUTTEE, 2022, 2 - 4 mars, Toulouse, France.

[2] 2022 : **Prix de la meilleure présentation de 3^{ème} année de thèse** à la 6^{ème} Journée des Doctorants de l'IEM. Lucie Sanchez. 17 mai 2022.

[3] 2022 : **Prix du meilleur poster étudiant** – Lucie Sanchez. MEMPRO7. Traitement des eaux usées domestiques à énergie positive par Bioréacteur à Membrane Anaérobie Granulaire. Mempro7, Montpellier, 15 - 17 juin 2022.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier tous les membres du jury, Mme Christelle Guigui, M. Pierre Buffière, M. Xavier Litrico, M. Jean-Philippe Steyer et M. Gaétan Blandin pour l'attention portée à mes travaux de recherche.

Un très grand merci à Marc Heran et à Geoffroy Lesage pour ces trois années riches en rebondissements. Merci de m'avoir fait confiance, et ce, avant même le début de cette aventure. Merci de m'avoir laissée autonome tout en m'accompagnant et en conservant un regard bienveillant dans les moments de grands questionnements (et il y en a eu !). C'est une expérience dans laquelle je ne me serais pas engagée si ce n'était pas à vos côtés et je suis heureuse de l'avoir vécue. Geoffroy, j'aimerais tout particulièrement te remercier et pourtant il m'est difficile de trouver une phrase capable d'exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance. Je ne serai pas là où j'en suis si tu ne m'avais pas fait confiance 7 ans auparavant, si tu ne m'avais pas sagement conseillé dans mon cursus et offert des opportunités à multiples reprises, si tu n'avais pas su comprendre et accepter cette mise en parenthèse imprévue de ma thèse bref, si tu ne m'avais pas encouragée et soutenue toutes ces années. J'ai beaucoup appris à tes côtés durant ces trois années, tant scientifiquement que personnellement. Merci également de faire du bâtiment 15 un endroit convivial et agréable avec la gentillesse et la bonne humeur dont tu ne t'es jamais départi !

« La clé du succès est de commencer avant d'être prêt. »

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de l'Institut Européen des Membranes, Flo, Cathy, Valérie, Henri et tous les autres, pour leur aide et leurs réponses favorables à mes sollicitations, toujours avec le sourire. Un merci tout particulier à Christelle de faire de l'accueil un endroit solaire grâce auquel mes pauses ont été riches en partage et en rires ! Un grand merci à l'atelier, pour avoir conçu, modifié, remodifié et re-modifié mon pilote, merci Patrice pour l'efficacité et la disponibilité. Mes sincères remerciements à Jim et Christophe pour leur accompagnement clé tout au long du projet, pour le Snoop[®] versé et les boulons resserrés et ce, toujours agrémenté d'une fine pointe d'humour. Merci à François et Jean-Pierre pour leurs aides et réponses à mes questions lors de mes passages en coup de vent à l'IEM. Merci à tous les doctorants de l'IEM (Syreina, Vincent, Fida, etc.) avec qui il est toujours agréable de discuter. Merci à tous les stagiaires impliqués dans ce projet et ayant permis l'aboutissement de cette thèse. Merci particulièrement à Morgane (la Momo), Nico et Jules à qui j'ai pu confier mes petites bêtes les yeux fermés et avec qui j'ai pris un réel plaisir

à travailler, et chanter ! Un merci spécial à Gaétan Blandin, o debería decir ¡muchas gracias por los meses en la hermosa Girona! Merci de m’avoir offert cette opportunité et d’avoir participé largement à ce que ce soit une belle expérience. Merci au personnel, aux chercheurs, aux doctorants et aux stagiaires de Lequia pour leur accueil, leur aide, leur sympathie et, pour certains, les agréables moments hors du labo. Un agraïment especial a l'Emma per la seva amabilitat i els bons moments passats junts.

Un grand merci à mes supers copines du labo qui ont agrémenté mes journées de bons moments et de rires, même à distance. A Alice, parfois ma stagiaire, parfois ma mère...merci pour les conseils, les mots justes et tous les supers moments passés en dehors. On va enfin pouvoir aller faire une escapade à Jardiland ! A Carole, pour les moments d’ambiance, de danses, de rires et de chants. A toutes les deux, merci d’être venues manger des tapas à Gérone, une très belle surprise qui aura laissé plein de très bons souvenirs ! A Zineb, حبييتي, الشمس المشرقة, merci d’avoir illuminé mes journées, à coups de fous rires, de bons petits plats, de cours d’arabe, de sorties endiablées et de beaucoup de bêtises.

« Aucune vie n’est complète sans une touche de folie. »

Aleph, Paulo Coelho

Petite dédicace à mes copines d’école, Marion, Marjo et Anaïs, qui ont fait de mes trois dernières années étudiantes les plus belles de mes études. Les nanas, merci pour toutes ces soirées et weekends de folies, qui se poursuivent encore aujourd’hui. Mention spéciale à Marjo, pour les nombreux souvenirs Marseillais et Montpelliérains de ces trois dernières années et pour son implication dans ma thèse. Merci à Cécile pour son soutien et ses conseils avisés, toujours là pour me reconforter. J’ai également à cœur de remercier mes amis, ceux qui s’apparentent parfois plus à la famille, qui m’ont vu évoluer et m’ont accompagnée tout du long. Mon Jerem, merci de partager cette joie de vivre et d’avoir été présent dans toutes les étapes de ces dernières années. N’oublions pas les promenades quasi quotidiennes, les sorties pour décompresser et nos aventures futures ! Clémence, beaucoup de beaux souvenirs à tes côtés, peu importe l’endroit, merci de conserver cette relation simple, d’avoir été et d’être un repère pour moi.

Merci à tous les membres de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. Merci à ma tante de s’être équipée de son Bescherelle pour une relecture des plus attentives. Une pensée spéciale à Mélyne qui a même tenu à déchiffrer mes articles en anglais. Merci à ma sœur, Lisa, pour sa présence indéfectible et pour avoir joué son rôle de grande sœur quand c’était nécessaire. Merci pour le soutien et les conseils avisés de thésarde à thésarde ! Un grand bravo

pour tout ce que tu as réussi à faire en étant sur deux fronts à la fois. Je suis fière de tout ce que tu as accompli. Pour terminer, Papa, Maman, le plus grand des mercis ne saurait être à la hauteur de tout ce que vous avez fait pour moi – et je ne parle pas que des repas de ces derniers mois ! Merci infiniment de m’ avoir accompagnée dans cette grande aventure personnelle qu’ ont été ces trois années. Maman, à ta tendresse et tes bras réconfortants. Papa, à nos balades à vélo qui me sont chères, à tes mots sages et raisonnés.

**« Il arrivera un moment dans votre vie où vous croirez que tout est fini.
Ce ne sera alors que le début de quelque chose de nouveau. »**

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES.....	1
LISTE DES ILLUSTRATIONS	7
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
CHAPITRE I	27
A. TRAITEMENT DES EAUX USÉES DOMESTIQUES	29
1. CONTEXTE.....	29
2. GESTION DES EAUX USÉES : CHANGEMENT DE PARADIGME	30
B. BIOTECHNOLOGIES ANAÉROBIES	32
1. DIGESTION ANAÉROBIE	32
1.1 GÉNÉRALITÉS.....	32
1.2 BILAN DE MATIÈRE ET D'ÉNERGIE	35
1.3 COMPOSANTES DE MISE EN ŒUVRE.....	35
1.3.1 <i>Caractéristiques de l'effluent à traiter.....</i>	<i>35</i>
1.3.2 <i>Conditions environnementales physico-chimiques.....</i>	<i>38</i>
1.3.3 <i>Paramètres de dimensionnement.....</i>	<i>41</i>
1.3.4 <i>Grandes catégories de bioprocédés anaérobies.....</i>	<i>42</i>
1.4 DOMAINES D'APPLICATION, INTÉRÊTS ET LIMITES	46
2. INTENSIFICATION DE LA DIGESTION ANAÉROBIE	47
2.1 DIGESTEUR ANAÉROBIE COMBINÉ À LA BIOMASSE GRANULAIRE	47
2.1.1 <i>Genèse de la biomasse granulaire.....</i>	<i>47</i>
2.1.2 <i>Désignation et caractéristiques de la biomasse granulaire.....</i>	<i>47</i>
2.1.3 <i>Intérêts de la biomasse granulaire</i>	<i>51</i>
2.1.4 <i>Applications et limites des réacteurs anaérobies granulaires</i>	<i>52</i>
2.2 DIGESTEUR ANAÉROBIE COMBINÉ À LA FILTRATION MEMBRANAIRE	53
2.2.1 <i>Principe du bioréacteur à membrane anaérobie</i>	<i>53</i>
2.2.2 <i>Configurations</i>	<i>54</i>
2.2.3 <i>Mise en application existante.....</i>	<i>56</i>

2.2.4	<i>Performances des AnMBR pour le traitement des effluents domestiques</i>	57
2.2.5	<i>Nouveaux procédés intégrant un bioréacteur à membrane anaérobie</i>	60
3.	BIORÉACTEUR À MEMBRANE ANAÉROBIE À BIOMASSE GRANULAIRE	64
3.1	GÉNÉRALITÉS	64
3.2	PERFORMANCES ET LIMITES DU G-ANMBR	66
3.2.1	<i>Capacité d'élimination et de conversion de la matière organique</i>	66
3.2.2	<i>Performances de filtration</i>	67
C.	LE COLMATAGE MEMBRANAIRE	73
1.	GÉNÉRALITÉS SUR LE COLMATAGE MEMBRANAIRE	73
1.1	IMPACT SUR LA FILTRATION MEMBRANAIRE ET QUANTIFICATION MACROSCOPIQUE	74
1.1.1	<i>Réversibilité du colmatage</i>	76
1.1.2	<i>Mécanismes de colmatage</i>	77
1.1.3	<i>Nature des composés colmatants</i>	79
2.	IDENTIFICATION DES COMPOSÉS COLMATANTS DANS LES ANMBR	81
2.1	FRACTIONNEMENT DE LA LIQUEUR MIXTE PAR TAILLE	82
2.2	SUBSTANCES POLYMÉRIQUES EXTRACELLULAIRES (EPS/SMP)	82
2.2.1	<i>Définition et caractéristiques</i>	82
2.2.2	<i>Implication des produits microbiens dans le colmatage membranaire</i>	85
2.3	PARTICULES SUB-VISIBLES	89
2.3.1	<i>Définition</i>	89
2.3.2	<i>Composition de la fraction sub-visible et mécanismes de colmatage</i>	89
2.3.3	<i>Effet de la taille des granules sur le colmatage membranaire</i>	91
3.	FACTEURS IMPACTANT LE COLMATAGE DANS LES ANMBR	93
3.1	CARACTÉRISTIQUES DES MEMBRANES UTILISÉES DANS LES ANMBR	93
3.2	CONDITIONS OPÉRATOIRES APPLIQUÉES AUX ANMBR	94
3.2.1	<i>Flux de filtration et force de cisaillement</i>	94
3.2.2	<i>OLR</i>	94
3.2.3	<i>HRT</i>	94
3.2.4	<i>Température</i>	95
3.2.5	<i>SRT et matières en suspension</i>	95
3.3	MÉTHODES DE GESTION DU COLMATAGE DES ANMBR	96
3.3.1	<i>Stratégies d'atténuation du colmatage par voie physique</i>	96
3.3.2	<i>Stratégies d'élimination du colmatage par voie chimique</i>	97
3.3.3	<i>Stratégies innovantes de gestion du colmatage</i>	97
	CONCLUSION DE L'ÉTAT DE L'ART	99

CHAPITRE II	105
1. G-ANMBR ET UASB : PILOTES DE LABORATOIRE	107
1.1 BIORÉACTEURS À ÉCHELLE LABORATOIRE	107
1.2 EAU USÉE SYNTHÉTIQUE COMPLEXE.....	110
1.3 BOUES GRANULAIRES	111
1.3.1 <i>Origine et conditions opératoires</i>	111
1.3.2 <i>Acclimatation de la biomasse</i>	113
2. CARACTÉRISATION DES BOUES GRANULAIRES.....	115
2.1 DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES	115
2.2 POTENTIEL ZÉTA.....	116
3. CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	117
3.1 SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE 3D (3DEEM)	117
3.1.1 <i>Présentation de la spectrofluorimétrie 3D</i>	117
3.1.2 <i>Mode opératoire</i>	118
3.1.3 <i>Exploitation des données</i>	119
3.2 MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES	122
3.2.1 <i>Quantification des protéines par la méthode de Lowry</i>	122
3.2.2 <i>Quantification des polysaccharides par la méthode de Dubois</i>	123
3.3 EXTRACTION DES EPS ET SMP	124
4. QUANTIFICATION ET CARACTÉRISATION DU BIOGAZ.....	124
4.1 MÉTHANE EN PHASE GAZEUSE.....	124
4.2 MÉTHANE EN PHASE DISSOUE.....	127
4.3 RENDEMENT DE PRODUCTION DE MÉTHANE.....	129
4.4 DEGRÉ DE SATURATION	130
5. BILAN DE MATIÈRE	130
6. MESURE DES RÉSTANCES EN SÉRIE	132
7. DÉTERMINATION DU FLUX CRITIQUE	133
CHAPITRE III	137
OBJECTIFS ET APPROCHE DU CHAPITRE III	139
ABSTRACT	142
GRAPHICAL ABSTRACT	143

1. INTRODUCTION	144
2. MATERIALS AND METHODS	146
2.1 INOCULUM AND WASTEWATER COMPOSITION	146
2.2 EXPERIMENTAL SET-UP AND OPERATING CONDITIONS	146
2.3 ANALYTICAL METHODS	148
2.4 THREE-DIMENSIONAL FLUORESCENCE EXCITATION-EMISSION MATRIX (3DEEM)	148
2.5 GRANULAR SLUDGE CHARACTERISTICS	148
2.6 METHANE PRODUCTION	149
2.7 COD MASS BALANCE	150
3. RESULTS AND DISCUSSION	151
3.1 ANMBR AND UASB ORGANIC CONVERSION AND EFFLUENT QUALITY	151
3.1.1 <i>Organic matter removal</i>	151
3.1.2 <i>Suspended solids removal</i>	154
3.2 BIOGAS PRODUCTION	154
3.3 COD MASS BALANCE	156
3.4 GRANULAR SLUDGE PROPERTIES	158
3.5 G-ANMBR ENERGY RECOVERY EVALUATION AND COMPETITIVENESS	160
4. ADDITIONAL INFORMATION ON CHAPTER III (NOT PUBLISHED)	162
4.1 NUTRIENTS REMOVAL.....	162
4.2 VOLATILE FATTY ACIDS.....	163
5. CONCLUSION	164
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE III	165
CHAPITRE IV	171
OBJECTIFS ET APPROCHE DU CHAPITRE IV	173
ABSTRACT	176
GRAPHICAL ABSTRACT	177
1. INTRODUCTION	178
2. MATERIALS AND METHODS	180
2.1 INOCULUM AND WASTEWATER COMPOSITION	180
2.2 EXPERIMENTAL SET-UP	181
2.3 FILTRATION TESTS.....	182
2.4 CRITICAL FLUX.....	183

2.5	FOULING PROPENSITY AND FOULING REVERSIBILITY	183
2.6	ANALYTICAL METHODS	184
2.6.1	<i>Particle size distribution</i>	184
2.6.2	<i>Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence</i>	185
2.6.3	<i>Proteins and polysaccharides</i>	185
3.	RESULTS AND DISCUSSION	185
3.1	GRANULAR SLUDGE CHARACTERISTICS' BEHAVIOUR DURING THE FILTRATION TEST	185
3.2	EFFECT OF SLUDGE FRACTION AND OPERATING CONDITIONS ON CRITICAL FLUX.....	187
3.3	FILTRATION RESISTANCE.....	194
3.4	MEMBRANE FOULING CHARACTERISTICS	198
4.	CONCLUSION.....	199
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE IV.....	201
	CHAPITRE V	207
	OBJECTIFS ET APPROCHE DU CHAPITRE V	209
	ABSTRACT	211
	GRAPHICAL ABSTRACT	212
1.	INTRODUCTION.....	213
2.	MATERIALS AND METHODS	217
2.1	G-ANMBR SETUP	217
2.2	EXPERIMENTAL DESIGN AND OPERATING CONDITIONS.....	218
2.3	MEMBRANE FOULING INDICATORS.....	219
2.4	ANALYTICAL PROCEDURES	219
2.5	COD MASS BALANCE	220
2.6	ECONOMIC EVALUATION	221
3.	RESULTS AND DISCUSSION	222
3.1	OVERALL TREATMENT PERFORMANCE	222
3.2	COD MASS BALANCE	225
3.3	MEMBRANE FOULING BEHAVIOR	226
3.3.1	<i>Membrane filtration performance</i>	226
3.3.2	<i>Membrane fouling resistances</i>	227
3.3.3	<i>Membrane fouling characteristics</i>	228
3.4	ECONOMIC ASSESSMENT.....	231

4. CONCLUSIONS.....	233
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE V.....	235
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	239
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	249
ANNEXES.....	271
ANNEXE A – MACRO- ET MICRONUTRIMENTS, IMPLICATIONS, INHIBITIONS ET CONCENTRATIONS DANS LA DIGESTION ANAÉROBIE.....	273
ANNEXE B – COMPLÉMENTS D’INFORMATION SUR L’INFLUENCE DE LA TAILLE DES GRANULES SUR LE COLMATAGE MEMBRANAIRE	277
ANNEXE C – DONNÉES COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE III	279
ANNEXE D – DONNÉES COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE IV.....	285
ANNEXE E – DONNÉES COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE V	289

Liste des illustrations

FIGURE 1 – POURCENTAGE MOYEN D’EAUX USÉES TRAITÉES À L’ÉCHELLE DU PAYS (ISSU DE JONES <i>ET AL.</i> [2]).....	30
FIGURE 2 – REPRÉSENTATION SIMPLIFIÉE DU PROCESSUS DE DIGESTION ANAÉROBIE.	33
FIGURE 3 – FLUX DE CARBONE ET D’ÉNERGIE DU PROCESSUS AÉROBIE (EN HAUT) ET ANAÉROBIE (EN BAS) LORS DU TRAITEMENT DES EAUX USÉES (BASÉ SUR [3,21,29,30]).	36
FIGURE 4 - SCHÉMA DES RÉACTEURS ANAÉROBIES À BIOMASSE LIBRE DE TYPE LAGUNE ANAÉROBIE, CSTR, CONTACT ANAÉROBIE ET LIT DE BOUES.....	44
FIGURE 5 - SCHÉMA DES RÉACTEURS ANAÉROBIES À BIOMASSE FIXÉE DE TYPE FILTRE ANAÉROBIE ET LIT FLUIDISÉ.	44
FIGURE 6 – SCHÉMA DES RÉACTEURS ANAÉROBIES À BIOMASSE GRANULAIRE DE TYPE UASB, EGSB ET IC.....	45
FIGURE 7 –IMAGES D’UN GRANULE RÉALISÉES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (SEM, <i>SCANNING ELECTRON MICROSCOPY</i>) (OBJECTIF E100 ×200 (GAUCHE) ET ×400 (DROITE)).....	48
FIGURE 8 – SCHÉMATISATION D’UN GRANULE ANAÉROBIE AVEC UNE STRUCTURE INTERNE (A) EN MULTICOUCHE, (B) HOMOGENÈME ET (C) EN CLUSTER (ADAPTÉ DE FANG <i>ET AL.</i> ET GONZALEZ-GIL <i>ET AL.</i> [67,68]).....	49
FIGURE 9 – IMAGES DE DEUX GRANULES ANAÉROBIES AVEC LE CŒUR MINÉRAL VISIBLE RÉALISÉES AU SEM (OBJECTIFS E20 ×80 (GAUCHE) ET E100 ×200 (DROITE)).	50
FIGURE 10 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D’UN ANMBR (I) À BOUCLE EXTERNE, (II) À MEMBRANE IMMERGÉE DANS LE RÉACTEUR BIOLOGIQUE ET (III) À MEMBRANE IMMERGÉE DANS UN COMPARTIMENT EXTERNE AU BIORÉACTEUR.	55
FIGURE 11 – NOMBRE DE PUBLICATIONS SE RÉFÉRANT AUX ANMBR ET AUX ANMBR SPÉCIFIQUEMENT POUR LE TRAITEMENT DES ERU.	57
FIGURE 12 - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE (A) D’UN ANOMBR ET (B) D’UN ANOMBR COUPLÉ MF (ADAPTÉ DE CHEN <i>ET AL.</i> [107] WANG <i>ET AL.</i> [111]).	61
FIGURE 13 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE DEUX TYPES DE RÉACTEUR ANMBR À MEMBRANE ROTATIVE (ADAPTÉ DE RUIGÓMEZ <i>ET AL.</i> [112,113]).	61
FIGURE 14 - REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D’UN RÉACTEUR ANFMBR (ADAPTÉ DE ASLAM <i>ET AL.</i> [116]).....	63
FIGURE 15 – DYNAMIQUE DE RECHERCHE (A) CONCERNANT LES G-ANMBR PAR RAPPORT AUX AUTRES VARIANTES DE ANMBR POUR LE TRAITEMENT DES ERU ET (B) DE 2000 À 2022, CONCERNANT LES G-ANMBR PAR RAPPORT AUX G-AEMBR ET LES G-ANMBR SPÉCIFIQUEMENT POUR LE TRAITEMENT DES ERU.....	65
FIGURE 16 – (A) NOMBRE DE PUBLICATIONS SUR LES AEMBR, ANMBR ET G-ANMBR ENTRE 2010 ET 2022 ET PROPORTION FAISANT RÉFÉRENCE AU COLMATAGE MEMBRANAIRE. (B) DYNAMIQUE DE RECHERCHE SUR LE COLMATAGE MEMBRANAIRE DANS LES ANMBR ET G-ANMBR.	75
FIGURE 17 - CLASSIFICATION DU COLMATAGE MEMBRANAIRE.....	76
FIGURE 18 – REPRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS MÉCANISMES DE COLMATAGE INTERNE ET EXTERNE. (1) POLARISATION DE CONCENTRATION, (2) BLOCAGE DES PORES COMPLET, (3A) BLOCAGE DES PORES INTERMÉDIAIRE, (3B) BLOCAGE DES PORES STANDARD, (4A) FORMATION D’UN (BIO-)GÂTEAU DE FILTRATION, (4B) FORMATION D’UN (BIO-)GEL DE FILTRATION.	78
FIGURE 19 – SCHÉMA DU PROCESSUS DE COLMATAGE EN CINQ ÉTAPES SUGGÉRÉ POUR LES ANMBR (ADAPTÉ DE ASLAM <i>ET AL.</i> ET WANG <i>ET AL.</i> [169,174]).	81

FIGURE 20 – CLASSIFICATION PAR TAILLE DES COMPOSÉS PRÉSENTS DANS LA LIQUEUR MIXTE DES (A) AEMBR [164] ET (B) ANMBR [164,168,170].	83
FIGURE 21 - STRUCTURATION DES EPS SOUS FORMES LIÉES ET DISSOUTES [178]).	84
FIGURE 22 – REPRÉSENTATION SIMPLIFIÉE DE L'IMPLICATION DES EPS DANS LE PHÉNOMÈNE DE GRANULATION (ADAPTÉ DE LIU <i>ET AL.</i> [177]).	85
FIGURE 23 - MÉCANISMES DE COLMATAGE EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRANULES (BASÉ SUR LES ÉTUDES DE ZHANG <i>ET AL.</i> ET ZHANG ET JIANG [64,194]).	92
FIGURE 24 – SCHÉMA 3D DES RÉACTEURS G-ANMBR ET UASB.	108
FIGURE 25 – DIAGRAMME DE FLUX DU PROCÉDÉ DU PILOTE INTÉGRANT LE G-ANMBR ET L'UASB AVEC LES DIFFÉRENTES COMPOSANTES ET LES POINTS DE PRÉLÈVEMENT POUR LES CARACTÉRISATIONS.	110
FIGURE 26 – BOUES GRANULAIRES ANAÉROBIES ISSUES DE L'UASB DU SITE PAPETIER SAICA PAPER, PRISE DE VUE (A) À L'APPAREIL PHOTO ET (B) AU MICROSCOPE NUMÉRIQUE (OBJECTIF E20 ×80).	113
FIGURE 27 - RÉACTEUR CYLINDRIQUE UTILISÉ POUR L'ACCLIMATATION DE LA BIOMASSE.	114
FIGURE 28 - CONDITIONS OPÉRATOIRES ET RENDEMENT D'ÉLIMINATION SUR LA DCO PENDANT LES 500 JOURS D'ACCLIMATATION DE LA BIOMASSE.	114
FIGURE 29 – TAMISAGE HUMIDE POUR LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES DES BOUES GRANULAIRES.	115
FIGURE 30 - DÉLIMITATION DES RÉGIONS DES SPECTRES DE 3DEEM ET LEURS FLUOROPHORES ASSOCIÉS (ISSU DE CHEN <i>ET AL.</i> [220]).	117
FIGURE 31 - EXEMPLE DE SPECTRES 3D ET PROJECTION 2D DE 3DEEM.	119
FIGURE 32 – EXEMPLE DE SPECTRES DE 3DEEM OBTENUS (A) AVEC DE L'EAU MILLIQ, (B) AVEC L'ÉCHANTILLON SANS POST-TRAITEMENT ET, (C) APRÈS SOUSTRACTION DU BLANC À LA MATRICE DE L'ÉCHANTILLON.	120
FIGURE 33 - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA MÉTHODE DE LOWRY.	123
FIGURE 34 - SCHÉMA DU MILLIGAS COUNTER® (ISSU DU SITE INTERNET RITTER.DE).	124
FIGURE 35 – PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL D'EXTRACTION DES SMP, LB-EPS ET TB-EPS.	125
FIGURE 36 – RACCORDS/INSTRUMENTATIONS UTILISÉS POUR LE PRÉLÈVEMENT DU BIOGAZ (SWAGELOK, ÉTATS-UNIS).	126
FIGURE 37 – SCHÉMA DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL POUR LA MESURE DU MÉTHANE DISSOUS.	127
FIGURE 38 – PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DES RÉSISTANCES EN SÉRIES POUR LA QUANTIFICATION DE LA RÉVERSIBILITÉ DU COLMATAGE.	132
FIGURE 39 – DÉTERMINATION DES TROIS INDICATEURS POUR LA DETERMINATION DU FLIX CRITIQUE TEL QUE SUGGÉRÉ PAR LE CLECH ET AL. [199].	134
FIGURE 40 - TOTAL AND SOLUBLE COD REMOVAL EFFICIENCIES IN THE UASB EFFLUENT AND ANMBR PERMEATE DURING THE 120 DAYS OF OPERATION.	152
FIGURE 41 - 3DEEM FLUORESCENCE SPECTRA OF G-ANMBR SUPERNATANT AND PERMEATE AND UASB EFFLUENT ON DAY 94...	154
FIGURE 42 - AVERAGE COD MASS BALANCE IN THE G-ANMBR AND UASB REACTORS DURING THE STEADY-STATE PERIOD (FROM DAY 30 TO 120).....	157
FIGURE 43 - PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF THE UASB AND G-ANMBR GRANULAR SLUDGE AT THE BEGINNING (T ₀ = DAY 1) AND AT THE END (T _F = DAY 115) OF THE EXPERIMENT.....	159
FIGURE 44 - AMMONIUM, PHOSPHATES AND SULFATES CONCENTRATIONS (MEAN VALUES ± SD ; N = 9).....	162

FIGURE 45 - VFA CONCENTRATIONS OF G-ANMBR AND UASB INFLUENT AND EFFLUENT AND G-ANMBR SUPERNATANT AT SEVERAL DAYS OF OPERATION ERRORS BARS REPRESENT STANDARD DEVIATION (N=2).....	164
FIGURE 46 – SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE EXPERIMENTAL SET-UP	182
FIGURE 47 - EVOLUTION OF (A) PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (PSD), (B) RELATIVE PERCENTAGE VOLUME OF FLUORESCENCE FROM 3DEEM AND (C) CONCENTRATION OF PN AND PS OF THE RAW MIXED LIQUOR BEFORE THE EXPERIMENT (INITIAL) AND AFTER EACH HYDRODYNAMIC OPERATING CONDITION APPLIED (A25, A100, RE).....	186
FIGURE 48 – EVOLUTION OF TMP AND FLUX FOR THE RAW MIXED LIQUOR AND THE TWO FRACTIONS AT THE DIFFERENT OPERATING CONDITIONS (A) A25, (B) A100, (C) RE AND THE (D) CRITICAL FLUX OBTAINED THROUGH THE TMP-BASED INDICATORS. ..	189
FIGURE 49 – EVOLUTION OF THE TMP OVER TIME DURING THE FIVE CYCLES OF FILTRATION WITH AERATION AT 25 L.H ⁻¹ FOR (A) THE RAW MIXED LIQUOR, (B) GRANULES,(C) SUPERNATANT AND (D) THE CORRESPONDING AVERAGE REVERSIBLE FOULING RATE FOR EACH FILTRATION CONDITION (A25, A100, RE) AND FOR RAW MIXED LIQUOR AND THE TWO FRACTIONS.	192
FIGURE 50 – EVOLUTION OF THE FILTRATION RESISTANCE AT DIFFERENT OPERATING STAGES: (I) THE INITIAL STAGE (I.E. R _f = R _m), (II) THE END OF THE FIFTH CYCLE OF FILTRATION, (III) THE FOULED MEMBRANE, (IV) AFTER THE SUPERFICIAL CLEANING, AND (V) AFTER THE CHEMICAL CLEANING FOR (A) THE 25 L.H ⁻¹ AERATION RATE, (B) THE 100 L/MIN AERATION RATE, (C) THE RECIRCULATION, AND (D) REPARTITION OF THE DIFFERENT TYPE OF FOULING RESISTANCE FOR RAW MIXED LIQUOR AND THE TWO FRACTIONS AT DIFFERENT OPERATING CONDITIONS.	196
FIGURE 51 - MÉCANISMES DE COLMATAGE DU SURNAGEANT ET DE LA LIQUEUR MIXTE DES BOUES GRANULAIRES ANAÉROBIES.....	204
FIGURE 52 – (A) DISTRIBUTION OF S _{COD} BIOLOGICAL REMOVAL, MEMBRANE REMOVAL AND EFFLUENT CONTENT; (B) VFA CONCENTRATION AND REMOVAL EFFICIENCY UNDER ALL OPERATING CONDITIONS (HRT 14, 10, 7, 5 H; OLR 0.5, 0.8, 1.0, 1.6 KG _{COD} .M ⁻³ .D ⁻¹ FOR PERIODS 1, 2, 3 AND 4, RESPECTIVELY).....	224
FIGURE 53 – TRANSMEMBRANE PRESSURE AND INSTANTANEOUS FILTRATION FLUX DURING THE OPERATIONAL PERIODS.....	227
FIGURE 54 – COMPOSITION OF MEMBRANE FOULING CHARACTERISTICS OBTAINED THROUGH (A) 3DEEM (I + II: PROTEIN-LIKE SUBSTANCES, III + V: HUMIC-LIKE SUBSTANCES, IV: SMP-LIKE MOLECULES); (B) PN AND PS CONCENTRATION; (C) EPS CONCENTRATION.	230
FIGURE 55 – (A) PRESENT VALUE (PV) OF THE NET COST, GROSS COST AND ELECTRICITY REVENUE; (B) GROSS COST DISTRIBUTION FOR THE FOUR SCENARIOS EVALUATED FOR A 30-YEAR PLANT LIFETIME.	232
FIGURE B1 - RÉSIDENCES OBTENUES EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRANULES PAR (A) [64] ET (B) [194].	277
FIGURE B2 - (A) FORCES CONVECTIVES ET RÉPULSIVES AGISSANT SUR LES PARTICULES AU COURS DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE. (B) LINÉARITÉ ENTRE LA TAILLE DES PARTICULES ET LE CISAILEMENT INDUIT PAR LA VITESSE TANGENTIELLE (ADAPTÉ DE [64,293].	278
FIGURE C1 - TEMPERATURE, OLR AND HRT STEPS APPLIED FOR THE ACCLIMATION OF THE GRANULAR BIOMASS AND THE CORRESPONDENT COD REMOVAL OVER TIME.....	279
FIGURE C2 - SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE EXPERIMENTAL SET-UP.....	280
FIGURE C3 – SEM-EDX IMAGES FOR GRANULES IN THE G-ANMBR AND UASB REACTORS AND THE AVERAGE MASS COMPOSITION OBTAINED FROM THOSE ANALYSES.	284
FIGURE D1– EVOLUTION OF THE TMP DEPENDING ON THE FILTRATION FLUX DURING THE INCREASING AND DECREASING PHASES OF THE CRITICAL FLUX DETERMINATION BY THE STEP-FLUX METHOD.....	286

FIGURE D2— EVOLUTION OF THE TMP OVER THE TIME DURING THE 5 CYCLES OF FILTRATION IN A100 AND RE CONDITIONS FOR THE RAW MIXED LIQUOR, GRANULES FRACTION AND SUPERNATANT FRACTION 287

FIGURE D3— EVOLUTION OF THE FLUX DURING THE LONG-TERM FILTRATION OF THE RAW MIXED LIQUOR AND THE TWO FRACTIONS IN RE CONDITIONS. 288

FIGURE E1 — REPRESENTATION OF THE G-ANMBR. 291

FIGURE E2 — (A) PRESENT VALUE (PV) OF THE NET COST, GROSS COST AND ELECTRICITY REVENUE, AND (B) DISTRIBUTION OF THE GROSS COST FOR THE FOUR SCENARIOS EVALUATED FOR A 20-YEARS PLANT LIFETIME. 292

FIGURE E3 — (A) PRESENT VALUE (PV) OF THE NET COST, GROSS COST AND ELECTRICITY REVENUE, AND (B) DISTRIBUTION OF THE GROSS COST FOR THE FOUR SCENARIOS EVALUATED FOR A 40-YEARS PLANT LIFETIME. 293

Liste des tables

TABLE 1. RÉCAPITULATIF SUCCINCT DES ÉTAPES RÉACTIONNELLES DE LA DIGESTION ANAÉROBIE [3,28]	34
TABLE 2 – GAMMES DE TEMPÉRATURE DE TRAVAIL POUR LES PROCÉDÉS DE MÉTHANISATION.	40
TABLE 3 – COMPARAISON DES PROCÉDÉS CONVENTIONNELS ANAÉROBES ET AÉROBES [24,28,46].....	46
TABLE 4 – RÉSUMÉ DES ÉTUDES RÉCENTES MENÉES SUR DES PILOTES ANMBR POUR LE TRAITEMENT D’EAUX USÉES RÉELLES À TEMPÉRATURE AMBIANTE.....	59
TABLE 5 – RÉSUMÉ DES ÉTUDES RÉCENTES MENÉES SUR DES G-ANMBR À ÉCHELLE LABORATOIRE ET PILOTE POUR LE TRAITEMENT D’EAUX USÉES RÉELLES À TEMPÉRATURE AMBIANTE.	68
TABLE 6 – MÉTHODES DE GESTION DU COLMATAGE ET COLMATAGE MEMBRANAIRE DES ÉTUDES RÉCENTES MENÉES SUR DES G- ANMBR POUR LE TRAITEMENT D’EAUX USÉES RÉELLES À TEMPÉRATURE AMBIANTE.	71
TABLE 7 – RATIOS PN/PS MESURÉS DANS QUELQUES ÉTUDES SUR LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE ANAÉROBES.	87
TABLE 8 – RÉCAPITULATIF DE LA COMPOSITION ET DU RÔLE DES PARTICULES SUB-VISIBLES DANS LES PHÉNOMÈNES DE COLMATAGE DES ANMBR [165,168,187].....	90
TABLE 9 – CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE ASSOCIÉE AUX DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS DE ANMBR.	98
TABLE 10 - COMPOSITION ET CONCENTRATION DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE COMPLEXE (BASÉE SUR LAYER <i>ET AL.</i> [219]).....	112
TABLE 11 - PRÉSENTATION DES RÉGIONS ET DES FLUOROPHORES ASSOCIÉS À LA CARTOGRAPHIE DE 3DEEM DE CHEN <i>ET AL.</i> [220].	118
TABLE 12 - CONDITIONS D’ANALYSE APPLIQUÉES POUR LA 3DEEM.	118
TABLE 13 – DÉLIMITATIONS DES RÉGIONS DES SPECTRES DE 3DEEM DANS CETTE ÉTUDE	121
TABLE 14 - RÉGIONS UTILISÉES POUR L’ANALYSE DE LA 3DEEM DANS CETTE ÉTUDE ET LEURS CARACTÉRISTIQUES [164].	121
TABLE 15 - G-ANMBR AND UASB OPERATING CONDITIONS (MEAN VALUES \pm SD).....	147
TABLE 16 - EFFLUENT COMPOSITION AND REMOVAL EFFICIENCIES OF THE G-ANMBR AND UASB (MEAN VALUES \pm SD ; $n \geq 20$). 152	
TABLE 17 - AVERAGE NORMALIZED VOLUME OF FLUORESCENCE FOR THE DIFFERENT REGIONS OF THE 3DEEM SPECTRA FOR G- ANMBR SUPERNATANT AND PERMEATE AND UASB EFFLUENT AND THE MEMBRANE REJECTION DURING THE STEADY-STATE PERIOD. ERRORS REPRESENT STANDARD DEVIATION (N=7).....	154
TABLE 18 - METHANE PRODUCTION IN THE GAS PHASE AND LIQUID PHASE (MEAN VALUES \pm SD ; $n \geq 15$).....	155
TABLE 19 - COMPARISON OF NET ENERGY BALANCE AND EFFLUENT QUALITY BETWEEN AEROBIC AND ANAEROBIC TECHNOLOGIES FOR LOW-STRENGTH DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT AT AMBIENT TEMPERATURE ($\leq 25^{\circ}\text{C}$).	161
TABLE 20 – RÉCAPITULATIF DES TESTS DE FILTRATION RÉALISÉS LORS DE L’ÉTUDE PRÉSENTÉE DANS LE CHAPITRE IV.	174
TABLE 21 – REPARTITION OF THE VOLUME OF FLUORESCENCE ($\times 10^9$ (A.U. $\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{L}^{-1}$)) WITHIN 3DEEM REGIONS OF THE SUPERFICIAL CLEANING FOR THE THREE FRACTIONS AND HYDRODYNAMICS CONDITIONS STUDIED.	199
TABLE 22 – REACTOR CONFIGURATIONS, OPERATIONAL PARAMETERS, TREATMENT PERFORMANCE AND MEMBRANE FOULING STRATEGIES PRESENTED IN RECENT ANMBR STUDIES FOR DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT AT AMBIENT TEMPERATURE.	215
TABLE 23 – G-ANMBR OPERATING CONDITIONS DURING THE DIFFERENT OPERATING PERIODS.	218
TABLE 24 – INFLUENT AND EFFLUENT COMPOSITIONS AND REMOVAL EFFICIENCIES (MEAN VALUES \pm SD; $n \geq 10$).....	222
TABLE 25 – COD MASS BALANCE DURING EACH EXPERIMENTAL PERIOD.....	225

TABLE 26 – FOULING RATES AT DIFFERENT FILTRATION CONDITIONS	227
TABLE 27 – FOULING RESISTANCE DISTRIBUTION FOR EXPERIMENTAL PERIODS 2, 3 AND 4.....	228
TABLE A1 - IMPLICATION ET INHIBITION DE CERTAINS ÉLÉMENTS TRACES DANS LA DIGESTION ANAÉROBIE	273
TABLE A2 - CONCENTRATIONS RECOMMANDÉES ET INHIBITRICES EN MÉTHANISATION POUR DIFFÉRENTS MICRONUTRIMENTS.....	275
TABLE C1 - OPERATIONAL PARAMETERS AND TREATMENT PERFORMANCE OBTAINED IN PUBLISHED ANMBR STUDIES FOR LOW- STRENGTH WASTEWATER TREATMENT AT AMBIENT TEMPERATURE.....	281
TABLE C2 - COMPARISON OF THE GRANULAR SLUDGE CHARACTERISTICS BETWEEN THE GRANULAR SLUDGE SEEDDED AND AFTER 118 DAYS OF OPERATION.....	284
TABLE D1– SOLUBLE COD REMOVAL RATE	285
TABLE E1 - DESCRIPTION OF THE DIFFERENT SCENARIOS EVALUATED IN THE ECONOMIC ANALYSIS.....	289
TABLE E2 - SUMMARY OF THE MAIN DESIGN AND ECONOMIC PARAMETERS USED FOR THE COST CALCULATION.	289
TABLE E3 - EQUATIONS USED FOR THE ECONOMIC EVALUATION [304].	290
TABLE E4 - RELATIVE GROSS COST DISTRIBUTION OF THE FOUR SCENARIOS UNDER STUDY FOR A 30-YEARS PLANT LIFETIME.....	290

Liste des abréviations et symboles

Lettres grecques

α	Résistance spécifique du gâteau de filtration	m.kg^{-1}
$\Delta\text{DCO}_{\text{biomasse}}$	DCO utilisée pour la croissance bactérienne	gDCO.j^{-1}
$\Delta\text{COD}_{\text{biomass}}$	<i>COD used for bacterial growth</i>	gCOD.d^{-1}
$\Delta\lambda_{\text{em}}$	Pas d'acquisition de la longueur d'onde d'émission	nm
$\Delta\lambda_{\text{ex}}$	Pas d'acquisition de la longueur d'onde d'excitation	nm
$\Delta_{\text{sol}}H$	Enthalpie de dissolution	J.mol^{-1}
λ	Longueur d'onde <i>Wavelength</i>	nm
λ_{em}	Longueur d'onde d'émission <i>Emission wavelength</i>	nm
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation <i>Excitation wavelength</i>	nm
μ	Viscosité dynamique de la suspension <i>Dynamic viscosity</i>	Pa.s
μ_{20}	Viscosité cinématique à 20°C <i>Viscosity at 20°C</i>	Pa.s
μ_{max}	Coefficient de croissance maximum <i>Maximum growth rate</i>	j^{-1} d^{-1}
μ_T	Viscosité de la suspension à la température T <i>Viscosity at temperature T</i>	Pa.s
$\Phi(i)$	Volume de fluorescence sous la courbe dans la région <i>i</i>	(A.U.nm ²)

Symboles

\emptyset	Diamètre	mm
-------------	----------	----

Lettres latines

3DEEM	Fluorescence d'excitation/émission tridimensionnelle <i>Three-dimensional excitation/emission fluorescence</i>	-
A	Facteur pré-exponentielle de la loi d'Arrhenius	j^{-1}
A.U	Unité arbitraire <i>Arbitrary Unit</i>	-
AD	<i>Anaerobic digestion</i>	-

AeMBR	Bioréacteur à membrane aérobie <i>Aerobic membrane bioreactor</i>	-
A_i	Aire de la région i	nm ²
AnDMBR	Bioréacteur anaérobie à membrane dynamique <i>Anaerobic dynamic membrane bioreactor</i>	-
AnFMBR	Bioréacteur à membrane anaérobie fluidisé <i>Anaerobic fluidized membrane bioreactor</i>	-
AnMBR	Bioréacteur à membrane anaérobie <i>Anaerobic membrane bioreactor</i>	-
AnOMBR	Bioréacteur à membrane anaérobie osmotique <i>Anaerobic osmotic membrane bioreactor</i>	-
APOH	Acétogènes productrices obligées d'hydrogène	-
A_{totale}	Aire totale du spectre de 3DEEM	nm ²
BAP	Produits associés à la biomasse <i>Biomass-associated products</i>	-
BSA	Albumine de sérum bovin <i>Bovine serum albumine</i>	-
BW	Rétrolavage <i>Backwash</i>	-
$C_{CH_4}^G$	Concentration en méthane dans le ciel gazeux du réacteur <i>Methane concentration in the gas phase</i>	mg.L ⁻¹
$C_{CH_4}^{L,t^*}$	Concentration massique en méthane théorique dans l'effluent <i>Theoretical value of the methane dissolved in the liquid phase</i>	mg.L ⁻¹
$C_{CH_4}^{L,t}$	Concentration massique en méthane mesurée dans l'effluent <i>Dissolved methane measured in the liquid phase</i>	mg.L ⁻¹
CAS	Boues activées conventionnelles <i>Conventional activated sludge</i>	-
CC	Lavage chimique <i>Chemical cleaning</i>	-
CER	Cation exchange resin	-
CFV	Vitesse du flux transversal <i>Cross-flow velocity</i>	m.s ⁻¹
COD	Chemical Oxygen Demand	mgCOD.L ⁻¹
COD _{in}	<i>COD in the influent</i>	gCOD.d ⁻¹
COD _{out}	<i>COD in the effluent</i>	gCOD.d ⁻¹
COD _{SO4}	COD used for sulfate reduction by SRB	gCOD.d ⁻¹
COD _{CH4} ^G	COD converted into gaseous methane	gCOD.d ⁻¹
COD _{CH4} ^L	COD converted into dissolved methane	gCOD.d ⁻¹
CSTR	Réacteur complètement mélangé <i>Continuously stirred tank reactor</i>	-
D	Phase dissoute	-
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène à 5 jours	mg.L ⁻¹
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mgDCO.L ⁻¹

$DCO_{CH_4}^G$	DCO transformée en méthane gazeux	$gDCO.j^{-1}$
$DCO_{CH_4}^L$	DCO transformée en méthane dissous	$gDCO.j^{-1}$
DCO_{SO_4}	DCO utilisée pour la réduction des SO_4^{-2} par les SRB	$gDCO.j^{-1}$
DCO_{in}	Flux journalier de DCO entrante	$gDCO.j^{-1}$
DCOM	Matière organique dissoute et colloïdale <i>Dissolved and colloidal organic matter</i>	-
DCO_{out}	DCO totale dans l'effluent de sortie	$gDCO.j^{-1}$
DIET	Transfert direct d'électrons interspèces Direct Interspecies Electron Transfer	-
DOM	Matière organique dissoute Dissolved organic matter	-
d_p	Diamètre des particules <i>Particle diameter</i>	mm
E	Energie d'activation de réaction	$J.mol^{-1}$
EGSB	Expanded granular sludge blanket	-
EPS	Substances extracellulaires polymériques <i>Extracellular polymeric substances</i>	$mgCOD.L^{-1}$
ERU	Eau résiduaire urbaine	-
FO	Osmose directe <i>Forward osmosis</i>	-
FRI	Fluorescence regional integration	-
G-AnMBR	Bioréacteur à membrane anaérobie (à biomasse) granulaire <i>Granular anaerobic membrane bioreactor</i>	-
G	Phase gazeuse	-
GC	Chromatographie en phase gazeuse Gas chromatography	-
GES	Gaz à effet de serre	-
GHG	<i>Greenhouse gases</i>	-
H^*	Constante de Henry	(-) ou $mol.L^{-1}.atm^{-1}$
HRT	Temps de rétention liquide <i>Hydraulic retention time</i>	h
H^θ	Constante de Henry de référence	$mol.L^{-1}.bar^{-1}$
$I(\lambda_{ex}\lambda_{em})$	Intensité de fluorescence du couple excitation/émission	A.U
IC	<i>Internal circulation</i>	-
J	Flux	$m^{-3}.m^{-2}.s^{-1}$ ou LMH
$Jp_{20,INST}$	Flux de perméat instantané, normalisé à 20°C	LMH
$Jp_{20,NET}$	Flux de perméat net, normalisé à 20°C	LMH
k	Vitesse de réaction	j^{-1}

(L)	Echelle laboratoire	-
LB-EPS	EPS faiblement liées <i>Loosely bound EPS</i>	-
LMH	Unité du flux	$L.m^{-2}.h^{-1}$
L_p	Perméabilité de la barrière filtrante <i>Permeability</i>	$m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$ ou $LMH.bar^{-1}$
m_0	Masse de la coupelle vierge	g
m_{105}	Masse de l'échantillon (+ coupelle) après séchage à l'étuve	g
m_{550}	Masse de l'échantillon (+ coupelle) après calcination au four	g
m_{TS}	Masse de matières sèches	g
$m_{TS,i}$	Masse de matières solides de la fraction i	g
m_{VS}	Masse de matières volatiles	g
MLSS	Matières en suspension <i>Mixed liquor suspended solids</i>	$mgMLSS.L^{-1}$
MLVSS	Matières volatiles en suspension <i>Mixed liquor volatile suspended solids</i>	$mgMLVSS.L^{-1}$
MF	Microfiltration	-
$MF(i)$	Facteur de normalisation des aires	-
MO	Matière organique	-
$n_{CH_4}^{G,eq}$	Moles de méthane dans l'espace de tête à l'équilibre	mol
$n_{CH_4}^G$	Moles de méthane gazeux	mol
$n_{CH_4}^{L,eq}$	Moles de méthane dans l'échantillon liquide à l'équilibre	mol
$n_{CH_4}^{L,t}$	Moles de méthane dissous dans l'effluent du réacteur	mol
NEB	<i>Net energy balance</i>	$kWh.m^{-3}$
NF	Nanofiltration	-
NOM	Matière organique naturelle <i>Natural organic matter</i>	-
ODD	Objectifs de Développement Durable	-
OI	Osmose inverse	-
OLR	Charge organique massique <i>Organic Loading Rate</i>	$kgDCO.m^{-3}.j^{-1}$ $kgCOD.m^{-3}.d^{-1}$
ONU	Organisation des Nations Unis	-
ORP	Potentiel d'oxydo-réduction <i>Oxidation-reduction potential</i>	mV
(P)	Echelle pilote	-

P_{amont}	Pression mesurée en amont de la membrane	mbar
$P_{perméat}$	Pression mesurée dans le perméat	mbar
P_T	Pression totale <i>Total pressure</i>	atm ou kPa ou Pa ou mbar
P_{CH4}	Pression partielle en CH ₄ dans l'espace de tête	atm ou mbar
pCOD	<i>Particular COD</i>	mg.L ⁻¹
PES	Polyethersulfone	-
PET	Polyéthylène téréphtalate	-
PN	Protéines	-
PS	Polysaccharides	-
PSD	Distribution de taille des particules <i>Particle size distribution</i>	-
P_T	Pression totale du ciel gazeux	atm ou mbar
P_T	Pression totale dans la l'espace de tête	Atm
P_T	Pression totale dans le ciel gazeux du réacteur	atm
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	-
Q_g	Débit de gaz	Nm ³ .h ⁻¹
QQ	Quorum quenching	-
Région I+II	Région des protéines- <i>like</i> en 3DEEM	-
Région III+V	Région des substances humiques- <i>like</i> en 3DEEM	-
Région IV	Région des produits microbiens solubles- <i>like</i> (SMP- <i>like</i>) en 3DEEM	-
R_f	Résistance due au colmatage membranaire <i>Fouling resistance</i>	m ⁻¹
$R_{irréversible}$; $R_{irreversible}$	Résistance du colmatage irréversible <i>Irreversible fouling resistance</i>	m ⁻¹
R_m	Résistance membranaire <i>Membrane resistance</i>	m ⁻¹
$R_{résiduelle}$; $R_{residual}$	Résistance due au colmatage résiduel <i>Reversible fouling resistance</i>	m ⁻¹
$R_{réversible}$; $R_{reversible}$	Résistance due au colmatage réversible hydrauliquement <i>Reversible fouling resistance</i>	m ⁻¹
R_t	Résistance totale de filtration <i>Total filtration resistance</i>	m ⁻¹
sCOD	Soluble COD concentration	mg.L ⁻¹
sCOD _{removal}	Soluble COD removal rate	%
SGD	Demande spécifique en gaz <i>Specific gas demand</i>	
SMP	Produits microbiens solubles <i>Soluble Microbial Product</i>	

SRT	Temps de rétention solide <i>Sludge retention time</i>	h
SVI ₃₀	Indice de Mohlman <i>Sludge Volume Index</i>	mL.g ⁻¹
T	Température	K ou °C
TB-EPS	EPS fortement liées <i>Tightly Bound EPS</i>	-
TCD	Détecteur à conductivité thermique <i>Thermal conductivity detector</i>	-
tCOD	<i>Total COD concentration</i>	mg.L ⁻¹
tCOD _{in}	<i>Total COD concentration in the influent</i>	mg.L ⁻¹
tCOD _{out}	<i>Total COD concentration in the effluent</i>	mg.L ⁻¹
tCOD _{removal}	<i>Total COD removal rate</i>	%
TMP	Pression transmembranaire <i>Transmembrane pressure</i>	mbar
TN	Azote total <i>Total nitrogen</i>	mg.L ⁻¹
TP	Phosphore total <i>Total phosphorus</i>	mg.L ⁻¹
TS	Matières sèches <i>Total solids</i>	mg.L ⁻¹
TSS	Matières sèches en suspension <i>Total suspended solids</i>	mg.L ⁻¹
T ^θ	Température de référence	(°C)
UAP	Produits associés à l'utilisation du substrat <i>Utilisation-associated product</i>	-
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i>	-
UE	Union européenne	-
UF	Ultrafiltration	-
U _g	Vitesse ascensionnelle gazeuse	
ULV	Vitesse ascensionnelle liquide <i>Upflow liquid velocity</i>	m.h ⁻¹
V _G	Volume de l'espace de tête <i>Volume of the headspace</i>	L
V _L	Volume de l'échantillon liquide <i>Volume of the liquid sample</i>	L
VFA	Acide gras volatil <i>Volatile fatty acid</i>	mg.L ⁻¹
VS	Matières volatiles <i>Volatile solids</i>	mg.L ⁻¹
VSS	Matières volatiles en suspension <i>Volatile suspended solids</i>	mg.L ⁻¹
x _{TS,i}	Fraction massique en TS	%

$x_{\phi(i)}$	Pourcentage de fluorescence de chaque fraction	%
y_{CH_4}	Fraction de méthane dans le ciel gazeux du réacteur <i>Methane molar fraction in the gaseous phase</i>	-
Y_H	Rendement de conversion de la DCO en biomasse	gVSS.gCOD ⁻¹
y_i	Fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse	-

Introduction générale

L'accroissement concomitant de la population mondiale et de l'urbanisation mène à une augmentation toujours plus importante de la pression sur les ressources en eaux douces et de la production d'eaux usées à traiter. La plupart des prospectives s'accordent à dire que l'utilisation mondiale de la ressource en eau devrait augmenter d'environ 1% par an, soit près de 30% d'augmentation d'ici 2050 [1]. La gestion des eaux usées et de production d'eau potable doit donc s'inscrire dans un modèle économique durable pour garantir l'accès à tous aux services d'eau potable et d'assainissement, tout en préservant l'environnement et la santé humaine.

Dans ce contexte, les stations de traitement des eaux usées sont désormais envisagées comme des « usines de récupération des ressources » s'intégrant dans une démarche d'économie circulaire dans laquelle toutes les ressources disponibles dans les eaux usées – à savoir l'eau, les nutriments et l'énergie – sont considérées comme des produits valorisables, recyclables ou réutilisables. Jones *et al.* [2] ont estimé que 359,4 Gm³ d'eaux usées sont produites dans le monde par an, soit autant d'eau qui pourrait être utilisée comme ressource alternative après avoir subi un traitement adéquat. Ainsi, ce changement de paradigme nécessite la mise en place de procédés assurant un traitement avancé, permettant la réutilisation des eaux usées traitées et de ses composés d'intérêt (REUT ou *reuse*), simples d'exécution et peu coûteux.

Actuellement, les procédés conventionnels mis en œuvre pour le traitement centralisé des eaux usées domestiques sont le procédé conventionnel à boues activées (CAS) et son alternative plus avancée le bioréacteur à membrane aérobie (*Aerobic Membrane Bioreactor*, AeMBR). Ces procédés, bien qu'efficaces, ne s'intègrent pas dans une approche durable du fait de (i) l'aération intensive des réacteurs pour satisfaire la demande biologique en oxygène et, le cas échéant, la gestion du colmatage membranaire, (ii) la dégradation de la matière organique (MO) en dioxyde de carbone libéré dans l'atmosphère, (iii) la dégradation ou transformation des nutriments – qui ne permet pas leur récupération.

Parmi les bioprocédés existants et à fort potentiel, la digestion anaérobie se démarque car le processus de biodégradation de la matière organique génère du méthane (avec un maximum théorique de 0,35 L-CH₄.gDCO⁻¹) [3], envisagé comme ressource alternative d'énergie ou de chaleur. Les procédés de digestion anaérobie sont également plébiscités en raison de leur faible consommation énergétique (~0,1 kWh.m⁻³) [4], par opposition aux technologies conventionnelles à boues activées qui sont bien plus énergivores (0,25-0,8 kWh.m⁻³) [5,6]. Par ailleurs, les rendements de croissance des microorganismes anaérobies sont beaucoup plus lents (0,03-0,18 gMLVSS.gDCO⁻¹) que ceux attribués à la biomasse aérobie (~0,4 gMLVSS.gDCO⁻¹), ce qui induit des temps de séjour bien plus importants pour atteindre le même niveau de

traitement. De plus, la plus faible production de boues réduit les coûts de traitement des déchets [3,7]. Cependant, l'application des procédés anaérobies pour le traitement des eaux usées domestiques présente certains inconvénients tels que des longs temps de démarrage, l'entraînement de la biomasse avec l'effluent de sortie et des taux d'élimination sur la DCO¹ insuffisants de l'ordre de 60-80% [3,8]. En outre, lors du traitement des eaux usées domestiques sous climat tempéré, la digestion anaérobie perd son intérêt énergétique à cause de la température ambiante ($\leq 25^{\circ}\text{C}$) et de la faible concentration en matière organique ($\text{DCO} < 1000 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces dernières entraînent la baisse du métabolisme bactérien, la réduction du méthane produit ainsi qu'une perte importante de méthane dissous dans l'eau traitée.

Les bioréacteurs à membrane anaérobies (AnMBR) sont des technologies hybrides, intégrant un digesteur anaérobie et une séparation membranaire, capables de pallier les problèmes liés à la perte de biomasse et au rendement épuratoire insuffisant. Ainsi, les AnMBR se présentent comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées domestiques et leur réutilisation car ils permettent de produire une eau usée traitée riche en nutriments (azote et phosphore), libre de bactéries et de matières en suspension (MLSS), et ce, sans demande énergétique conséquente. Cependant, le développement des AnMBR à grande échelle pour le traitement des eaux usées urbaines est freiné par la difficulté à atteindre la neutralité énergétique et des flux de filtration aussi hauts que le AeMBR. Cela est notamment dû à d'importants phénomènes de colmatage de la membrane et l'injection de gaz qui est généralement utilisée pour les limiter. Parmi les techniques d'atténuation du colmatage, la biomasse granulaire semble être une solution prometteuse et économique. Les granules anaérobies sont le résultat de l'agrégation des microorganismes en granules denses et compacts, avec une taille comprise entre 0,1 et 5 mm [3,9]. Ces caractéristiques permettent de limiter le colmatage membranaire en réduisant la quantité de particules fines et non liées à proximité de la surface membranaire et, lorsque les granules sont fluidisés, par effet abrasif des granules sur le dépôt [10].

Cette thèse se propose alors d'étudier la mise en œuvre d'un bioréacteur à membrane anaérobie à biomasse granulaire (G-AnMBR) innovant pour le traitement d'eaux usées domestiques à température ambiante. Ce G-AnMBR intègre un digesteur anaérobie granulaire de type UASB², une membrane d'ultrafiltration immergée directement dans le lit de granules et ne dispose pas d'injection de biogaz pour la gestion du colmatage. La configuration choisie du G-AnMBR vise à augmenter les capacités de production de biogaz et à limiter le colmatage

¹ Demande Chimique en Oxygène

² Upflow Anaerobic Sludge Blanket. Il est le digesteur anaérobie le plus répandue.

membranaire, tout en minimisant les consommations énergétiques, afin de démontrer à l'échelle laboratoire la faisabilité d'un procédé à énergie positive.

Ce manuscrit a donc pour objectif de répondre aux questions suivantes :

- la mise en œuvre d'un G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz pour le traitement d'eaux usées domestiques sous climat tempéré est-elle bénéfique d'un point de vue épuratoire et économique/énergétique ?
- comment la membrane d'ultrafiltration impacte-t-elle le digesteur anaérobie (UASB) au regard de la transformation de la matière organique en méthane et des caractéristiques de la biomasse ?
- quels sont les phénomènes de colmatage et les principaux composés colmatants présents dans les G-AnMBR ? Comment les granules influent-ils sur le colmatage membranaire ?
- comment la modification des paramètres de dimensionnement (flux, charge organique, temps de séjour) impacte-t-elle les performances biologiques du procédé (élimination de la DCO, production de biogaz) ?
- comment l'intensification du procédé impacte-t-elle le colmatage membranaire et quelles sont les retombées économiques ? Existe-t-il un équilibre entre productivité et coûts ?

Pour répondre à ces questions, ce manuscrit est construit autour de quatre chapitres. Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique basée sur les études préexistantes et axée sur : (i) le contexte ayant suscité le développement de nouvelles technologies efficaces et durables, (ii) l'intérêt de la digestion anaérobie et le développement des procédés hybrides, (iii) les problématiques associées aux AnMBR, (iv) les avancées récentes et les défis rencontrés par le G-AnMBR et (v) le colmatage membranaire dans les AnMBR et G-AnMBR. Le **second chapitre** décrit les matériels et méthodes utilisés dans cette étude. Le **troisième chapitre** présente la comparaison du G-AnMBR étudié avec un réacteur UASB classique lors du traitement d'eaux usées domestiques synthétiques à 25°C. Le **quatrième chapitre** est consacré à l'identification et la compréhension des mécanismes de colmatage en présence de biomasse granulaire. Le **cinquième et dernier chapitre** appréhende l'influence de l'intensification du procédé sur les performances épuratoires, énergétiques et économiques du G-AnMBR.

Chapitre I

Etat de l'art

A. Traitement des eaux usées domestiques

1. Contexte

L’utilisation de la ressource mondiale en eau se répartit généralement entre les usages agricoles, industriels et eau potable respectivement à hauteur de 69%, 19% et 12%, [1]. L’utilisation de l’eau potable génère une ressource en eau secondaire ou non conventionnelle, à savoir une eau résiduaire urbaine (ERU) dont la qualité a été altérée par l’activité anthropique.

Le 20^{ème} siècle a marqué une transition sans précédent pour le traitement des eaux usées, grâce aux avancées scientifiques, techniques et sociétales. Le procédé biologique aérobie par boues activées (CAS) a été introduit au début des années 1900 par Edward Arden et W.T Lockett et a permis de généraliser le traitement des eaux usées par boues activées dans de nombreux pays [11]. Par la suite, l’intensification du traitement, les nouvelles normes sur les nutriments (N, P) et la maîtrise du risque sanitaire ont donné naissance au bioréacteur à membrane dans les années 1960 (AeMBR) [12]. Ce procédé intègre un traitement biologique permettant le traitement de la pollution soluble et une barrière membranaire permettant d’intensifier le procédé et garantir l’innocuité sanitaire.

En dépit du développement de ces biotechnologies, des études ont estimé que seulement 8 à 38% des eaux usées sont traitées dans les pays à revenu intermédiaire et faible, tandis que plus de 70% des eaux usées sont traitées dans les pays à revenu élevé, faisant état de sérieuses inégalités (Figure 1). Au final, selon les études il est estimé que 50% à 80% des eaux usées mondiales sont déversées dans le milieu récepteur sans traitement adéquat [1,2].

La mise en œuvre des procédés de traitement est limitée, entre autres, par l’acceptation sociale et les engagements politiques, le manque de moyens humains et techniques, le transfert des connaissances, le manque de ressources, mais surtout, les coûts d’investissement, opérationnels et énergétiques [1,11]. L’insuffisance de traitement a une répercussion directe sur la santé humaine, l’environnement et l’économie. Ainsi, environ 245 000 km² d’océans et mers sont considérés comme des zones mortes, désoxygénées à cause du rejet des effluents non traités, affectant les écosystèmes marins et les activités économiques (e.g., pêche, tourisme, etc.) [13]. De plus, 829 000 personnes meurent chaque année des suites de maladies contractées à cause de l’insalubrité de l’eau potable et du manque d’assainissement [14]. Face à ces constats, l’Organisation des Nations Unis (ONU) a développé un calendrier à l’horizon 2030

avec des objectifs de développement durable (ODD) aspirant à réduire les inégalités et à mettre en place des solutions durables pour préserver l’environnement et la santé [15].

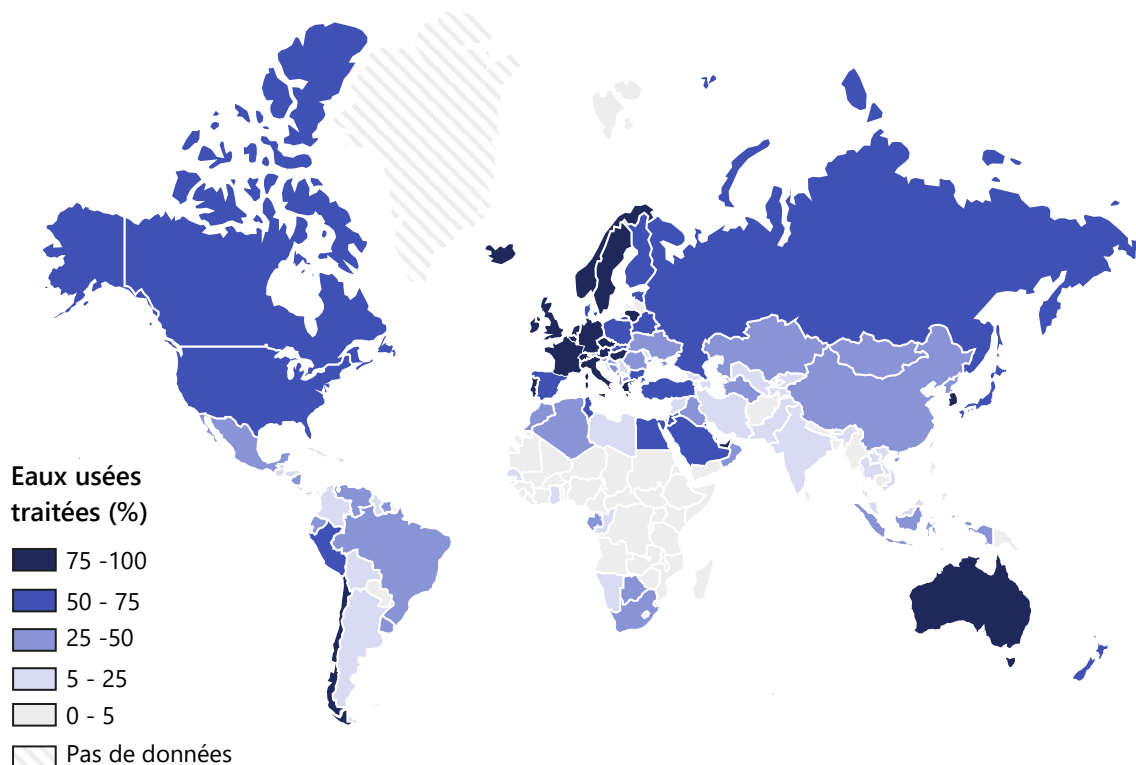


Figure 1 – Pourcentage moyen d’eaux usées traitées à l’échelle du pays (issu de Jones *et al.* [2]).

2. Gestion des eaux usées : changement de paradigme

Ces dernières années, l’intégration du développement durable a introduit de nouveaux enjeux comme la circularité et la sobriété. L’économie circulaire s’est emparée du traitement des eaux usées, modifiant la logique linéaire de la mobilisation et de l’utilisation de l’eau en une approche circulaire où les usages se complètent. Ainsi, l’interdépendance entre les secteurs de l’eau, de l’énergie et de l’alimentation a été mise en avant, ce qui a conduit au développement d’un nouveau concept scientifique : le nexus eau-énergie-alimentation. De ce concept émane la nécessité pour les chercheurs, les décideurs, les acteurs et les parties prenantes de ces trois secteurs de considérer le lien inextricable entre le maintien de la sécurité hydrique, énergétique et alimentaire [16]. Le recyclage et la réutilisation de toutes les ressources disponibles dans les eaux usées, à savoir l’eau, l’énergie et les nutriments, sont donc devenus des objectifs majeurs [13,17].

Or les procédés de traitement des eaux usées conventionnels (e.g. CAS, AeMBR) ne permettent pas de s’intégrer dans ce nexus eau-énergie-alimentation pour diverses raisons :

- i. les bioprocédés aérobies nécessitent une aération importante pour maintenir un apport en oxygène (accepteur d’électron) suffisant aux bactéries aérobies et, le cas échéant, pour maîtriser le colmatage membranaire. De ce fait, ces procédés requièrent une demande énergétique importante, de l’ordre de 0,2-0,8 kWh.m⁻³ pour les CAS et 0,6-2,0 kWh.m⁻³ pour les AeMBR [6,18,19]. Ainsi, ces procédés conventionnels sont énergivores et coûteux et ne sont pas adaptés aux régions dont les ressources énergétiques et moyens économiques sont limités.
- ii. le potentiel énergétique de la MO n’est pas exploité puisque la pollution est, d’une part, oxydée en dioxyde de carbone (CO₂) et, d’autre part, utilisée pour la croissance bactérienne (i.e. boues en excès = déchets). Et pourtant, en considérant une concentration moyenne de 500-600 mgDCO.L⁻¹, ce sont entre 1,9 et 2,3 kWh.m⁻³ qui pourraient être récupérés dans les eaux usées domestiques [20]. De plus, les émissions de CO₂ issues de la dégradation de la MO lors du traitement des eaux usées municipales sont estimées à 0,5-1,0 kgCO₂.m⁻³, libérant une grande quantité de gaz à effet de serre dans l’atmosphère, en opposition avec les préoccupations environnementales [21].
- iii. dans une démarche d’économie circulaire, les nutriments (N, P, K) pourraient être récupérés et recyclés sous forme d’engrais ou réutilisés directement via la réutilisation des eaux usées traitées [22]. La réutilisation directe des eaux usées après épuration pourrait intervenir dans de nombreux domaines (e.g. irrigation des terres agricoles et espaces verts, protection incendie, eaux de procédés industriels, etc.) et réduire le stress exercé sur les réserves naturelles en eau [23]. Or, la production de cellules bactériennes (C₅H₇O₂NP_{0,8}) requiert des nutriments, et c’est ainsi qu’environ 15-20% de l’azote et 20-25% du phosphore sont éliminés par assimilation et ne sont donc plus disponibles dans l’effluent liquide [24,25]. En France et dans l’Union Européenne (UE), le cadre législatif relatif aux exigences minimales de réutilisation des eaux usées traitées est en train d’évoluer afin de promouvoir les pratiques de réutilisation (arrêté du 25/06/2014, loi n° 2020-105 du 10/02/2020, règlement (UE) n° 2020/741).

Ainsi, l’accomplissement des objectifs de développement durable [15] implique un changement de paradigme concernant le traitement des eaux usées. **Les biotechnologies émergentes doivent produire un effluent d’excellente qualité apte à toutes potentielles**

récupérations des ressources, et ce, tout en se rapprochant de la neutralité énergétique afin d’être durables, robustes, autonomes, et donc, largement accessibles.

B. Biotechnologies anaérobies

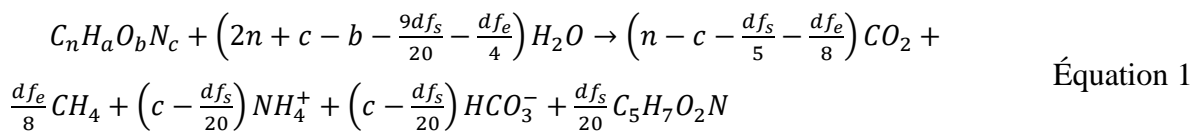
1. Digestion anaérobie

1.1 Généralités

La digestion anaérobie est un procédé biologique qui se base sur le processus naturel de dégradation de la matière organique dans des conditions anaérobies, c’est-à-dire sans oxygène et sans autres accepteurs d’électrons. Ce processus consiste en une succession de réactions biochimiques complexes, initiées par des communautés microbiennes diverses et étroitement liées qui produisent un mélange de méthane et de dioxyde de carbone : le biogaz.

Quatre grandes phases sont nécessaires à la dégradation des composés organiques en biogaz : (i) l’hydrolyse, (ii) l’acidogénèse, (iii) l’acétogénèse et (iv) la méthanogénèse. À chacune des étapes, des micro-organismes particuliers sont sollicités et les métabolites des uns constituent le substrat des autres. L’enchaînement successif entre les différentes réactions d’oxydo-réductions est garanti par un transfert élaboré d’électrons inter-espèces et repose sur le maintien de l’équilibre au sein de ce réseau trophique. Une brève description de chaque étape est proposée dans la Table 1 et la Figure 2.

En intégrant les fractions du métabolisme utilisé (i) pour la production d’énergie (f_e : catabolisme) et (ii) pour la conversion du substrat (f_s : anabolisme), une équation stœchiométrique de la transformation d’une molécule organique ($C_nH_aO_bN_c$) en biomasse (formule simplifiée $C_5H_7O_2N$) et en gaz peut être établie (Équation 1) [26].



avec $d = 4n + a - 2b - 3c$, où n , a , b et c sont les nombres d’atome de carbone, hydrogène, oxygène et azote respectivement, $C_5H_7O_2N$ la formule empirique de la biomasse, f_s et f_e sont les proportions de substrat organique engagées respectivement dans l’anabolisme et le catabolisme. En effet, les électrons libérés lors de l’oxydation du substrat donneur d’électrons (E_D) sont en partie utilisés pour la génération d’énergie (i.e. catabolisme) et d’autre part pour la croissance et le maintien des bactéries (anabolisme). Le maintien des bactéries se réfère à tous

les travaux cellulaires chimiques, de transport et mécaniques permettant d’assurer le bon fonctionnement de l’activité microbienne (i.e. régénération d’enzymes, intégrité membranaire, mobilité, transport des molécules, etc.) [27].

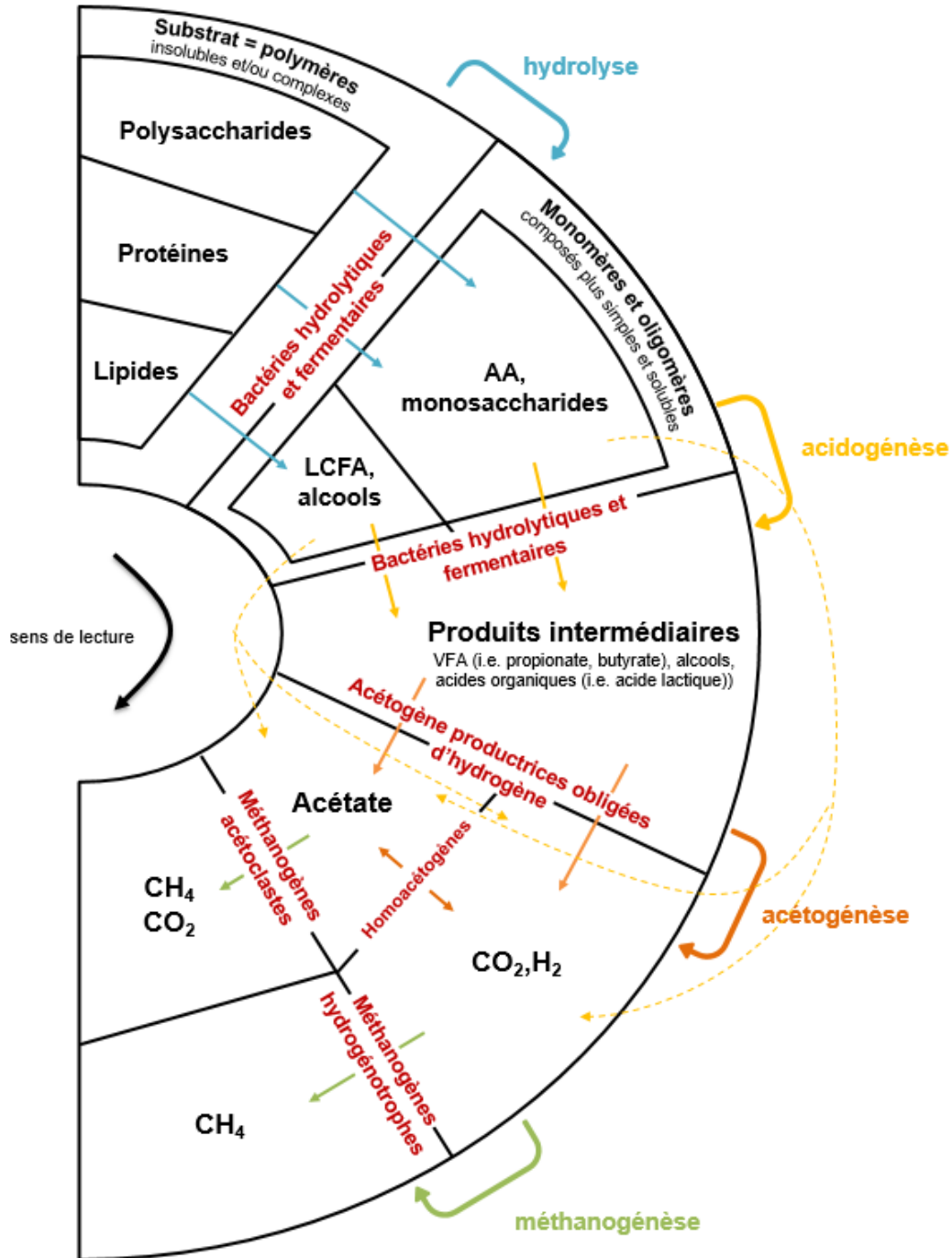


Figure 2 – Représentation simplifiée du processus de digestion anaérobie.

AA = acides aminés (*amino acids*), LCFA = acides gras à longue chaîne (*long chain fatty acids*), VFA = acides gras volatils (*volatile fatty acids*).

Table 1. Récapitulatif succinct des étapes réactionnelles de la digestion anaérobie [3,28]

Etape	Processus général	Consortium bactérien	Sous-processus
Hydrolyse	Hydrolyse enzymatique de composés complexes et/ou insolubles en matières assimilables par les bactéries acidogènes	Bactéries hydrolytiques et fermentaires – anaérobies strictes et anaérobies facultatives	Hydrolyse des protéines en acides aminées ; des polysaccharides en sucres simples ; des lipides en acides gras et alcools
Acidogénèse	Dégradation intracellulaire des monomères en composés simples par fermentation ou oxydation anaérobie		Métabolites générés majoritairement : VFA, acides organiques, alcools. Dans une moindre mesure, production de dioxyde de carbone et dihydrogène
Acétogénèse	Les intermédiaires métaboliques de l’acidogénèse, autres que l’acétate, sont convertis en acétate, hydrogène (H ₂) et CO ₂	Bactéries acétogènes productrices obligées d’hydrogène (APOH)	Utilisation des VFA, autres que l’acétate, pour produire de l’acétate, du dihydrogène et du dioxyde de carbone
		Bactéries homoacétogènes	Réduction de H ₂ et CO ₂ , des alcools et acides organiques en acétate
Méthanogénèse	Transformation finale de la MO en biogaz	Archées méthanogènes acétoclastes – anaérobies strictes	Décarboxylation / Dismutation de l’acétate pour former du CH ₄ et CO ₂
		Archées méthanogènes hydrogénotrophes – anaérobies strictes	Réduction du CO ₂ par H ₂ (utilisé en tant que donneur d’électrons) en méthane
		Archées méthanogènes capables de DIET – anaérobies strictes	Réduction du CO ₂ en CH ₄ par transfert direct d’électrons entre les espèces symbiotiques.

VFA = acide gras volatil ; DIET = Transfert Direct d’Electrons Interspèces (*Direct Interspecies Electron Transfer*) ; MO = matière organique.

1.2 Bilan de matière et d’énergie

La voie de dégradation anaérobie permet de convertir la matière organique en méthane, soit de l’énergie verte, contrairement à la voie métabolique aérobie qui transforme la pollution en dioxyde de carbone (CO_2) et demande un fort apport énergétique pour l’aération (O_2) des bassins.

La Figure 3 présente les échanges de matière et d’énergie au cours du processus de digestion anaérobie et du procédé à boues activées. Il est évident que la digestion anaérobie présente plusieurs intérêts, à savoir : (i) la récupération d’énergie au lieu de la consommation d’énergie, (ii) une production de matières volatiles (VS, *volatile solids*) plus faible et (iii) une meilleure conversion des nutriments. Les rendements de conversion de la DCO en biomasse sont respectivement de 0,03-0,06 et 0,3-0,45 gVS.gDCO⁻¹ pour les bactéries anaérobies et aérobies.

1.3 Composantes de mise en œuvre

Les performances de la digestion anaérobie reposent sur le maintien à l’équilibre de cette écosystème complexe. Cet équilibre dépend de la nature du substrat, du choix des réacteurs et des conditions de travail.

1.3.1 Caractéristiques de l’effluent à traiter

- Composition et concentration organique

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biologique en Oxygène à 5 jours (DBO_5) sont des indicateurs communs de la quantité de polluants organiques à traiter. Bien qu’ils expriment respectivement la quantité d’oxygène nécessaire à l’oxydation chimique et biologique des matières organiques, ils sont malgré tout utilisés pour mesurer la charge de matière organique à éliminer au sein des procédés anaérobies. De manière générale, les procédés anaérobies sont plus intéressants pour des effluents concentrés, ayant une DCO supérieure à 2000 mg.L⁻¹, car cela permet de bons rendements d’épuration par un bon contact biomasse-pollution et une production de biogaz importante. La quantité de biogaz ainsi produite peut être suffisante pour réchauffer le réacteur ce qui favorise le processus de méthanisation et mène alors à un cercle vertueux. Dans ces cas-là, la digestion anaérobie est économiquement plus intéressante que les CAS.

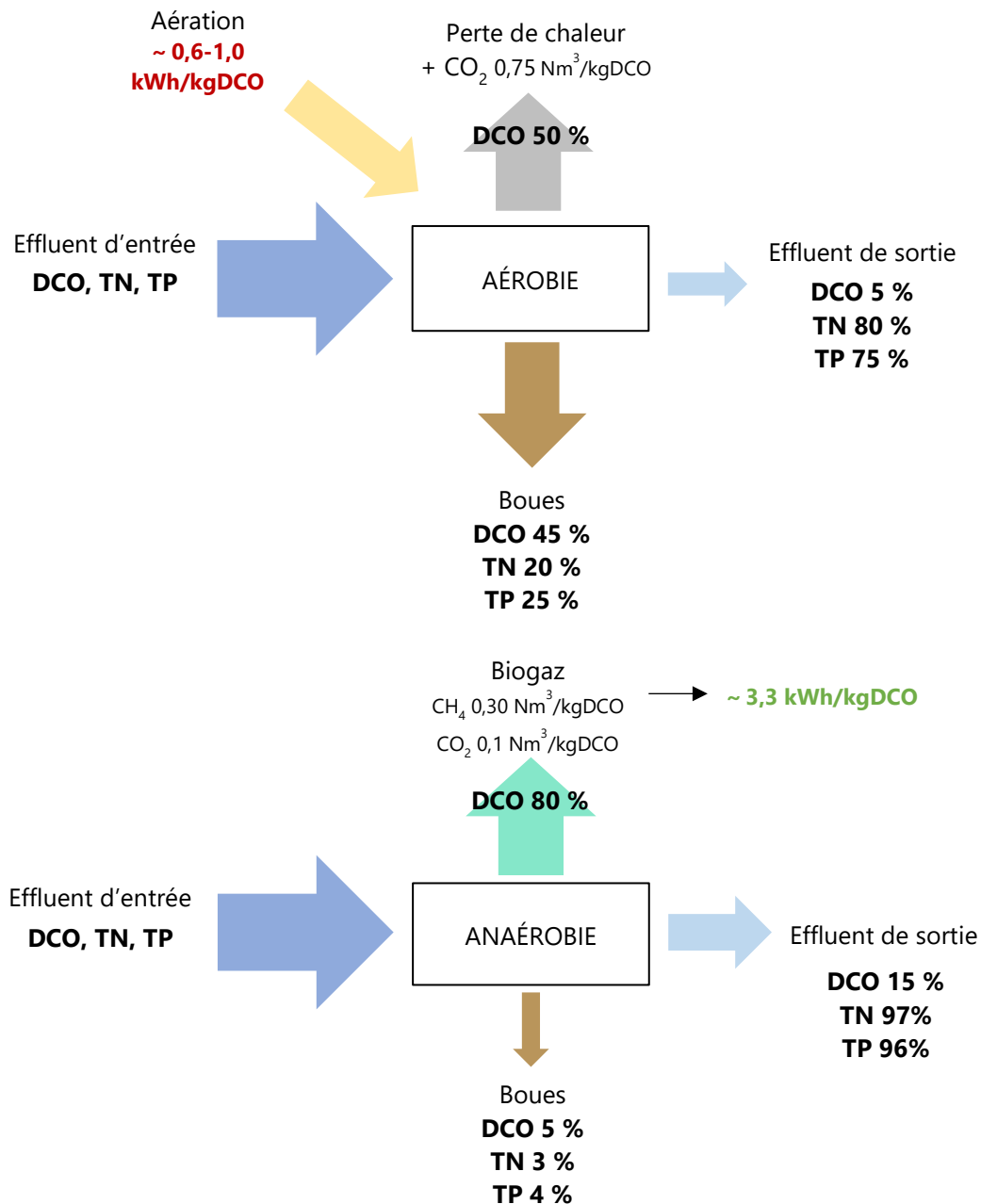


Figure 3 – Flux de carbone et d'énergie du processus aérobique (en haut) et anaérobique (en bas) lors du traitement des eaux usées (basé sur [3,21,29,30]).

TN = azote total ; TP = phosphore total. Les pourcentages donnés sont des valeurs moyennées. Ratio CH₄/CO₂ : 70/30, DCO des ERU : 500 mg.L⁻¹, 0,5-1,0 kgCO₂ produit par m⁻³ traité, masse volumique du CO₂ : 1,87 kgCO₂.m⁻³, rendement énergétique du méthane : 1 m³ CH₄ = 11,05 kWh.

La concentration en matière en suspension (MLSS) et la biodégradabilité du substrat (traduit par le rapport DCO/DBO₅) ont un rôle clé dans le processus de méthanisation. Des composés avec une biodégradabilité trop importante et/ou trop facilement hydrolysables peuvent conduire

à une accumulation en acides gras volatils (VFA) au sein du réacteur. A l’inverse, l’hydrolyse sera l’étape cinétiquement limitante si le substrat d’entrée est peu biodégradable.

- Nutriments

La croissance des bactéries, quelles qu’elles soient, nécessite non seulement l’apport de MO comme source de carbone et d’énergie mais également celui de nutriments. Parmi eux se retrouvent des macronutriments, tels que l’azote, le soufre et le phosphore, et des micronutriments. Les besoins nutritifs en macronutriments sont généralement déterminés théoriquement grâce aux formules empiriques des bactéries, puisqu’ils sont en grande partie utilisés pour la synthèse de matériaux cellulaires. La composition moyenne des bactéries anaérobies est généralement reconnue sous la forme $C_5H_7O_2NP_{0,8}$ [31]. D’après la formule précédente, le ratio théorique DCO:N:P est de 100:8,5:1,4. Cependant, en raison de la très grande diversité microbienne impliquée dans la digestion anaérobie, il est très délicat de statuer sur un ratio DCO:N:P pour le traitement anaérobie. Après avoir recensé les concentrations en macronutriments appliquées dans 38 recherches sur le traitement anaérobie d’eaux usées, Hussain *et al.* [31] ont identifié le ratio DCO:N:P de 300:1:0,1 comme étant le plus optimal.

Il est à noter que les sulfates sont nécessaires à la croissance des microorganismes mais ils peuvent être préjudiciables à la méthanisation à cause de la compétition entre les bactéries sulfato-réductrices (SRB, *sulfate reducing bacteria*) et les méthanogènes. L’acétate et l’hydrogène peuvent être consommés par les SRB pour réduire les sulfates. L’enthalpie libre de réaction (ΔG°) de l’utilisation de l’acétate et de l’hydrogène par les SRB s’élève respectivement à -59.9 et -151.9 kJ.mol⁻¹, alors que pour les méthanogènes elle est respectivement de -30.0 et -135.6 kJ.mol⁻¹. De ce fait, la méthanogénèse est thermodynamiquement moins favorable que la réduction des sulfates par les SBR [32]. Tant que la proportion de DCO est largement supérieure aux sulfates, la méthanogénèse reste la voie de dégradation principale. Si le ratio DCO/SO_4^{2-} est inférieur à 2,7, il y a compétition entre les deux réactions. En-dessous d’un ratio de 1,7, la conversion de la matière organique est déviée vers la sulfato-réduction [33], diminuant la production de bio-énergie. Certaines études ont relaté que 23-35 % de la DCO étaient éliminées par la réduction des sulfates [34,35].

Les micronutriments majeurs sont des éléments traces comme le fer, le cobalt, le nickel et, dans une moindre mesure, le zinc, le cuivre, le sélénium et le cobalt. Les minéraux tels que calcium, magnésium, potassium et sodium sont également nécessaires. Leur biodisponibilité doit être suffisante pour qu’ils contribuent à de nombreuses réactions biochimiques mais leurs

concentrations ne doit pas excéder le seuil de toxicité acceptable par la biomasse (Annexe A) [36–39].

1.3.2 Conditions environnementales physico-chimiques

La température, le pH, l’alcalinité et le potentiel d’oxydo-réduction sont des paramètres importants au bon fonctionnement du processus de digestion anaérobie.

- Température

La température est directement corrélée à la vitesse des réactions biochimiques et au taux de croissance des microorganismes [40]. La loi d’Arrhenius (Équation 2) décrit la dépendance des vitesses de réaction à la température.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Équation 2}$$

avec, k la vitesse de réaction (j^{-1}), A le facteur pré-exponentiel (j^{-1}), E l’énergie d’activation de la réaction ($J.mol^{-1}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température absolue (K).

Il a été rapporté que les températures optimales pour l’hydrolyse et l’acidogénèse sont de 25-35 °C tandis que pour la méthanogénèse des températures entre 30-42°C sont plus adaptées. Le taux de production de méthane à 20°C est plus faible de 70% par rapport à celui à 35°C [41]. Par ailleurs, plus la température est basse, plus la concentration en biogaz dissous augmente, en accord avec la loi de Henry (Équation 3 et Équation 4).

$$C_i = H^* \cdot y_i \cdot P_t \quad \text{Équation 3}$$

$$H^* = H^\theta \cdot \exp\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right)\right) \quad \text{Équation 4}$$

avec, C_i la concentration théorique en biogaz ($mol.L^{-1}$), H^* la constante de Henry à l’équilibre ($mol.L^{-1}.bar^{-1}$), y_i la fraction molaire dans la phase gazeuse, P_t la pression totale (bar), H^θ ($mol.L^{-1}.bar^{-1}$) et T^θ (°C) sont les constantes de référence, $-\Delta_{sol}H$ est l’enthalpie de dissolution ($J.mol^{-1}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($L.bar.^{\circ}C^{-1}.mol^{-1}$).

Ainsi, les températures mésophiles (35-40 °C) et thermophiles (50-65 °C) sont considérées comme plus favorables au déroulement de la digestion anaérobie et à la récupération directe de méthane gazeux [40,41]. Ces régimes de température demandent cependant un apport en énergie thermique important par rapport à un fonctionnement à température ambiante ou

psychrophile (10-25 °C). La Table 2 répertorie les principaux avantages et inconvénients de chaque plage de température.

- pH et alcalinité

Le pH du milieu réactionnel est un paramètre central de la méthanisation puisque les organismes méthanogènes sont particulièrement sensibles aux variations de pH. Chaque communauté microbienne impliquée dans les étapes de la digestion anaérobie dispose de son propre pH optimal. L’hydrolyse et l’acidogénèse se déroulent préférentiellement à des pH de 5,0 à 6,5 tandis que la méthanogénèse s’effectue sur une gamme de pH comprise entre 6,7 et 7,5 [40,42]. De plus, certains composés inhibent le processus de méthanisation lorsqu’ils sont sous leur forme non-ionisée tels que les acides gras volatiles (VFA) (e.g. $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ à 25°C), le sulfure d’hydrogène ($pK_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ à 25°C) et l’ammoniac ($pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$ à 25°C). Ainsi, il convient de maintenir un pH autour de la neutralité pour favoriser les formes ioniques [42,43].

L’alcalinité est un facteur important pour la stabilité du pH. Souvent confondue de manière abusive avec le pH, l’alcalinité traduit le pouvoir alcalin d’une solution à amortir les variations de pH, autrement dit son pouvoir tampon [38]. L’alcalinité est assurée principalement par la concentration en bicarbonate (HCO_3^-) et doit être supérieure à $1000 \text{ mgHCO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ pour garantir un fort pouvoir tampon dans le milieu. L’alcalinité peut être régulée par la modification de la concentration en CO_2 dans le ciel gazeux du réacteur ou par l’injection d’une solution de bicarbonate de sodium à un ratio molaire de 1,4 : 1 en HCO_3^- : VFA [40].

- Potentiel d’oxydo-réduction

Plus le potentiel d’oxydo-réduction (ou potentiel redox, ou ORP) du milieu réactionnel est négatif, meilleures sont les conditions anaérobies. Généralement, le potentiel redox est compris entre -200 mV et -500 mV [38]. L’ORP a une influence sur les transferts d’électrons intra- et interespèces, le développement de certains microorganismes et les voies de dégradation anaérobies. Il a été rapporté qu’un ORP aux alentours de -350 mV est optimal pour les populations méthanogènes et favorise les voies de fermentation acétique et butyrique, ce qui profite à la production de méthane. En effet, la thermodynamique de dégradation de l’acétate et du butyrate est plus favorable que celle du propionate. Le chemin préférentiel de dégradation est donc encouragé [44].

Table 2 – Gammes de température de travail pour les procédés de méthanisation.

Régime	Avantages	Inconvénients
Thermophile (50-65 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonnes cinétiques de dégradation. - Hydrolyse des composés particuliers et complexes favorisée par le phénomène de thermolyse. - Elimination possible des pathogènes, hygiénisation. - Promotion de l’agrégation de la biomasse. - Diminution de la dissolution du méthane. - Conditions anaérobies plus facilement maintenues (i.e. O₂ moins soluble). 	<ul style="list-style-type: none"> - Ecosystème moins robuste en présence de composés inhibiteurs. - Formation rapide des produits intermédiaires et risque d’accumulation des VFA. - Diminution de l’activité des méthanogènes au-delà de 58°C. - Dépenses énergétiques élevées. - Diminution de la production de polymères extracellulaires et réduction de l’agrégation de la biomasse.
Mésophile (35-40 °C)	<ul style="list-style-type: none"> - Grande biodiversité et bonnes cinétiques de dégradation. - Bonne robustesse du procédé et maintien des équilibres interespèces. - Autosuffisance énergétique possible pour des effluents à forte charge organique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Régulation et maintien de la température si autosuffisance énergétique impossible.
Psychrophile ou ambiante (10-25°C)	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de coûts liés à la régulation de température. - Adapté aux effluents froids (e.g. eaux usées domestiques). 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de l’activité biologique globale. - Diminution de la vitesse d’hydrolyse et accumulation de matières en suspension et composés organiques complexes. - Réduction de la charge organique applicable. - Augmentation du temps de séjour des boues et, par conséquent, du temps de séjour hydraulique. - Augmentation de la quantité de méthane dissous dans l’effluent conduisant à la baisse du rendement énergétique et l’augmentation des émissions de gaz à effet de serre.

1.3.3 Paramètres de dimensionnement

- Charge organique

La charge organique (OLR, *Organic Loading Rate*) applicable est un facteur important, puisqu’elle établit la capacité de traitement du réacteur (en $\text{kgDCO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$). Le choix de l’OLR est dépendant de multiples facteurs, à savoir : le degré d’épuration souhaité en sortie, la température, le suivi et l’automatisation du procédé, la concentration en biomasse active, la qualité de contact bactéries-substrat et le type de substrat [3,28]. Tant que la capacité de conversion des bactéries méthanogènes n’est pas atteinte, la conversion de la MO en biogaz croît avec l’augmentation de la charge. Par contre, un apport en MO supérieur à la capacité maximale de dégradation des archées acétoclastes peut engendrer une acidification du milieu et donc une inhibition partielle ou totale de la méthanogénèse. Les charges appliquées vont de 0,5 à 5 $\text{kgDCO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ pour des procédés extensifs et à faible concentration de boues, jusqu’à 15 à 30 $\text{kgDCO}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{j}^{-1}$ pour des technologies à forte teneur en biomasse active (e.g. UASB³, AnMBR⁴) [28,43].

- Temps de séjour hydraulique

Le temps de rétention hydraulique (HRT, *Hydraulic Retention Time*), est le temps moyen que passe l’effluent liquide dans le système de traitement. Ce paramètre est primordial étant donné qu’il conditionne le temps de contact entre la biomasse épuratrice et le substrat soluble à éliminer. Plus les bactéries ont le temps de dégrader la pollution, plus le rendement épuratoire et la production de biogaz est satisfaisante [45]. Le HRT doit être supérieur au temps de dédoublement des bactéries ayant le plus faible taux de croissance pour permettre à ces communautés microbiennes de se développer et éviter le lessivage de la biomasse épuratrice [3]. Dans ce cas-là, les HRT sont généralement entre 5 et 12 jours. Si les procédés sont capables de découpler le SRT du HRT, les HRT peuvent être d’environ une journée, voire moins [28]. Par souci d’emprise au sol, et donc économique, le HRT est préféré à son minimum.

- Temps de séjour solide

Le temps de rétention solide (SRT, *Sludge Retention Time*), définit le temps moyen que passent les boues au sein du réacteur. C’est un paramètre essentiel puisque c’est la quantité de biomasse active présente dans le réacteur qui dicte la capacité de traitement du procédé. Le SRT

³ *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (§ B-1.3.4)

⁴ Bioréacteur à membrane anaérobie (§ B-1.3.4)

doit être supérieur au temps de réplication des populations méthanogènes, sans quoi, l’équilibre de la chaîne trophique anaérobie est compromis. Le SRT est fonction de la température de travail puisque qu’elle influe sur les cinétiques biologiques. Des SRT de 3,2, 5,9 et 7,8 jours à minima doivent être appliqués respectivement à des températures de 35, 25 et 20 °C. Généralement un facteur de sécurité de 5 est appliqué, ce qui donne des SRT entre 15 et 40 jours. Par comparaison, les SRT dans les CAS pour le traitement du carbone sont de l’ordre de 2,5 à 3 jours, et jusqu’à 5 jours lorsque la température est froide (10°C) [46]. Les temps de séjour plus longs, causés par les plus faibles taux de croissance des bactéries anaérobies, signifient que la production de boues des digesteurs anaérobies est bien moindre que les CAS et donc que les coûts de traitement, d’évacuation et de stockage sont diminués.

- Turbulences et vitesse ascensionnelle liquide

La plupart du temps un amalgame est fait entre les turbulences générées au sein du réacteur et la vitesse ascensionnelle liquide. Les turbulences sont la somme des flux hydrauliques et gazeux [43]. Les flux gazeux sont la résultante du dégagement de biogaz issu de la méthanogénèse au travers du lit de boue et éventuellement de la recirculation interne du biogaz à la base du digesteur. Les courants hydrauliques sont générés par le type d’injection de l’effluent dans le réacteur, l’agitation mécanique, ou encore la recirculation liquide interne de l’effluent. La mise en place de turbulences permet (i) de maximiser les surfaces de contact entre les bactéries et le substrat, (ii) d’éviter les chemins préférentiels au sein du lit de boue, (iii) de favoriser le transfert diffusionnel de la MO et de nutriments au sein de la population bactérienne active, (iv) de libérer les poches de biogaz piégées dans les boues, (v) d’augmenter le taux de VFA ionisés par diffusion des bicarbonates et (vi) de limiter la sédimentation de composés particuliers.

La vitesse ascensionnelle liquide (ULV, *Upflow Liquid Velocity*) ne doit pas être trop élevée pour éviter l’entraînement des boues avec l’effluent de sortie et la dégradation de la qualité de l’eau traitée [42,43,47]. L’ULV doit être inférieure à 1 m.h⁻¹ dans les digesteurs classiques et s’élève de 1,5 à 15 m.h⁻¹ pour les digesteurs capables d’assurer une bonne rétention des boues (e.g. UASB, EGSB⁵, AnMBR).

1.3.4 Grandes catégories de bioprocédés anaérobies

Différentes générations de digesteurs anaérobies existent et diffèrent en fonction de la forme de la biomasse, des conditions hydrodynamiques et du mode de mise en contact entre les

⁵ *Expanded Granular Sludge Bed* (§ B-1.3.4)

bactéries et le substrat à traiter. Les procédés de méthanisation peuvent être classés selon trois catégories : les cultures à biomasse libre (en suspension), les cultures à biomasse granulaire et les cultures à biomasse fixée [28,38,43].

- Réacteurs à biomasse libre

Les réacteurs à boues libres sont la première génération de réacteur développé et s’apparente aux réacteurs à boues activées. Les procédés basés sur cette technologie sont les lagunes anaérobies, les réacteurs complètement mélangés (CSTR, *Completely Stirred Tank Reactor*), les réacteurs contacts anaérobies et les réacteurs à lit de boues (Figure 4). Les flux peuvent être ascendants ou descendants et l’homogénéisation des réacteurs se fait par brassage mécanique, par recirculation du biogaz ou par recirculation liquide. L’inconvénient majeur de ces technologies est qu’aucun dispositif de rétention de la biomasse n’est présent, ce qui mène à une perte continue et importante de la biomasse, et donc, à une faible concentration en boues dans le réacteur, de l’ordre de 8 à 12 gTS.L⁻¹ (TS, *total solids*, matières sèches). Il en résulte une faible charge organique applicable comprise entre 0,5 et 5 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ et des temps de séjour très longs d’au minimum 5 jours [28,43]. Une séparation solide-liquide en sortie est nécessaire, ce qui accentue les coûts d’investissement. De ce fait, les technologies à boues libres ont été délaissées au profit de réacteurs dont la rétention de la biomasse a été optimisée.

- Réacteurs à biomasse fixée

Les bioprocédés à biomasse fixée sont des réacteurs contenant un garnissage sur lequel la biomasse va venir s’attacher et se développer sous la forme de biofilm. Le support peut être immobile (lit fixe) ou mobile (lit fluidisé) (Figure 5). La rétention de la biomasse sur support permet de travailler à des concentrations en biomasse épuratrice de 20 à 30 gTS.L⁻¹. Une capacité de traitement de 5-15 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ est acceptable pour les réacteurs en lit fixe et de 15-30 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ pour les lits fluidisés [28,43]. Néanmoins, ces procédés sont sensibles aux MLSS qui peuvent colmater les supports, limiter les performances du traitement et nécessiter des étapes de maintenance supplémentaires. D’autre part, la fluidisation du lit de boues demande un apport énergétique supplémentaire que ce soit pour la recirculation liquide ou l’injection de gaz comprimé.

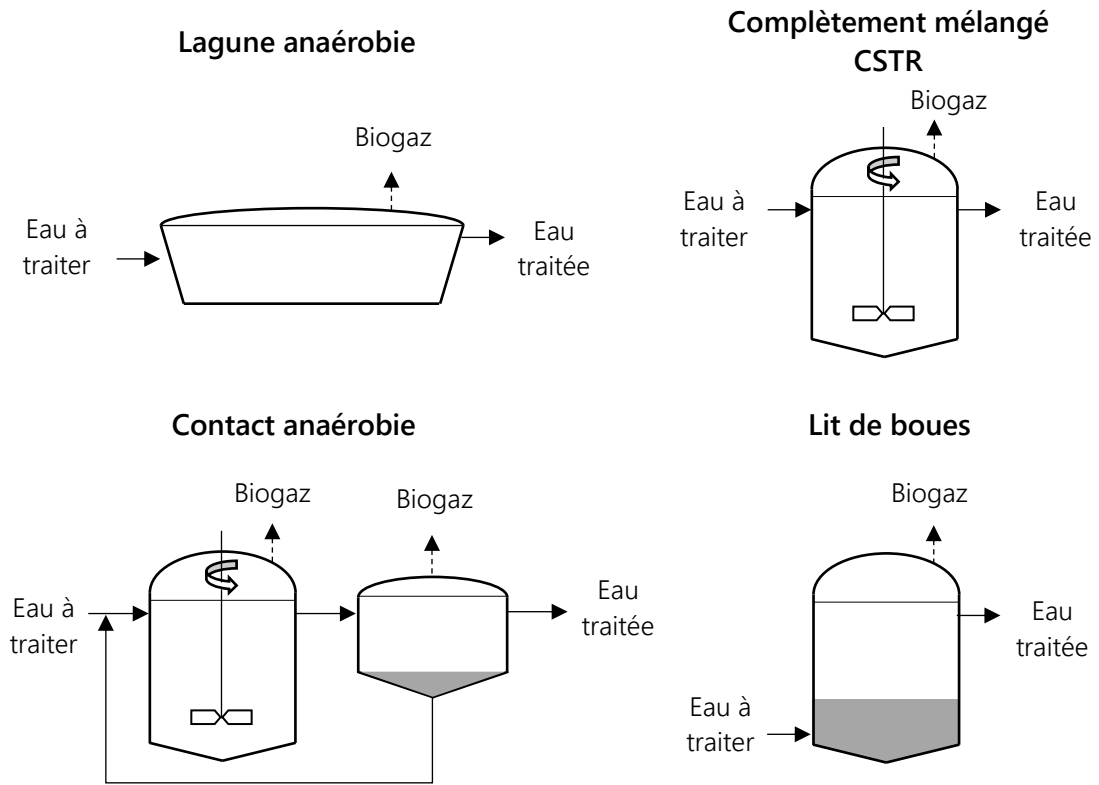


Figure 4 - Schéma des réacteurs anaérobies à biomasse libre de type lagune anaérobie, CSTR, contact anaérobie et lit de boues.

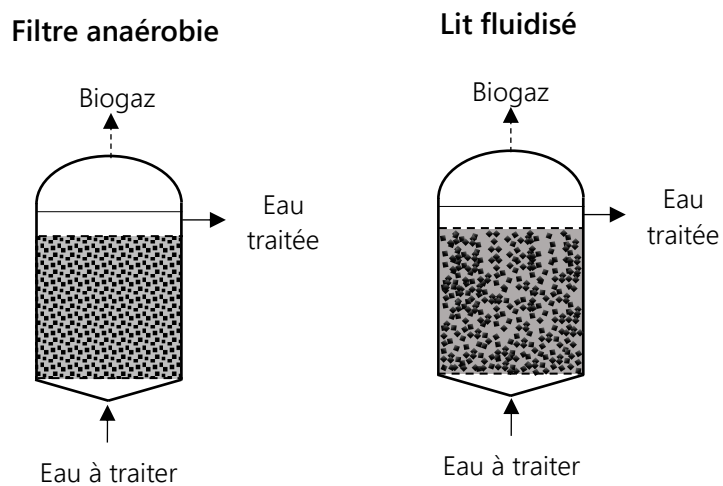


Figure 5 - Schéma des réacteurs anaérobies à biomasse fixée de type filtre anaérobie et lit fluidisé.

- Réacteurs à biomasse granulaire

Les réacteurs à boues granulaires permettent l’immobilisation de la biomasse dans le réacteur par agrégation des microorganismes sous forme de granules, en l’absence de supports externes. Les concentrations en boues biologiques s’élèvent à 30 gTS.L^{-1} de réacteur, permettant d’accepter des charges organiques jusqu’à $30 \text{ kgDCO.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$, et ce, à des HRT inférieurs à 1 jour [28,43]. De cette technologie ont émergé le réacteur UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) et ses variantes que sont les réacteurs EGSB (*Expanded Granular Sludge Blanket*) et IC (*Internal Circulation*) (Figure 6).

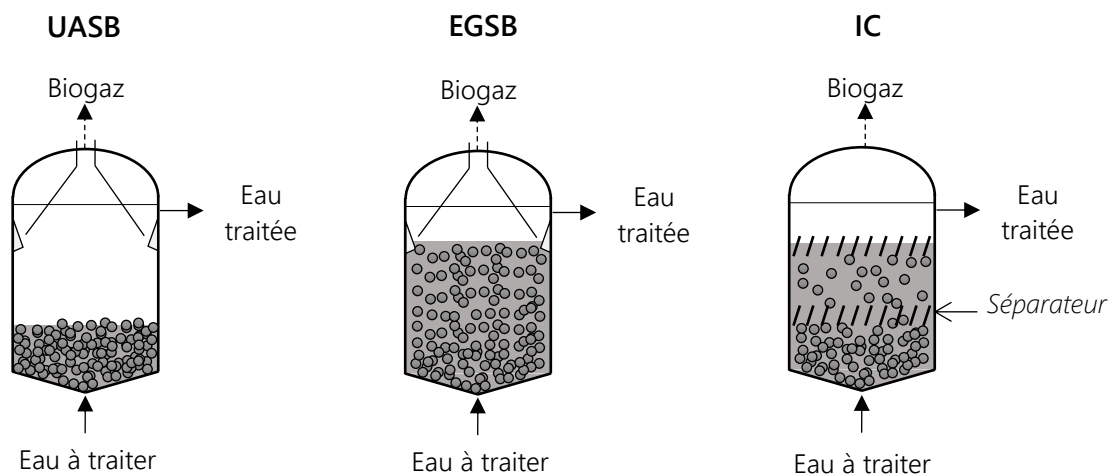


Figure 6 – Schéma des réacteurs anaérobies à biomasse granulaire de type UASB, EGSB et IC.

Les eaux usées sont diffusées à la base du digesteur de manière que l’effluent traverse le lit de granules de bas en haut. La forte décantabilité des granules permet d’appliquer des vitesses ascensionnelles liquides importantes et donc d’augmenter le débit d’entrée. Dans un UASB, le lit de granule est immobile, traversé par des vitesses ascensionnelles n’excédant pas $1,5 \text{ m.h}^{-1}$. Dans un EGSB des vitesses ascensionnelles liquides supérieures à 4 m.h^{-1} sont appliquées, ce qui fluidise les boues granulaires. La vitesse ascensionnelle, combinée aux turbulences générées par la production de biogaz, permet de s’affranchir de l’agitation mécanique et donc des coûts énergétiques qui en découlent. Ainsi, les réacteurs UASB et EGSB ont le potentiel de réduire jusqu’à 50% des dépenses énergétiques d’un procédé à boues activées conventionnel [8]. Un dispositif interne de séparation triphasique (solide-liquide-gaz) est placé en haut des réacteurs afin d’assurer la rétention des granules et la collecte du biogaz. L’association de la digestion anaérobie et de la biomasse granulaire sera plus amplement détaillée dans la section 2.1.

1.4 Domaines d’application, intérêts et limites

Initialement, la digestion anaérobie a été déployée principalement pour le traitement des résidus solides (e.g. déchets agricoles ou d’élevage, ordures ménagères, boues de station d’épuration) puis des effluents liquides industriels (e.g. agroalimentaire, papetier, cosmétique). Ces applications sont particulièrement adaptées à la méthanisation puisqu’elles ont une forte teneur en MO ce qui permet de produire de grandes quantités de biogaz, dont une part non négligeable (40-65%) est utilisée pour chauffer les digesteurs [28,29].

L’implantation des biotechnologies anaérobies pour le traitement des eaux usées urbaines suscite un grand intérêt du fait de la valorisation de la DCO en énergie et de la réduction des consommations énergétiques par rapport aux CAS (Table 3). De plus, comme souligné en Table 3, la croissance (μ_{\max}) des boues anaérobies est bien plus faible que celle des bactéries aérobies, conduisant à un taux de production de VS 8 à 10 fois plus faible. [48,49].

Table 3 – Comparaison des procédés conventionnels anaérobies et aérobies [24,28,46]

Paramètre	Unité	Digesteur anaérobie	CAS
OLR	kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹	0,5 – 5	0,45 – 0,6
HRT	j	5 – 12	0,5
SRT	J	15 – 30	2,5 – 3
MLSS	g.L ⁻¹	8 – 12	3 – 4
Production de boues	gVS.gDCO ⁻¹	0,03 – 0,06	0,3 – 0,45
μ_{\max}	j ⁻¹	0,12 – 0,71	6
Consommation énergétique	kWh.m ⁻³	0,1	0,25 – 0,8
Production énergétique	L-CH ₄ /gDCO _{éliminée}	0,35*	-

* Valeur maximale

Cependant, les cinétiques de croissance et de biodégradation des microorganismes anaérobies étant lentes, le SRT doit être de plusieurs semaines (Table 3). Sans stratégies de rétention efficaces de la biomasse dans les digesteurs anaérobies, les HRT appliqués doivent être relativement longs afin d’éviter l’entraînement de la biomasse avec l’effluent de sortie. En effet, si les débits sont trop élevés, la quantité de biomasse emportée hors du réacteur est trop importante pour assurer un traitement efficace. Les bioréacteurs anaérobies conventionnels ont donc une efficacité de traitement, une emprise au sol et des coûts d’investissement non optimisés.

À ce titre, le traitement des eaux usées domestiques n’est pas optimal compte tenu des grands volumes d’effluent dilués à traiter qui nécessitent une emprise au sol et des coûts

d’investissement importants. Par ailleurs, la perte de biomasse doit être très faible au risque d’avoir à faire à des surcharges organiques [41]. Comme évoqué précédemment, la méthanisation est un processus sensible aux variations de conditions et la déstabilisation du procédé peut conduire à l’effondrement total de la digestion anaérobie. De ce fait, le succès de la méthanisation et l’étendue de ses applications reposent sur la densité biologique et la capacité de rétention de la biomasse au sein du réacteur, qui peuvent être encouragées en dissociant le HRT du SRT.

2. Intensification de la digestion anaérobie

2.1 Digesteur anaérobie combiné à la biomasse granulaire

2.1.1 Genèse de la biomasse granulaire

La biomasse granulaire est le résultat du regroupement des microorganismes sous forme d’agrégats sphériques, denses et compacts autour d’un noyau minéral, et ce, sans ajout de supports externes [3,50]. La genèse de la granulation anaérobie suscite de nombreuses interrogations, néanmoins il s’agirait d’une évolution spontanée des communautés microbiennes sous l’action complexe de phénomènes physiques (hydrodynamiques), chimiques, microbiens et thermodynamiques [50,51].

2.1.2 Désignation et caractéristiques de la biomasse granulaire

Un granule est défini par certaines caractéristiques physiques, structurales et microbiologiques.

- Aspects physiques et capacité de décantation

Le diamètre de particule minimal requis pour considérer un agrégat comme un granule s’étend de **100 µm à 500 µm** selon certains auteurs [3,9,52,52,53]. En général, les granules matures peuvent atteindre **jusqu’à 5 mm de diamètre** [3,9]. La taille des granules est un paramètre d’intérêt puisqu’elle impacte directement la vitesse de sédimentation des agrégats.

Une biomasse granulaire anaérobie de bonne qualité est typiquement caractérisée par des vitesses de décantation de l’ordre de 15-50 m.h⁻¹, bien que les vitesses observées lors du traitement d’eaux usées domestiques s’étendent sur une très large gamme allant d’une dizaine à quelques centaines de mètres par heure [3,54,55]. En comparaison, une vitesse de décantation inférieure à 7 m.h⁻¹ est généralement rapportée pour les boues floculées [53]. L’indice de Mohlman mesuré après 30 minutes de décantation (*Sludge Volume Index* (SVI₃₀)), est

communément utilisé pour définir l’aptitude de décantation des boues. Pour les boues granulaires, le SVI_{30} est majoritairement situé entre 20 et 70 $mL.g^{-1}$ [9,53] contre 100 à 200 $mL.g^{-1}$ pour la biomasse floculée [56].

La couleur des granules permet d’avoir un aperçu rapide de leur état qualitatif. Une couleur noire ou marron foncé (Figure 7) est caractéristique d’un granule en bonne santé tandis qu’un granule grisé ou blanchâtre est plutôt le signe d’un granule fragile, à cause d’un dysfonctionnement dans le procédé (e.g. OLR ou ULV trop faible). Ces variations de teintes reflètent un changement dans le métabolisme et la composition biologique et chimique des amas granulaires [57].

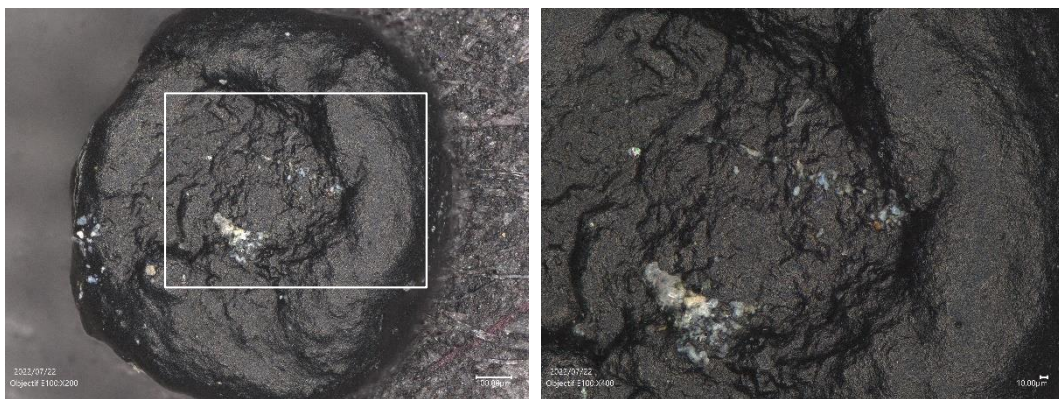


Figure 7 –Images d’un granule réalisées au microscope électronique à balayage (SEM, *scanning electron microscopy*) (objectif E100 $\times 200$ (gauche) et $\times 400$ (droite)).

- Composition et architecture interne

Les granules se composent de plusieurs millions, voire milliards, de microorganismes par gramme de matière volatile [57,58], auxquels s’ajoutent des composés inertes et inorganiques et des substances extracellulaires polymériques (EPS, *Extracellular Polymeric Substances*). Des cavités et pores à la surface des granules (Figure 7) sont utilisés comme des canaux par lesquels le transfert de matière peut se faire [59,60]. Les EPS ont été identifiées comme ayant un rôle clé dans la granulation et l’intégrité granulaire [51]. Globalement, la biomasse granulaire a été reconnue comme ayant un rapport protéines sur polysaccharides (PN/PS) plus grand que celui des flocs [61–64]. Cela confère aux granules une bonne structure et stabilité du fait des propriétés hydrophobes et de la diminution des forces répulsives [65,66].

De nombreuses études ont tenté de décrire la microstructure des composés granulaires pour comprendre et améliorer le procédé de biodégradation anaérobie. Une structure en multicouche (Figure 8a) a été observée pour des granules anaérobies alimentés par des substrats facilement

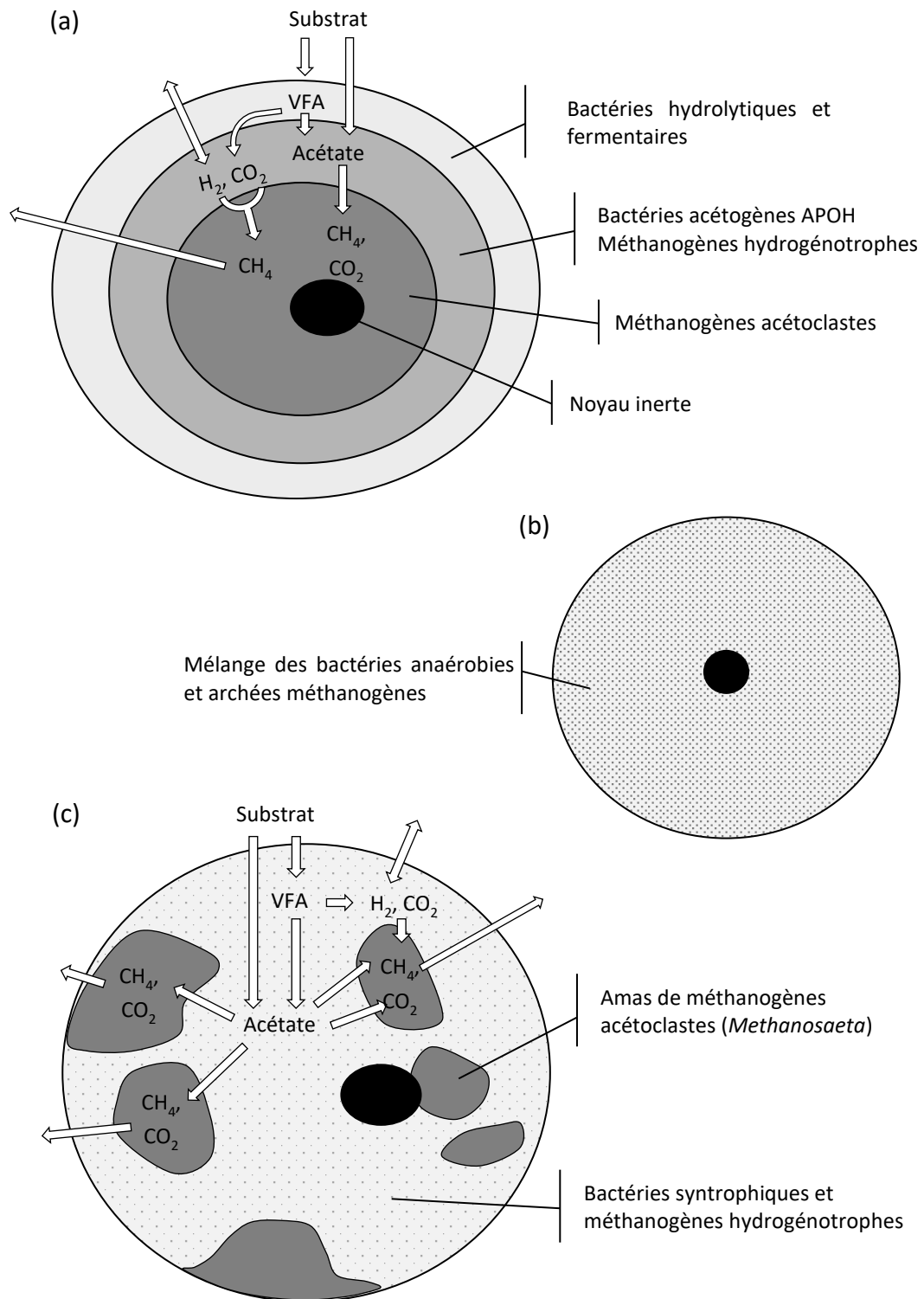


Figure 8 – Schématisation d’un granule anaérobie avec une structure interne (a) en multicouche, (b) homogène et (c) en cluster (adapté de Fang *et al.* et Gonzalez-Gil *et al.* [67,68]).

et rapidement hydrolysables (e.g. sucrose, lactose, glucose, eau usée domestique) [55,67,69]. Dans cette architecture multi-étagée, la couche externe est le siège des réactions d’hydrolyse et d’acidogénèse ; la couche intermédiaire se compose majoritairement de microorganismes syntrophiques permettant le bon déroulement de l’acétogénèse ; la couche interne est abondamment composée d’archées méthanogènes transformant l’acétate ou le CO₂/H₂ en méthane. Cependant, pour des substrats plus complexes, et dont la cinétique de dégradation initiale est plus lente, une microstructure uniforme a parfois été observée (Figure 8b) [55,67]. D’autre part, des travaux menés sur un digesteur anaérobie granulaire, traitant des eaux usées de brasserie, ont permis d’observer une structuration en cluster, c’est-à-dire avec des groupements de bactéries disséminés au sein du granule, comme représenté en Figure 8c. Une ségrégation entre des amas d’archées du genre *Methanosaeta* et les espèces syntrophiques et hydrogénotrophes a été nettement observée. Cette structuration permet la diffusion des composés intermédiaires dans toutes les directions et une surface de contact plus grande entre l’acétate et les archées méthanogènes [68].

Au final, les microorganismes se disposent selon une organisation structurale spécifique, bénéfique au bon déroulement de la digestion anaérobie. La diversité microbienne et la structuration interne des granules ont été identifiées comme dépendantes des conditions opératoires de granulation (i.e. OLR, HRT, ULV, température, pH, etc.) et du type de substrat à traiter [55,57,58]. Cependant, les réactions biologiques induisent une augmentation de l’alcalinité ce qui favorise la précipitation de carbonate de calcium (CaCO₃) dans les canaux intra-granulaires. Le dépôt de précipités diminue les transferts de matière au sein du granule et occupe l’espace dédié au développement des microorganismes. Tout ceci conduit, à long-terme, à la calcification des granules (Figure 9) et une baisse drastique de l’activité biologique [70].

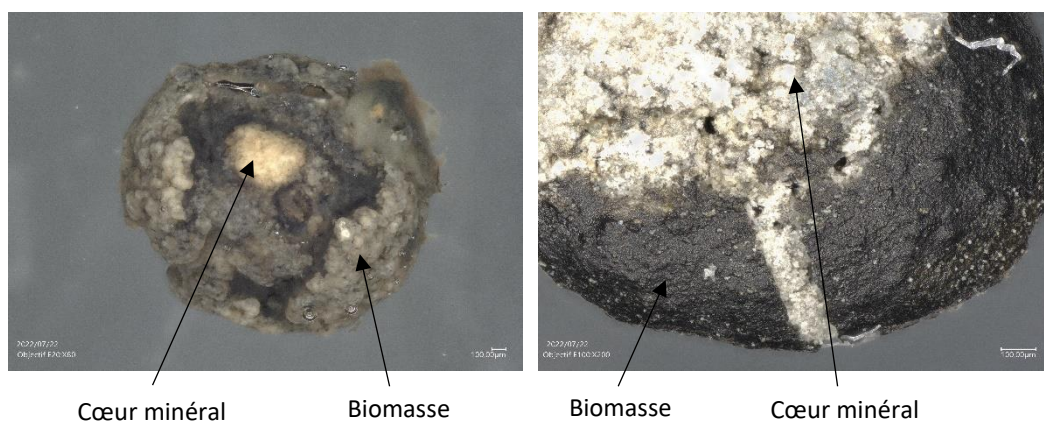


Figure 9 – Images de deux granules anaérobies avec le cœur minéral visible réalisées au SEM (objectifs E20 ×80 (gauche) et E100 ×200 (droite)).

2.1.3 Intérêts de la biomasse granulaire

Si tous les mécanismes de la granulation n’ont pas été élucidés, les connaissances actuelles ont suffi à une mise en application pratique et au développement de nouvelles configurations des procédés anaérobies à boues granulaires [50]. Les avantages des boues granulaires par rapport aux boues activées floculées conventionnelles sont multiples :

- **Intensification du procédé** : la structure dense et la taille des granules confèrent une très grande capacité de sédimentation ce qui favorise la rétention de la biomasse active au sein du réacteur et augmente la concentration des boues. Ainsi, en découplant le temps de rétention hydraulique du temps de rétention solide, de fortes charges volumiques peuvent être appliquées ($5-30 \text{ kgDCO.m}^{-3}.\text{j}^{-1}$), et ce, tout en maintenant un débit de traitement relativement élevé.
- **Accroissement de l’activité biologique** : les bactéries anaérobies et les archées méthanogènes se disposent selon une organisation structurale particulière au sein du granule. Cet arrangement spatial optimal bénéficie, entre autres, aux échanges interspécifiques, à la multiplication des bactéries, à leur protection contre des chocs (e.g. OLR, toxiques, T° , pH, etc.) et à l’accès aux ressources environnantes auxquelles elles n’auraient pu accéder seules. Les granules constituent ainsi des écosystèmes syntrophiques stables et équilibrés permettant l’accélération des voies métaboliques, résultant en un taux de conversion de la DCO en méthane jusqu’à 3 fois plus élevé que ceux avec des boues floculées [28,50,71].
- **Augmentation du contact substrat-biomasse** : grâce aux canaux intra-granulaires, les granules disposent d’une large surface spécifique multipliant les zones d’échange substrat-biomasse. De plus, le mélange au sein du réacteur granulaire est promu par les fortes vitesses ascensionnelles liquides applicables ($0,7-6 \text{ m.h}^{-1}$) et par les turbulences naturelles générées par la production de biogaz [3,28,55].
- **Renforcement de la résistance biologique** : de nombreuses recherches ont démontré une résistance plus importante de la biomasse granulaire face aux composés toxiques par rapport à la biomasse floculée. Cette propriété serait le résultat de l’augmentation de l’activité microbienne, de l’intensification de la rétention des boues ainsi que de l’organisation structurale permettant de protéger le micro-écosystème interne des stress environnementaux et chocs toxiques [50,72,73]. De plus, il a été observé autour du granule une couche fibreuse composée de bactéries, qui agit comme un « bouclier » de protection [59].

2.1.4 Applications et limites des réacteurs anaérobies granulaires

L’UASB a été mis en œuvre à échelle industrielle dans les années 1970 et il est le réacteur anaérobie le plus répandu pour le traitement d’effluents liquides [43]. À ce jour, plusieurs milliers de réacteurs UASB ou EGSB sont déployés pour le traitement d’effluents issus de l’industrie agroalimentaire (e.g. produits laitiers, boulangerie-pâtisserie, fruits et légumes), papetière, des boissons, de l’alcool et distillerie [3,28]. Ces effluents sont considérés particulièrement adaptés au traitement anaérobie de par leur forte concentration en matière organique ($DCO > 2000 \text{ mg.L}^{-1}$), facilement biodégradable, qui génère une quantité de biogaz importante. Généralement, presque la moitié du biogaz produit est utilisée pour chauffer le réacteur à des températures mésophiles, ce qui augmente les cinétiques de réactions biologiques et la production de biogaz menant à la mise en place d’un cercle vertueux.

Les eaux usées domestiques ont une concentration moyenne en DCO de 210 à 740 mgDCO.L^{-1} [49] et une température moyenne de 18°C [58]. De ce fait, travailler à des températures mésophiles n’est pas envisageable car l’autosuffisance énergétique du réacteur n’est pas possible et les coûts seraient bien trop élevés. Ainsi, le traitement des eaux usées domestiques par les bioprocédés UASB ou EGSB a été jusqu’à présent limité aux pays tropicaux et subtropicaux (e.g. Brésil, Inde, Mexique, Colombie) où les températures ambiantes sont davantage favorables au métabolisme anaérobie. Parmi les stations existantes se retrouvent par exemple, au Brésil dans l’état du Minas Gerais, la station de Onça mise en service en 2006 et dimensionnée pour 1 million d’équivalent habitants (EH) avec un débit moyen de $177\,120 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ ou encore, en Inde, à Mirzapur, un station de traitement avec une capacité de traitement de $14\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$, soit 93 500 EH [74,75].

Malgré les températures élevées de ces pays, la qualité d’eau de sortie est bien souvent en deçà des directives puisque les concentrations en DCO totale et MLSS restent élevées ($114\text{-}632 \text{ mg.L}^{-1}$ et $63\text{-}452 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivement) et les bactéries et virus ne sont pas éliminés, réduisant ainsi les potentielles applications de réutilisation de l’eau traitée [8]. Les réacteurs UASB sont généralement limités, non pas par la dégradation de la DCO soluble, mais par la difficulté à retenir les MLSS [20]. Un post-traitement du type lagunage, ou décanteur secondaire, est généralement appliqué [74,75]. Récemment, Trego *et al.* [76] ont exploité le premier réacteur industriel (volume de 101 m^3) anaérobie granulaire (EGSB) pour le traitement d’eaux usées domestiques dans un pays tempéré (Royaume-Uni). Il a été démontré que les populations microbiennes ont une forte robustesse et une grande capacité d’adaptation face aux différences de charge et de température induites par les variations saisonnières. Jusqu’à 85% de la DBO a

été éliminée, néanmoins un traitement tertiaire supplétif est suggéré pour l’élimination de la DBO et des MLSS résiduelles [76]. Un autre inconvénient des réacteurs UASB pour le traitement des ERU se trouve dans les longs temps de démarrage des réacteurs qui peuvent s’étendre sur plusieurs mois selon l’inoculum utilisé (40-80 jours) [74].

Ainsi, par rapport aux CAS, les réacteurs UASB permettent (i) une demande énergétique minimale, (ii) une production de boues moindre et (iii) la génération et récupération du biogaz qui est envisagé comme ressource énergétique alternative. Cependant, son application aux eaux usées domestiques est entravée par (i) les longs temps de démarrage, (ii) le ralentissement du métabolisme bactérien pour les faibles températures – qui entraîne alors une élimination de la DCO insuffisante, pouvant néanmoins être compensée par un HRT plus long ou une concentration en biomasse plus élevée –, (iii) un bilan énergétique défavorable – à cause de la faible charge organique, du méthane dissous et des températures sub-optimales – et (iv) la qualité d’un effluent de sortie riche en nutriments mais avec une concentration en MLSS importante, ce qui empêche une réutilisation/valorisation directe. De ce fait, l’intégration d’une séparation physique permettrait de pallier plusieurs de ces contraintes.

2.2 Digesteur anaérobie combiné à la filtration membranaire

2.2.1 Principe du bioréacteur à membrane anaérobie

Le bioréacteur à membrane anaérobie (AnMBR) associe la digestion anaérobie à une séparation physique par membrane d’ultra- ou microfiltration. L’introduction de la barrière membranaire assure :

- la rétention totale de la biomasse au sein du réacteur, indépendamment des conditions opératoires et de la qualité de floculation des boues et du temps de séjour hydraulique appliqué. De cette façon, les microorganismes anaérobies à faible cinétique de croissance ont le temps de se multiplier ce qui augmente la concentration en biomasse active et spécifique au sein du réacteur. L’intensification du procédé, grâce au découplage entre le HRT et le SRT, permet d’avoir une capacité de traitement élevée tout en réduisant le volume des bassins biologiques et donc l’empreinte au sol et les coûts associés [77]. De plus, l’augmentation du SRT et de la concentration en biomasse diminue le taux de croissance des bactéries et, par conséquent, réduit certaines contraintes opérationnelles et les coûts associés au traitement et la gestion des boues en excès [77].

- la production d’un effluent potentiellement réutilisable. En effet, en sortie du AnMBR, l’effluent est dépourvu de matières en suspension mais est riche en nutriments puisque les composés azotés et phosphorés ne sont pas dégradés au cours de la digestion anaérobie. De plus, une récente étude a démontré l’aptitude des membranes d’ultrafiltration à retenir efficacement les bactéries (e.g. *E.coli*, *Enterococci* ; abattement 6,2-6,7 log), les œufs d’helminthes et les virus, produisant un effluent adapté à la *reuse*, à l’exclusion de l’eau potable, conformément aux directives européennes adoptées en Mai 2022 [78].
- la rétention, totale ou partielle, des particules, des colloïdes et des macromolécules. En raison de l’augmentation du temps de contact entre les composés organiques et la biomasse, les composés difficilement biodégradables sont ultérieurement dégradés ce qui améliore la qualité de l’effluent et le rendement bioénergétique [77].
- une meilleure robustesse du procédé. En effet, en cas de déstabilisation de l’écosystème due à un changement de conditions opératoires, de chocs toxiques ou variations de charge, la filtration membranaire maintient la biomasse dans le réacteur et retient une grande partie des matières organiques. Cela évite de mettre en péril les performances épuratoires, jusqu’à l’adaptation de la biomasse ou un retour à la normale.

2.2.2 Configurations

Comme pour les AeMBR conventionnels, l’intégration de la membrane au sein du réacteur biologique peut se faire en configuration (i) externe, (ii) immergée dans le réacteur biologique ou (iii) immergée dans un bassin membranaire externe au réacteur biologique (Figure 10).

- Les AnMBR à boucle externe ont été les premiers dispositifs testés [79–81]. Dans cette configuration, la membrane tubulaire mono- ou multicanal se situe à l’extérieur du réacteur biologique et la filtration se fait, le plus souvent, de l’intérieur vers l’extérieur de la membrane. La liqueur mixte est pompée à haut débit à travers le module membranaire, ce qui impose une pression transmembranaire (TMP, *transmembrane pressure*) permettant au liquide de traverser la membrane [82,83]. Dans cette agencement, la maintenance, le nettoyage et le remplacement des membranes sont facilités puisque les modules membranaires sont facilement extractibles [84]. Pour éviter l’accumulation des biosolides sur la surface membranaire, des vitesses de balayage tangentielles élevées sont appliquées (1 à 5 m.s⁻¹) afin d’induire un fort cisaillement aux abords de la membrane. Cependant, la recirculation des boues mène à une désintégration de la biomasse, ce qui diminue la taille des particules et l’activité biologique. De plus, elle entraîne le relargage de composés

colmatants, et contribue au colmatage membranaire [12,83,84]. Les flux de filtration observés pour des AnMBR à boucle externe s’élèvent jusqu’à $65 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (LMH) [12] mais cela induit une consommation énergétique importante, de l’ordre de 3,7 à 16,5 kWh.m^{-3} [77,85,86]. Il a été noté que les AnMBR agroindustrielles ont une demande spécifique en énergie (kWh.m^{-3}) 5 fois plus élevée que les AnMBR agroindustrielles à boucle externe.

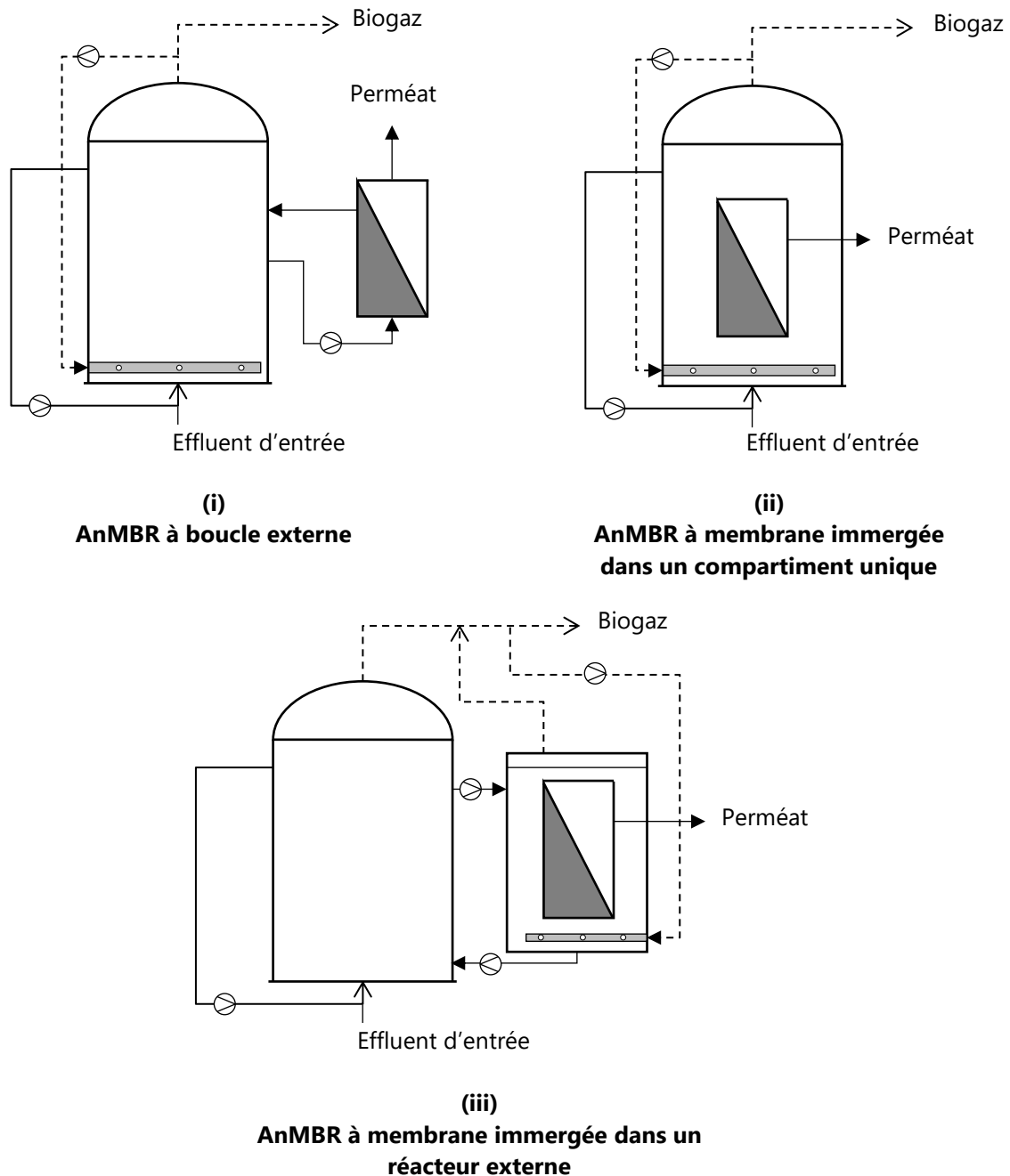


Figure 10 – Représentation schématique d’un AnMBR (i) à boucle externe, (ii) à membrane immergée dans le réacteur biologique et (iii) à membrane immergée dans un compartiment externe au bioréacteur.

- Les AnMBR à membrane immergée sont la deuxième génération développée pour limiter les consommations énergétiques. Les membranes peuvent soit être immergées directement dans le réacteur biologique (immersion interne), soit être immergées dans un compartiment séparé, recevant la liqueur mixte ou l’effluent du digesteur (immersion externe) (Figure 10). Dans les deux cas, le perméat est généralement obtenu par la pression hydrostatique exercée en amont et une pompe de suction en aval, ce qui fait de cette configuration une alternative énergétiquement plus intéressante (0,03-5,7 kWh.m⁻³) [77,86]. Les flux applicables sont plus faibles (2 à 25 LMH) que pour le module à boucle externe, et cela demande donc une surface membranaire et des coûts d’investissement plus élevés. En revanche, les membranes immergées sont moins enclines au colmatage grâce à la réduction des flux et à la conservation de l’intégrité des boues [12]. Le contrôle du dépôt sur la surface membranaire se fait majoritairement par recirculation tangentielle et par injection de gaz créant des cisaillements pariétaux [87]. L’immersion de la membrane en dehors du réacteur biologique permet une maintenance et un lavage des membranes plus simples car le bassin membranaire peut être dissocié du bioréacteur. En revanche, cela nécessite plus d’emprise au sol et des coûts de recirculation supplémentaires par rapport au réacteur AnMBR à membrane immergée [85]. Lim *et al.* [88] ont estimé que la pompe de recirculation pour l’homogénéisation des boues entre le bioréacteur et le bassin membranaire comptait pour 24% des coûts énergétiques totaux. De plus, lorsque la membrane est immergée dans un bassin externe, l’entraînement des boues par pression sélective est toujours présent ce qui stimule la croissance bactérienne. De ce fait, il a été rapporté un taux de croissance respectif de 0,05 et 0,02 gMLSS.j⁻¹ dans un AnMBR en immersion externe et interne [89].

2.2.3 Mise en application existante

Les premiers AnMBR à boucle externe commerciaux ont été mis en œuvre pour le traitement d’effluents agroalimentaires au Canada (ADI Systems®) et au Japon (Kubota®) aux alentours des années 2010 [90]. La technologie Memthane de Water Technologies – Biothane Systems International B. V. (The Netherlands) a par la suite été développée et sept AnMBR Memthane sont exploités actuellement pour le traitement d’effluents agroalimentaires et laitiers. Cependant, une limite à cette technologie est le fait que les AnMBR travaillent à des flux modérés maximaux de 30 LMH, bien inférieurs aux flux de 150 LMH qui peuvent être atteints pour le traitement d’effluents agroalimentaires par AeMBR [91,92].

Aux vues de leurs nombreux avantages, notamment l’élimination efficace de la DCO et des MLSS, couplée à la production nette d’énergie, les AnMBR suscitent de plus en plus d’intérêt

pour le traitement des ERU (Figure 11). Depuis une dizaine d’années, des AnMBR à échelle pilote (0,35 à 40 m³) ont été mis en œuvre pour le traitement d’eaux usées municipales réelles à température ambiante (Table 4). Ces essais ont été réalisés dans plusieurs pays tels que l’Allemagne [93], l’Espagne [94,95], le Royaume-Uni [62,96], les Etats-Unis [97,88] ou encore le Japon [98–100]. Pourtant, aucune application à grande échelle n’existe encore pour le traitement des eaux usées urbaines.

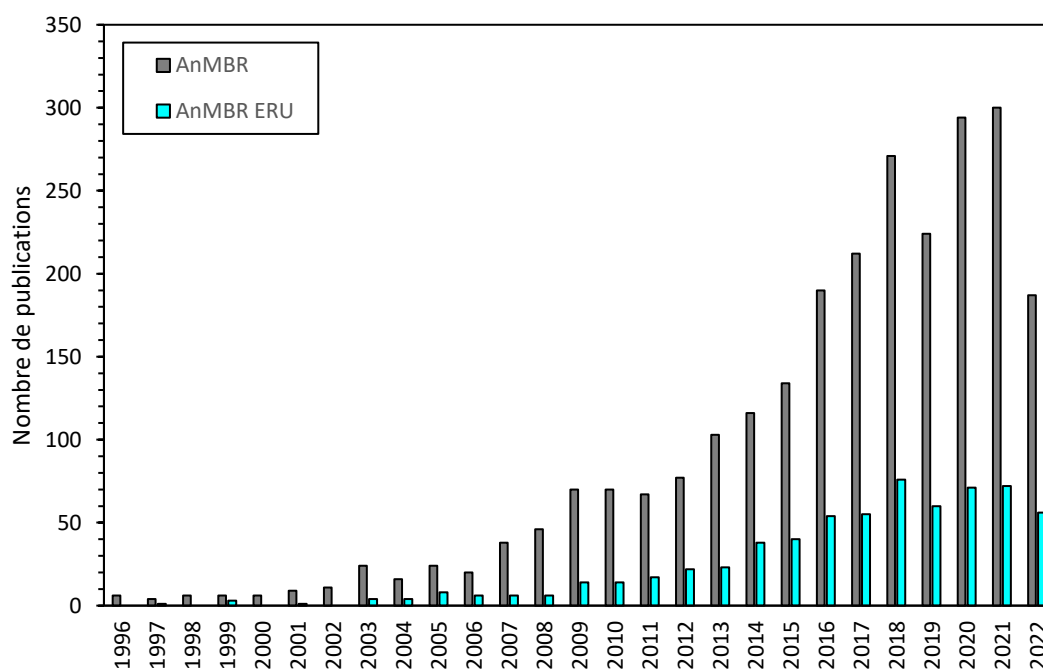


Figure 11 – Nombre de publications se référant aux AnMBR et aux AnMBR spécifiquement pour le traitement des ERU.

Source : Web Of Science le 03/10/2022. Mots clés : « anaerobic membrane bioreactor », « anaerobic membrane bioreactor and (domestic wastewater or municipal wastewater) ».

2.2.4 Performances des AnMBR pour le traitement des effluents domestiques

- Conversion de la matière organique en méthane

D’après les études pilotes présentées en Table 4, les AnMBR atteignent de très bons rendements d’élimination sur la DCO ($\approx 90\%$), démontrant qu’une très bonne qualité d’eau peut être atteinte, même dans des conditions sub-optimales. Entre 0,35 et 0,38 litres de méthane sont théoriquement produits à partir de 1 gramme de DCO à des températures psychrophiles ($\leq 25^\circ\text{C}$). Cependant, le rendement spécifique en méthane mesuré lors des études pilotes est généralement compris entre 0,10 et 0,25 L-CH₄/gCOD_{éliminée} (Table 4) ce qui est 35% à 75% inférieur à la valeur théorique. Cette différence peut être octroyée notamment à la baisse du

métabolisme bactérien lors des faibles températures, à la compétition entre les SRB et les méthanogènes et à la perte de méthane sous forme dissoute [95]. La proportion de méthane produit et retrouvé sous forme dissoute est de 20% à 90% (Table 4). Pour rappel, la dissolution du méthane est d’autant plus importante que la température est faible (§ B-1.3.2). Giménez *et al.* [94] ont rapporté un taux de méthane dissous de 29% et 91% à des températures de 29,2°C et 17,1°C, respectivement. Il est important de mentionner que la concentration en biogaz dissous n’est pas systématiquement mesurée. Parfois, les concentrations en biogaz dissous évoquées se basent sur des estimations par équilibre avec la phase gazeuse conformément à la loi de Henry [101]. Or, dans de nombreuses études, la concentration en CH₄ dissous dans les AnMBR a été rapportée comme étant jusqu’à 6,9 fois supérieure à la concentration théorique à l’équilibre (= supersaturation) [102]. Ainsi, ce manque de précision biaise parfois les conclusions observées.

- Bilan énergétique

En ce qui concerne les consommations énergétiques nettes, les valeurs rapportées pour les études pilotes vont de -0,47 (gain d’énergie) à 0,113 kWh.m⁻³, soit au moins 80% en moins que les consommations des AeMBR (0,6-2,0 kWh.m⁻³). Kong *et al.* [98] ont tout de même souligné le fait que les bilans énergétiques réalisés sur les pilotes sont généralement calculés grâce à des équations théoriques, ce qui peut fausser les résultats. Pour preuve, ils ont réalisé les bilans énergétiques sur un AnMBR et un CAS similaires selon les équations théoriques puis avec les données de consommations des équipements industriels réels. Dans le cas du bilan théorique, des consommations de 0,195 et -0,174 kWh.m⁻³ ont été estimées respectivement pour le CAS et le AnMBR. Concernant l’évaluation pratique, des consommations de 0,421 kWh.m⁻³ pour le CAS et -0,014 kWh.m⁻³ pour le AnMBR ont été évaluées. Ainsi, des précautions sont à prendre concernant les bilans énergétiques théoriques qui surestimeraient les bénéfices réels. Néanmoins, les bilans énergétiques théoriques et pratiques démontrent tous deux le fort potentiel du AnMBR à assurer un traitement de qualité, tout en limitant les consommations énergétiques par rapport aux traitements aérobies.

- Performances de filtration

Les procédés membranaires sont accompagnés des phénomènes de colmatage qui réduisent la productivité du procédé et nécessitent la mise en place de méthodes d’atténuation et d’élimination du colmatage, ce qui diminue la longévité des membranes [95,97]. Les flux de perméat des pilotes AnMBR pour le traitement des effluents urbains sont principalement entre 5 et 15 LMH (Table 4), plus bas que les flux de 20-30 LMH appliqués dans les AeMBR [103].

Table 4 – Résumé des études récentes menées sur des pilotes AnMBR pour le traitement d’eaux usées réelles à température ambiante.

Configuration	Volume	DCO _{in}	T	HRT	OLR	Elimination de la COD	Rendement spécifique en méthane	Taux de conversion en CH ₄	Taux de CH ₄ dissous	Flux	Consommation énergétique nette	Réf.
Unité	m ³	mg.L ⁻¹	°C	h	kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹	%	L-CH ₄ /g-DCO _{éliminée}	%	%	LMH	kWh.m ⁻³	
Immersion interne ^b	5	403-461	25	6-24	0,37-1,84	>90	≈0,08a (G+D)	61-69 (G+D)	19,7-20,3	-	-0,174 (-0,155) ^c	[98]
Immersion interne ^b	5	368-482	25	6-24	0,37-1,84	90-93	0,16-0,26 (G+D)	60-64 (G+D)	19,8-22,3	4,4-17,8	0,071 – 0,113	[99]
Immersion interne ^b	5	368-482	25	6-24	0,37-1,84	90-93	0,16-0,26 (G+D)	-	19,8-22,3	4,4-17,8	-	[100]
Immersion externe ^b	40	1235	27-30	24-60	-	92	0,19-0,21 (G+D)	-	≈10	15-23,5	-	[95]
Immersion externe ^b	40	713-1345	18-27	26-42	-	89-93*	0,04-0,17* (G)	-	-	12-17,2	-0,47 – 0,04	[5]
Immersion externe ^b	2.1	300-889	15-30	12-29	0,25-1,4	90-94	0,02-0,08 (G+D)	-	29-91	7-11	-	[94]
Immersion externe ^b	1.5	197-553	ambiante	16	-	84	-	-	-	6	-	[62]
Immersion externe ^b	1.5	720-893	18-25	5.3-10	1,3-2,4	87-90	-	43-62 (G+D)	27,4-53,5	6,5-12,3	-0,11	[97]
Immersion externe ^b	1.4	610	13-32	11	1,3	88	0,11-0,18 (G+D)	-	42	7,6	-0,095	[88]
Immersion externe ^b	1.2	338	8-22	16	0,5*	80-95	-	-	-	6	-	[96]
Immersion externe ^b	0.35	630	20	19	0,5-0,9	82-90	0,23 (G)	-	-	7	-	[93]

* calculé/estimé à partir des données fournies dans la publication ; G : méthane gazeux ; D : méthane dissous.

^a en L-CH₄.L⁻¹ ; ^b injection de biogaz pour le contrôle du colmatage ; ^c la valeur entre parenthèses prend en compte la récupération du méthane dissous.

La liqueur mixte des bioréacteurs anaérobies a été identifiée comme ayant une plus grande propension au colmatage par rapport aux bioréacteurs aérobies, due à une concentration en colloïdes et fines particules plus importante [104]. Dans la majorité des cas, la méthode de gestion du colmatage adoptée dans les AnMBR est l’injection de (bio)gaz. Or, c’est une technique très énergivore. Plusieurs études ont estimé que l’injection de biogaz demande une consommation en énergie d’environ 0,15-0,20 kWh.m⁻³ [5,88,95,97]. De multiples études ont indiqué que 50-70% de l’énergie totale d’un AnMBR est dédiée à la maîtrise du colmatage par injection de biogaz [95,98,105,106].

La mise en place de stratégies alternatives afin de (i) promouvoir la conversion de la DCO en méthane, (ii) récupérer le méthane dissous et (iii) améliorer la gestion du colmatage permettrait d’accroître la compétitivité du AnMBR en termes de neutralité énergétique, coût financier, durabilité et productivité, et ainsi permettre son développement à échelle industrielle pour le traitement des eaux résiduaires urbaines.

2.2.5 Nouveaux procédés intégrant un bioréacteur à membrane anaérobie

- Bioréacteur à membrane anaérobie osmotique

Le bioréacteur à membrane anaérobie osmotique (AnOMBR, *anaerobic osmotic membrane bioreactor*) est le couplage entre un digesteur anaérobie et une membrane d’osmose directe (Figure 12a). La membrane d’osmose directe permet le passage de l’eau au travers d’une membrane dense semi-perméable sous l’effet d’un gradient osmotique. Le gradient osmotique est induit par la différence de concentration entre l’eau usée (faible pression osmotique) et une solution saline concentrée, appelée solution d’extraction (forte pression osmotique). Le AnOMBR a un fort potentiel en raison du fort taux d’élimination de la DCO, au-delà de 95% [107,108], de la faible consommation énergétique et de la plus faible sensibilité des membranes au colmatage par rapport aux membranes d’ultrafiltration (UF) et microfiltration (MF) [109]. La séparation des sels et de l’eau traitée de la solution d’extraction peut être réalisée par nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI), permettant la régénération de la solution saline concentrée. Le point limitant majeur du AnOMBR est la concentration des sels dans la liqueur mixte (jusqu’à 20 mS.cm⁻¹) qui affecte le flux de filtration, le colmatage membranaire et l’activité biologique [110]. Le couplage du AnMBR avec des membranes de FO et de MF (Figure 12b) a été testé pour atténuer l’accumulation des sels dans le réacteur biologique. Il a été conclu que l’intégration de la membrane MF permet l’évacuation des sels et le maintien

d’une salinité constante ($2,5-4,0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) [111]. Néanmoins, cette double intégration nécessite des procédures et des coûts d’investissement et d’exploitation plus importants [110].

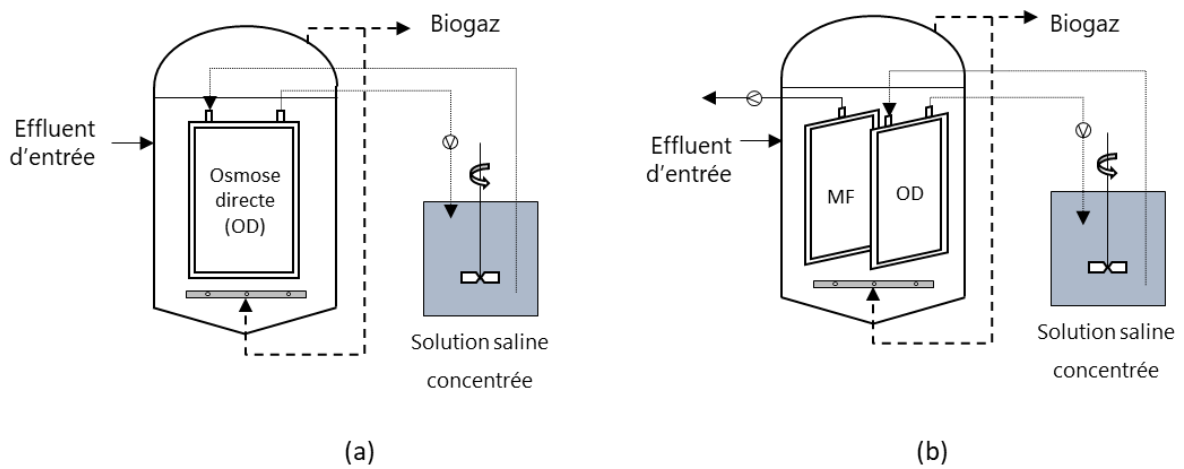


Figure 12 - Représentation schématique (a) d’un AnOMBR et (b) d’un AnOMBR couplé MF (adapté de Chen *et al.* [107] Wang *et al.* [111]).

- AnMBR à membrane rotative

Dans cette configuration la membrane est mise en mouvement rotatif, créant une contrainte de cisaillement à la surface de la membrane. Les turbulences et contraintes de cisaillement aux abords de la membrane réduisent la polarisation de concentration et la formation du dépôt de colmatage. Ruigómez *et al.* [112,113] ont comparé les performances de filtration entre des AnMBR à membrane rotative (Figure 13) et un AnMBR conventionnel à injection de biogaz.

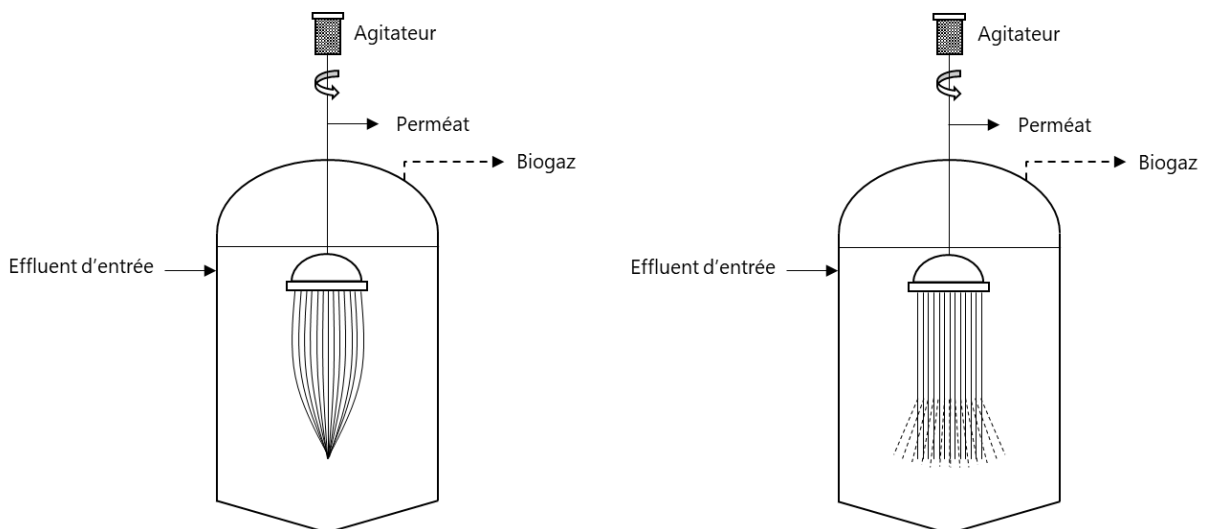


Figure 13 – Représentation schématique de deux types de réacteur AnMBR à membrane rotative (adapté de Ruigómez *et al.* [112,113]).

À énergie spécifique identique, le système rotatif a atteint un flux critique 17- 20% plus élevé que le système à injection de gaz [112] et une propension à la limitation du colmatage 2 fois plus élevée [113]. Il a été conclu que la membrane rotative permet une réduction de la vitesse de colmatage ainsi que l’élimination du dépôt formé grâce à une distribution plus homogène de l’énergie spécifique fournie. Cependant, la consommation énergétique d’un tel système a été estimée à 0,3 kWh.m⁻³ ce qui est plus élevé que la majorité des études menées avec injection de biogaz (Table 4). De plus, l’impact des vitesses de rotation sur les performances du procédé et l’activité biologique est encore à explorer [110].

- AnMBR gaz-*lift*

Le AnMBR gaz-*lift* est une variante des AnMBR à boucle externe dont l’objectif est d’augmenter les forces de cisaillement à la surface de la membrane tout en réduisant les coûts énergétiques liés aux vitesses tangentielles élevées. Le AnMBR gaz-*lift* est fondé sur la technologie des AeMBR dits « air-lift » qui met en jeu un mélange diphasique (gaz-liquide) où l’injection d’air comprimé en bas de colonne provoque l’entraînement de la phase liquide. Ainsi les vitesses de recirculation sont largement diminuées. Prieto *et al.* [114] ont pu maintenir des flux de filtration élevés, de l’ordre de 10 à 15 LMH, sur une période continue de 100 jours avec une vitesse de recirculation de 0,5 m.s⁻¹ et un ratio des débits gaz-liquide de 0,1. Dolejs *et al.* [115] ont observé d’excellents abattements sur la DCO totale (94 et 90% à 35°C et 15°C, respectivement) lors du traitement d’effluents synthétiques municipaux (OLR 0,6-0,9 kgDCO.m⁻³.j⁻¹). Une légère augmentation de la pression transmembranaire a été constatée dans les conditions psychrophiles à cause de l’augmentation de la viscosité et l’accumulation de matières organiques mais aucun colmatage sévère n’a été relevé. Malgré la diminution des vitesses de recirculation liquide, ce dispositif nécessite des coûts d’investissement et des spécificités techniques supérieures aux AnMBR classiques.

- Bioréacteur à membrane anaérobie fluidisé (AnFMBR)

Ce dispositif regroupe les AnMBR dont le réacteur biologique est de type lit fluidisé avec addition de support pour maintenir la biomasse dans le système (cf. § B-1.3.4 ; Figure 14). De multiples supports ont été testés, à savoir, du charbon actif en grain (CAG) [116–119] et en poudre [120], des garnissages en PET⁶ [116,121,122], en silice [116] ou en PVDF⁷ [123], ainsi que des milli-éponges poreuses en polyuréthane [52]. Dans chacune de ces études, les AnFMBR

⁶ polyéthylène terephthalate

⁷ polyfluorure de vinylidène

présentaient des vitesses et des taux d’encrassement inférieurs aux AnMBR conventionnels à injection de biogaz. D’après Aslam *et al.* [121], l’effet d’abrasion du support a permis de réduire de 30% le taux de colmatage et de 67% les dépenses énergétiques par rapport à un AnMBR avec injection de biogaz seule. L’intégrité de la membrane n’a pas été impactée à court terme (25h) lors de l’utilisation de billes en PET. En revanche, après 2 ans d’exploitation, Shin *et al.* [124] ont observé une détérioration de la membrane à la suite des impacts physiques du CAG. Pour augmenter la compétitivité de ce procédé les pistes de recherche s’articulent autour des membranes céramiques [125,126]. L’impact des caractéristiques et de la taille des supports sur les performances globales du procédé est aussi exploré [116,120,123].

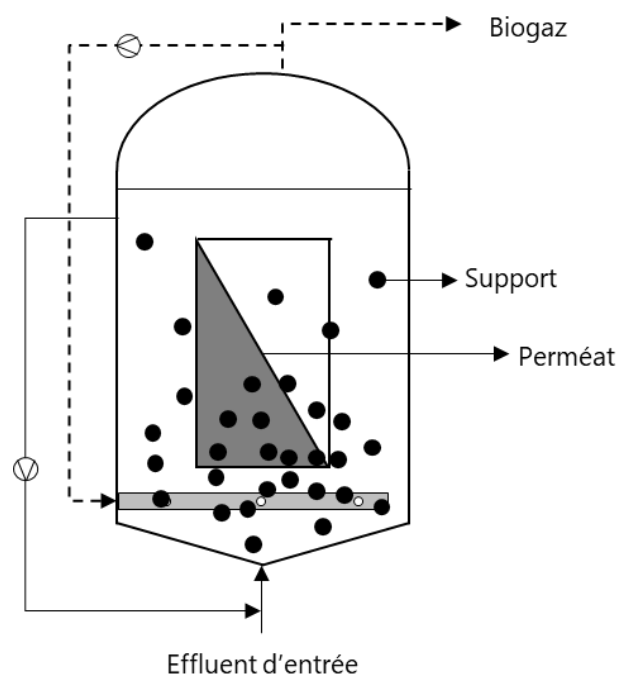


Figure 14 - Représentation schématique d’un réacteur AnFMBR (adapté de Aslam *et al.* [116]).

- Bioréacteur à membrane anaérobie intégrant le *quorum quenching*

Le *quorum quenching* (QQ) repose sur l’inhibition de la communication entre les bactéries (*quorum sensing*) par des inhibiteurs chimiques, biologiques ou enzymatiques, afin de réduire la production de produits microbiens, reconnus comme largement impliqués dans le colmatage. Après avoir démontré son efficacité dans les AeMBR depuis une quinzaine d’années, le QQ a récemment été testé sur les AnMBR et jugé efficace [127–130]. Liu *et al.* [127] ont comparé deux AnMBR traitant des ERU synthétiques, dont l’un contenait des bactéries du genre *Microbacterium sp.*, imbriquées dans des billes d’alginate, en tant qu’agent inhibiteur. Il a été démontré que le QQ généré par les bactéries encapsulées permettait de réduire de 8 à 10 fois la vitesse de colmatage membranaire en réduisant la production de SMP/EPS de 39,7% à 80,6%.

- Bioréacteur anaérobie à membrane dynamique

Le bioréacteur anaérobie à membrane dynamique (AnDMBR, *Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactor*) intègre un support filtrant de taille de pores 10-200 μm (mailles en nylon, supports non tissé, mailles en acier inoxydable) sur lequel une seconde couche de filtration va être formée par un dépôt de particules et par le développement d’un biofilm. La réjection des particules se fait alors grâce au dépôt dont les caractéristiques vont évoluer dans le temps [131,132]. Lorsque la baisse de perméabilité de la membrane devient trop sévère, la seconde couche de filtration est éliminée ou réduite par simple lavage physique et une nouvelle couche de dépôt filtrante est formée. Hu *et al.* [131] ont recensé des rendements d’élimination sur la DCO et sur les MLSS respectivement de 60-90% et 90-100%, lors du traitement d’ERU à température ambiante par AnDMBR. Une très large gamme de flux, entre 1 et 65 LMH, a été rapportée avec des temps de fonctionnement de 15 à 130 jours selon les études.

- Bioréacteur à membrane anaérobie « Anammox »

Dans ce réacteur, la biomasse est enrichie en bactéries capables de réaliser l’oxydation anaérobie de l’ammonium. L’ammonium est alors oxydé directement sous forme d’azote gazeux dans des conditions anoxiques (sans oxygène) et les nitrites (NO_2^-) sont les accepteurs d’électrons. Contrairement aux réacteurs conventionnels anaérobies, les Anammox-AnMBR permettent de dégrader une partie de la pollution azotée comme recommandé pour le traitement des eaux en zone sensible. Par rapport aux boues activées qui sont mises dans des conditions anaérobie-anoxie-aérobie successivement, cette technologie est reconnue pour être moins coûteuse et moins énergivore (réduction de 40% de la consommation d’oxygène), de réduire la production de biomasse et de diminuer les émissions de CO_2 . Il a été rapporté que le procédé Anammox-AnMBR permettait d’économiser 90% des coûts en électricité par rapport à un procédé CAS [133].

3. Bioréacteur à membrane anaérobie à biomasse granulaire

3.1 Généralités

L’intégration simultanée de la filtration membranaire et des boues granulaires aux procédés biologiques serait le moyen de surmonter les limites de chaque procédé évoqué précédemment, i.e. concentration en biomasse, qualité de l’effluent, colmatage membranaire. Par rapport aux variantes des AnMBR précédemment présentées, le G-AnMBR suscite un grand intérêt avec

17,9% de la part des études sur les AnMBR pour le traitement d’eaux usées domestiques (Figure 15a).

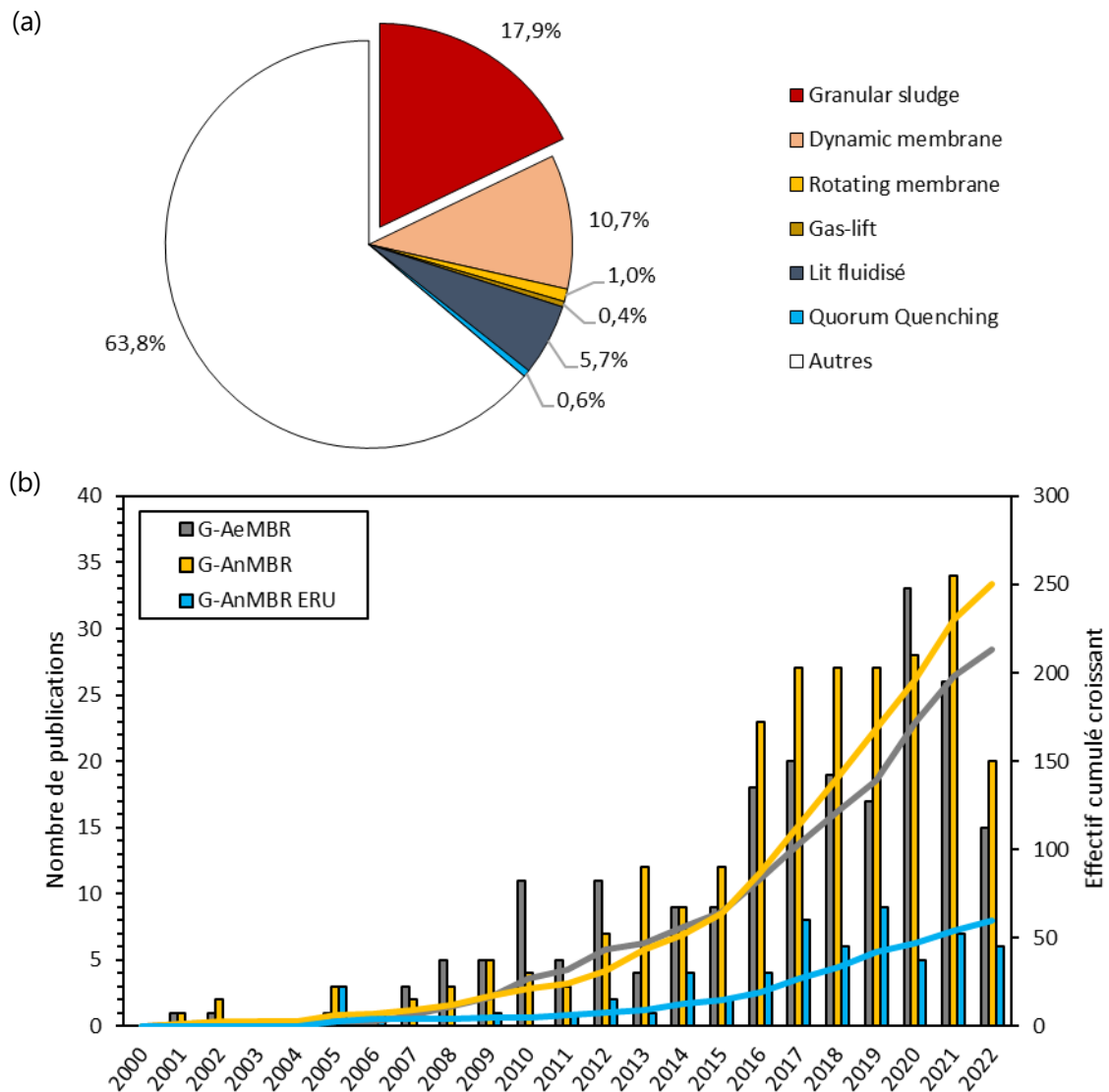


Figure 15 – Dynamique de recherche (a) concernant les G-AnMBR par rapport aux autres variantes de AnMBR pour le traitement des ERU et (b) de 2000 à 2022, concernant les G-AnMBR par rapport aux G-AeMBR et les G-AnMBR spécifiquement pour le traitement des ERU.

Source : Web Of Science le 03/10/2022. Mots clés (a) « domestic wastewater or municipal wastewater », « membrane or ultrafiltration or microfiltration or anaerobic membrane bioreactor », « anaerobic digestion or methanisation or anaerobic or methanogenic », « dynamic membrane », « rotating membrane », « gas-lift », « fluidized », « quorum quenching »; (b) « anaerobic membrane bioreactor », « granular anaerobic membrane bioreactor », « granular anaerobic membrane bioreactor and (domestic wastewater or municipal wastewater) ».

Ce couplage de technologie est étudié aussi bien pour les bioprocédés anaérobies qu’aérobies. Bien qu’initiés au début du 21^{ème} siècle, 50% des travaux de recherche autour des bioréacteurs à membrane à biomasse granulaire ont été réalisés entre 2016 et 2022 (Figure 15b).

Le premier bioréacteur à membrane aérobie granulaire (G-AeMBR) a été initié par Li *et al.* [134] pour le traitement d’eaux usées municipales. En comparaison avec un AeMBR classique, le G-AeMBR a démontré de meilleures performances épuratoires (i.e. DCO, azote) et un meilleur maintien de la perméabilité membranaire au cours du temps. Néanmoins, les mécanismes de colmatage et décolmatage ayant lieu au sein de G-AeMBR sont encore trop peu connus pour permettre leur application à grande échelle. Ainsi, les récentes recherches se concentrent sur la caractérisation de la matrice et des composés colmatants, largement axés sur les EPS [135,136], l’étude mécanistique des phénomènes de colmatage [10,64,136], le lien entre les propriétés des granules et le colmatage membranaire [64] ou encore la modélisation des différents mécanismes de décolmatage [10,137].

Les premières combinaisons de digesteur anaérobie granulaire (UASB) et séparation membranaire ont été menées par Bailey *et al.* [79] en boucle externe (eau usée synthétique 5000 mg.L⁻¹) et Hernández *et al.* [138] en immersion interne (molasse) dans le but d’éliminer les particules en suspension et conserver la totalité de la biomasse dans le réacteur. Ces études ont démontré des résultats prometteurs sur le rendement d’élimination de la DCO (98-99%) [79] et la capacité de la membrane à maintenir la stabilité de l’UASB [138]. En 2005, un G-AnMBR à échelle laboratoire (i.e. EGSB + membrane immergée interne) a été exploité pour le traitement d’eaux usées synthétique simulant des eaux usées domestiques. Le réacteur a démontré d’excellentes performances d’élimination des matières organiques pour des températures de travail allant de 15 à 25°C, avec en moyenne 90% d’élimination de la DCO [139]. Cette première étude a permis de mettre en évidence le potentiel du G-AnMBR pour le traitement d’eaux usées domestiques.

3.2 Performances et limites du G-AnMBR

3.2.1 Capacité d’élimination et de conversion de la matière organique

Plusieurs études ont confirmé la capacité des G-AnMBR à éliminer efficacement la DCO. La Table 5 recense quelques études menées sur des G-AnMBR pilotes et laboratoires pour le traitement d’eaux usées domestiques à température sub-mésophile (< 30°C). Des rendements d’élimination supérieurs à 90% ont été atteints à des températures entre 20°C et 30°C par les G-AnMBR à membrane immergée [52,89,140–142]. Aucune différence sur

l’élimination de la DCO et le taux de conversion de la DCO en méthane n’a été observée entre un G-AnMBR à immersion interne et immersion externe [89]. Il est à noter que lorsque la membrane est en boucle externe, le taux de DCO éliminée diminue dans une gamme de 80 à 90% (Table 5). Ce phénomène s’explique notamment à cause de l’abrasion des particules sous l’action de la recirculation à haut débit [143–145]. Quoiqu’il en soit, le G-AnMBR pallie la limite de traitement des UASB en assurant la rétention de toute la biomasse, des particules et des composés colloïdaux [146].

Au regard de la Table 5, quand les températures passent en dessous de 20°C, des rendements épuratoires plus faibles aux alentours de 75-85% ont été observés [96,139,147–149]. Cela avait déjà été relevé par Chu *et al.* [139] où, en dessous de 15°C, l’abattement sur la DCO a chuté de 90% à 78% [139]. De même, Martin-Garcia *et al.* [96] ont pointé une baisse du rendement sur la DCO de 92% à 78% lorsque la température est passée de 25°C à 15°C. La baisse du rendement épuratoire des G-AnMBR, en parallèle de la baisse de la température, traduit la diminution de l’activité biologique anaérobie [139,150,151]. Il a été démontré que le taux de conversion de la DCO en méthane était plus de deux fois plus faible à 15°C qu’à 20-25°C [152]. D’autre part, les taux de conversion obtenus dans les G-AnMBR à 20°C (Table 5) sont autour de 0,15 L-CH₄.gDCO⁻¹ - soit deux fois moins que la valeur théorique de 0,35 L-CH₄.gDCO⁻¹ – faisant état du manque d’efficacité de la biomasse. De plus, la baisse de température entraîne l’accumulation de DCO particulaire dans le réacteur (cinétique de réaction plus lente) et l’augmentation de la production en produits microbiens solubles (§ C-3.2.4) faiblement biodégradables [96,147]. Il a cependant été remarqué que des longs HRT permettaient de compenser la baisse du métabolisme bactérien anaérobie [139,152]. En revanche, plus le HRT est long plus l’emprise au sol et les coûts d’investissement sont importants [153]. D’un autre côté, la problématique du biogaz dissous énoncé pour les AnMBR (§ B-2.2.4) est tout aussi présente dans les G-AnMBR ce qui diminue la quantité de bio-énergie directement récupérée et libère des gaz à effet de serre (GES) dans l’atmosphère. Néanmoins, peu d’études sur les G-AnMBR prennent en compte la problématique du méthane dissous (Table 5).

3.2.2 Performances de filtration

Les flux de filtration appliqués pour les G-AnMBR sont majoritairement compris entre 5 et 12 LMH (Table 6), peu compétitifs par rapport aux flux des AeMBR (20-30 LMH) [103]. Cela est dû au fait que les recherches sur les G-AnMBR sont récentes et peu nombreuses et, tout comme pour les AnMBR, les flux de filtration sont limités par le colmatage membranaire. Le colmatage membranaire sera discuté plus en détail dans la partie suivante (§ C). Cependant,

Table 5 - Résumé des études récentes menées sur des G-AnMBR à échelle laboratoire et pilote pour le traitement d’eaux usées réelles à température ambiante.

	Configuration	Volume	Eau traitée	DCO _{in}	T	HRT	OLR	Elimination de la DCO	Rendement spécifique en méthane	Références
	-	L	-	mg.L ⁻¹	°C	h	kgDCO.m ⁻³ .j ⁻¹	%	L-CH ₄ /gDCO _{éliminée}	
EGSB	Immersion interne	4,7	Synthétique	383-849	15-25	3,5-5,7	1,6-4,5	85-96	0,18-0,42 ^a (G)	[139]
EGSB	Immersion interne	2,7	Synthétique	619-848	25	13,5	0,76-1,0*	91	-	[140]
UASB	Boucle externe	34	Réelle	58-348	27-30	5,5-10	0,3-0,9	77-81	0,04-0,08*	[143]
UASB	Boucle externe	12,5	Synthétique	350	27-30	4-12	-	81-89	-	[144]
UASB	Boucle externe	180	Réelle	540	25	4,5-6	1,1-4,3	88	-	[154]
UASB	Boucle externe	700	Synthétique	738-993	Ambiante	4-12	-	86-94	-	[145]
UASB	Immersion interne	2000	Réelle	731	Ambiante	9,3	-	83	0,68 ± 0,58 (G) ^b	[20]
UASB	Immersion interne	10	Synthétique	500	27-30	2-12	1-6	>90	-	[142] [141]
UASB	Boucle externe	7	Synthétique	530	25	6	2	92	0,17-0,19*	[155]
UASB	Immersion interne	4	Synthétique	320-360	20	12	0,6-0,7*	91,3	0,16 (G)	[89]
UASB	Immersion interne	3	Synthétique	330-370	20	12	0,5-0,6*	91,8	0,13 (G)	[52]
UASB	Immersion interne	2*	Synthétique	350-430	15	3	3,7-4,6	> 80*	-	[149]
UABS	Immersion externe	4	Synthétique	320-360	20	12	0,6-0,7*	92,6	0,16 (G)	[89]
UASB	Immersion externe	72,5	Réelle	221	16,3	8	< 1,0*	83	-	[148]
UASB	Immersion externe	100	Réelle	208	10-13	8	-	76	-	[147]

CHAPITRE I – Etat de l’art

	Configuration	Volume	Eau traitée	DCO _{in}	T	HRT	OLR	Elimination de la DCO	Rendement spécifique en méthane	Références
UASB	Immersion externe	125	Réelle	338	8-22	16	0,5*	84-86	-	[96]
UASB	Immersion externe	310	Réelle	892	18	7	2,0-2,5	87	0,18-0,23 (G+D)	[156]
UASB	Immersion externe	459	Réelle	978	18	12,8-14,2	1,6-2,0	≈ 90	≈ 0,20 (G+D)	[157]

* calculé/estimé à partir des données fournies dans la publication ; ^a en L-CH₄.L⁻¹ ; ^b supérieure à la valeur théorique de 0,35 L-CH₄/gDCO_{éliminée}.

Martin-Garcia *et al.* [96] ont noté le bénéfice de la biomasse granulaire sur le colmatage membranaire en comparaison avec de la biomasse floculée. Ainsi, pour un flux de 13-14 LMH et une vitesse ascensionnelle gazeuse (U_g) de $0,014 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ la vitesse de colmatage dans le G-AnMBR était de $0,2 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $1,5 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le AnMBR. D’autre part, à flux de filtration identique (10 LMH), Wang *et al.* [147] ont mesuré une perméabilité pour la liqueur mixte dans le G-AnMBR de $67 \text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ tandis qu’elle s’élevait à $177 \text{ LMH}\cdot\text{bar}^{-1}$ dans le AnMBR. Dans une autre étude, la résistance totale de filtration était de $9,32 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ pour des boues flocuées et chutait à $4,0 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ avec des boues granulaires [64].

Cette différence est expliquée, premièrement, par la taille, la densité et la structure compacte des granules qui induisent moins de blocages de pores et de dépôts à la surface de la membrane [10]. Ensuite, une plus grande quantité de SMP/EPS colloïdaux (500 kDa - $1,2 \text{ }\mu\text{m}$) et de DCO particulaire a été rapportée dans les AnMBR classiques [65,96,147]. L’utilisation des biopolymères dans la formation et la structuration des granules permet d’avoir moins d’EPS/SMP en solution et de limiter le colmatage membranaire (l’implication des EPS dans le colmatage sera discutée dans la section suivante (§ C)) [158]. Néanmoins, la surproduction de SMP en réponse à la baisse de température a également été liée à l’augmentation du colmatage membranaire [151]. De plus, d’après les travaux de recherche recensés en Table 6, l’étude du colmatage des G-AnMBR n’est pas très développée. Les réacteurs G-AnMBR sont souvent exploités avec des hautes vitesses tangentielles ou des débits d’injection de biogaz élevés, très coûteux en énergie [20,96,143,147,148,156,157].

Dans le AeMBR, la demande spécifique en gaz (SGD, *specific gas demand*) communément rapportée est de $0,2$ - $0,8 \text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ [103], soit 50% à 300% plus faible que celle appliquée généralement dans les AnMBR (1 - $2 \text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) [104]. Un SDG de $2 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ résulte en une demande énergétique de $1,79 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ce qui diminue considérablement la compétitivité du G-AnMBR par rapport aux procédés conventionnels [159]. En considérant qu’en moyenne le biogaz produit permet de générer une quantité d’électricité de $\sim 0,3 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ (en considérant une DCO_{in} de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et un taux de conversion de $0,2 \text{ L}\cdot\text{CH}_4/\text{gDCO}_{\text{éliminée}}$) [160], il paraît évident que les consommations énergétiques du G-AnMBR doivent être diminuées à leur maximum pour se rapprocher de la neutralité énergétique.

Il est ainsi possible de conclure que la digestion anaérobie est un sérieux concurrent aux CAS, notamment grâce à son intérêt énergétique. Le G-AnMBR est un procédé hybride qui

Table 6 – Méthodes de gestion du colmatage et colmatage membranaire des études récentes menées sur des G-AnMBR pour le traitement d’eaux usées réelles à température ambiante.

Configuration	T °C	Flux LMH	Stratégie de contrôle du colmatage	Résistance 10^{12} m^{-1}	Vitesse de colmatage kPa.j^{-1}	Références
Immersion interne	15-25	-	ULV 0,7 m.h^{-1} Cycle F 8 min / R 2 min	Rt 106,5 Rc 96,8 Rp 9,48	-	[139]
Immersion interne	25	4.15	ULV 3,8 m.h^{-1} Cycle F / BW 15 min / 0,25 min	-	-	[140]
Boucle externe	27-30	10.5	CFV 0,22 / 0,4 / 1,45 m.s^{-1} CFV 0,4 + Cycle F 10 min / BW 20 s ULV 0,12-0,04 m.h^{-1}	-	60 / 10 / 2,4 * < 0,18 *	[143]
Boucle externe	27-30	5	CFV 2 m.s^{-1} TMP 103,35 kPa	α 0,5-1,5 $10^{15} \text{ kg.m}^{-1}$	-	[144]
Boucle externe	25	3.75-11.25	Cycle F 15/30/60 min / BW 0.08 min CFV 2 m.s^{-1}	-	1,5-3,4 % .d^{-1}	[154]
Boucle externe	Ambiante	-	Cycle F 23 h / CC 1 h (NaOCl 300ppm) TMP 55,12 kPa	α 1-2 $10^{11} \text{ kg.m}^{-1}$	0,15-0,3	[145]
Boucle externe	25	12.3	ULV 0,6 m.h^{-1} Cycle F 3 min / BW 0,3 min Injection de gaz Q_g 48 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$	-	-	[155]
Immersion interne	Ambiante	9.5	Vibration 0,6 Hz Injection de gaz Q_g 38 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$ + vibration (0,45 Hz)	-	-	[20]
Immersion interne	27-30	5	ULV 2,5 m.h^{-1} CFV 1 m.s^{-1} Cycle F 4 min / R 1 min	Rt 96,8-156,6 Rc 95,3-154,6 Rp 0,9-1,5	0,6-1,5 *	[142] [141]
Immersion interne	20	7	ULV 0,7 m.h^{-1} Cycle F 8 min / R 2 min	Rt 207 Rc 191 Rp 15	0,9	[89]

Configuration	T	Flux	Stratégie de contrôle du colmatage	Résistance	Vitesse de colmatage	Références
Immersion interne	20	5.3	ULV 3,2 m.h ⁻¹ Cycle F 8 min / R 2 min	Rt 197 Rc 187 Rp 9.5	0,5	[52]
Immersion interne	15	15-20	ULV 5 m.h ⁻¹	-	-	[149]
Immersion externe	20	7	ULV 0,7 m.h ⁻¹ Cycle F 8 min / R 2 min	Rt 134 Rc 126 Rp 7	0,4	[89]
Immersion externe	16.3	5-15	Injection de gaz SGD 0,1-2,0 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ Cycle F 9 min / R 1 min			[148]
Immersion externe	10-13	12	ULV 0,8-0,9 m.h ⁻¹			[147]
Immersion externe	8-22	6	ULV 0,7-1 m.h ⁻¹ Injection de gaz U _g 0-205,2 m.h ⁻¹	-	0,03-5,8	[96]
Immersion externe	18	10-14	Injection de gaz U _g 40-60 m.h ⁻¹ ; SGD 0,1-1 Nm ³ .h ⁻¹ Cycle F 7,5/30 min / BW 1/0,25 min / R 0,08 min	-	-	[156]
Immersion externe	18	10-14	Injection de gaz U _g 9-16 m.h ⁻¹ Cycle F 7,5 min / BW 0,5 min / R 0,3 min	-	0,1-1,9	[157]

U_g = vitesse ascensionnelle gazeuse, SGD = demande spécifique en gaz, *specific gas demand*.

supplante les performances épuratoires des réacteurs UASB et permet de diminuer le colmatage membranaire par rapport aux AnMBR classiques à boues floculées.

Cependant, son application pour le traitement des eaux usées domestiques est freinée par :

- la faible concentration en DCO dans les effluents domestiques, qui entraîne une production de biogaz (= énergie) limitée. Ainsi, pour atteindre la neutralité énergétique, il est nécessaire de maximiser la conversion de la DCO en méthane et réduire les dépenses énergétiques de tout le procédé.
- les faibles températures qui entraînent la baisse de l’activité biologique, l’augmentation de la dissolution du méthane et l’augmentation du colmatage membranaire. Ces facteurs diminuent le potentiel énergétique du G-AnMBR et donc sa compétitivité par rapport aux procédés conventionnels.
- le colmatage de la membrane, qui augmente considérablement les consommations énergétiques et diminue la productivité du procédé.

De ce fait, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer le procédé en termes de performances épuratoires, colmatage membranaire et bilan énergétique lors du traitement des eaux usées domestiques (i.e. faible charge organique et température ambiante).

C. Le colmatage membranaire

1. Généralités sur le colmatage membranaire

Le colmatage membranaire, ou l’encrassement de la membrane, est l’accumulation de matière particulaire, colloïdale ou dissoute sur la surface membranaire ou dans les pores de la membrane qui entraîne la diminution de la perméabilité de la membrane. Le colmatage membranaire est la limite majeure des procédés membranaires puisqu’il augmente considérablement les coûts énergétiques, réduit la productivité du système et demande des opérations de maintenance et de nettoyage des membranes. Les lavages détériorent les membranes, réduisant leur durée de vie et augmentant les coûts de remplacement [161].

En conséquence, plus d’un tiers des études concernant les bioréacteurs à membrane entre 2010 et 2022 se rapportent à la problématique du colmatage membranaire (Figure 16). Les études sur le colmatage sont très nombreuses pour les AeMBR avec ~2350 publications de 2010 à 2022 (soit en moyenne 196 publications par an), contre ~600 publications pour les AnMBR

(~50 publications par an) et moins de 90 pour les G-AnMBR (7-8 publications par an). Pour le bioréacteurs anaérobies, 50% des études ont été réalisées sur les 5 dernières années (2017-2022).

1.1 Impact sur la filtration membranaire et quantification macroscopique

Le colmatage membranaire s’évalue, à l’échelle macroscopique, soit par la chute du débit de filtration, lorsque le système membranaire fonctionne à pression constante, soit par l’augmentation du gradient de pression (appelé pression transmembranaire), quand la filtration s’effectue à débit constant. Industriellement, les bioréacteurs à membrane sont communément exploités à débit de filtration constant [161]. Le suivi du colmatage se fait alors par le suivi de la pression transmembranaire (*TMP*, *Transmembrane Pressure*) au cours du temps. La pression transmembranaire se mesure par différence de pression entre l’amont et l’aval de la membrane (Équation 5).

$$TMP = P_{amont} - P_{aval} \quad \text{Équation 5}$$

avec TMP : pression transmembranaire (mbar)
 P_{amont} : pression mesurée à l’amont de la membrane (mbar)
 $P_{perméat}$: pression mesurée dans le perméat (mbar)

Cette *TMP* permet de mesurer la perméabilité de la membrane et la résistance hydraulique apportée par la barrière de filtration (R_t), incluant la résistance de la membrane (R_m) et celle du colmatage (R_f), en utilisant la loi de Darcy (Équation 6).

$$J = \frac{TMP}{\mu (R_m + R_f)} = L_p TMP \quad \text{Équation 6}$$

avec J : flux de perméat ($m^{-3}.m^{-2}.s^{-1}$)
 TMP : pression transmembranaire (Pa)
 μ : viscosité cinématique de la suspension (Pa.s)
 R_m : résistance de la membrane (m^{-1})
 R_f : résistance due au colmatage (*fouling*) (m^{-1})
 L_p : perméabilité de la barrière filtrante ($m^3.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)

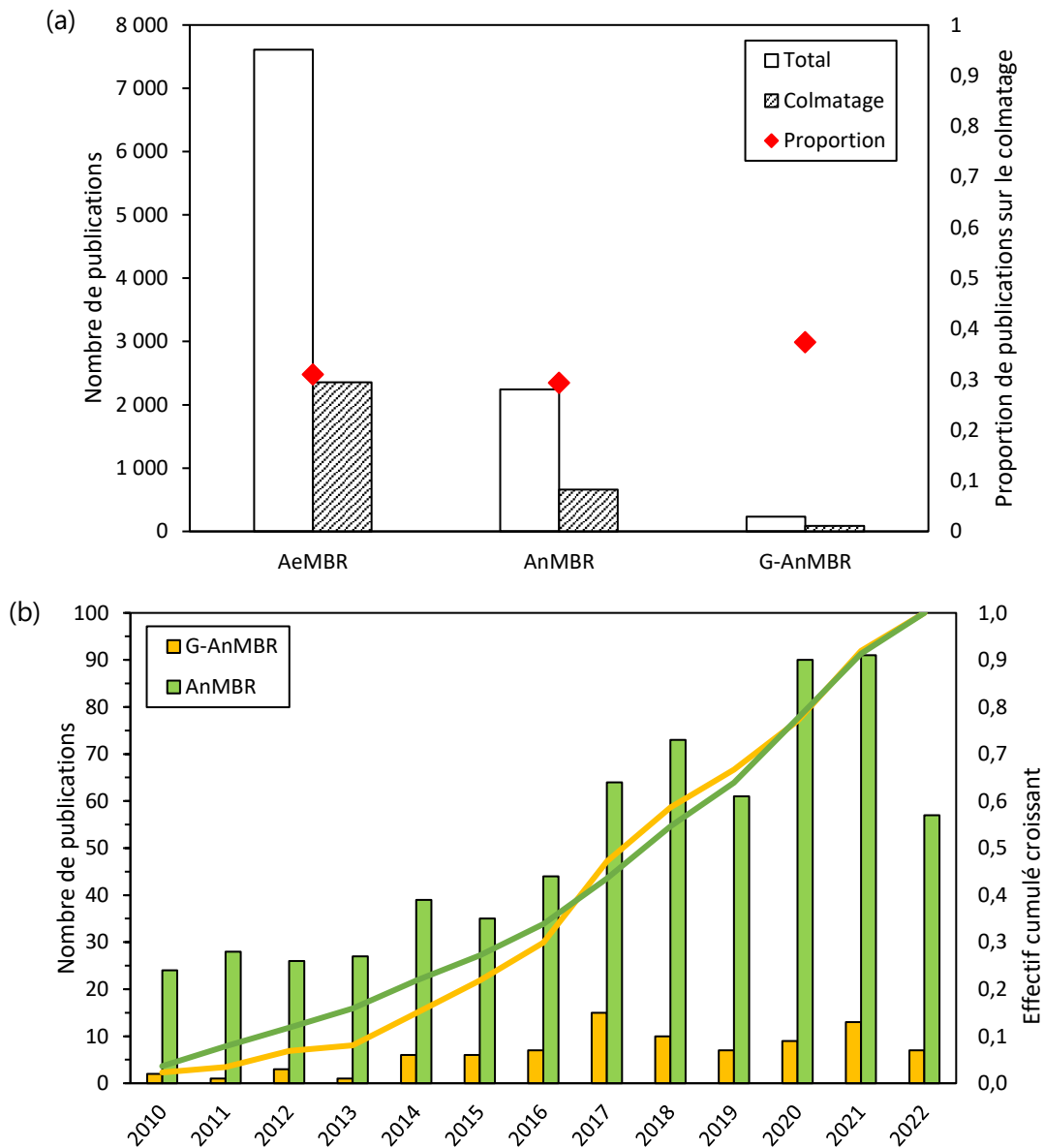


Figure 16 – (a) Nombre de publications sur les AeMBR, AnMBR et G-AnMBR entre 2010 et 2022 et proportion faisant référence au colmatage membranaire. (b) Dynamique de recherche sur le colmatage membranaire dans les AnMBR et G-AnMBR.

Source : Web Of Science le 03/10/2022. Mots clés : « membrane bioreactor not anaerobic », « anaerobic membrane bioreactor », « granular anaerobic membrane bioreactor », « fouling ».

Ainsi, ces indicateurs macroscopiques permettent d’évaluer et de suivre le phénomène de colmatage. Cependant, l’identification des espèces colmatantes et la compréhension de leur rôle dans le colmatage des bioréacteurs à membrane sont primordiales pour maîtriser le colmatage membranaire et mettre en place des stratégies préventives et curatives adaptées. La

caractérisation du colmatage se fait généralement selon trois critères : la réversibilité du colmatage, le mécanisme de colmatage et la nature des composés colmatants (Figure 17) [162].

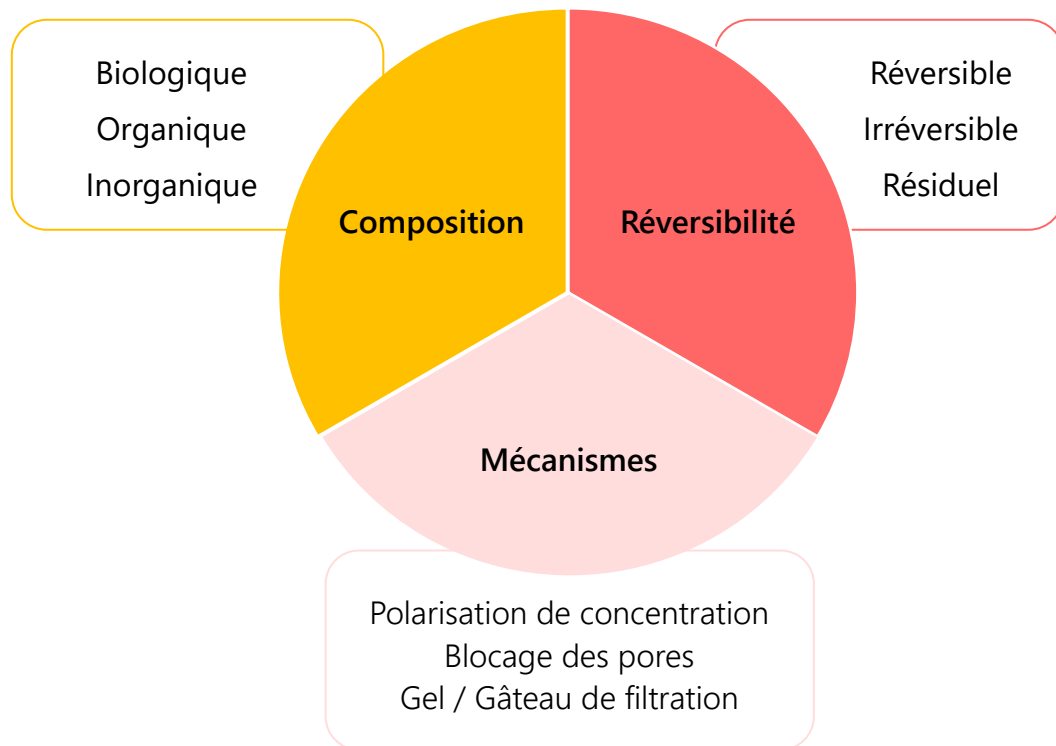


Figure 17 - Classification du colmatage membranaire.

1.1.1 Réversibilité du colmatage

La résistance due au colmatage (R_f) est la somme de tous les processus de colmatage. Il est possible de différencier trois sous-catégories de colmatage en fonction de leur aptitude à être éliminées ou non par les étapes de lavage habituellement utilisées dans les bioréacteurs à membrane.

- Le **colmatage réversible** constitue le colmatage qui peut être éliminé par voie hydraulique ou physique. Le colmatage réversible est généralement relié au dépôt externe sur la membrane. Cette fraction peut être retirée :
 - (a) par l’action mécanique apportée par une recirculation tangentielle d’un fluide (liquide et/ou gazeux) aux abords de la membrane. Le déplacement du fluide produit des cisaillements pariétaux permettant de décrocher et/ou entraîner certains composés présents à la surface membranaire.
 - (b) par relaxation momentanée, c’est-à-dire par interruption de la filtration. Durant cette courte période le dépôt n’est plus soumis aux contraintes de compression ce

qui permet à certains composés de rétrodiffuser et/ou de se faire emporter par le flux tangentiel.

(c) par rétrolavage, période pendant laquelle la filtration s’effectue du perméat vers la liqueur mixte. Cette technique permet à la fois le débouchage des pores et la déstructuration du dépôt qui, combinés aux contraintes de cisaillement, permet l’élimination d’une partie du colmatage.

- Le **colmatage irréversible**, sous-entendu par voie hydraulique, est la partie du colmatage retirée lors du lavage chimique par désorption ou solubilisation. Le colmatage irréversible fait généralement référence aux composés s’adsorbant sur le matériau membranaire et bloquant les pores. Les composés organiques, inorganiques et biologiques sont principalement retirés par trempage ou rétrolavage avec des solutions basiques, acides et désinfectantes, respectivement.
- Le **colmatage résiduel** est le colmatage qui n’est pas retiré par les lavages physiques et chimiques. Sur le long-terme, le colmatage résiduel s’accumule progressivement jusqu’à atteindre un seuil nécessitant le remplacement des membranes.

1.1.2 Mécanismes de colmatage

Le colmatage à la surface de la membrane, dit colmatage externe, se différencie du colmatage interne, c’est-à-dire celui développé dans les pores de la membrane. Les principaux mécanismes de colmatage participant à la résistance de filtration sont la polarisation de concentration, le blocage des pores et la formation d’un dépôt (gâteau) ou gel de filtration [162].

1.1.2.1 Polarisation de concentration

L’accumulation de matières solubles et dispersées à l’interface membranaire crée un gradient de concentration entre la liqueur mixte et une fine couche (couche limite) à l’interface de la membrane. Cette différence de concentration génère une pression osmotique entraînant un flux de rétrodiffusion ($D (dC/dx)$)⁸ vers la liqueur mixte. Ce flux inverse s’oppose au flux de perméat (J) et augmente la résistance de filtration (Figure 18-(1)). Le phénomène de polarisation peut être limité en appliquant un balayage tangentiel gazeux ou liquide aux abords de la membrane, permettant de diminuer l’épaisseur de la couche limite. La polarisation de concentration est un phénomène instantanément réversible lors de l’arrêt de la filtration. Dans les bioréacteurs à membrane, la polarisation de concentration est considérée comme minoritaire par rapport aux autres mécanismes [163,164].

⁸ D = coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) ; C = concentration molaire ($mol.m^{-3}$) ; x = distance à la membrane (m)

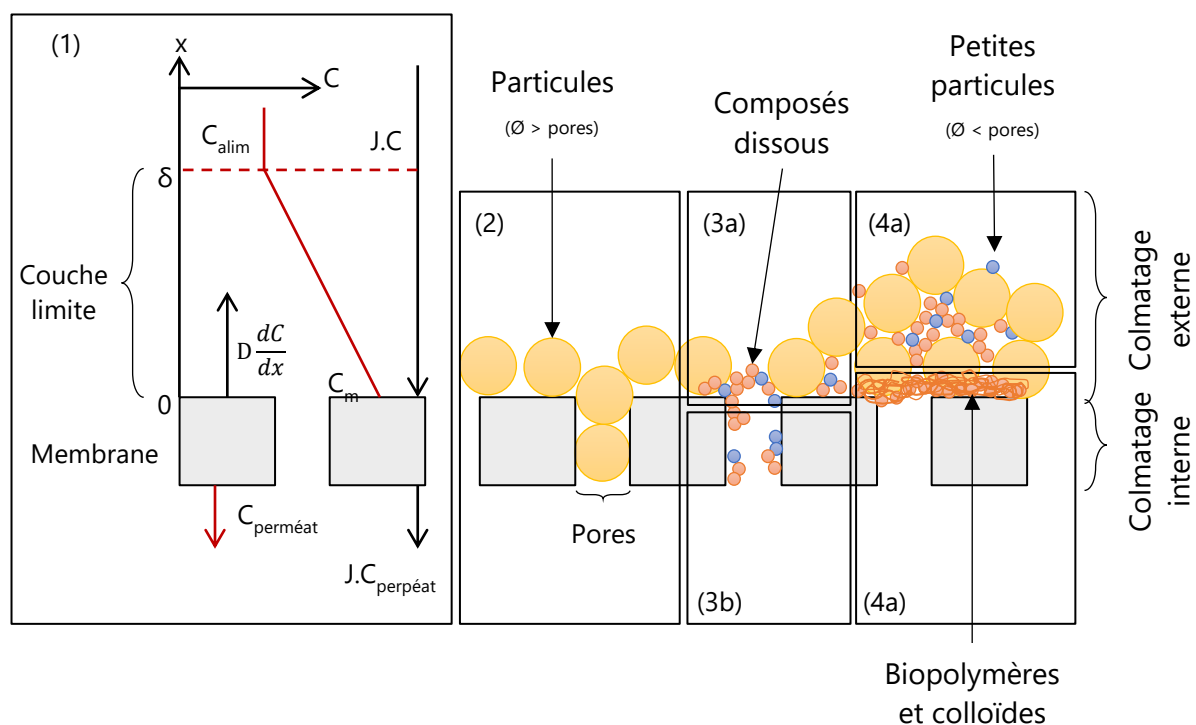


Figure 18 – Représentation des différents mécanismes de colmatage interne et externe. (1) polarisation de concentration, (2) blocage des pores complet, (3a) blocage des pores intermédiaire, (3b) blocage des pores standard, (4a) formation d’un (bio-)gâteau de filtration, (4b) formation d’un (bio-)gel de filtration.

1.1.2.2 Blocage des pores

Trois types de blocage de pores se distinguent : complet, intermédiaire ou standard. Lorsque la taille des composés retenus est supérieure ou égale à celle des pores de la membrane, les composés peuvent complètement obstruer les pores de la membrane, c’est le blocage complet (Figure 18-(2)). De plus petits composés, par action de pontage entre eux, peuvent bloquer l’entrée des pores, on parle alors de blocage intermédiaire (Figure 18-(3a)). Enfin, le blocage des pores standard est induit par les molécules de taille inférieure à la taille des pores de la membrane (Figure 18-(3b)). Lors de leur passage au travers de la couche membranaire, certaines molécules peuvent être adsorbées sur le matériau menant à la constriction des pores [77,163].

1.1.2.3 Formation d’un gâteau de filtration ou gel de filtration

L’accumulation de dépôt par transport convectif et adsorption des composés à la surface de la membrane engendre la formation d’un gâteau de filtration (Figure 18-(4a)). La couche déposée sur la surface membranaire agit comme une couche de filtration secondaire, pouvant alors diminuer le seuil de coupure des composés retenus, et peut contribuer à hauteur de 70% à la résistance hydraulique totale. Dans certains cas, les composés colloïdaux et les substances

polymériques dissoutes mènent à la formation d’un gel, entre le gâteau de filtration et la surface membranaire (Figure 18-(4b)) [165]. Lorsque la couche de filtration ou le gel sont composés de microorganismes et de composés dissous et colloïdaux issus du métabolisme bactérien, on parle de bio-colmatage (*bio-cake*, *biofouling*) ou bio-gel.

1.1.3 Nature des composés colmatants

Le colmatage est le résultat des interactions entre la membrane et la liqueur mixte avec laquelle elle est en contact. Les composés colmatants peuvent être organiques, inorganiques ou biologiques, sous forme particulaire, colloïdale ou dissoute [166].

1.1.3.1 Colmatage d’origine biologique

Le colmatage biologique, ou bio-colmatage, est le résultat du dépôt, de la croissance et du métabolisme des microorganismes sur la surface et dans les pores de la membrane [167]. Les produits microbiens issus du métabolisme (voir § C-2.2) sont communément regroupés sous le nom de substances polymériques extracellulaires et produits microbiens solubles (EPS, *Extracellular Polymeric Substances* ; SMP, *Soluble Microbial Products*). La concentration en MLSS et la viscosité de la liqueur mixte ont été notées comme amplifiant le colmatage par les microorganismes et biomolécules, avec par exemple une vitesse de colmatage triplée lors de l’augmentation de la concentration en MLSS de $\sim 5 \text{ g.L}^{-1}$ à $\sim 10 \text{ g.L}^{-1}$. De plus, plus la taille des particules est grande, moins la résistance à la filtration par le bio-colmatage est élevée [167].

1.1.3.2 Colmatage par les composés organiques

Le colmatage organique est dû à l’accumulation et l’adsorption de macromolécules et particules en suspension organiques dans les pores et sur la surface de la membrane. Les EPS/SMP précédemment cités font également partie des composés organiques dissous [18,83]. Dans ces composés organiques se retrouvent des protéines, des polysaccharides et des substances humiques, entre autres. La majorité de la MO non particulaire de la liqueur mixte des AnMBR se situe entre 0,45 et 10 μm [168]. Dans les AnMBR, les EPS solubles de taille moyenne et les colloïdes de taille inférieure aux pores de la membrane ont été associés au blocage partiel des pores tandis que les macromolécules ($> 100 \text{ kDa}$; $< 0,45 \mu\text{m}$) seraient responsables du blocage complet des pores [169]. Yao *et al.* [170] ont démontré que les responsables du colmatage dans les AnMBR étaient à la fois des composés de nature organique et issus de l’activité biologique (bactéries libres, EPS/SMP).

1.1.3.3 Colmatage par les composés inorganiques

Le colmatage membranaire peut être induit par la précipitation d’ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Al^{3+} , K^+ , CO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et OH^-) sur la surface membranaire, ou même dans les pores, à cause d’un changement de pH ou de la sursaturation en sels aux abords de la membrane [171]. Ainsi, la struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le carbonate de calcium (CaCO_3) et l’hydrogénophosphate de potassium ($\text{K}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$) apparaissent comme les principaux sels inorganiques impliqués dans le colmatage des AnMBR. De plus, plusieurs études ont constaté que l’interaction entre les cations métalliques et les bio-solides aggravait la résistance à la filtration par consolidation du dépôt [161,172]. Les composés inorganiques particuliers préexistants peuvent également être directement entraînés à la surface de la membrane par convection [166].

Pour les procédés membranaires de micro- et ultrafiltration, le colmatage par les composés inorganiques est minoritaire par rapport au colmatage organique. En MF et UF, la majorité des ions (95%) passent au travers de la membrane ce qui ne permet pas l’accumulation et la précipitation des sels sur la membrane. Le colmatage inorganique est plus récurrent en NF et OI où les taux de réjection des sels peuvent aller respectivement jusqu’à 80 et 90% [173].

En somme, les phénomènes de colmatage sont des processus inhérents aux procédés membranaires causés par mécanismes et interactions complexes entre la membrane et tous les composés de la liqueur mixte. Les études menées sur le colmatage des AnMBR suggèrent la formation du colmatage en cinq étapes, comme proposé en Figure 19 [169,174] :

- (1) conditionnement de la membrane par formation d’une fine couche de macromolécules organiques et composés inorganiques de la matrice liquide ;
- (2) transport convectif et adhésion des cellules libres et des amas de bactéries sur/dans la membrane ;
- (3) production d’EPS/SMP et formation d’une matrice tridimensionnelle enveloppant les bactéries ;
- (4) croissance des microorganismes et développement du biofilm ;
- (5) prolifération et développement du gâteau de filtration, suivi du détachement de certains amas.

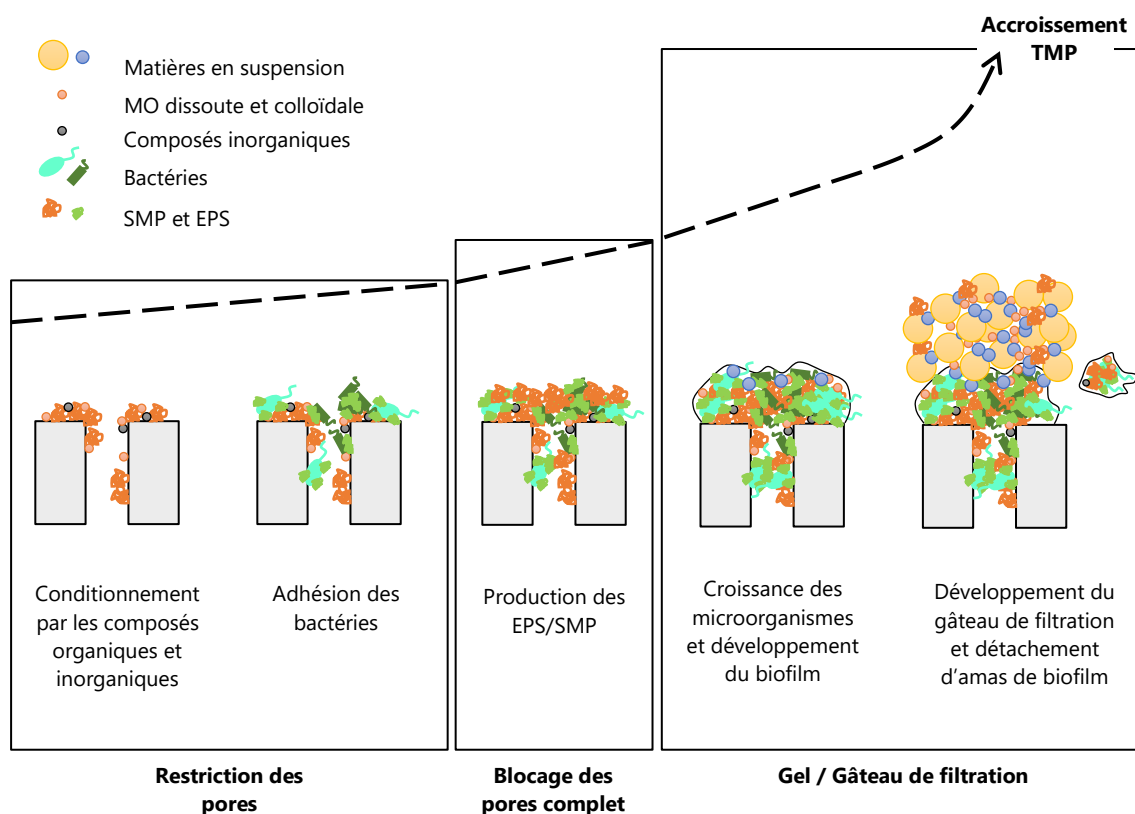


Figure 19 – Schéma du processus de colmatage en cinq étapes suggéré pour les AnMBR (adapté de Aslam *et al.* et Wang *et al.* [169,174]).

Le colmatage membranaire conduit à des opérations de maintenance supplémentaires (e.g. lavages, remplacement des membranes) et des dépenses énergétiques importantes pour maintenir la productivité des réacteurs (e.g. recirculation liquide, injection de gaz, etc.). D'autre part, les AnMBR sont confrontés à un colmatage plus sévère qui réduit leur compétitivité par rapport aux AeMBR. En cause, la composition de la liqueur mixte, discutée dans la section suivante. Des flux de perméat de l'ordre de 25-30 LMH sont maintenus dans les AeMBR alors que, pour le moment, les flux maximaux appliqués dans les AnMBR sont autour de 10-15 LMH (Table 4, § B-2.2.4). La caractérisation du colmatage spécifique ayant lieu dans les AnMBR est donc indispensable.

2. Identification des composés colmatants dans les AnMBR

La liqueur mixte est une matrice hétérogène complexe composée de matières en suspension, de particules colloïdales et de composés dissous aux caractéristiques et interactions variées [168]. Des recherches intensives ont été menées sur le colmatage des AeMBR et, par analogie, la compréhension et la gestion des phénomènes de colmatage dans les systèmes aérés ont été extrapolées aux AnMBR.

2.1 Fractionnement de la liqueur mixte par taille

Les composés présents dans la liqueur mixte des bioréacteurs à membrane sont couramment séparés par taille. Dans le cas du AeMBR, une séparation bimodale est habituellement réalisée, distinguant la fraction particulaire (supérieure à 1 μm) et la fraction dissoute (inférieure à 1 μm) (Figure 20a). L’implication des matières en suspension (i.e. floccs, bactéries libres, fragments inertes) et de la matière organique dissoute (DOM, *Dissolved Organic Matter*) dans les phénomènes de colmatage membranaire a fait l’objet de nombreuses études [175]. Très vite, l’attention s’est portée sur la DOM puisqu’elle a été identifiée comme représentant plus de la moitié de la résistance membranaire [176]. Etant donné la prédominance des produits issus de l’activité biologique dans la DOM, le colmatage membranaire dû aux composés organiques dissous est souvent associé aux termes EPS/SMP [164].

D’autre part, les particules sub-visibles, c’est-à-dire les composés compris entre les matières en suspension et les SMP (0,45-10 μm), ont été désignées comme ayant un rôle clé dans les phénomènes de colmatage des AnMBR [168]. Ainsi, la liqueur mixte des AnMBR peut être séparée en trois fractions : (i) les composés particulaires, (ii) les composés sub-visibles et (iii) les composés solubles [168,170]. Chacune de ces fractions peuvent elles-mêmes être divisées en sous-catégories comme présenté en Figure 20b. De plus, dans le cas des bioréacteurs à biomasse granulaire, différents mécanismes de colmatage ont été associés à différentes tailles de granules [64].

2.2 Substances polymériques extracellulaires (EPS/SMP)

2.2.1 Définition et caractéristiques

Les substances polymériques extracellulaires (EPS, *Extracellular Polymeric Substances*), ou exopolymères, sont un mélange complexe de polymères issus de l’activité biologique [164]. Ces macromolécules sont le résultat de différents processus : sécrétion microbienne, co-produits réactionnels de l’hydrolyse des macromolécules, excrétion du matériel intracellulaire et lyse cellulaire [177,178]. La production d’EPS est proportionnelle à l’utilisation du substrat, à la réplication bactérienne et au décès des microorganismes [179].

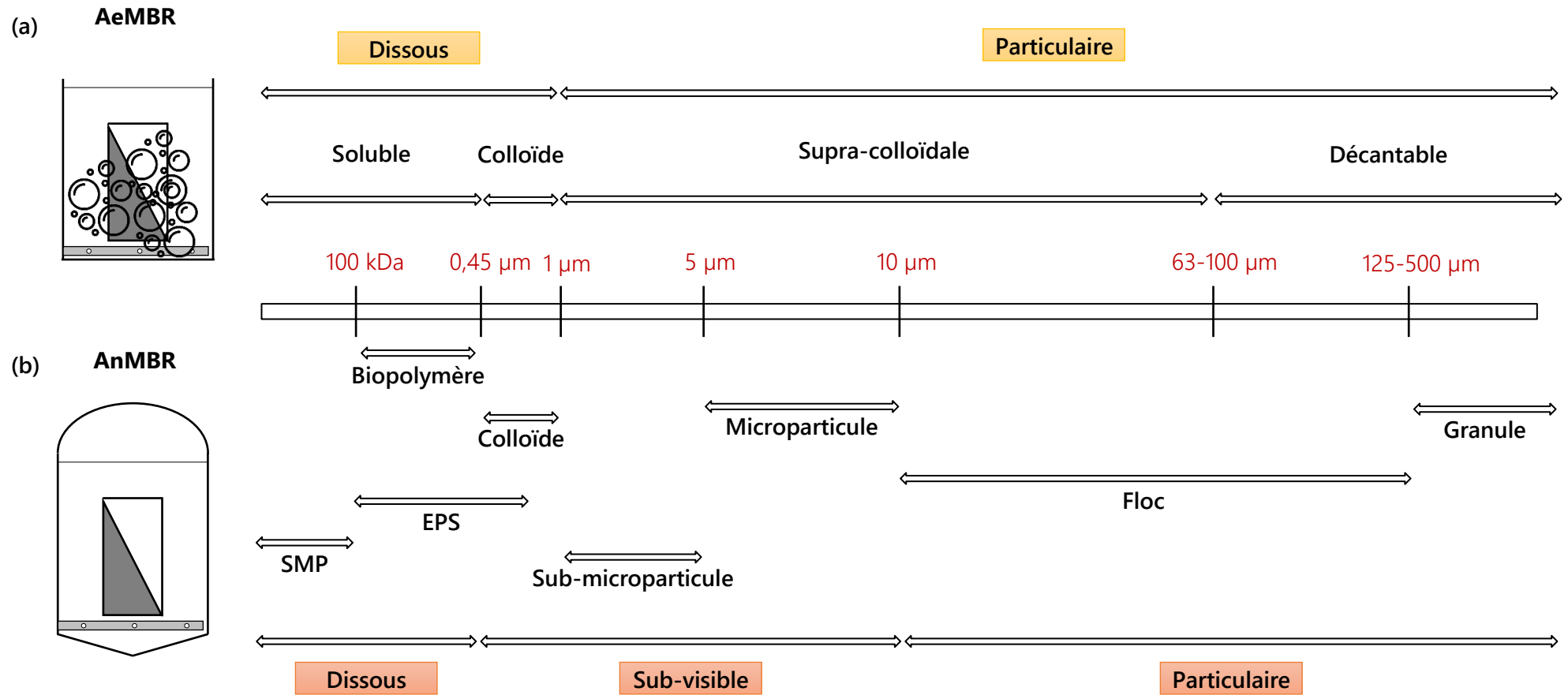


Figure 20 – Classification par taille des composés présents dans la liqueur mixte des (a) AeMBR [164] et (b) AnMBR [164,168,170].

Les EPS se disposent de manière hétérogène autour des cellules et plusieurs formes d’EPS se distinguent (Figure 21) [164,180] :

- les **EPS-liées** : ce sont les EPS liées à la surface des bactéries ou des agrégats bactériens. Les EPS-liées sont elles-mêmes subdivisées en deux catégories : (i) les EPS fortement liées (**TB-EPS**, *Tightly Bound EPS*), rattachées par des liaisons fortes et stables à la surface de la cellule et (ii) les EPS faiblement liées (**LB-EPS**, *Loosely Bound EPS*), qui se situent sur une couche secondaire visqueuse et dispersible autour du microorganisme.
- les **SMP** : ce sont des EPS dissoutes dans la phase liquide environnante, appelées produits microbiens solubles ou SMP (*Soluble Microbial Product*). Les SMP se répartissent également en deux catégories : (i) les produits associés à la biomasse (**BAP**, *Biomass-Associated Products*), sécrétés lors de la lyse cellulaire ou de la respiration endogène et (ii) les produits associés à l’utilisation du substrat (**UAP**, *Utilisation-Associated Product*), c’est-à-dire les sous-produits métaboliques de dégradation du substrat.

En termes de composition, les EPS sont principalement constituées de polysaccharides (PS) et protéines (PN), et dans une moindre mesure, de lipides et substances humiques. D’autres composés mineurs tels que des acides nucléiques et composés inorganiques ont aussi été observés [178]. De manière générale, il est admis que les PN ont un caractère plutôt hydrophobe et une charge positive, tandis que les PS sont plus hydrophiles et chargés négativement [181].

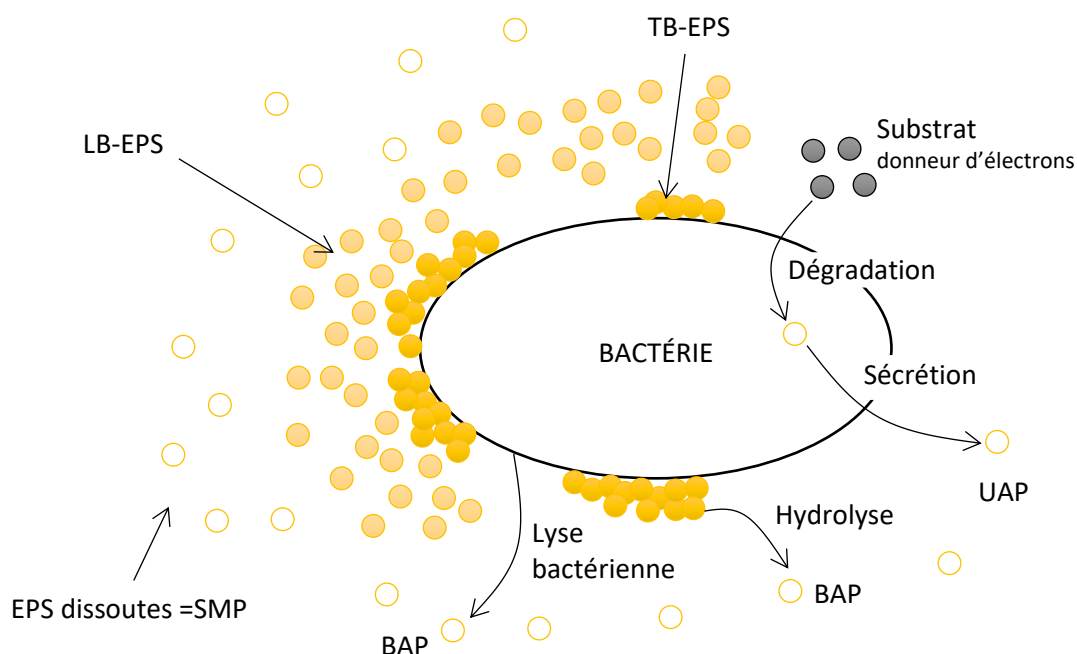


Figure 21 - Structuration des EPS sous formes liées et dissoutes [178]).

Les bactéries produisent les EPS de manière naturelle pour assurer leur survie et en réponse à des stress environnementaux [177]. Les EPS forment un hydrogel dans lequel sont enveloppés les bactéries et qui agit comme une barrière protectrice des cellules. De plus, les exopolymères ont une fonction clé dans les phénomènes de structuration et d’agrégation des microorganismes. Pour la granulation, les EPS ont un pouvoir fédérateur par neutralisation de charge et pontage entre des bactéries adjacentes ou avec des particules. Les matrices tridimensionnelles ainsi formées servent alors de support de croissance et permettent la structuration des granules (Figure 22) [177].

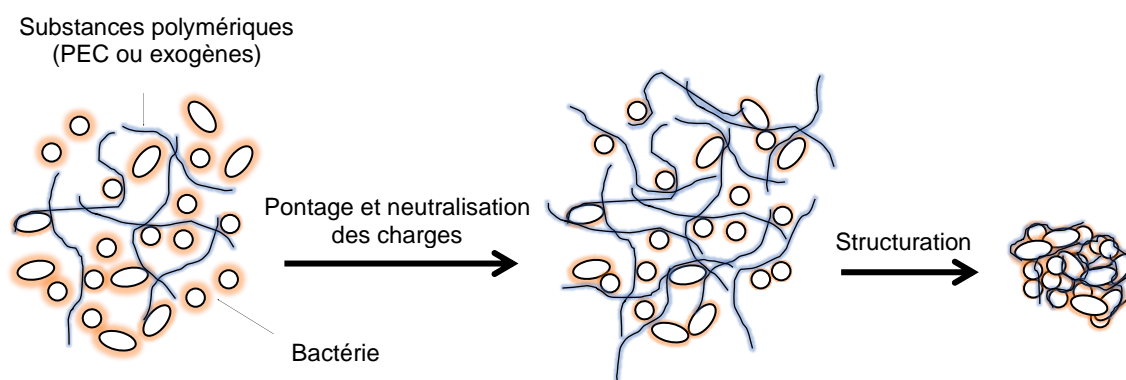


Figure 22 – Représentation simplifiée de l’implication des EPS dans le phénomène de granulation (adapté de Liu *et al.* [177]).

2.2.2 Implication des produits microbiens dans le colmatage membranaire

L’interaction entre les EPS/SMP et la membrane est très dépendante de la nature des composés. Le lien établi entre les produits issus de l’activité biologique et le colmatage membranaire est largement tiré des études aérobies [182]. D’après une revue récente, les PS seraient un précurseur du colmatage dans les bioréacteurs à membrane du fait de leur haut poids moléculaire (> 100 kDa) et leur propriété gélifiante [183]. À l’inverse, un certain nombre d’étude ont observé que plus le ratio PN/PS était élevé, plus le colmatage était sévère en raison de l’hydrophobicité et la charge de surface des PN qui augmentent l’adhésivité des substances polymériques [110,180]. La divergence des résultats expérimentaux et des interprétations trouvées dans la littérature - en partie liée à l’absence de normalisation des méthodes d’extraction et d’analyse de ces composés - n’a toujours pas permis de statuer sur le composé dominant les phénomènes de colmatage et, c’est pourquoi, les recherches se poursuivent.

D’autre part, de plus en plus d’études soulignent la grande différence de composition de la liqueur mixte et des mécanismes de colmatage dans les AeMBR et les AnMBR, notamment à cause des différences de métabolismes qui induisent des communautés microbiennes

différentes et donc des produits microbiens et sous-produits de dégradation différents [104,168–170,182]. En conséquence, le colmatage dans les AnMBR est un sujet émergent qui est particulièrement investigué via les EPS et SMP.

D’un point de vue thermodynamique, les SMP dispersés adhèrent plus facilement et fortement à la surface membranaire puisque la barrière énergétique qui les sépare est plus faible que la barrière énergétique EPS-membrane et particule-membrane [184,185]. D’après plusieurs études, le colmatage serait initié par l’adsorption des SMP à la surface et dans les pores de la membrane (interactions biomolécules-membrane), modifiant les propriétés de surface (e.g. charge et rugosité). Après ce conditionnement, s’en suivrait le blocage partiel ou complet des pores puis la formation d’un gâteau et/ou d’un gel de filtration résultant des interactions biomolécules-membrane et biomolécules-biomolécules [174,186,187].

Les caractéristiques des EPS et SMP, telles que la taille, la morphologie et la composition, auraient une influence non négligeable sur les propriétés colmatantes de ces éléments [110,180]. D’après certains travaux, le colmatage serait d’autant plus corrélé à la proportion relative des PN et PS (ratio PN/PS) qu’à la concentration totale en EPS/SMP [188,189]. La Table 7 recense les ratios PN/PS obtenus dans quelques travaux de recherche. De nombreux auteurs ont noté une concentration en PN bien supérieure à celle des PS que ce soit dans la liqueur mixte ou la couche colmatante (i.e. gâteau/gel), avec des ratios PN/PS allant jusqu’à 7 [62,184,186,188,190,191]. Il est suggéré que les PN hydrophobes intensifient la cohésion entre les biopolymères et la membrane par des liaisons chimiques fortes [192]. À l’inverse, quelques publications ont mesuré un ratio PN/PS inférieur à 1, reliant alors le colmatage membranaire aux PS [139,144,181,189]. Dans ce cas-là, l’intégrité structurale des agrégats est fragilisée par les forces de répulsions induites par la charge négative des PS. La sédimentation et la taille des agrégats diminuent, augmentant les phénomènes de colmatage [181]. L’inconsistance des résultats est imputée à la diversité des bioréacteurs étudiés, des conditions opératoires appliquées, des effluents traités, des membranes utilisées et des différentes méthodes d’extraction et de quantification [110,178].

Le colmatage spécifique aux réacteurs G-AnMBR a été peu étudié et est souvent imbriqué dans les études des AnMBR. Néanmoins, des différences de concentrations et compositions des EPS et SMP entre la biomasse floculée et granulaire ont été observées. Jing-Feng *et al.* [65] ont mentionné une concentration en EPS (mesurée en carbone organique total (COT)) de 198 mgCOT.L⁻¹ dans les boues floculées ($\emptyset < 0,18$ mm) contre 96-110 mgCOT.L⁻¹ pour les granules

Table 7 – Ratios PN/PS mesurés dans quelques études sur les bioréacteurs à membrane anaérobies.

Réacteur	Type d'effluent	T (°C)	OLR ^a HRT ^a SRT ^a	Localisation	Type	PN/PS -	a. Extraction b. Quantification	Résistance colmatage ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	Flux de filtration (LMH)	Réf.
AnMBR	Domestique réel	35	0,3-2,8 22-6 190	Liqueur mixte	EPS	1,6-3,1	a. Centrifugation et thermo-extraction b. Dubois (PS), Lowry (PN)	5-22	≈1-2	[191]
AnMBR	Domestique réel	10-25	0,3-0,8* 16 100	Supernatant	SMP	2,3	a. Centrifugation b. Dubois (PS), Lowry (PN)	-	10	[62]
AnMBR	Synthétique	25	0,35-2,1 8-48 -	Liqueur mixte	SMP EPS	3,3-4,5* 5,6-6,6*	a. Centrifugation et CER b. Dubois (PS), Lowry (PN)	1,7-18	1,1-6,5	[186]
AnMBR	Synthétique	37	2,6-4,8 - 280	Liqueur mixte Gâteau	EPS	6,2 6,8	a. CER b. Dubois (PS), Lowry (PN)	-	8,2	[190]
AnMBR	Synthétique	-	- 12 300	Liqueur mixte Gâteau	SMP LB-EPS TB-EPS SMP LB-EPS TB-EPS	6,75 7,17 5,32 4,80 4,26 4,74	a. Centrifugation et thermo-extraction b. Dubois (PS), Lowry (PN)	-	10 kPa	[184]
G-AnMBR	Domestique synthétique	15-25	1,6-4,5 3,5-5,7 145	Granules Gâteau	EPS EPS	0,1-0,3 ≈0,5	a. Extraction formaldéhyde b. Dubois (PS), Bradford (PS)	106,5	-	[139]
G-AnMBR	Synthétique	35	0,8-1,6 24 -	Liqueur mixte	SMP EPS	0-2,1 0,1-0,4	a. Centrifugation et extraction vapeur / formaldéhyde b. Dubois (PS), Bradford (PS)	-	3,3	[181]

CHAPITRE I – Etat de l’art

Réacteur	Type d'effluent	T (°C)	OLR ^a HRT ^a SRT ^a	Localisation	Type	PN/PS -	a. Extraction b. Quantification	Résistance colmatage ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)	Flux de filtration (LMH)	Réf.
G-AnMBR	Industrielle réel	37/55	12,2/3,1 - 230	Liqueur mixte Gâteau	EPS EPS	0,8/1,3 0,5/0,7	a. CER b. Dubois (PS), Lowry (PN) et analyses MCBL		7,2/2,4	[189]
G-AnMBR	Municipal synthétique	-	- 4-12 --	Liqueur mixte	SMP EPS	0,2-1,8* 0,1-1,4*	a. Thermo-extraction b. Dubois (PS), Bradford (PS)	-	≈40	[144]
G-AnMBR	Domestique synthétique	27-30	1,0-6,0 2-12 70	Surnageant Gâteau	SMP SMP LB-EPS TB-EPS	PN>>PS 1,5-2,8* 0,6-1,2* 2,0-2,7*	a. Centrifugation et thermo-extraction b. Anthrone (PS), kits Bicinchoninic Micro Acid (PN)	97-157	5	[141,142]
G-AnMBR	Domestique réel	10-25	0,3-0,8* 16 100	Supernatant	SMP	2,8	a. Centrifugation b. Dubois (PS), Lowry (PN)	-	10	[62]
G-AnMBR	Domestique synthétique	20	0,6-0,7 12 ∞	Liqueur mixte Gâteau	SPM EPS SPM EPS	PN>PS PN>PS 2-7,5 2,3-3,1	a. Centrifugation et CER b. Anthrone (PS), Lowry modifié (PN)	134-207	7	[89]
G-AnMBR	Domestique synthétique	20	0,5-0,6* 12 -	Gâteau	SMP EPS	2,0-2,2 3,1-3,4	a. Centrifugation et CER b. Anthrone (PS), Lowry modifié (PN)	97-197	5,3	[52]
G-AnMBR	Domestique synthétique	25	2 5	Liqueur mixte	SMP EPS	1,8-9,5 3,4-18,5	a. Ultrasonication b. Dubois (PS), Bradford (PS)	-	12,3	[155]

^a OLR ($\text{kgDCO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$), HRT (h), SRT (j) ; MCBL : Microscope confocal à balayage laser ; CER : résine échangeuse de cations

* calculé/estimé à partir des données fournies dans la publication

($\varnothing \geq 0,18$ mm). De la même façon, Martin-Garcia *et al.* [62] ont mesuré des concentrations respectives en SMP de 598 et 198 mgDCO.L⁻¹ dans un réacteur AnMBR et G-AnMBR. Ceci s’explique par l’immobilisation et la dégradation des EPS et SMP au sein des granules [10,158]. Vu l’implication des SMP et EPS dans les phénomènes de colmatage, la diminution de la concentration de ces biomolécules dans les systèmes granulaires est donc pertinente pour une bonne gestion du colmatage membranaire. Par exemple, des flux critiques de +200% ont été atteints dans un G-AnMBR à fibre creuse immergée par rapport à un AnMBR exploité dans les mêmes conditions [62].

2.3 Particules sub-visibles

2.3.1 Définition

Les particules sub-visibles regroupent les composés dont la taille est comprise entre 0,45 et 10 μm . Cette fraction peut être divisée en sous-catégories dénommées microparticules (5-10 μm), sub-microparticules (1-5 μm) et composés sub-visibles colloïdaux (0,45-1 μm) (Figure 20). Zhou *et al.* [168] ont évalué que 80% de la matière organique présente dans la liqueur mixte du AnMBR appartenait à la fraction 0,45-10 μm , à l’instar de la couche colmatante. Parmi ces particules sub-visibles colmatantes, 50% étaient des microparticules (5-10 μm). De la même façon, Yao *et al.* [170] ont constaté que plus de 60% de la DCO de la liqueur mixte et du gâteau dans un AnMBR était des particules sub-visibles. Zhou *et al.* [187] ont estimé que plus de 90% de la résistance de colmatage dans un AnMBR était apportée par les particules sub-visibles. Ces récentes études soulèvent un nouveau concept selon lequel le colmatage dans les AnMBR serait dominé par les microparticules et colloïdes, et plus seulement par les composés dissous et co-produits de réactions biologiques.

2.3.2 Composition de la fraction sub-visible et mécanismes de colmatage

Les particules et colloïdes présents en solution sont des éléments hétérogènes riches en matières organiques, mais leur singularité réside surtout dans la quantité considérable de microorganismes qu’ils contiennent [168]. Zhou *et al.* [168] ont analysé la fraction 0,45-10 μm par spectroscopie de fluorescence tridimensionnelle (3DEEM) afin d’avoir plus d’informations sur ces substances protéiques et humiques (voir § II-3.1). Il a été conclu que les composés particuliers et colloïdaux de type protéiques (protéines-*like*) avaient une résistance de colmatage bien plus importante que celle des substances humiques [168]. De plus, l’abondance de bactéries dans/sur les particules et colloïdes pourrait avoir une forte responsabilité dans les phénomènes d’adhésion, et aggraverait le colmatage membranaire [168,193]. Zhou *et al.* [187]

ont constaté que la taille des particules jouait sur la sélectivité des communautés microbiennes et les mécanismes de colmatage.

Ainsi, pour les microparticules (5-10µm), une plus grande diversité microbiologique a été observée, avec des bactéries de type streptobacilles et filamenteuses (*Chloroflexi*) ayant tendance à s’agréger sous forme de flocs ou micro-colonies. L’abondance de ces bactéries a été corrélée à la résistance de filtration et à la formation du biofilm suggérant une plus grande propension des bactéries filamenteuses à adhérer et à se développer sur la surface membranaire [168,187]. Dans le cas des sub-microparticules (1-5 µm) et des colloïdes (0,45-1 µm) ce sont des bactéries libres de type coques et bacilles (*Proteobacteria*) qui ont été principalement observées et reliées à l’amorce du colmatage par blocage des pores et à un colmatage irréversible [168,187]. Lei *et al.* [165] ont remarqué la prédominance des *Proteobacteria* dans la couche de gel, soulignant son rôle précurseur dans la formation du biofilm. D’après la quantification des bactéries vivantes et mortes dans la couche colmatante, les microorganismes associés aux fractions microparticulaires (5-10 µm) et sub-microparticulaires (1-5 µm) se développeraient et consolideraient le gâteau de filtration tandis que les bactéries appartenant à la fraction colloïdale (0,45-1 µm) et soluble (< 0,45µm) mourraient, laissant place à des débris cellulaires [168,187].

Table 8 – Récapitulatif de la composition et du rôle des particules sub-visibles dans les phénomènes de colmatage des AnMBR [165,168,187].

	Colloïdes	Sub-particules	Microparticules
Gamme de taille	0,45-1 µm	1-5 µm	5-10 µm
Composition organique	PN > PS		
Microorganismes	Bactéries isolées du type coque	Coques et bacilles seules ou en duo	Bactéries filamenteuses et longues chaînes de bactéries type bacilles
Implication dans le colmatage	Amorce du colmatage par blocage des pores et formation d’un gel		Développement de la couche colmatante par adhésion et croissance à la surface de la membrane
	Décès des bactéries (70-85%)	Croissance et formation d’un gâteau de filtration	

2.3.3 Effet de la taille des granules sur le colmatage membranaire

Les granules permettent de diminuer le colmatage grâce à leur structure (e.g. taille, compacité, densité) qui réduit le phénomène de blocage des pores, mais également par action d’abrasion des granules sur la surface membranaire, si les conditions hydrodynamiques sont suffisamment élevées pour entraîner leur fluidisation ou leur transport [10,158]. Les PN ont été identifiées comme ayant un rôle prépondérant par rapport aux PS dans le colmatage, avec des ratios PN/PS de 1,2-2,4 [64,194]. Zhang *et al.* [10] ont évalué l’implication relative de la structure des granules, de l’effet abrasif et des forces de cisaillement hydraulique sur la réduction du colmatage. Ils ont rapporté des contributions respectives de 50,3%, 40% et 9,7%. Ainsi, la structure des granules est un facteur clé pour le contrôle du colmatage membranaire. En revanche, peu d’études sur les G-AnMBR se sont intéressées à l’influence de la structure, et en particulier à la taille des granules, sur le colmatage membranaire.

Quelques études sur les G-AeMBR se sont interrogées récemment sur le sujet [64,194]. Zhang et Jiang [64] ont étudié l’impact de la taille des granules sur la filtration et les mécanismes de colmatage par fractionnement par taille de la liqueur mixte. Premièrement, les granules ($\varnothing \geq 0,5$ mm) ont une résistance de filtration plus faible que les floccs ($\varnothing < 0,5$ mm), de $2,4-2,8 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ et $3,25 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ respectivement. Deuxièmement, les résistances de filtration étaient dans l’ordre $\varnothing_{1,0-1,2} > \varnothing_{0,5-1,0} > \varnothing_{1,2-1,7}$ (Annexe B), démontrant l’existence d’une taille de granule au-delà et en-deçà de laquelle le colmatage est atténué. Ainsi, trois mécanismes de colmatage en fonction de la taille des granules ont été décrits :

- les granules de petite taille ($\varnothing_{0,5-1,0}$) mènent à un blocage des pores par les EPS/SMP et forment un dépôt compact et peu poreux avec une forte résistance. Néanmoins, ils ont corrélé positivement la taille des granules à la concentration en EPS, ce qui réduit l’adhésion des granules de plus petite taille.
- les granules de grande taille ($\varnothing_{1,2-1,7}$) sont soumis à des forces de rétro-transport plus importantes que les petits granules (Annexe B), réduisant la quantité de dépôt. Malgré l’accroissement des EPS/SMP avec l’augmentation de la taille des granules, le gâteau de filtration formé est plus poreux et moins compact, ce qui résulte en une plus grande perméabilité.
- les granules de taille intermédiaire ($\varnothing_{1,0-1,2}$) entraînent un colmatage plus sévère par l’action simultanée de l’adhésion des EPS/SMP et de la diminution de la porosité du gâteau.

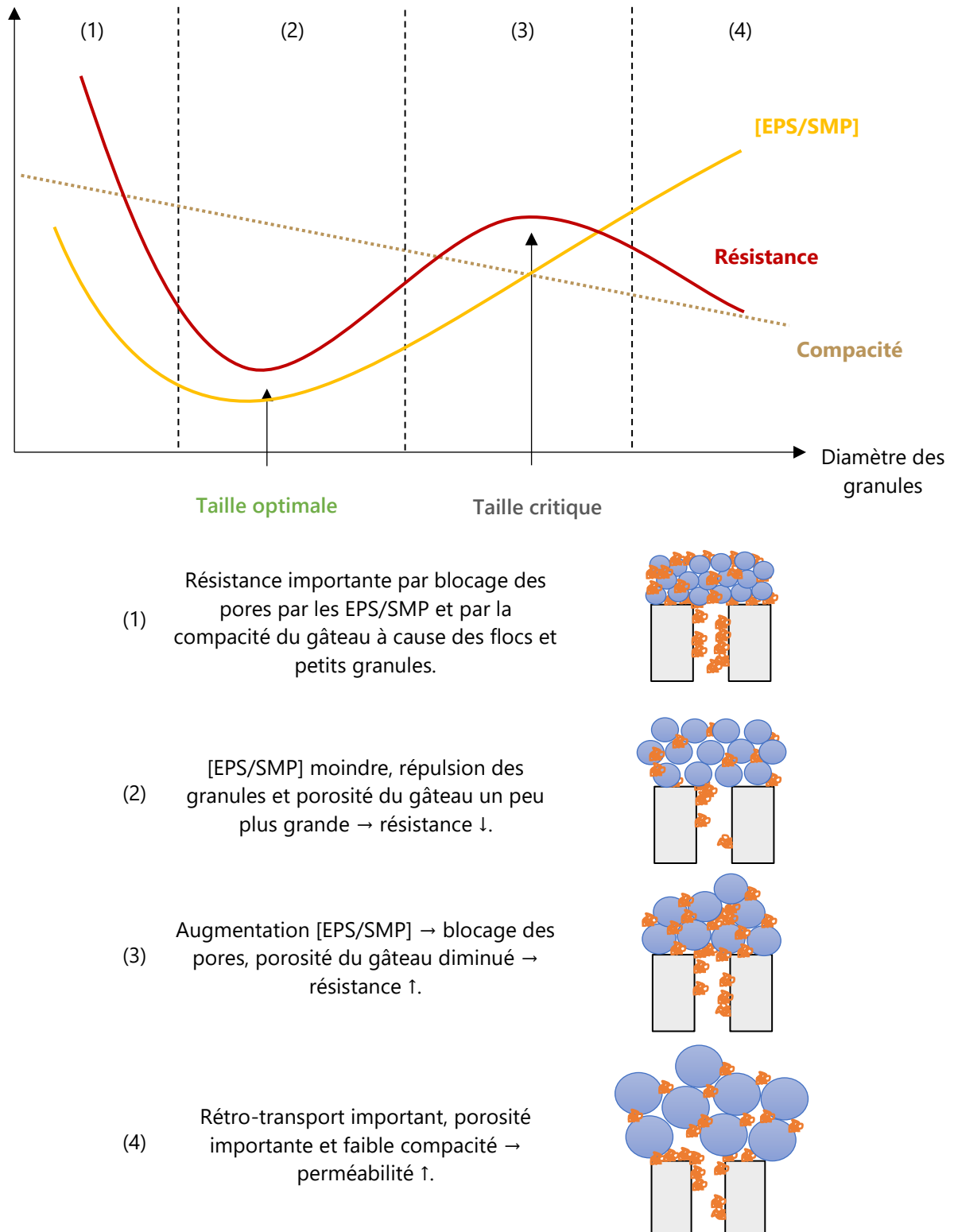


Figure 23 - Mécanismes de colmatage en fonction de la taille des granules (basé sur les études de Zhang *et al.* et Zhang et Jiang [64,194]).

De la même manière, Zhang *et al.* [194] ont évalué la résistance apportée par des granules de tailles différentes, les résultats sont présentés en Annexe B. Encore une fois, la résistance des granules ($0,65 - 0,96 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) est bien inférieure à celle des floccs ($\text{Ø} < 0,6 \text{ mm} ; 3,1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$). Dans leur cas, la concentration en EPS/SMP des granules diminue de $\text{Ø}_{0,6}$ à $\text{Ø}_{0,85-1,18}$ puis ré-augmente avec la taille des granules. De la même manière, la résistance de colmatage diminue avec le diamètre croissant des granules jusqu’à atteindre un diamètre optimal ($\text{Ø}_{0,85-1,18}$), au-delà duquel, la sécrétion d’EPS/SMP et la dégradation des granules augmentent et conduisent à plus de blocage de pores et donc plus de résistance à la filtration. Ainsi, une tendance des mécanismes de colmatage en fonction de la taille peut être déduits de ces études, telle que présenté en Figure 23. Cependant, les tailles de granules à privilégier pour avoir une gestion optimale est dépendante du système étudié.

3. Facteurs impactant le colmatage dans les AnMBR

Deux grandes familles de facteurs ayant un impact sur le colmatage membranaire peuvent être décrites : les caractéristiques de la membrane et les conditions opératoires.

3.1 Caractéristiques des membranes utilisées dans les AnMBR

Les interactions entre la membrane et les composés environnants sont influencées par le matériau, l’hydrophobicité, la rugosité et la taille des pores de la membrane [77,195].

Liu *et al.* [196] ont comparé une membrane tubulaire céramique et une membrane plane en PVDF dans un AnMBR traitant des eaux usées municipales. La membrane plane a fait face à une vitesse de colmatage plus importante ($\sim 22,5 \text{ kPa.j}^{-1}$) par rapport à la membrane céramique ($1,6-10,8 \text{ kPa.j}^{-1}$). Après le lavage physique, les résistances résiduelles étaient respectivement de 14% et 3% pour les membranes PVDF et céramique, indiquant un colmatage irréversible plus grand pour la membrane PVDF. Cette différence a été expliquée par le caractère plus hydrophobe du PVDF qui induit plus d’affinités avec la matière organique et la biomasse, accélérant le blocage des pores et la formation d’un gel de filtration. De plus, le colmatage sur la membrane PVDF est plus sensible à la diminution de la température, par rapport à la membrane céramique [197]. Par ailleurs, Ji *et al.* [198] ont comparé deux membranes à fibres creuses de taille de pores $0,4 \text{ }\mu\text{m}$ et $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ dans un AnMBR traitant des eaux usées municipales. Il a été conclu qu’avec une plus grande taille de pores, des flux de filtration plus hauts ($0,274 \text{ vs } 0,148 \text{ m.j}^{-1}$), associés à des résistances de filtration plus basses ($1,08 \text{ vs } 1,51$

$\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$), peuvent être obtenus. Aucune différences significatives n’ont été indiquées quant à l’élimination de la DCO, la production de biogaz et les communautés microbiennes.

Il est intéressant de noter que les études menées sur les G-AnMBR utilisent principalement des membranes d’UF tubulaire ou à fibre creuse en PVDF [146].

3.2 Conditions opératoires appliquées aux AnMBR

3.2.1 Flux de filtration et force de cisaillement

Plus le flux de filtration augmente plus le colmatage membranaire s’intensifie puisque les forces de perméation sont de plus en plus fortes. Il existerait un flux critique en-deçà duquel la filtration s’effectue sans colmatage sévère, c’est-à-dire un flux capable de maintenir une TMP et flux de filtration stable [199]. Vinardell *et al.* [200] ont rapporté qu’au-delà de 10 LMH, le colmatage dans le G-AnMBR augmentait considérablement, malgré l’injection de biogaz de 0,25-2,0 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Cependant, à partir d’une certaine intensité de biogaz ($\sim 1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), l’augmentation du débit gazeux n’aurait pas d’effet substantiel sur le contrôle du colmatage [148,200,201]. Le flux critique est très dépendant du système étudié et notamment des conditions hydrodynamiques appliquées. Martin-Garcia *et al.* [62] ont rapporté une hausse du flux critique du G-AnMBR de 3 LMH à 14 LMH en augmentant l’intensité de l’injection de biogaz de 0,007 à 0,027 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2.2 OLR

L’OLR a un impact indirect sur le colmatage puisqu’il modifie la composition et les propriétés de liqueur mixte. Une surcharge organique peut conduire à l’augmentation de DCO et une accumulation de VFA, entraînant une acidification du pH et une sécrétion de EPS et SMP en réponse au stress environnemental [85,202,203]. Hu *et al.* [204] ont noté une vitesse de colmatage plus importante (vitesse de colmatage non précisées) en parallèle à l’augmentation de la concentration en DCO de l’effluent d’entrée et donc de l’OLR. Ils ont expliqué cela par une accumulation des SMP, passant de 1,06-2,67 à 5,89-8,5 $\text{mg} \cdot \text{gMLSS}^{-1}$ pour un OLR respectif de 0,88 et 3,01 $\text{kgDCO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. De plus, Huang *et al.* [205] ont remarqué que l’augmentation de l’OLR entraînait une plus grande réplification bactérienne et donc une concentration en MLSS plus importante, menant à plus de colmatage.

3.2.3 HRT

Le HRT est une condition opératoire entraînant des répercussions majeures sur le colmatage membranaire en modifiant les propriétés de la liqueur mixte. La diminution du HRT a été reliée

à l’augmentation de la résistance spécifique (α) du gâteau avec une résistance α de 1,46, 0,80 et $0,52 \times 10^{16} \text{ m.kg}^{-1}$ pour des HRT de 4, 8 et 12 h [144]. La diminution du HRT donne lieu à deux phénomènes : (i) la production de EPS/SMP et (ii) la diminution de la taille des particules, due à l’abrasion des particules sous l’action des forces hydrodynamiques plus fortes [144,205]. De plus, la concentration en biomasse augmente à mesure que le HRT décroît, ce qui diminue les capacités de filtration [153,205].

3.2.4 Température

La température modifie également les caractéristiques de l’effluent. La viscosité du liquide augmente lorsque la température diminue, ce qui engendre plus de résistance à la filtration [110]. Chen *et al.* [197] ont étudié les différents mécanismes de colmatage au cours des saisons, sur une gamme de température de 35°C à 5°C. Ils ont observé l’augmentation de la TMP en parallèle à la chute des températures. Il a été conclu que le colmatage membranaire était accentué par la production de EPS/SMP, à la plus grande proportion de PN par rapport aux PS et au changement des communautés microbiennes [197]. De la même façon, Ji *et al.* [152] ont mesuré des vitesses de colmatage de 10,0, 1,0 et 0,1 kPa.j⁻¹ et des concentrations en EPS/SMP de ~1,0, ~0,8 et ~0,6 g.L⁻¹ (essentiellement des PN) dans un AnMBR à 15, 20 et 25°C, respectivement. Ainsi, de nombreuses études ont relié l’augmentation du colmatage membranaire à la baisse des températures, en raison de l’excrétion des SMP/EPS de type protéique [96,96,151,152,197,206]. À contrario, quelques travaux ont noté une augmentation de la concentration en PS avec la température, induisant plus de colmatage [207,208]. L’augmentation des particules de petite taille a aussi été repérée comme une conséquence de la baisse de la température [110].

3.2.5 SRT et matières en suspension

Plus le SRT est long, plus la concentration en MLSS augmente, plus l’hydrolyse des EPS et la lyse bactérienne augmentent et entraînent une plus grande concentration en petites particules et SMP, ce qui favorise le colmatage [85,205,209]. La concentration en MLSS a également été reliée au colmatage membranaire [99,210]. Jeison et van Lier [211] ont stipulé que le flux critique était impacté linéairement par la concentration de la biomasse. Une augmentation de la biomasse de 20 à 40 gMLSS.L⁻¹ a entraîné une chute du flux critique de 21 à 9 LMH à cause de la quantité de dépôt plus importante.

3.3 Méthodes de gestion du colmatage des AnMBR

Les méthodes de gestion du colmatage sont définies comme les moyens mis en œuvre afin de réduire la TMP et/ou restaurer le flux de filtration initial. Les deux stratégies de décolmatage les plus répandues sont les lavages physiques et les lavages chimiques. Des stratégies de colmatage innovantes sont également étudiées en remplacement direct ou en complément des stratégies conventionnelles.

3.3.1 Stratégies d’atténuation du colmatage par voie physique

Les lavages physiques conventionnels utilisés dans les AnMBR regroupent, entre autres, l’injection de biogaz (produit généralement), la relaxation et le rétrolavage. Ces méthodes permettent de limiter et ralentir la formation du dépôt et de retirer le colmatage dit réversible tel qu’énoncé précédemment (§ C-1.1.1).

Le rétrolavage et la relaxation peuvent être intégrés à un cycle de filtration afin d’atténuer la vitesse de colmatage [212]. Le rétrolavage permet de retirer les particules à la surface membranaire ainsi qu’une partie des composés logés dans les pores [84]. Cerón-Vivas *et al.* [213] ont comparé la durée de filtration (jusqu’à atteindre la TMP maximale) d’un AnMBR (ERU synthétique) sans injection de gaz fonctionnant en filtration continue puis en cycle de filtration/relaxation de 10/1 min et 4/1 min. Ils ont noté une durée de 20,3 h pour la filtration continue contre 32 et 52 h pour les cycles intermittents de 10/1 min et 4/1 min, démontrant l’efficacité de la relaxation.

L’injection de biogaz reste la stratégie la plus utilisée dans les AnMBR à membrane immergée du fait de son efficacité largement reconnue [162,212]. Elle permet de générer des forces de cisaillement aux abords de la membrane, induisant le détachement et/ou le rétro-transport des composés colmatants. L’injection de biogaz est quantifiée par la demande spécifique en gaz (SGD), c’est-à-dire le débit de biogaz apportée par surface de membrane. La SGD se situe généralement entre 0,25 et 2,0 m³.m⁻².h⁻¹ pour les AnMBR [104,110,159]. Néanmoins, la consommation énergétique associée à l’injection de biogaz dans les AnMBR a été estimée entre 0,25 et 3,4 kWh.m⁻³ selon les études, soit 50% à 80% des dépenses énergétiques totales [95,98,160,162]. L’injection de biogaz est donc une technique efficace mais énergivore, qui dessert l’intérêt économique des AnMBR. Les stratégies d’atténuation du colmatage par voie physique font donc l’objet de nombreuses études.

La mise en œuvre de cycles intermittents d’injection de biogaz est également étudiée afin de réduire les consommations énergétiques. Pour des flux de filtration (13,5 LMH) et SGD (2 m³.m⁻².h⁻¹) similaires, Wang *et al.* [148] ont évalué à 1,325 kWh.m⁻³ la consommation énergétique pour une injection continue contre 0,133 kWh.m⁻³ avec un cycle d’une minute d’injection toutes les neuf minutes de filtration (1 min/9 min). Il a également été observé que la vitesse et l’intensité de colmatage étaient les mêmes entre une filtration continue associée avec une injection de biogaz continue et une filtration séquencée couplée à une injection de biogaz par intermittence [148]. Les cycles par intermittence pourraient donc être des stratégies intéressantes pour la gestion du colmatage.

3.3.2 Stratégies d’élimination du colmatage par voie chimique

Lorsque le colmatage devient trop important et que les stratégies d’atténuation ne suffisent plus à maintenir un flux de filtration ou une pression constante, des lavages chimiques sont effectués. Les lavages chimiques peuvent être des lavages de maintenance, réalisés in-situ, et des lavages de récupération de flux, réalisés généralement ex-situ. Le lavage chimique à de faibles concentrations (< 10 mg.L⁻¹) peut être combiné au rétrolavage [214].

- L’élimination de la matière organique colmatante se fait généralement par des solutions basiques (e.g. NaOH).
- Des solutions acides (e.g. acide citrique, acide sulfurique) sont utilisées pour l’élimination des composés inorganiques.
- Des réactifs oxydants (e.g. Javel [NaOCl]) sont efficaces dans l’élimination du bio-colmatage et l’oxydation de la matière organique.

Wang *et al.* [215] ont identifié les lavages à l’hypochlorite de sodium (300-2000 mg.L⁻¹) et à l’acide citrique (0,2-2,0 % m/m) comme les plus populaires. Cependant, l’utilisation de produits chimiques entraîne la détérioration des membranes, diminuant le temps de vie de ces dernières et augmentant les coûts liés aux remplacements plus fréquents des modules membranaires [84,215,216].

3.3.3 Stratégies innovantes de gestion du colmatage

De nouvelles stratégies de gestion du colmatage, intégrant de nouvelles configurations de AnMBR, émergent depuis quelques années. Parmi ces nouvelles configurations se retrouvent les AnMBR hybrides précédemment énoncées :

- le bioréacteur à membrane anaérobie osmotique (AnOMBR) (voir § B-2.2.5) ;

- le AnMBR à membrane rotative (voir § B-2.2.5) ;
- le AnMBR gaz-*lift* (voir § B-2.2.5) ;
- le bioréacteur à membrane anaérobie fluidisé (AnFMBR) (voir § B-2.2.5) ;
- le AnMBR intégrant le *quorum quenching* (QQ) (voir § B-2.2.5) ;
- la bioréacteur anaérobie à membrane dynamique (AnDMBR) (voir § B-2.2.5) ;
- le AnMBR à biomasse granulaire (G-AnMBR) (voir § B-3).

Dans la Table 9, les demandes énergétiques associées à ces AnMBR innovants sont comparées à celle de l’injection de biogaz communément utilisée.

Table 9 – Consommation énergétique associée aux différentes configurations de AnMBR.

Réacteur	Consommation énergétique (kWh.m ⁻³)	Références
AnMBR avec injection de biogaz	0,1-3,4	[160,217]
AnOMBR	1,503	[160]
AnMBR à membrane rotative	0,30	[217]
AnMBR gaz- <i>lift</i>	-	-
AnFMBR	0,04-0,13	[160,174,217]
AnMBR + QQ	0,2	[174]
AnDMBR	0,014	[160]
G-AnMBR	0,015	[160]

Le G-AnMBR se positionne parmi les stratégies les plus économiques avec une consommation énergétique bien inférieure à 0,1 kWh.m⁻³. Martin-Garcia *et al.* [62] ont remarqué que pour atteindre un même flux critique (~4 LMH), la SGD était 3 fois moins élevée dans un G-AnMBR que pour un AnMBR (0,2 contre 0,8 m³.m⁻².h⁻¹, respectivement).

Conclusion de l’état de l’art

Les AnMBR apparaissent comme un bioprocédé hybride particulièrement attractif pour le traitement durable des eaux usées domestiques, du fait de la synergie entre la digestion anaérobie et la filtration membranaire. Cette biotechnologie assure une élimination efficace de la matière organique, sans impacter les nutriments, et une désinfection physique poussée des effluents, résultant en une eau potentiellement réutilisable. De plus les AnMBR permettent la génération de bioénergie tout en réduisant à la fois la production de déchets, les dépenses énergétiques et l’emprise au sol des installations.

Jusqu’à aujourd’hui, le développement à l’échelle industrielle des AnMBR pour le traitement des eaux usées domestiques sous climat tempéré est limité par la difficulté à satisfaire un bilan énergétique positif et à atteindre une capacité de traitement aussi haute que les procédés biologiques aérobies à membrane (AeMBR). Dans un contexte de traitement centralisé, l’intensification des AnMBR permettrait de diminuer la taille des réacteurs. Cependant, les AnMBR sont confrontés à d’importants phénomènes de colmatage, qui diminuent les flux de filtration et nécessitent la mise en place de stratégies de gestion du colmatage et de nettoyage des membranes induisant des coûts supplémentaires.

Les stratégies d’atténuation et de contrôle du colmatage membranaire consistent la plupart du temps en l’injection de biogaz sous les modules membranaires, créant des cisaillements pariétaux à la surface de la membrane. Cependant, la consommation énergétique associée à cette méthode de décolmatage est conséquente puisqu’elle représente à minima 50% des besoins en énergie des AnMBR. Pour atténuer la problématique du colmatage membranaire tout en préservant l’intérêt énergétique, les G-AnMBR, de par l’intégration de la biomasse granulaire, semblent être une alternative prometteuse.

L’immobilisation des EPS et SMP lors de l’agrégation des bactéries sous forme de granules diminue la concentration en biopolymères dans la liqueur mixte et freine le blocage des pores. De même, la taille, la compacité et la densité des granules permettent aussi l’atténuation du colmatage en réduisant la proportion en matières en suspension, en floccs et en fines particules dans la liqueur mixte. De plus, le gâteau de filtration formé dans les G-AnMBR présente une porosité plus importante et une compacité moins élevée, se traduisant par une perméabilité plus grande que dans les AnMBR classiques. Cependant, pour près de la moitié des cas, l’injection de biogaz est combinée à la biomasse granulaire, ce qui augmente les consommations

énergétiques du procédé et empêche d’atteindre la neutralité énergétique du procédé. Il a également été rapporté qu’une mauvaise gestion des conditions hydrodynamiques pouvait amplifier le colmatage par désintégration partielle des granules. Ainsi, la compréhension des phénomènes de colmatage est donc essentielle pour développer des stratégies de colmatage efficaces et ciblées.

L’étude bibliographique montre que le sujet du colmatage dans les AnMBR, et les G-AnMBR spécifiquement, est étudié depuis peu, avec plus de la moitié des études relatives au sujet qui ont été publiées entre 2017 et 2022 (Figure 16). Dans la littérature, plusieurs hypothèses se distinguent :

- les hypothèses issues des recherches effectuées sur les AeMBR, avancent que les composés issus du métabolisme bactérien (i.e. EPS et SMP) sont les principaux responsables du colmatage. Cependant, des divergences existent toujours par rapport à l’implication respective des SMP, LB-EPS et TB-EPS dans le colmatage, ainsi que sur leur composition en PN et PS [104,110].
- les hypothèses issues des récentes recherches sur les AnMBR, qui suggèrent que les composés sub-particulaires, compris entre 0,45 et 10 μm , sont les principaux composés colmatants dans les AnMBR [168,170].
- les hypothèses émergentes issues des études sur les boues granulaires, principalement aérobies, affirment que le diamètre des granules est déterminant dans les phénomènes de colmatage. Il existerait une gamme de taille optimale pour laquelle le colmatage serait minimal et une autre pour laquelle le colmatage serait plus sévère. Cependant, aucune conclusion commune n’a été obtenue quant aux tailles à favoriser et/ou à éviter [64,194]. Par ailleurs, les conditions hydrodynamiques au sein des systèmes restent à optimiser pour éviter la désintégration des granules [218].

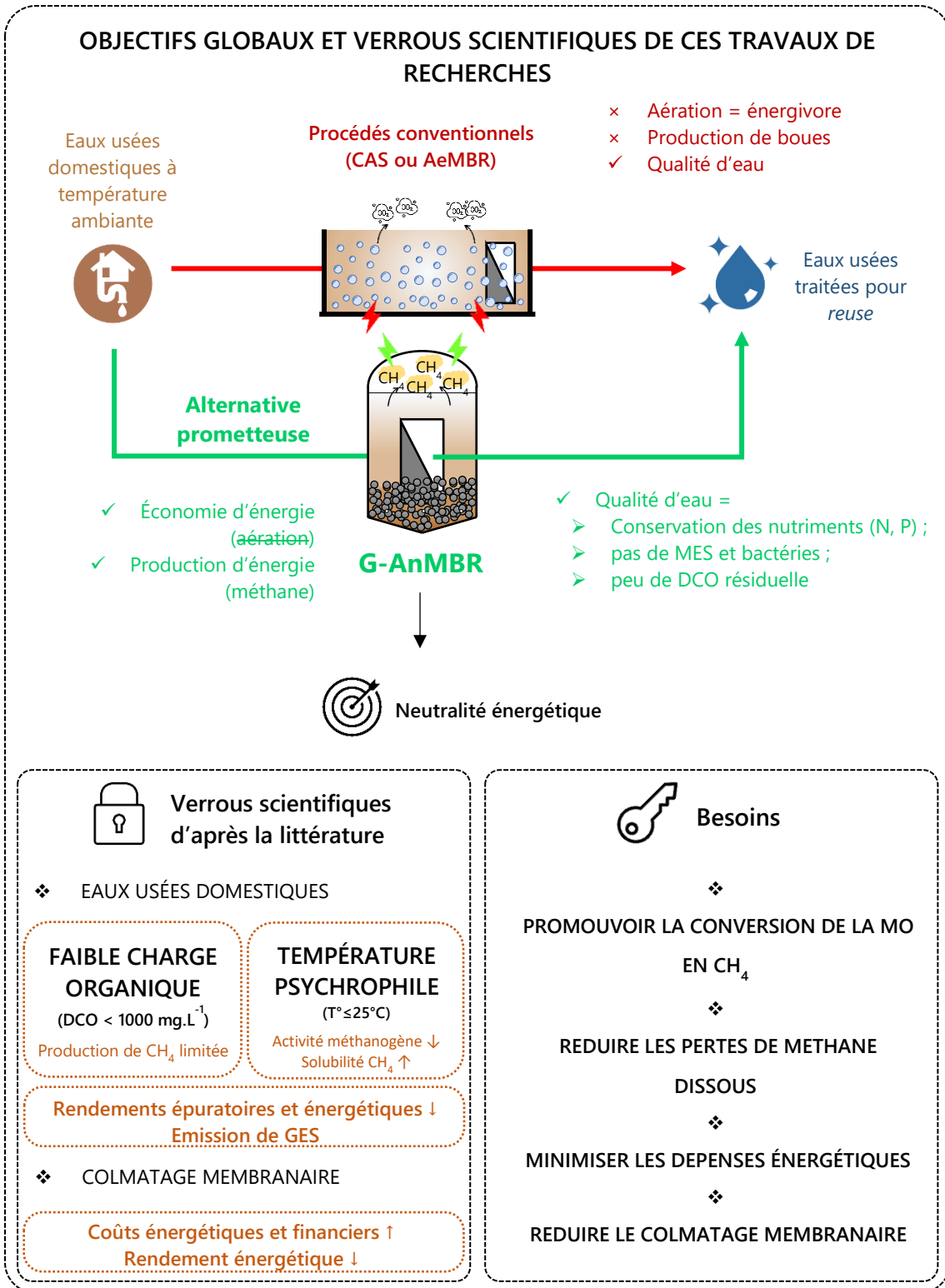
D’une manière générale, l’étude du colmatage membranaire est une discipline complexe où se retrouvent de nombreuses hypothèses, qui parfois se chevauchent ou s’opposent, notamment à cause des différences de définitions, de protocoles d’analyse et de sémantiques concernant certains composés. De ce fait, des études plus approfondies, une sémantique uniformisée et une normalisation des techniques séparatives et analytiques des composés colmatants (EPS, SMP, biopolymères, microparticules...) sont nécessaires afin de clarifier les phénomènes ayant lieu dans ces bioprocédés membranaires.

Du côté réactionnel, et afin d’atteindre la neutralité énergétique du traitement des eaux usées domestiques, il est nécessaire de **convertir le maximum de matières organiques** en composés

énergétiquement valorisables (méthane) et de **limiter au maximum les pertes de biogaz** dans l’effluent de sortie. Cependant, les concentrations en matières organiques des effluents urbains rendent le challenge difficile puisqu’elles impliquent une production de gaz limitée. De plus, les températures ambiantes des climats tempérés et froids, peuvent entraîner des conditions psychrophiles à certains moments de l’année et engendrer la baisse de l’activité biologique anaérobie. La baisse du métabolisme bactérien se traduit par la baisse du taux de conversion de la DCO en méthane (= moins d’énergie) et la diminution des rendements épuratoires, de l’ordre de 75-85% dans les G-AnMBR. La dissolution du méthane, aggravée par les basses températures, compromet le rendement énergétique et pose des problèmes environnementaux à cause de la libération de gaz à effet de serre dans l’atmosphère.

Ainsi, trois défis majeurs doivent être surmontés pour permettre un développement à grande échelle de cette technologie : (i) **promouvoir la conversion de la matière organique en méthane**, pour exploiter toute l’énergie disponible dans les eaux usées, (ii) **assurer la récupération du méthane dissous** pour maximiser le bilan énergétique et préserver l’environnement, et (iii) **atténuer et maîtriser le colmatage membranaire**, pour minimiser les dépenses énergétiques et augmenter la productivité du AnMBR.

Ainsi, cette thèse se propose d’étudier une configuration unique de G-AnMBR pour le traitement d’eaux usées domestiques à température ambiante (25 °C) dans l’optique de développer un procédé efficace et durable. Ce G-AnMBR est un digesteur anaérobie à boues granulaires (type UASB) avec une membrane immergée dans le lit de granules et dans lequel aucune méthode énergivore de gestion du colmatage n’est appliquée, i.e. sans injection de biogaz. Le G-AnMBR sera étudié dans sa globalité de par (i) l’évaluation des performances de traitement et de la production de biogaz, (ii) la caractérisation des phénomènes de colmatage, (iii) l’impact de l’intensification du procédé sur les performances globales (qualité du traitement, colmatage, énergie) et (iv) l’étude technico-économique du G-AnMBR pour différentes conditions opératoires.



Chapitre II

Matériels et Méthodes

Ce Chapitre II vise à décrire les dispositifs expérimentaux, matériels et méthodes mis en œuvre au cours de cette étude. Du fait de la rédaction de ce manuscrit par publication scientifique, chaque chapitre de résultats présenté par la suite dispose d'une section « Matériels et Méthodes » propre, où les installations, les outils analytiques et les méthodologies utilisées y sont décrits. En conséquence, seuls les éléments jugés essentiels et nécessitant plus de détails pour une meilleure compréhension de l'étude seront présentés ci-dessous.

1. G-AnMBR et UASB : pilotes de laboratoire

1.1 Bioréacteurs à échelle laboratoire

Dans le but d'évaluer les bénéfices du réacteur G-AnMBR en configuration immergée et sans injection de biogaz par rapport au digesteur anaérobie (type UASB), un pilote de laboratoire avec deux lignes parallèles a été conçu, assemblé et instrumenté au laboratoire.

L'ensemble du dispositif expérimental a été conçu et manufacturé au sein de l'atelier mécanique de l'IEM par Patrice Montels et Daniel Valenza. Afin de limiter au mieux les biais et variations dus à des différences de structure, deux réacteurs strictement identiques ont été réalisés. Les réacteurs biologiques sont des réservoirs étanches parallélépipédiques en PVC opaque (section 180 cm² ; hauteur 52,3 cm), avec un volume liquide de 6,2 L et un ciel gazeux de 2,2 L (Figure 24).

Le fonctionnement du pilote est géré par un automate, conçu par la société AC2I Automation (France). Le diagramme de flux du procédé des deux réacteurs G-AnMBR et UASB est présenté en Figure 25. La hauteur d'eau est régulée par un capteur de niveau à lames vibrantes (Liquiphant FTL31, Endress+Hauser, Suisse) (Figure 24), connecté à l'automate.

L'alimentation en eaux usées se fait par le bas des réacteurs (flux ascendant) et est assurée par une pompe péristaltique asservie sur le capteur de niveau. La solution d'alimentation synthétique est stockée dans un tank à lait de 250 L brassé et réfrigéré à 4°C (**10**). Les eaux usées synthétiques sont diffusées dans les réacteurs au travers d'un tube en inox (\varnothing 10 mm) percé de 52 trous (\varnothing 2 mm) équidistants répartis sur les faces latérales, et 26 trous (\varnothing 1 mm) équidistants sur la face supérieure (Figure 24).

Une recirculation liquide, assurée par une pompe péristaltique (Watson Marlow[®], (WMFTG), UK), permet de générer des turbulences, d'homogénéiser la phase dissoute et de promouvoir le contact entre la biomasse et les composés à dégrader. Le surnageant est prélevé

en haut des réacteurs (hauteur 37,5 cm) et est réinjecté par le bas des réacteurs via le tube en inox. Le débit de recirculation a été fixé afin d'assurer une vitesse ascensionnelle liquide entre 2,0 et 3,0 m/h dans les réacteurs.

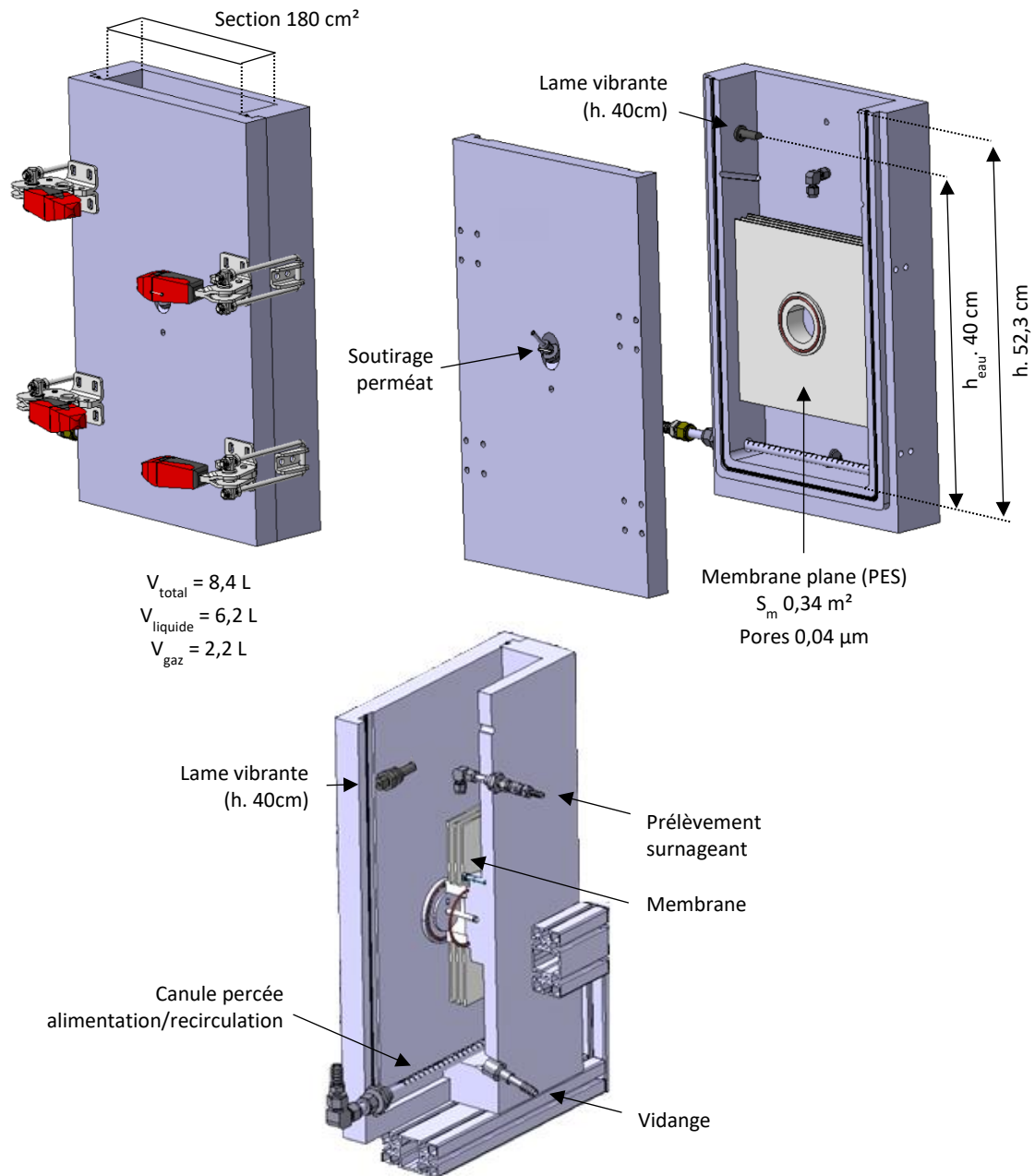


Figure 24 – Schéma 3D des réacteurs G-AnMBR et UASB.

Une membrane plane en polyéthersulfone (1) (PES) (Microdyn-Nadir[®], Allemagne), de taille de pores 0,04 µm et d'une surface filtrante de 0,34 m² est immergée au centre du réacteur G-AnMBR (Figure 24). Le module membranaire est constitué de 6 feuillets (11,2 × 11,2 cm), soudés deux à deux, donnant lieu à 3 module recto-verso. Les modules sont espacés de 5 mm.

La succion du perméat par le centre de la membrane se fait par une pompe péristaltique, contrôlée par l'automate. Le perméat est stocké dans une cuve de 3L **(3)** équipée d'une surverse pour permettre un renouvellement régulier et éviter la stagnation des eaux traitées.

La pression atmosphérique, la pression du ciel gazeux et la pression en amont de la membrane sont enregistrées en continu toutes les 15 s.

Un cycle de filtration intermittent, décomposé en 8 min 15 s de filtration, 30 s de relaxation, 45 s de rétrolavage et 30 s de relaxation, a été appliqué afin de limiter l'encrassement de la membrane. Les eaux de rétrolavage sont prélevées dans le réservoir de stockage des eaux usées traitées **(3)**. Le flux de rétrolavage a été fixé à 15 LMH. Aucune autre méthode de gestion du colmatage n'a été utilisée au cours des campagnes de suivi.

Afin d'avoir des paramètres géométriques et hydrodynamiques les plus similaires possible entre les deux bioréacteurs, le même module membranaire a été immergé dans le réacteur UASB mais aucun perméat n'y a été soutiré **(2)**. L'effluent de sortie de l'UASB a été prélevé au niveau du surnageant, en début de boucle de recirculation, suivant le même cycle de filtration intermittent.

La température des deux réacteurs a été maintenue à 25°C à l'aide d'un cryostat **(5)** et d'échangeurs de chaleur, placés sur la boucle de recirculation liquide de chaque réacteur **(4)**. Un relevé journalier de la température, du pH et du potentiel redox a été effectué grâce aux capteurs placés sur la boucle de recirculation de chaque réacteur **(6) (7) (8)**. Le débit de biogaz produit a été mesuré par des compteurs volumétriques de gaz MilliGas Counter® (Ritter, Allemagne) **(9)**.

Le suivi des réacteurs a été réalisé au travers de différentes analyses sur plusieurs échantillons :

- Les eaux usées synthétiques ont été prélevées sur la conduite entre le tank à lait et les réacteurs G-AnMBR **(A)** et UASB **(B)**.
- Le surnageant du G-AnMBR a été prélevé sur la boucle de recirculation **(C)** et le perméat après la pompe de succion **(D)**.
- L'effluent de sortie de l'UASB, qui est aussi le surnageant, a été soutiré sur la boucle de recirculation **(E)**.
- Les échantillons de biogaz ont été prélevés sur la ligne gaz **(F)** (plus d'informations au § 4.1).

- L'échantillonnage liquide pour la mesure du biogaz dissous a été fait sur la boucle de recirculation (G) (plus d'informations au § 4.2).

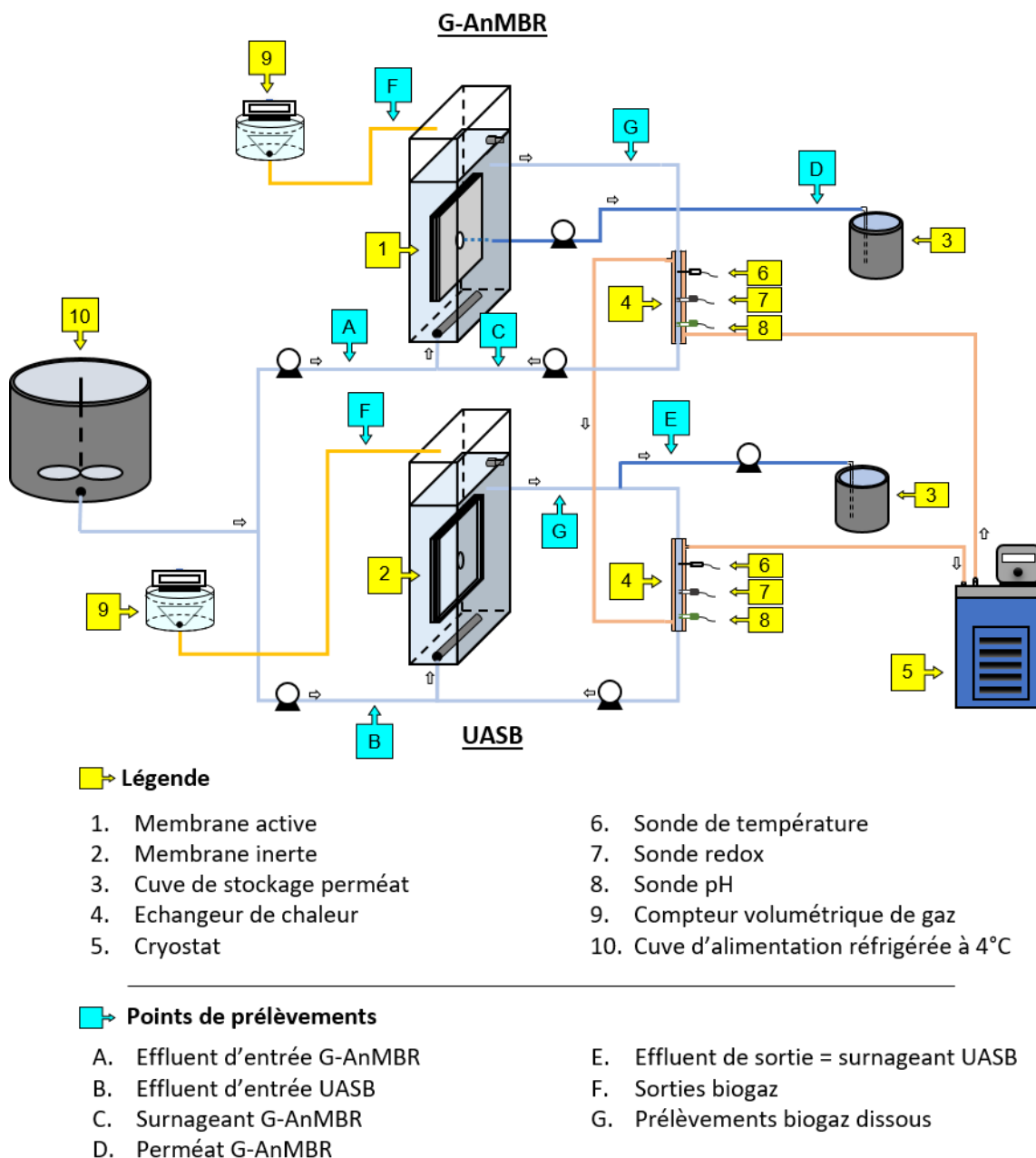


Figure 25 – Diagramme de flux du procédé du pilote intégrant le G-AnMBR et l'UASB avec les différentes composantes et les points de prélèvement pour les caractérisations.

1.2 Eau usée synthétique complexe

Les eaux usées domestiques ont été simulées par une solution synthétique. La composition de l'effluent a été choisie en fonction des recherches menées par Layer *et al.* [219]. Ces derniers

ont comparé des granules aérobies alimentés par quatre solutions d'alimentation différentes : (i) eau usée synthétique 100% VFA, (ii) eau usée synthétique complexe ($\frac{1}{3}$ VFA, $\frac{1}{3}$ soluble fermentable, $\frac{1}{3}$ particulaire), (iii) effluent réel après dégrillage, dégraissage et clarification primaire et (iv) effluent brut après dégrillage et dégraissage.

Après analyses des granules au regard de la composition microbiologique, des caractéristiques de décantation et des performances d'élimination de la pollution, il a été conclu que la solution synthétique complexe était la solution synthétique la plus adéquate permettant de faire croître des granules avec des caractéristiques se rapprochant des granules cultivés sur les effluents réels.

Ainsi, la solution synthétique utilisée dans cette étude est une solution synthétique complexe dont la composition est précisée Table 10. Le ratio C:N:P choisi est de 100:1:0,2 et la concentration en DCO de 400 mg.L⁻¹. La solution a été préparée toutes les semaines et conservée sous agitation dans un tank à lait réfrigéré à 4°C.

1.3 Boues granulaires

1.3.1 Origine et conditions opératoires

Les réacteurs biologiques ont été inoculés avec des boues granulaires d'un réacteur UASB industriel sur le site papetier SAICA PAPER de Chamblain-Laveyron (Drôme, France). La station de traitement traite les eaux de process de l'usine de papier recyclé, essentiellement composées d'amidon, avec un volume journalier à traiter de 4 800 m³ et 12 tonnes de DCO soluble à éliminer par jour.

Les eaux usées passent dans un premier réacteur d'hydrolyse de 2500 m³ pour une durée de 3-4 h et avec un pH contrôlé entre 5 et 6. Ensuite, l'effluent est réparti dans 4 réacteurs UASB. Le réacteur UASB, dont les boues granulaires ont été prélevées, a un volume utile de 1080 m³ dont 660 m³ de boues granulaires. Le réacteur est exploité à une température mésophile de 35-38°C, à un HRT de 10 h et une charge massique de 0,3 kgDCO/(kgMLVSS.j). La concentration en boues s'élève à 120 gMLSS.L⁻¹ avec un ratio MLVSS/MLSS de 48%. Le réacteur UASB affiche un rendement d'élimination moyen sur la DCO de 76-78% et une production de biogaz de 3 360 Nm³.j⁻¹, soit un rendement de conversion de la DCO en biogaz de 0,35 Nm³/kg-DCO_{éliminé}. Le biogaz produit est composé de 70% de CH₄, 29,5% de CO₂ et 0,5% de H₂S.

Table 10 - Composition et concentration de la solution synthétique complexe (basée sur Layer *et al.* [219]).

Composés	Proportion	Concentration (g.L ⁻¹)
VFA	1/3	
Acétate de sodium tri-hydraté	1/6	0,170
Propionate de sodium	1/6	0,064
Particulaire	1/3	
Amidon de blé	1/6	0,057
Peptone de gélatine, digestion enzymatique	1/6	0,033
Soluble fermentable	1/3	
Glucose	1/6	0,075
Acides aminés	1/6	
-Alanine	1/7	0,005
-Arginine	1/7	0,005
-Acide aspartique	1/7	0,008
-Acide glutamique	1/7	0,006
-Glycine	1/7	0,009
-Leucine	1/7	0,003
-Proline	1/7	0,004
Nutriments		
Chlorure de calcium (CaCl ₂ .2H ₂ O)		0,018
Sulfate de magnésium (MgSO ₄)		0,016
Chlorure de potassium (KCl)		0,033
Phosphate de potassium monobasique (KH ₂ PO ₄)		0,002
Hydrogénophosphate de potassium (K ₂ HPO ₄)		0,002
Bicarbonate de sodium (NaHCO ₃)		0,200

Les granules avaient une couleur noire et une bonne structuration (Figure 26), caractéristiques d'une bonne qualité du granule.

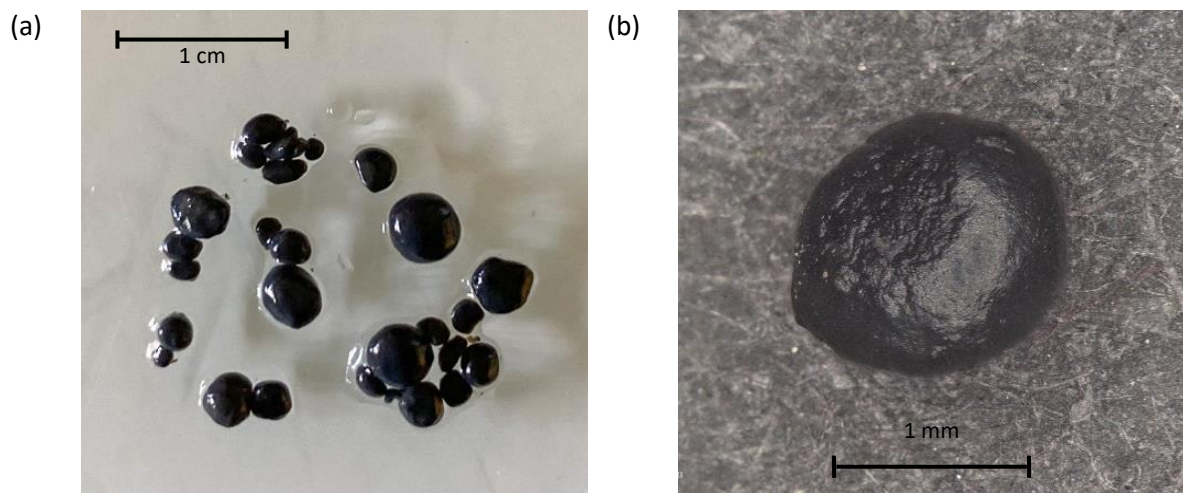


Figure 26 – Boues granulaires anaérobies issues de l'UASB du site papetier SAICA PAPER, prise de vue (a) à l'appareil photo et (b) au microscope numérique (objectif E20 \times 80).

1.3.2 Acclimatation de la biomasse

Les boues granulaires ont été prélevées le 06 Novembre 2019 et ont été placées dans un réacteur cylindrique de type UASB (Figure 27) lors de la période d'acclimatation progressive aux conditions opératoires choisies (i.e. effluent synthétique, OLR, HRT et température).

L'acclimatation s'est divisée en quatre périodes, telles que présentées en Figure 28, avec une durée totale de 500 jours. Une charge de $0,5 \text{ kgDCO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ a été appliquée immédiatement. Un premier palier de température a été fixé à 30°C pendant 64 jours, puis un deuxième palier à la température de consigne de 25°C a été appliquée à partir de la Période 2. Des HRT de 80, 30 et 12 h ont été appliqués respectivement pendant 64, 227 et 209 jours. L'élimination de la DCO a été suivie en temps qu'indicateur de l'activité biologique. Une fois la biomasse acclimatée, les boues ont été transférées dans les réacteurs UASB et G-AnMBR précédemment décrits (§ II-1.1) à une concentration de $60\text{-}70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

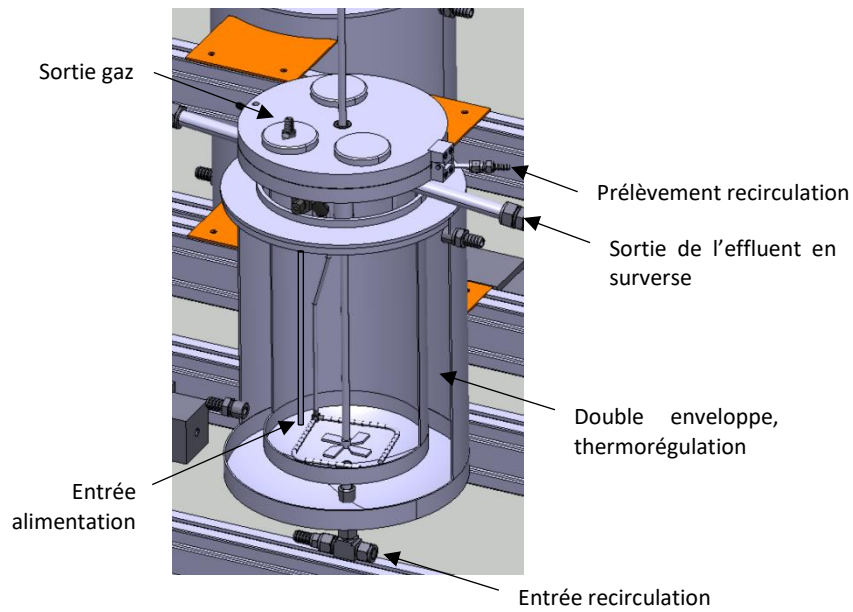


Figure 27 - Réacteur cylindrique utilisé pour l'acclimation de la biomasse.

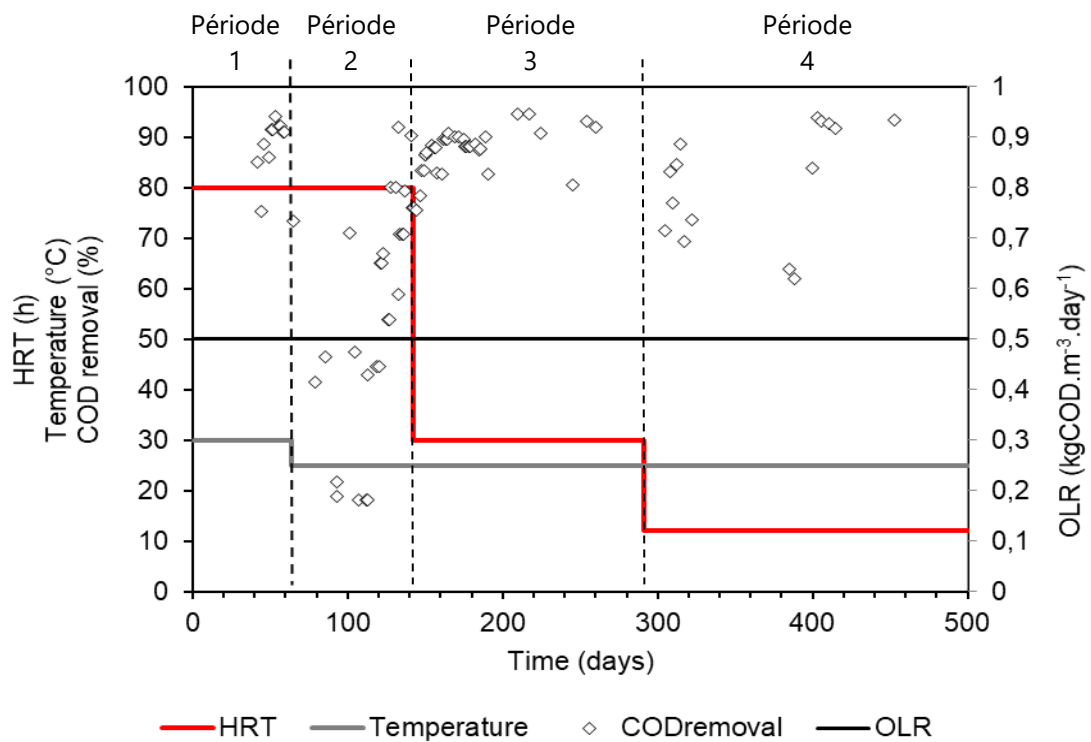


Figure 28 - Conditions opératoires et rendement d'élimination sur la DCO pendant les 500 jours d'acclimation de la biomasse.

2. Caractérisation des boues granulaires

2.1 Distribution de taille des particules

L'analyse granulométrique, ou distribution de taille des particules (PSD, *Particle Size Distribution*), des boues granulaires a été effectuée par tamisage en voie humide. Dans cette étude la taille minimale pour considérer un agrégat comme un granule a été fixée à 0,125 mm.

Des tamis métalliques de taille de mailles 0,63 et 0,125 mm ont été choisis pour fractionner les granules, donnant lieu à trois fractions (*i*) : les floccs ($d_p < 0,125$ mm), les petits et moyens granules ($0,125 \leq d_p < 0,63$ mm) et les gros granules ($d_p \geq 0,63$ mm). Le tamisage des boues a été effectué sous arrosage avec de l'eau du robinet (4 L) et sous vibration grâce à une tamiseuse vibrante (Retsch, Allemagne) (Chapitre III) ou sous agitation manuelle (Chapitre IV).

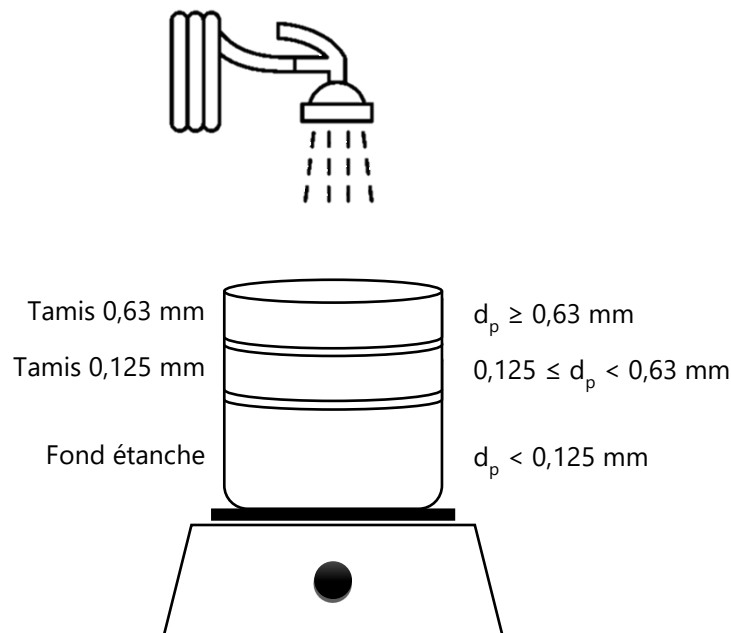


Figure 29 – Tamisage humide pour la distribution de taille des particules des boues granulaires.

Ensuite, les matières sèches (TS, *total solids*) et les matières volatiles (VS, *volatile solids*) de chaque fraction ont été mesurées. Les TS ont été mesurées en plaçant les échantillons dans des coupelles en aluminium dans une étuve à 105°C, pendant un minimum de 24 h, pour éliminer l'eau. Les TS ont ensuite été mises au four à 550°C pour une durée de 2 h. La fraction des TS calcinée à cette température correspond aux VS. Les équations Équation 7 et Équation 8 ont été utilisées pour le calcul des TS et VS.

$$m_{TS} = m_{105} - m_0 \quad \text{Équation 7}$$

$$m_{VS} = m_{105} - m_{550} \quad \text{Équation 8}$$

- avec m_{TS} (g) Masse de matières sèches
 m_{VS} (g) Masse de matières volatiles
 m_0 (g) Masse de la coupelle
 m_{105} (g) Masse de l'échantillon (+ coupelle) après séchage à l'étuve
 m_{550} (g) Masse de l'échantillon (+ coupelle) après calcination au four

La PSD a été exprimée comme la fraction massique en TS ($x_{TS,i}$) de chaque fraction de boues granulaires, telle que décrit par l'Équation 9. Le ratio VS_i/TS_i a également été calculé au sein de chaque fraction.

$$x_{TS,i} = \frac{m_{TS,i}}{\sum_1^3 m_{TS,i}} \quad \text{Équation 9}$$

- avec $x_{TS,i}$ (%) Fraction massique de la fraction i
 $m_{TS,i}$ (g) Masse de matières solides de la fraction i

2.2 Potentiel zêta

Le potentiel zêta détermine la charge de surface globale portée par une particule, qui elle-même influence les interactions entre les particules. Plus le zêta potentiel est négatif, plus les forces de répulsions électrostatiques sont fortes [60].

Le potentiel zêta a été mesuré par diffusion électrophorétique de la lumière avec l'appareil Litesizer 500 et les cuvettes Omega de Anton Paar (Espagne). Un champ électrique traverse l'échantillon liquide, induisant le mouvement électrophorétique des particules. La vitesse de déplacement des particules est corrélée à la charge des particules. La mobilité électrophorétique crée des déphasages de fréquence sur un faisceau laser traversant la solution (effet Doppler). Les décalages de fréquence sont proportionnels à la vitesse des particules et permettent donc de quantifier le potentiel zêta. Un courant électrique de 200 mV maximum a été appliqué. La mesure a été effectuée à une température de 25°C avec un temps d'équilibre de 1 min.

3. Caractérisation de la matière organique

3.1 Spectroscopie de fluorescence 3D (3DEEM)

3.1.1 Présentation de la spectrofluorimétrie 3D

Utilisée pour l'étude de la matière organique dans les milieux aquatiques, la fluorescence d'excitation/émission tridimensionnelle (3DEEM) est une technique d'analyse permettant de caractériser, différencier et classifier la matière organique selon ses propriétés de fluorescence. Elle s'appuie sur les fluorophores présents dans la DOM, c'est-à-dire les composés capables d'émettre de la lumière fluorescente après excitation.

À ce jour, cinq catégories de fluorophores ont été identifiées et localisées selon leurs longueurs d'ondes d'excitation et d'émission, appartenant à cinq régions différentes, telles que présentées en Figure 30 et Table 11 [220].

Cette classification a été déterminée à partir de molécules modèles, telles que des acides humiques aquatiques ou des acides aminés, extraites de matières organiques naturelles (MON). Le suffixe *like* est donc ajouté pour indiquer que les molécules présentes dans l'effluent contiennent les mêmes types de fluorophores que la MON, bien qu'elles aient certainement une composition différente.

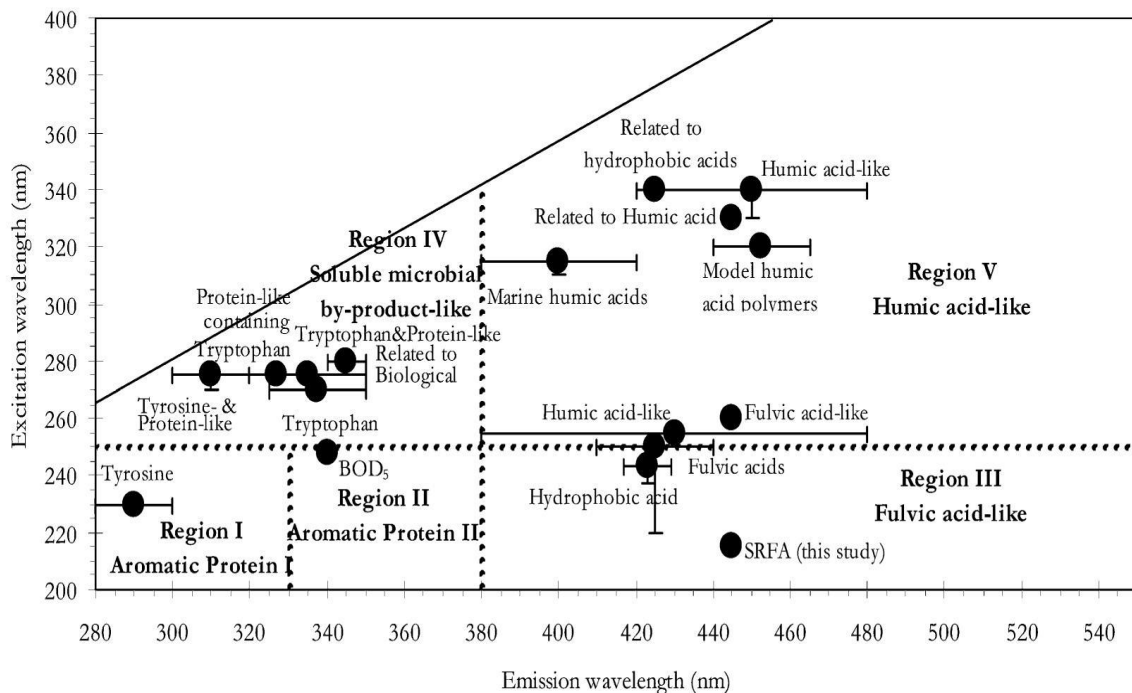


Figure 30 - Délimitation des régions des spectres de 3DEEM et leurs fluorophores associés (issu de Chen *et al.* [220]).

Table 11 - Présentation des régions et des fluorophores associés à la cartographie de 3DEEM de Chen *et al.* [220].

Région	Fluorophores associés
I	Protéines- <i>like</i> aromatiques de type 1 (Tyrosine)
II	Protéines- <i>like</i> aromatiques de type 2
III	Acides fluviques- <i>like</i>
IV	Produits microbiens solubles (SMP) - <i>like</i>
V	Acides humiques- <i>like</i>

Bien que certains composés non fluorescents ne soient pas observés en 3DEEM, comme les polysaccharides, la 3DEEM est une technique utilisée pour caractériser la matière organique dissoute et colloïdale (DCOM) dans les liqueurs mixtes des technologies d'épuration, y compris les bioréacteurs anaérobies [197,221,222].

3.1.2 Mode opératoire

Les analyses de 3DEEM ont été réalisées avec le spectrofluoromètre FL 6500 de Perkin Elmer (Etats-Unis) et le logiciel d'acquisition de données Perkin Elmer Spectrum FL. Les échantillons ont été préalablement filtrés à travers un filtre de 1,2 μm (Grade GF/C, Whatman, UK), afin d'enlever les MLSS et conserver les composés dissous et colloïdaux. 3 mL d'échantillon sont placés dans une cuve en quartz 10x10 mm pour analyse. Le spectrofluoromètre émet une source de lumière excitatrice grâce à une lampe de xénon sur une gamme de longueur d'onde donnée (λ_{ex}) et balaie l'intensité des signaux d'émission de fluorescence pour différentes longueurs d'onde (λ_{em}). Les paramètres de fonctionnement sont donnés dans la Table 12 ci-dessous.

Table 12 - Conditions d'analyse appliquées pour la 3DEEM.

Paramètre	Unité	Valeur
λ_{ex}	nm	200-500
λ_{em}	nm	280-600
Incrément en excitation	nm	10
Incrément en émission	nm	0,1
Vitesse de scan	nm.min ⁻¹	12 000
Largeur de fente d'excitation	nm	5
Largeur de fente d'émission	nm	5
λ filtre interne passe-haut	nm	290

Afin d'éviter la perte d'information à cause de la saturation de l'intensité du signal ou de l'absorption de radiations émises par des molécules par d'autres molécules voisines (effet de filtre interne), certains échantillons concentrés ont été dilués à l'eau ultra-pure (MilliQ®).

Les spectres obtenus sont des matrices tridimensionnelles avec les longueurs d'onde d'excitation (nm) en ordonnée, les longueurs d'onde d'émission (nm) en abscisse et l'intensité (A.U, *Arbitrary Unit*) en cote (Figure 31).

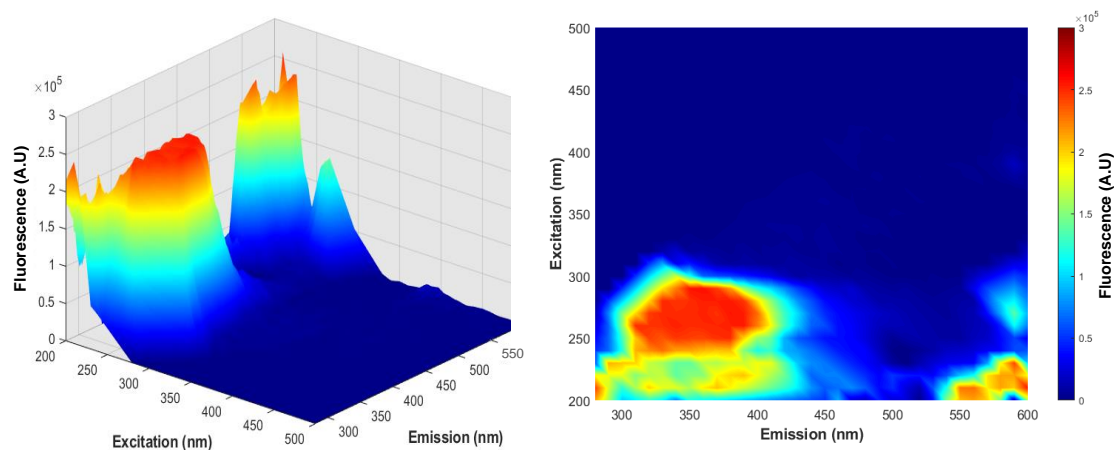


Figure 31 - Exemple de spectres 3D et projection 2D de 3DEEM.

3.1.3 Exploitation des données

Malgré l'utilisation d'un filtre passe-haut, les spectres de fluorescence 3D présentent des bandes de diffusion dues à l'eau appelées bandes de Raman et Rayleigh [164]. Un post-traitement proposé par Zepp *et al.* [223] est donc effectué sous Matlab® afin de s'affranchir de ces bandes de diffusion parasites. Ce programme permet de soustraire la matrice obtenue avec de l'eau ultra-pure à la matrice de l'échantillon (Figure 32). Les spectres corrigés de 3DEEM ont ensuite été exploités.

Différentes méthodes et indicateurs ont été développés pour exploiter les données de 3DEEM [164]. La méthode utilisée dans cette étude est la méthode FRI (*Fluorescence Regional Integration*). Cette méthode, développée par Chen *et al.* [220], consiste à intégrer les volumes de fluorescence de chaque région (Figure 30) et considérer l'aire des pics comme une information semi-quantitative de la concentration en fluorophores. L'Équation 10 a permis de calculer le volume de fluorescence (Φ) associé à chaque région (i).

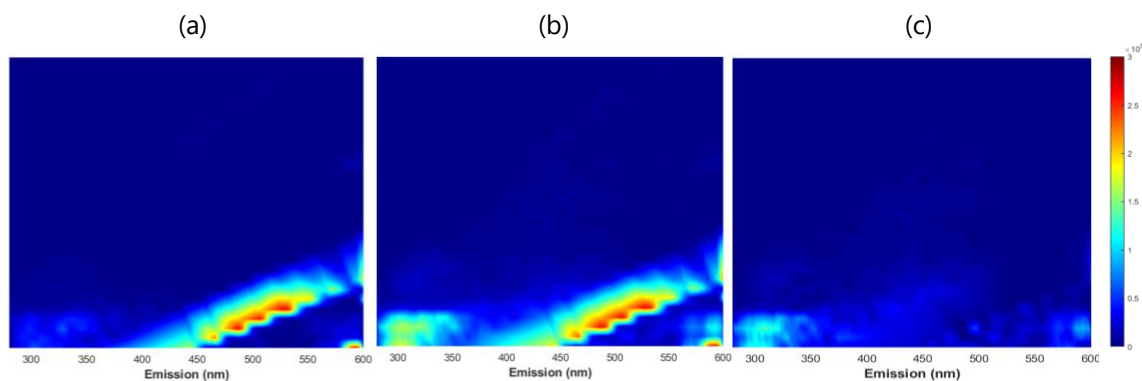


Figure 32 – Exemple de spectres de 3DEEM obtenus (a) avec de l'eau MilliQ, (b) avec l'échantillon sans post-traitement et, (c) après soustraction du blanc à la matrice de l'échantillon.

$$\Phi(i) = MF(i) \sum_{ex} \sum_{em} I_{(\lambda_{ex}\lambda_{em})} \Delta\lambda_{ex} \Delta\lambda_{em} \quad \text{Équation 10}$$

avec	$\Phi(i)$	(A.U.nm ²)	Volume de fluorescence sous la courbe dans la région i
	$MF(i)$	(-)	Facteur de normalisation des aires
	$I_{(\lambda_{ex}\lambda_{em})}$	(A.U)	Intensité de fluorescence du couple excitation/émission
	λ_{ex}	(nm)	Longueur d'onde d'excitation
	λ_{em}	(nm)	Longueur d'onde d'émission
	$\Delta\lambda_{ex}$	(nm)	Pas d'acquisition de la longueur d'onde d'excitation
	$\Delta\lambda_{em}$	(nm)	Pas d'acquisition de la longueur d'onde d'émission

Puisque les régions de fluorescence prises en considération dans cette étude ont des aires différentes (Table 13), le facteur de normalisation des aires $MF(i)$, donné en Équation 11, permet de normaliser les volumes de fluorescence de chaque région dans le but de pouvoir les comparer entre eux.

$$MF(i) = \frac{A_{totale}}{A_i} \quad \text{Équation 11}$$

où A_{totale} est l'aire totale du spectre de 3DEEM (nm²) et A_i est l'aire de la région i (nm²).

Le pourcentage de fluorescence de chaque fraction ($x_{\Phi(i)}$) par rapport à l'intensité de fluorescence totale est exprimé tel que :

$$x_{\phi(i)} = \frac{\phi(i)}{\sum_{i=1}^{i=5} \phi(i)}$$

Équation 12

La Table 13 recense les délimitations des cinq régions en fonction des longueurs d'onde d'excitation et d'émission ainsi que les aires et les valeurs des MF(i) qui y sont associées.

Table 13 – Délimitations des régions des spectres de 3DEEM dans cette étude

Région	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Aire (nm ²)	MF(i)
I	200 – 250	280 – 330	2 500	23,6
II	200 – 250	330 – 380	2 500	23,6
III	200 – 250	380 – 600	11 000	5,4
IV	250 – 270 ; 250 – 340	280 – 380	5 500	10,7
V	250 – 340 ; 250 – 500	380 – 600	37 400	1,6

Sur la base de travaux réalisés par Jacquin *et al.* [164] et pour simplifier l'analyse des résultats, les régions I et II et les régions III et V ont été regroupées en régions (I+II) et (III+V). La Table 14 récapitule les régions prises en compte dans cette étude et leurs caractéristiques.

Table 14 - Régions utilisées pour l'analyse de la 3DEEM dans cette étude et leurs caractéristiques [164].

Région	Dénomination	Caractéristiques
I+II	Protéines-like	Macromolécules constituées d'acides aminés (n>50) aromatiques hydrophobes. Les protéines aromatiques sont globalement des molécules à haut poids moléculaire (> 10 kDa).
IV	Produits microbiens solubles-like (SMP-like)	Produits organiques dissous libérés en solution lors de l'activité, croissance ou lyse bactérienne. Principalement des acides aminés, protéines, lipides, sucres et polysaccharides. Ces composés ont généralement un poids moléculaire élevé (> 10 kDa).
III+V	Substances humiques-like	Substances humiques, fulviques et produits de dégradation principalement hydrophobes. La taille des substances humiques s'étend sur une large gamme (quelques centaines de Da à quelques dizaines de kDa) puisque leurs compositions chimiques, structurales et moléculaires sont dépendantes de la matrice. Les acides humiques ont un poids moléculaire plus élevé que les acides fulviques.

3.2 Méthodes colorimétriques

Les protéines (PN) et polysaccharides (PS) ont été quantifiés respectivement par les dosages colorimétriques de Lowry et Dubois [224,225].

3.2.1 Quantification des protéines par la méthode de Lowry

La méthode de Lowry consiste en une première réaction de formation d'un complexe entre les ions cuivre, réduits en milieu alcalin, et les liaisons peptidiques des protéines. S'ensuit la réduction du réactif de Folin-Ciocalteu par le complexe précédemment formé, résultant en un changement de couleur de la solution dont l'absorbance à 750 nm est mesurée par spectrophotométrie. L'absorbance est reliée à la concentration en PN par une droite de calibration linéaire.

La gamme étalon a été réalisée avec de l'albumine de sérum bovin (BSA, *bovine serum albumine*) de 0, 20, 40, 60, 80 et 100 mgBSA.L⁻¹, à partir d'une solution mère à 100 mgBSA.L⁻¹. Les solutions de réactifs suivantes ont été préparées :

- (A) CuSO₄, 5H₂O (1% m/v), soit 1 g dans 100 mL ;
- (B) Tartrate de sodium (C₄H₄O₆Na₂) (2% m/v), soit 2 g dans 100 mL ;
- (C) NaOH (0,2 mol.L⁻¹), soit 2 g dans 250mL ;
- (D) Carbonate de sodium (Na₂CO₃) (4% m/v), soit 4 g dans 100 mL ;
- (E) Réactif de Folin (2N) dilué 2 fois ;
- (F) 1mL (A) + 1mL (B) + 49 mL (C) + 49mL (C).

Ensuite, le protocole décrit dans la Figure 33 a été appliqué.

La concentration en PN est alors déterminée grâce à la droite d'étalonnage du BSA. Les concentrations sont exprimées en mgBSA.L⁻¹ et converties en équivalent DCO (mgDCO.L⁻¹) avec le ratio 1,5 gDCO.gBSA⁻¹.

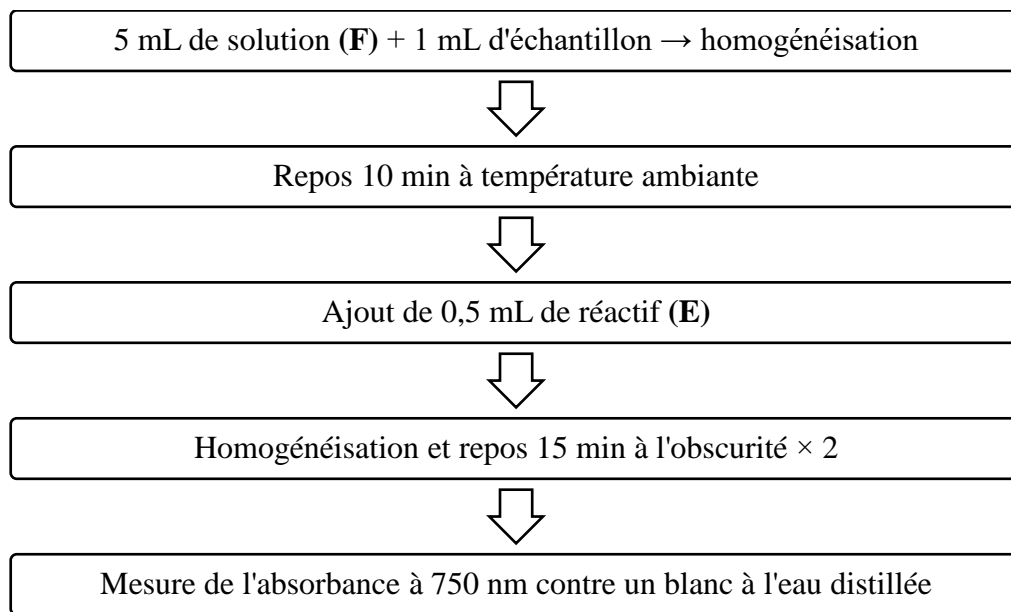


Figure 33 - Protocole expérimental de la méthode de Lowry.

3.2.2 Quantification des polysaccharides par la méthode de Dubois

La méthode de Dubois consiste en l'hydrolyse des sucres totaux, sous l'action d'acide sulfurique, conduisant à la formation de dérivés furfural et 5-hydroxyméthylfurfural. Ces aldéhydes hétérocycliques réagissent avec le phénol pour former un complexe de couleur orange. L'absorbance de la solution est mesurée à 490 nm avec un spectrophotomètre et l'intensité de l'absorbance est reliée à la concentration en PS.

La gamme étalon a été réalisée avec du glucose à des concentrations de 0, 30, 60, 90, 12 et 150 mgGlucose.L⁻¹, à partir d'une solution mère à 150mgGlucose.L⁻¹. Les étapes décrites ci-dessous ont été réalisées.

i. Dans un premier temps, 1 mL d'échantillon a été mélangé avec 1 mL de phénol à 5% dans un tube hémolyse et homogénéisé avec un vortex.

ii. Ensuite, 5 mL d'acide sulfurique à 98% ont été ajoutés. La réaction est exothermique, les tubes ont donc été laissés au repos pendant 10 min.

iii. Après refroidissement, les tubes ont été fermés, homogénéisés et laissés au repos pendant encore 30 min.

iv. Enfin, l'absorbance à 490 nm des échantillons a été mesurée contre un blanc à l'eau distillée.

La concentration en PS est alors déterminée grâce à la droite d'étalonnage du glucose. Les concentrations sont exprimées en mgGlucose.L^{-1} et sont converties en équivalent DCO (mgDCO.L^{-1}) avec le ratio $1,07 \text{ gDCO.gGlucose}^{-1}$.

3.3 Extraction des EPS et SMP

L'extraction des TB-EPS, LB-EPS et SMP a été réalisée suivant le protocole décrit en page suivante (Figure 35), adapté de Li et Yang [226]. Les extractions ont été réalisées sur le dépôt de colmatage enlevé par lavage physique.

4. Quantification et caractérisation du biogaz

4.1 Méthane en phase gazeuse

La quantification du méthane gazeux a été réalisée en continu grâce à des compteurs volumétriques de gaz MilliGas Counter[®] (Ritter, Allemagne) placés sur la ligne gaz de chaque réacteur (Figure 25). Le compteur de gaz, présenté en Figure 34, consiste en une cellule de mesure, divisée en deux compartiments, immergée dans un liquide de remplissage. Le biogaz remplit un premier compartiment et, lorsque la quantité de gaz maximale (environ 3.3 mL) est atteinte, la flottabilité causée par le gaz entraîne le basculement de la cellule de mesure et c'est au tour du deuxième compartiment d'être rempli. Chaque basculement est enregistré et correspond à un volume de biogaz, connu grâce à un étalonnage précis de la cellule de mesure.

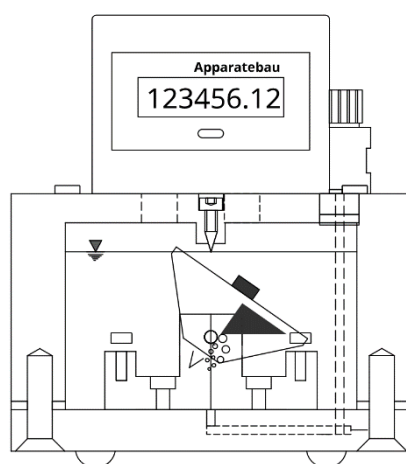


Figure 34 - Schéma du MilliGas Counter[®] (issu du site internet ritter.de).

Les MilliGas Counter[®] sont raccordés à un logiciel d'acquisition de données Rigamo (Ritter, Allemagne) qui compile et enregistre les débits de biogaz produit. Les débits journaliers moyens

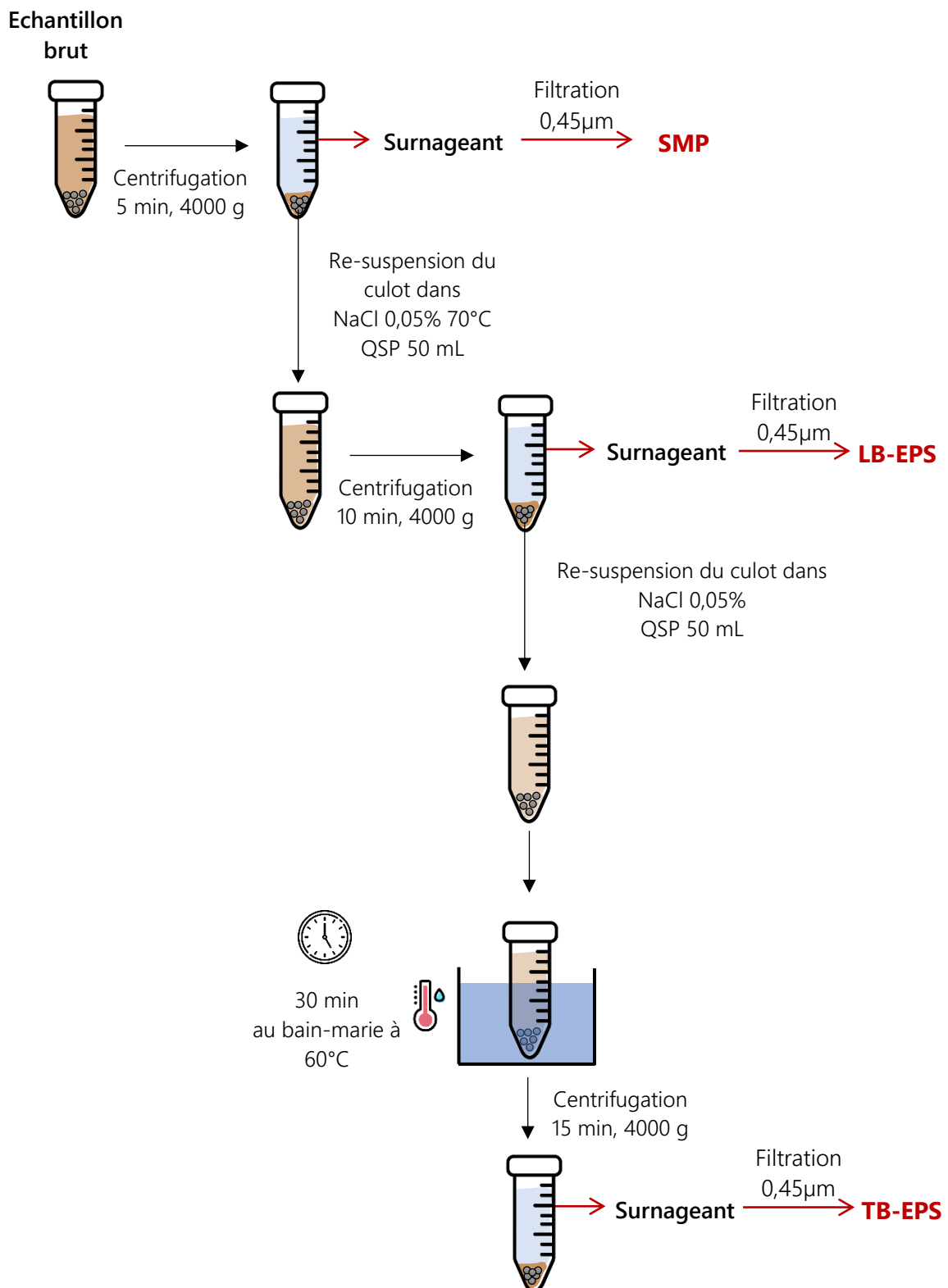


Figure 35 – Protocole expérimental d'extraction des SMP, LB-EPS et TB-EPS.

sont alors calculés à partir des données et normalisés en NL.j^{-1} en prenant en compte les températures et pressions atmosphériques moyennes du jour.

La composition du biogaz a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC, *Gas Chromatography*, Clarus 400, Perkin Elmer, Etats-Unis) couplée à un détecteur à conductivité thermique (TCD, *Thermal Conductivity Detector*). En GC, la séparation des molécules repose sur l'équilibre de partage des analytes entre le gaz vecteur et la phase stationnaire dans la colonne de séparation. Le gaz vecteur choisi est de l'hélium (Linde, France), maintenu à 10-12 L.min^{-1} . La colonne utilisée est une colonne « Micropacked » ShinCarbon ST 100/120 (Restek, Etats-Unis) permettant de séparer les gaz permanents oxygène (O_2), diazote (N_2), méthane (CH_4) et dioxyde de carbone (CO_2). La température de l'injecteur est de 200°C . La température de la colonne est maintenue à 40°C pendant 3 min puis un gradient de 8°C.min^{-1} est réalisé jusqu'à atteindre 200°C , maintenu pendant encore 10 min. La détection par conductivité thermique est effectuée à une température de 150°C . Le volume d'injection est fixé à $300\ \mu\text{L}$. Les gammes d'étalonnage ont été réalisées avec des mélanges de gaz O_2/N_2 (20/80), $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ (10/10/10/70) (Linde, Irlande) et répétées régulièrement.

Les échantillons de biogaz ont été prélevés grâce à un raccord rapide Swagelok® (Etats-Unis) dont une partie est positionnée de manière permanente sur la ligne gaz du réacteur, (Figure 36a) et l'autre partie est raccordée au moment du prélèvement (Figure 36b). Cette dernière est équipée d'un septum en son extrémité permettant le prélèvement du gaz à la seringue. La seringue est une seringue de $500\ \mu\text{L}$ avec un système de verrouillage assurant l'étanchéité (1700 Series Syringes PTFE Luer Lock, Hamilton Company, Etats-Unis). Le prélèvement a été effectué pendant les 45 secondes de rétrolavage des cycles intermittents afin d'avoir une surpression dans le ciel gazeux ($\sim 10\ \text{mbar}$).

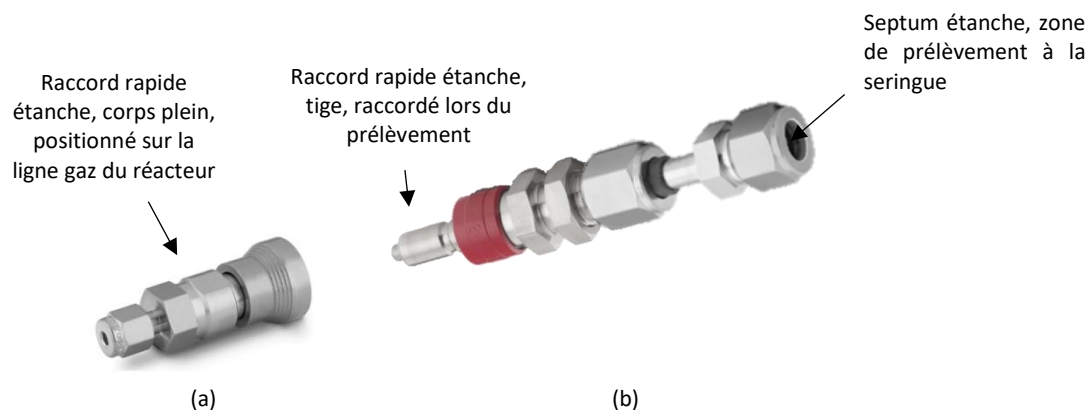


Figure 36 – Raccords/Instrumentations utilisés pour le prélèvement du biogaz (Swagelok, Etats-Unis).

4.2 Méthane en phase dissoute

Le biogaz dissous a été quantifié par la méthode de « l'espace de tête » (*headspace*). L'espace de tête désigne la phase gazeuse au-dessus du liquide (Figure 37). Des vials de 11,6 mL sertis par un bouchon en aluminium, avec un septum en son centre, ont été utilisés. Les vials sont également équipés d'un agitateur magnétique. Le protocole expérimental décrit ci-dessous a été appliqué.

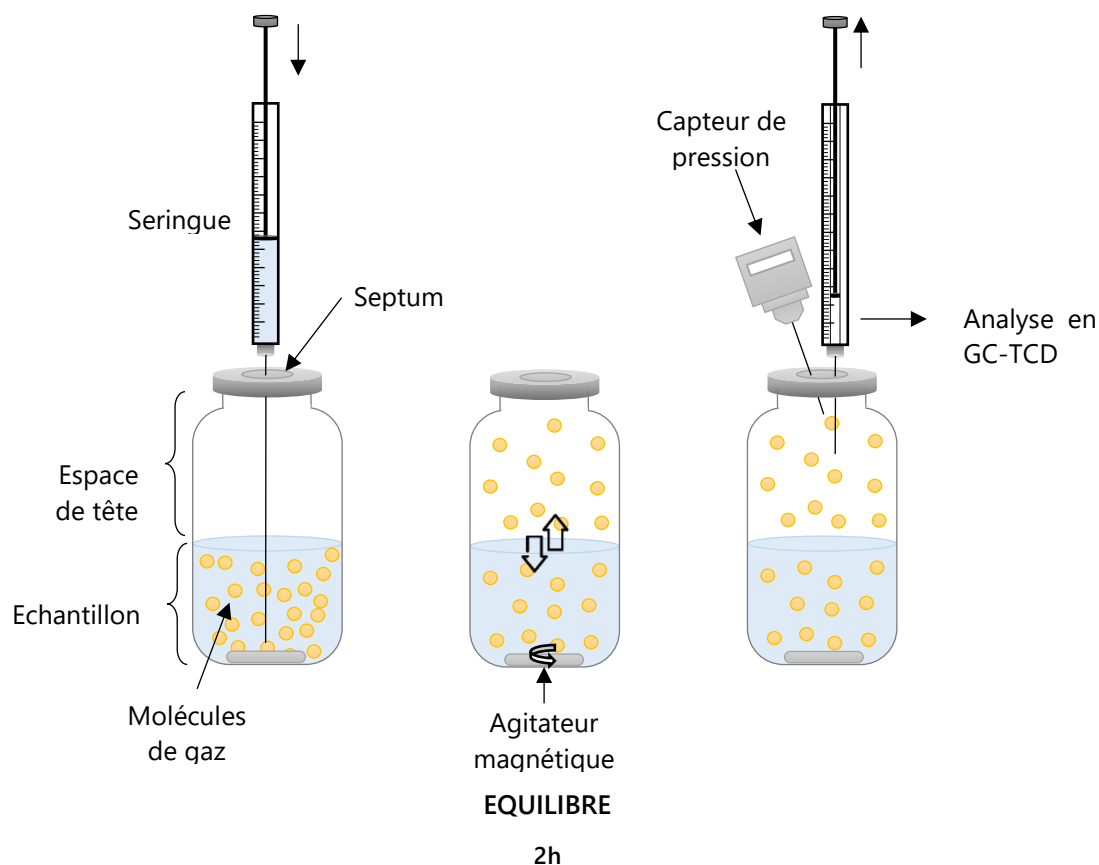


Figure 37 – Schéma du protocole expérimental pour la mesure du méthane dissous.

- i. L'air présent dans les vials a été remplacé par un gaz inerte lors d'un balayage à l'hélium de 10 min. La pression de l'hélium dans les vials à la fin du balayage est de ~100 mbar.
- ii. Le prélèvement de l'échantillon a été fait sur la recirculation liquide de chaque réacteur (Figure 25) avec une seringue étanche Gastight™ 1000 Series (Hamilton™, Etats-Unis) au travers d'un septum.
- iii. Un volume de 6 mL de surnageant a été introduit dans chaque vial via le septum du bouchon en aluminium (Figure 37).

- iv. Les échantillons ont alors été mis sous agitation à 600 rpm dans une pièce thermostatée à 25°C pendant une durée de 2 h afin d'atteindre l'équilibre gaz-liquide.
- v. Ensuite, la pression dans l'espace de tête a été mesurée puis 300 µL de gaz ont été prélevés avec la seringue de 500 µL (1700 Series Syringes PTFE Luer Lock, Hamilton Company, Etats-Unis).
- vi. Le gaz a été analysé suivant le même protocole décrit précédemment (§ 4.1) et a permis d'obtenir la fraction molaire en méthane (y_{CH_4}) dans l'espace de tête.
- vii. La concentration en méthane dissous peut alors être calculé suivant les équations Équation 13 à Équation 20.

En combinant la loi des gaz parfaits (Équation 13), la loi des pressions partielles (Équation 14) et l'Équation 15, la concentration en méthane dans la phase gaz a été calculée (Équation 16).

$$P_{CH_4} V_G = n_{CH_4}^G R T \quad \text{Équation 13}$$

$$P_{CH_4} = y_{CH_4} P_T \quad \text{Équation 14}$$

$$M_{CH_4}^G = \frac{n_{CH_4}^G}{V_G} \quad \text{Équation 15}$$

avec	P_{CH_4} (atm)	Pression partielle en CH ₄ dans l'espace de tête
	V_G (L)	Volume de l'espace de tête
	$n_{CH_4}^G$ (mol)	Moles de méthane dans la phase gaz
	R (L.atm.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Constante des gaz parfaits
	T (K)	Température
	y_{CH_4} (-)	Fraction molaire en méthane dans le ciel gazeux
	P_T (atm)	Pression totale dans la l'espace de tête
	$M_{CH_4}^G$ (mol.L ⁻¹)	Concentration molaire en méthane dans le ciel gazeux

$$M_{CH_4}^G = \frac{y_{CH_4} P_T}{R T} \quad \text{Équation 16}$$

Par équilibre avec la loi de Henry, la concentration en méthane dans la phase liquide à l'équilibre est donnée par l'Équation 17.

$$M_{CH_4}^{L,eq} = \frac{M_{CH_4}^{G,eq}}{H^*} \quad \text{Équation 17}$$

avec $M_{CH_4}^{G,eq}$ (mol.L⁻¹) Concentration en méthane dans le ciel gazeux à l'équilibre
 $M_{CH_4}^{L,eq}$ (mol.L⁻¹) Concentration en méthane dans l'échantillon liquide à l'équilibre
 H^* (-) Constante de Henry adimensionnelle

La quantité de méthane dissous dans l'effluent initial ($n_{CH_4}^{L,t}$, mol) est égale à la somme du méthane présent dans l'espace de tête ($n_{CH_4}^{G,eq}$, mol) et dans l'échantillon liquide ($n_{CH_4}^{L,eq}$, mol) à l'équilibre (Équation 18). La concentration massique dans l'effluent initial ($C_{CH_4}^{L,t}$, mg.L⁻¹) est déduite avec les équations Équation 19 et Équation 20.

$$n_{CH_4}^{L,t} = n_{CH_4}^{L,eq} + n_{CH_4}^{G,eq} \quad \text{Équation 18}$$

$$C = \frac{n}{V} \times MM = M \times MM \quad \text{Équation 19}$$

où MM est la masse molaire (g.mol⁻¹).

$$C_{CH_4}^{L,t} = \frac{C_{CH_4}^{G,eq} (V_G + \frac{V_L}{H^*})}{V_L} \quad \text{Équation 20}$$

4.3 Rendement de production de méthane

Afin de comparer les performances des deux réacteurs, le rendement de production de méthane par rapport à la quantité de DCO éliminée (NL-CH₄/g-DCO_{éliminée}) a été calculé à partir des données expérimentales pour le méthane gazeux ($\eta_{CH_4}^G$, Équation 21), pour le méthane dissous ($\eta_{CH_4}^L$, Équation 22) et pour le méthane total ($\eta_{CH_4}^t$, Équation 23).

$$\eta_{CH_4}^G = \frac{Q_{CH_4}^G}{DCO_{in} - DCO_{out}} \quad \text{Équation 21}$$

$$\eta_{CH_4}^L = \frac{Q_{CH_4}^L}{DCO_{in} - DCO_{out}} = \frac{C_{CH_4}^{L,t} \times V_m \times Q_{effluent}}{(DCO_{in} - DCO_{out}) \times MM(CH_4)} \quad \text{Équation 22}$$

$$\eta_{CH_4}^t = \frac{Q_{CH_4}^G + Q_{CH_4}^L}{DCO_{in} - DCO_{out}} \quad \text{Équation 23}$$

avec $Q_{CH_4}^G$ (NL-CH₄.j⁻¹) Débit de méthane en phase gaz
 DCO_{in} (gDCO.j⁻¹) Flux journalier de DCO entrante

DCO_{out}	(gDCO.j ⁻¹)	Flux journalier de DCO dans l'effluent de sortie
$Q_{CH_4}^L$	(NL-CH ₄ .j ⁻¹)	Débit de méthane en phase liquide
V_m	(L.mol ⁻¹)	Volume molaire
$Q_{effluent}$	(L.j ⁻¹)	Débit journalier d'effluent

4.4 Degré de saturation

Le degré de saturation a été estimé par comparaison entre la concentration en méthane dissous théorique, calculée à partir de la composition en méthane mesurée dans le ciel gazeux des bioréacteurs (Équation 24), et la concentration en méthane dissous mesurée expérimentalement (§ II-4.2), telle que présentée en Équation 25.

$$C_{CH_4}^{L,t*} = \frac{P_T y_{CH_4}}{R T H^*} \times MM(CH_4) \quad \text{Équation 24}$$

$$\text{Degré de saturation} = \frac{c_{CH_4}^L}{c_{CH_4}^{L,t*}} \quad \text{Équation 25}$$

avec	$C_{CH_4}^{L,t*}$	(mg.L ⁻¹)	Concentration théorique en CH ₄ dans l'effluent du réacteur
	P_T	(atm)	Pression totale dans le ciel gazeux du réacteur
	y_{CH_4}	(-)	Fraction de méthane dans le ciel gazeux du réacteur
	H^*	(-)	Constante de Henry
	R	(L.atm.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Constante des gaz parfaits
	T	(K)	Température
	$C_{CH_4}^{L,t}$	(mg.L ⁻¹)	Concentration en méthane mesurée dans l'effluent

5. Bilan de matière

Le bilan de matière sur la DCO (gDCO.j⁻¹) a été réalisé suivant l'Équation 26.

$$DCO_{in} = DCO_{out} + DCO_{CH_4}^G + DCO_{CH_4}^L + DCO_{SO_4} + \Delta DCO_{biomasse} \quad \text{Équation 26}$$

où DCO_{in} et DCO_{out} sont respectivement les quantités de DCO entrantes et sortantes, calculées à partir de la DCO mesurée (g.L⁻¹) et du débit journalier (L.j⁻¹).

$DCO_{CH_4}^G$ et $DCO_{CH_4}^L$ sont respectivement les quantités de DCO transformées en méthane gazeux et dissous.

DCO_{SO_4} est la quantité de DCO utilisée pour la réduction des sulfates par les SRB. DCO_{SO_4} a été calculée théoriquement en prenant en compte la quantité de sulfates journalière apportée dans le réacteur ($gSO_4^{2-} \cdot j^{-1}$) et la relation empirique de $0,67gDCO/gSO_4^{2-}$ [3].

$\Delta DCO_{biomasse}$ est la quantité de DCO utilisée pour la croissance bactérienne.

$DCO_{CH_4}^L$ a été estimée à partir de la concentration en méthane dissous mesurée ($gCH_4 \cdot L^{-1}$) et convertie en équivalent DCO ($1 gCH_4 = 4 gDCO$) et le débit journalier ($L \cdot j^{-1}$).

$DCO_{CH_4}^G$ est obtenue par conversion du débit de méthane produit ($L \cdot CH_4 \cdot j^{-1}$) grâce à la relation empirique de $0,38 L \cdot CH_4 \cdot gDCO^{-1}$ donnée par les relations suivantes.

D'après l'Équation 27, 1 gramme de CH_4 est équivalent à 4 grammes de DCO. Sachant que 1 mole de CH_4 est égale à 16 grammes de CH_4 , 1 mole de CH_4 équivaut donc à 64 grammes de DCO.



Le volume occupé par une mole de gaz est donné par la loi des gaz parfaits (Équation 28).

$$V_m = \frac{n R T}{P} \quad \text{Équation 28}$$

avec n le nombre de moles (1 mole), R la constante des gaz parfaits ($0,082 \text{ atm} \cdot L^{-1} \cdot K^{-1}$), T la température (298,15 K) et P la pression (1 atm).

Ainsi, 1 mole de CH_4 – soit 64 grammes de DCO – équivaut à 24,45 litres de gaz à $25^\circ C$, ce qui donne la relation théorique de $0,38 L \cdot CH_4 \cdot gDCO^{-1}$ à $25^\circ C$.

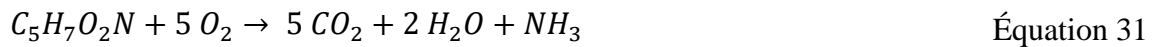
La DCO utilisée pour la croissance des boues a été déduite avec l'Équation 29.

$$\Delta DCO_{biomasse} = DCO_{in} - (DCO_{out} + DCO_{CH_4}^G + DCO_{CH_4}^L + DCO_{SO_4}) \quad \text{Équation 29}$$

Le rendement de conversion de la DCO en biomasse (Y_H) a ainsi été calculé suivant l'Équation 30.

$$Y_H = \frac{\Delta DCO_{biomasse}}{1,42 \times (COD_{in} - COD_{out})} \quad \text{Équation 30}$$

où 1,42 correspond à l'équivalent DCO de la biomasse, considérant la formule empirique de $C_5H_7NO_2$ (Équation 31).



6. Mesure des résistances en série

La réversibilité du colmatage a été évaluée par le modèle des résistances en série, telle que décrit par l'Équation 32.

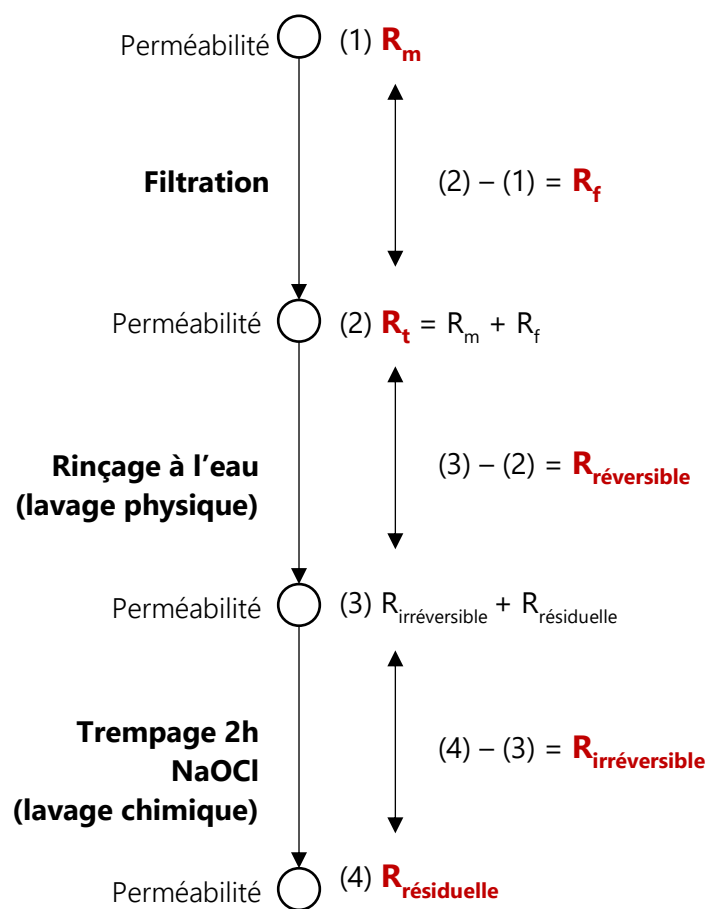


Figure 38 – Protocole expérimental des résistances en séries pour la quantification de la réversibilité du colmatage.

$$R_t = R_m + R_f = R_m + R_{réversible} + R_{irréversible} + R_{résiduelle} \quad \text{Équation 32}$$

avec R_t (m^{-1}) Résistance totale de filtration
 R_m (m^{-1}) Résistance membranaire

R_f	(m^{-1})	Résistance due au colmatage membranaire
$R_{réversible}$	(m^{-1})	Résistance due au colmatage réversible hydrauliquement
$R_{irréversible}$	(m^{-1})	Résistance due au colmatage réversible chimiquement
$R_{résiduelle}$	(m^{-1})	Résistance due au colmatage résiduel

Chaque résistance a été obtenue en mesurant la perméabilité de la barrière de filtration (Équation 6) à différents moments, en suivant la procédure présentée en Figure 38.

7. Détermination du flux critique

Le flux critique (J_c) a été mesuré selon une procédure de filtration par étape. Le flux de perméation a été augmenté progressivement de 2 LMH à 30 LMH, puis réduit graduellement jusqu'à réatteindre le flux initial. Des pas d'incrémentations de 2 LMH et 4 LMH ont été respectivement appliqués pour les phases ascendantes et descendantes. Chaque palier de filtration a été maintenu pendant 10 minutes, durant lequel la TMP a été mesurée en continu.

Dans cette étude, le flux critique a été défini tel que le flux en-dessous duquel colmatage est faible et peut être maintenu de manière durable. Le Clech et *al.* [199] ont élaboré trois indicateurs permettant de déterminer le flux critique, tels que présentés ci-après (Figure 39, Équation 33, Équation 34, Équation 35).

i - Augmentation initiale de la TMP

$$\Delta P_n = TMP_i^n - TMP_f^{n-1} \quad \text{Équation 33}$$

où J_c est considéré comme atteint quand $\Delta P_n \geq 1$ mbar.

ii - Taux de croissance de la TMP

$$\left(\frac{dTMP}{dt}\right)_n = \frac{(TMP_f^n - TMP_i^n)}{t_f^n - t_i^n} \quad \text{Équation 34}$$

où J_c est considéré comme atteint quand $\frac{dTMP}{dt} \geq 0,1$ mbar.

iii - TMP moyenne

$$P_{average_n} = \frac{TMP_i^n + TMP_f^n}{2}$$

Équation 35

où J_c est considéré comme atteint quand la valeur de $P_{average}$ dérive de celle obtenue avec de l'eau distillée.

avec	n	(-)	Palier de filtration
	TMP_i	(mbar)	Pression transmembranaire initiale
	TMP_f	(mbar)	Pression transmembranaire finale
	t_f^n	(min)	Début du palier de filtration n
	t_i^n	(min)	Fin du palier de filtration n

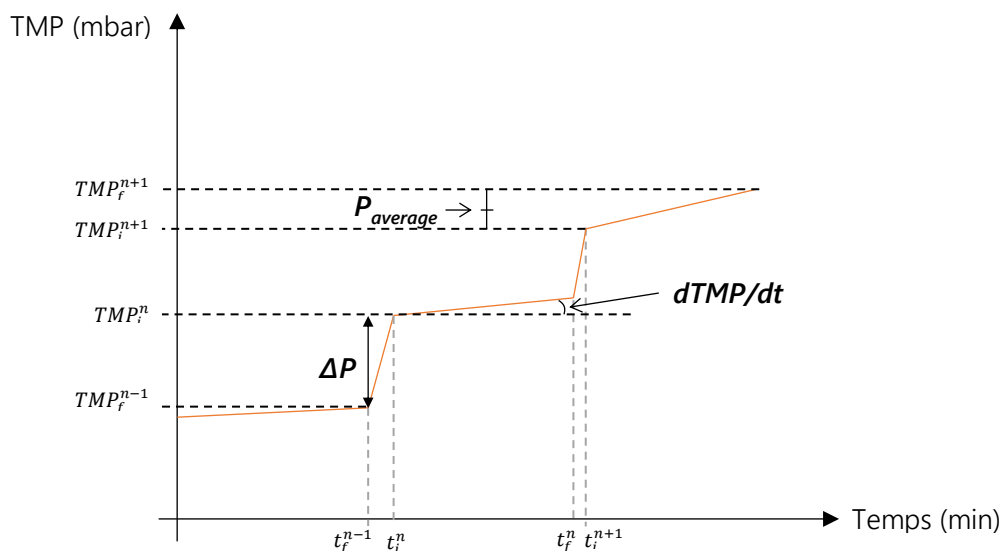


Figure 39 – Détermination des trois indicateurs pour la détermination du flux critique tel que suggéré par Le Clech et al. [199].

Chapitre III

Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment

Ce chapitre est issu d'un article publié dans *Bioresource Technology* :

Sanchez, L., Carrier, M., Cartier, J., Charmette, C., Heran, M., Steyer, J. P., & Lesage, G. (2022). Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment. *Bioresource Technology*, 353, 127145.

Objectifs et approche du Chapitre III

Dans le Chapitre I (état de l'art), il a été mis en évidence que les biotechnologies anaérobies s'intègrent mieux dans une démarche d'économie circulaire par rapport aux procédés aérobies conventionnels, notamment en raison de l'absence d'aération intensive des bassins biologiques et de la conversion de la matière organique en bioénergie. Plus particulièrement, le bioréacteur à membrane anaérobie (AnMBR) semble être une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usées domestiques à énergie positive. Le point essentiel est de parvenir à ce que la production énergétique soit à minima égale aux consommations énergétiques.

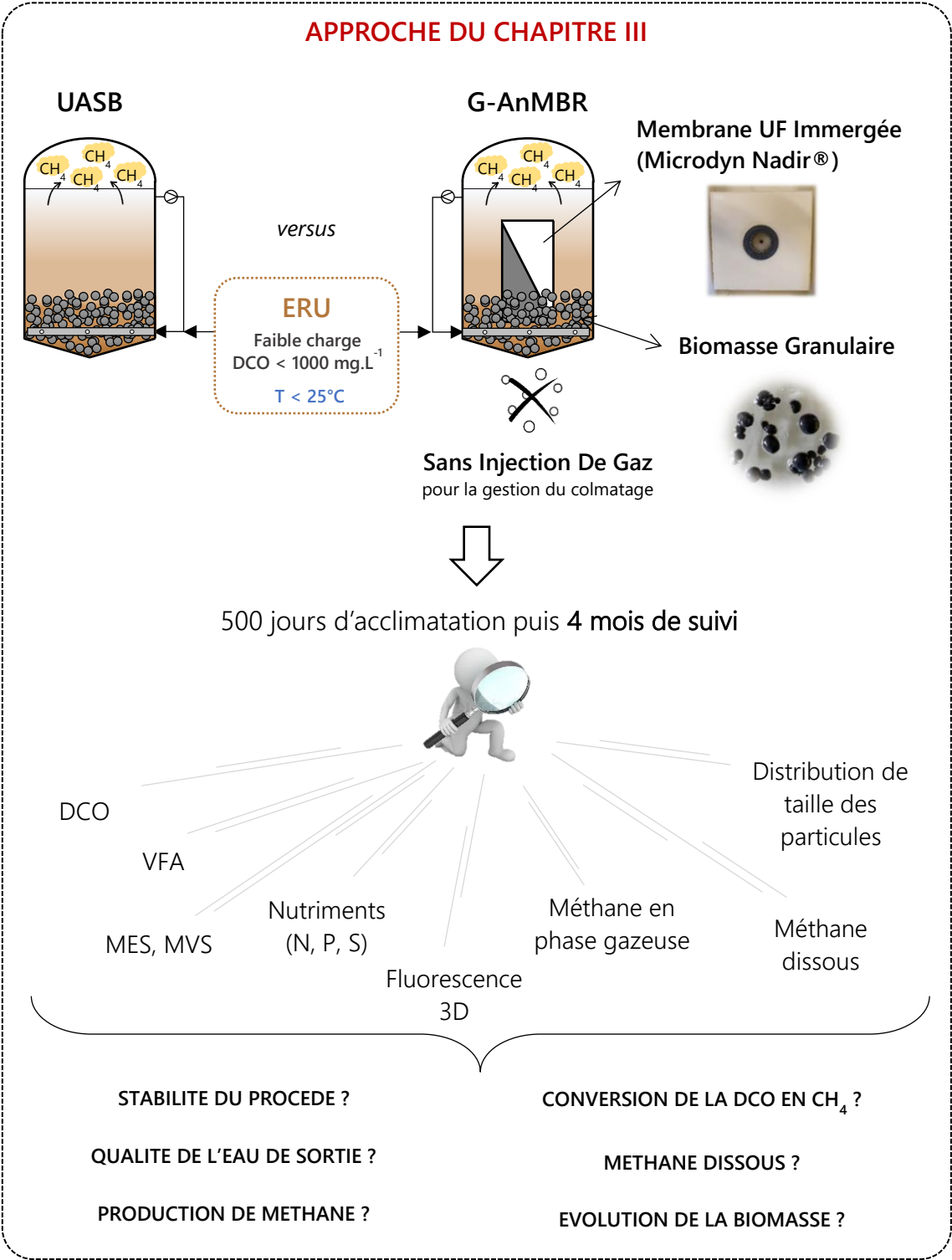
Ainsi, un G-AnMBR avec une configuration unique a été mis en œuvre pour le traitement d'eaux usées domestiques à température ambiante (25°C). La configuration du G-AnMBR étudié est originale car elle comprend à la fois :

- de la biomasse granulaire, afin de réduire le colmatage membranaire, d'augmenter la diversité des microorganismes et d'augmenter la robustesse du procédé, tel qu'il a été avancé dans le Chapitre I. Une très grande concentration en boues dans le réacteur, d'environ 70 g.L⁻¹, a été choisie afin d'avoir une grande quantité de microorganismes capables de dégrader un maximum de matière organique.
- une membrane plane immergée directement dans le lit de granule (immersion interne) permettant de limiter l'empreinte au sol et les dépenses énergétiques, en comparaison aux autres configurations de MBR (i.e. boucle externe et membrane immergée dans un bassin membranaire externe) (Figure 10).
- aucune injection de biogaz pour la maîtrise du colmatage, dans le but de minimiser les consommations énergétiques.

L'objectif principal de ce chapitre est de démontrer l'intérêt de ce procédé innovant pour le traitement des eaux usées domestiques, par rapport à un réacteur UASB classique, en termes de qualité d'effluent et de production d'énergie. Pour cela, le réacteur G-AnMBR a été exploité en parallèle d'un réacteur témoin de type UASB durant 4 mois – après 500 jours d'acclimatation de la biomasse à la température de 25°C et à la charge organique de 0,8 kgDCO.m⁻³.j⁻¹.

Il s'agit ici de comprendre comment la membrane d'ultrafiltration impacte la transformation de la matière organique en méthane (mise en régime, stabilité, rendement de conversion), en se basant sur un maximum de données expérimentales. Comme mentionné précédemment, la

dissolution du biogaz dans l'effluent est une problématique de taille dans les traitements anaérobies à température sub-mésophile. Or, très peu d'études disponibles dans la littérature sur les G-AnMBR ont quantifié cette fraction. Ce chapitre a donc pour ambition de compléter les résultats présents dans la littérature à travers une configuration originale (i.e. membrane immergée dans le lit de granule, sans injection de biogaz) et une caractérisation plus complète du système (analyse du biogaz dans les phases gaz et liquide, bilan de matière sur la DCO, quantification des VFA et des nutriments, identification de la DCOM retenue par 3DEEM, distribution de taille des particules des granules, etc.).



Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment

Lucie Sanchez^a, Morgane Carrier^a, Jim Cartier^a, Christophe Charmette^a, Marc Heran^a, Jean-Philippe Steyer^b, Geoffroy Lesage^a

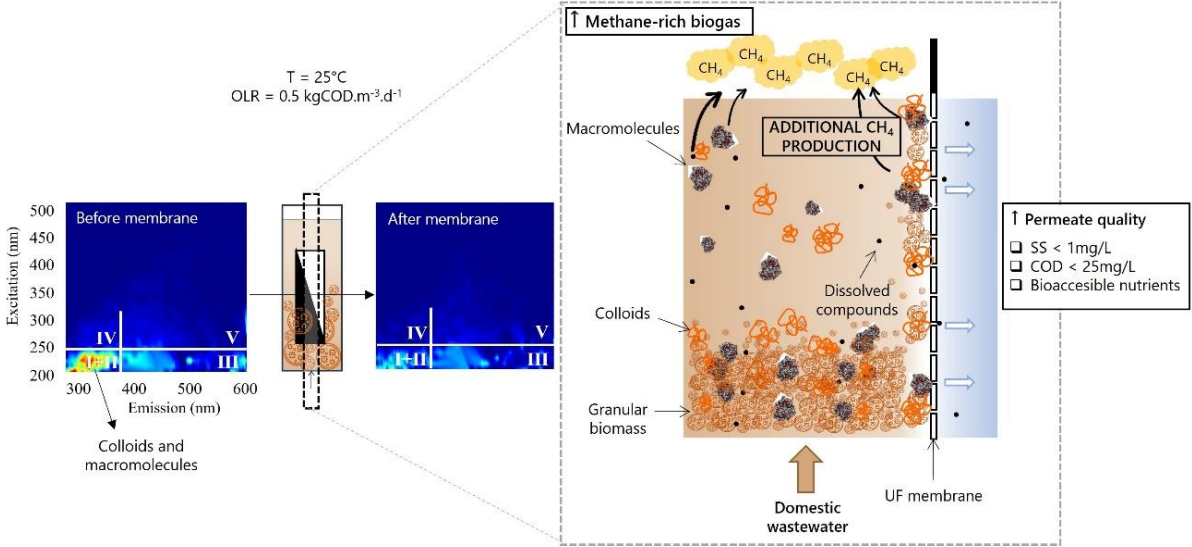
^a Institut Européen des Membranes (IEM), Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^b INRAE, Univ Montpellier, LBE, Narbonne, France

Abstract

This study deals with the conversion of organic matter into methane at ambient temperature, during anaerobic digestion of domestic wastewater combined with a submerged ultrafiltration membrane with no gas-sparging. A one-stage submerged granular anaerobic membrane bioreactor (G-AnMBR) and a control anaerobic digester (UASB type) were operated during four months, after 500 days of biomass acclimatization to psychrophilic and low loading rate conditions. Membrane barrier led to the retention of biomass, suspended solids and dissolved and colloidal organic matter which greatly enhanced total COD (tCOD) removal (92.3%) and COD to methane conversion (84.7% of tCOD converted into dissolved and gaseous CH₄). G-AnMBR overcame the usual long start-up period and led to a higher sludge heterogeneity, without altering the granular biomass activity. The feasibility of the G-AnMBR without gas-sparging was also assessed and the net positive energy balance was estimated around +0.58 kWh.m⁻³.

Graphical Abstract



1. Introduction

For the last decade, large attention has been given to establish a balance between human well-being and environment preservation. In this way, intensive resource use is switching into a circular economy approach, based on the reuse and recycling of resources. For those reasons, wastewater is not only considered as an alternative source of water but also as a source of nutrients, minerals and energy [105]. In this sustainable development context, anaerobic digestion (AD) presents many advantages over conventional activated sludge (CAS) processes for domestic wastewater treatment (DWWT) since (i) it does not require aeration, which decreases energy-demand and associated costs, (ii) it produces a smaller amount of sludge, begetting less sludge processing and disposal difficulties and costs, and (iii) it converts organic matter into energy in the form of methane [3]. Recent studies have evaluated a world domestic wastewater production of $359.10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{year}^{-1}$ [2] with a chemical oxygen demand (COD) concentration between 210 and 740 $\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1}$ [49]. Based on the theoretical conversion rate of $0.35 \text{ m}^3 \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{kgCOD}^{-1}$ and the calorific energy of methane of $35.9 \text{ kJ} \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_4^{-1}$, it appears that $263\text{-}903 \text{ TWh} \cdot \text{year}^{-1}$ of energy could be recoverable from wastewater through AD, that means up to a third of the electricity consumed by the European Union. It highlights the high bioenergy potential of anaerobic domestic wastewater treatment as an alternative through fossil consumption and an ease on energy insecurity [146].

However, the feasibility of the dominant anaerobic technologies (i.e. upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB)) for domestic wastewater is challenged by low influent substrate concentration, huge wastewater quantities and psychrophilic temperature ($\leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [84,110]. Thus, even if the UASB are applied to domestic wastewater in some tropical countries (i.e. Brazil, India, Colombia), UASB treatment plants still exhibit substandard effluent quality discharge and poor biogas production [8,49,99]. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) has been found to overcome UASB weakness since it enables to operate at high sludge retention times (SRT) and short hydraulic retention times (HRT). Therefore, even at high volumetric flow rates, ultrafiltration membrane rejection ensures the growth of slow anaerobic communities and, as a result, improves the conversion of organic matter into methane energy content [152,227]. Plus, the membrane unit performs pathogens rejection and could improve organic micropollutants removal [228]. Since no nitrogen and phosphorus degradation is expected from AD, the nutrients-rich effluent could be viewed as a valuable product suitable for reuse applications (e.g. fertilizer, irrigation) [84]. Thus, AnMBR has the potential to produce a relevant effluent for water reuse while performing

a positive net energy balance (NEB) [110,227]. Nevertheless, dissolved methane and membrane fouling are key issues for full-scale implementation [84]. The loss of energy, in the form of dissolved methane within the effluent, is a well-known issue for anaerobic wastewater treatment at psychrophilic temperature, due to the methane solubility increase with a decrease in temperature and the entrapment of biogas inside the sludge bed. Typical dissolved methane concentration ranges between 10 and 25 mg-CH₄.L⁻¹ and up to 100% of the total produced methane could be lost in the effluent [102]. Fortunately, developing processes, such as degassing membrane, air stripping oxidation and engineered methanotrophic community in photogranules, have proven their ability to remove most of the dissolved methane which is attractive for energy recovery and/or to prevent greenhouses gas (GHG) emissions [102,227,229].

As for now, the major constraint to achieve energy-positive AnMBR is membrane fouling [84]. Submerged membrane configuration presents the advantages to be less energy-consuming for suction and more compact [18], nonetheless, it implies that gas-sparging is the easiest way to mitigate membrane fouling. Studies based on AnMBR energy demand stated that more than 70% of the energy consumption owed to gas-sparging for fouling control [105,106]. To cut the high operational cost, several research have been undertaken to understand, limit and control membrane fouling [228].

Granular anaerobic membrane bioreactor (G-AnMBR), a hybrid biotechnology that incorporates AnMBR and granular biomass, has raised attention as a sustainable AD process [110]. Granular sludge presents a great advantage over flocculent sludge for its (i) high settling capacity, (ii) well-balanced bacteria consortia, (iii) compact and dense biomass structure and (iv) high-strength to loading rates and toxics shocks [3]. As a result, previous studies stated that granular biomass technology increases biological removal efficiencies, methane production yield and membrane mitigation [158,230]. Therefore, the G-AnMBR configuration could be a way to work without an energy-intensive gas-sparging fouling control strategy and could lead to a process where the energy recovery overcomes the energy consumption of the system [106].

The novelty of this research lies in the unusual G-AnMBR configuration that combines a granular biomass and a membrane submerged directly inside the sludge bed, without gas-sparging for fouling control. Hence, the objective of this paper is two-fold. First, to evaluate and understand the impact of a submerged membrane inside a granular anaerobic digester (i.e. one-stage reactor), focusing on the treatment performances, biogas production and granular biomass behavior. Second, to study the feasibility of an efficient and positive-energy DWWT

through G-AnMBR at 25°C, without gas-sparging for fouling mitigation. Therefore, a submerged G-AnMBR and an UASB, as a control reactor, have been continuously operated during four months with the same operating conditions.

2. Materials and methods

2.1 Inoculum and wastewater composition

The seed granular sludge was taken from a full-scale UASB, treating the sewage from a manufacturer of recycled paper (Saica Paper Champblain-Laveyron, France), at mesophilic temperature (35-38°C) with an organic loading rate (OLR) of 18 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. The granular biomass was gradually acclimatized to ambient temperature (25°C) and low-strength synthetic wastewater during a period of 500 days (see supplementary material, Annexe C). The lab-scale reactors were then inoculated with the acclimatized anaerobic granular sludge at a concentration of 70 ± 9.7 and 66 ± 9.2 gTS/L for the UASB and G-AnMBR respectively. The influent composition was adjusted from Layer *et al.* [219] with a C:N:P ratio of 100:1:0.2 and a COD concentration corresponding to low-strength wastewater (WW). This complex synthetic WW was chosen for its capacity to lead to the development of granular sludge with the same characteristics to those fed with raw WW [219]. The synthetic WW was prepared weekly and stored under mixing at 4°C. The influent was characterized by total COD (tCOD) of 274 ± 76 mgCOD.L⁻¹, soluble COD (sCOD) of 224 ± 65 mgCOD.L⁻¹, particulate COD (pCOD) of 50 ± 27 mgCOD.L⁻¹, dissolved organic carbon (DOC) of 98 ± 30 mgC.L⁻¹, volatile fatty acids (VFA) of 130 ± 32 mgCOD.L⁻¹, ammonia (NH₄⁺-N) of 3.8 ± 1.6 mgN.L⁻¹, nitrite (NO₂⁻-N) of 0.2 ± 0.1 mgN.L⁻¹, orthophosphate (PO₄³⁻-P) of 0.5 ± 0.2 mgP.L⁻¹, sulfate (SO₄²⁻-S) of 11.0 ± 0.5 mgS.L⁻¹. pCOD and VFA represent about 20% and 50% respectively of the influent tCOD.

2.2 Experimental set-up and operating conditions

Two granular anaerobic reactors, namely G-AnMBR and UASB (as a control reactor), were continuously operated in parallel during 120 days. The two experimental lab-scale reactors consisted of parallelepiped-shaped tanks with equal working volume of 6.2 L (see supplementary material, Annexe C). The liquid level was automatically controlled by a vibronic point level detector (Liquiphant FTL31, Endress+Hauser, Switzerland). The synthetic wastewater was introduced at the bottom of each reactors and flowed upwards the granular sludge bed. At the top of the two reactors, supernatant was pumped through a peristaltic pump (Watson Marlow (WMFTG), UK) and recirculated at the lower part to bring additional

turbulences and homogenized the dissolved phase. The upflow liquid velocity (ULV) was set around 2 m.h⁻¹. A polyethersulfone (PES) flat sheet membrane (Microdyn-Nadir®, Germany) with a nominal pore size of 0.04 μm and a surface area of 0.34 m² was submerged at the center of the one-stage G-AnMBR reactor. The permeate was obtained through a peristaltic pump (LeadFluid®, China) and the net filtration flux was maintained at 1.45 ± 0.35 L.m⁻².h⁻¹ (LMH). Only an automatic intermittent suction cycle was performed to mitigate membrane fouling at a low energy-demand. The operation cycle was as follows: (i) 8 min 15 s of filtration, (ii) 30 s of initial relaxation, (iii) 45 s of backwash and (iv) 30 s of final relaxation. To get as close as possible to the G-AnMBR configuration and its hydrodynamic pathway, the same membrane module was immersed in the UASB tank but no permeate was suctioned through this membrane. The UASB effluent was pumped through supernatant with the same operation cycle as the G-AnMBR. As shown in Table 15, similar operating conditions were applied in both reactors.

Table 15 - G-AnMBR and UASB operating conditions (mean values ± SD).

Parameter	G-AnMBR	UASB
Temperature (°C)	25.0 ± 0.8	25.8 ± 1.8
pH (-)	7.0 ± 0.2	7.1 ± 0.2
Redox (mV)	-462 ± 37	-456 ± 32
Jp _{20,NET} (LMH)	1.34 ± 0.14	-
Jp _{20,INST}	2.48 ± 0.22	-
HRT (h)	13.1 ± 2.0	13.2 ± 3.0
OLR (kgCOD.m ⁻³ .d ⁻¹)	0.50 ± 0.14	0.48 ± 0.15
ULV (m.h ⁻¹)	2.25	2.04

The reactors were equipped with temperature sensor, pH and oxidation reduction potential (ORP) probes (PCE Instruments, Deutschland). The physico-chemical parameters were stable during the campaign and the very low redox (< -450 mV) values confirm that anaerobic conditions were fulfilled. The reactor temperature was kept at around 25°C with a cryostat through a tubular heat exchanger. The hydraulic retention time (HRT) and the OLR were maintained at 13 h and 0.5 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. Pressure sensors were installed to monitor atmospheric pressure (Patm), reactors headspace pressures and permeate pressure to obtain the transmembrane pressure (ATM.ECO, Sensor Technik Sirnach (STS), Switzerland). No sludge was intentionally purged except for the need of sampling.

2.3 Analytical methods

DOC was analyzed two days a week on sample pre-filtered at 0.22 μm by TOC analyzer (TOC-V_{CSN}, Shimadzu Corporation, Japan). Mixed liquor suspended solids (MLSS) and mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS) were measured weekly in the UASB effluent and G-AnMBR permeate according to Standard Methods [231]. COD concentrations were determined twice a week using pre-dosed photochemical test (Hach, Germany, LKC 500, 314, 1414, 514) and UV-Vis spectrophotometer (DR3900, Hach, Germany). sCOD was measured after sample filtration through 0.22 μm syringe filter. The denominated tCOD and sCOD removal rates (tCOD_{removal} and sCOD_{removal} respectively) were calculated as follow:

$$tCOD_{removal} = \frac{tCOD_{in} - tCOD_{out}}{tCOD_{in}} = \frac{COD_{removed}}{tCOD_{in}} \quad \text{Equation 1}$$

$$sCOD_{removal} = \frac{tCOD_{in} - sCOD_{out}}{tCOD_{in}} \quad \text{Equation 2}$$

where tCOD_{in} is the tCOD measured in the influent, tCOD_{out} is the tCOD of the effluent and sCOD_{out} is the effluent sCOD concentration.

2.4 Three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix (3DEEM)

Supernatant from G-AnMBR and effluents from both reactors were pre-filtered through 1.2 μm filter (Grade GF/C, Whatman, UK) and diluted 25 times to limit overlapping signals. The three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix (3DEEM) was divided into four areas according to their respective fluorophores and the volume of fluorescence beneath each region were obtained according to Jacquin *et al.* [232]. The volume of fluorescence (in arbitrary unit per nm^2 (A.U./ nm^2)) gives a semi-quantitative information about the amount of fluorophores for each region.

2.5 Granular sludge characteristics

Total solids (TS) and Volatile solids (VS) were measured during reactor seeding according to Standard Methods [231]. Sludge volume index after 10 minutes (SVI₁₀) and 30 minutes (SVI₃₀) were evaluated by dividing the volume of sludge bed (mL) by the initial sample volume (mL) and the TS concentration of the sample (gTS.L^{-1}). The zeta potential of the sludge

was measured by Litesizer 500 (Anton Paar, Spaar). The particle size distribution (PSD) of the granular sludge was performed by wet sieving following the method of Derlon *et al.* [53] with standard sieves of 0.63 and 0.125 mm mesh sizes. Hence, the sludge was separated into three fractions based on the particle diameter (d_p) such as: (i) large granules with a d_p higher than 0.63 mm ($d_{p \geq 0.63}$), (ii) medium granules mixed with small granules with a d_p between 0.63 and 0.125 mm ($d_{p 0.125-0.63}$) and (iii) flocs for the sludge with a d_p less than 0.125 mm ($d_{p \leq 0.125}$). TS and VS of each fraction were measured. The proportion of each class of sludge ($x_{TS,i}$) was expressed as percentage of total sludge mass ($m_{TS,i}$) (Equation 3). VS/TS ratio was calculated within the fractions.

$$x_{TS,i} (\%) = \frac{m_{TS,i}}{\sum_1^3 m_{TS,i}} \times 100 \quad \text{Equation 3}$$

2.6 Methane production

Produced methane was measured in the gas and liquid phases. The gas phase flow rate was continuously recorded by a volumetric flowmeter (MilliGas Counter, Ritter, Germany). Biogas composition of the headspace was regularly analyzed by a gas chromatography system (Clarus 400, Perkin Elmer, USA) coupled with a thermal conductivity detector at 150°C (GC-TCD). Gas phase was collected through a quick gas connection (Swagelok, USA) into an airtight system. 300 μ L of the biogas was then sampled through a septum using a gastight syringe (Hamilton Company, USA) and injected into GC-TCD. Methane concentration was defined as the average of all measurements performed during the stable phase of operation. Methane flow rate was converted in NL-CH₄.day⁻¹ by using the average temperature and the atmospheric pressure (P_{atm}) of the day. Dissolved methane was quantified based on the headspace method [233,234]. Vials equipped with a stirrer (total volume (V_T) of 11.6 mL) were sealed with a septum cap and drained with helium during 10 min to avoid any presence of air. A known volume of effluent sample (V_L) was collected using a gastight syringe (Hamilton Company, USA) and injected in sealed vials. Then, vials were kept for stirring at 700 rpm and 25°C for 2h in order to reach gas/liquid equilibrium. Once the equilibrium reached, the total pressure of the headspace (P_T) was recorded and the biogas was analyzed through GC-TCD to determine the methane molar fraction (y_{CH_4}). The dissolved methane concentration ($C_{CH_4}^T$) in the effluent was then calculated according to the following expressions:

$$C_{CH_4}^{L,t} = \frac{C_{CH_4}^{G,eq} (V_G + \frac{V_L}{H^*})}{V_L} \quad \text{Equation 4}$$

with

$$C_{CH_4}^{G,eq} = \frac{y_{CH_4} \times P_T \times MM(CH_4)}{R \times T} \quad \text{Equation 5}$$

where $C_{CH_4}^{G,eq}$ is the CH_4 concentration in the gas phase ($mg.L^{-1}$), V_G is the volume of the gas phase (L), $MM(CH_4)$ is the molecular weight of methane ($16g.mol^{-1}$), R is the universal constant of gases ($0.082 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$), T is the temperature (K) and H^* is the dimensionless temperature-dependent Henry's constant for methane [233].

The saturation degree was calculated based on the theoretical value of methane dissolved in the liquid phase ($C_{CH_4}^{L,t^*}$, in $mg.L^{-1}$) calculated according to the Henry's law thermodynamic in equilibrium with the gas phase in the reactor ($C_{CH_4}^G$) as described in Equation 4.

$$\text{Saturation degree} = \frac{C_{CH_4}^{L,t}}{C_{CH_4}^{L,t^*}} = \frac{C_{CH_4}^{L,t}}{H^* \cdot C_{CH_4}^G} \quad \text{Equation 6}$$

2.7 COD mass balance

The COD mass balance was determined based on Equation 7:

$$COD_{in} = COD_{out} + COD_{CH_4}^G + COD_{CH_4}^L + COD_{SO_4} + \Delta COD_{biomass} \quad \text{Equation 7}$$

where COD_{in} and COD_{out} are the tCOD measured in the influent and effluent respectively, $COD_{CH_4}^G$ and $COD_{CH_4}^L$ correspond to the methane quantified in the gas and liquid phase respectively and converted in equivalent COD using the empirical relationship of $0,38 L-CH_4.gCOD^{-1}$ at $25^\circ C$. COD_{SO_4} is the theoretical COD used for sulfate reduction by sulfate-reducing bacteria (SRB) based on the experimental amount of sulfate removal measured and the theoretical value of $0.67 gCOD.gSO_4^{-1}$. The residual COD was considered as biomass conversion ($\Delta COD_{biomass}$) and used to calculate the sludge yield (Y_H) of granular biomass as follows :

$$Y_H = \frac{\Delta COD_{biomass}}{1.42 \cdot COD_{removed}} \quad \text{Equation 8}$$

where Y_H is in $\text{gVSS.gCOD}_{\text{removed}}^{-1}$, $\Delta\text{COD}_{\text{biomass}}$ is in gCOD.day^{-1} , $\text{COD}_{\text{removed}}$ is in $\text{gCOD}_{\text{removed.day}}^{-1}$ and 1.42 is the COD to VSS ratio based on the biomass stoichiometry ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) [3].

3. Results and discussion

3.1 AnMBR and UASB organic conversion and effluent quality

3.1.1 Organic matter removal

Figure 40 presents the tCOD and sCOD removal rate in the G-AnMBR and UASB reactors during the overall operation period. Table 16 gives complementary results of the average concentrations of tCOD, sCOD, DOC, MLSS and MLVSS measured in the outlets of both reactors. During the first month of the experiment, the UASB reactor had a very poor tCOD removal efficiency compared to the G-AnMBR reactor which was almost directly stable and efficient ($35.9 \pm 12.6\%$ and $81.6 \pm 3.8\%$ respectively [Table 16]). This difference is clearly due to the UF membrane separation that retains all particles and most of the dissolved and colloidal organic matter (DCOM) in the G-AnMBR whereas small granules, flocs and free-bacteria, just as some DCOM and intermediate degradation products, were washed-out within the supernatant of the UASB [89,155]. This can be confirmed by the high amount of MLSS measured in the UASB effluent during the transient period (Table 16) and the same concentration profiles followed by total COD and TSS. As a result, the removal rate for tCOD in the UASB showed an increasing trend until it achieved a steady-state after 31 days of operation. After the transient period, high organic removal efficiencies were carried out in both reactors, as describes in Table 16. Most notably, the G-AnMBR performed higher organic compounds removal ($92.3 \pm 4.1\%$ of tCOD, $90.0 \pm 5.4\%$ of sCOD and $97.8 \pm 1.0\%$ of DOC) in comparison to the UASB ($79.2 \pm 8.5\%$, $80.7 \pm 7.3\%$ and $86.5 \pm 9.1\%$ of tCOD, sCOD and DOC respectively). This result is well in line with previous studies wherein 40-80% of the tCOD was removed by UASB reactors [8] and 71-98% by AnMBR at psychrophilic temperature (see supplementary material, Annexe C). Hence, it appears that the G-AnMBR configuration without gas sparging permits the degradation of organic compounds as high as gas-sparging ones.

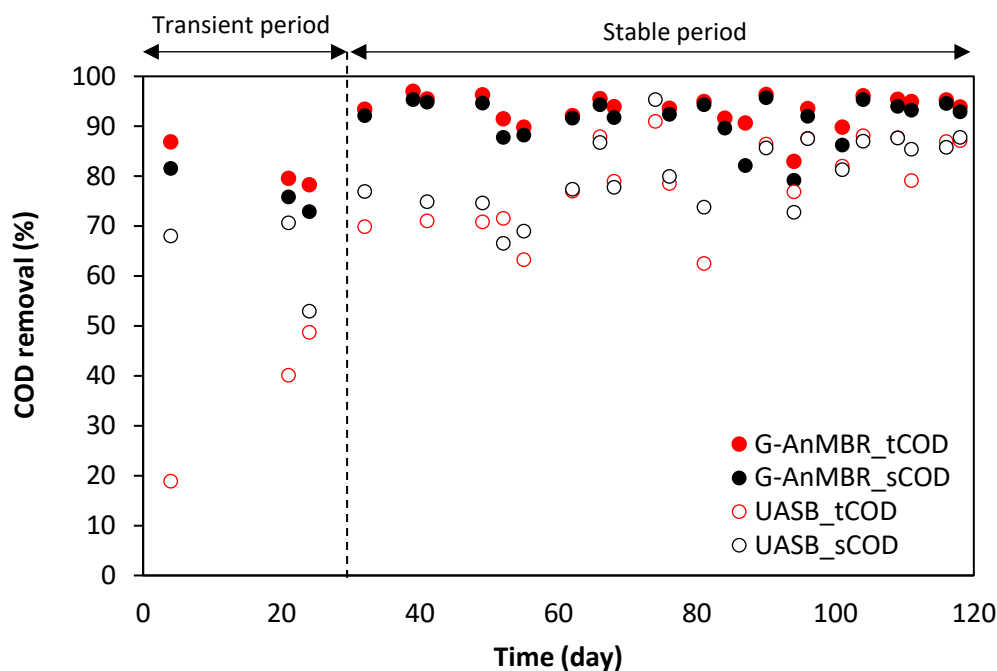


Figure 40 - Total and soluble COD removal efficiencies in the UASB effluent and AnMBR permeate during the 120 days of operation.

Table 16 - Effluent composition and removal efficiencies of the G-AnMBR and UASB (mean values \pm SD ; $n \geq 20$).

Phase		G-AnMBR permeate		UASB effluent	
		Transient	Steady	Transient	Steady
tCOD _{eff}	(mg/L)	43.3 \pm 13.1	22.0 \pm 14.5	150.2 \pm 36.0	59.0 \pm 28.5
tCOD _{removal}	(%)	81.6 \pm 3.8	92.3 \pm 4.1	35.9 \pm 12.6	79.2 \pm 8.5
sCOD _{eff}	(mg/L)	43.3 \pm 13.1	22.0 \pm 14.5	69.0 \pm 8.1	44.1 \pm 18.9
sCOD _{removal}	(%)	76.7 \pm 3.6	90.0 \pm 5.4	63.9 \pm 7.8	80.7 \pm 7.3
DOC _{eff}	(mg/L)	7.5 \pm 0.0	2.1 \pm 0.6	23.6 \pm 0.0	13.8 \pm 9.4
DOC _{removal}	(%)	85.7 \pm 0.0	97.8 \pm 1.0	60.0 \pm 0.0	86.5 \pm 9.1
MLSS _{eff}	(mg/L)	ND	ND	113.1 \pm 87.7	10.8 \pm 6.0
MLVSS _{eff}	(mg/L)	ND	ND	60.4 \pm 37.4	9.3 \pm 5.4

ND : non-detectable

Relevant differences in sCOD were observed between G-AnMBR supernatant (55.3 ± 16.3 mgCOD.L⁻¹) and sCOD permeate (17.4 ± 4.3 mgCOD.L⁻¹) indicating that a part of soluble compounds does not pass across the membrane. Hence, $16.4 \pm 4.7\%$ of the entering

sCOD is retained by the membrane barrier and/or removed by the biofilm. The average pore size of the flat sheet membrane is 0.04 μm therefore a part of DCOM (i.e. proteins, polysaccharides, humic aggregates) was expected to be retained by the membrane due to their size. Mechanisms responsible of the retention of the soluble and colloidal matter can be either related to physical phenomenon (i.e. size exclusion, adsorption, charge exclusion) as well as microbial biofilm activity [34]. Since no COD accumulation was observed in the G-AnMBR supernatant, it can be reasonably assumed that the membrane provides a physical barrier to slowly-biodegradable and non-settleable compounds (e.g. flocs, particles) or by-products (e.g. products from polymers hydrolysis, proteins, SMP) which are later biologically transformed thanks to a longer contact time between bulk sludge and organic material [155,157] and thus, explains the enhanced G-AnMBR performances on organic matter removal.

Table 17 and Figure 41 provides complementary information about DCOM behavior inside the anaerobic reactors. Comparing the total volume of fluorescence of the two effluents, it is noticeable that more organics were removed in the G-AnMBR. On average 42.3% of the fluorescent compounds present in the supernatant of the G-AnMBR did not pass through the membrane. It can be seen from 3DEEM spectra (Figure 41) and membrane retention rate (Table 17) that protein- and SMP-like molecules (i.e. regions I+II and IV) are the main compounds retained by the submerged membrane. Conversely, humic-like substances (combining fulvic- (III) and humic- (V) acid-like molecules) had the smallest rejection capacity due to their lower molecular weight. No notable increase in total volume of fluorescence was observed in the supernatant of the G-AnMBR over the time. Interestingly, Jacquin *et al.* [232] concludes that the protein-like regions are more associated with colloidal proteins whereas the SMP-like are supposed to be macromolecular proteins present in the dissolved phase. These 3DEEM fluorescence results support the substantial benefit of the membrane incorporation inside the anaerobic reactor over the retention and bio-conversion of the macromolecules and colloids. Instead of being taken away with the effluent, like in the UASB, these compounds are kept into the supernatant and could be used as additional organic matter for biogas production.

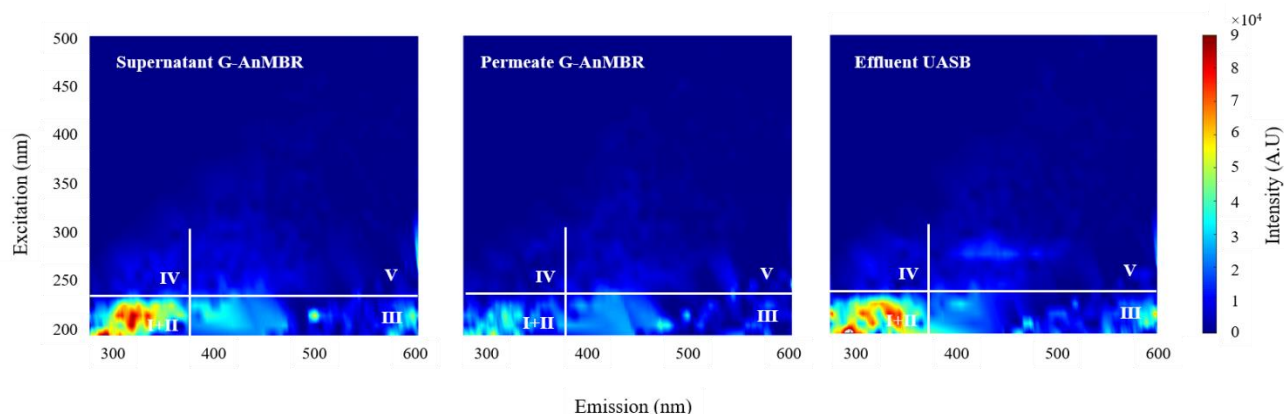


Figure 41 - 3DEEM fluorescence spectra of G-AnMBR supernatant and permeate and UASB effluent on day 94.

Table 17 - Average normalized volume of fluorescence for the different regions of the 3DEEM spectra for G-AnMBR supernatant and permeate and UASB effluent and the membrane rejection during the steady-state period. Errors represent standard deviation (n=7).

		3DEEM Region			
		I+II	IV	III+V	Total
G-AnMBR	Supernatant ($\times 10^8$ A.U./nm ²)	2.74 ± 1.04	0.12 ± 0.03	0.52 ± 0.09	3.38 ± 1.10
	Permeate ($\times 10^8$ A.U./nm ²)	1.46 ± 0.68	0.05 ± 0.01	0.40 ± 0.07	1.90 ± 0.69
	Membrane rejection (%)	45.9 ± 20.0	59.8 ± 18.3	24.0 ± 14.6	42.3 ± 17.6
UASB	Effluent ($\times 10^8$ A.U./nm ²)	2.45 ± 1.40	0.12 ± 0.08	0.45 ± 0.14	3.02 ± 1.59

3.1.2 Suspended solids removal

Concerning the suspended solids removal, nearly all suspended solids (SS) were removed by the membrane filtration (Table 16). In comparison, an average of 10.8 mg/L was found in the UASB effluent during the stable period which is much higher than the G-AnMBR, even if it is under the 35 mgSS.L⁻¹ standard regulation discharge (Directive 91/271/EEC). Thus, the results emphasized that UASB combined with UF filtration for DWWT at ambient temperature can achieve an excellent water quality (physical disinfection and suspended matter retention).

3.2 Biogas production

Table 19 presents the results of methane quantification in the gas and the liquid phases. Methane to carbon dioxide ratio of the biogas was around 80/20. This high methane content is a benefit for the energy mass balance and shows a well-functioning of methanogens populations [85]. The methane flow rate achieved during the steady-state was significantly upper in the G-

AnMBR than in the UASB (0.85 ± 0.06 and 0.57 ± 0.05 NL-CH₄.day⁻¹ respectively). Interestingly, only a slight difference was observed between methane yields of 0.27 ± 0.03 for the G-AnMBR and 0.22 ± 0.04 L-CH₄.gCOD_{removed}⁻¹ for the UASB. This result indicates that no significant improvement in sludge methanogenic activity was observed with the incorporation of a membrane in spite of an increase in global carbon conversion performances [155]. It supports that membrane filtration enhances the net production of methane by retaining particulate matter and DCOM (including VFA). Longer contact time between organics and active biomass allows the conversion of slowly biodegradable matter and by-products into additional methane.

Table 18 - Methane production in the gas phase and liquid phase (mean values \pm SD ; n \geq 15).

	Unit	G-AnMBR	UASB
CH ₄ flow rate	NL-CH ₄ .day ⁻¹	0.85 ± 0.06	0.57 ± 0.05
CH ₄ /CO ₂ ratio	% / %	$79.9/20.1 \pm 3.5$	$81.9/18.1 \pm 6.8$
Gaseous methane yield	NL-CH ₄ /g-COD _{removed}	0.27 ± 0.03	0.22 ± 0.04
Dissolved methane	mg-CH ₄ .L ⁻¹	12.8 ± 0.7	11.7 ± 1.1
Degree of saturation	-	2.00 ± 0.10	1.80 ± 0.07
Dissolved CH ₄ flow rate	NL-CH ₄ .day ⁻¹	0.24 ± 0.01	0.22 ± 0.02
Total methane yield	NL-CH ₄ /g-COD _{removed}	0.33 ± 0.03	0.28 ± 0.04

The concentration of methane inside the aqueous phase is about 12.8 mg-CH₄.L⁻¹ for the G-AnMBR and 11.8 mg-CH₄.L⁻¹ in the UASB, which corresponds approximately to 22% and 27% respectively of the total methane produced. Some studies have demonstrated a saturation degree lower in AnMBR than in UASB effluents [157]. This phenomenon is mainly due to turbulences caused by membrane filtration operating conditions and fouling mitigation technics used that provide a better mixing and so, a better gas-liquid transfer. In this study, the results showed a saturation degree in the G-AnMBR of 2.00 ± 0.10 which is slightly higher than the UASB where the value is 1.80 ± 0.07 . Saturation degrees obtained are consistent with Smith *et al.* [150] and Souza *et al.* [234] results which found oversaturation degrees about 2.2 at 15°C and 1.4-1.7 at 25°C respectively in a UASB treating domestic wastewater. The closeness of the G-AnMBR and UASB values could be explained by the same setup configurations and no fouling control method used aside intermittent filtration. Therefore, no obvious hydrodynamic difference should occur between reactors.

By taking into consideration the whole methane generated ($C_{CH_4}^L + C_{CH_4}^G$), the methane yields obtained were 0.33 ± 0.03 and 0.28 ± 0.04 NL-CH₄ gCOD_{removed}⁻¹ for the G-AnMBR and

UASB respectively. The closeness of the average methane yields measured to the theoretical maximal value ($0.38 \text{ NL-CH}_4.\text{gCOD}_{\text{removed}}^{-1}$) demonstrates that an acclimatized biomass could well-convert COD into methane at sub-optimal temperature. Methane yields obtained in this study are in the high-range of the ones conventionally found in anaerobic digestion studies that are mostly between $0.12\text{-}0.25 \text{ L-CH}_4.\text{gCOD}_{\text{removed}}^{-1}$. This high conversion rate could be attributed to the long one-year acclimatization of the anaerobic granular sludge at the operating conditions and to the relatively high VFA concentration in the synthetic wastewater that promotes acetogenesis and methanogenesis pathways. Moreover, in this study, the conversion rate takes into account the measured dissolved methane which is generally neglected or estimated through Henry's law coefficient.

3.3 COD mass balance

COD mass balance for the G-AnMBR and UASB are presented in Figure 42. It is apparent from those results that the G-AnMBR allowed a higher removal rate of the COD since the COD remaining in the UASB effluent is almost three-times higher. The total methane produced by the anaerobic digestion process for the UASB and G-AMBR were 61.1% and 84.7% respectively but only 44.6% and 66.3% were in the gaseous phase and can be directly valuable. This shows the importance to recover dissolved biogas from effluent to avoid environmental issues but also to improve the potential energy recovery. These results are consistent with those obtained by Ji *et al.* [153] for an AnMBR pilot-scale treating raw domestic wastewater with close operating conditions ($\text{OLR} = 0.72 \text{ kgCOD}.\text{m}^{-3}.\text{d}^{-1}$; $\text{HRT} = 12\text{h}$; 25°C) where 10.7% of the COD was remaining in the effluent and 75% of the COD of the influent was converted into methane of which 63% in gaseous phase. It can be seen that the amounts of COD_{in} used for sulfate reduction and the one transformed into dissolved biogas are nearly the same for both anaerobic reactors. This implies that the difference between both methane conversion rate is due to the COD removal capacity and the use of COD_{in} for biomass synthesis.

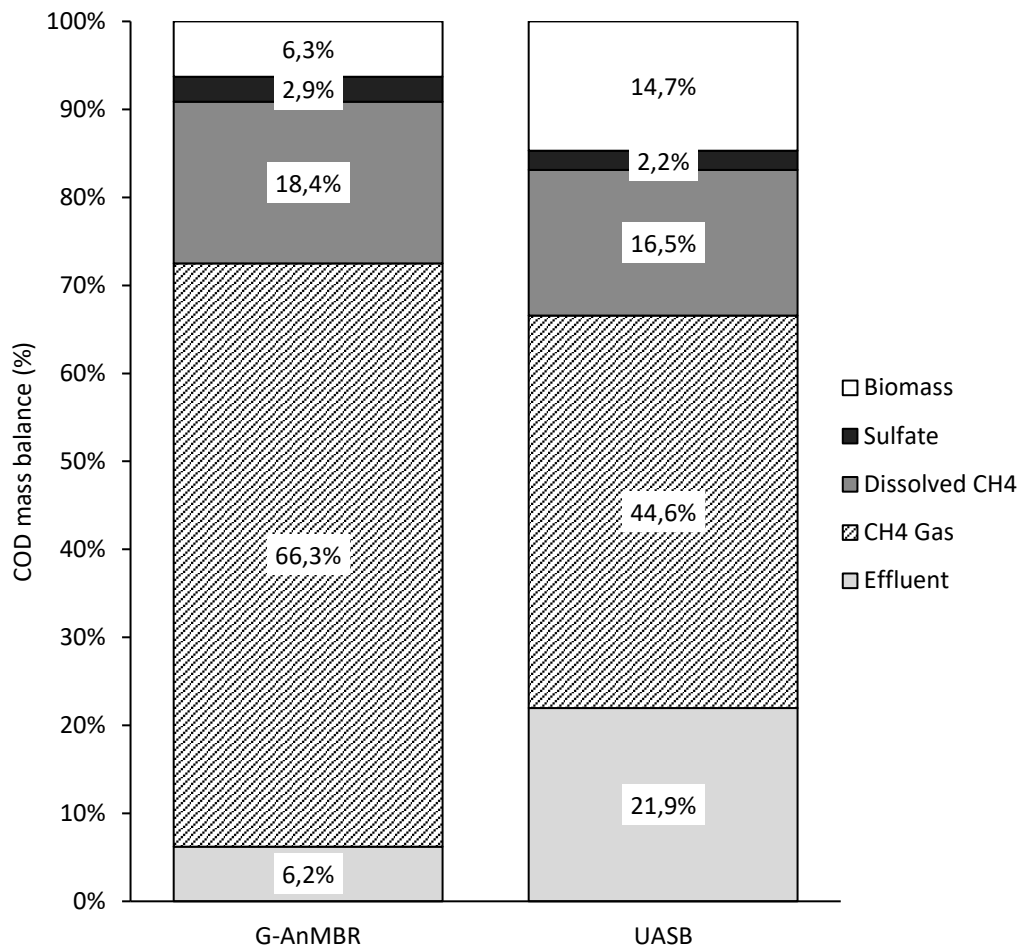


Figure 42 - Average COD mass balance in the G-AnMBR and UASB reactors during the steady-state period (from day 30 to 120).

From the COD entering in the systems, 6.3% (G-AnMBR) and 14.7% (UASB) of the COD were used for biomass production (Figure 42). This suggests that a higher part of the COD_{in} was consumed for biomass synthesis in the UASB and was therefore not available for methane production. As a result, the calculated sludge yield was about $0.05 \text{ gVSS.gCOD}_{removed}^{-1}$ in the G-AnMBR against $0.11 \text{ gVSS.gCOD}_{removed}^{-1}$ in the UASB. The sludge yield of the granular biomass corresponds to the typical low anaerobic sludge yield and matches with previous AnMBR studies for DWWT at ambient temperature (see supplementary material, Annexe C). The sludge yield in the UASB was twice higher than the one in the G-AnMBR system. This phenomenon can be explained by the biomass washout occurring in the UASB at the early stage because of the selective hydraulic pressure. According to the Monod equation, the increase of the specific organic loading rate, caused by the loss of flocculated sludge and small granules, stimulates the biomass growth [155,235].

It should be noticed that in the case of AnMBR with external submerged membrane configuration, the selective pressure is not overcome, though, there is an increase in the biomass yield [89]. Those findings suggest that the G-AnMBR configuration with the membrane submerged inside the mixed granular anaerobic digester enhances the conversion of the COD into methane while maintaining a low sludge production rate. This is of great interest compared to conventional activated sludge processes since the energy requirements as well as the treatment and disposal costs for sludge management could be minimized.

3.4 Granular sludge properties

The settling ability and granulation behavior of the biomass were evaluated through the SVI_{30} and SVI_{10} to SVI_{30} ratio (see supplementary material, Annexe C). Both reactors were inoculated with similar granular sludge SVI of 31.1 and 28.9 mL.gTS⁻¹ for UASB and G-AnMBR. Also, the SVI_{10}/SVI_{30} ratio was around 1.3-1.4 meaning that the sludge is a mixture of readily settleable granules and small granules and flocs with a lower capacity of settling. At the end of the operation, SVI_{30} value for the UASB granular sludge decreased sharply (14.7 mL.gTS⁻¹) and exhibited a SVI_{10}/SVI_{30} ratio of 1. These results confirm the selective pressure that occurs in the UASB reactor where sole well-settleable granular biomass is kept into the UASB. In contrast, the G-AnMBR configuration does not allow free and flocculated biomass to run-off from the reactor and, as a result, higher SVI_{30} (22.9 mL.gTS⁻¹) and SVI_{10}/SVI_{30} ratio (1.3) were measured in comparison to the UASB values.

Zeta potential was also measured as it gives an indication about the aptitude of sludge biomass to aggregate among themselves. As suggested by others studies, a higher zeta potential meaning a decline of the negative surface charge and, therefore, electrostatic repulsion could be easily neutralized [89]. Zeta potential values (see supplementary material, Annexe C) were found higher at the end of the experiment than that at the seeding for the G-AnMBR and UASB reactors suggesting that the biomass attachment has been promoted during process operation.

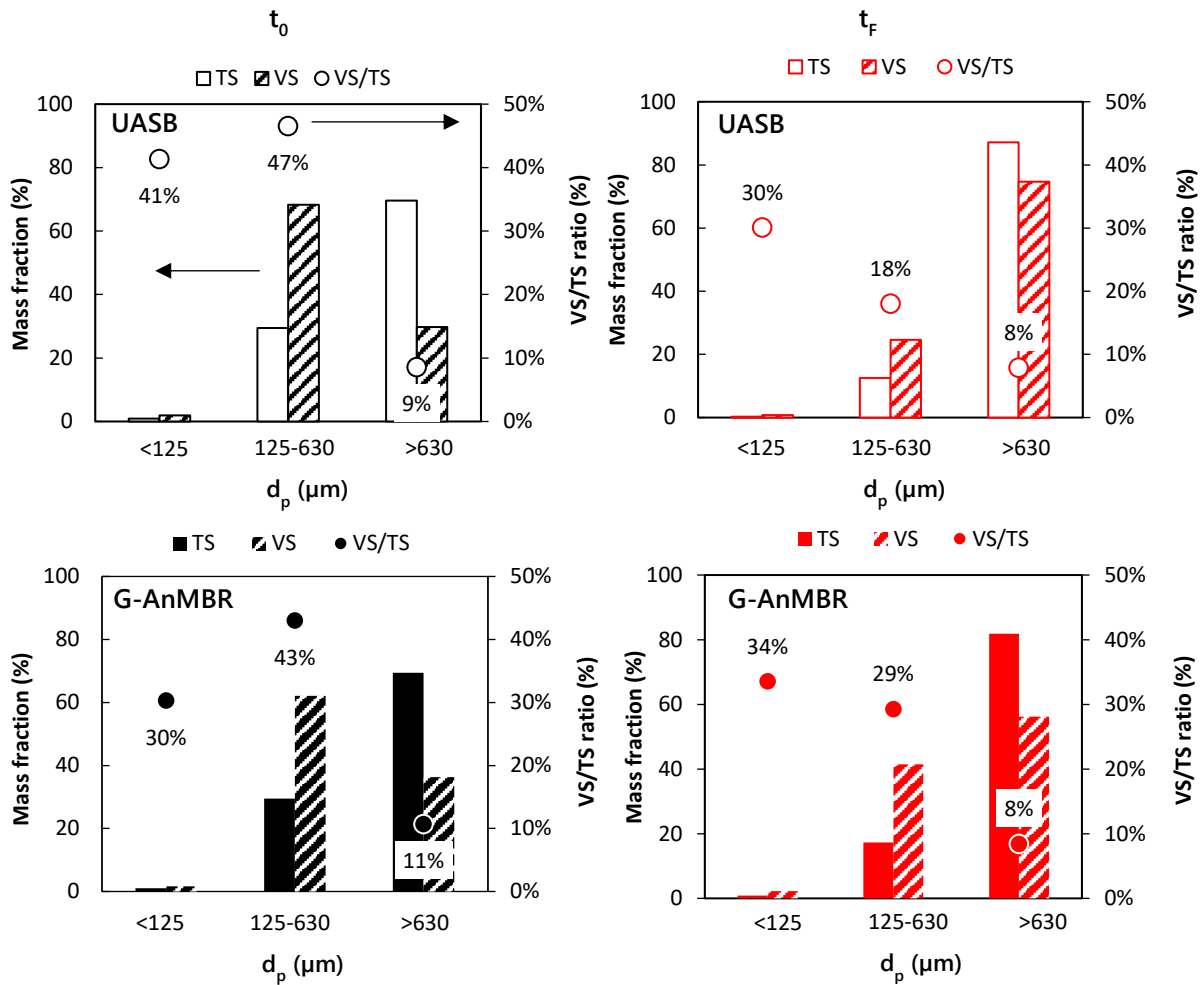


Figure 43 - Particle size distribution of the UASB and G-AnMBR granular sludge at the beginning ($t_0 = \text{day 1}$) and at the end ($t_F = \text{day 115}$) of the experiment.

Figure 43 provides the changing in particle size distribution (PSD) of the granular sludge for both reactors. Seed sludge for UASB and G-AnMBR showed almost identical profiles of PSD corroborating the same inoculation. At the initial stage, large granules ($d_p \geq 0.63$) accounted for $\approx 70\%$ of the total TS mass of the granular sludge whereas the main part of the VS, commonly assimilated to active biomass, belonged to the medium fraction ($d_p 0.125-0.63$) with $65 \pm 3\%$ of the total VS mass. As expected, the flocs fraction represented a very low amount of the total biomass since it has a small density compared to granular sludge. After 115 days of operation, a significant difference was observed for the granular sludge PSD of the UASB reactor. As expected, shift to larger granules was observed in the UASB reactor with 87.2% and 74.6% of the total TS and VS mass respectively measured in the biggest fraction ($d_p \geq 0.63$). This hypothesizes that, besides the sludge washout of poor-settleable particles, growth of larger-sized granules was promoted which is in accordance with the zeta potential values. On the other

hand, the granular sludge PSD of the G-AnMBR showed a broader repartition because of the physical barrier retention that permitted the development of various sludge type including free-bacteria and light flocs and granules. As reported in previous studies, a wide variety of biomass (i.e. free-bacteria, fines flocs, granules, cake layer, etc.) results in a large microbial diversity [187,236]. These results clearly indicate that membrane incorporation enables to maintain the PSD tendency of the granular sludge and leads to a more diversified anaerobic population by allowing the slow growth of anaerobic methanogens [161]. Moreover, frequent microbial samples were taken during this experiment and will be later analyzed to characterize and confirm the change in diversity and density of the microbial communities following the membrane incorporation. Plus, further experiments should be conducted to evaluate the structural stability of the granules with varying operating conditions to see the range of applicability of the granular biomass.

VS/TS ratio depicts in Figure 43 is an indicator to evaluate the amount of biomass within the granular sludge. A global decrease in VS/TS ratio occurred in UASB intermediate and smaller fractions while the decrease concerned particularly the intermediate granule fraction in the G-AnMBR. This translates an increase in mineral content inside the granular fraction that is exacerbated by biomass loss in the UASB. SEM-EDX analysis provided in supplementary material (Annexe C) indicates that the mineral part of the granular sludge was mainly composed of calcium carbonate CaCO_3 . Prior studies stated that calcium concentration in granules is negatively correlated to VS/TS ratio and bacterial specific activity. Core calcification of granules is a harmful phenomenon as the calcium mineral precipitate and calcium salts deposited in the outer layer limit the diffusion of molecules in granules interstitial spaces [70]. It is likely that membrane attenuates the impact of calcification by retaining the flocculated biomass within the reactor which further promote the active biomass inside the granules (i.e. VS/TS ratio).

3.5 G-AnMBR energy recovery evaluation and competitiveness

Based on the methane produced from COD conversion, the energy potentially recovered from DWWT was calculated. Table 19 provides an overview of net energy balance (NEB) and effluent quality for the most common aerobic and anaerobic processes for DWWT at ambient temperature.

Table 19 - Comparison of net energy balance and effluent quality between aerobic and anaerobic technologies for low-strength domestic wastewater treatment at ambient temperature ($\leq 25^{\circ}\text{C}$).

	Energy consumption ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)	Energy from CH_4 ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)	Net Energy Balance ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)	Effluent quality	
				COD removal (%)	Effluent TSS ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
CAS	0.2 – 0.8 ^{a,b}	-	-0.2 – -0.8	85-93 ^a	<30
AeMBR	0.6 – 2 ^{b,c}	-	-0.6 – -2	>95 ^a	<1 ^c
UASB	0.11 ^d	0.6 ^d	0.5	40-80 ^{g,h}	60-200 ^h
		0.46 (0.64*) ^j	0.35 (0.53*)	79 ^j	$\cong 10$ ^j
AnMBR	0.3 – 0.5 ^{e,f}	0.3 – 0.4 ^{e,f}	-0.1 – 0.1	>80-90 ⁱ	<1 ^{h,i}
G-AnMBR	0.12 ^j	0.70 (0.89*) ^j	0.58 (0.77*)	92 ^j	<1 ^j
				>90 ⁱ	

a. [6] ; b. [19] ; c. [18] ; d. (Lobato, Chernicharo, et Souza 2012) ; e. [98] ; f. [106] ; g. [3] ; h. [8] ; i. [85] ; j. This study.

(_**) Those values in brackets take into account the complete dissolved methane recovery.

MBR values are for submerged membrane configuration.

Anaerobic treatments have an evident energetic advantage comparing to the aerobic DWWT that exhibits a negative NEB from -0.2 to -2 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Although UASB has a low energy demand and high energy recovery (NEB of 0.35-0.5 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$), the effluent quality obtained is not enough to meet discharge standards and to outcompete CAS or AeMBR reactors [8,237]. Conversely, conventional AnMBR reach high organics and suspended solids removal efficiencies but achieve a NEB close to zero due to the gas-sparging energy-demand for membrane fouling control that accounts for more than 70% of the process energy consumption [106]. Therefore, it is apparent from Table 19 that the G-AnMBR operated in this study is the only system which allows both excellent effluent quality and strong positive net energy balance, even when the dissolved methane is not recovered (0.58 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$). This finding highlights the interest of the G-AnMBR submerged configuration with no gas-sparging fouling control which optimizes at the same time COD to methane conversion rate, energy-requirement, effluent quality and reactor compactness. Hence, G-AnMBR technologies could be useful in poor-energy, water-shortage and scarce-space areas [98,227]. In addition, considering the complete recovery of dissolved biogas, nearly 0.20 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ of additional energy could be generated from the domestic WW by G-AnMBR treatment. As mentioned above, it points out that the dissolved

methane recovery needs further investigation as it accounts for more than 25% of the total produced methane and because methane is an important greenhouse concern [34,152,157].

4. Additional information on Chapter III (not published)

4.1 Nutrients removal

$\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ were quantified in the soluble phase of the influents and effluents of the two biological reactors and in the supernatant of the G-AnMBR (Figure 44). No nitrogen and phosphorus nutrients removal were expected by the filtration step neither during the anaerobic digestion process aside by biomass assimilation for bacterial growth. An increase in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration was observed between the inlets and outlets of both reactors. This phenomenon has already been observed in other AD studies and is mainly due to the hydrolysis of the organic nitrogen (e.g. amino acids and peptone) into ammonium nitrogen and the cell lysis [156,235,238].

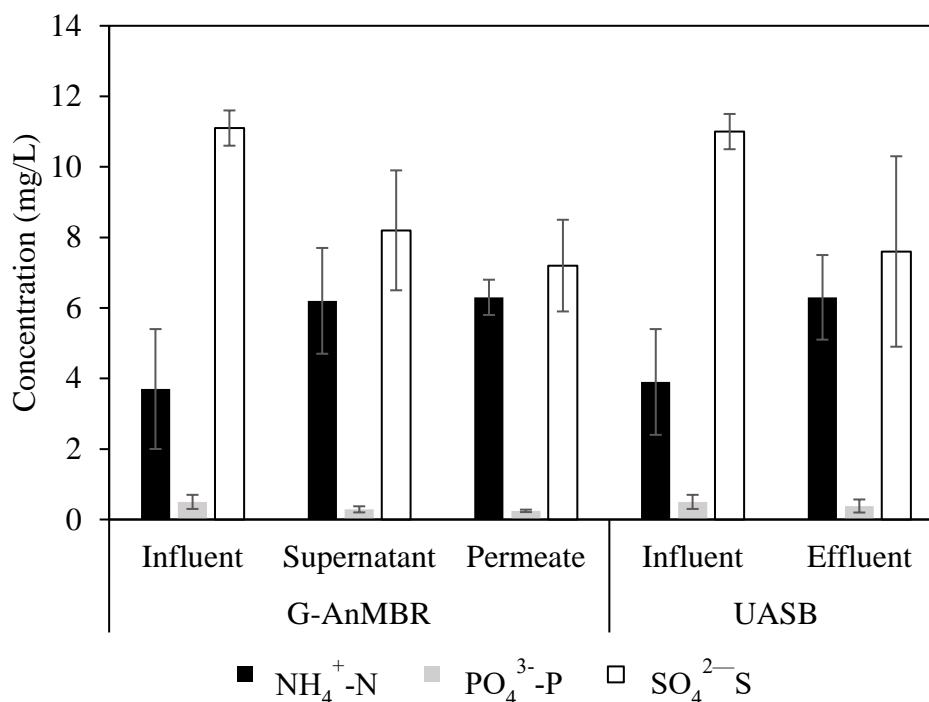


Figure 44 - Ammonium, phosphates and sulfates concentrations (mean values \pm SD ; n = 9).

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration did not show any significant difference over the G-AnMBR and UASB processes. Nearly a third of the initial $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ concentration was removed in the two systems. Thus, it could be assumed that SRB were present and could slightly compete with methanogenic bacteria for COD consumption as previously reported [3]. Thinking in a circular economy way, the mineralization of nutrients is a possible benefit for water reuse application (e.g. agriculture) as the nutrients bioavailability is facilitated [227].

4.2 Volatile Fatty Acids

Figure 45 shows the VFA concentrations measured in influent and effluent of both reactors and the supernatant of G-AnMBR. The VFA concentration is expressed as the sum of all VFA quantified in the sample in COD equivalent. Among the VFA analyzed, only acetic acid, propionic acid, and iso-valeric acid were quantified above the limit of detection. The repartition of VFAs for each sample is given in supplementary material (Annexe C). VFA are key intermediates products of the anaerobic digestion, thus, indicating the process stability and proper functioning of the methane-producing bacteria [3,89]. At the beginning of the operation (day 4) VFA concentrations were higher in the supernatant and effluents than during the stable phase of the operation (day > 30) indicating the establishment of the anaerobic food chain over time of a well-balanced and efficient anaerobic microbial ecosystem. Low amount of VFA were measured and no VFA accumulation was observed in the G-AnMBR supernatant and the outlet of the UASB. This analysis confirms the steady-state and a well-functioning anaerobic chain reaction of both reactors. Plus, Figure 45 reveals a proportion of VFA of almost zero ($0.24 \pm 0.5 \text{ mgCOD.L}^{-1}$) in the permeate while VFA was detected in the supernatant ($18.7 \pm 6.7 \text{ mgCOD.L}^{-1}$). A membrane rejection of 98.5% for VFA is thus observed. Theoretically, VFA could pass through the membrane due to their low molecular weight. However, this phenomenon has been previously observed, demonstrating the retention and/or degradation of the intermediate products by the biofilm formed on the membrane surface [89,93].

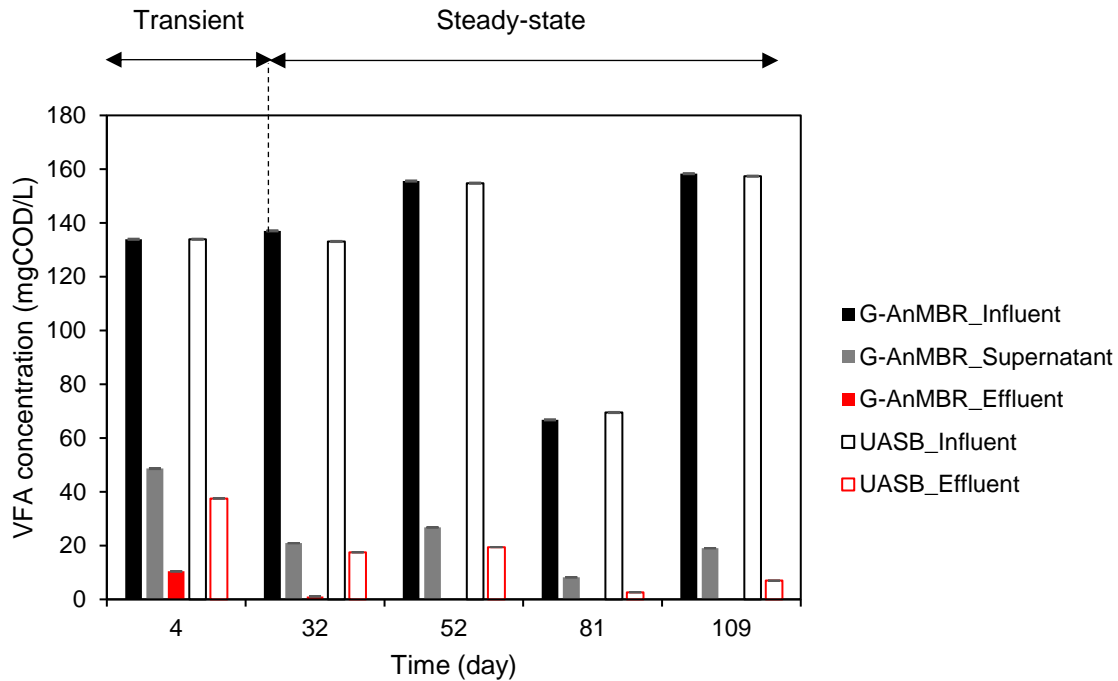


Figure 45 - VFA concentrations of G-AnMBR and UASB influent and effluent and G-AnMBR supernatant at several days of operation Errors bars represent standard deviation (n=2).

5. Conclusion

It has been demonstrated that the submerged G-AnMBR configuration, without gas sparging, represents a sustainable biotechnology for DWWT at ambient temperatures over conventional processes with regard to effluent quality and energy requirements. The membrane barrier helped to maintain the process stability, led to a broader sludge diversity with no granular sludge activity alteration. The G-AnMBR reached organic removal rate as high as aerobic process with a tCOD removal of ~92.3%. The NEB was maximized to +0.58 kWh.m⁻³ with the G-AnMBR setup without gas-sparging, bringing the G-AnMBR as a promising process which may be part of the circular economy strategies.

Conclusions et perspectives du Chapitre III

Dans ce chapitre, un réacteur UASB classique a été comparé à un G-AnMBR, dont les dépenses énergétiques liées à la gestion du colmatage ont été minimisées. Ces deux réacteurs ont été exploités pendant 120 jours dans les mêmes conditions opératoires, à une température de 25°C et alimentés par un effluent domestique synthétique complexe.

Plus spécifiquement, cette étude a permis de qualifier et de quantifier l'impact de la filtration membranaire sur les performances de traitement (i.e. élimination de la DCO et production de biogaz) et sur les caractéristiques de la biomasse granulaire. Ainsi, plusieurs points ont été mis en évidence.

- Le G-AnMBR a démontré une stabilité et une capacité d'élimination de la matière organique pratiquement instantanée tandis que plus de 30 jours ont été nécessaires à l'UASB pour atteindre un état stationnaire et un rendement acceptable. De ce fait, la séparation membranaire permet déjà de **surmonter l'inconvénient des longs temps de démarrage** usuellement associés à la digestion anaérobie.
- Le G-AnMBR a permis d'atteindre de **meilleures performances de traitement** par rapport à l'UASB, avec 92,3 % de DCO éliminée pour le G-AnMBR contre 79,2 % pour l'UASB. La filtration membranaire a été reconnue comme efficace pour la rétention de toute la biomasse (granules, floccs, bactéries libres), des particules en suspension, ainsi que d'une partie de DCOM, permettant d'obtenir une qualité d'eau en sortie du G-AnMBR supérieure à celle de l'UASB. Le G-AnMBR est donc efficace pour la production d'un **effluent de très bonne qualité** (22,0 mg-DCO.L⁻¹ ; 0 mg-MLSS.L⁻¹), libre de toute matière en suspension et de bactéries, s'intégrant dans une potentielle démarche de *reuse*.
- En comparaison avec l'UASB où près de 75% de la biomasse se retrouve dans les gros granules ($d_p \geq 0,63$), l'intégration de la membrane dans le bioréacteur a permis de conserver une distribution de taille des particules plus hétérogènes. L'immersion de la membrane dans le bioréacteur, sans recirculation liquide intensive et sans injection de gaz pour le colmatage a permis d'éviter la dégradation mécanique des granules. La rétention membranaire **permet aux microorganismes avec un faible taux de croissance de se développer**, ce qui entraîne une diversité microbienne plus importante

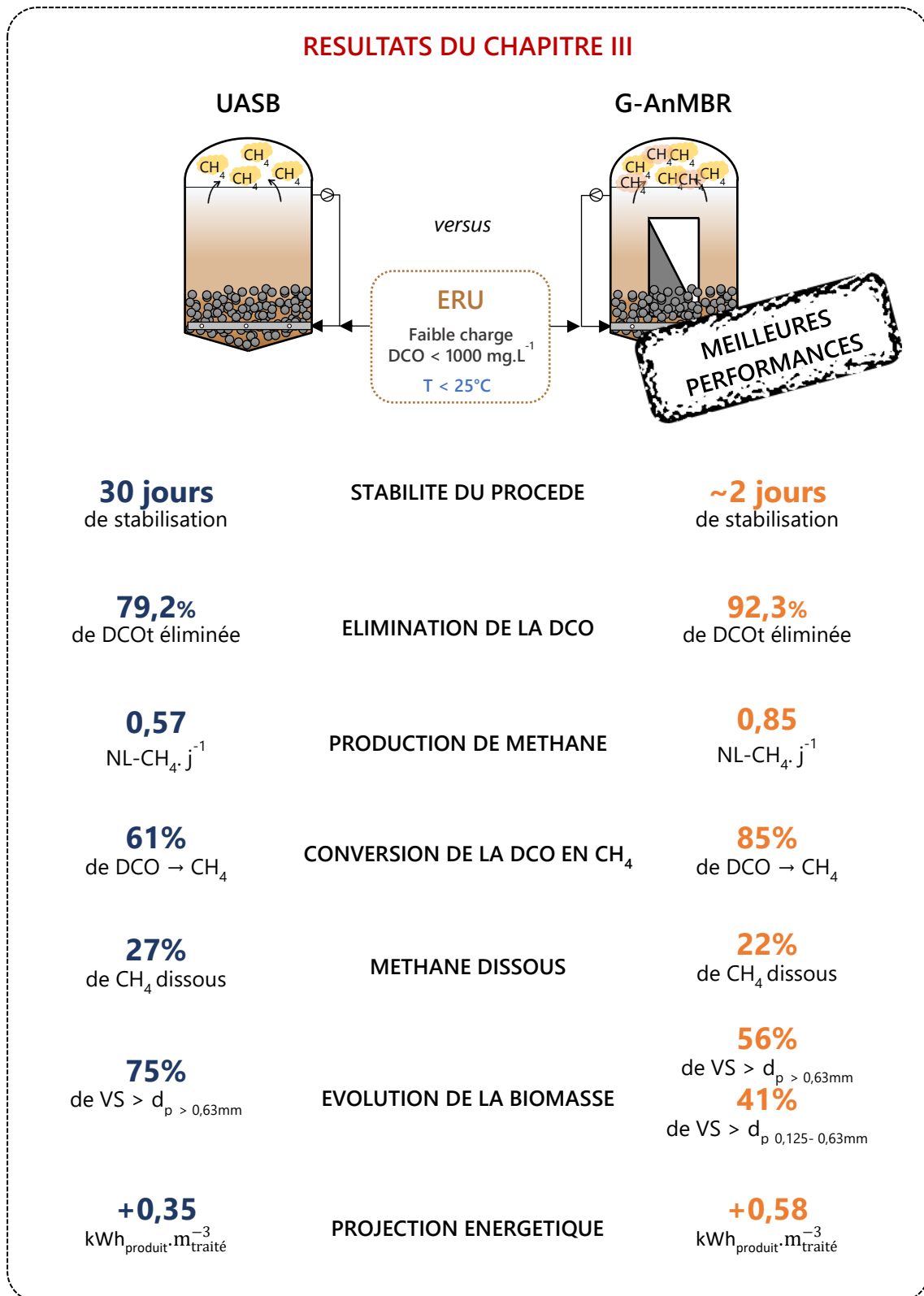
dans le réacteur et une plus grande activité biologique (n.b. - résultats non inclus dans ce manuscrit mais qui feront l'objet d'une future publication).

- La **quantité de méthane produite s'est avérée plus importante** pour le G-AnMBR que l'UASB, avec une production de méthane totale de 0,85 et 0,57 NL-CH₄.j⁻¹ mesurée respectivement pour le G-AnMBR et l'UASB. La quantification expérimentale du méthane dissous a permis de déterminer la proportion de méthane produit perdu avec l'effluent de sortie, soit 22% et 27% pour le G-AnMBR et l'UASB, respectivement. Les analyses du méthane gazeux et dissous conjointement ont permis de démontrer la sursaturation (1,8-2,0) du méthane dans la phase dissoute, c'est-à-dire que la concentration en méthane dissous est supérieure à la valeur théorique à l'équilibre donnée par la loi de Henry. Cela souligne l'importance des analyses de biogaz dissous dans les études sur les bioréacteurs anaérobies. Des conditions hydrodynamiques plus adaptées, générant plus de turbulences, permettraient de se rapprocher de l'équilibre gaz-liquide.
- D'après le bilan de matière sur la DCO, l'augmentation de la production de méthane dans le G-AnMBR peut être imputée, d'une part, à la **rétenion de la DCOM** et d'autre part, au rendement de croissance et de conversion des bactéries deux fois plus faibles dans le G-AnMBR. En effet, la matière organique qui est entraînée avec l'effluent de sortie ou qui est utilisée pour la croissance de la biomasse n'est plus accessible pour être convertie en méthane. Le plus faible rendement de croissance des bactéries dans le G-AnMBR est dû à l'élimination de la pression sélective sur la biomasse (il n'y a plus d'entraînement de la biomasse avec l'effluent de sortie), grâce à la barrière membranaire, qui permet de conserver une charge organique (kgDCO/(kgVSS.j)) constante. A l'inverse, dans l'UASB, le lessivage d'une partie de la biomasse (flocs et bactéries libres) conduit à l'augmentation de la charge massique et donc à une stimulation de la réplication bactérienne. Ainsi, la configuration du G-AnMBR à membrane immergée dans le réacteur biologique permet d'**améliorer le taux de conversion de la DCO en méthane tout en maintenant une faible production de boues**.
- Les VFA restants dans le surnageant sont dégradés totalement au passage de la membrane. La séparation membranaire offre un **contact supplémentaire** entre les bactéries développées sur la surface de la membrane (biofilm) et la matière organique

dissoute résiduelle. Par conséquent, le G-AnMBR permet de **transformer plus de DCO en méthane**.

Ces premières conclusions mettent en évidence que dans la configuration étudiée, le G-AnMBR permet de produire un effluent d'excellente qualité, riche en nutriments, tout en augmentant la production de méthane, et ce, avec un minimum de dépenses énergétiques grâce à l'absence d'injection de biogaz. De ce fait, les projections énergétiques placent le G-AnMBR en tête de liste par rapport aux procédés usuels (G-AnMBR > UASB > AnMBR > CAS > AeMBR) avec un bilan énergétique net de $+0,58 \text{ kWh.m}^{-3}$, sans même compter le méthane dissous. Il est à noter qu'avec la récupération du méthane dissous, le bilan énergétique s'élèverait à $+0,77 \text{ kWh.m}^{-3}$, soit +33%.

Néanmoins, comme cela a pu être souligné dans le Chapitre I, les AnMBR sont soumis à des phénomènes de colmatage sévères qui limitent l'intensification de la filtration et induisent des surcoûts énergétiques et financiers importants. Dans ce Chapitre III, nous avons choisi de travailler à un flux de perméation faible pour s'affranchir de ces phénomènes de colmatage et se concentrer sur les performances de traitement. En revanche, le succès du G-AnMBR à énergie positive est dépendant de la capacité à comprendre et maîtriser le colmatage membranaire et les apports énergétiques qui s'ensuivent. C'est dans cette perspective que le Chapitre IV abordera les phénomènes de colmatage et ses principaux responsables dans le G-AnMBR, dans le but de permettre une gestion spécifique et idoine.



Chapitre IV

Revealing the role of suspended and granular sludge fractions on granular anaerobic membrane bioreactor fouling

Ce chapitre est issu d'un article publié dans *Journal of Water Process Engineering* :

Sanchez, L., Lesage, G., Demiral, Y. O., Rodriguez-Roda, I., Heran, M., & Blandin, G. (2022). Revealing the role of supernatant and granular sludge fractions on granular anaerobic membrane bioreactor fouling. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 103168.

Objectifs et approche du Chapitre IV

Le Chapitre III a mis en évidence que le G-AnMBR à membrane immergée et sans recirculation de biogaz est un procédé innovant et efficace pour le traitement des eaux usées domestiques sous climat tempéré, par rapport à l'UASB. Ses avantages démontrés sont l'augmentation de la quantité de biogaz généré et la production d'une eau de très bonne qualité, exempte de pollution bactérienne et riche en nutriments, ce qui la rend apte la *reuse* (e.g. irrigation). Le G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz démontre un bilan énergétique positif (+0,57 kWh.m⁻³) et, par comparaison avec la littérature, dépasse le rendement énergétique des AnMBR qui est aux environs de la neutralité ($\pm 0,1$ kWh.m⁻³) (Table 19). Cependant, le développement à l'échelle industrielle de cette technologie ne sera possible que si le colmatage membranaire du G-AnMBR est bien maîtrisé. Il s'agit donc d'identifier et de comprendre les mécanismes prépondérants du colmatage membranaire dans le G-AnMBR afin d'apporter des solutions préventives et curatives ajustées et efficaces.

Les phénomènes de colmatage membranaire, quels qu'ils soient, sont liés à des mécanismes complexes et multiples autour desquels subsistent encore de nombreuses incertitudes et imprécisions. D'après le Chapitre I, seulement 91 études se réfèrent au colmatage membranaire dans les G-AnMBR. La majorité de ces recherches concernent l'évaluation macroscopique du colmatage (vitesse de colmatage et résistance à la filtration) et/ou l'optimisation des méthodes de gestion du colmatage. Les stratégies de décolmatage sont basées sur les connaissances des études menées sur les AnMBR ou G-AeMBR. Pourtant, la liqueur mixte des G-AnMBR possède une composition et des caractéristiques qui lui sont propres, ainsi, l'analyse spécifique et avancée de cette matrice aiderait à optimiser les stratégies de réduction du colmatage de ce procédé innovant.

L'étude présentée dans ce chapitre a été réalisée au laboratoire de LEQUIA (Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental), à l'Université de Gérone (Espagne), sous la direction de Gaétan Blandin et Ignasi Rodriguez-Roda, au cours d'un séjour de 4 mois (déc. 2021 – mars 2022), grâce à une collaboration entre nos deux équipes de recherche. Ces travaux de recherche se proposent d'étudier la propension et les mécanismes de colmatage associés à une biomasse granulaire anaérobie, dans différentes conditions hydrodynamiques. Plus spécifiquement, ce chapitre a pour objectifs :

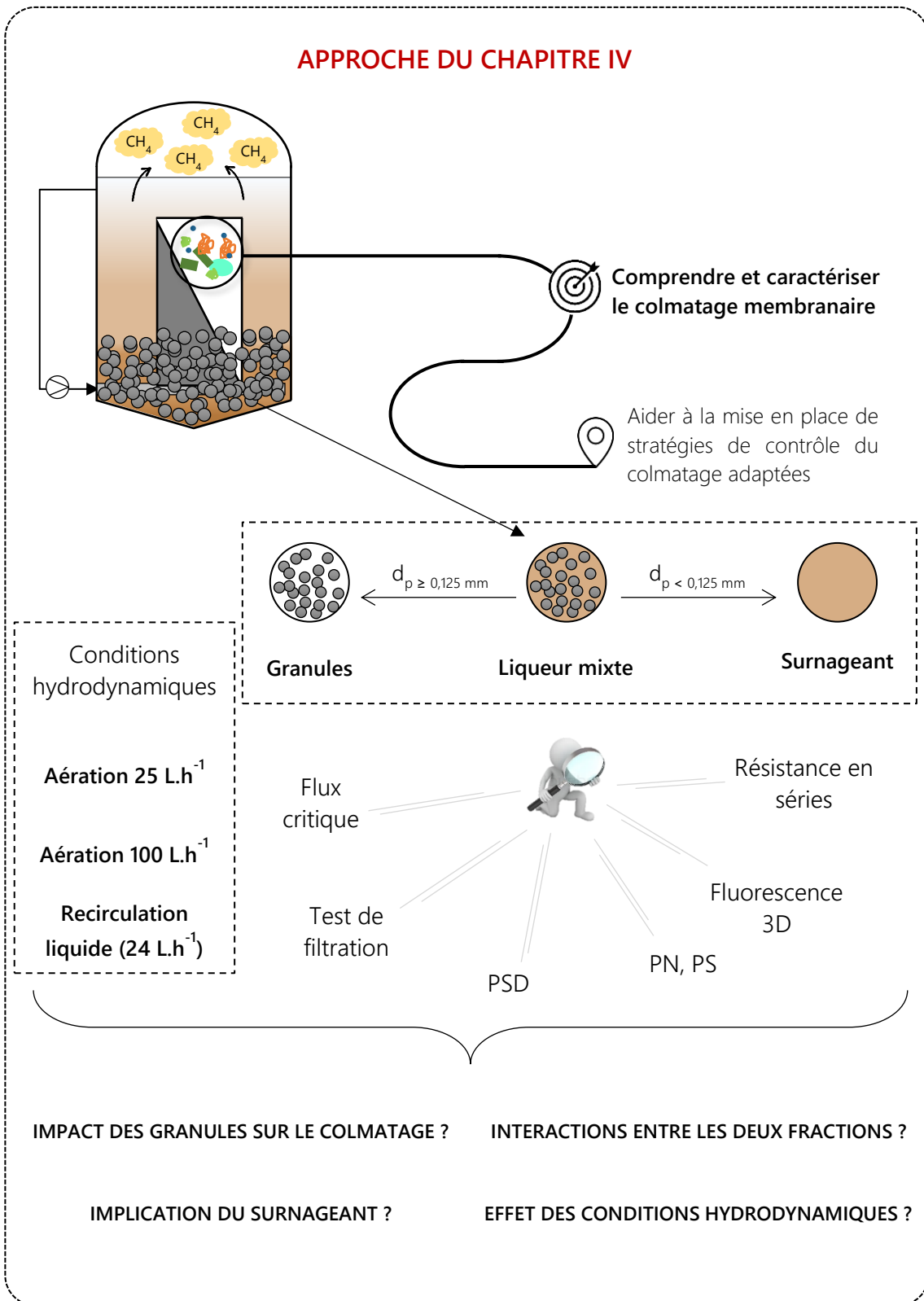
- (a). de déterminer le rôle respectif des granules et du surnageant dans les phénomènes de colmatage suite à un fractionnement par taille ;
- (b). d'identifier quels types de composés sont particulièrement impliqués dans le colmatage et avec quelle intensité ;
- (c). d'étudier les potentielles interactions entre le surnageant et les granules ainsi que leurs effets sur le colmatage ;
- (d). d'évaluer l'impact des conditions hydrodynamiques sur le colmatage et sur la structure des granules.

Pour répondre à ces objectifs, des boues granulaires (liqueur mixte) ont été séparées par tamisage en deux fractions : le surnageant ($d_p < 0,125$ mm) et les granules ($d_p \geq 0,125$ mm). Des tests de filtration à débit constant ont été réalisés sur la liqueur mixte, la fraction granulaire et la fraction du surnageant, sous trois conditions hydrodynamiques différentes (recirculation liquide et injection de gaz). Les conditions hydrodynamiques ont été choisies en fonction des conditions opératoires observées dans la littérature. Ainsi, une recirculation liquide à un débit de 24 L.h^{-1} (RE) et deux débits d'injection de gaz de 25 L.h^{-1} (A25) et 100 L.h^{-1} (A100) ont été choisis. La Table 20 récapitule les tests de filtration effectués.

Table 20 – Récapitulatif des tests de filtration réalisés lors de l'étude présentée dans le Chapitre IV.

	LIQUEUR MIXTE	GRANULES	SURNAGEANT
RE	×	×	×
A25	×	×	×
A100	×	×	×

Le concept du flux critique et le modèle des résistances en série ont permis d'évaluer la cinétique, l'intensité et la réversibilité du colmatage observé lors des 9 tests de filtration effectués. Les composés constituant le gâteau de filtration ont été caractérisés par 3DEEM. L'influence des forces de cisaillement sur la structure des granules a été constatée au travers des mesures de distribution de taille des particules, de 3DEEM et quantification des PN et PS.



Revealing the role of supernatant and granular sludge fractions on granular anaerobic membrane bioreactor fouling

Lucie Sanchez^{a,b}, Geoffroy Lesage^{a*}, Yasar Onur Demiral^{b,c}, Ignasi Rodriguez-Roda^b, Marc Heran^a, Gaetan Blandin^b

^a Institut Européen des Membranes (IEM), Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

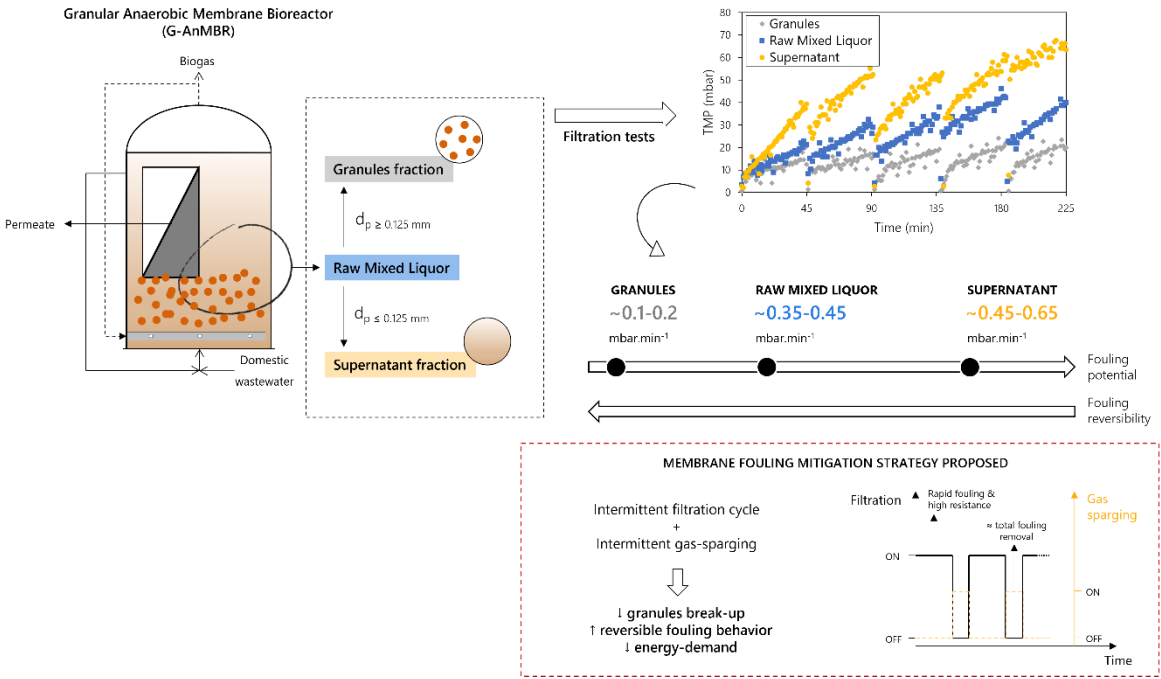
^b LEQUIA, Institute of the Environment, University of Girona, Spain

^c Dokuz Eylül University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Tinaztepe Campus, Izmir, Turkey

ABSTRACT

In order to design efficient fouling mitigation strategies in granular anaerobic membrane bioreactors (G-AnMBR), foulant characteristics and their role have to be thoroughly investigated. Raw mixed liquor of G-AnMBR was split by sieving into granules and supernatant fractions at 0.125 mm. Then, the fouling potential and reversibility of the different samples (granules, supernatant and raw mixed liquor) were assessed by measuring critical fluxes and through filtration tests. Various hydrodynamic conditions, i.e. gas sparging and recirculation, were applied to evaluate the impact of shear stress on fouling propensity. Results revealed that the supernatant fraction, composed of fine compounds and micro-particles, had a strong fouling potential, whilst the granule fraction led to minor fouling filtration resistance. Three-dimensional excitation emission fluorescence spectroscopy emphasised the prominent role of colloidal proteins in G-AnMBR membrane fouling. During the filtration test of raw mixed liquor, the fouling propensity of the micro-particles was lowered, since the structural cake layer was modified. Gas sparging allowed for the mitigation of cake formation, but excess of shear forces may lead to granule break-up and more irreversible fouling. Liquid recirculation led to a higher filtration resistance, but almost all the membrane permeability was recovered by physical cleaning. A short filtration cycle without gas sparging followed by a short period of relaxation and gas sparging could be a suitable fouling mitigation method. In this way, release of micro-particles from granule break-up could be limited, the cake build-up would be mostly reversible by physical cleaning, and the energy demand of gas sparging would be greatly reduced, thereby improving the energy neutrality of the G-AnMBR biotechnology.

GRAPHICAL ABSTRACT



1. Introduction

The anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) is an emergent biotechnology that combines anaerobic digestion and membrane filtration. This hybrid technology is drawing attention for domestic wastewater treatment due to its competitiveness in terms of (i) conversion of organics into methane, (ii) effluent quality and (iii) reactor compactness [84,239]. Many lab- and pilot-scale studies have proven that AnMBR is a sustainable and efficient alternative to conventional energy-intensive processes, which could be suitable for low-energy, water-scarce, low-income and space-limited areas [146,197].

Nonetheless, a major hindrance to AnMBR scale-up and implementation in mainstream wastewater treatment is membrane fouling, as this reduces process productivity and increases energy, operational and maintenance costs (e.g. chemicals, membrane replacement, etc.) [84,186]. Among strategies to reduce AnMBR fouling, the granular-sludge-based anaerobic membrane bioreactor (G-AnMBR) has gained prominence in the last decade, since granules simultaneously boost the biomass activity and reduce membrane fouling [146,89,135]. Granular sludge is characterised by a self-immobilisation of biomass into compact and dense aggregates which form well-established micro-ecosystems. The structural arrangement of the granules imparts high settling capacity, efficient methanogenic activity and high strength to loading rates changes and shocks [239]. Zhang *et al.* [10] found that 39.9% of fouling mitigation in a granular membrane bioreactor (MBR) was due to the scouring effect of granules over the membrane surface, while 50.3% was attributed to granule structure [10]. The mechanical scouring effect of the granular material expanded by gas sparging has been reported effective in diminishing membrane fouling in MBR by friction with the membrane and by enhancing the collision between granules and suspended sludge, thus reducing their deposition [10,158]. Due to the higher density of granules, granular sludge is less easily pushed towards the membrane surface than suspended sludge. It is further hypothesised that the large size and solid structure of granular biomass and the immobilisation of extracellular polymeric substances (EPS) within granule structure limit fouling (i.e. pore blocking, deposition and thickness of the cake layer on membrane surface) compared to conventional flocculated sludge MBR [158,136]. Actually, Martin-Garcia *et al.* [96] measured a concentration of soluble microbial products (SMP) at least twice as high in a flocculated AnMBR than in a G-AnMBR. Moreover, some solid and colloidal organics are adsorbed and biodegraded inside the granular sludge bed, which is supposed to cause less membrane fouling [96,89]. [64] found that large granules ($d_p \geq 1.2$ mm) and small granules ($d_p \leq 1$ mm) were associated to high flux and low membrane fouling because of loose

cake layer structure and less EPS-membrane adhesion, respectively. Conversely, they found that granular sludge with intermediate size ($1 \leq d_p \leq 1.2$ mm) was responsible of more severe fouling due to both compact cake layer and higher adhesion of EPS to membrane surface. Hence, the size of granules has been also identified as a determining factor in the extent of membrane fouling.

The granular sludge matrix is a complex mixture. Based on the size distribution, the granular sludge matrix is generally divided into various fractions, such as (i) granules, (ii) sludge flocs, (iii) micro-particles – including free bacteria and micro-organisms, colloidal and sub-visible particles ($0.45 - 15 \mu\text{m}$), and (iv) dissolved compounds, e.g. biopolymers, salts and SMP [170,240]. All these fractions could be of influent origin, the result of the bacterial activity, or process dependent and they all might cause membrane fouling [104,170,239]. Several studies have focused on the characterisation of the fouling phenomena in conventional AnMBR. In AnMBR studies, micro-particles were found to dominate the membrane fouling phenomenon [104,170]. Yao *et al.* [170]) suggested that cake layer formation and biofouling occurred concurrently within the AnMBR, since analogous organics and micro-organisms were found in micro-particle fraction and foulant components. Subsequently, even though granular sludge partly helps membrane fouling mitigation compared to conventional flocculated sludge, fouling concerns remain and need to be better understood to define effective fouling mitigation and cleaning strategies.

Based on the most common MBR fouling mitigation strategy, some studies have investigated different permeate fluxes (from 5 to 20 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (LMH)) and specific gas demand (SGD) ($0.1 - 2.0 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) to identify the best operating and hydrodynamic conditions for G-AnMBR to maintain high membrane permeability with low energy requirements and treatment costs [148,200]. Vinardell *et al.* [200] stated that operating at moderate fluxes and gas sparging rates ($J_{20} = 7.8$ LMH; $\text{SGD} = 0.5 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) could be the most favourable membrane fouling control strategy in G-AnMBR and balance process productivity and process economics. Wang *et al.* [148] tested continuous and intermittent gas sparging regimes and filtration cycles and stated that shear rate, gas sparging frequency and filtration cycle length are of high importance for delivering sustained membrane filtration. Intermittent filtration associated with intermittent gas sparging has been identified as the best fouling mitigation method in G-AnMBR, since low residual fouling resistance and energy neutrality can be achieved [148]. However, the authors suggested further investigations to properly manage operating conditions.

To implement suitable and affordable fouling management, it is essential to understand the inherent G-AnMBR fouling phenomenon, since membrane fouling characteristics are matrix-dependent. To the best of the authors' knowledge, no previous studies have explicitly explored the fouling potential of an anaerobic granular sludge matrix. The aim of this study is therefore to reveal the fouling potential and mechanisms of an anaerobic granular sludge. To provide an in-depth assessment, the G-AnMBR mixed liquor was fractionated by sieving into two parts, the granules fraction and the supernatant fraction. The threshold size that distinguishes a granule from a flocculated sludge varies from 0.1 mm to 1 mm, depending on the study [241,58,52]. In this study, bioparticles above 0.125 mm were regarded as granules. Filtration tests were conducted on the raw granular mixed liquor, the granules fraction and the supernatant fraction to evaluate their impact on membrane fouling. Since hydrodynamic conditions and the resulting shear stress are a key driver in membrane fouling mitigation, two gas sparging conditions and a liquid recirculation condition were tested in each filtration test. The critical flux concept and resistance-in-series model were used to determine fouling rate and reversibility of each fraction for the three different hydrodynamic conditions. Three-dimensional excitation/emission fluorescence analyses were conducted to characterise the foulants. Specific objectives are to (i) make a direct and systematic comparison of the fouling behaviour of the different fractions, (ii) determine the main compounds responsible for membrane fouling, (iii) find out the possible interactions between granules and supernatant fractions and their effect on fouling, and (iv) identify the impact of the hydrodynamic conditions on the granular sludge and fouling behaviour to increase understanding and help decision making about fouling strategies.

2. Materials and methods

2.1 Inoculum and wastewater composition

Raw granular anaerobic sludge (called the "raw mixed liquor") was taken from a mesophilic (35-38°C) industrial Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor treating the process water from the manufacturing of recycled paper (Saica Paper Champblain-Laveyron, France). Four litres of raw mixed liquor at a constant total suspended solids (TSS) concentration of 10 g/L were split through a standard sieve of 0.125 mm mesh size. Granules retained on the sieve ($d_p \geq 0.125$) were resuspended into four litres of deionised water and represent the granules fraction from now on. The four litres of liquid and particles that flowed through the sieve were regarded as the supernatant fraction ($d_p < 0.125$). Fouling propensities of (i) granules, (ii) supernatant, and (iii) raw mixed liquor were systematically assessed.

2.2 Experimental set-up

The experimental lab-scale system, shown in Figure 46, was composed of two sections with an effective volume of 4 L. The lower part of the reactor consisted of a thin parallelepiped-shaped zone (215 x 24 x 405 mm) where the membrane cartridge was immersed, and the upper part was a flared section. The bottom of the reactor included both a liquid recirculation and an aeration diffuser used separately according to the operating conditions applied. The liquid recirculation was carried out by a peristaltic pump (Watson Marlow (WMFTG), UK). Supernatant was pumped from the top of the reactor and reintroduced under the membrane through a 10 mm hole placed in the middle of the section. The gas sparging was done by a hollow tube with three drilled holes (1 mm diameter) distributed along the length and controlled by a gas flowmeter. The microfiltration membrane used was a flat sheet module from KUBOTA Membrane Europe (UK) in Chlorinated Polyethylene (PE-C) with a nominal pore size of 0.4 μm , 0.11 m^2 surface area and 6 mm cartridge width. The permeate was suctioned through a peristaltic pump (Watson Marlow (WMFTG), UK) and returned to the reactor to maintain a constant volume. The transmembrane pressure (TMP) was obtained through a pressure gauge installed on the permeate line. The water temperature (T) in the reactor was monitored. Pressure and temperature data were recorded using a Bluetooth-based system provided by Instrument Works (Waterloo, Australia). Visualisation, acquisition and storage of all data was realised thanks to the Dataworks software (Instrument Works, Waterloo, Australia). Membrane flux (J_T) was set at 20 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (LMH) and the corresponding normalised flux at 20°C (J_{20}) was recalculated using Equation (1).

$$J_{20} = \frac{J_T \cdot \mu_T}{\mu_{20}} \quad (1)$$

where J_{20} is the normalised flux at 20°C ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) and μ_{20} and μ_T (in Pa.s) are the viscosity of water at 20°C and at the working temperature T (°C) respectively.

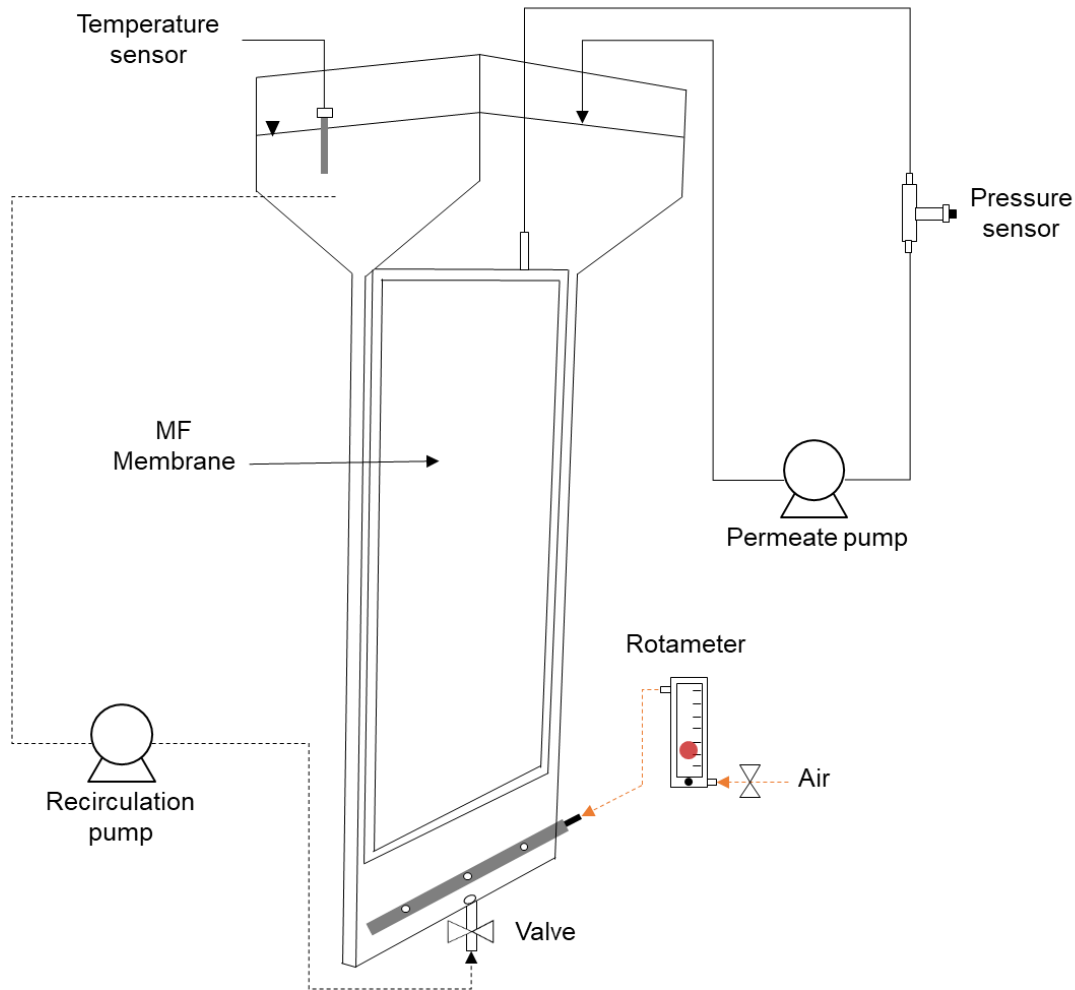


Figure 46 – Schematic representation of the experimental set-up

2.3 Filtration tests

Filtrations tests were conducted for the three sludge fractions (raw mixed liquor, granules and supernatant). Each experiment consisted of filtration tests based on five consecutive operating cycles composed of 45 min of filtration and 90 s of relaxation. Three hydrodynamic conditions were investigated with the aim of evaluating the influence of turbulence on filtration performances. Hence, a liquid recirculation of 24 L/h (RE) and two aeration flow rates of 25 L/h (A25) and 100 L/h (A100) were applied resulting in shear stress of 15, 205 and 409 s^{-1} respectively (see equations in supplementary data, Annexe D). For RE, the crossflow velocity was about 11 m/h and the specific gas demand was 0.23 and 0.91 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ for A25 and A100, respectively. Before each filtration test, the permeability of the clean membrane was measured with deionised water through flux-stepping increments and determined as follows:

$$J_{20} = Lp \cdot TMP \quad (2)$$

where Lp is the permeability ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$), J_{20} is the normalised flux at $20^\circ C$ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) and TMP is the transmembrane pressure (bar).

2.4 Critical flux

Critical fluxes (J_c), corresponding to the onset of prominent fouling, were assessed by the flux-step method [199] for each fraction and hydrodynamic condition tested. The permeation rate was increased stepwise from 2 LMH to 30 LMH and then incrementally decreased. The corresponding TMP was continually recorded. The step duration was fixed at 10 minutes and a step height of 2 LMH and 4 LMH was chosen for the ascending and descending phases, respectively. Le Clech *et al.* [199] established three key TMP-based parameters to determine the critical flux, namely: (i) the initial TMP increase (ΔP_n), (ii) the TMP increase rate ($dTMP/dt$)_n, and (iii) the average TMP ($P_{average}$)_n. All these parameters are depicted below:

$$\Delta P_n = TMP_i^n - TMP_f^{n-1} \quad (3)$$

$$(dTMP/dt)_n = \frac{(TMP_f^n - TMP_i^n)}{t_f^n - t_i^n} \quad (4)$$

$$P_{average_n} = \frac{TMP_i^n + TMP_f^n}{2} \quad (5)$$

where TMP_i^n and TMP_f^n are the initial and final TMP, respectively, of the n flux step, t_i^n is the starting time and t_f^n is the ending time of this step.

The three parameters were calculated for each flux step. When the TMP-based parameters were no longer constant between flux steps and deviated from clean water values, the critical flux was considered to have been reached. The critical flux values given in this study are the average of the critical flux obtained through each parameter. Hence, the critical flux mentioned in this study is not in its zero-rate strict form, but corresponds to the flux level under which a sustainable filtration can be achieved.

2.5 Fouling propensity and fouling reversibility

Filtration resistances were determined following Darcy's law (Equation (6)).

$$R_t = \frac{TMP}{\mu_{20} \cdot J_{20}} \quad (6)$$

where R_t is the resistance (m^{-1}) and TMP is the transmembrane pressure (Pa).

Membrane fouling was characterised by means of the resistance-in-series model. In this study, the total resistance (R_t) is defined as the sum of the intrinsic membrane resistance (R_m) and the fouling resistance (R_f) which, in turn, was divided into the resistances caused by reversible fouling, irreversible fouling and residual fouling ($R_{reversible}$, $R_{irreversible}$, $R_{residual}$ respectively) as described in Equation (7) and (8).

$$R_t = R_m + R_f \quad (7)$$

$$R_f = R_{reversible} + R_{irreversible} + R_{residual} \quad (8)$$

The above-mentioned resistances were determined by filtering deionised water in the same hydrodynamic conditions as the filtration tests, using the following experimental procedure: (i) R_m was measured by filtering deionised water through the clean membrane; (ii) R_t was evaluated using the fouled membrane at the end of the filtration test; (iii) R_f was deduced from Equation (7); (iv) superficial cleaning with water was undertaken, taking the fouled membrane out of the reactor and flushing the surface with 1 litre of deionised water, after which the remaining resistances ($R_{irreversible} + R_{residual}$) were measured by filtering deionised water; $R_{reversible}$ was then calculated using Equation (8); finally, (v) a two-hour chemical cleaning by soaking in a 0.2% sodium hypochlorite solution was carried out under aeration, and the leftover resistance $R_{residual}$ was measured; $R_{irreversible}$ was then deduced from Equation (8).

2.6 Analytical methods

2.6.1 Particle size distribution

Particle size distribution (PSD) was performed on the raw mixed liquor before and after filtration tests at A25, A100 and RE. Size fractionation was done by wet sieving. The standard sieves used were of 1.0, 0.63 and 0.125 mm mesh sizes, resulting in four fractions: large granules ($d_p \geq 1$), medium granules ($d_p 1-0.63$), small granules ($d_p 0.63-0.125$), and flocs and fines ($d_p < 0.125$). Total solids of each fraction were measured according to Standard methods [231]. The PSD was expressed as a fraction's mass distribution [239].

2.6.2 Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence

Three-dimensional Excitation Emission Matrix (3DEEM) fluorescence was used to characterise and semi-quantify the dissolved and colloidal organic matter (DCOM), as 3DEEM samples were filtered at 0.45 μm . The cleaning water from the physical cleaning and the raw mixed liquor before and after filtration tests were analysed. Three-dimensional excitation emission matrices were obtained using a Perkin-Elmer FL6500 spectrometer (USA). Excitation and emission scan ranges were fixed at 200-500 nm and 280-600 nm, respectively, while scan speed was set at 12,000 nm/min, incremented to 10 nm. The slit width was 5 nm for both excitation and emission. Every sample was associated with a Milli-Q water blank analysed in the same conditions. To circumvent the over-quantification caused by Raman and Rayleigh water scatter peaks, all spectra were scatter-corrected by the blank sample [223]. From the 3DEEM spectra, four regions were distinguished, based on their specific fluorophores [232]. Region I+II was associated with protein-like fluorophores (tyrosine) ranging from $\lambda_{\text{ex}} = 200\text{-}250\text{nm}$ to $\lambda_{\text{em}} = 280\text{-}380\text{nm}$, Region III ($\lambda_{\text{ex}} = 200\text{-}250\text{nm}$ / $\lambda_{\text{em}} = 380\text{-}600\text{nm}$) corresponded to fulvic acid-like molecules, Region IV ($\lambda_{\text{ex}} = 250\text{-}350\text{nm}$ / $\lambda_{\text{em}} = 280\text{-}380\text{nm}$) was associated with soluble microbial product (SMP)-like molecules (Tryptophan), and Region V ($\lambda_{\text{ex}} = 250\text{-}500\text{nm}$ / $\lambda_{\text{em}} = 380\text{-}600\text{nm}$) corresponded to humic acid-like molecules. Region III and IV were merged into a single region III+IV, called humic substances. The normalised volume of fluorescence (in arbitrary unit per nm^2 (A.U./ nm^2)) beneath each area was calculated as a function of the fluorescence intensity at each excitation-emission pair.

2.6.3 Proteins and polysaccharides

Protein (PN) and polysaccharide (PS) contents were used to characterise the different fractions and to follow any modification or release of these organic compounds during the experiments. The colorimetric Lowry and Dubois methods were used for PN and PS, respectively [224,225]. Bovine Serum Albumin (BSA) and glucose were used as calibration solutions. All samples were pre-filtered through a 0.45 μm acetate cellulose filter before dosing.

3. Results and discussion

3.1 Granular sludge characteristics' behaviour during the filtration test

In order to follow the raw mixed liquor trends during the filtration test, particle size distribution (Figure 47a), total volume of fluorescence (Figure 47b), and PS and PN

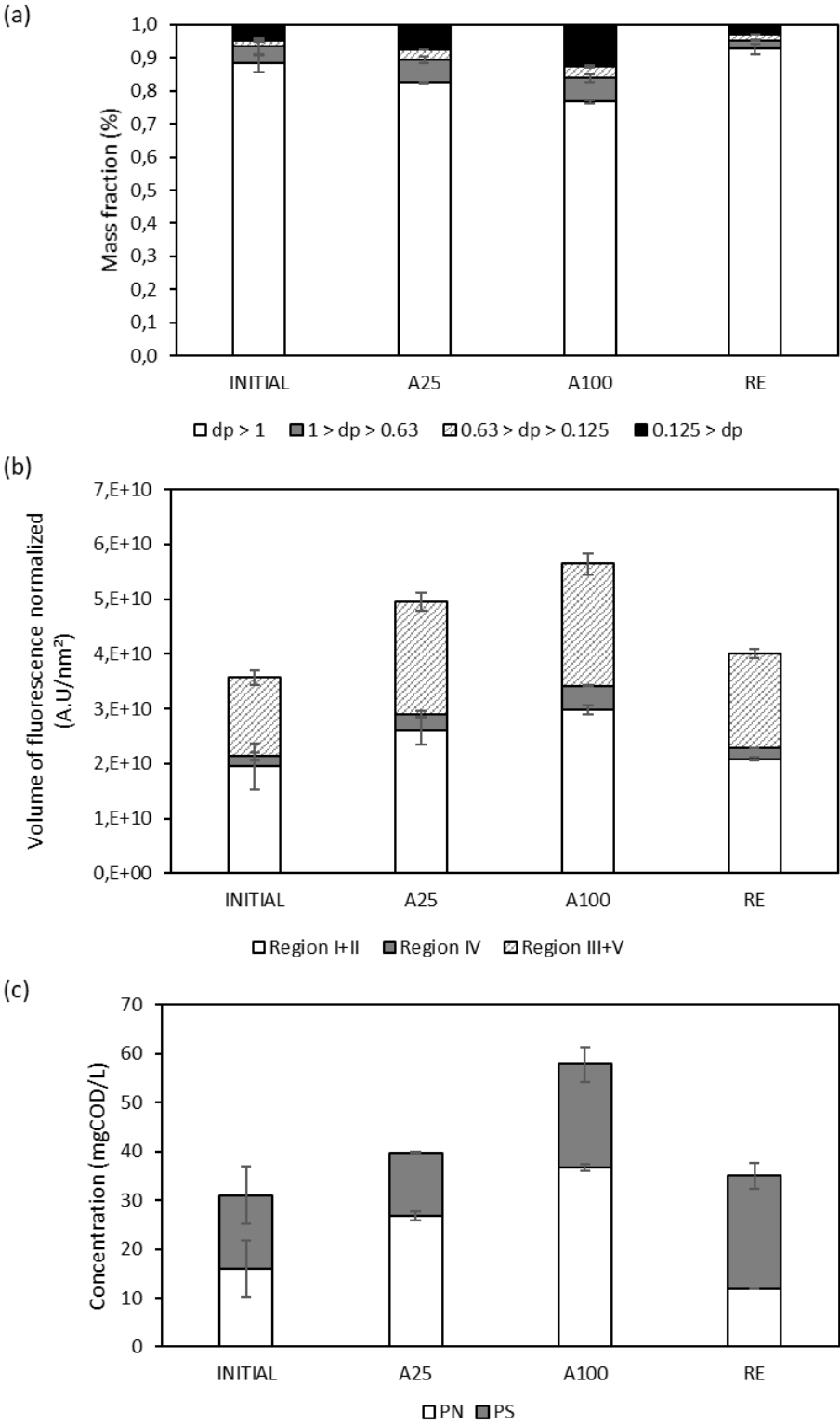
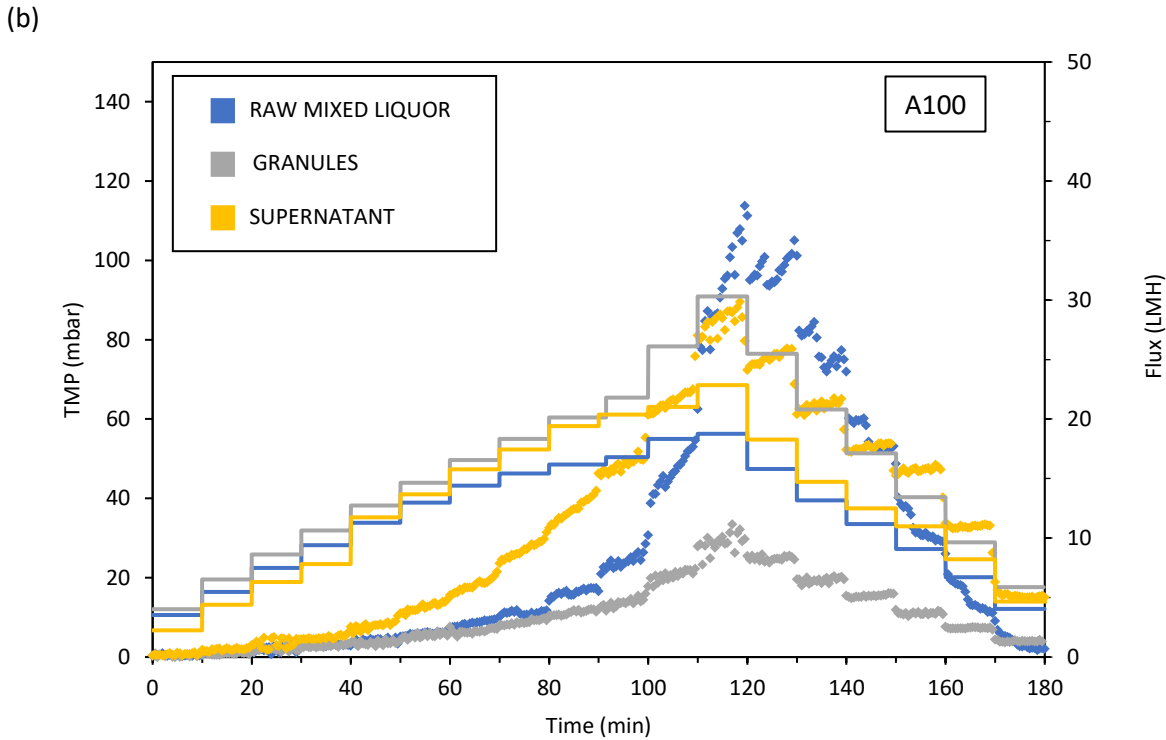
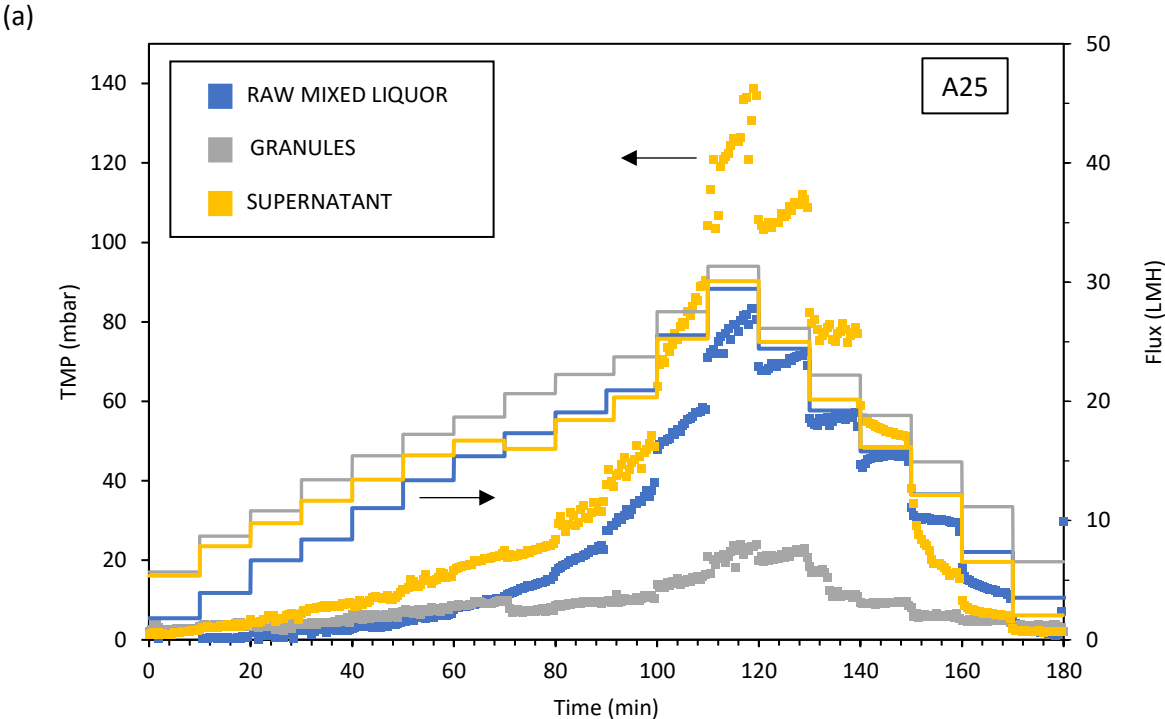


Figure 47 - Evolution of (a) Particle Size Distribution (PSD), (b) relative percentage volume of fluorescence from 3DEEM and (c) concentration of PN and PS of the raw mixed liquor before the experiment (initial) and after each hydrodynamic operating condition applied (A25, A100, RE).

concentrations (Figure 47c) were measured. The initial raw mixed liquor was mainly composed of large granules, i.e. around 95% of mass fraction of particles over 0.125 mm in diameter ($d_p \geq 0.125$). Initially, the DCOM of the raw mixed liquor was predominantly composed of proteins (54.2 ± 4.0 %) and humic substances (40.9 ± 5.0 %) and with a total volume of fluorescence of $3.6 \pm 0.5 \cdot 10^{10}$ A.U.nm⁻². The recirculation (RE) condition had a slight effect on the PSD with a lower proportion of smaller compounds, probably due to the aggregation of particles resulting from the low shear rate, however, no significant change in organic composition was observed. In contrast, in the A25 and A100 conditions, the large granule content ($d_p \geq 1.0$) decreased from 88% to 83% and 77%, respectively, showing that higher shear stress increased the number of smaller granules. In the same way, the volume of fluorescence reached $4.9 \pm 0.5 \cdot 10^{10}$ and $5.6 \pm 0.3 \cdot 10^{10}$ A.U/nm² for A25 and A100, respectively, that is, +40% and +58% more than the initial value. Similarly, the concentration of PN increased especially for both aeration rates A25 and A100 (+67% and +129%, respectively) confirming the release of protein substrates from the granules. The greater the forces of attrition, the higher the total volume of fluorescence and proteins became, underlining granule degradation and its release of fines and DCOM. This confirmed the pre-established positive correlation between hydrodynamic forces, attrition forces and granule disruption. Granule attrition created crevices on the granule surface and pushed surface bacteria and DCOM off the granule [218]. Moreover, soluble COD (sCOD) membrane removals are shown in supplementary materials (Annexe D). The sCOD removal rate was globally not affected by the hydrodynamic conditions, as the sCOD rejection was constant and about 27.2 ± 10.5 %.

3.2 Effect of sludge fraction and operating conditions on critical flux

The critical flux results are given in Figure 48. In all conditions, the granule fraction showed lower fouling potential, with the lowest TMP in all conditions applied, which resulted in highest critical flux values ($J_c > 22$ LMH) (Figure 48d). The TMP profiles also showed that no incremental effect occurred when the supernatant and granules were both present in the raw mixed liquor. Hence, the supernatant was found to be the major foulant, emphasised by the lower and similar critical fluxes of both the raw mixed liquor and supernatant fractions. These results support those observed in recent studies which stated that micro-particles (0.45-10 μ m) – including some colloids – were mainly responsible for membrane fouling in AnMBR [170,187,240].



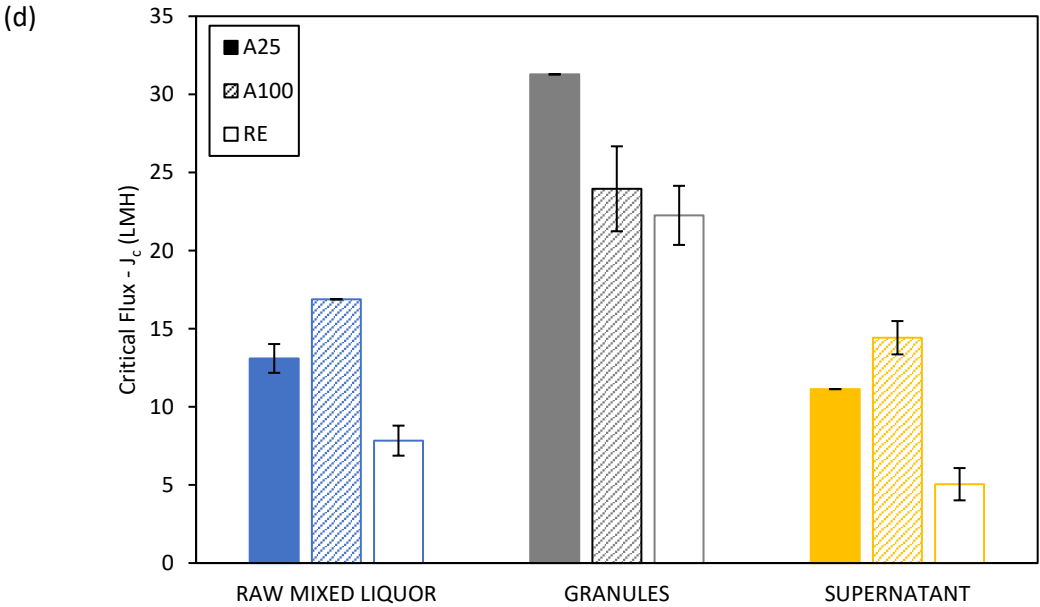
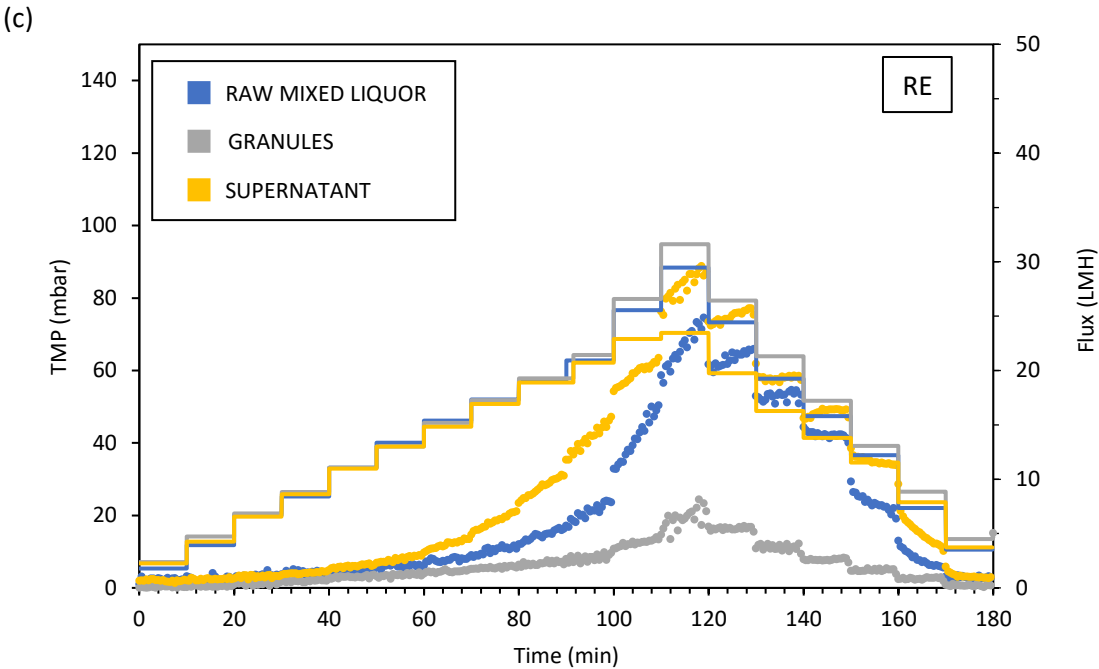


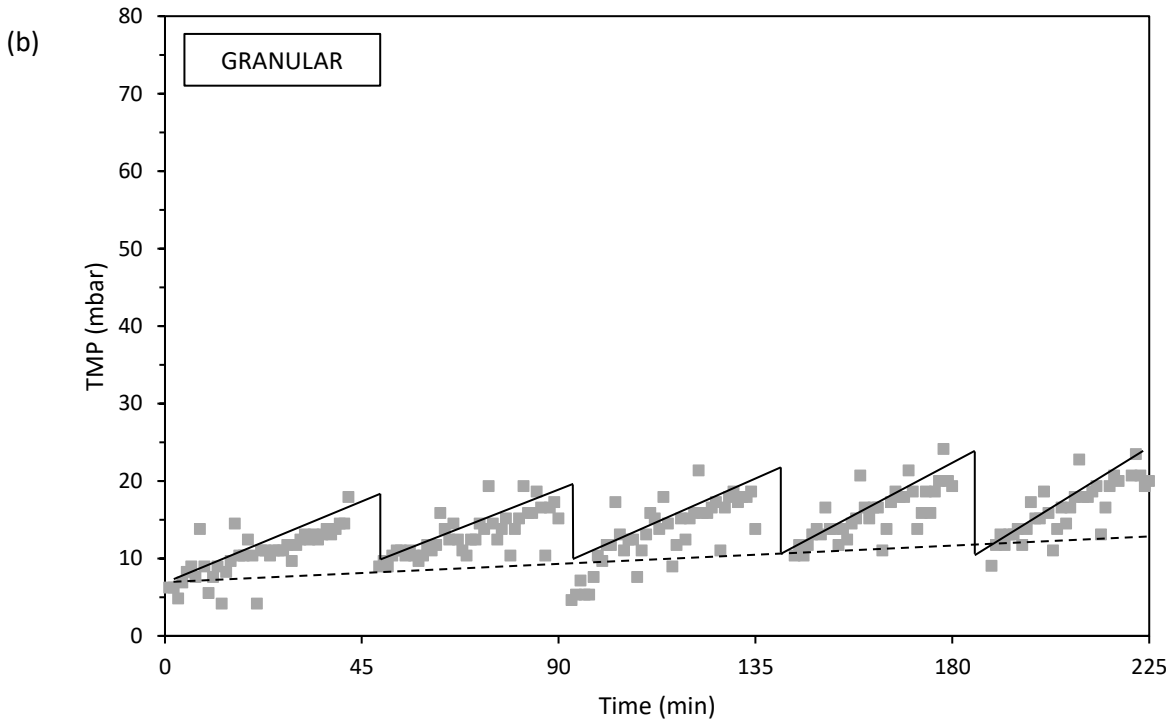
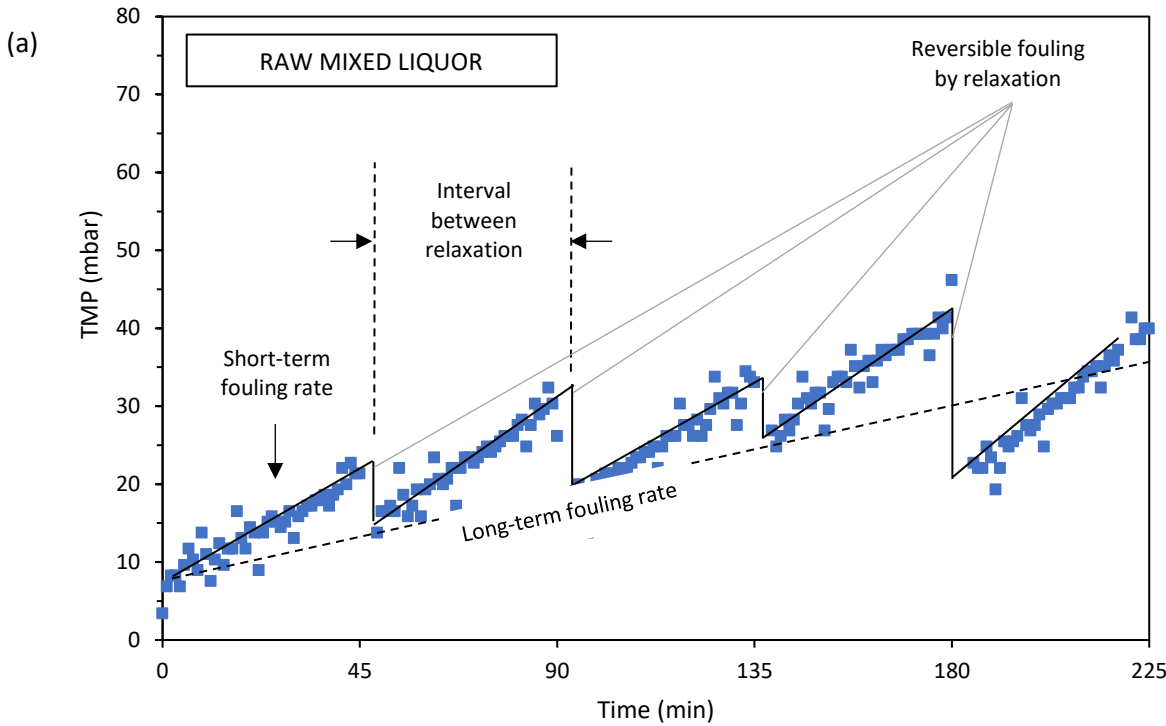
Figure 48 – Evolution of TMP and flux for the raw mixed liquor and the two fractions at the different operating conditions (a) A25, (b) A100, (c) RE and the (d) critical flux obtained through the TMP-based indicators.

The increase in hydrodynamic conditions, induced by gas sparging, had a beneficial effect on filtration performance, since the critical flux values were positively related to the shear stress, except for the granule fraction (Figure 48d). In the latter case, hydrodynamic conditions were too high and detrimental for the granule filtration capacity with a drop in critical flux from 31.3 LMH in A25 condition to 24 LMH for A100. This phenomenon can be linked to the granule disruption mentioned earlier which led to a rise of fine particles and colloidal and dissolved compounds (Figure 47). These findings support that shear forces are of high importance in mitigating membrane fouling but the use of gas scouring as a fouling mitigation method has to be precisely adapted to avoid the detrimental effect of the shear stress, such as granular biomass disruption, membrane fouling by fines, and energy overspending.

In addition, while comparing the TMP reached during the flux increasing phase and decreasing phase, several phenomena were observed. An apparent hysteresis was observed, for the supernatant fraction and raw mixed liquor especially, suggesting non-reversible fouling by the tested turbulence (see supplementary data, Annexe D). Interestingly, below the critical flux, the gap between the ascending TMP and the descending TMP was reduced in conditions A25 and A100. This phenomenon highlights that above the critical flux, there was still an accumulation of foulant on the membrane surface. Conversely, below the critical flux, no significant deposition of particles occurred, so during the decreasing phase, the TMP declined because of the flux reduction and the cake layer detachment under the aeration effects. Nevertheless, the granule fractions showed no apparent hysteresis under both aeration conditions, meaning that particle deposition was mostly reversible regardless of flux. Finally, in the RE condition, a strong level of hysteresis was observed for all fractions. During the decreasing flux steps, the TMP dropped linearly, which emphasised the absence of additional accumulation and a lack of foulant detachment [211].

1.1 Membrane filtration behaviour

The change in TMP during the filtration tests of raw mixed liquor and the two fractions for the A25 condition are presented in Figure 49. An overview of the A100 and RE conditions is provided in the supplementary data (Annexe D). From these TMP profiles, two fouling rates were determined: (i) the average short-term fouling rate, which corresponds to the mean fouling rate observed between intermittent relaxation steps and (ii) the long-term fouling rate (Figure 49a and Figure 49d). First, the lowest fouling capacities of the granule fraction were confirmed, whatever the hydrodynamic conditions, with a negligible TMP increment ($\sim 0.1\text{-}0.2\text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$) during operation cycles. In comparison, the supernatant presented a TMP increase almost



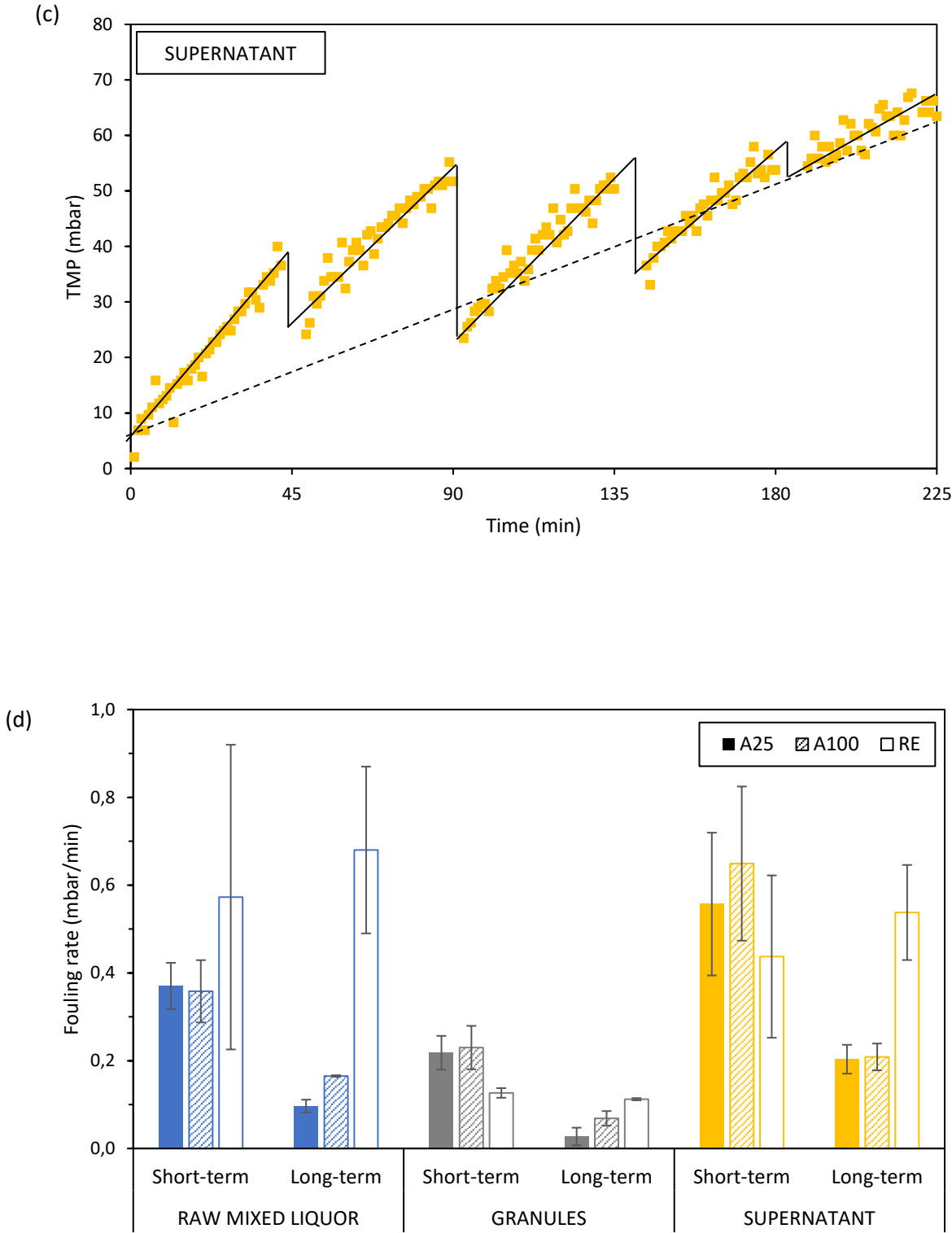


Figure 49 – Evolution of the TMP over time during the five cycles of filtration with aeration at 25 L.h⁻¹ for (a) the raw mixed liquor, (b) granules,(c) supernatant and (d) the corresponding average reversible fouling rate for each filtration condition (A25, A100, RE) and for raw mixed liquor and the two fractions.

three times higher ($\sim 0.45\text{-}0.65 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$), highlighting its stronger fouling propensity. This is in accordance with previous results which stated that the membrane permeability declines with the decrease of the particle size deposition which forms a more compact fouling deposit and leads to higher pore blocking [10,242]. Interestingly, under aeration conditions (A25 and A100), the raw mixed liquor sample, which combines granules and supernatant fractions, exhibited TMP profiles and fouling rates below the supernatant ones, with a short-term fouling rate around $0.35 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$, confirming the benefit effect of granules upon the supernatant fouling behaviour. Indeed, it has been reported that the granular sludge structure is largely favourable for membrane mitigation due to the larger particle diameter than membrane pore, leading to low pore blocking. Moreover, when combined with gas sparging, the granules had an additional scouring effect, which helped to diminish the flocs accumulation on the membrane surface and decrease the penetration driving force of fine particles on membrane pores [10].

With regards to the hydrodynamic conditions applied, no significant differences were observed for short-term fouling rates between the A25 and A100 conditions, regardless of the fraction filtered. Numerous studies have shown that there is a critical gas velocity above which the gas sparging flow rate no longer impacts the fouling rate [96,148,201]. Above the threshold gas sparging rate, the increase of shear stresses has no additional effect on particle deposition mitigation and the coalescence of the air bubbles can even reduce the shear events in the vicinity of the membrane [243]. Furthermore, the back-transport resulting from the hydrodynamic conditions has been positively correlated to the particle size, meaning that smaller particles face lower shear-induced diffusion [244,245]. Hence, it is likely that membrane fouling in G-AnMBR is mainly a result of smaller compounds and dissolved matter.

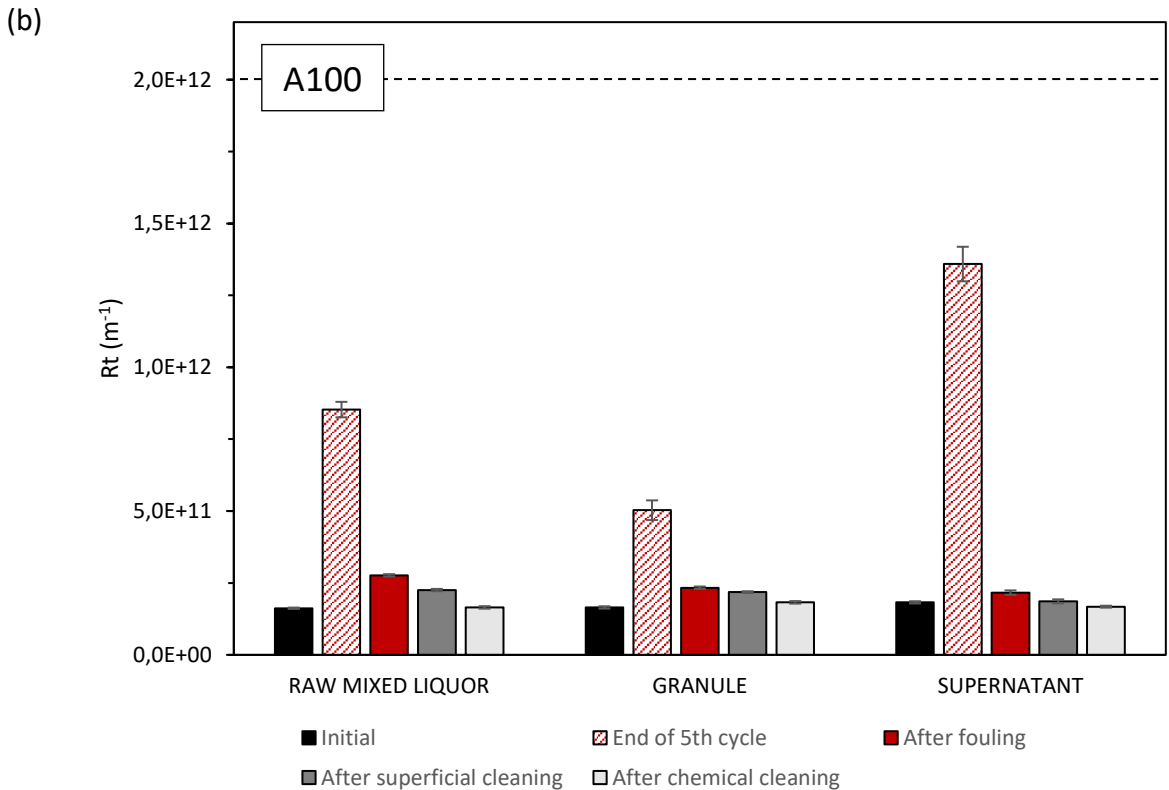
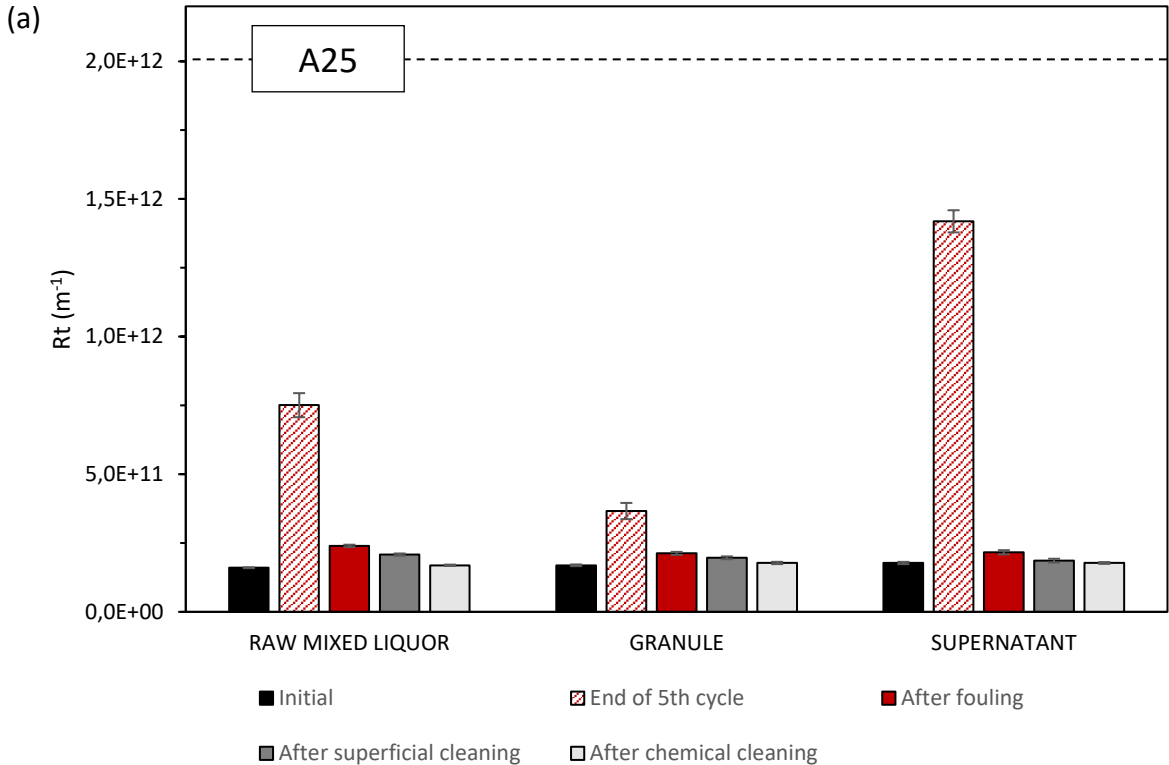
Moreover, the long-term fouling rate values (Figure 49d) for the A100 condition were found to be higher than the A25 for the granules and raw mixed liquor (0.07 vs $0.03 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$ and 0.16 vs $0.10 \text{ mbar}\cdot\text{min}^{-1}$ respectively). This phenomenon is almost certainly due to the attrition of the granules that increased the amount of smaller compounds (see Figure 47a), as well as extracellular polymeric substances [201], which might contribute to membrane fouling that is less responsive to the relaxation step. Moreover, for the granule fraction with RE condition, the short-term and long-term fouling rates were almost similar, suggesting that the relaxation steps did not have a significant fouling mitigation effect. Conversely, the RE condition is the least effective solution for fouling management when fine compounds ($d_p < 0.125$) are in abundance (i.e. raw and supernatant samples), probably due to a lack of shear events at the water-membrane interface. These filtration tests support the careful consideration that should be given

to the hydrodynamic parameters in G-AnMBR. Shear conditions have to be great enough to prevent membrane fouling and provide a long-lasting filtration, but not too high to avoid excessive energy consumption and adverse effects on granular biomass. This is of great importance, because the damage of granular sludge does not only have a detrimental effect on membrane fouling, but it also reduces the organic removal efficiency, since biomass activity and syntrophic associations are hindered [146,161].

3.3 Filtration resistance

Figure 50 shows the filtration resistances measured at the successive stages of the filtration tests and the different types of fouling deducted from the resistance-in-series. A significant difference was observed between the resistance recorded at the end of the filtration test and the total resistance measured on the fouled membrane by filtering deionised water, notably for the A25 and A100 conditions. Therefore, the average total resistances measured during the 10 last minutes of fifth filtration cycle are also presented in Figure 50. This difference may be due to the concentration polarisation occurring during the filtration of fractions but mainly to the manipulation of the membrane and aeration shear stresses during the permeability measurement, which unintentionally contributed to removing the fouling during the total resistance measurement. In fact, it is as if a membrane cleaning by gas sparging had been performed. Nonetheless, these facts show that the filtration resistances caused by cake build-up were easily suppressed by gas sparging and, therefore, counted as reversible fouling.

The higher fouling potential of the supernatant fraction and the synergetic effect between granules and supernatant fractions were confirmed by the total resistance, measured at the end of the fifth filtration cycle, which diminished from $14.2 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ for supernatant filtration to $7.5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ for raw mixed liquor in A25 condition, from $13.6 \cdot 10^{11}$ to $8.5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ at A100, and from $60.7 \cdot 10^{11}$ to $33.3 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ at RE. In the presence of granular sludge, it has been reported that the cake layer built on the membrane surface had a lower filtration resistance by means of a high cake porosity and the collision of granules with flocs, biopolymers and membrane surface [10,136]. These results clearly show that the lack of shear stress in the vicinity of the membrane (e.g. RE condition) led to a stronger increase in fouling resistance, since the applied shear forces were not sufficient to counteract the penetration driving forces [10] and to promote the scouring effect of the granules. It should be noticed that in the RE condition, constant filtration fluxes were difficult to sustain and thus high resistance variabilities were observed in the experiment (see supplementary material, Annexe D).



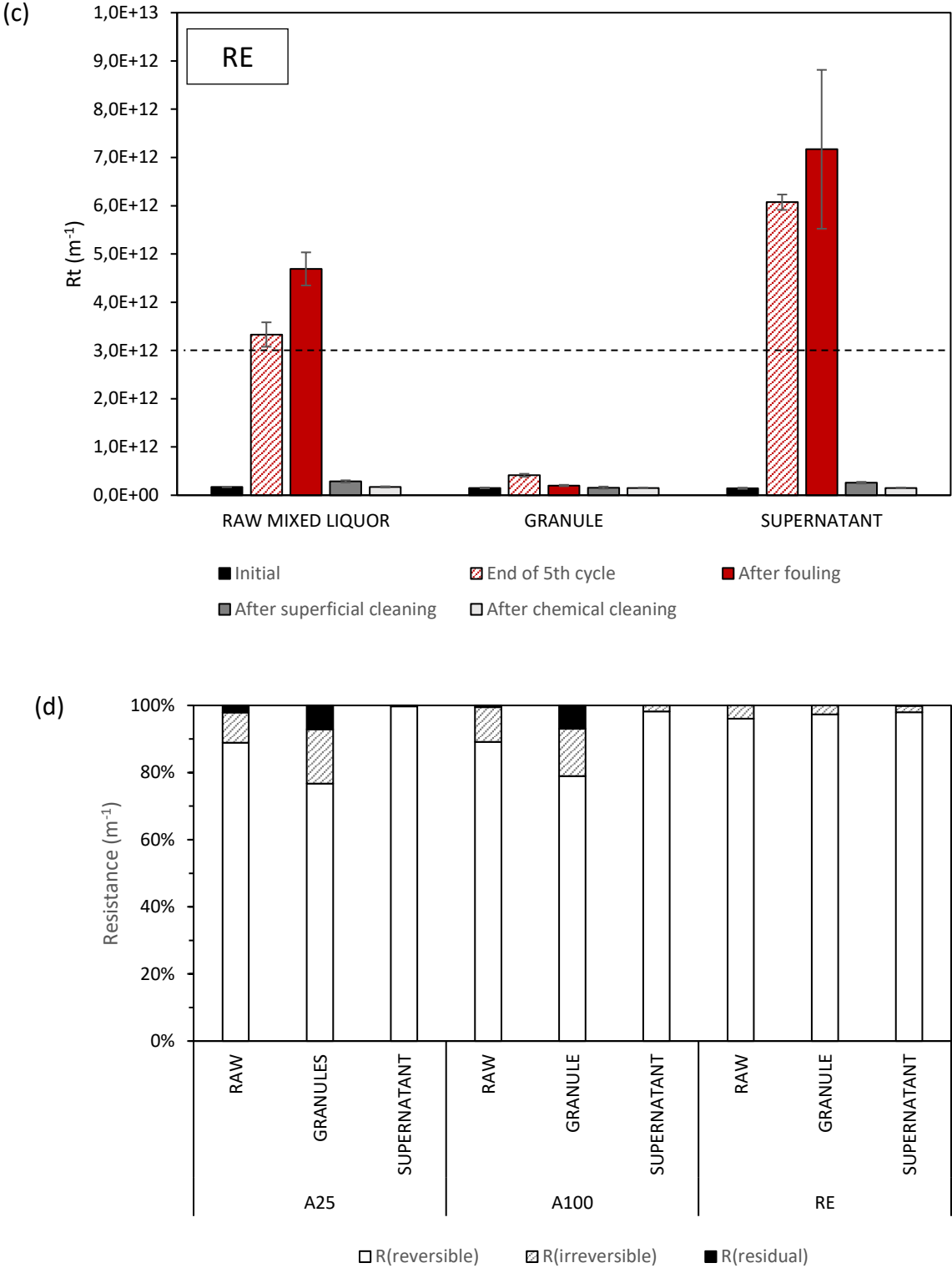


Figure 50 – Evolution of the filtration resistance at different operating stages: (i) the initial stage (i.e. $R_t = R_m$), (ii) the end of the fifth cycle of filtration, (iii) the fouled membrane, (iv) after the superficial cleaning, and (v) after the chemical cleaning for (a) the 25 L.h⁻¹ aeration rate, (b) the 100 L/min aeration rate, (c) the recirculation, and (d) repartition of the different type of fouling resistance for raw mixed liquor and the two fractions at different operating conditions.

Figure 50d describes the relative reversibility of the fouling deposit for each experiment. In any hydrodynamic condition, the filtration resistance built up during the filtration of the supernatant was predominantly reversible ($\geq 98\%$), meaning that almost all of the fouling was removed by the physical cleaning. Interestingly, for the granule fraction, in both aeration conditions, around 20% of the total resistance remained after superficial cleaning ($R_{\text{irreversible}} + R_{\text{irrecoverable}}$), and 7% of the filtration resistance was not even recovered after chemical cleaning ($R_{\text{irrecoverable}}$). Regarding the raw mixed liquor, about 10% of the fouling resistance remained after physical cleaning. Based on these findings, it could be suggested that different fouling mechanisms were implicated relative to the fraction filtered. During the filtration of the supernatant fraction, the rapid accumulation of micro-particles and fines led to the build-up of a cake layer. Then, under the continuous filtration, the cake layer was compressed, causing the change in cake structure and a shift in particle size distribution to a larger size next to the membrane surface [246]. The cake consolidation allowed for an easier and effective cake removal, since it allows the detachment of large agglomerates and large layer fragments [247].

In contrast, when the supernatant was combined with the granule fraction (i.e. raw mixed liquor), the cake layer was more porous because of larger particle size, which was beneficial for the filtration performance. However, soluble and smallest substances can pass through the loose cake layer and attach to the membrane surface or block the membrane pores [136]. A lower reversibility of small and single particles which interact with the membrane surface has been reported [247] which could explain the measured irreversible and residual resistances.

These distributions of the nature of the fouling should be interpreted with caution, because although it describes the relative repartition of the resistances, it does not highlight their effective resistance to the filtration. Hence, even if a part of the fouling caused by granules (i.e. raw and granule fractions) was not removed by the cleaning methods employed, the filtration resistance caused by the persistent foulants was still low compared to the initial filtration resistance ($R_m = 16.5 \pm 1.1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$).

In contrast, for all fractions in the RE conditions, the initial resistance was restored almost entirely with the physical cleaning ($\geq 96\%$). In this case, the low hydrodynamic conditions resulted in a barely fixed granular sludge bed, so that the granule fraction was not in the vicinity of the membrane and did not take part of the cake layer formation. Therefore, the membrane fouling that took place during the raw and granule fractions must have been composed of micro-particles and non-settable compounds similar to the supernatant fraction and thus had the same compact structure which induced the same degree of reversibility.

Based on these results, a combine fouling mitigation method can be suggested with short intermittent cycles composed of filtration without gas sparging intersected by relaxation and gas sparging periods. In this way, the granules would not be degraded, the fouling deposition would be mostly reversible and the gas sparging energy demand would be lowered. This is in accordance with a previous G-AnMBR study in which, in absence of gas sparging, high fouling resistance was observed, but almost all the accumulated cake was removed by simultaneous use of relaxation and gas sparging [148].

3.4 Membrane fouling characteristics

Table 21 presents the repartition of the volume of fluorescence obtained through 3DEEM for rinsing water collected from each superficial cleaning – i.e. the reversible foulant. In all cases, the largest amount of fluorescence appeared in region I+II, accounting for 68-85% of the total fluorescence. According to Jacquin *et al.* [232], region I+II from the 3DEEM fluorescence is associated with colloidal proteins and, consistent with the present results, they appeared to be the major foulants in G-AnMBR. It appears that micro-particles (0.45-10 μm) play a key role in G-AnMBR, as already observed in classical AnMBR studies [170], and organic foulant compounds are mainly protein-*like* substances [248]. The critical role of proteins has already been underlined due to their greater hydrophobicity, which induces a higher adhesion capacity of protein-rich compounds to the polymeric membrane surface [148,249]. The total volume of fluorescence of every fraction in RE conditions was definitely higher than under aeration conditions. It seems that the higher filtration resistance is due to a larger amount of foulants on the membrane surface rather than a different and harsher type of foulant. Moreover, the volume of fluorescence increased in the A100 condition relative to A25 which described a stronger organic matter deposition, certainly linked to the granule disruption and protein release mentioned previously (see Section 3.1).

Table 21 – Repartition of the volume of fluorescence ($\times 10^9$ (A.U.m⁻².L⁻¹)) within 3DEEM regions of the superficial cleaning for the three fractions and hydrodynamics conditions studied.

Region	RAW MIXED LIQUOR			GRANULES			SUPERNATANT		
	A25	A100	RE	A25	A100	RE	A25	A100	RE
I+II	2,0 (82.1%)	3,0 (84.8%)	18,3 (81.3%)	1,2 (68.0%)	2,3 (78.4%)	8,3 (78.6%)	1,7 (81.7%)	2,8 (76.0%)	18,0 (85.0%)
IV	0,1 (4.6%)	0,2 (4.4%)	1,5 (6.8%)	0,1 (3.5%)	0,1 (3.6%)	0,4 (3.6%)	0,1 (3.8%)	0,2 (4.1%)	1,3 (6.0%)
III+V	0,3 (13.3%)	0,4 (10.8%)	2,7 (11.8%)	0,5 (28.5%)	0,5 (18.0%)	1,9 (17.8%)	0,3 (14.5%)	0,7 (19.9%)	1,9 (9.0%)
Total	2,4 (100%)	3,6 (100%)	22,6 (100%)	1,8 (100%)	2,9 (100%)	10,6 (100%)	2,0 (100%)	3,7 (100%)	21,1 (100%)

4. Conclusion

From the present study, the following conclusions can be drawn:

- Granules ($d_p \geq 0.125$) had a negligible fouling potential with a fouling rate below 0.2 mbar.min⁻¹ whatever the hydrodynamic conditions used.
- The supernatant fraction, composed of fine compounds and flocs ($d_p < 0.125$), was the key driver of membrane fouling in G-AnMBR. Nevertheless, the related membrane fouling was reversible with more than 98% of the fouling resistance recovered by simple water cleaning. Moreover, the compression of the cake layer under the drag forces led to a denser layer, which enables its complete removal.
- In the raw mixed liquor, where supernatant and granules are mixed, the fouling rate was lower compared to the supernatant fraction. It is suggested that granules diminished the impact of the fines and micro-particles over membrane permeability through mechanical scouring action and the formation of a more porous and loose cake layer structure. Interestingly, around 20% of the total fouling resistance remained after the superficial cleaning, suggesting that the loose cake layer does not prevent small and adherent foulants from entering the membrane pore, causing residual fouling.
- Based on the 3DEEM analysis, at least 68% of the fluorescent organic matter from the reversible fouling came from the protein-like region regardless of the fraction. Hence, colloidal proteins seemed to be the main organic foulant in G-AnMBR.
- Hydrodynamic conditions were of high importance in mitigating membrane fouling. In tested conditions, gas sparging was more efficient in limiting membrane fouling than recirculation. However, a plateau was reached in gas sparging rate, above which the

increase gas flow does not lead to a decrease in fouling rate. Moreover, higher shear stress led to stronger granule disruption, releasing smaller compounds which in turn increased membrane fouling.

Based on the results, it is evident that well-shaped and high-strength granules have to be privileged in G-AnMBR. The induced shear forces have to be sufficient to scour the membrane surface whilst not damaging the granular biomass, nor incurring unnecessary energy consumption. The fouling mitigation-energy nexus could lie at an intermittent gas sparging cycle associated with the threshold sparging rate. Further investigation and technical-economic analysis have to be conducted to define the most favourable filtration cycle which maximises the net energy balance of the G-AnMBR process. In addition, long-term experiments need to be studied to see the potential composition change of the mixed liquor and fractions over time, and its consequences on fouling behaviour.

Conclusions et perspectives du Chapitre IV

L'objectif global du Chapitre IV était de mieux comprendre les phénomènes de colmatage survenant dans les G-AnMBR. Pour cela, des tests de filtration ont été effectués sur des boues granulaires (liqueur mixte), sur la fraction du surnageant ($d_p < 0,125$ mm) et sur la fraction des granules ($d_p \geq 0,125$ mm). Trois conditions hydrodynamiques ont également été testées. Il a été observé que :

- le rôle du **surnageant est prépondérant lors du colmatage membranaire d'un G-AnMBR par rapport à celui des granules**, que ce soit en termes de vitesse de colmatage ($\sim 0,45-0,65$ vs $\sim 0,1-0,2$ mbar.min⁻¹) ou de résistance à la filtration (12,2-59,1 vs $2,9-4,2 \times 10^{11}$ m⁻¹). Ainsi, les granules seuls atteignent un flux critique de 26,3 LMH avec la condition de recirculation, bien plus élevé que celui obtenu par filtration du surnageant seul qui est de 5 LMH.
- le **surnageant**, composé de floccs, microparticules et composés dissous et colloïdaux, entraîne la formation rapide d'un **dépôt compact et dense** à la surface de la membrane, ayant pour conséquence le développement d'une **importante résistance hydraulique**.
- les tests de filtration sur la liqueur mixte ont mis en évidence l'**effet synergique entre le surnageant et les granules**, avec un flux critique augmentant de 56%, 18% et 17% entre le surnageant et la liqueur mixte dans les conditions RE, A25 et A100⁹, respectivement. Cela confirme l'intérêt de travailler avec une biomasse granulaire dans les réacteurs AnMBR, d'autant plus lorsqu'il n'y a pas d'injection de biogaz. Les granules immobilisent certains composés dissous et colloïdaux, diminuant l'impact du surnageant sur la membrane. D'autre part, le dépôt formé à la surface de la membrane en présence de granules est **plus poreux, moins compact** et induit **moins de résistance à la filtration**. Dans le cas où les conditions hydrodynamiques sont suffisantes pour fluidiser le lit de granules (cas de A25 et A100), les granules peuvent aussi avoir un effet abrasif sur le gâteau de filtration par collision avec la surface membranaire. Le fait d'immerger la membrane directement dans le lit de granules permet de bénéficier de ces avantages contrairement à une membrane qui est immergée dans le surnageant et qui n'est soumise qu'aux interactions avec le surnageant.

⁹ RE = recirculation, A25 = injection de biogaz (25 L.h⁻¹), A100 = injection de biogaz (100 L.h⁻¹)

- d'après les analyses de fluorescence 3D effectuées sur le dépôt formé à la surface de la membrane et éliminé par lavage physique (colmatage réversible), les composés colmatants fluorescent majoritairement (> 68%) dans la zone des protéines-like, que ce soit pour les granules, le surnageant ou la liqueur mixte. Le colmatage de surface par les boues granulaires anaérobies est principalement dû aux **protéines colloïdales**.
- pour le colmatage induit par la fraction surnageant seule, presque toute la perméabilité de la membrane a été récupérée (> 98%) par simple lavage physique (= colmatage réversible), démontrant que le colmatage induit par cette fraction ($d_p < 0,125$ mm) peut être limité en appliquant des méthodes d'atténuation du colmatage tels que l'injection de biogaz ou le rétrolavage. Par contre, en présence de la fraction des granules et sous injection de biogaz, environ 20% de la résistance de filtration subsiste après le lavage physique. Les mécanismes de colmatage suggéré pour le surnageant seul et pour la liqueur mixte sont présentés en Figure 51 ci-après. Il semblerait que le gâteau de filtration compact formé par le surnageant soit éliminé plus facilement sous forme de fragment de dépôt. Le gâteau poreux formé en présence de granules laisserait passer des petits composés adhérant fortement à la surface de la membrane ou dans les pores. Il est intéressant de noter que dans le cas où la filtration s'effectue avec la recirculation liquide, le colmatage est majoritairement réversible (96-98%), que ce soit pour le surnageant, les granules ou la liqueur mixte. En fait, sans expansion du lit de granules (cas de la fraction des granules et de la liqueur mixte), la membrane est en contact avec le surnageant et la structure du dépôt est donc similaire à celle de la fraction surnageant seule (compacte et dense), ce qui explique que la réversibilité soit la même.
- les conditions hydrodynamiques appliquées dans les G-AnMBR jouent un rôle important dans les phénomènes de colmatage membranaire. Par rapport à la recirculation liquide, l'injection de biogaz a bien plus permis d'atténuer le colmatage dû au surnageant. Il est apparu que la condition A100 ne permettait pas de réduire davantage la perte de perméabilité par rapport à la condition A25, montrant l'existence d'un seuil au-delà duquel l'augmentation du débit de gaz n'a plus d'effet supplémentaire. Cela indique que le colmatage est principalement induit par les plus petits composés qui ne sont pas sensibles au rétro-transport généré par les forces de cisaillement puisque leur transport est gouverné par la diffusion Brownienne. De plus, si les forces de cisaillement sont trop fortes (cas du A100), la structure des granules est détériorée, libérant des fines particules dans le surnageant et augmentant le colmatage

de la membrane. Ainsi, les conditions hydrodynamiques doivent être bien ajustées pour ne pas induire la fragmentation des granules et des surcoûts énergétiques inutiles. La mise en place d'un cycle de filtration et d'une injection de biogaz par intermittence, à un débit de gaz intermédiaire, pourrait être le compromis entre le colmatage membranaire et les consommations énergétiques. Des recherches supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer les conditions de filtration et d'injection de biogaz par intermittence les plus efficaces et les moins consommatrices en énergie.

Au final, au regard des conclusions de ce Chapitre IV, il paraît évident que les granules sont un moyen efficace de limiter le colmatage membranaire des AnMBR, à condition qu'ils conservent une bonne intégrité. Les granules seuls, avec recirculation liquide, atteignent un flux critique de 26,3 LMH, aussi haut que les flux appliqués dans les AeMBR. Par contre, lors de la filtration de la liqueur mixte, le flux critique chute à 7,8 LMH (condition RE), dû à la forte propension au colmatage du surnageant. Comme il a été vu au chapitre I (état de l'art), les conditions opératoires ont une grande influence sur la composition et les caractéristiques des composés qui constituent le surnageant. Il serait donc possible qu'en ajustant les conditions opératoires, la propension du surnageant à colmater la membrane soit atténuée.

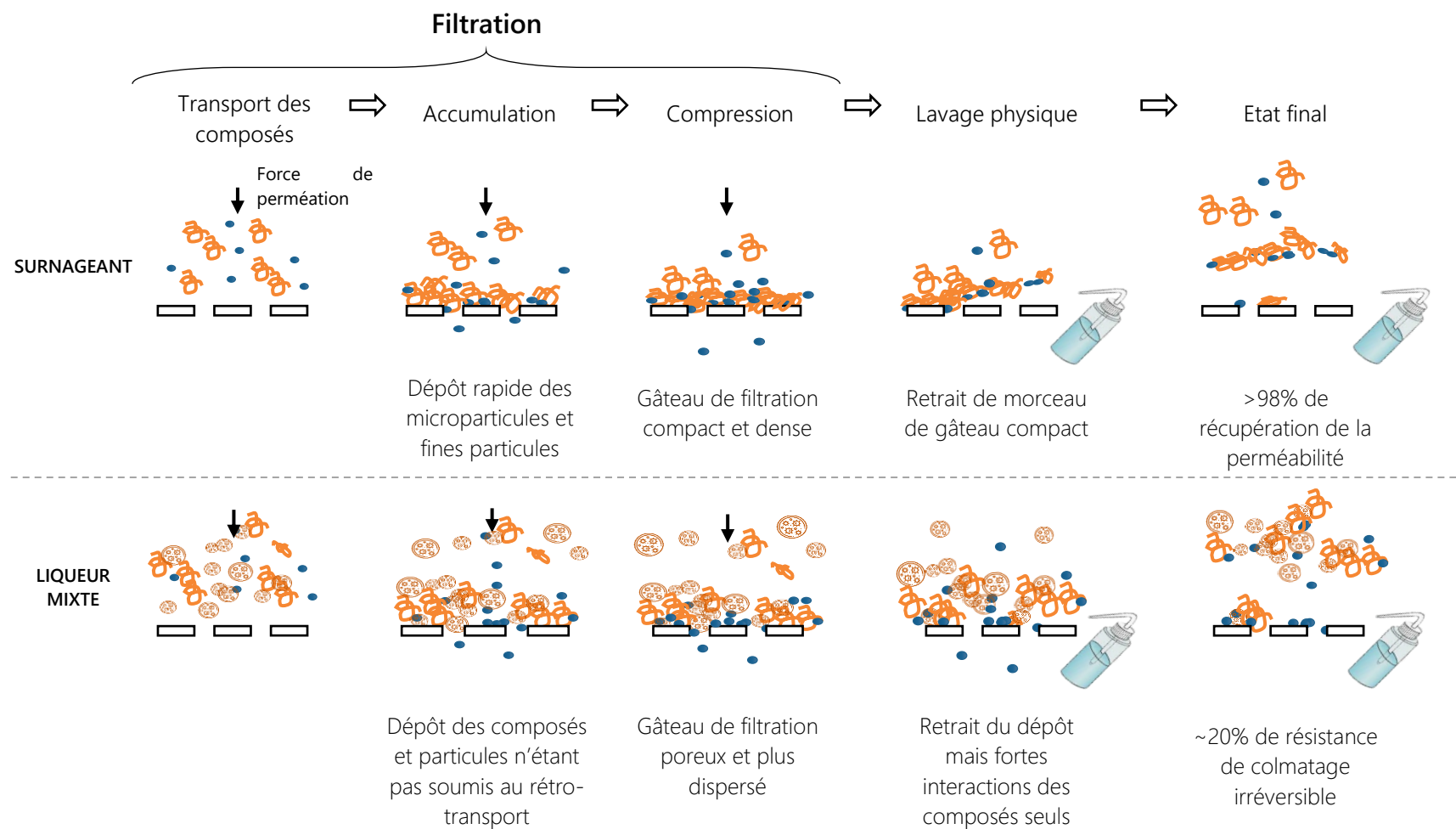


Figure 51 - Mécanismes de colmatage du surnageant et de la liqueur mixte des boues granulaires anaérobies.

Chapitre V

Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance

Ce chapitre est issu d'un article soumis à *Journal of Environmental Chemical Engineering* :

Sanchez, L., Vinardell, S., Charreton, J., Heran, M., & Lesage, G. Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance.

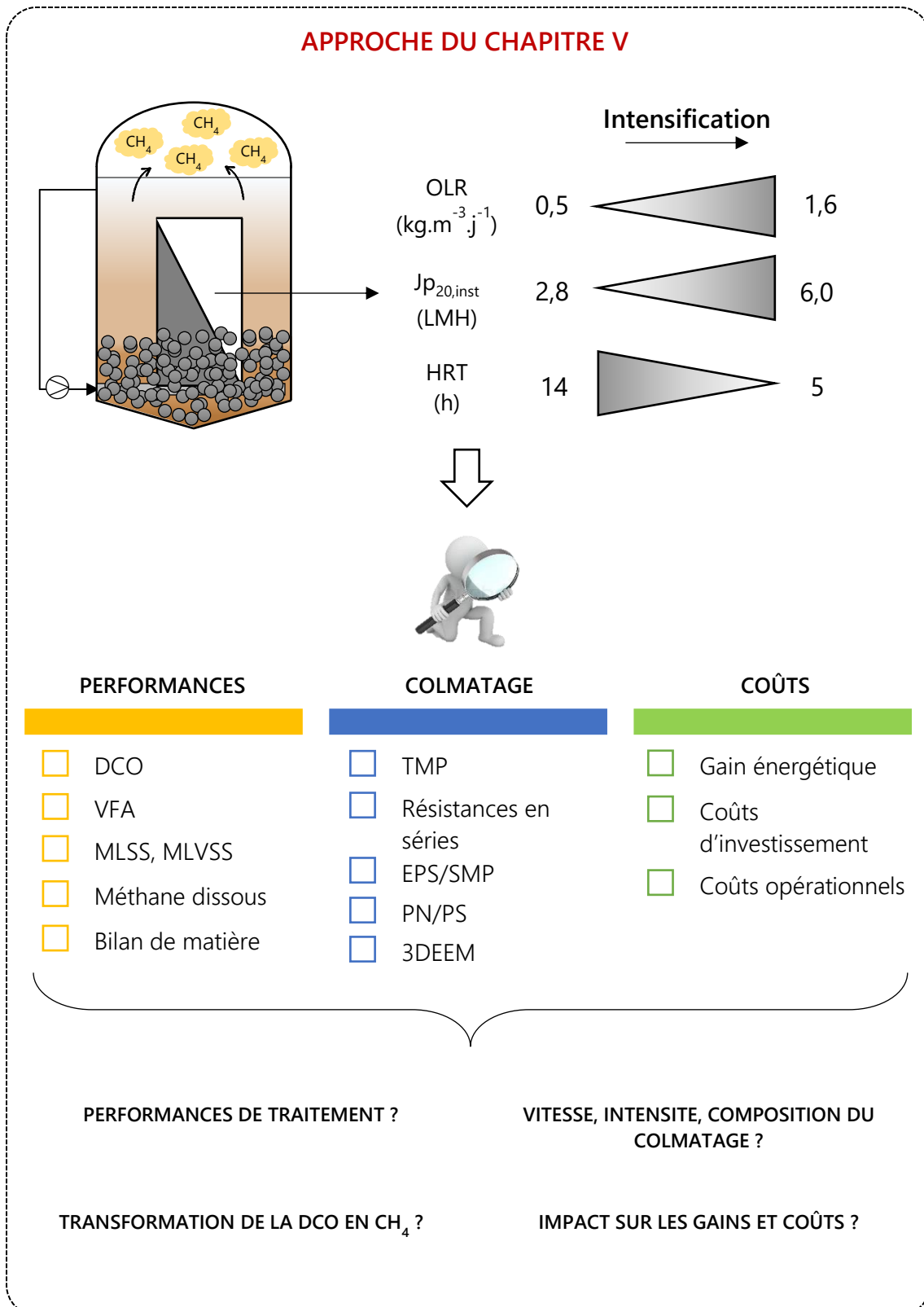
Objectifs et approche du Chapitre V

Le Chapitre III a démontré la faisabilité technique et énergétique d'un G-AnMBR pour le traitement des eaux usées domestiques à température ambiante. Pour que le G-AnMBR concurrence réellement les bioprocédés actuels (AeMBR, CAS) il est nécessaire d'explorer le comportement du procédé à des flux de filtration plus importants et, plus spécifiquement, de caractériser le colmatage et son implication économique et énergétique lors de l'intensification du procédé. Dans le Chapitre IV, les composés présents dans le surnageant ont été identifiés comme le moteur principal du colmatage membranaire et il a été démontré l'intérêt de l'immersion de la membrane dans le lit de biomasse granulaire. Le chapitre I a aussi souligné que les conditions opératoires jouent un rôle critique dans la composition et les caractéristiques du surnageant et par conséquent sur le colmatage. Parmi les conditions opératoires ayant un fort impact se retrouvent le flux de filtration, la charge organique et le temps de séjour hydraulique. Ces paramètres s'avèrent être également les paramètres clés de l'intensification du procédé.

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les implications techniques et économiques du changement des conditions opératoires (flux, OLR et HRT) sur la mise en œuvre d'un G-AnMBR pour le traitement d'eaux usées domestiques à température ambiante. Cette étude a pour but de répondre aux questions suivantes : comment le changement des conditions opératoires impacte-t-il les performances de traitement et la production de biogaz du G-AnMBR ? Quel est l'incidence de l'intensification du procédé sur le colmatage membranaire dans un G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz (vitesse, intensité, composition) ? Quelles sont les retombées économiques ? Existe-t-il un compromis entre l'intensification du procédé et les coûts d'investissement et opérationnels ?

Ainsi, quatre périodes de mesures expérimentales ont été réalisées sur le même réacteur G-AnMBR, sous quatre flux de perméat différents (2,8, 3,6, 4,1, 6,0 LMH), résultant en quatre OLR de 0,5, 0,8, 1,0, 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ et quatre HRT de 14, 10, 7, 5 h. Les performances de traitement, le bilan de matière sur la DCO, les performances de filtration et les caractéristiques du colmatage ont été évalués pour chaque période. Ensuite, sur la base des données expérimentales mesurées sur chaque période, i.e., flux de perméation, production de méthane et vitesse de colmatage, une étude technico-économique a été menée. Cette étude économique a permis d'obtenir la valeur actuelle nette (*net present value*, NPV) prenant en compte les frais d'investissement liés à l'intensification du procédé, i.e. les surfaces de membrane et les tailles

de réacteur, les coûts liés à la gestion du colmatage par lavage chimique et les économies réalisées grâce à la production de biogaz.



Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance

Lucie Sanchez^a, Sergi Vinardell^{b,c}, Jules Charreton^a, Marc Heran^a, Geoffroy Lesage^{a,*}

^a Institut Européen des Membranes (IEM), Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^b Chemical Engineering Department, Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)-BarcelonaTECH, C/ Eduard Maristany 10-14, Campus Diagonal-Besòs, Barcelona, Spain.

^c Barcelona Research Center for Multiscale Science and Engineering, Campus Diagonal-Besòs, Barcelona, Spain.

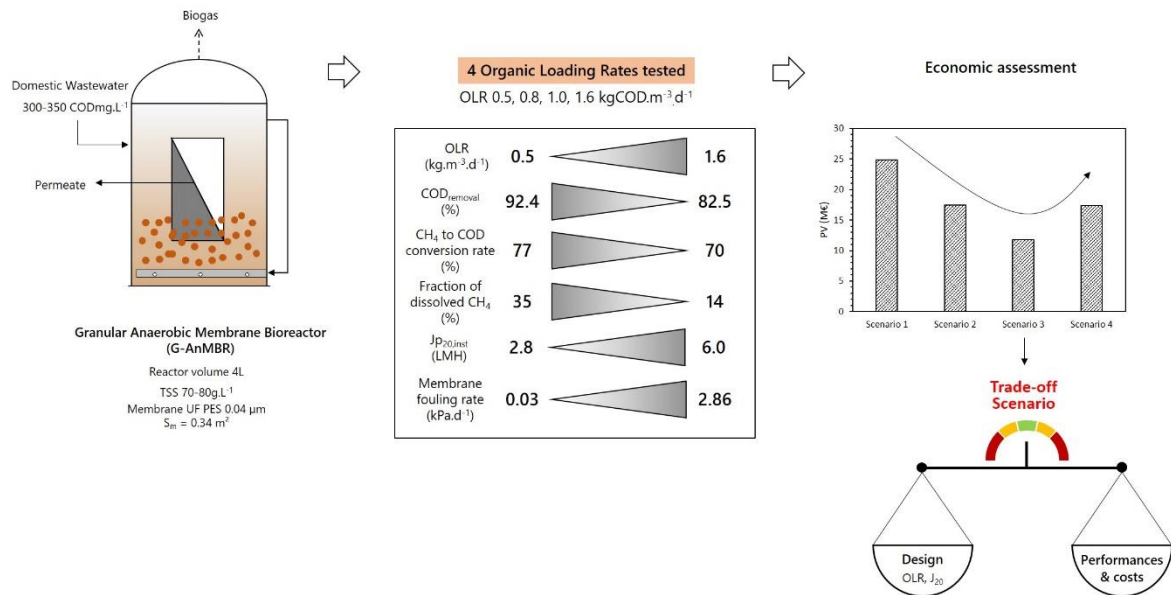
ABSTRACT

Anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) have attracted much attention for mainstream domestic wastewater treatment. However, membrane fouling, operating costs, energy consumption and low filtration flux are important challenges slowing the scale-up of the technology. In this study, granular sludge was chosen to mitigate membrane fouling and to improve the energy and economic balance of an AnMBR. A granule-based AnMBR (G-AnMBR) was operated under four organic loading rates, namely 0.5, 0.8, 1.0 and 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹, to evaluate OLR impact on anaerobic digestion performance, membrane fouling extent and economic balance. Hydraulic retention times ranged from 13.9 to 4.9 hours, and instantaneous permeate flux levels ($J_{p20,inst}$) ranged from 2.8 to 6.0 LMH. Organic removal rates above 90% were achieved during the four experimental periods, although a slight decrease was observed at the highest OLR (tCOD_{removal} 83–92%). Conversely, the amount of dissolved methane substantially decreased with the increase of OLR. Membrane fouling was directly correlated to the flux and OLR, and increased from 0.03 to 2.86 kPa.d⁻¹ as the $J_{p20,inst}$ increased from 2.8 to 6.0 LMH and the OLR increased from 0.5 to 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹, respectively. In all the periods, macromolecules and colloidal proteins were the major components of the cake layer. Most of the fouling was reversible and was easily removed by physical cleaning (> 97.7%). Hence, the operating parameters linked to the intensification of the process constitute a leverage through which the membrane fouling control can be performed. Finally, the economic assessment revealed that the permeate flux and OLR are key economic drivers for the G-AnMBR economic balance. The results demonstrated that achieving a permeate flux of 4.1 LMH was the most economically feasible option, as this flux condition provided a

CHAPITRE V - Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance

satisfactory compromise between membrane purchase and chemical consumption for the long-term control of membrane fouling.

GRAPHICAL ABSTRACT



1. Introduction

Anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) have gained interest over conventional aerobic biotechnologies by combining the advantages of anaerobic processes with membrane technology. Anaerobic digestion reduces energy demand, produces fewer bio-solids, reduces sludge disposal costs and generates bioenergy through the complete conversion of organic materials into methane [110]. Micro- or ultrafiltration membranes offer strong retention of particles and microorganisms, leading to higher biomass concentration and longer sludge retention time (SRT), which is beneficial for slow-growth anaerobic microorganisms and the quality of the permeate. Therefore, the AnMBR is a cost-effective alternative that allows conversion of wastewater organic material into renewable methane energy while achieving a high-quality effluent, free of suspended solids and pathogens, which could be easily reused for various applications [110,250].

Nonetheless, the AnMBR still faces some issues that have hindered its large-scale development for domestic wastewater treatment. The main operational and technical challenges in its application to domestic wastewater have been linked to low psychrophilic temperatures, low-strength wastewater, dissolved methane and membrane fouling, among others [110,171,250]. The large amount of dilute domestic wastewater results in lower methane conversion rates ($L\text{-CH}_4\cdot\text{m}^{-3}$) and higher quantities of methane lost within the effluent [84]. The loss of methane in the liquid phase diminishes the potential for energy recovery and produces direct greenhouse gas emissions [251]. Membrane fouling has a high impact on the capital and operational costs of AnMBR due to its effect on permeate flux, membrane lifespan and energy demand [84,251]. Accordingly, all these factors decrease energy recovery efficiency and increase energy demand (e.g., membrane fouling mitigation, dissolved methane recovery, etc.), which reduce the economic and energy advantages of AnMBRs.

In recent years, several studies have applied lab- and pilot-scale AnMBRs to low-strength wastewater treatment at psychrophilic temperatures. As described in Table 22, various configurations and fouling control strategies have been tested to achieve high efficiencies of organic matter removal and methane conversion and to mitigate membrane fouling. The chemical oxygen demand (COD) removal efficiencies obtained through AnMBR processes have typically ranged between 85% and 95% at both lab- and pilot-scales under sub-optimal conditions (i.e., ambient temperature and low-strength wastewater) (Table 22), suggesting that efficient methane yield and conversion rates can be reached [97,235,252]. Many investigations

have focused on AnMBR configuration and membrane fouling (Table 22). The different system configurations have mainly differed in terms of (i) integration of the membrane (i.e., submerged, external submerged, side-stream), (ii) type of anaerobic bioreactor (i.e., continuous stirred tank reactor [CSTR], upflow anaerobic sludge blanket [UASB], etc.), (iii) membrane module type (i.e., flat sheet, hollow fiber, etc.), (iv) fouling control strategies and (v) operating conditions. Innovative strategies have been implemented to better control membrane fouling [253], including rotating membrane [112,113], dynamic membrane [204,254,255], granular activated carbon media [117], sponge media [52] and granular biomass [89,157]. However, gas sparging remains the most frequently used approach for long-term mitigation of membrane fouling despite its energy consumption, which amounts to up to 70% of the total AnMBR energy input [105,106].

Among the strategies that have been tested, the use of granular biomass is an attractive cost-effective solution, as it reduces energy consumption for the control of membrane fouling [96] and does not involve additional material costs or technical complexity. Granulation is a process resulting in dense granule-shaped biomass. Unlike the suspended sludge configuration, a granule-based AnMBR (G-AnMBR) helps to lower the concentration of suspended solids in contact with the membrane, improving the control of membrane fouling and decreasing cake-layer formation [200]. However, the G-AnMBR configuration does not fully overcome membrane fouling, as complete membrane retention leads to the accumulation of colloidal and fine particulate matter, either introduced from the influent or released from the granular sludge bed [200,256]. Moreover, most G-AnMBRs have been operated with gas sparging [148,157,200], which damages granule structures and increases fine and colloidal content close to the membrane [96]. For these reasons, avoiding the use of gas sparging may assist in maintaining the integrity and the particle size distribution of granules, with a substantial benefit in energy consumption [239].

In addition to fouling control methods, permeate flux is a key parameter affecting AnMBR membrane fouling. For instance, Kong *et al.* [99] reached the maximal TMP (235 mbar) in 8 days at a filtration flux of $17.8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (LMH) and at a specific gas demand (SGD) of $0.75 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Wang *et al.* [148] applied a SGD of $0.2 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and achieved the maximal TMP (550 mbar) in less than one day when the flux was increased from 5 to 10 LMH.

This study aimed to evaluate the impact of organic loading rate and permeate flux (i.e., design parameters) on anaerobic digestion performance, membrane fouling and process economics of a G-AnMBR system operated without gas sparging. It was theorized that working

CHAPITRE V - Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance

Table 22 – Reactor configurations, operational parameters, treatment performance and membrane fouling strategies presented in recent AnMBR studies for domestic wastewater treatment at ambient temperature.

Reactor	Membrane setup	Fouling control strategy	Scale (liters)	Type of WW	COD _{in} (mg.L ⁻¹)	T (°C)	HRT (h)	OLR (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	COD _{removal} (%)	Methane yield (L-CH ₄ /gCOD _{removed})	Flux (LMH)	dTMP/dt (kPa.d ⁻¹)	Ref.
UAGB	HF Sub.	Sponge cubes + intermittent cycle	(L) 3	Synthetic	330–370	20	12	–	93.7	0.156 (G)	5.3	0.5	[52]
UAGB	HF Sub.	Granular sludge + Intermittent cycle	(L) 4	Synthetic	320–360	20	12	0.64–0.72 *	91.3	0.16 (G)	7	0.9	[89]
UAGB	FS Sub.	Granular sludge + Intermittent cycle	(L) 6.2	Synthetic	300–350	25	13.9–4.9	0.5–1.6	83–93	70–77% ^a (G + D)	1.3–3.6	0.03–2.9	This study
UASB	FS sub.	Dynamic membrane	(L) 6.9	Raw	107–137	25–30	3–6	1.5–3.0	64–71	0.354 (–)	100	1.5–6.2	[254]
UAGB	HF Ext. sub.	Granular sludge + Intermittent cycle + gas sparging	(P) 72.5	Raw	221	16.3	8	<1.0 *	83	–	5–15	0.2–960 *	[148]
UAGB	HF Sub.	Granular sludge + Intermittent cycle + gas sparging	(P) 459	Raw	978	18	9.8–20.3	0.72–3.18	≈90	0.216–0.226 (G + D)	10–14	0.1–1.9	[157]
CSTR	FS Sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(L) 6	Synthetic	700	25	8–48	0.35–2.1	≈95	0.277–0.328 (G + D)	1.1–6.5	–	[186]
CSTR	FS Sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(L) 6	Synthetic	700	25	8–48	0.35–2.1	>90	0.305–0.338 (G + D)	1.1–6.5	0.05–1.1 *	[235]
CSTR	– Sub.	Gas sparging	(L) 6	Synthetic	492	25	24–12	3–6	97–94	89–84.7% ^a (G + D)	–	0.08–0.3	[252]
CSTR	FS Sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(L) 40	Raw	428–477	14–26	12–48	0.23–0.9	69–89	0.28–0.35 ^{*,b} (G + D)	1.6–6.6	<0.06 *	[257]
CSTR	HF Ext. sub.	Gas sparging	(P) 630	Synthetic	304–388	23	8.5	0.85–1.1 *	88–92	0.076–0.115 (G + D)	17	0.02–0.61	[209,258]

CHAPITRE V - Assessing the impact of granular anaerobic membrane bioreactor intensification on treatment performance, membrane fouling and economic balance

Reactor	Membrane setup	Fouling control strategy	Scale	Type of WW	COD _{in}	T	HRT	OLR	COD _{removal}	Methane yield	Flux	dTMP/dt	Ref.
AFBR	HF Sub.	Granular activated carbon + gas sparging	(P) 990	Raw	210	13–32	3.9	1.3–1.4	86–90	0.17 (G)	7.6–7.9	–	[117]
AFBR	HF Ext. sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(P) 4500	Raw	720–893	18–25	5.3–10	1.3–2.4	87–90	43–62 % ^a (G + D)	6.5–12.3	–	[97]
–	HF Sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(P) 20	Raw	422	25	4–12	1.52–0.72	84–89	0.14–0.21 (G + D)	7.2–14.2	0.8–2.1	[153]
–	HF Sub.	Gas sparging	(P) 20	Raw	422	15–25	6	0.15–0.18	77–90	0.06–0.17 (G + D)	9.5	0.1–13.0	[152]
–	HF Sub.	Gas sparging	(P) 20	Raw	300–600	15	6–24	0.4–1.6	77–91	0.06–0.23 (G + D)	2.4–9.4	1.4–9.1	[259]
–	HF Sub.	Intermittent cycle + gas sparging	(P) 5000	Raw	403–461	25–27	6–24	0.37–1.84	90–93	0.16–0.26 (G + D)	4.4–17.8	0.08*–2.9	[98] [99]
–	HF Ext. sub.	Intermittent cycle + Gas sparging	(P) 40000	Raw	1235	27–30	24–60	–	92	0.21 (G + D)	15–23.5	0.04–0.22	[95]
–	HF Sub.	Intermittent cycle + Gas sparging	(P) 5000	Raw	414	25	8	1.2	90	0.222 (G + D)	10.85	0.04–0.2	[260]
–	HF Sub.	Rotating membrane	(L) 3	Raw	1462	19	33	–	91	0.154* (G)	10	3.8*–14	[112,113]
–	– Sub.	Gas sparging	(L) 6	Synthetic	491	10–25	6–48	0.25–1.0	71–98	32–77 % ^a (G)	–	0.17–0.72	[151]
UASB	– Sub.	Dynamic membrane	(L) 3.6	Raw	251–284	20–25	1–8	0.8–6.8	60–77	0.05–0.12 (G + D)	22.5–180	0.4–2.1	[255]

WW: wastewater; HRT: hydraulic retention time; OLR: organic loading rate; UAGB: upflow anaerobic granular bioreactor; UASB: upflow anaerobic sludge blanket; CSTR: completely stirred reactor; AFBR: anaerobic fluidized bed reactor; FS: flat sheet; HF: hollow fiber; Sub.: membrane submerged in the bioreactor;

Ext. sub.: membrane submerged in an external tank; L: lab-scale; P: pilot-scale; G: gaseous methane; D: dissolved methane.

* Values were calculated or approximated through data available in the publication.

^a Methane conversion rate (%)

^b Values were calculated based on the gas yield provided, considering a concentration of CH₄ of 70%.

at lower permeate production rates would reduce fouling rates and the underlying operational and maintenance costs. To the best of our knowledge, the impact of permeate flux on membrane fouling of a G-AnMBR operated without gas sparging has not yet been evaluated. For this reason, a G-AnMBR without gas sparging for fouling control was operated under four permeate flux conditions of 2.8, 3.6, 4.1 and 6.0 LMH and OLR of 0.5, 0.8, 1.0, 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. Anaerobic digestion performance and membrane fouling behavior were assessed. Based on the experimental results, an economic evaluation was conducted to elucidate how the intensification of the process (through OLR and permeate flux increase) might influence the operational and capital costs of a G-AnMBR operated under low filtration rates.

2. Materials and methods

2.1 G-AnMBR setup

The G-AnMBR system consisted of a parallelepipedic tank (266 × 68 × 523 mm) with a working volume of 6.2 L that was operated in continuous mode for 357 days. The membrane module was immersed in the middle of the liquor (at a height of 205 mm from the bottom). The ultrafiltration membrane was a polyethersulfone (PES) flat-sheet membrane with a pore size of 0.04 μm (Microdyn Nadir[®], Germany). The module was composed of six membrane sides, providing a total surface area of 0.34 m². The permeate was suctioned through a peristaltic pump (LeadFluid[®], China) following an operation cycle of 8 min 15 s of filtration, 30 s of relaxation, 45 s of backwash and 30 s of relaxation. No method for the mitigation of membrane fouling was used apart from the intermittent cycle. The operation of the reactor was automatically managed by automation software developed by AC2I Automation (France). The reactor was thermoregulated at 25°C. The influent was fed at the bottom of the reactor by a peristaltic pump and diffused over the entire length by a pierced hollow tube (ø 1 mm) to minimize dead zones. Continuous recirculation from the top to the bottom of the reactor was used to provide an upflow liquid velocity (ULV) of 2.6 m/h [43]. A schematic representation of the lab-scale reactor is shown Figure E1 (Annexe E).

A complex synthetic influent was used to mimic domestic wastewater treatment, as described in previous studies [219,239]. The feed solution was prepared every week with and stored at 4°C for one week. During the overall experiment, the average composition of the influent was approximately 290 – 350 mgCOD.L⁻¹ for total COD (tCOD), 250 – 290

mgCOD.L⁻¹ for soluble COD (sCOD), 40–60 mgCOD.L⁻¹ for particulate COD (pCOD) and 160–210 mgCOD.L⁻¹ for volatile fatty acids (VFA).

The G-AnMBR was inoculated with granular sludge from a mesophilic (35–38°C) UASB that treats wastewater from a recycled paper factory (Saica Paper Champblain-Laveyron, France) at a high organic loading rate (18 kgCOD.m⁻³.d⁻¹). The granular sludge was acclimatized stepwise to the low-strength (0.5 kgCOD.m⁻³.d⁻¹) and psychrophilic temperature (25°C) for 20 months before the beginning of this study. The total solids concentration in the G-AnMBR was 70–80 gTS.L⁻¹. No sludge was purged during the 357 days of the experiment except for sampling.

2.2 Experimental design and operating conditions

Four experimental periods were used to assess the impact of design parameters on G-AnMBR performance, membrane fouling behavior and economic assessment. The influent flow was progressively increased, with a direct impact on hydraulic retention time (HRT), organic loading rate (OLR) and permeate flux (J_{20}). The G-AnMBR was then operated according to the following conditions: instantaneous filtration fluxes ($J_{20,inst}$) of 2.8, 3.6, 4.1 and 6.0 LMH, HRT from 14 to 5 h, and OLR from 0.5 to 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ (Table 23), which are within the common range of AnMBR studies for domestic WW treatment [110]. The end of each period was reached when a steady efficiency of COD removal was achieved and the fouling rate was constant and considered to be sufficiently long to be representative of the period. The maximal TMP recommended for the membrane supplier was 400–500 mbar.

Table 23 – G-AnMBR operating conditions during the different operating periods.

Parameters	Period 1	Period 2	Period 3	Period 4
Days of operation (d)	1–134	135–203	204–289	290–357
$J_{P_{20,inst}}$ (LMH)	2.8 ± 0.1	3.6 ± 0.1	4.1 ± 0.3	6.0 ± 1.4
$J_{P_{20,net}}$ (LMH)	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1	2.5 ± 0.2	3.6 ± 1.2
HRT (h)	13.9 ± 0.5	9.9 ± 0.3	7.0 ± 0.7	4.9 ± 1.4
OLR (kgCOD.m ⁻³ .d ⁻¹)	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.2	1.0 ± 0.4	1.6 ± 0.7
Temperature (°C)	25.0 ± 0.3	25.0 ± 0.8	24.9 ± 1.2	25.3 ± 2.0
pH (–)	7.2 ± 0.6	7.0 ± 0.2	7.3 ± 0.2	7.4 ± 0.2
Redox (mV)	–488 ± 22	–488 ± 17	–494 ± 14	–478 ± 23
ULV (m.h ⁻¹)	2.6 ± 0.03	2.6 ± 0.03	2.6 ± 0.03	2.6 ± 0.03

2.3 Membrane fouling indicators

The extent of membrane fouling was evaluated through the monitoring of transmembrane pressure (TMP). A pressure gauge was installed on the permeate line, and data were recorded every 15 seconds. Data processing allowed calculation of the average maximal TMP per day.

Filtration resistance analysis was used to understand fouling mechanisms. Fouling resistance was measured using Darcy's law ((6)) and the resistance-in-series model (Eq. 2).

$$R_t = \frac{TMP}{\mu_{20} \cdot J_{20}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$R_t = R_m + R_f = R_m + (R_{reversible} + R_{irreversible} + R_{residual}) \quad \text{Eq. 2}$$

where R_t is the resistance (m^{-1}), TMP is the transmembrane pressure (Pa), J_{20} is the normalized flux at 20°C ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), μ_{20} is the viscosity of water at 20°C (Pa.s), R_m is the membrane resistance (m^{-1}), R_f is the fouling resistance (m^{-1}) and $R_{reversible}$, $R_{irreversible}$ and $R_{residual}$ are the resistances caused by reversible fouling, irreversible fouling and residual fouling, respectively (m^{-1}).

All resistances were measured by filtering deionized water through the membrane. R_m was measured with a clean membrane, R_t was measured at the end of experimental periods with a fouled membrane and R_f was deduced. Subsequently, the fouled membrane was physically cleaned by water rinsing with 5 L of deionized water allowing for calculation of $R_{reversible}$. Finally, the membrane was chemically cleaned by soaking (2 h) in a 0.2% NaOCl solution, providing the resistance removed by chemical cleaning $R_{irreversible}$ and the residual resistance $R_{residual}$.

2.4 Analytical procedures

Influent, supernatant and effluent were sampled twice per week to measure the tCOD and sCOD concentration using commercial kits (Hach, Germany, LCK 500, 314, 514). The sCOD concentration was measured after pre-filtration at $0.45\mu\text{m}$. VFAs were analyzed regularly by ion-exclusion chromatography (ICS-900, Dionex, USA; column BP-OA_2000, Benson Polymeric Inc., USA) coupled with UV detector (210 nm). H_2SO_4 (0.05N) was used as eluent at $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Six VFAs were quantified, namely acetic acid, propionic acid, butyric acid,

iso-butyric acid, iso-valeric acid and valeric acid. All samples were passed through a 0.22 μm filter prior to HPLC-UV analysis. Mixed liquor suspended solids were measured according to standard methods [231].

A three-dimensional fluorescence excitation emission matrix (3DEEM) was used to characterize the composition of the dissolved and colloidal organic matter (DCOM) of the foulant. After physical cleaning, the collected foulant was mixed thoroughly and pre-filtered through a 1.2 μm filter to conserve the colloidal compounds. A fluorescence spectrophotometer (FL 6500, Perkin-Elmer, USA) was used with excitation and emission scan ranges of 200–500 nm and 280–600 nm, respectively. Data analysis was performed according the protocol of Jacquin *et al.* [232]. Three regions of fluorophores were distinguished, namely (a) region I + II, associated with protein-like molecules, (b) region IV, corresponding to soluble microbial product (SMP)-like molecules, and (c) region III + V, related to humic substances.

Quantification of proteins (PN) and polysaccharides (PS) was conducted following the Lowry and Dubois methods, respectively [224,225]. Bovine serum albumin (BSA) and glucose were used as standards. All samples were pre-filtered through a 0.45 μm filter before PN and PS quantification.

The extracellular polymeric substances (EPS) of the fouling layer were quantified because they play a key role in membrane fouling. The EPS basically can be divided into three fractions depending on their structure: soluble EPS, also known as soluble microbial products (SMPs), loosely-bound EPS (LB-EPS) and tightly-bound EPS (TB-EPS). The heating extraction method described by Li and Yang (2007) was used. The concentration of each EPS fraction was quantified as the sum of PN and PS contents.

2.5 COD mass balance

The COD mass balance ($\text{gCOD}\cdot\text{d}^{-1}$) was determined according to Eq. 3.

$$COD_{in} = COD_{out} + COD_{CH_4}^G + COD_{CH_4}^L + COD_{SO_4} + \Delta COD_{biomass} \quad \text{Eq. 3}$$

where COD_{in} and COD_{out} are the tCOD concentrations experimentally measured in the influent and effluent ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectively; $COD_{CH_4}^G$ and $COD_{CH_4}^L$ are the equivalent COD concentrations of the produced gaseous and dissolved methane, respectively; COD_{SO_4} corresponds to the COD used for the reduction of sulfate by sulfate-reducing bacteria ($0.67 \text{ gCOD}\cdot\text{gSO}_4^{-1}$); and $\Delta COD_{biomass}$ is the COD used for biomass synthesis ($0.1 \text{ gVSS}\cdot\text{gCOD}^{-1}$).

The dissolved methane ($COD_{CH_4}^L$) was quantified experimentally following the headspace method described by Sanchez *et al.* [239]. Total methane produced was calculated using the theoretical value of 0.38 L-CH₄/gCOD_{removed} at 25°C, allowing for the gaseous methane ($COD_{CH_4}^G$) calculation.

2.6 Economic evaluation

The economic assessment was conducted for four scenarios, corresponding to the four operating periods. The design parameters, process performance and membrane fouling rates of the four experimental periods were used for the calculations. The economic analysis was performed considering a wastewater flow rate of 20,000 m³.d⁻¹ (100,000 population equivalent). Detailed information of the design criteria for each scenario can be found in Table E1 of the supplementary data (Annexe E).

The capital and operating costs influenced by permeate flux, membrane fouling rate and process performance were included in the economic evaluation. Capital expenditures (CAPEX) comprised the purchase of the membranes, the bioreactor construction and the combined heat and power (CHP) unit for biogas valorization. Operational expenditures (OPEX) comprised the chemical reagents needed for membrane chemical cleaning, energy consumption for CHP unit and the equipment replacement cost (i.e., membrane and CHP unit). Revenues corresponded to the energy recovered from the biogas. All design and cost parameters used to calculate costs and revenues are provided in Table E2 of the supplementary data (Annexe E).

The chemical cleaning protocol was adapted from Brepols *et al.* [261] and used a 0.05% NaOCl solution (2 h) and a 2,000 mg.L⁻¹ citric acid solution (2 h). The chemical cleaning frequency was calculated considering the membrane fouling rates that were obtained experimentally (see Table 26) and the maximal applicable TMP of 400 mbar (according to the membrane manufacturer). It was assumed that the initial membrane permeability was recovered after each chemical cleaning. Chemical cleanings have an impact on membrane lifetime because the chemicals damage the membrane materials and modify their properties and performance [262]. The replacement of the membrane was presumed to be conducted when a maximum cumulative chlorine contact of 500,000 mg.L⁻¹.h⁻¹ was reached [200,263].

The present value of the net cost (PV_{NC}) was calculated for the four scenarios as the difference between the PV of the gross cost (CAPEX + OPEX) and the PV of the electricity revenue considering three plant lifetimes (i.e., 20, 30 and 40 years) and a discount rate of 5%.

Detailed information regarding the equations used for the economic evaluation can be found in Table E3 of the supplementary data (Annexe E).

3. Results and discussion

3.1 Overall treatment performance

Table 24 summarizes the average tCOD, VFA and MLSS values for the four periods. The tCOD removal efficiency ranged between 82.5% and 92.6%, with average tCOD concentrations in the effluent varying from 22.5 to 52.9 mgCOD.L⁻¹, which was in compliance with European Union discharge standards (Directive 91/271/EEC). The MLSS in the permeate were below 5 mg.L⁻¹ in every experimental period, which was considerably below the 35 mgSS.L⁻¹ regulation discharge (Directive 91/271/EEC). The concentration of MLSS in the supernatant slightly increased with the decrease of HRT (Pearson's correlation coefficient $r = -0.852$). This result was expected because (i) ultrafiltration membranes retain particulate matter, which can accumulate over time and (ii) lower HRT induces higher OLR, increasing levels of particulate and colloidal materials and thus promoting biomass growth [205,235]. Solid concentration build-up near the membrane has been previously correlated with TMP increase [157].

Table 24 – Influent and effluent compositions and removal efficiencies (mean values \pm SD; $n \geq 10$).

Parameters	Units	Period 1	Period 2	Period 3	Period 4
OLR	kgCOD.m ⁻³ .d ⁻¹	0.5 \pm 0.1	0.8 \pm 0.2	1.0 \pm 0.4	1.6 \pm 0.7
tCOD _{in}	mgCOD/L	311.4 \pm 54.7	346.4 \pm 63.8	303.0 \pm 91.0	298.8 \pm 74.5
tCOD _{eff}	mgCOD/L	22.5 \pm 7.7	24.8 \pm 7.4	32.7 \pm 17.6	52.9 \pm 28.4
tCOD _{removal}	%	92.4 \pm 3.1	92.6 \pm 2.2	89.1 \pm 4.7	82.5 \pm 7.7
VFA _{inf}	mgCOD/L	209.2 \pm 43.2	159.2 \pm 38.0	170.7 \pm 10.0	190.3 \pm 11.1
VFA _{eff}	mgCOD/L	0.0 \pm 0.0	3.6 \pm 4.6	2.3 \pm 1.7	1.6 \pm 2.2
VFA _{removal}	%	100 \pm 0	97 \pm 4	96 \pm 5	99 \pm 1
MLSS _{supernatant}	mg/L	88 \pm 50	179 \pm 108	209 \pm 106	194 \pm 99
MLSS _{eff}	mg/L	3.6 \pm 3.9	1.3 \pm 2.1	1.8 \pm 0.7	3.8 \pm 2.8

Figure 52a presents the distribution of sCOD during the different periods. Under all conditions, 10 \pm 1.5% of the sCOD influent was removed by the physical membrane barrier and/or by the biomass attached to the membrane surface. This highlights that the effectiveness of membrane separation was not affected by the filtration flux. The retention of particulate matter and some DCOM by the membrane was observed to improve effluent quality further and

enhance the removal rate of organic material [34,157,239]. No statistical difference was observed among the tCOD removal efficiencies achieved in all experimental periods ($p > 0.05$) with the exception of Period 4.0 ($p < 0.05$). In this latter case, when the OLR increased from 1.0 to 1.6 $\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, biological sCOD removal dropped to 57%. The G-AnMBR performances rose progressively for 45 days until reaching an average biological sCOD removal of 80.6 ± 5.5 and a tCOD removal rate of $92.7 \pm 1.5\%$. Thus, the anaerobic microbial community eventually adapted to harsh operational conditions, probably due to membrane retention that uncoupled HRT and SRT and thus allowed for acclimation of anaerobic bacteria and archaea [83]. These results are consistent with those obtained by Ji *et al.* [153], who operated a submerged AnMBR for domestic wastewater treatment at 25°C under different operating conditions. For an OLR between 1.5 and 0.7 $\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (HRT 6–12 h), a steady high COD removal efficiency above 89% was observed. However, the biological performance substantially decreased at an OLR of 2.1 $\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (HRT 4h), although the organic material retained by the membrane compensated for the decrease in bioactivity [153].

Figure 52b shows the VFA concentrations measured in the influent, supernatant and effluent of the G-AnMBR. The VFA concentration is expressed as the sum of all VFAs converted into COD equivalents. Among the VFAs analyzed, acetic acid and propionic acid were the predominant compounds (10–120 mg/L); butyric acid, iso-butyric acid and iso-valeric acid were near the limit of quantification ($<2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); and valeric acid was below the level of detection ($<0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). VFAs are key intermediate products of anaerobic digestion and indicate process stability and the proper functioning of methane-producing archaea [3]. Low amounts of VFAs were measured, and no VFA accumulation was observed in the G-AnMBR supernatant during the experimental periods. This analysis confirms that (i) a steady state was reached and (ii) the anaerobic bacteria and archaea were consistent with all the conditions evaluated. Furthermore, Figure 52b reveals very low VFA concentration in the permeate ($1.9 \pm 1.3 \text{ mgCOD}\cdot\text{L}^{-1}$), revealing that these compounds were biologically degraded and additionally removed in the membrane separation step (Figure 52b). Theoretically, VFAs could pass through the membrane due to their low molecular weight but this phenomenon has been previously observed, demonstrating the positive impact of fouling layer biological activity [89,93]. Previous studies have hypothesized that the biomass attached to membrane surface is considerably active, even more active than suspended biomass, because of lower mass-transfer limitations [34].

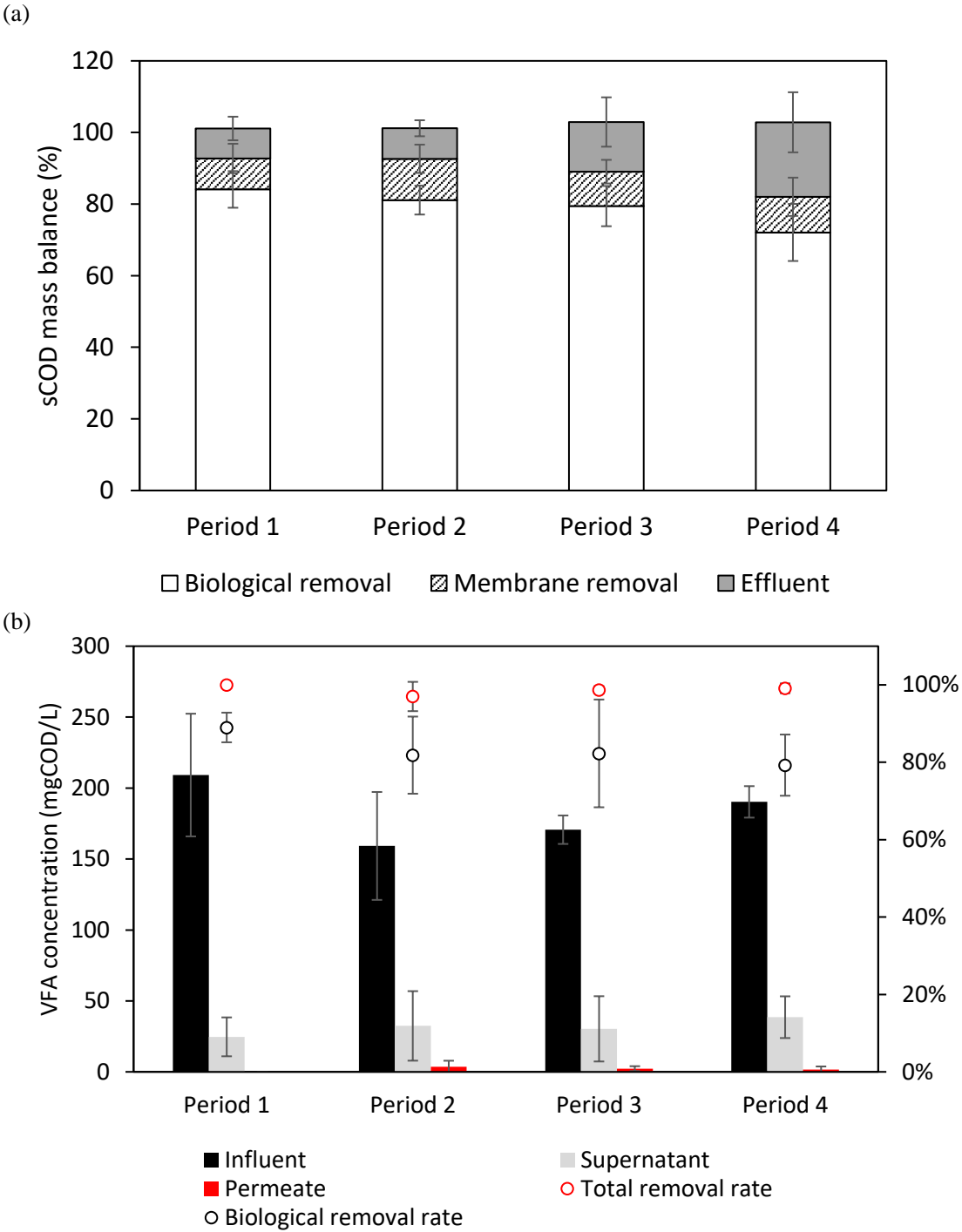


Figure 52 – (a) Distribution of sCOD biological removal, membrane removal and effluent content; (b) VFA concentration and removal efficiency under all operating conditions (HRT 14, 10, 7, 5 h; OLR 0.5, 0.8, 1.0, 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹ for periods 1, 2, 3 and 4, respectively).

3.2 COD mass balance

COD mass balance distribution for the four operational conditions is provided in Table 25. The COD contained in the effluent and the methane production were the two major factors affected by the changes in OLR. As expected, the quantity of COD_{in} converted into methane increased considerably, from 2.7 to 7.4 gCOD.d⁻¹ (2.7-fold), and the influent flux increased from 3.55 to 10.70 gCOD.d⁻¹ (3-fold). However, the fraction of the tCOD converted into methane decreased from 77% to 70% as the OLR increased from 0.5 to 1.6 kg.m⁻³.d⁻¹, respectively. At the same time, the proportion of COD_{in} retrieved as dissolved methane (lost methane) decreased from 27% to 10% when the OLR increased (Table 25). These results indicate that a trade-off must be found in the applied operating conditions to enable both a high rate of conversion of organic matter to methane and a lower concentration of dissolved methane.

Dissolved methane measured during the periods was lower as OLR increased ($r = -0.95$). Specifically, dissolved methane concentration was 21.2 ± 1.3 mg.L⁻¹ for Period 1, 20.5 ± 2.4 mg.L⁻¹ for Period 2, 14.7 ± 2.1 mg.L⁻¹ for Period 3 and 9.3 ± 3.0 mg.L⁻¹ for Period 4. Similarly to the present study, Yeo *et al.* [101] observed that the fraction of dissolved methane (relative to the total methane produced) decreased from 35 to 14% as the OLR increased from 0.4 to 1.1 kgCOD.m⁻³.d⁻¹. The increase in gas production at higher OLR levels led to an increase in local turbulence and mass transfer, allowing more methane to escape the liquid phase and diminishing the level of supersaturation [101].

Table 25 – COD mass balance during each experimental period.

Period	1		2		3		4	
	gCOD.d ⁻¹	%	gCOD.d ⁻¹	%	gCOD.d ⁻¹	%	gCOD.d ⁻¹	%
Influent COD	3.55	100	5.50	100	7.10	100	10.70	100
Effluent COD	0.27	8	0.41	7	0.83	12	1.74	16
Sludge growth	0.47	13	0.72	13	0.89	13	1.27	12
Sulfate reduction	0.10	3	0.16	3	0.20	3	0.28	3
Dissolved CH ₄	0.95	27	1.34	24	1.37	19	1.04	10
Gaseous CH ₄	1.77	50	2.86	52	3.82	54	6.37	60
Total CH ₄	2.72	77	4.20	76	5.19	73	7.41	70

3.3 Membrane fouling behavior

3.3.1 Membrane filtration performance

Figure 53 shows the extent of membrane fouling through the TMP evolution along the operational periods. Table 26 provides the membrane fouling rates obtained from the TMP profiles. Substantial differences in TMP profiles were observed between each period. During Period 1 ($J_{p20,net} = 2.8$ LMH), TMP slowly increased to 46 mbar with a progressive rise of $0.03 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$ (Table 26). The very low membrane fouling rate suggests that the membrane was operating at sub-critical filtration flux, as no severe fouling was observed. When the instantaneous filtration flux was increased to 3.6 LMH (Period 2), the TMP reached 305 mbar ($\Delta\text{TMP} = 236$ mbar) after 65 days of filtration. The TMP profile was characterized by a slow upward trend ($0.16 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$), followed by a much faster fouling rate ($0.87 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$), resulting in an average fouling rate estimated at approximately $0.40 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$ (Table 26). In Period 3 ($J_{p20,inst} = 4.1$ LMH), TMP rapidly and steadily increased, with an average daily rise of $0.65 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$, until a maximal TMP of 430 mbar was reached. During Period 4, the initial filtration flux targeted ($J_{p20,inst} = 7.5$ LMH) led to very strong and fast membrane fouling; the average instantaneous flux in this period was of 6.0 ± 1.4 LMH. The TMP increased from 40 mbar to 530 mbar within 9 days (day 290 to 299), and constant instantaneous filtration flux was unable to be sustained, thus decreasing slowly to 5.7 LMH. On day 303, the membrane was removed from the reactor for physical and chemical cleaning. The filtration for Period 4 was restarted, and the same sharp upward trend in TMP was observed after the membrane cleaning. The membrane fouling rate was approximately $2.86 \text{ kPa}\cdot\text{d}^{-1}$. On day 316, the maximal TMP was reached; then, the instantaneous permeate flux dropped progressively to 4.1 LMH until the end of the experiment. The concept of critical flux states that under fixed operating conditions (e.g., MLSS, hydrodynamics conditions, membrane properties) there is a threshold flux above which a sustainable flux cannot be further maintained [264]. Figure 53 clearly shows that apart from Period 1 ($J_{p20,inst} = 2.8$ LMH), the critical flux was exceeded because apparent fouling was observed during the experimental periods. Conversely, a critical instantaneous flux of 5 LMH was obtained in a mesophilic (30°C) AnMBR at a TSS concentration of $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ when gas sparging ($U_g = 35 \text{ m/h}$) was applied [211]. The lower critical flux obtained in this study can be attributed to the very high concentration of solids and the poor shear rate due to the absence of gas sparging.

These results confirm that the TMP substantially increased with the permeate flux, which confirms the high impact of permeate flux on membrane fouling. The increase in filtration flux led to higher convective forces in such a way that foulants were pushed toward the membrane surface more harshly and quickly; thus, the lift and diffusion forces had less effect in carrying foulants away [186].

Table 26 – Fouling rates at different filtration conditions.

Period	Filtration conditions	Fouling rates	
	$J_{p20,inst}$ (LMH)	$dTMP/dt$ (kPa.d ⁻¹)	dR/dt (m ⁻¹ .d ⁻¹)
1	2.8 ± 0.1	0.03	0.9 × 10 ¹¹
2	3.6 ± 0.1	0.40	9.3 × 10 ¹¹
3	4.1 ± 0.3	0.65	10.3 × 10 ¹¹
4	6.0 ± 1.4	2.86	34.0 × 10 ¹¹

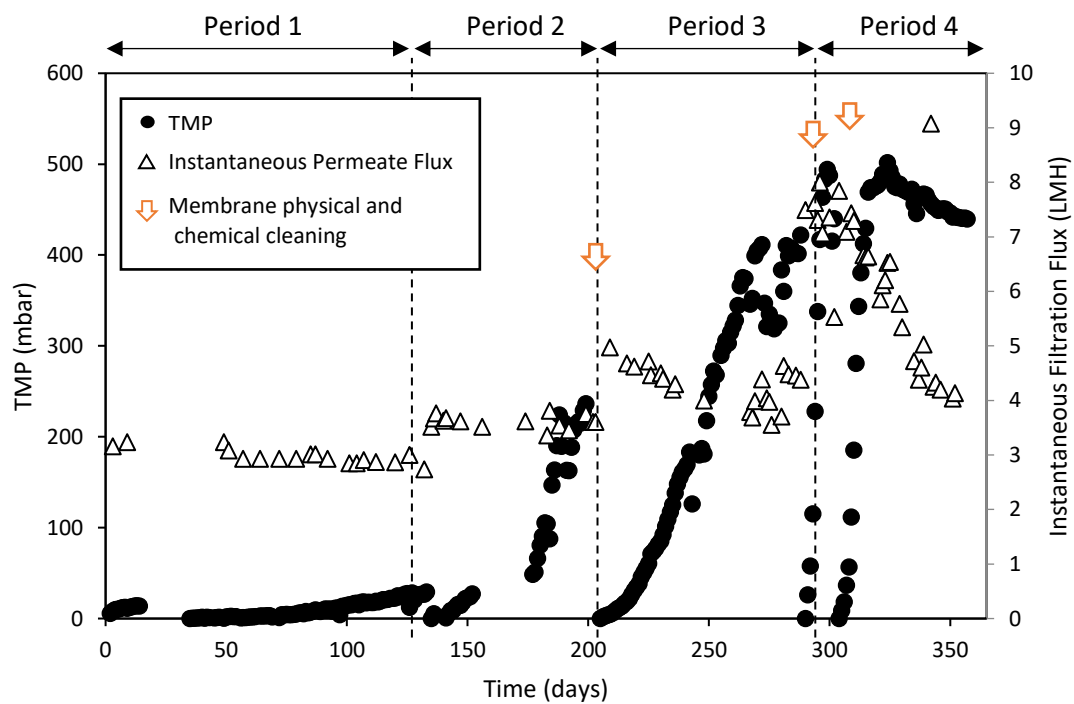


Figure 53 – Transmembrane pressure and instantaneous filtration flux during the operational periods.

3.3.2 Membrane fouling resistances

The extent of reversibility of the fouling layer was evaluated based on the distribution of the fouling resistances (Table 27). Because the fouling rate in Period 1 was very low (Table 26)

and the TMP on day 134 was approximately 50 mbar, no membrane cleaning was performed between Period 1 and Period 2. Therefore, no membrane fouling resistance distribution is available for Period 1. Fouling resistance (R_f) corresponded to $15.0 \pm 1.1 \times 10^{12}$, $16.8 \pm 0.6 \times 10^{12}$ and $25.7 \pm 4.7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ for periods 2, 3 and 4, respectively. These results demonstrate that R_f was strongly correlated to permeate flux and OLR ($r > 0.99$, $p < 0.05$). $R_{reversible}$ accounted for 100%, 97.9% and 97.7% of the membrane fouling resistance, indicating that fouling was mostly reversible under all the operating conditions tested. External deposition, especially in the cake layer, was the main mechanism involved in G-AnMBR fouling, in agreement with previous studies [161,256,265]. Only residual fouling of $0.1 \pm 0.0 \times 10^{12}$ and $0.2 \pm 0.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ were measured for periods 3 and 4. High filtration fluxes have been observed to promote the extent of intermediate pore blocking in the early filtration step, which may lead to more severe or resistant fouling [161,266]. However, the contribution of residual fouling to the total resistance was minor in comparison to the clean membrane ($R_m = 0.8 \pm 0.1 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$).

These results are promising for mitigation of G-AnMBR fouling, suggesting that a well-designed backwash (i.e., physical cleaning) could lead to longer filtration performance. Further research is needed to optimize the backwash parameters, such as intensity, frequency and duration, for the purpose of developing sustainable G-AnMBR domestic wastewater treatment.

Table 27 – Fouling resistance distribution for experimental periods 2, 3 and 4.

Resistances	Units	Period 2	Period 3	Period 4
$R_{fouling}$	$\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$	15.0 ± 1.1 (100%)	16.8 ± 0.6 (100%)	25.7 ± 4.7 (100%)
$R_{reversible}$	$\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$	15.0 ± 1.1 (100%)	16.4 ± 0.7 (97.9%)	25.1 ± 4.6 (97.7%)
$R_{irreversible}$	$\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$	–	0.3 ± 0.1 (1.9%)	0.4 ± 0.1 (1.6%)
$R_{residual}$	$\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$	–	0.1 ± 0.0 (0.2%)	0.2 ± 0.1 (0.8%)

3.3.3 Membrane fouling characteristics

The composition of the reversible fouling was characterized through 3DEEM analysis (Figure 54a) and PN and PS quantification (Figure 54b). Among the three fluorescent regions investigated, the major volume of fluorescence belonged to region I + II (72–85%), relating to colloidal and macromolecular protein-like compounds [232]. In addition, between 11% and 20% of the total fluorescence volume was part of region III + V, corresponding to humic

substances. Measurement of PN and PS contents, presented in Figure 54b, corroborates the predominance of PN materials within the fouling layer, with proportions of PN approximately 55%, 77% and 84% for periods 2, 3 and 4, respectively. It can therefore be assumed that PN in the form of colloidal materials and macromolecules prevailed in the G-AnMBR foulant, in accordance with previous observations [168,170,186]. The PN to PS ratio (PN/PS) was found to be strongly correlated with the decrease in HRT ($r = -0.996$, $p < 0.05$), demonstrating the rise in PN concentration in the cake layer during the experimental periods. Several factors, including the following, may be responsible for this phenomenon: (i) the increase of the permeate flux leads to higher OLRs, which promote the growth of biomass and biopolymers (mainly composed of PN and PS) [205]; (ii) the decrease of HRT reduces degradation of polymers and macromolecules because PN-based organic matter has been found to be more slowly and weakly biodegradable than that based on PS, thus leading to PN accumulation [186,267]; and (iii) PN has been reported to have higher hydrophobic characteristics than PS. Accordingly, PN has more tendency to adhere to membrane surface [268].

Because EPS have been identified as a key factor in membrane fouling [184,186,256], the fouling layer was further fractionated into SMP, LB-EPS and TB-EPS to identify the contribution of EPS fractions to total fouling. Figure 54c shows the repartition of the three EPS fractions extracted from the cake layer in periods 2, 3 and 4. Of the three EPS fractions, the TB-EPS were in higher proportion within the fouling layer for all the periods, followed by the SMP content and LB-EPS content. Nonetheless, the TB-EPS content progressively decreased from 63% to 43% as the permeate flux increased from 1.8 to 3.6 LMH, respectively. Conversely, the fraction of SMPs extracted from the fouling layer increased from 9% to 31% with the increase of permeate flux. The increase in SMPs was probably caused by the OLR increase and HRT decrease, which stimulated production of SMPs and reduced their degradation [205].

On the one hand, it might be concluded that bound-EPS (TB- and LB-EPS) represented an important fraction of the foulants deposit because bound-EPS were mostly within the fouling layer, in agreement with previous studies [186,246]. On the other hand, the SMP fraction increased with the increase of filtration flux and fouling resistance, which could suggest that SMPs play an important role in membrane fouling. Ding *et al.* [184] studied the extent of fouling caused by the three EPS fractions extracted from the cake sludge of a mesophilic AnMBR. It was found that at the same TOC concentration, SMPs caused the highest filtration resistance (50.2%) followed by LB-EPS (19.8%) and TB-EPS (30.0%). It was suggested that

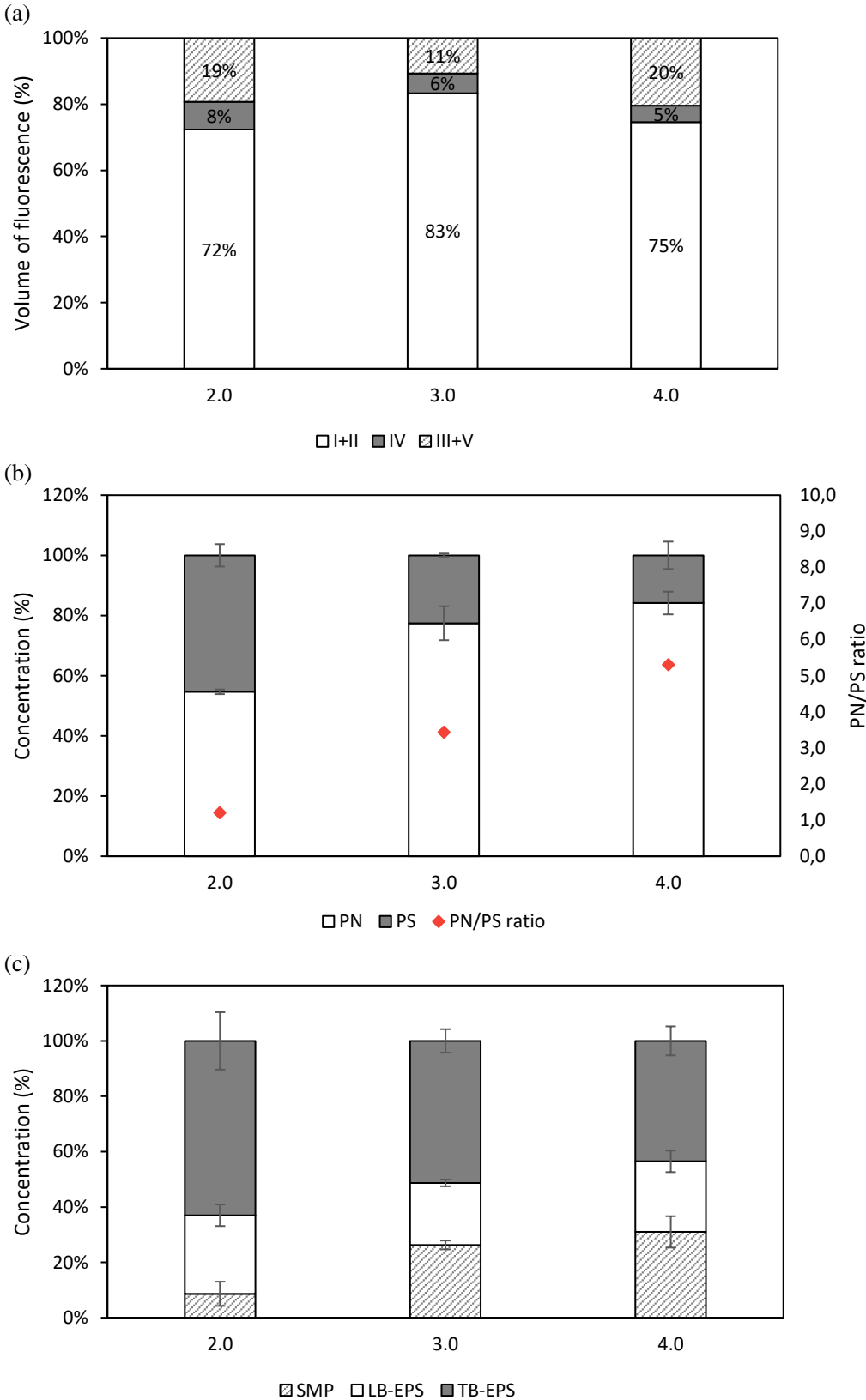


Figure 54 – Composition of membrane fouling characteristics obtained through (a) 3DEEM (I + II: protein-like substances, III + V: humic-like substances, IV: SMP-like molecules); (b) PN and PS concentration; (c) EPS concentration.

the SMP fraction exhibited a lower energy barrier than the bound-EPS fractions, so that SMPs needed to overcome weaker repulsive interaction energy to adhere to the membrane surface [184]. Accordingly, it is important to consider both the relative contribution and specific fouling resistance when evaluating the impact of EPS fractions (i.e., SMP, LB-EPS, TB-EPS) on membrane fouling. Although no clear conclusion can be provided regarding the major EPS contributor, the abundance of bound-EPS indicated the presence of biomass attachment on the membrane surface, while the SMP revealed an implication of dissolved compounds in global membrane fouling. Therefore, it is possible to conclude that the fouling was mainly due to the combination of organic and biological fouling.

To summarize, fouling layer analysis indicated that PN materials were the main foulant in the G-AnMBR system that was studied. PN content was highly influenced by the operating conditions. EPS clearly played a relevant role in membrane fouling. The role of EPS fractions in membrane fouling is still not clear; however, it is hypothesized that they can (i) participate in biomass–membrane bonding (bound-EPS), (ii) form a strong interaction with the membrane surface (SMPs) and (iii) create a wide EPS network, consolidating the cake layer.

3.4 Economic assessment

Figure 55a shows the gross cost, electricity revenue and net cost for the four scenarios evaluated for a plant lifetime of 30 years. Figure E2 and E3 of the supplementary information (Annexe E) illustrate the same results for a plant lifetime of 20 and 40 years, respectively. The results show that scenarios 3 and 4 featured the lowest net cost for the G-AnMBR system under study. The lower net cost of these scenarios compared with scenarios 1 and 2 can be mainly attributed to the lower membrane area required. This effect indicates that operating the membrane system at $J_{20,inst}$ below 3.6 LMH is not economically competitive for a G-AnMBR system operated without gas sparging. Of note, the net cost of Scenario 3 ($J_{p20,inst}$ 4.1 LMH) was slightly lower than Scenario 4 (6.0 LMH) (Figure 55a). In Scenario 4, high amounts of chemicals were needed for membrane cleaning (due to the high fouling rate) with a direct impact on membrane replacement frequency. In this regard, the extra costs regarding membrane cleaning and replacement in Scenario 4 did not offset the lower membrane purchase costs when compared with Scenario 3. These results show that achieving a compromise solution between operating the membranes at relatively higher fluxes (CAPEX) while consuming a moderate amount of chemicals (OPEX) is important to improve the economic competitiveness of a G-AnMBR system without gas sparging.

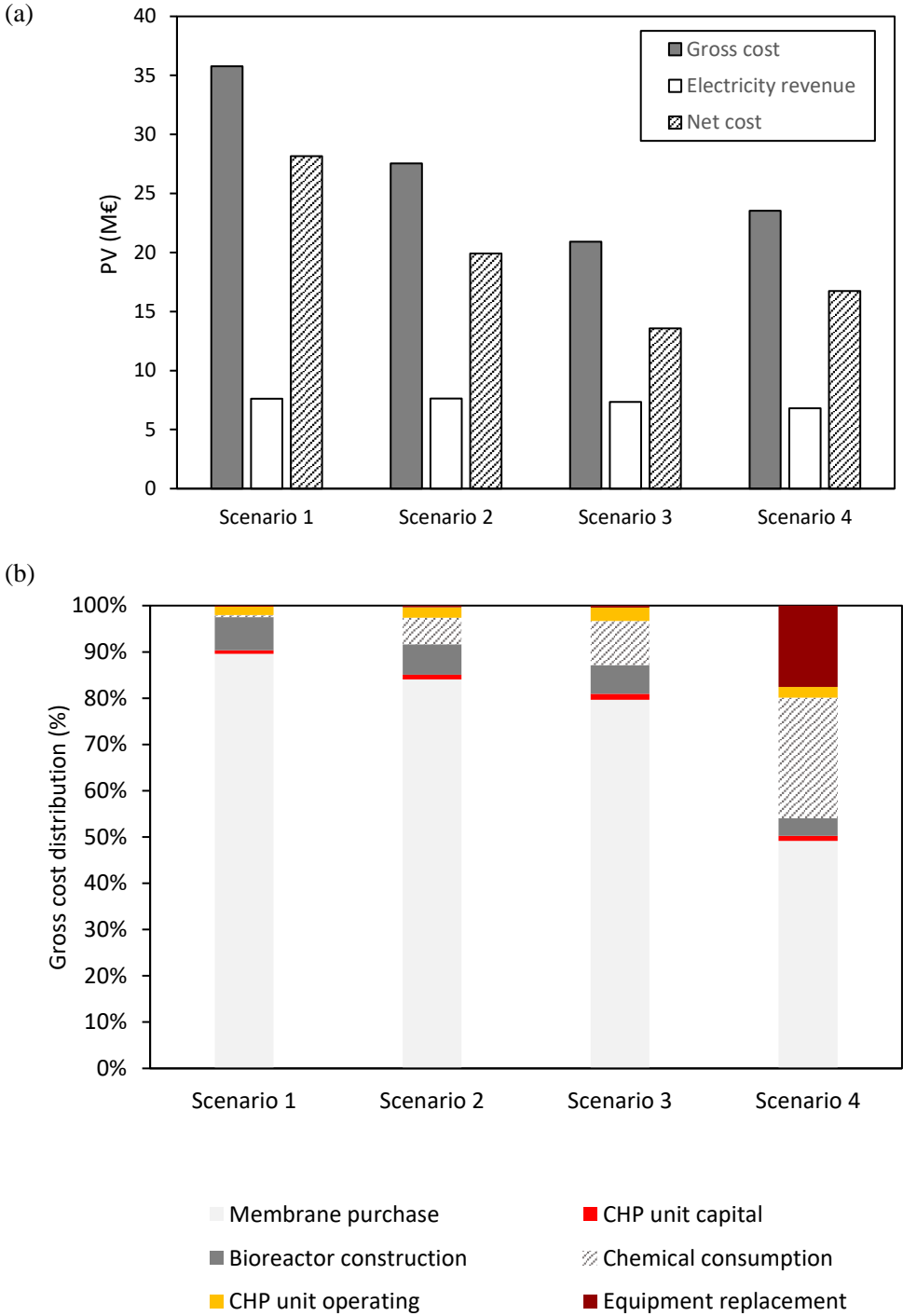


Figure 55 – (a) Present value (PV) of the net cost, gross cost and electricity revenue; (b) gross cost distribution for the four scenarios evaluated for a 30-year plant lifetime.

Figure 55b shows the gross cost distribution for the different scenarios. Detailed information regarding the distribution of the gross costs can be found in Table E4 of the supplementary information (Annexe E). Membrane purchase accounted for more than 50% of the gross cost for all the scenarios, although its contribution progressively decreased from 96% to 51% as the permeate flux increased from 2.8 to 6.0 LMH, respectively. The chemical cleaning also featured a relatively important impact on the gross cost in scenarios 2, 3 and 4. The contribution of chemical cleaning progressively increased with the permeate flux because the extent of membrane fouling was substantially higher at higher fluxes. This was particularly important in Scenario 4, in which the high fouling rate and chemical cleaning frequency made replacement of the membrane system necessary during the plant's lifetime, with a direct impact on the OPEX (see Table E4 of the supplementary information, Annexe E). These results highlight that the membrane chemical cleaning strategy is a key economic driver, especially in those scenarios in which intensive chemical cleaning is needed to control long-term membrane fouling.

4. Conclusions

The present work studied the impact of design parameters (i.e., OLR, permeate flux, HRT) on a G-AnMBR operated with a submerged UF membrane and without gas sparging as fouling control for mainstream domestic wastewater at ambient temperature. Four design OLRs were tested (OLR = 0.5, 0.8, 1.0 and 1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹) resulting in four HRT and permeate flux conditions.

- The G-AnMBR achieved a rapid steady-state and high COD removal efficiencies (>90%) for HRTs ranging between 14 and 7 h. The biological COD removal efficiency decreased at the highest OLR condition (1.6 kgCOD.m⁻³.d⁻¹); however, the membrane barrier helped to sustain a convenient COD removal rate (>75%) and allowed the acclimation of the granular sludge. The proportion of tCOD converted into methane was 77% at the lowest OLR and 70% at the highest OLR, confirming the decrease in biological activity with increasing OLR. However, more methane was recovered in the gaseous phase at the highest OLR (86% of the total methane produced) in comparison to the lowest OLR (65% of the total methane produced). Hence, at higher OLRs, the amount of bio-methane energy lost in the effluent and the greenhouse gas emissions were lowered.
- Membrane fouling increased with the permeate flux, highlighting the important role of this parameter in cake layer formation and build-up. The membrane fouling rate

noticeably increased from 0.03 to 2.86 kPa.d⁻¹ as the instantaneous flux increased from 2.8 to 6.0 LMH, respectively. Under all conditions, proteinaceous colloidal and macromolecules were the main components of the G-AnMBR cake layer. Membrane permeability was almost totally recovered after physical cleaning with water rinsing, demonstrating that fouling was mainly reversible.

- Finally, the economic evaluation showed that filtration flux, and the resulting membrane surface area, is a crucial parameter for G-AnMBR economics, with Scenario 3 (4.1 LMH) being the most economically favorable option.

Overall, these results have shown that achieving a compromise solution considering permeate flux and chemical cleaning for membrane fouling control is important to reduce the net cost of G-AnMBR systems operated without gas sparging. On this basis, the G-AnMBR could be a sustainable and efficient process for domestic wastewater treatment for local applications in which important financial, technical and energy resources cannot be deployed.

Conclusions et perspectives du Chapitre V

Dans ce Chapitre V, l'impact de l'intensification du G-AnMBR, au travers de l'augmentation du flux de filtration et de l'OLR – et donc de la diminution du HRT – a été analysé en termes de (i) performances du procédé, (ii) colmatage membranaire et (iii) coûts d'investissement et opérationnels. Pour ce faire, le G-AnMBR a été exploité pendant 365 jours, découpé en quatre périodes expérimentales où des flux de filtration de 3,8, 3,6, 4,1 et 6,0 LMH ont été appliqués – associés à des OLR de 0,5, 0,8, 1,0, 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ et des HRT de 14, 10, 7, 5 h, respectivement.

Concernant les **performances globales** du G-AnMBR :

- des taux d'élimination de la DCO supérieurs à 90% ont été mesurés pour les HRT entre 7 et 14h ;
- lorsque le HRT a été abaissé à 5 h, correspondant au plus fort OLR de 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹, une baisse de l'activité biologique a été observée, entraînant une chute du taux de dégradation de la DCO soluble à 57%. Cependant, l'impact de la chute du métabolisme bactérien sur les performances épuratoires du G-AnMBR a été atténué grâce à la filtration membranaire qui a maintenu un rendement total sur la DCO au-dessus de 75% par rétention de la DCOM et des MLSS. De plus, la rétention de toute la biomasse dans le réacteur a laissé le temps aux microorganismes de s'adapter et d'atteindre, au bout de 30 jours, un rendement d'élimination sur la DCO soluble et totale respectif de 80,6 % et 92,7 %.
- la quantité de méthane produite augmente avec l'augmentation de l'OLR puisque plus de DCO est apportée dans le réacteur. Par contre, le bilan de matière sur la DCO a démontré que la proportion de DCO transformée en méthane diminuait avec l'augmentation de l'OLR (77% et 70% pour un OLR de 0,5 et 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹, respectivement).
- la proportion de méthane retrouvée sous forme dissoute est inversement corrélée à l'augmentation de l'OLR, tel que 27% du méthane produit était sous forme dissoute pour un OLR de 0,5 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ contre 10% pour un OLR de 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹. L'augmentation de la production de méthane augmente les turbulences locales ce qui permet au biogaz de s'échapper plus facilement de la phase liquide et donc de diminuer la perte de méthane avec l'effluent de sortie.

Concernant le **colmatage membranaire** :

- le rôle déterminant du flux de filtration sur la vitesse de colmatage a été confirmé. Plus les forces de perméation sont grandes, plus les composés sont transportés vers la surface de la membrane. Ainsi, la vitesse de colmatage était de $0,03 \text{ kPa}\cdot\text{j}^{-1}$ à un flux de 2,8 LMH et de $2,86 \text{ kPa}\cdot\text{j}^{-1}$ pour un flux de 6,0 LMH.
- plus de 97% de la résistance à la filtration a été éliminée par simple lavage physique, i.e. rinçage à l'eau. Cela est cohérent avec le Chapitre IV où, quand les filtrations ont été réalisées avec la recirculation liquide, le dépôt de filtration de la liqueur mixte (granules + surnageant) a montré les mêmes taux de réversibilité que le surnageant seul. Au regard de la réversibilité du colmatage, il apparaît que l'encrassement de la membrane pourrait être mieux maîtrisé par la mise en place d'une méthode de décolmatage physique adaptée (e.g. durée, fréquence, intensité du rétrolavage).
- les analyses de 3DEEM et la quantification des PN et PS ont démontré que les colloïdes et macromolécules de type protéique seraient les responsables majeurs du colmatage dans le G-AnMBR. Cela vient confirmer les précédentes conclusions du Chapitre IV et apporte des informations complémentaires à la littérature concernant les hypothèses du colmatage membranaire.
- aucune conclusion n'a pu être tirée quant au rôle prépondérant des SMP ou des TB-EPS sur le colmatage membrane. D'un côté, la proportion de TB-EPS dans le gâteau de filtration était majoritaire pour toutes les périodes étudiées (43-63%). De l'autre, la proportion de SMP présente dans le gâteau de filtration a augmenté de 9% à 31% avec l'augmentation de l'OLR. Néanmoins, la présence concomitante des EPS et SMP indique un colmatage de nature biologique et organique.

Enfin, l'**étude technico-économique** a permis de conclure sur plusieurs points.

- Le flux de filtration est le paramètre ayant le plus d'impact sur la valeur actuelle nette sur 30 ans, i.e. le bilan économique (= bénéfices – dépenses) sur 30 ans, puisqu'il détermine la surface de membrane nécessaire. En effet, dans les quatre scénarios étudiés le coût d'investissement des membranes est de 45% à 90%.
- De trop faibles flux de filtration (cas de 2,8 et 3,6 LMH), associés à de faibles vitesses de colmatage, mènent à une sous-utilisation des membranes et un surinvestissement. À l'inverse, des flux de perméation trop élevés entraînent un colmatage trop important et

des lavages chimiques trop fréquents, ce qui réduit la durée de vie des membranes et augmente les coûts d'exploitation et de remplacement des membranes.

- Dans cette étude, pour un G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz, le flux de filtration intermédiaire de 4,1 LMH était la meilleure option, offrant un compromis entre productivité et coûts induits par le colmatage membranaire.

Au final, l'intensification du procédé est techniquement possible puisque de hauts rendements d'élimination de la DCO ont été atteints (~90%) grâce à la rétention de la DCO et des MLSS par la filtration membranaire et à la capacité d'adaptation des microorganismes anaérobies. Toutefois, d'un point de vue économique, l'augmentation du flux de filtration est limitée par le colmatage membranaire qui entraîne des coûts supplémentaires (lavage chimique, énergie, maintenance, changement des membranes). Le flux de filtration le plus économiquement avantageux sur le long-terme obtenu dans cette étude est de 4,1 LMH, ce qui demeure bien inférieur aux flux appliqués par les AeMBR (20-30 LMH) pour le traitement des eaux résiduaires urbaines centralisé. Néanmoins, la mise en œuvre des G-AnMBR pour le traitement décentralisé des eaux usées domestiques pourrait être une alternative durable intéressante.

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour but d'étudier un **G-AnMBR innovant pour le traitement des eaux usées domestiques à température ambiante**. Cette étude s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire, dans l'optique d'encourager le **développement de procédés de traitement à énergie positive**, accessibles, efficaces et durables.

L'état de l'art (Chapitre I) a souligné la difficulté des AnMBR à concurrencer les AeMBR en raison des difficultés à atteindre à la fois un bilan énergétique positif et des flux de filtration élevés. Pour cause, les AnMBR font l'objet de phénomènes de colmatage importants qui réduisent la productivité du procédé et augmentent les coûts opérationnels. La mise en œuvre des G-AnMBR pour le traitement des ERU suscite de l'intérêt pour l'aptitude qu'auraient les granules à réduire le colmatage membranaire et à augmenter les performances de traitement (production de biogaz et élimination de la DCO). De plus, l'étude bibliographique illustre un manque de connaissance relatif au colmatage membranaire dans les G-AnMBR. Pour assurer une gestion optimale du colmatage membranaire et minimiser les postes de dépenses énergétiques, il est nécessaire d'**identifier et comprendre les mécanismes de colmatage inhérents au G-AnMBR**. D'autre part, la quantité de bioénergie récupérée dans les eaux usées domestiques est limitée en raison de la faible charge organique et des températures sub-mésophiliques qui entraînent le ralentissement du métabolisme bactérien et la perte du méthane dissous. Pour atteindre à minima la neutralité énergétique, il est donc nécessaire de **favoriser la conversion de la matière organique en énergie** (méthane) et de **minimiser les dépenses énergétiques**. Or, les recherches sur les G-AnMBR pour les ERU sont récentes et encore peu nombreuses. Elles nécessitent donc de plus amples études pour étudier la capacité des boues granulaires à transformer la matière organique en méthane dans un milieu psychrophile.

Dans cette optique, un G-AnMBR avec une configuration novatrice a été étudié, consistant en un **réacteur UASB** combiné à une **membrane plane immergée** dans le lit de granules, et ce, **sans injection de biogaz** pour la maîtrise du colmatage membranaire. Le Chapitre III avait pour ambition de démontrer les bénéfices apportés par ce procédé hybride, par comparaison à un UASB classique, au regard (i) de l'élimination de la matière organique et de sa conversion en méthane, (ii) de la stabilité du procédé et de la biomasse et (iii) du bilan énergétique. Pour cela, il s'agissait d'effectuer une comparaison approfondie entre un G-AnMBR et un UASB, exploités dans les mêmes conditions, à une température de 25°C et alimentés par une eau usée synthétique. A l'issue de cette étude, il a été conclu que la filtration membranaire – assurant la rétention de toute la biomasse (granules, floes, bactéries libres), des particules en suspension,

ainsi que d'une partie de DCOM – confère au G-AnMBR de nombreux avantages par rapport à l'UASB, à savoir :

- (a) une meilleure stabilité du procédé et un temps de démarrage sensiblement immédiat ;
- (b) une **diversité et activité microbienne plus importantes** puisque la croissance de tous les microorganismes est possible au sein de différentes niches écologiques (i.e. biofilm flocc, granules, bactéries libres) ;
- (c) un **taux de DCO éliminée plus important**, s'élevant à 92,3% pour le G-AnMBR contre 79,2% pour l'UASB ;
- (d) une **meilleure qualité d'eau** en sortie, résultant en un effluent riche en nutriments et exempt de pathogènes et de matières en suspension, ce qui le rend potentiellement réutilisable (ferti-irrigation) ;
- (e) un **meilleur taux de conversion de la DCO en méthane**, grâce à la rétention de la DCOM et des composés peu biodégradables. Ces composés sont finalement transformés suite au temps de contact bactérie-pollution plus long ;
- (f) un taux de conversion de la DCO en biomasse plus faible, suite à l'élimination de la pression sélective, ce qui laisse plus de DCO disponible pour la production de méthane et entraîne une **faible production de boues** excédentaires ;
- (g) une plus grande quantité de méthane produite.

Ainsi, le G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz permet de répondre aux objectifs concernant l'optimisation de la production d'énergie et la réduction des consommations énergétiques. D'après les projections énergétiques, et par comparaison avec les données disponibles dans la littérature, le G-AnMBR s'avère être une alternative prometteuse avec un bilan énergétique net de $+0,58 \text{ kWh.m}^{-3}$, en considérant uniquement le méthane directement accessible dans la phase gazeuse. Les mesures expérimentales de biogaz qui ont été réalisées dans les phases gazeuse et dissoute conjointement, ont révélé la supersaturation du méthane dans la phase liquide et une proportion de méthane perdue sous forme dissoute de 22%. En prenant en compte ce méthane dissous, le gain énergétique net s'élèverait à $+0,77 \text{ kWh.m}^{-3}$ ce qui rendrait le G-AnMBR encore plus compétitif pour le traitement des eaux usées domestiques à énergie positive.

La problématique du colmatage membranaire dans les G-AnMBR a été abordée au travers du Chapitre IV. Il s'agissait d'évaluer la propension et les mécanismes de colmatage associés à une biomasse granulaire anaérobie. Afin d'y parvenir, une liqueur mixte de boues granulaires anaérobies a été fractionnée par taille (seuil de coupure 0,125 mm) en deux fractions : le

surnageant ($d_p < 0,125$ mm) et les granules ($d_p \geq 0,125$ mm). Des tests de filtration ont été réalisés sur chacune des fractions et sur la liqueur mixte pour voir l'implication respective de chaque fraction sur l'étendue du colmatage membranaire et mettre en évidence les interactions (synergiques ou antagonistes) entre les deux fractions au sein de la liqueur mixte. De plus, des conditions hydrodynamiques différentes (recirculation liquide et injection de gaz) ont été appliquées afin d'évaluer leur impact sur le colmatage membranaire et sur les granules. Il a ainsi été mis en évidence que :

- le surnageant joue un rôle prépondérant dans le colmatage membranaire des G-AnMBR en comparaison avec les granules. Le surnageant ($d_p < 0,125$ mm) se compose de floccs, petites particules et composés dissous et colloïdaux qui sont rapidement transportés à la surface de la membrane par les forces convectives de perméation. Leur accumulation sur la membrane entraîne la formation d'une couche de dépôt dense et compacte, induisant une faible perméabilité. Plus de 98% de la résistance induite par le surnageant est réversible par simple lavage physique, grâce à l'élimination du gâteau de filtration compact sous forme de fragment.
- lorsque le surnageant est mélangé aux granules (i.e. liqueur mixte), il existe une synergie entre les deux fractions qui entraîne une diminution significative du colmatage. Cette synergie est d'autant plus visible que l'intégrité des granules est conservée. Les granules atténuent le colmatage en augmentant la porosité du gâteau de filtration et par immobilisation d'une partie des composés en suspension. Par contre, la proportion de colmatage irréversible est plus importante (~20%), suggérant plus de blocage de pores et/ou d'interactions fortes entre les composés colmatants et la membrane.
- l'injection de gaz et les forces de cisaillement résultantes ont plus de faculté à atténuer les mécanismes de colmatage par rapport à la recirculation liquide. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'augmentation des forces de cisaillement n'entraîne pas plus d'atténuation du colmatage, confirmant la plus forte propension des petits composés à colmater la membrane. De plus, des conditions hydrodynamiques trop fortes entraînent l'abrasion des granules, ce qui est contreproductif pour la gestion du colmatage.
- les analyses de fluorescence 3D ont démontré la prédominance des composés de nature protéique dans le dépôt colmatant, quel que soit l'échantillon filtré (fractions et liqueur mixte).

Ainsi, le G-AnMBR configuré avec la membrane immergée directement dans le lit de granules et sans injection de biogaz est intéressant puisque cela évite la dégradation des granules et n'expose pas la membrane au surnageant seul, permettant de bénéficier des effets synergiques entre les granules et le surnageant. De plus, ces conclusions viennent compléter la littérature et soutiennent certaines hypothèses précédemment énoncées concernant l'implication majeure des protéines et des composés de petites tailles ($d_p < 0,125$ mm) dans le colmatage membranaire.

Le Chapitre V a permis d'évaluer les implications techniques et économiques de l'intensification du G-AnMBR, au travers de l'augmentation de la charge organique (OLR) et du flux – et donc de la réduction du HRT. Pour cela, le G-AnMBR a été exploité pendant 365 jours sous quatre conditions de flux de 2,8, 3,6, 4,1 et 6,0 LMH, entraînant des OLR de 0,5, 0,8, 1,0, 1,6 kgDCO.m⁻³.j⁻¹ et des HRT de 14, 10, 7, 5 h. Trois points majeurs peuvent être soulignés :

1. Performances globales du procédé :

- De très bons rendements d'élimination de la DCO ont été obtenus pour toutes les conditions appliquées (~90%), malgré une chute du taux de dégradation de la DCO au début de la Période 4 (OLR 0,5 kgDCO.m⁻³.j⁻¹, HRT 5 h). La membrane a permis de maintenir la stabilité du procédé au cours de cette phase transitoire (30 jours), jusqu'à ce que les microorganismes se soient adaptés aux conditions.
- Plus l'OLR augmente, plus la proportion de DCO convertie en méthane diminue, faisant état de la diminution de l'activité biologique. En revanche, la quantité de méthane retrouvée dans la phase liquide diminue avec l'augmentation de l'ORL, ce qui bénéficie au rendement énergétique et diminue les potentielles émissions de gaz à effet de serre.

2. Colmatage membranaire :

- L'intensification du procédé a mené à l'augmentation de la vitesse et de l'intensité du colmatage en raison des forces de perméation plus élevées et du changement de la composition de la liqueur mixte. En revanche, le colmatage est dans tous les cas réversible (> 97%) ce qui, d'après le Chapitre IV, suggère que le colmatage est dominé par les composés de petite taille du surnageant.
- Pour toutes les conditions étudiées, il a été conclu que les protéines colloïdales et macromoléculaires étaient les principales responsables du colmatage dans le G-AnMBR, en accord avec les conclusions précédemment énoncées. La présence

importante et simultanée des TB-EPS et SMP suggère un colmatage d'origine biologique et organique à la fois. Par contre, la prépondérance des SMP ou des TB-EPS dans les mécanismes de colmatage n'a pu être conclue.

3. Etude technico-économique :

Le flux de filtration a un impact considérable sur les coûts d'investissement du G-AnMBR, à cause de son lien direct avec les surfaces de filtration membranaire. Dans cette étude, le flux de perméat intermédiaire de 4,1 LMH s'est avéré être le choix économique le plus intéressant, avec un équilibre entre la productivité et les coûts associés à l'élimination du colmatage. Si les membranes sont sous-utilisées, l'investissement sera surestimé et, si les membranes sont soumises à un trop fort flux de filtration, le colmatage entrainera des coûts d'exploitation et de remplacement des membranes trop importants.

Ces travaux de thèse confortent alors le fort potentiel d'un G-AnMBR à membrane immergée et sans injection de biogaz pour le traitement des eaux usées domestiques à faible consommation énergétique sous climat tempéré. Dans la configuration étudiée, le G-AnMBR s'intègre parfaitement dans le nexus eau-énergie-alimentation en tirant parti de toutes les ressources disponibles dans les eaux usées, de par la conversion de la matière organique en énergie verte et l'obtention d'une eau usée traitée d'excellente qualité, dont il est alors possible de valoriser l'eau et les nutriments.

Toutefois, l'ensemble de ces résultats constituent à ce stade un travail préliminaire et les recherches doivent encore être approfondies (e.g. gaz dissous, colmatage membranaire, activité biologique, flux de filtration, eau usée réelle etc.). De nombreuses perspectives de travail sont à envisager afin de rendre ce procédé applicable à grande échelle pour le traitement des eaux usées domestiques à énergie positive.

- Les Chapitres III et V ont fait état de la perte de près d'un quart du méthane produit sous forme dissoute. Dans le but d'accroître le rendement énergétique et de réduire les émissions de gaz à effet de serre, la mise en place d'un post-traitement de récupération du biogaz est nécessaire. Plusieurs technologies ont été étudiées pour la récupération du biogaz dissous telles que des procédés de dégazéification, des méthodes biologiques ou des contacteurs membranaires [102,269]. Il convient de trouver des techniques à la fois efficaces et sobres en énergie.
- Il a été suggéré dans le Chapitre III que la membrane d'ultrafiltration permettait une plus grande diversité microbienne grâce à la rétention de toute la biomasse entraînant

une plus grande hétérogénéité de la biomasse (i.e. floccs, granules, bactéries libres). Des analyses microbiologiques permettraient de confirmer cette hypothèse et de comprendre plus précisément comment la membrane impacte l'activité biologique de l'UASB. De plus, il serait intéressant d'évaluer l'activité biologique en fonction de la taille des particules (gros, moyens et petits granules, floccs). Il pourrait être possible de trouver une taille de granules pour laquelle l'activité spécifique méthanogène serait optimale et le colmatage membranaire serait minimal.

- Le fractionnement effectué dans cette étude (Chapitre IV) ne distingue pas les EPS/SMP des composés sub-particulaires tels qu'énoncés dans le Chapitre I. De plus amples recherches seront nécessaires afin de déterminer le pouvoir colmatant spécifique des composés présents dans le surnageant des G-AnMBR. Par exemple, un fractionnement par taille des différentes fractions composant le surnageant (i.e. SMP/EPS, colloïde, sub-microparticule, microparticule – Chapitre I, Figure 20) et des tests de filtration sur chacune de ces fractions permettraient d'évaluer plus finement les composés colmatants et leurs propriétés. Des analyses au microscope électronique à balayage (SEM) et de distribution de taille des particules du dépôt formé à la surface de la membrane permettraient également de confirmer et mieux comprendre la structure du gâteau de filtration formé. La nécessité d'uniformiser les définitions, les sémantiques et les méthodes analytiques de fractionnement et de quantification reste toujours un point clé dans la problématique du colmatage membranaire.
- L'intégration d'une membrane d'osmose directe (FO) dans le G-AnMBR pourrait être intéressante du fait de la plus faible sensibilité au colmatage des membranes de FO et de leurs plus faibles consommations énergétiques. Le couplage UF et FO permettrait de réduire les dépenses énergétiques et de produire deux qualités d'eau : une eau traitée riche en nutriments, adaptée à la *reuse* en sortie d'UF et une eau pure dépourvue de toute matière organique en sortie de FO, potentiellement réutilisable en eau potable après dessalement. Ce procédé hybride s'intégrerait bien dans la stratégie d'économie circulaire et diminuerait la pression sur les masses d'eau.

Au final, l'application des G-AnMBR en remplacement des AeMBR n'est toujours pas économiquement compétitive à cause des flux de filtration trop faibles qui ne sont pas adéquats pour le traitement centralisé/intensif des eaux résiduaires urbaines. En revanche, la mise en place de G-AnMBR en tant que système décentralisé de traitement des eaux usées domestiques serait une solution envisageable. En effet, le traitement décentralisé implique des volumes

d'eaux usées à traiter moindres et donc les flux de perméation plus faibles seraient acceptables. En ce sens, le G-AnMBR serait une technologie accessible et efficace pour le traitement des eaux usées domestiques autant pour les nouvelles zones urbaines que pour les zones où les ressources énergétiques et financières sont faibles et/ou où l'espace au sol disponible est faible. Ainsi, le G-AnMBR participerait à la réalisation d'une partie des enjeux de développement durable concernant (i) l'accès à l'eau et à l'assainissement à tous et la réduction des inégalités, (ii) la protection de l'environnement et la préservation de la santé humaine, (iii) le développement de villes durables et la lutte contre le changement climatique ainsi que (iv) la préservation des ressources et des écosystèmes aquatiques [1].

Références bibliographiques

- [1] Organisation des Nations Unies. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021 : la valeur de l'eau. Paris: UNESCO; 2021.
- [2] Jones ER, van Vliet MTH, Qadir M, Bierkens MFP. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. *Earth System Science Data* 2021;13:237–54. <https://doi.org/10.5194/essd-13-237-2021>.
- [3] van Lier JB, Mahmoud N, Zeeman G. *Anaerobic Wastewater Treatment. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing; 2008.
- [4] Lobato LCS, Chernicharo CAL, Souza CL. Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. *Water Science and Technology* 2012;66:2745–53. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.514>.
- [5] Jiménez-Benítez A, Ferrer J, Rogalla F, Vázquez JR, Seco A, Robles Á. 12 - Energy and environmental impact of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) demonstration plant treating urban wastewater. In: Mannina G, Pandey A, Larroche C, Ng HY, Ngo HH, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 289–310. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819854-4.00012-5>.
- [6] Su X, Chiang P, Pan S, Chen G, Tao Y, Wu G, et al. Systematic approach to evaluating environmental and ecological technologies for wastewater treatment. *Chemosphere* 2019;218:778–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.108>.
- [7] Jenkins D, Wanner J. *Activated Sludge - 100 Years and Counting*. IWA Publishing; 2014.
- [8] Chernicharo CAL, van Lier JB, Noyola A, Bressani Ribeiro T. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2015;14:649–79. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9377-3>.
- [9] Bhunia P, Ghangrekar MM. Required minimum granule size in UASB reactor and characteristics variation with size. *Bioresource Technology* 2007;98:994–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.019>.
- [10] Zhang W, Liang W, Zhang Z, Hao T. Aerobic granular sludge (AGS) scouring to mitigate membrane fouling: Performance, hydrodynamic mechanism and contribution quantification model. *Water Research* 2021;188:116518. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116518>.
- [11] Lofrano G, Brown J. Wastewater management through the ages: A history of mankind. *Science of The Total Environment* 2010;408:5254–64. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.062>.
- [12] Judd S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier; 2010.
- [13] WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). *Wastewater: The Untapped Resource*. Paris: UNESCO; 2017.
- [14] Organisation mondiale de la Santé (OMS). *Eau potable 2022*.
- [15] Organisation des Nations Unies. *Rapport sur les objectifs de développement durable. 2020*.
- [16] Cai X, Wallington K, Shafiee-Jood M, Marston L. Understanding and managing the food-energy-water nexus – opportunities for water resources research. *Advances in Water Resources* 2018;111:259–73. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.11.014>.
- [17] Pikaar I, Guest J, Ganigué R, Jensen P, Rabaey K, Seviour T, et al. *Resource Recovery from Water: Principles and Application*. IWA Publishing. 2022. <https://doi.org/10.2166/9781780409566>.
- [18] Liao B-Q, Kraemer JT, Bagley DM. Anaerobic Membrane Bioreactors: Applications and Research Directions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2006;36:489–530. <https://doi.org/10.1080/10643380600678146>.

- [19] Roccaro P, Vagliasindi FGA. Membrane bioreactors for wastewater reclamation: Cost analysis. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 311–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819854-4.00013-7>.
- [20] Rattier M, Jimenez JA, Miller MW, Dhanasekar A, Willis J, Keller J, et al. Long-term comparison of pilot UASB and AnMBR systems treating domestic sewage at ambient temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022;10:108489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108489>.
- [21] Pahunang RR, Buonerba A, Senatore V, Oliva G, Ouda M, Zarra T, et al. Advances in technological control of greenhouse gas emissions from wastewater in the context of circular economy. *Science of The Total Environment* 2021;792:148479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148479>.
- [22] Mo W, Zhang Q. Energy–nutrients–water nexus: Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management* 2013;127:255–67. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.007>.
- [23] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD, Eddy M&. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill; 2003.
- [24] Canler J-P, Perret J-M, Choubert J-M. Le traitement du carbone et de l'azote pour des stations d'épuration de type boue activée confrontées à des fortes variations de charge et à des basses températures. Cas des stations touristiques hivernales de montagne. vol. 34. FNDAE et Cemagref; 2007.
- [25] Deronzier G, Choubert J-M. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées: comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique. Antony] [Paris: CEMAGREF Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales; 2004.
- [26] Pavlostathis SG. 6.31 - Kinetics and Modeling of Anaerobic Treatment and Biotransformation Processes. In: Moo-Young M, editor. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Burlington: Academic Press; 2011, p. 385–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00385-8>.
- [27] Bradley JA, Amend JP, LaRowe DE. Bioenergetic Controls on Microbial Ecophysiology in Marine Sediments. *Front Microbiol* 2018;9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00180>.
- [28] Garcia-Bernet D, Steyer J-P, Bernet N. Traitement anaérobie des effluents industriels liquides. *Techniques de l'ingénieur Génie des procédés et protection de l'environnement* 2017;base documentaire : TIB327DUO.:25.
- [29] Chetty S, Pillay K. Application of the DIY carbon footprint calculator to a wastewater treatment works. *Water SA* 2015;41:263–72. <https://doi.org/10.4314/wsa.v41i2.12>.
- [30] Rattier M, Jimenez JA, Miller MW, Dhanasekar A, Willis J, Keller J, et al. Long-term comparison of pilot UASB and AnMBR systems treating domestic sewage at ambient temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022;10:108489. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108489>.
- [31] Hussain A, Mehrotra I, Kumar P. Nitrogen and phosphorus requirement in anaerobic process: A review. *Environmental Engineering and Management Journal* 2015;14:769–80. <https://doi.org/10.30638/eemj.2015.086>.
- [32] McCartney DM, Oleszkiewicz JA. Competition between methanogens and sulfate reducers: effect of COD:sulfate ratio and acclimation. *Water Environment Research* 1993;65:655–64. <https://doi.org/10.2175/WER.65.5.8>.
- [33] Hao OJ, Chen JM, Huang L, Buglass RL. Sulfate-reducing bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1996;26:155–87. <https://doi.org/10.1080/10643389609388489>.

- [34] Smith AL, Skerlos SJ, Raskin L. Psychrophilic anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater. *Water Research* 2013;47:1655–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.028>.
- [35] Yoo R, Kim J, McCarty PL, Bae J. Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system. *Bioresource Technology* 2012;120:133–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.028>.
- [36] Degueurce A. La méthanisation par voie sèche agricole appliquée aux fumiers de bovins: optimisation de la recirculation des lixiviats. 2016.
- [37] Luo J, Zhang Q, Zhao J, Wu Y, Wu L, Li H, et al. Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2020;383:121176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121176>.
- [38] Moletta R. La méthanisation (2e ed.). Lavoisier; 2011.
- [39] Visvanathan C, Abeynayaka A. Developments and future potentials of anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) 2012:23.
- [40] Tezel U, Tandukar M, Pavlostathis SG. 6.30 - Anaerobic Biotreatment of Municipal Sewage Sludge. In: Moo-Young M, editor. *Comprehensive Biotechnology* (Third Edition), Oxford: Pergamon; 2011, p. 396–410. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00368-2>.
- [41] Lettinga G, Rebac S, Zeeman G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 2001;19:363–70. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(01\)01701-2](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(01)01701-2).
- [42] Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 2008;99:7928–40. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>.
- [43] Boulenger P, Gallouin Y. *Traitements biologiques anaérobies des effluents industriels*. Ed. Techniques Ingénieur; 2009.
- [44] Wei J, Hao X, van Loosdrecht MCM, Li J. Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;89:16–26. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.042>.
- [45] Mojab H, Raj E, Pacheco-Ruiz S. Granular sludge bed anaerobic treatment systems for resource recovery. In: Bhaskar T, Pandey A, Rene ER, Tsang DCW, editors. *Waste Biorefinery*, Elsevier; 2020, p. 107–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818228-4.00004-6>.
- [46] Burton FL, Tchobanoglous G, Tsuchihashi R, Stensel HD, Inc M& E. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill Education; 2013.
- [47] Lettinga G, Velsen AFM van, Hobma SW, Zeeuw W de, Klapwijk A. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnology and Bioengineering* 1980;22:699–734. <https://doi.org/10.1002/bit.260220402>.
- [48] Lettinga G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie van Leeuwenhoek* 1995;67:3–28. <https://doi.org/10.1007/BF00872193>.
- [49] Srinivasa Raghavan DS, Qiu G, Song Y, Ting Y-P. Anaerobic Treatment of Low-Strength Wastewater. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2017, p. 293–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63665-2.00012-6>.
- [50] Show K-Y, Yan Y, Yao H, Guo H, Li T, Show D-Y, et al. Anaerobic granulation: A review of granulation hypotheses, bioreactor designs and emerging green applications. *Bioresource Technology* 2020;300:122751. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122751>.

- [51] Liu Y, Xu H-L, Yang S-F, Tay J-H. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Research* 2003;37:661–73. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00351-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00351-2).
- [52] Chen C, Guo WS, Ngo HH, Liu Y, Du B, Wei Q, et al. Evaluation of a sponge assisted-granular anaerobic membrane bioreactor (SG-AnMBR) for municipal wastewater treatment. *Renewable Energy* 2017;111:620–7. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.055>.
- [53] Derlon N, Wagner J, da Costa RHR, Morgenroth E. Formation of aerobic granules for the treatment of real and low-strength municipal wastewater using a sequencing batch reactor operated at constant volume. *Water Research* 2016;105:341–50. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.007>.
- [54] Chen C. Development of specific granular growth anaerobic membrane bioreactors for domestic wastewater treatment. Thesis. 2018.
- [55] Owusu-Agyeman I, Eyice Ö, Cetecioglu Z, Plaza E. The study of structure of anaerobic granules and methane producing pathways of pilot-scale UASB reactors treating municipal wastewater under sub-mesophilic conditions. *Bioresource Technology* 2019;290:121733. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121733>.
- [56] Degremont. *Mémento technique de l'eau*, 6ème édition. vol. 1. Lavoisier; 1991.
- [57] Liu Y, Xu H-L, Show K-Y, Tay J-H. Anaerobic granulation technology for wastewater treatment. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2002;18:99–113. <https://doi.org/10.1023/A:1014459006210>.
- [58] O'Reilly J, Lee C, Chinalia F, Collins G, Mahony T, O'Flaherty V. Microbial community dynamics associated with biomass granulation in low-temperature (15°C) anaerobic wastewater treatment bioreactors. *Bioresource Technology* 2010;101:6336–44. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.049>.
- [59] Stronach SM, Rudd T, Lester JN. *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment*. vol. 2. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1986. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-71215-9>.
- [60] Pevere A. Apport des mesures rhéologiques à l'étude des biomasses épuratoires granulaires anaérobies. These de doctorat. Limoges, 2006.
- [61] Campo R, Lubello C, Lotti T, Di Bella G. Aerobic Granular Sludge–Membrane BioReactor (AGS–MBR) as a Novel Configuration for Wastewater Treatment and Fouling Mitigation: A Mini-Review. *Membranes* 2021;11:261. <https://doi.org/10.3390/membranes11040261>.
- [62] Martin-Garcia I, Monsalvo V, Pidou M, Le-Clech P, Judd SJ, McAdam EJ, et al. Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 2011;382:41–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.042>.
- [63] Wang S, Liu Z, Yang M, Zhou Y, Yang M, Long M, et al. The differences in characteristics of extracellular polymeric substances of flocs and anammox granules impacted aggregation. *Bioprocess Biosyst Eng* 2021;44:1711–20. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02554-2>.
- [64] Zhang W, Jiang F. Membrane fouling in aerobic granular sludge (AGS)-membrane bioreactor (MBR): Effect of AGS size. *Water Research* 2019;157:445–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.069>.
- [65] Jing-Feng W, Zhi-Gang Q, Zhi-Qiang C, Jun-Wen L, Yi-Hong Z, Xuan W, et al. Comparison and Analysis of Membrane Fouling between Flocculent Sludge Membrane Bioreactor and Granular Sludge Membrane Bioreactor. *PLOS ONE* 2012;7:e40819. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040819>.
- [66] Xuan W, Bin Z, Zhiqiang S, Zhigang Q, Zhaoli C, Min J, et al. The EPS characteristics of sludge in an aerobic granule membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2010;101:8046–50. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.074>.

- [67] Fang HHP, Chui H-K, Li Y-Y. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. *Water Science and Technology* 1995;32:165–72. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00021-2](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00021-2).
- [68] Gonzalez-Gil G, Lens PNL, Van Aelst A, Van As H, Versprille AI, Lettinga G. Cluster Structure of Anaerobic Aggregates of an Expanded Granular Sludge Bed Reactor. *Appl Environ Microbiol* 2001;67:3683–92. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.8.3683-3692.2001>.
- [69] Satoh H, Miura Y, Tsushima I, Okabe S. Layered Structure of Bacterial and Archaeal Communities and Their In Situ Activities in Anaerobic Granules. *AEM* 2007;73:7300–7. <https://doi.org/10.1128/AEM.01426-07>.
- [70] Zhang J, Pan J-Q, Zhao S, Gan P, Qin C-R, Wang Z-W, et al. Calcium migration inside anaerobic granular sludge: Evidence from calcium carbonate precipitation pattern. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021;625:126890. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126890>.
- [71] McHugh S, O'Reilly C, Mahony T, Colleran E, O'Flaherty V. Anaerobic Granular Sludge Bioreactor Technology. *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology* 2003;2:225–45. <https://doi.org/10.1023/B:RESB.0000040465.45300.97>.
- [72] Rosa-Masegosa A, Muñoz-Palazon B, Gonzalez-Martinez A, Fenice M, Gorrasi S, Gonzalez-Lopez J. New Advances in Aerobic Granular Sludge Technology Using Continuous Flow Reactors: Engineering and Microbiological Aspects. *Water* 2021;13:1792. <https://doi.org/10.3390/w13131792>.
- [73] Xing F, Wang T, Yun H, Wang X. The granular sludge membrane bioreactor: A new tool to enhance Anammox performance and alleviate membrane fouling. *Biochemical Engineering Journal* 2022;187:108628. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108628>.
- [74] Chernicharo CAL, Almeida PGS, Lobato LCS, Couto TC, Borges JM, Lacerda YS. Experience with the design and start up of two full-scale UASB plants in Brazil: enhancements and drawbacks. *Water Science and Technology* 2009;60:507–15. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.383>.
- [75] Pandey N, Dubey SK. Up-flow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Based Sewage Treatment Plant (STP) at Mirzapur: A Review 2014;3:6.
- [76] Trego AC, Conall Holohan B, Keating C, Graham A, O'Connor S, Gerardo M, et al. First proof of concept for full-scale, direct, low-temperature anaerobic treatment of municipal wastewater. *Bioresource Technology* 2021;341:125786. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125786>.
- [77] Tomczak W, Gryta M. Energy-Efficient AnMBRs Technology for Treatment of Wastewaters: A Review. *Energies* 2022;15:4981. <https://doi.org/10.3390/en15144981>.
- [78] Yang J, Monnot M, Eljaddi T, Ercolei L, Simonian L, Moulin P. Ultrafiltration as tertiary treatment for municipal wastewater reuse. *Separation and Purification Technology* 2021;272:118921. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118921>.
- [79] Bailey AD, Hansford GS, Dold PL. The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration. *Water Research* 1994;28:291–5. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90266-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90266-6).
- [80] Kimura S. Japan's Aqua Renaissance '90 Project. *Water Sci Technol* 1991;23:1573–82. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0611>.
- [81] Ross W, Barnard J, Rouxl I, de Villiers H. Application of ultrafiltration membranes for solids liquid separation in anaerobic digestion systems: The ADUF process t 1990;16:7.
- [82] Bérubé PR, Hall ER, Sutton PM. Parameters Governing Permeate Flux in an Anaerobic Membrane Bioreactor Treating Low-Strength Municipal Wastewaters: A Literature Review. *Water Environment Research* 2006;78:887–96. <https://doi.org/10.2175/106143005X72858>.

- [83] Stuckey DC. Recent developments in anaerobic membrane reactors. *Bioresource Technology* 2012;122:137–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.138>.
- [84] Maaz M, Yasin M, Aslam M, Kumar G, Atabani AE, Idrees M, et al. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: Novel configurations, fouling control and energy considerations. *Bioresource Technology* 2019;283:358–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.061>.
- [85] Chen C, Liu Z, Huang X. Anaerobic membrane bioreactors for sustainable and energy-efficient municipal wastewater treatment. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 335–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00014-2>.
- [86] Martin I, Pidou M, Soares A, Judd S, Jefferson B. Modelling the energy demands of aerobic and anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment. *Environmental Technology* 2011;32:921–32. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.565806>.
- [87] Bokhary A, Maleki E, Hong Y, Hai FI, Liao B. Anaerobic membrane bioreactors: Basic process design and operation. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 25–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00002-6>.
- [88] Lim K, Evans PJ, Parameswaran P. Long-Term Performance of a Pilot-Scale Gas-Sparged Anaerobic Membrane Bioreactor under Ambient Temperatures for Holistic Wastewater Treatment. *Environ Sci Technol* 2019;53:7347–54. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06198>.
- [89] Chen C, Guo W, Ngo HH, Chang SW, Duc Nguyen D, Dan Nguyen P, et al. Impact of reactor configurations on the performance of a granular anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2017;121:131–8. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.03.021>.
- [90] Duncan J, Bokhary A, Fatehi P, Kong F, Lin H, Liao B. Thermophilic membrane bioreactors: A review. *Bioresource Technology* 2017;243:1180–93. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.059>.
- [91] Bouman R, Hefferman B. AnMBR, Anaerobic Membrane Bioreactor - From conception to full-scale and future outlook n.d.
- [92] Robles Á, Ruano MV, Ribes J, Seco A, Ferrer J, Judd S. Immersed anaerobic MBRs: are they viable? 2014.
- [93] Martinez-Sosa D, Helmreich B, Netter T, Paris S, Bischof F, Horn H. Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. *Bioresource Technology* 2011;102:10377–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.012>.
- [94] Giménez JB, Martí N, Robles A, Ferrer J, Seco A. Anaerobic treatment of urban wastewater in membrane bioreactors: evaluation of seasonal temperature variations. *Water Sci Technol* 2014;69:1581–8. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.069>.
- [95] Robles Á, Durán F, Giménez JB, Jiménez E, Ribes J, Serralta J, et al. Anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating urban wastewater in mild climates. *Bioresource Technology* 2020;314:123763. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123763>.
- [96] Martin-Garcia I, Mokosch M, Soares A, Pidou M, Jefferson B. Impact on reactor configuration on the performance of anaerobic MBRs: Treatment of settled sewage in temperate climates. *Water Research* 2013;47:4853–60. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.008>.
- [97] Shin C, Tilmans SH, Chen F, McCarty PL, Criddle CS. Temperate climate energy-positive anaerobic secondary treatment of domestic wastewater at pilot-scale. *Water Research* 2021;204:117598. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117598>.

- [98] Kong Z, Li L, Wu J, Wang T, Rong C, Luo Z, et al. Evaluation of bio-energy recovery from the anaerobic treatment of municipal wastewater by a pilot-scale submerged anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) at ambient temperature. *Bioresource Technology* 2021;339:125551. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125551>.
- [99] Kong Z, Wu J, Rong C, Wang T, Li L, Luo Z, et al. Large pilot-scale submerged anaerobic membrane bioreactor for the treatment of municipal wastewater and biogas production at 25 °C. *Bioresour Technol* 2021;319:124123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124123>.
- [100] Kong Z, Wu J, Rong C, Wang T, Li L, Luo Z, et al. Sludge yield and degradation of suspended solids by a large pilot-scale anaerobic membrane bioreactor for the treatment of real municipal wastewater at 25 °C. *Science of The Total Environment* 2021;759:143526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143526>.
- [101] Yeo H, An J, Reid R, Rittmann BE, Lee H-S. Contribution of Liquid/Gas Mass-Transfer Limitations to Dissolved Methane Oversaturation in Anaerobic Treatment of Dilute Wastewater. *Environ Sci Technol* 2015;49:10366–72. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02560>.
- [102] Sohaib Q, Kalakech C, Charmette C, Cartier J, Lesage G, Mericq J-P. Hollow-Fiber Membrane Contactor for Biogas Recovery from Real Anaerobic Membrane Bioreactor Permeate. *Membranes* 2022;12:112. <https://doi.org/10.3390/membranes12020112>.
- [103] Judd SJ. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. *Chemical Engineering Journal* 2016;305:37–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.141>.
- [104] Wang KM, Garcia NM, Soares A, Jefferson B, McAdam EJ. Comparison of fouling between aerobic and anaerobic MBR treating municipal wastewater. *H2Open Journal* 2018;1:131–59. <https://doi.org/10.2166/h2oj.2018.109>.
- [105] Batstone DJ, Virdis B. The role of anaerobic digestion in the emerging energy economy. *Current Opinion in Biotechnology* 2014;27:142–9. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.01.013>.
- [106] Smith AL, Stadler LB, Cao L, Love NG, Raskin L, Skerlos SJ. Navigating Wastewater Energy Recovery Strategies: A Life Cycle Comparison of Anaerobic Membrane Bioreactor and Conventional Treatment Systems with Anaerobic Digestion. *Environ Sci Technol* 2014;48:5972–81. <https://doi.org/10.1021/es5006169>.
- [107] Chen L, Gu Y, Cao C, Zhang J, Ng J-W, Tang C. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Research* 2014;50:114–23. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.009>.
- [108] Gu Y, Chen L, Ng J-W, Lee C, Chang VW-C, Tang CY. Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition. *Journal of Membrane Science* 2015;490:197–208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.032>.
- [109] Bacaksiz AM, Kaya Y, Aydiner C. Techno-economic preferability of cost-performance effective draw solutions for forward osmosis and osmotic anaerobic bioreactor applications. *Chemical Engineering Journal* 2021;410:127535. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127535>.
- [110] Vinardell S, Astals S, Peces M, Cardete MA, Fernández I, Mata-Alvarez J, et al. Advances in anaerobic membrane bioreactor technology for municipal wastewater treatment: A 2020 updated review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020;130:109936. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109936>.
- [111] Wang X, Wang C, Tang CY, Hu T, Li X, Ren Y. Development of a novel anaerobic membrane bioreactor simultaneously integrating microfiltration and forward osmosis

- membranes for low-strength wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 2017;527:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.062>.
- [112] Ruigómez I, Vera L, González E, Rodríguez-Sevilla J. Pilot plant study of a new rotating hollow fibre membrane module for improved performance of an anaerobic submerged MBR. *Journal of Membrane Science* 2016;514:105–13. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.061>.
- [113] Ruigómez I, Vera L, González E, González G, Rodríguez-Sevilla J. A novel rotating HF membrane to control fouling on anaerobic membrane bioreactors treating wastewater. *Journal of Membrane Science* 2016;501:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.011>.
- [114] Prieto AL, Futselaar H, Lens PNL, Bair R, Yeh DH. Development and start up of a gas-lift anaerobic membrane bioreactor (GI-AnMBR) for conversion of sewage to energy, water and nutrients. *Journal of Membrane Science* 2013;441:158–67. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.016>.
- [115] Dolejs P, Ozcan O, Bair R, Ariunbaatar J, Bartacek J, Lens PNL, et al. Effect of psychrophilic temperature shocks on a gas-lift anaerobic membrane bioreactor (GI-AnMBR) treating synthetic domestic wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 2017;16:108–14. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.12.005>.
- [116] Aslam M, McCarty PL, Bae J, Kim J. The effect of fluidized media characteristics on membrane fouling and energy consumption in anaerobic fluidized membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology* 2014;132:10–5. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.049>.
- [117] Evans PJ, Parameswaran P, Lim K, Bae J, Shin C, Ho J, et al. A comparative pilot-scale evaluation of gas-sparged and granular activated carbon-fluidized anaerobic membrane bioreactors for domestic wastewater treatment. *Bioresource Technology* 2019;288:120949. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.072>.
- [118] Gao D-W, Hu Q, Yao C, Ren N-Q, Wu W-M. Integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2014;240:362–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.012>.
- [119] Shin C, McCarty PL, Kim J, Bae J. Pilot-scale temperate-climate treatment of domestic wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR). *Bioresource Technology* 2014;159:95–103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.060>.
- [120] Hu AY, Stuckey DC. Activated Carbon Addition to a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor: Effect on Performance, Transmembrane Pressure, and Flux. *Journal of Environmental Engineering* 2007;133:73–80. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2007\)133:1\(73\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:1(73)).
- [121] Aslam M, Charfi A, Kim J. Membrane scouring to control fouling under fluidization of non-adsorbing media for wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:1061–71. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8527-2>.
- [122] Charfi A, Park E, Aslam M, Kim J. Particle-sparged anaerobic membrane bioreactor with fluidized polyethylene terephthalate beads for domestic wastewater treatment: Modelling approach and fouling control. *Bioresource Technology* 2018;258:263–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.093>.
- [123] Kim M, Lam TYC, Tan G-YA, Lee P-H, Kim J. Use of polymeric scouring agent as fluidized media in anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment: System performance and microbial community. *Journal of Membrane Science* 2020;606:118121. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118121>.
- [124] Shin C, Kim K, McCarty PL, Kim J, Bae J. Integrity of hollow-fiber membranes in a pilot-scale anaerobic fluidized membrane bioreactor (AFMBR) after two-years of

- operation. *Separation and Purification Technology* 2016;162:101–5. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.019>.
- [125] Aslam M, Yang P, Lee P-H, Kim J. Novel staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor: Energy reduction, fouling control and microbial characterization. *Journal of Membrane Science* 2018;553:200–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.038>.
- [126] Aslam M, McCarty PL, Shin C, Bae J, Kim J. Low energy single-staged anaerobic fluidized bed ceramic membrane bioreactor (AFCMBR) for wastewater treatment. *Bioresource Technology* 2017;240:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.017>.
- [127] Liu J, Eng CY, Ho JS, Chong TH, Wang L, Zhang P, et al. Quorum quenching in anaerobic membrane bioreactor for fouling control. *Water Research* 2019;156:159–67. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.029>.
- [128] Liu J, Zhang L, Zhang P, Zhou Y. Quorum quenching altered microbial diversity and activity of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) and enhanced methane generation. *Bioresource Technology* 2020;315:123862. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123862>.
- [129] Xu B, Ng TCA, Huang S, He M, Varjani S, Ng HY. Quorum quenching affects biofilm development in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR): from macro to micro perspective. *Bioresource Technology* 2022;344:126183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126183>.
- [130] Xu B, Ng TCA, Huang S, Ng HY. Effect of quorum quenching on EPS and size-fractionated particles and organics in anaerobic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment. *Water Research* 2020;179:115850. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115850>.
- [131] Hu Y, Yang Y, Zang Y, Zhang J, Wang XC. 11 - Anaerobic dynamic membrane bioreactors (AnDMBRs) for wastewater treatment. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 259–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00011-7>.
- [132] Zhang X, Wang Z, Wu Z, Lu F, Tong J, Zang L. Formation of dynamic membrane in an anaerobic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 2010;165:175–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.013>.
- [133] Kong Z, Xue Y, Zhang Y, Hao T, Chen H, Sun J, et al. Insights into the carbon neutrality for the treatment process engineering of municipal wastewater by anaerobic membrane bioreactor integrated with partial nitrification-anammox: CO₂ reduction and energy recovery. *Journal of Water Process Engineering* 2022;49:102996. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102996>.
- [134] Li X, Gao F, Hua Z, Du G, Chen J. Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling. *Separation and Purification Technology* 2005;46:19–25. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.04.003>.
- [135] Iorhemen OT, Hamza RA, Zaghoul MS, Tay JH. Aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Extracellular polymeric substances (EPS) analysis. *Water Research* 2019;156:305–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.020>.
- [136] Zhang B, Huang D, Shen Y, Yin W, Gao X, Zhang B, et al. Treatment of municipal wastewater with aerobic granular sludge membrane bioreactor (AGMBR): Performance and membrane fouling. *Journal of Cleaner Production* 2020;273:123124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123124>.
- [137] Zhang W, Liang W, Zhang Z. Dynamic scouring of multifunctional granular material enhances filtration performance in membrane bioreactor: Mechanism and modeling.

- Journal of Membrane Science 2022;120979.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120979>.
- [138] Hernández AE, Belalcazar LC, Rodríguez MS, Giraldo E. Retention of granular sludge at high hydraulic loading rates in an anaerobic membrane bioreactor with immersed filtration. *Water Science and Technology* 2002;45:169–74.
<https://doi.org/10.2166/wst.2002.0321>.
- [139] Chu L-B, Yang F-L, Zhang X-W. Anaerobic treatment of domestic wastewater in a membrane-coupled expanded granular sludge bed (EGSB) reactor under moderate to low temperature. *Process Biochemistry* 2005;40:1063–70.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.03.010>.
- [140] Faria CV, Ricci BC, Silva AFR, Amaral MCS, Fonseca FV. Removal of micropollutants in domestic wastewater by expanded granular sludge bed membrane bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection* 2020;136:223–33.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.033>.
- [141] Liu Y, Zhang K, Bakke R, Li C, Liu H. Membrane installation for enhanced up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) performance. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2013;116:357–61. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.03.004>.
- [142] Liu Y, Liu H, Cui L, Zhang K. The ratio of food-to-microorganism (F/M) on membrane fouling of anaerobic membrane bioreactors treating low-strength wastewater. *Desalination* 2012;297:97–103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.026>.
- [143] An YingYu, Yang FengLin, Buccioli Benjamin, Wong FookSin. Municipal Wastewater Treatment Using a UASB Coupled with Cross-Flow Membrane Filtration. *Journal of Environmental Engineering* 2009;135:86–91. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2009\)135:2\(86\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135:2(86)).
- [144] Salazar-Peláez ML, Morgan-Sagastume JM, Noyola A. Influence of hydraulic retention time on fouling in a UASB coupled with an external ultrafiltration membrane treating synthetic municipal wastewater. *Desalination* 2011;277:164–70.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.021>.
- [145] Salazar-Peláez ML, Morgan-Sagastume JM, Noyola A. Influence of hydraulic retention time on UASB post-treatment with UF membranes. *Water Science and Technology* 2011;64:2299–305. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.689>.
- [146] Chen C, Guo W, Ngo HH. Advances in Granular Growth Anaerobic Membrane Bioreactor (G-AnMBR) for Low Strength Wastewater Treatment 2016:7.
- [147] Wang KM, Soares A, Jefferson B, McAdam EJ. Comparable membrane permeability can be achieved in granular and flocculent anaerobic membrane bioreactor for sewage treatment through better sludge blanket control. *Journal of Water Process Engineering* 2019;28:181–9. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.01.016>.
- [148] Wang KM, Cingolani D, Eusebi AL, Soares A, Jefferson B, McAdam EJ. Identification of gas sparging regimes for granular anaerobic membrane bioreactor to enable energy neutral municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 2018;555:125–33. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.032>.
- [149] Yang J, Ji X, Lu L, Ma H, Chen Y, Guo J, et al. Performance of an anaerobic membrane bioreactor in which granular sludge and dynamic filtration are integrated. *Biofouling* 2017;33:36–44. <https://doi.org/10.1080/08927014.2016.1262845>.
- [150] Smith AL, J. Skerlos S, Raskin L. Anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater at psychrophilic temperatures ranging from 15 °C to 3 °C. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2015;1:56–64.
<https://doi.org/10.1039/C4EW00070F>.
- [151] Watanabe R, Nie Y, Wakahara S, Komori D, Li Y-Y. Investigation on the response of anaerobic membrane bioreactor to temperature decrease from 25°C to 10°C in sewage

- treatment. *Bioresource Technology* 2017;243:747–54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.001>.
- [152] Ji J, Ni J, Ohtsu A, Isozumi N, Hu Y, Du R, et al. Important effects of temperature on treating real municipal wastewater by a submerged anaerobic membrane bioreactor: Removal efficiency, biogas, and microbial community. *Bioresour Technol* 2021;336:125306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125306>.
- [153] Ji J, Chen Y, Hu Y, Ohtsu A, Ni J, Li Y, et al. One-year operation of a 20-L submerged anaerobic membrane bioreactor for real domestic wastewater treatment at room temperature: Pursuing the optimal HRT and sustainable flux. *Science of The Total Environment* 2021;775:145799. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145799>.
- [154] Lew B, Tarre S, Beliavski M, Dosoretz C, Green M. Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment. *Desalination* 2009;243:251–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.027>.
- [155] Ozgun H, Gimenez JB, Ersahin ME, Tao Y, Spanjers H, van Lier JB. Impact of membrane addition for effluent extraction on the performance and sludge characteristics of upflow anaerobic sludge blanket reactors treating municipal wastewater. *Journal of Membrane Science* 2015;479:95–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.021>.
- [156] Gouveia J, Plaza F, Garralon G, Fdz-Polanco F, Peña M. Long-term operation of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions. *Bioresource Technology* 2015;185:225–33. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.002>.
- [157] Gouveia J, Plaza F, Garralon G, Fdz-Polanco F, Peña M. A novel configuration for an anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR). Long-term treatment of municipal wastewater under psychrophilic conditions. *Bioresource Technology* 2015;198:510–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.039>.
- [158] Iorhemen OT, Hamza RA, Tay JH. Membrane fouling control in membrane bioreactors (MBRs) using granular materials. *Bioresource Technology* 2017;240:9–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.005>.
- [159] Wang KM, Jefferson B, Soares A, McAdam EJ. Sustaining membrane permeability during unsteady-state operation of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment following peak-flow. *Journal of Membrane Science* 2018;564:289–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.032>.
- [160] Hu Y, Cai X, Xue Y, Du R, Ji J, Chen R, et al. Recent developments of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment and bioenergy recovery: Focusing on novel configurations and energy balance analysis. *Journal of Cleaner Production* 2022;356:131856. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131856>.
- [161] Lin H, Peng W, Zhang M, Chen J, Hong H, Zhang Y. A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination* 2013;314:169–88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.019>.
- [162] Hu Y, Cheng H, Ji J, Li Y-Y. A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment with a focus on multicomponent biogas and membrane fouling control. *Environ Sci: Water Res Technol* 2020;6:2641–63. <https://doi.org/10.1039/D0EW00528B>.
- [163] Aimar P, Bacchin P, Maurel A. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité 2010:25.
- [164] Jacquin C. Caractérisation de la Matière Organique Dissoute (DOM) et de ses interactions avec une séparation par membrane pour l'amélioration du contrôle des BioRéacteurs à Membranes (BàM). thesis. Montpellier, 2017.
- [165] Lei Z, Wang J, Leng L, Yang S, Dzakpasu M, Li Q, et al. New insight into the membrane fouling of anaerobic membrane bioreactors treating sewage: Physicochemical and

- biological characterization of cake and gel layers. *Journal of Membrane Science* 2021;632:119383. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119383>.
- [166] Guo W, Ngo HH, Li J. A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology* 2012;122:27–34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>.
- [167] Deng L, Guo W, Ngo HH, Zhang H, Wang J, Li J, et al. Biofouling and control approaches in membrane bioreactors. *Bioresource Technology* 2016;221:656–65. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.105>.
- [168] Zhou Z, Tan Y, Xiao Y, Stuckey DC. Characterization and Significance of Sub-Visible Particles and Colloids in a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor (SAnMBR). *Environ Sci Technol* 2016;50:12750–8. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03581>.
- [169] Wang T, Jin Z, Yang Y, Ma J, Aghbashlo M, Zhang H, et al. In-depth insights into the temporal-based fouling mechanism and its exploration in anaerobic membrane bioreactors: A review. *Journal of Cleaner Production* 2022;375:134110. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134110>.
- [170] Yao Y, Zhou Z, Stuckey DC, Meng F. Micro-particles—A Neglected but Critical Cause of Different Membrane Fouling between Aerobic and Anaerobic Membrane Bioreactors. *ACS Sustainable Chem Eng* 2020;8:16680–90. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06502>.
- [171] Lei Z, Yang S, Li Y, Wen W, Wang XC, Chen R. Application of anaerobic membrane bioreactors to municipal wastewater treatment at ambient temperature: A review of achievements, challenges, and perspectives. *Bioresource Technology* 2018;267:756–68. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.050>.
- [172] Trzcinski AP, Stuckey DC. Inorganic fouling of an anaerobic membrane bioreactor treating leachate from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and a polishing aerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2016;204:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.074>.
- [173] Koyuncu I, Sengur R, Turken T, Guclu S, Pasaoglu ME. 3 - Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. In: Basile A, Cassano A, Rastogi NK, editors. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Oxford: Woodhead Publishing; 2015, p. 83–128. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-121-4.00003-4>.
- [174] Aslam M, Ahmad R, Kim J. Recent developments in biofouling control in membrane bioreactors for domestic wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 2018;206:297–315. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.004>.
- [175] Drews A. Membrane fouling in membrane bioreactors—Characterisation, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science* 2010;363:1–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.046>.
- [176] Wisniewski C, Grasmick A. Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998;138:403–11. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03898-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03898-8).
- [177] Liu Y-Q, Liu Y, Tay J-H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules. *Appl Microbiol Biotechnol* 2004;65:143–8. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1657-8>.
- [178] Sheng G-P, Yu H-Q, Li X-Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances* 2010;28:882–94. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.001>.
- [179] Ni B-J, Rittmann BE, Yu H-Q. Soluble microbial products and their implications in mixed culture biotechnology. *Trends in Biotechnology* 2011;29:454–63. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.04.006>.

- [180] Lin H, Zhang M, Wang F, Meng F, Liao B-Q, Hong H, et al. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. *Journal of Membrane Science* 2014;460:110–25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.034>.
- [181] Luna HJ, Baêta BEL, Aquino SF, Susa MSR. EPS and SMP dynamics at different heights of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR). *Process Biochemistry* 2014;49:2241–8. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.09.013>.
- [182] Xiong Y, Harb M, Hong P-Y. Characterization of biofoulants illustrates different membrane fouling mechanisms for aerobic and anaerobic membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology* 2016;157:192–202. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.024>.
- [183] Meng F, Zhang S, Oh Y, Zhou Z, Shin H-S, Chae S-R. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research* 2017;114:151–80. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.006>.
- [184] Ding Y, Tian Y, Li Z, Zuo W, Zhang J. A comprehensive study into fouling properties of extracellular polymeric substance (EPS) extracted from bulk sludge and cake sludge in a mesophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2015;192:105–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.067>.
- [185] Teng J, Zhang M, Leung K-T, Chen J, Hong H, Lin H, et al. A unified thermodynamic mechanism underlying fouling behaviors of soluble microbial products (SMPs) in a membrane bioreactor. *Water Research* 2019;149:477–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.043>.
- [186] Chen R, Nie Y, Hu Y, Miao R, Utashiro T, Li Q, et al. Fouling behaviour of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating low-strength wastewater at room temperature. *Journal of Membrane Science* 2017;531:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.046>.
- [187] Zhou Z, Tao Y, Zhang S, Xiao Y, Meng F, Stuckey DC. Size-dependent microbial diversity of sub-visible particles in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR): Implications for membrane fouling. *Water Research* 2019;159:20–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.050>.
- [188] Gao WJJ, Lin HJ, Leung KT, Liao BQ. Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 2010;45:1279–87. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.04.018>.
- [189] Lin HJ, Xie K, Mahendran B, Bagley DM, Leung KT, Liss SN, et al. Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs). *Water Research* 2009;43:3827–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.025>.
- [190] Lin H, Liao B-Q, Chen J, Gao W, Wang L, Wang F, et al. New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource Technology* 2011;102:2373–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.103>.
- [191] Liu J, Kang X, Luan X, Gao L, Tian H, Liu X. Performance and membrane fouling behaviors analysis with SVR-LibSVM model in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating low-strength domestic sewage. *Environmental Technology & Innovation* 2020;19:100844. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100844>.
- [192] Lu X, Zheng C, Zhen G, Tan Y, Zhou Y, Zhang Z, et al. Roles of colloidal particles and soluble biopolymers in long-term performance and fouling behaviors of submerged anaerobic membrane bioreactor treating methanolic wastewater. *Journal of Cleaner Production* 2021;290:125816. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125816>.
- [193] Yao Y, Gan Z, Zhou Z, Huang Y-X, Meng F. Carbon sources driven supernatant micro-particles differentiate in submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs).

- Chemical Engineering Journal 2022;430:133020.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133020>.
- [194] Zhang B, Mao X, Huang D, Liu C, Yin W, Shen Y, et al. Performance and membrane fouling in a novel algal-bacterial aerobic granular sludge (ABGS)–membrane bioreactor: Effect of ABGS size. *Journal of Water Process Engineering* 2022;49:103155. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103155>.
- [195] Zhang M, Liao B, Zhou X, He Y, Hong H, Lin H, et al. Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2015;175:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.058>.
- [196] Liu Z, Zhu X, Liang P, Zhang X, Kimura K, Huang X. Distinction between polymeric and ceramic membrane in AnMBR treating municipal wastewater: In terms of irremovable fouling. *Journal of Membrane Science* 2019;588:117229. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117229>.
- [197] Chen C, Sun M, Chang J, Liu Z, Zhu X, Xiao K, et al. Unravelling temperature-dependent fouling mechanism in a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor via statistical modelling. *Journal of Membrane Science* 2022;644:120145. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120145>.
- [198] Ji J, Sakuma S, Ni J, Chen Y, Hu Y, Ohtsu A, et al. Application of two anaerobic membrane bioreactors with different pore size membranes for municipal wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 2020;745:140903. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140903>.
- [199] Le Clech P, Jefferson B, Chang IS, Judd SJ. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 2003;227:81–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.021>.
- [200] Vinardell S, Sanchez L, Astals S, Mata-Alvarez J, Dosta J, Heran M, et al. Impact of permeate flux and gas sparging rate on membrane performance and process economics of granular anaerobic membrane bioreactors. *Science of The Total Environment* 2022;825:153907. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153907>.
- [201] Böhm L, Drews A, Prieske H, Bérubé PR, Kraume M. The importance of fluid dynamics for MBR fouling mitigation. *Bioresource Technology* 2012;122:50–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.069>.
- [202] Cosenza A, Chairapat SS, Mannina G. 4 - Biofouling management in anaerobic membrane bioreactors. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 79–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00004-X>.
- [203] De Vela RJ. A review of the factors affecting the performance of anaerobic membrane bioreactor and strategies to control membrane fouling. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2021;20:607–44. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09580-2>.
- [204] Hu Y, Yang Y, Yu S, Wang XC, Tang J. Psychrophilic anaerobic dynamic membrane bioreactor for domestic wastewater treatment: Effects of organic loading and sludge recycling. *Bioresource Technology* 2018;270:62–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.128>.
- [205] Huang Z, Ong SL, Ng HY. Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment: Effect of HRT and SRT on treatment performance and membrane fouling. *Water Research* 2011;45:705–13. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.035>.
- [206] Gao D-W, Hu Q, Yao C, Ren N-Q. Treatment of domestic wastewater by an integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor under moderate to low temperature conditions. *Bioresource Technology* 2014;159:193–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.086>.

- [207] Ma C, Yu S, Shi W, Heijman SGJ, Rietveld LC. Effect of different temperatures on performance and membrane fouling in high concentration PAC–MBR system treating micro-polluted surface water. *Bioresource Technology* 2013;141:19–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.025>.
- [208] Robles A, Ruano MV, Ribes J, Ferrer J. Performance of industrial scale hollow-fibre membranes in a submerged anaerobic MBR (HF-SAnMBR) system at mesophilic and psychrophilic conditions. *Separation and Purification Technology* 2013;104:290–6. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.004>.
- [209] Dong Q, Parker W, Dagneu M. Long term performance of membranes in an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Chemosphere* 2016;144:249–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.077>.
- [210] Berkessa YW, Yan B, Li T, Tan M, She Z, Jegatheesan V, et al. Novel anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) design for wastewater treatment at long HRT and high solid concentration. *Bioresource Technology* 2018;250:281–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.025>.
- [211] Jeison D, van Lier JB. Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 2006;284:227–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.035>.
- [212] Du X, Shi Y, Jegatheesan V, Haq IU. A Review on the Mechanism, Impacts and Control Methods of Membrane Fouling in MBR System. *Membranes* 2020;10:24. <https://doi.org/10.3390/membranes10020024>.
- [213] Cerón-Vivas A, Morgan-Sagastume JM, Noyola A. Intermittent filtration and gas bubbling for fouling reduction in anaerobic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 2012;423–424:136–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.008>.
- [214] Yue X, Koh YKK, Ng HY. Membrane fouling mitigation by NaClO-assisted backwash in anaerobic ceramic membrane bioreactors for the treatment of domestic wastewater. *Bioresource Technology* 2018;268:622–32. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.003>.
- [215] Wang Z, Ma J, Tang CY, Kimura K, Wang Q, Han X. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *Journal of Membrane Science* 2014;468:276–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>.
- [216] Krzeminski P, Leverette L, Malamis S, Katsou E. Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science* 2017;527:207–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.010>.
- [217] Shin C, Bae J. Current status of the pilot-scale anaerobic membrane bioreactor treatments of domestic wastewaters: A critical review. *Bioresource Technology* 2018;247:1038–46. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.002>.
- [218] Wu J, Lu ZY, Hu JC, Feng L, Huang JD, Gu XS. Disruption of granules by hydrodynamic force in internal circulation anaerobic reactor. *Water Sci Technol* 2006;54:9–16. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.868>.
- [219] Layer M, Adler A, Reynaert E, Hernandez A, Pagni M, Morgenroth E, et al. Organic substrate diffusibility governs microbial community composition, nutrient removal performance and kinetics of granulation of aerobic granular sludge. *Water Research X* 2019;4:100033. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100033>.
- [220] Chen W, Westerhoff P, Leenheer JA, Booksh K. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ Sci Technol* 2003;37:5701–10. <https://doi.org/10.1021/es034354c>.
- [221] Liu Y, Zhang X, Hao Ngo H, Guo W, Wen H, Deng L, et al. Specific approach for membrane fouling control and better treatment performance of an anaerobic submerged

- membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 2018;268:658–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.043>.
- [222] Jimenez J. Caractérisation de la matière organique par spectrofluorimétrie 3D pour la modélisation de la digestion anaérobie des boues issues de stations d'épuration. Montpellier 2; 2012.
- [223] Zepp R, Sheldon W, Moran MA. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: Correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices. *Marine Chemistry* 2004;89:15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>.
- [224] Dubois M, Gilles K, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. A Colorimetric Method for the Determination of Sugars. *Nature* 1951;168:167–167. <https://doi.org/10.1038/168167a0>.
- [225] Lowry Oliver H, Rosebrough Nira J, Farr AL, Randall Rose J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry* 1951;193:265–75. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)52451-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)52451-6).
- [226] Li XY, Yang SF. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research* 2007;41:1022–30. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.037>.
- [227] Robles Á, Ruano MV, Charfi A, Lesage G, Heran M, Harmand J, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects. *Bioresource Technology* 2018;270:612–26. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.049>.
- [228] Robles Á, Ruano MV, Charfi A, Lesage G, Heran M, Harmand J, et al. A review on anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) focused on modelling and control aspects. *Bioresource Technology* 2018;270:612–26. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.049>.
- [229] Safitri AS, Hamelin J, Kommedal R, Milferstedt K. Engineered methanotrophic syntrophy in photogranule communities removes dissolved methane. *Water Research X* 2021;12:100106. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100106>.
- [230] Deng L, Guo W, Ngo HH, Zhang J, Liang S. Advanced anaerobic membrane bioreactors: Performance enhancers and their hybrid systems. In: Ngo HH, Guo W, Ng HY, Mannina G, Pandey A, editors. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier; 2020, p. 109–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00005-1>.
- [231] APHA, AWWA, WEF, editors. *Standard methods: for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1998.
- [232] Jacquin C, Lesage G, Traber J, Pronk W, Heran M. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR). *Water Res* 2017;118:82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.009>.
- [233] Giménez JB, Martí N, Ferrer J, Seco A. Methane recovery efficiency in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) treating sulphate-rich urban wastewater: Evaluation of methane losses with the effluent. *Bioresource Technology* 2012;118:67–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.019>.
- [234] Souza CL, Chernicharo CAL, Aquino SF. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Sci Technol* 2011;64:2259–64. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.695>.
- [235] Chen R, Nie Y, Ji J, Utashiro T, Li Q, Komori D, et al. Submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) performance on sewage treatment: removal efficiencies, biogas production and membrane fouling. *Water Science and Technology* 2017;76:1308–17. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.240>.
- [236] Lin HJ, Gao WJ, Leung KT, Liao BQ. Characteristics of different fractions of microbial flocs and their role in membrane fouling. H. J. Lin et al. Characteristics of different

- fractions of microbial flocs in membrane fouling. *Water Sci Technol* 2011;63:262–9. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.047>.
- [237] Ozgun H, Dereli RK, Ersahin ME, Kinaci C, Spanjers H, van Lier JB. A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations. *Separation and Purification Technology* 2013;118:89–104. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.036>.
- [238] Kong Z, Wu J, Rong C, Wang T, Li L, Luo Z, et al. Sludge yield and degradation of suspended solids by a large pilot-scale anaerobic membrane bioreactor for the treatment of real municipal wastewater at 25 °C. *Science of The Total Environment* 2021;759:143526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143526>.
- [239] Sanchez L, Carrier M, Cartier J, Charmette C, Heran M, Steyer J-P, et al. Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment. *Bioresource Technology* 2022;353:127145. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127145>.
- [240] Xu C, Li Z, Wang J, Zhou Z. Exposure to stressful conditions alters the properties and fouling behavior of suspended microparticles in anaerobic processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021;9:106782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106782>.
- [241] Alphenaar A. Anaerobic granular sludge: characterization, and factors affecting its functioning. Wageningen Agricultural University, 1994.
- [242] Massé A, Spérandio M, Cabassud C. Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time. *Water Research* 2006;40:2405–15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.015>.
- [243] Nguyen Cong Duc E, Fournier L, Levecq C, Lesjean B, Grelier P, Tazi-Pain A. Local hydrodynamic investigation of the aeration in a submerged hollow fibre membranes cassette. *Journal of Membrane Science* 2008;321:264–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.001>.
- [244] Chellam S, Wiesner MR. Particle Back-Transport and Permeate Flux Behavior in Crossflow Membrane Filters. *Environ Sci Technol* 1997;31:819–24. <https://doi.org/10.1021/es9605228>.
- [245] Tardieu E, Grasmick A, Geaugey V, Manem J. Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 1998;147:1–12. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00091-X).
- [246] Gao WJ, Lin HJ, Leung KT, Schraft H, Liao BQ. Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 2011;374:110–20. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.019>.
- [247] Altmann J, Ripperger S. Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* 1997;124:119–28. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00235-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00235-9).
- [248] Yang H, Li Z, Chen Y, Zhou Z. Role of microparticles in membrane fouling from acidogenesis to methanogenesis phases in an anaerobic baffled reactor. *Science of The Total Environment* 2022;806:150663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150663>.
- [249] Yang Z, Tran QN, Jin X. Ultrafiltration of aerobic granular sludge bioreactor effluent: Fouling potentials and properties. *Journal of Water Process Engineering* 2022;47:102805. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102805>.
- [250] Aslam A, Khan SJ, Shahzad HMA. Anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) for municipal wastewater treatment- potential benefits, constraints, and future perspectives: An updated review. *Science of The Total Environment* 2022;802:149612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149612>.

- [251] Smith AL, Stadler LB, Love NG, Skerlos SJ, Raskin L. Perspectives on anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater: A critical review. *Bioresource Technology* 2012;122:149–59. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.055>.
- [252] Nie Y, Kato H, Sugo T, Hojo T, Tian X, Li Y-Y. Effect of anionic surfactant inhibition on sewage treatment by a submerged anaerobic membrane bioreactor: Efficiency, sludge activity and methane recovery. *Chemical Engineering Journal* 2017;315:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.022>.
- [253] Aslam M, Charfi A, Lesage G, Heran M, Kim J. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chemical Engineering Journal* 2017;307:897–913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.144>.
- [254] Quek PJ, Yeap TS, Ng HY. Applicability of upflow anaerobic sludge blanket and dynamic membrane-coupled process for the treatment of municipal wastewater. *Appl Microbiol Biotechnol* 2017;101:6531–40. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8358-6>.
- [255] Yang Y, Zang Y, Hu Y, Wang XC, Ngo HH. Upflow anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for wastewater treatment at room temperature and short HRTs: Process characteristics and practical applicability. *Chemical Engineering Journal* 2020;383:123186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123186>.
- [256] Anjum F, Khan IM, Kim J, Aslam M, Blandin G, Heran M, et al. Trends and progress in AnMBR for domestic wastewater treatment and their impacts on process efficiency and membrane fouling. *Environmental Technology & Innovation* 2021;21:101204. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101204>.
- [257] Plevri A, Mamais D, Noutsopoulos C. Anaerobic MBR technology for treating municipal wastewater at ambient temperatures. *Chemosphere* 2021;275:129961. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129961>.
- [258] Dong Q, Parker W, Dagnew M. Influence of SRT and HRT on Bioprocess Performance in Anaerobic Membrane Bioreactors Treating Municipal Wastewater. *Water Environment Research* 2016;88:158–67. <https://doi.org/10.2175/106143016X14504669767175>.
- [259] Ji J, Du R, Ni J, Chen Y, Hu Y, Qin Y, et al. Submerged anaerobic membrane bioreactor applied for mainstream municipal wastewater treatment at a low temperature: Sludge yield, energy balance and membrane filtration behaviors. *Journal of Cleaner Production* 2022;355:131831. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131831>.
- [260] Rong C, Luo Z, Wang T, Guo Y, Kong Z, Wu J, et al. Chemical oxygen demand and nitrogen transformation in a large pilot-scale plant with a combined submerged anaerobic membrane bioreactor and one-stage partial nitrification-anammox for treating mainstream wastewater at 25 °C. *Bioresource Technology* 2021;341:125840. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125840>.
- [261] Brepols C, Drensla K, Janot A, Trimborn M, Engelhardt N. Strategies for chemical cleaning in large scale membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 2008;57:457–63. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.112>.
- [262] Chheang M, Hongprasith N, Ratanatawanate C, Lohwacharin J. Effects of Chemical Cleaning on the Ageing of Polyvinylidene Fluoride Microfiltration and Ultrafiltration Membranes Fouled with Organic and Inorganic Matter. *Membranes (Basel)* 2022;12:280. <https://doi.org/10.3390/membranes12030280>.
- [263] Robles A, Ruano MV, Ribes J, Seco A, Ferrer J. Model-based automatic tuning of a filtration control system for submerged anaerobic membrane bioreactors (AnMBR). *Journal of Membrane Science* 2014;465:14–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.012>.

- [264] Bacchin P, Aimar P, Field RW. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science* 2006;281:42–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.014>.
- [265] Kaya Y, Bacaksiz AM, Bayrak H, Gönder ZB, Vergili I, Hasar H, et al. Treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater in an ozonation-anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system. *Chemical Engineering Journal* 2017;322:293–301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.154>.
- [266] Yao W, Hou L, Wang F, Wang Z, Zhang H. Dual-objective for the mechanism of membrane fouling in the early stage of filtration and determination of cleaning frequency: A novel combined model. *Journal of Membrane Science* 2022;647:120315. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120315>.
- [267] Yang G, Zhang P, Zhang G, Wang Y, Yang A. Degradation properties of protein and carbohydrate during sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 2015;192:126–30. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.076>.
- [268] Kaya Y, Bacaksiz AM, Bayrak H, Vergili I, Gönder ZB, Hasar H, et al. Investigation of membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating pharmaceutical wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 2019;31:100822. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100822>.
- [269] Kalakech C, Sohaib Q, Lesage G, Mericq J-P. Progress and challenges in recovering dissolved methane from anaerobic bioreactor permeate using membrane contactors: A comprehensive review. *Journal of Water Process Engineering* 2022;50:103218. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103218>.
- [270] Jarrell KF, Kalmokoff ML. Nutritional requirements of the methanogenic archaeobacteria. *Can J Microbiol* 1988;34:557–76. <https://doi.org/10.1139/m88-095>.
- [271] Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 2008;99:4044–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.
- [272] Yao M, Elling FJ, Jones C, Nomosatryo S, Long CP, Crowe SA, et al. Heterotrophic bacteria from an extremely phosphate-poor lake have conditionally reduced phosphorus demand and utilize diverse sources of phosphorus. *Environ Microbiol* 2016;18:656–67. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13063>.
- [273] Wambugu CW, Rene ER, Van de Vossenberg J, Dupont C, van Hullebusch ED. Biochar from various lignocellulosic biomass wastes as an additive in biogas production from food waste. *Waste Biorefinery, Elsevier*; 2020, p. 199–217. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818228-4.00008-3>.
- [274] Choong YY, Norli I, Abdullah AZ, Yhaya MF. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. *Bioresource Technology* 2016;209:369–79. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.028>.
- [275] Jones JB, Stadtman TC. *Methanococcus vannielii*: culture and effects of selenium and tungsten on growth. *Journal of Bacteriology* 1977;130:1404–6.
- [276] Singh RP, Kumar S, Ojha CSP. Nutrient requirement for UASB process: a review. *Biochemical Engineering Journal* 1999;3:35–54. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(98\)00043-6](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(98)00043-6).
- [277] Romero-Güiza MS, Mata-Alvarez J, Chimenos JM, Astals S. The effect of magnesium as activator and inhibitor of anaerobic digestion. *Waste Management* 2016;56:137–42. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.037>.
- [278] O’Flaherty V, Mahony T, O’Kennedy R, Colleran E. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. *Process Biochemistry* 1998;33:555–69. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00018-1).

- [279] Gil A, Siles JA, Serrano A, Chica AF, Martín MA. Effect of variation in the C/[N+P] ratio on anaerobic digestion. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2019;38:228–36. <https://doi.org/10.1002/ep.12922>.
- [280] Cabirol N, Barragán EJ, Durán A, Noyola A. Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. *Water Sci Technol* 2003;48:235–40. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0407>.
- [281] Altaş L. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 2009;162:1551–6. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.048>.
- [282] Lin C-Y. Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion. *Water Research* 1992;26:177–83. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90217-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90217-R).
- [283] Bartacek J, Feroso FG, Baldó-Urrutia AM, van Hullebusch ED, Lens PNL. Cobalt toxicity in anaerobic granular sludge: influence of chemical speciation. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2008;35:1465–74. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0448-0>.
- [284] Bhattacharya SK, Uberoi V, Madura RL, Haghghi-Podeh MR. Effect of Cobalt on Methanogenesis. *Environmental Technology* 1995;16:271–8. <https://doi.org/10.1080/09593331608616269>.
- [285] Baek G, Kim J, Lee C. A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;113:109282. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109282>.
- [286] Scherer P, Sahn H. Effect of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*. *Acta Biotechnologica* 1981;1:57–65. <https://doi.org/10.1002/abio.370010108>.
- [287] Jackson-Moss CA, Duncan JR, Cooper DR. The effect of calcium on anaerobic digestion. *Biotechnol Lett* 1989;11:219–24. <https://doi.org/10.1007/BF01026064>.
- [288] Xia Y, He P-J, Pu H-X, Lü F, Shao L-M, Zhang H. Inhibition effects of high calcium concentration on anaerobic biological treatment of MSW leachate. *Environ Sci Pollut Res* 2016;23:7942–8. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6052-3>.
- [289] Yu HQ, Tay JH, Fang HHP. The roles of calcium in sludge granulation during uasb reactor start-up. *Water Research* 2001;35:1052–60. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00345-6).
- [290] Show KY. Factors affecting anaerobic granulation. *Waste Management Series*, vol. 6, Elsevier; 2006, p. 35–56. [https://doi.org/10.1016/S0713-2743\(06\)80104-2](https://doi.org/10.1016/S0713-2743(06)80104-2).
- [291] Kugelman IJ, McCarty PL. Cation Toxicity and Stimulation in Anaerobic Waste Treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 1965;37:97–116.
- [292] Mouneimne AH, Carrère H, Bernet N, Delgenès JP. Effect of saponification on the anaerobic digestion of solid fatty residues. *Bioresource Technology* 2003;90:89–94. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00091-9).
- [293] Wang J, Cahyadi A, Wu B, Pee W, Fane AG, Chew JW. The roles of particles in enhancing membrane filtration: A review. *Journal of Membrane Science* 2019:117570. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117570>.
- [294] Kong Z, Wu J, Rong C, Wang T, Li L, Luo Z, et al. Sludge yield and degradation of suspended solids by a large pilot-scale anaerobic membrane bioreactor for the treatment of real municipal wastewater at 25 °C. *Science of The Total Environment* 2020:143526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143526>.
- [295] Lin H, Chen J, Wang F, Ding L, Hong H. Feasibility evaluation of submerged anaerobic membrane bioreactor for municipal secondary wastewater treatment. *Desalination* 2011;280:120–6. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.058>.
- [296] Yue X, Koh YKK, Ng HY. Effects of dissolved organic matters (DOMs) on membrane fouling in anaerobic ceramic membrane bioreactors (AnCMBRs) treating domestic

- wastewater. *Water Research* 2015;86:96–107. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.038>.
- [297] Verrecht B, Maere T, Nopens I, Brepols C, Judd S. The cost of a large-scale hollow fibre MBR. *Water Research* 2010;44:5274–83. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.054>.
- [298] Vinardell S, Dosta J, Mata-Alvarez J, Astals S. Unravelling the economics behind mainstream anaerobic membrane bioreactor application under different plant layouts. *Bioresource Technology* 2021;319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124170>.
- [299] Riley DM, Tian J, Güngör-Demirci G, Phelan P, Villalobos JR, Milcarek RJ. Techno-Economic Assessment of CHP Systems in Wastewater Treatment Plants. *Environments* 2020;7:74. <https://doi.org/10.3390/environments7100074>.
- [300] Whiting A, Azapagic A. Life cycle environmental impacts of generating electricity and heat from biogas produced by anaerobic digestion. *Energy* 2014;70:181–93. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.103>.
- [301] Eurostat. Electricity price statistics 2021.
- [302] Ramos C, Zecchino F, Ezquerro D, Diez V. Chemical cleaning of membranes from an anaerobic membrane bioreactor treating food industry wastewater. *Journal of Membrane Science* 2014;458:179–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.067>.
- [303] Batstone DJ, Hülsen T, Mehta CM, Keller J. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere* 2015;140:2–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.021>.
- [304] Vinardell S, Blandin G, Ferrari F, Lesage G, Mata-Alvarez J, Dosta J, et al. Techno-economic analysis of forward osmosis pre-concentration before an anaerobic membrane bioreactor: Impact of draw solute and membrane material. *Journal of Cleaner Production* 2022;356:131776. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131776>.

Annexes

Annexe A – Macro- et micronutriments, implications, inhibitions et concentrations dans la digestion anaérobie.

Table A1 - Implication et inhibition de certains éléments traces dans la digestion anaérobie

Eléments	Rôle biochimique	Type d'inhibition	Références
Macronutriments			
S-SO ₄ S-S ₂	Préservation de la croissance des bactéries.	Compétition entre les SRB et les bactéries impliquées dans la digestion anaérobie et toxicité du sulfure sur différentes fonctions bactériennes (dénaturation des protéines, interférences enzymatiques, métabolisme).	[270]
N-NH ₄ N-NH ₃	L'azote ammoniacale est la principale source d'azote inorganique en solution aqueuse. Formation de tissus cellulaires.	L'ammoniaque (NH ₃) traverse librement la membrane plasmique et cause un déséquilibre protonique et/ou une carence en potassium.	[270,271]
P-PO ₄	Stockage de l'information biologique, transfert, métabolisme, intégrité de la membrane cellulaire.		[272]
Métaux lourds			
Al		Compétition pour l'adsorption du fer et du manganèse. Se fixe sur la membrane cellulaire microbienne et affaiblie la croissance bactérienne.	[271,273]
Co	Croissance et métabolisme des bactéries acétogènes. Activateur enzymatique des méthanogènes acétoclastes et hydrogénotrophes (corrinoïdes).		[37,273,274]
Cu	Superoxyde dismutase (SOD), hydrogénase dans les bactéries anaérobies facultatives.		[37]
Fe	Elément clé pour certaines activités enzymatiques et pour l'IET (cytochromes et ferrédoxines)		[37]
Mo	Métal présent dans des métalloenzymes impliqués dans la méthanogénèse. Inhibiteur des SRB.		[37,274]
Ni	Croissance de toutes les méthanogènes et synthèse du cofacteur essentiel à la méthanogénèse F ₄₃₀ . Site actif de l'enzyme acétyl-CoA décarboxylase / synthase. Stimule la dégradation de l'acétate et augmente croissance de <i>Methanosarcina spp.</i>		[37,274]

Eléments	Rôle biochimique	Type d'inhibition	Références
Se	Activité enzymatique, stimule l'activité de la formate déshydrogénase. Composé présent dans l'hydrogénase et l'ARN de transfert.		[37,270,275]
Zn	Site actif de l'enzyme anhydrase carbonique. Neutralisation des charges et maintien de la gaine – enveloppe protégeant les colonies bactériennes.		[274,276]
W	Elément présent dans des métalloenzymes de certaines méthanogènes (i.e. formiate déshydrogénase, formylméthanofuran déshydrogénase). Remplace totalement ou partiellement les besoins en nickel pour la croissance de certains individus méthanogènes.	Inactivation de l'enzyme formate déshydrogénase de certaines cultures bactériennes.	[270,274,275]
Métaux alcalins et alcalino-terreux			
Ca	Croissance de certaines méthanogènes. Favorise l'agglomération des bactéries par neutralisation des charges à la surface et augmente leur résistance.	Formation de précipités carbonatés et phosphatés (CaCO_3 et CaHPO_4) limitant (i) le transfert de matière, (ii) l'activité méthanogène spécifique, (iii) le pouvoir tampon du réacteur, (iv) la disponibilité de substrats essentiels. Inversion de la charge électrostatique à la surface des bactéries, conduisant à la répulsion entre les individus.	[47,57,271]
K	Croissance bactérienne.	Neutralisation du potentiel membranaire. Inhibition de la méthanogénèse.	[271,276]
Mg	Fonction vitale dans la structure des microorganismes (ribosome, membrane cellulaire, acides nucléiques).	Formation de cellule isolée sensible à la lyse bactérienne favorisée. Diminution de l'activité des acétoclastes.	[271,276,277]
Na	Rôle bioénergétique chez les méthanogènes : transport d'acide aminée, croissance, méthanogénèse, régulation du pH intracellulaire.		[276]

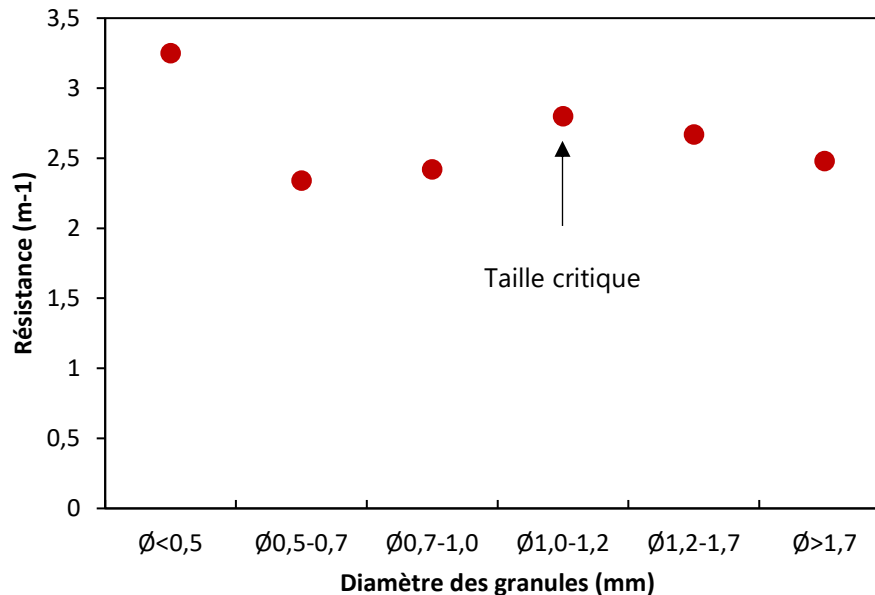
Table A2 - Concentrations recommandées et inhibitrices en méthanisation pour différents micronutriments

Composés	Paramètre d'évaluation	Substrat	Concentration favorable (mg/L)	Concentration néfaste (mg/L)	Référence
Macronutriments					
S-H₂S	Dégradation substrat	du Butyrate Propionate Acétate H ₂ /CO ₂		IC ₅₀ - 250 - 292.5 mg/L IC ₅₀ - 134 mg/L IC ₅₀ - 179 mg/L IC ₅₀ - 235 - 247 mg/L	[278]
S-H₂S	-	-	1 - 26.6 mg/L	50 - 400 mg/L IC ₅₀ - 50 - 250 mg/L	[271]
N-NH₄ N-NH₃	Production méthane croissance bactérienne	de et -	< 200 mg/L	4200 - 10000 mg/L IC ₅₀ - 1700 - 14000 mg/L	[271]
N-NH₄	-	-	50 - 200 mg/L	1500 - 14000 mg/L	[279]
P-PO₄	-	Wastewater	5 - 7 mg/L	-	[279]
Métaux lourds					
Al	SMA	Butyrate Propionate Acétate Hydrogène	-	1000 mg/L - forte inhibition (50% à 72%*) *en fonction des communautés bactériennes	[280]
Cd	SMA	Glucose	-	IC ₅₀ - 36 mg/L	[281]
Cd	Dégradation substrat	du Acide acétique		IC ₅₀ - 7.7 mg/L	[282]
Co	SMA	Méthanol	0.4 mg/L	IC ₅₀ - 1 mg/L	[283]
Co	Production méthane	de Acétate Glucose	-	IC ₁₀₀ - 70 mg/L IC ₁₀₀ - 50 mg/L	[284]
Co		H ₂ /CO ₂	0.12 mg/L	-	[274]
Cr	SMA	Glucose	2 mg/L	IC ₅₀ - 27 mg/L	[281]
Cr	Dégradation substrat	du Acide acétique	-	IC ₅₀ - 14.7 mg/L	[282]
Cu	Dégradation substrat	du Acide acétique		IC ₅₀ - 12.5 mg/L	[282]
Fe	-		0.25 - 50 mg/L	-	[285]
Fe	-	H ₂ /CO ₂	1.8 mg/L	-	[274]
Mo	-	H ₂ /CO ₂	>0.001	-	[274]
Mo	-	Méthanol	0.048	-	[274]
Ni	SMA	Glucose	4 mg/L	IC ₅₀ - 35 mg/L	[281]
Ni	Dégradation substrat	du Acide acétique	-	IC ₅₀ > 400 mg/L	[282]
Pb	Dégradation substrat	du Acide acétique		IC ₅₀ - 67.2 mg/L	[282]
Se	Croissance bactérienne	Formate	0.079 mg/L	-	[274,275]

Composés	Paramètre d'évaluation	Substrat	Concentration favorable (mg/L)	Concentration néfaste (mg/L)	Référence
Se	Production de biogaz	Méthanol	0.079 mg/L	-	[274,286]
Zn	SMA	Glucose	2 mg/L	IC ₅₀ – 7.5 mg/L	[281]
Zn	Dégradation substrat	du Acide acétique	-	IC ₅₀ – 16 mg/L	[282]
W	Densité bactérienne	Formate	18.3 mg/L	-	[274,275]
Sels					
Ca	Production méthane	de Glucose	-	> 7000 mg/L	[287]
Ca	Production méthane	de Lixiviat	< 2000 mg/L	4000 – 8000 mg/L	[288]
Ca	Granulation	Glucose	< 300 mg/L	> 600 mg/L	[289]
Ca	Granulation	-	100 – 200 mg/L	> 2500 mg/L	[290]
Ca	Production méthane	de Acide acétique	200 mg/L	IC ₅₀ – 4400 mg/L	[291]
K	Production méthane	de Acide acétique	390 mg/L	IC ₅₀ – 5850 mg/L	[291]
K	Dégradation substrat	du Acétate	-	> 16770 mg/L IC ₅₀ – 28860 mg/L	[292]
Mg	Production méthane	de Acide acétique	122 mg/L	IC ₅₀ – 1944 mg/L	[291]
Mg	Production méthane	de Lisier de porc	< 400 mg/L	> 750 mg/L – inhibition légère > 2000 mg/L – forte inhibition IC ₅₀ – 2140 mg/L	[277]
Na	Production méthane	de Acide acétique	230 mg/L	IC ₅₀ – 7360 mg/L >10000 mg/L – inhibition totale	[291]
Na	Dégradation substrat	du Acétate	-	6000 – 18000 mg/L IC ₅₀ – 12000 mg/L	[292]

Annexe B – Compléments d'information sur l'influence de la taille des granules sur le colmatage membranaire

(a) Zhang et Jiang (2019)



(b) Zhang et al. (2022)

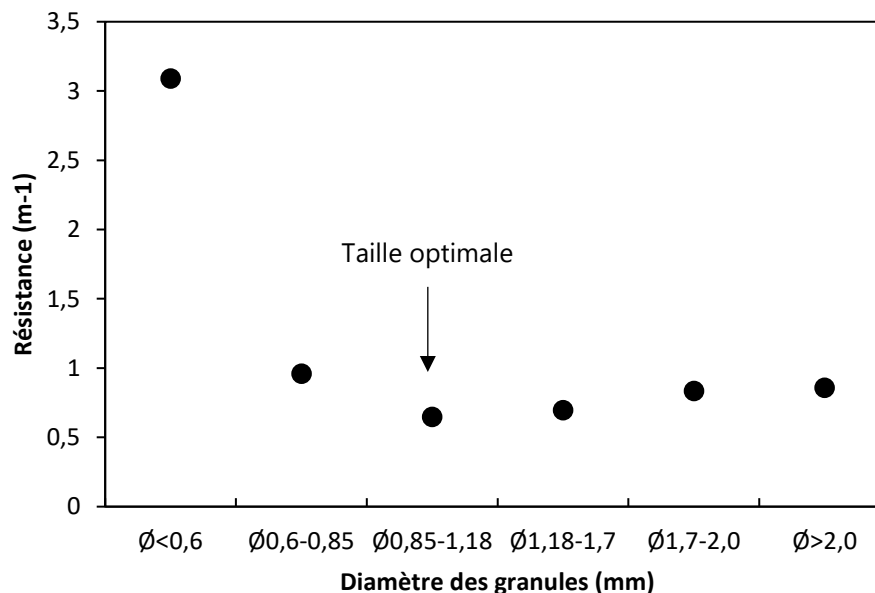


Figure B1 - Résistances obtenues en fonction de la taille des granules par (a) [64] et (b) [194].

Lors de la filtration, les particules sont soumises à des forces de convections (i.e. force de perméation et forces d'attraction avec la membrane) et des forces de répulsions, regroupées sous le terme de « rétro-transport » (i.e. force de trainée, force de cisaillement, forces de

diffusion, forces inter-particulaires) (Figure B2a). Les forces tangentielles de cisaillement sont proportionnelles à la taille des granules (Figure B2b), ainsi plus les granules ont une taille importante, plus les forces de rétro-transports sont importantes et moins les particules sont déposées sur la membrane.

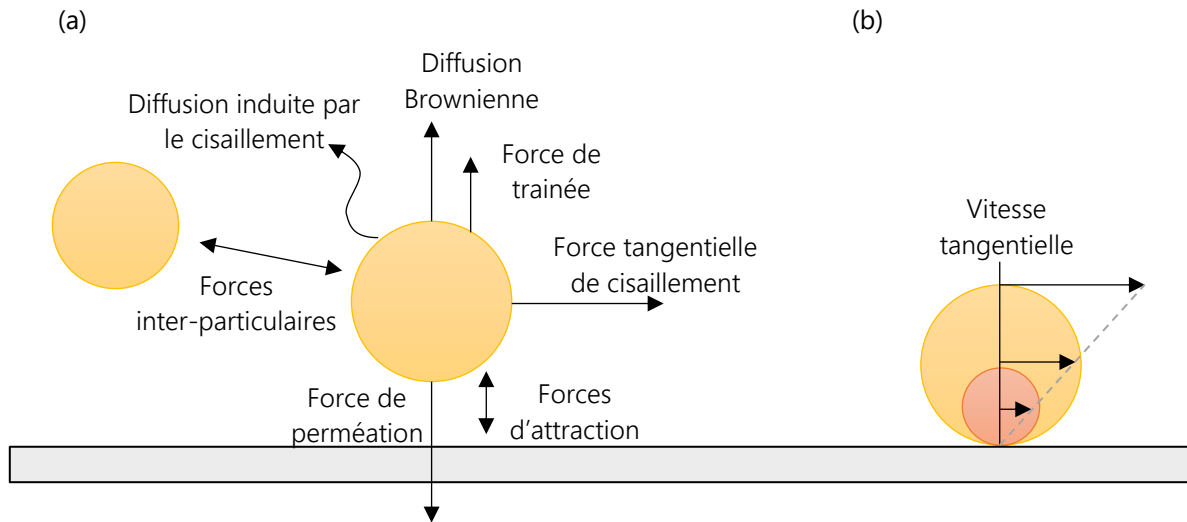


Figure B2 - (a) Forces convectives et répulsives agissant sur les particules au cours de la filtration membranaire. (b) Linéarité entre la taille des particules et le cisaillement induit par la vitesse tangentielle (adapté de [64,293]).

Annexe C – Données complémentaires du Chapitre III

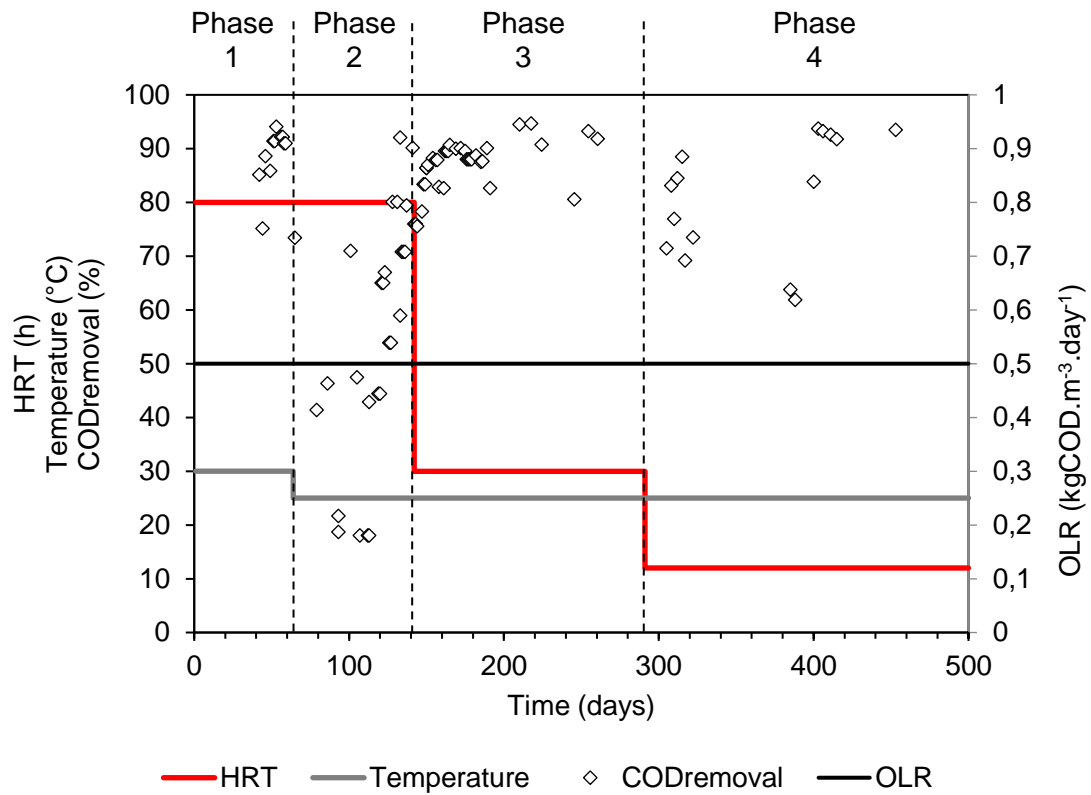


Figure C1 - Temperature, OLR and HRT steps applied for the acclimation of the granular biomass and the correspondent COD removal over time

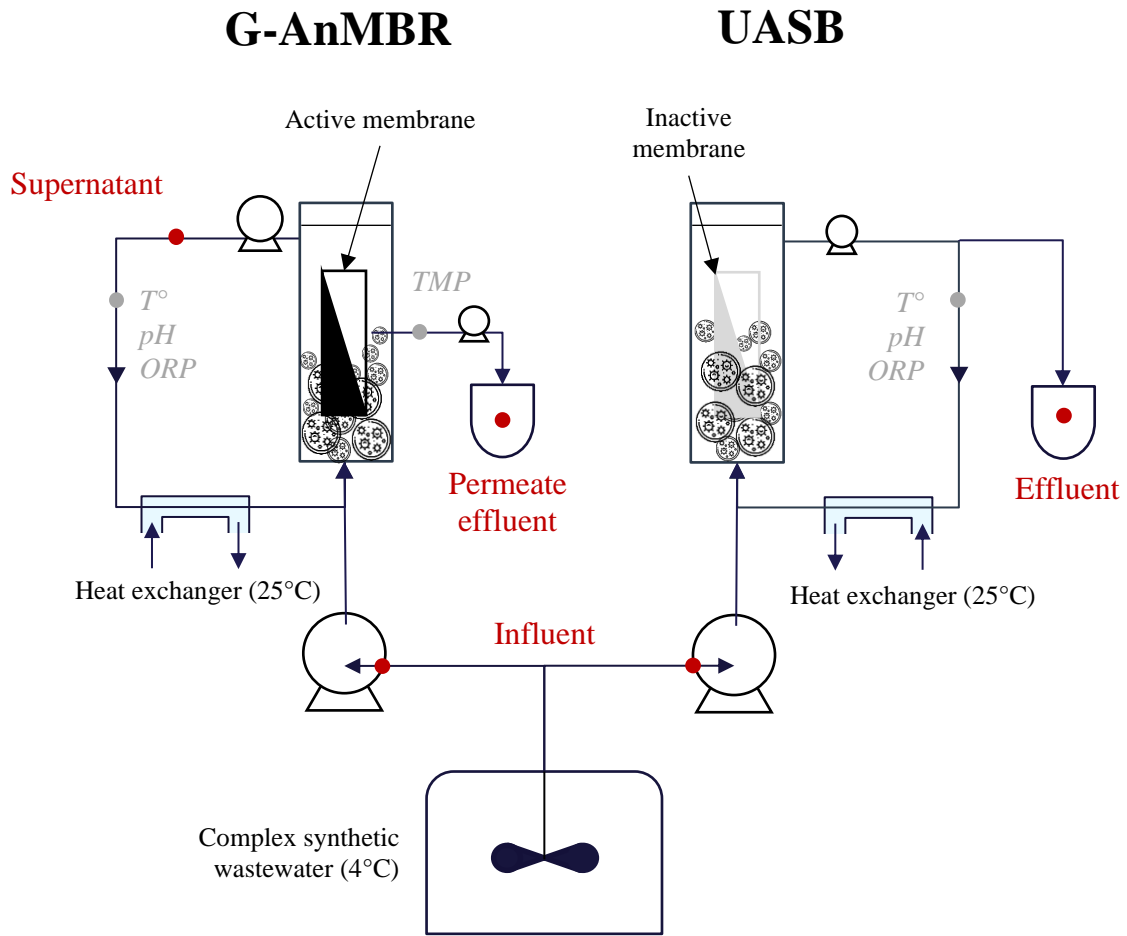


Figure C2 - Schematic representation of the experimental set-up

ANNEXES

Table C1 - Operational parameters and treatment performance obtained in published AnMBR studies for low-strength wastewater treatment at ambient temperature.

Type WW	Reactor configuration	Type of biomass	Scale (L)	Membrane characteristics	T (°C)	Operating conditions	COD removal (%)	Methane yield (m ³ -CH ₄ . g ⁻¹ COD _{removed})	Methane loss	Sludge yield (gVSS. g ⁻¹ COD _{removed})	Duration (d)	References
Synthetic domestic WW (COD 278 ± 78 mg/L)	One-stage submerged AnMBR	Granular Anaerobic Sludge (MLSS≈66g/L)	6	PES Flat Sheet Pore size 0.04μm Surface area 0.34m ² Submerged in mixed liquor	25 ± 0.8	pH 7.0 HRT 13.1 OLR 0.50 SRT ∞ ULV 2.25	92.3 ± 4.1	0.33 (G+D)	22%	0.05	120	This study
Synthetic domestic WW (COD 320-360 mg/L)	One-stage UAGB (4L) + membrane submerged at the settling zone	Granular Anaerobic Sludge (MLSS ≈21.4g/L)	4	PVDF Hollow fiber Pore size 0.22μm Surface area 0.06m ² Submerged in mixed liquor settled	20 ± 0.5	pH 7 OLR 0.64-0.72* HRT 12h ULV 0.7	91.9±1.5	0.161 ± 0.006	50%	NA	35	[89]
Synthetic sewage (CODt 700 ± 100 mg/L)	One-stage Anaerobic reactor + submerged membrane	Anaerobic digested sludge from WWTP	6	PE-C Flat sheet Pore size 0.2μm Surface area 0.116m ² Submerged in mixed liquor	25 ± 1	pH 6.8-7.5 OLR 0.35-2.1* HRT 48 - 8h SRT ∞ ULV	>90	0.338	≈10%*	0.09-0.06	151	[235]

ANNEXES

Synthetic domestic WW (CODt 383-849mg/L)	One-stage EGSB (4.7L) + membrane submerged in the upper part	Granular sludge from a brewery WWTP (VSS 15.8g/L)	4.7	PE Bundle U-shape hollow fiber Pore size 0,1µm Surface area 0,1m ² Submerged in mixed liquor settled	11-25	pH 6.5-7.1 OLR 1.6-4.5 HRT 3.5-5.7h SRT 145 days ULV 2.5-8	78-96	0.28-0.58 (G)	NA	NA	145	[139]
Raw municipal WW (CODt 978 ± 210 mg/L)	One-stage UASB (284L) + submerged membrane at the top of the reactor (filtration zone 175L)	Mesophilic granular sludge from paper WWTP (VS 6.6/7.5 g/L)	459	HF UF pore size 0.045µm Surface area 0.93m ² x2 Submerged in mixed liquor settled	18 ± 2	pH 7.2 ± 0.6 HRT 12.8 – 14.2 h OLR 1.6 – 2 SRT – N.A ULV 0.12 – 0.34	≈ 90	≈0.22 (G+D)	NA 19.1 ± 0.9 mg CH ₄ /L.	0.03-0.08	1100	[157]
Raw domestic WW (CODt 422±71)	One-stage AnMBR (20L)	Waste sludge from S-ZZTP 10-15gMLSS/L	20	PVDF HF MF pore size 0.4µm Surface area 0.146m ² Submerged in mixed liquor	25	pH 7.2 ± 0.2 HRT 6-12h OLR 1.52-0.72 SRT – 65- infinite ULV NA	88.7-89.3	0.21-0.24 67.3-75%	16-18%*	0.07-0.11	100	[153]
Raw domestic WW (CODt 422±74)	One-stage AnMBR (20L)	NA 10.3-15gMLSS/L	20	PVDF HF MF pore size 0.4µm Surface area NA Submerged in mixed liquor	15 20 25	pH 7.2 ± 0.2 HRT 6h OLR 0.15-0.18 SRT 20.7/40.3/93.9 ULV NA	77.4 90 90.1	0.06 0.14 0.17	44%* 24%* 16%*	0.39 0.19 0.12	109	[152]
Raw municipal WW (CODt 403-461)	One-stage submerged AnMBR	Normal mesophilic anaerobic digested sludge	5000	PVDF HF Pore size 0.4µm Surface area 72m ² Submerged in mixed liquor	24.9-26.6	pH 7.11-7.20 HRT 6-12h OLR1.84-0.81 SRT 29-62.5 ULV NA	> 90%	0.18-0.23	19.8-22.3%	20-26%	217	[99]

ANNEXES

Raw municipal WW (CODt 416)	One-stage submerged AnMBR	Normal mesophilic anaerobic digested sludge	5000	PVDF HF Pore size 0.4µm Surface area 72m ² Submerged in mixed liquor	25	pH 7-7.5 HRT 6-12h OLR 1.8-0.8 SRT 29-62.5 ULV NA	91 ^a	0.19-0.21	19.8-22.3 (18-21.6mg/L)	0.17-0.21	217	[294]
Municipal secondary WW (COD 342-527 mg/L)	One-stage Anaerobic digester (60L) + submerged membrane	Sludge from an UASB (6.4-9.3g/L)	60	PVDF Flat sheet MWCO 140 kDa Surface area 0.6m ² Submerged in mixed liquor	30 ± 3	pH 7.0 ± 2 HRT 10h OLR ≈1 SRT ULV NA	90.2	0.24±0.05	NA	0.032 (gMLSS.g ⁻¹ COD _{removed})	106	[295]
Domestic WW (CODt 330.4 ± 89.8 mg/L)	One-stage Anaerobic digester (3.6L) + submerged membrane	Anaerobic digested sludge from a WWTP (VSS 9.6g/L)	3.6	Ceramic (Al ₂ O ₃) membrane Pore size 0.08/0.2/0.3 µm Surface area N.A Submerged in mixed liquor	25-30	pH NA OLR 1.06* HRT 7.5h SRT 60 ULV NA	86.3-88.6	0.30 ± 0.02 (G+D)	67.1-67.5%	NA	60	[296]

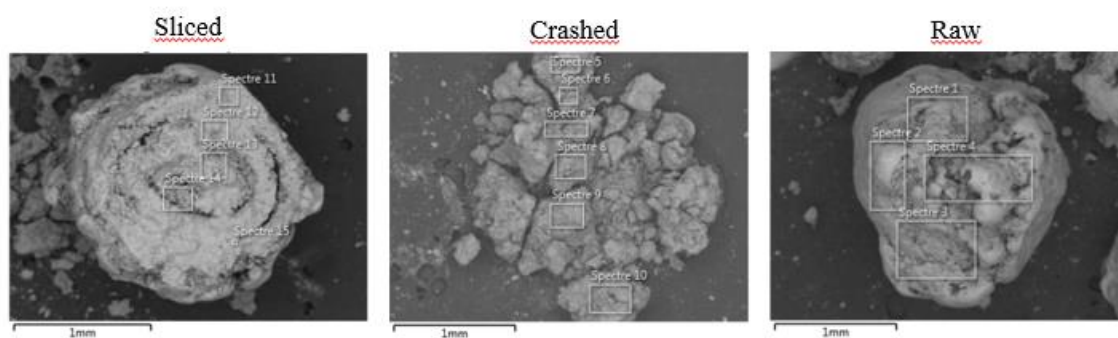
*value calculated according to the data available

OLR = Organic Loading Rate (kg.m⁻³.d⁻¹) ; ULV = Upflow Liquid Velocity (m.h⁻¹) ; HRT = Hydraulic Retention Time (h) ; SRT = Sludge Retention Time (d) ; PVDF = Polyvinylidene fluoride ; HF = Hollow Fiber ; WW = wastewater ; WWTP = wastewater treatment plant ; NA = not available ;

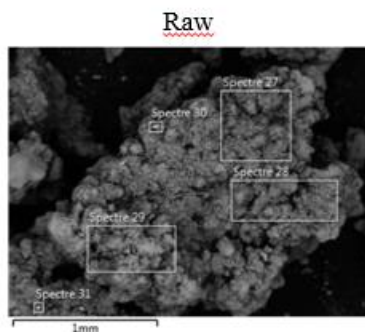
Table C2 - Comparison of the granular sludge characteristics between the granular sludge seeded and after 118 days of operation

		UASB		G-AnMBR	
		Seed	Final	Seed	Final
SVI ₁₀	(mL.gTS ⁻¹)	39.4	14.7	39.2	29.4
SVI ₃₀	(mL.gTS ⁻¹)	31.1	14.7	28.9	22.9
SVI ₁₀ / SVI ₃₀	-	1.3	1.0	1.4	1.3
Zeta potential	mV	-14.9	-10.9	-14.9	-10.7

G-AnMBR



UASB



SEM report

	G-AnMBR Granules	G-AnMBR Flocs	UASB Granules	UASB Flocs
C	10.1 ± 1.0 %	6.2 ± 0.8 %	9.4 ± 1.1 %	8.0 ± 0.6 %
Ca	44.4 ± 5.8 %	32.1 ± 5.2 %	44.4 ± 5.2 %	26.5 ± 2.8 %
O	43.2 ± 3.0 %	37.0 ± 1.9 %	41.0 ± 1.5 %	39.3 ± 2.0 %
Fe	2.1 ± 2.3 %	2.2 ± 0.8 %	2.6 ± 1.8 %	2.1 ± 0.7 %

Figure C3 – SEM-EDX images for granules in the G-AnMBR and UASB reactors and the average mass composition obtained from those analyses.

Annexe D – Données complémentaires du Chapitre IV

Table D1– Soluble COD removal rate

	RAW MIXED LIQUOR	GRANULES	SUPERNATANT
A25	26.5 ± 2.9	28.6 ± 2.9	20.0 ± 2.5
A100	27.8 ± 5.6	25.0 ± 3.1	12.8 ± NA
RE	21.7 ± NA	53.3 ± NA	29.5 ± NA

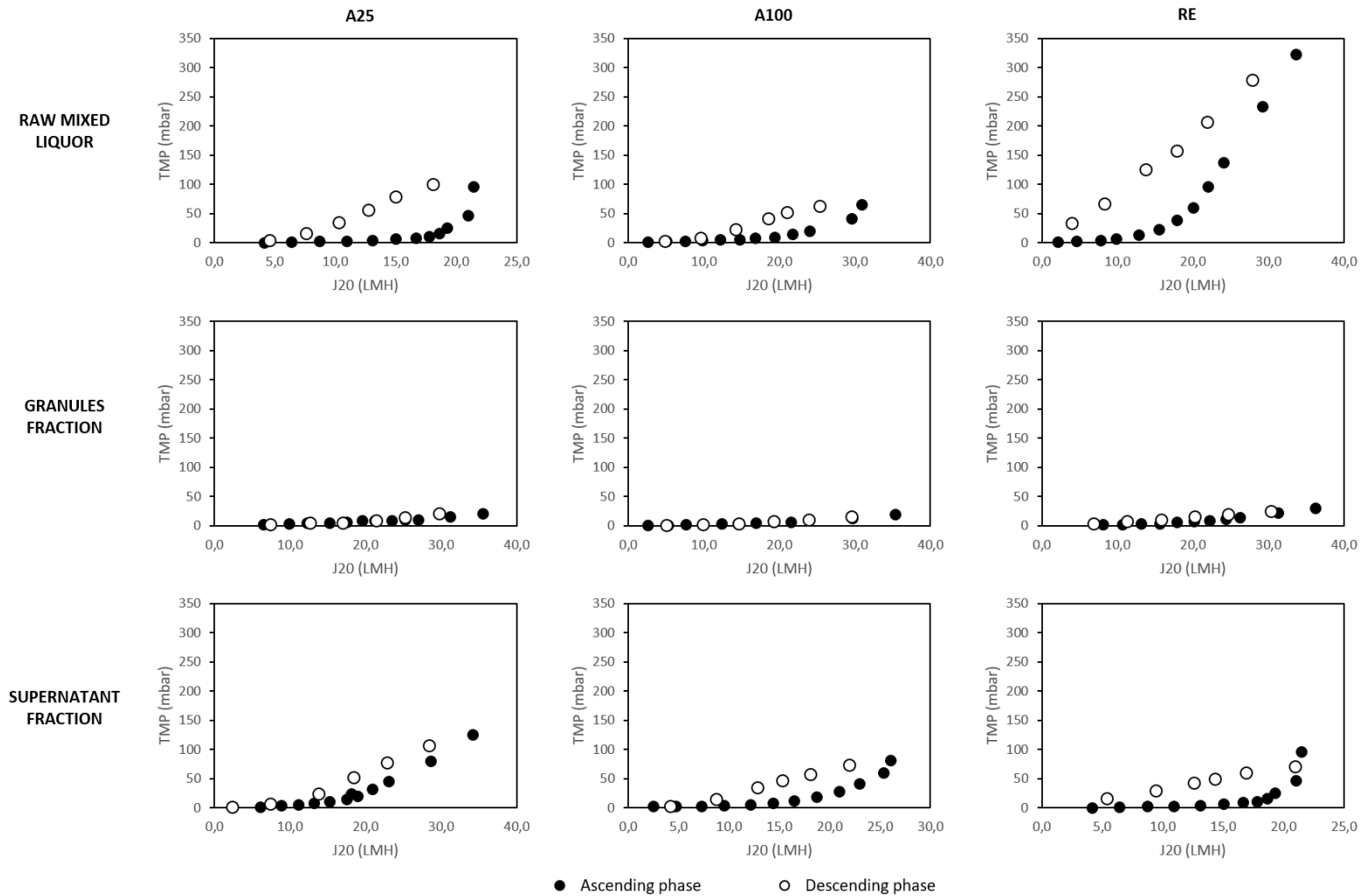


Figure D1– Evolution of the TMP depending on the filtration flux during the increasing and decreasing phases of the critical flux determination by the step-flux method.

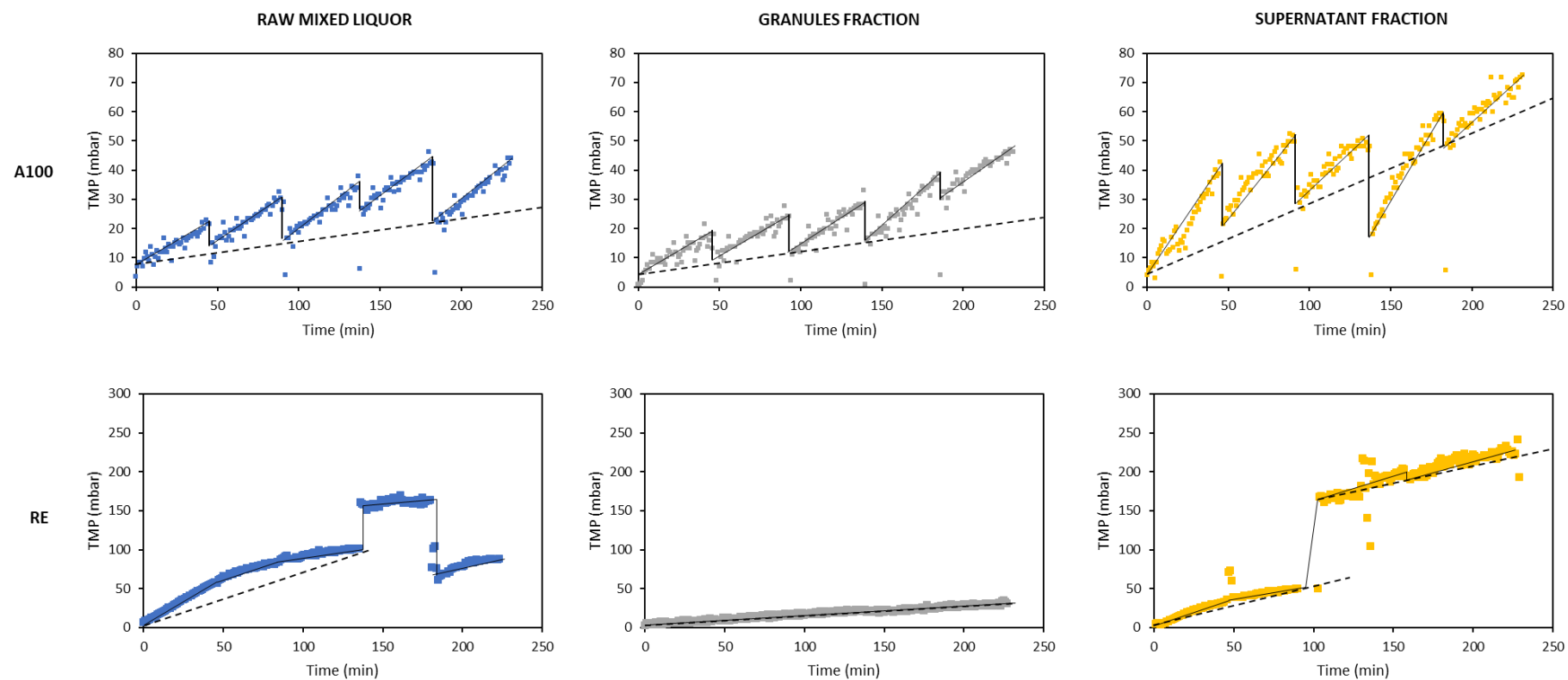


Figure D2– Evolution of the TMP over the time during the 5 cycles of filtration in A100 and RE conditions for the raw mixed liquor, granules fraction and supernatant fraction

ANNEXES

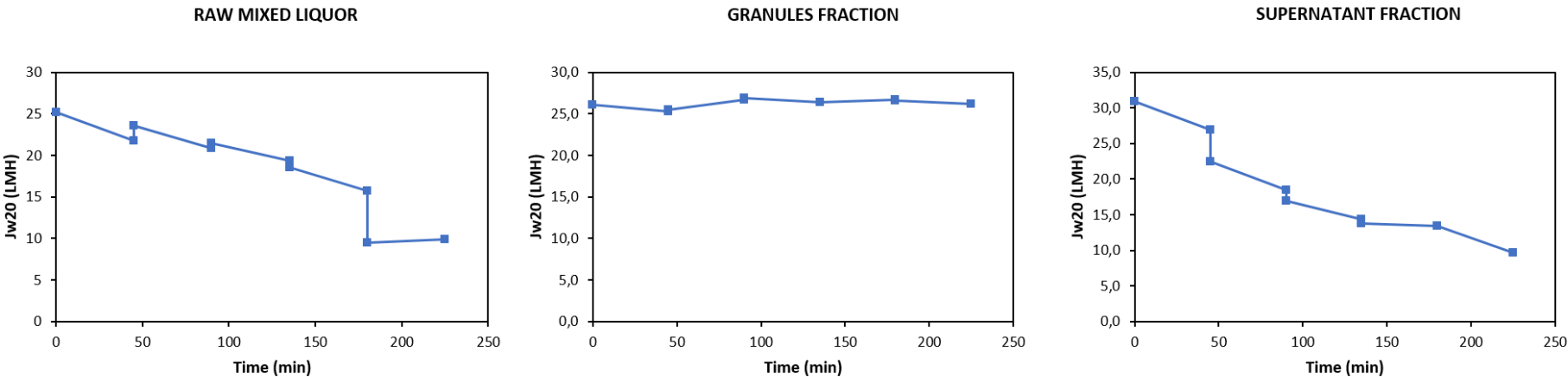


Figure D3– Evolution of the flux during the long-term filtration of the raw mixed liquor and the two fractions in RE conditions.

Annexe E – Données complémentaires du Chapitre V

Table E1 - Description of the different scenarios evaluated in the economic analysis.

	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
Design flow rate (m ³ d ⁻¹)		20,000		
Net flux (L m ⁻² h ⁻¹)	1.3	1.8	2.5	3.6
Fouling rate (kPa d ⁻¹)	0.03	0.37	0.65	2.86
HRT (h)	13.9	9.9	7.0	4.9
Influent COD (mg L ⁻¹)		400		
COD removal (%)	92.4	92.6	89.1	82.5

Table E2 - Summary of the main design and economic parameters used for the cost calculation.

Parameter (units)	Value	Reference
Membrane purchase cost (€ m ⁻²)	50	[297,298]
Capital cost CHP unit (€ kW _{el} ⁻¹)	712	[299]
Bioreactor construction (€ m ⁻³)	220	[297,298]
Operating cost CHP unit (€ kWh _{el} ⁻¹)	0.0119	[299]
CHP unit lifetime (years)	20	[300]
Citric acid 50% cost (€ t ⁻¹)	760	[261,297]
NaOCl 14% cost (€ m ⁻³)	254	[261,297]
Electricity price (€ kWh ⁻¹)	0.1445	[301]
Discount rate (%)	5	[298]
Citric acid dosage chemical cleaning (mg L ⁻¹)	2000	[261]
NaOCl dosage chemical cleaning (mg L ⁻¹)	500	[261]
Volume of chemicals (L m ⁻²)	17.5	[302]
Maximum membrane chlorine contact (mg L ⁻¹ -h)	500,000	[263]
Electrical efficiency CHP unit (%)	33	[299]
Calorific power methane (MJ kg ⁻¹)	55	[303]

Table E3 - Equations used for the economic evaluation [304].

Present value gross cost	$PV_{GC} = CAPEX + \sum_{n=1}^N \frac{OPEX_n}{(1+i)^n}$
Present value electricity revenue	$PV_{ER} = \sum_{n=1}^N \frac{ER_n}{(1+i)^n}$
Net Present Value	$PV_{NC} = CAPEX + \sum_{n=1}^N \frac{OPEX_n - ER_n}{(1+i)^n}$

PV_{GC} is the PV of the gross cost (€), PV_{ER} is the PV of the electricity revenue (€), PV_{NC} is the PV of the net cost (€), CAPEX is the capital expenditure (€), $OPEX_n$ is the operating expenditure at year t (€), ER_n is the electricity revenue at year n (€), i is the discount rate (5%) and N is the plant lifetime (20, 30 or 40 years).

Table E4 - Relative gross cost distribution of the four scenarios under study for a 30-years plant lifetime.

		Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
CAPEX	Membrane purchase cost (%)	89.6	84.0	79.7	49.2
	CHP unit capital cost (%)	0.8	1.0	1.3	1.1
	Bioreactor construction (%)	7.1	6.6	6.1	3.8
	TOTAL (%)	97.5	91.6	87.1	54.1
OPEX	Chemical cost (%)	0.5	5.7	9.6	26.0
	CHP unit operating cost (%)	1.8	2.3	2.9	2.4
	Equipment replacement (%)	0.3	0.3	0.4	17.5
	TOTAL (%)	2.5	8.4	12.9	45.9

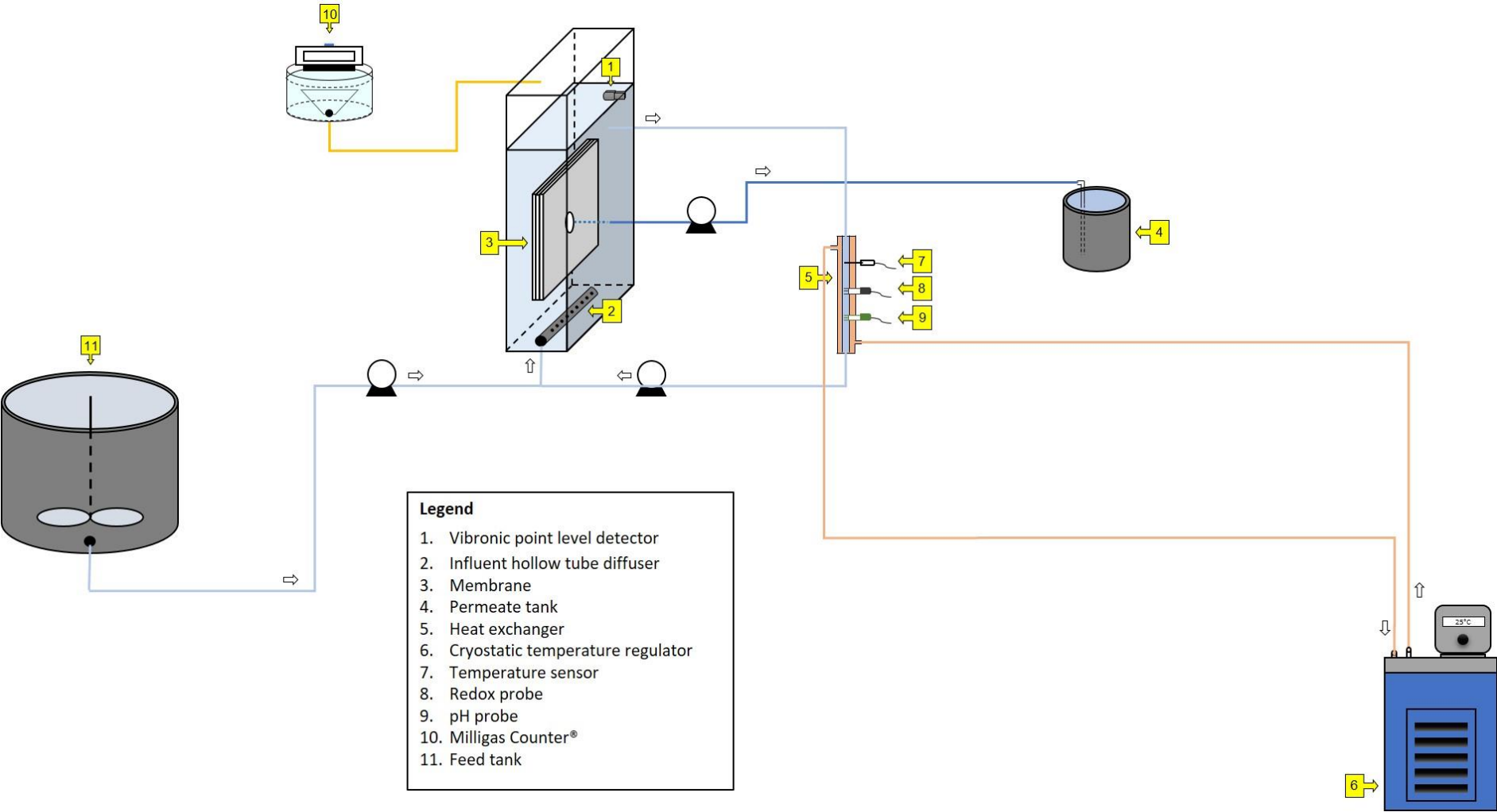


Figure E1 – Representation of the G-AnMBR.

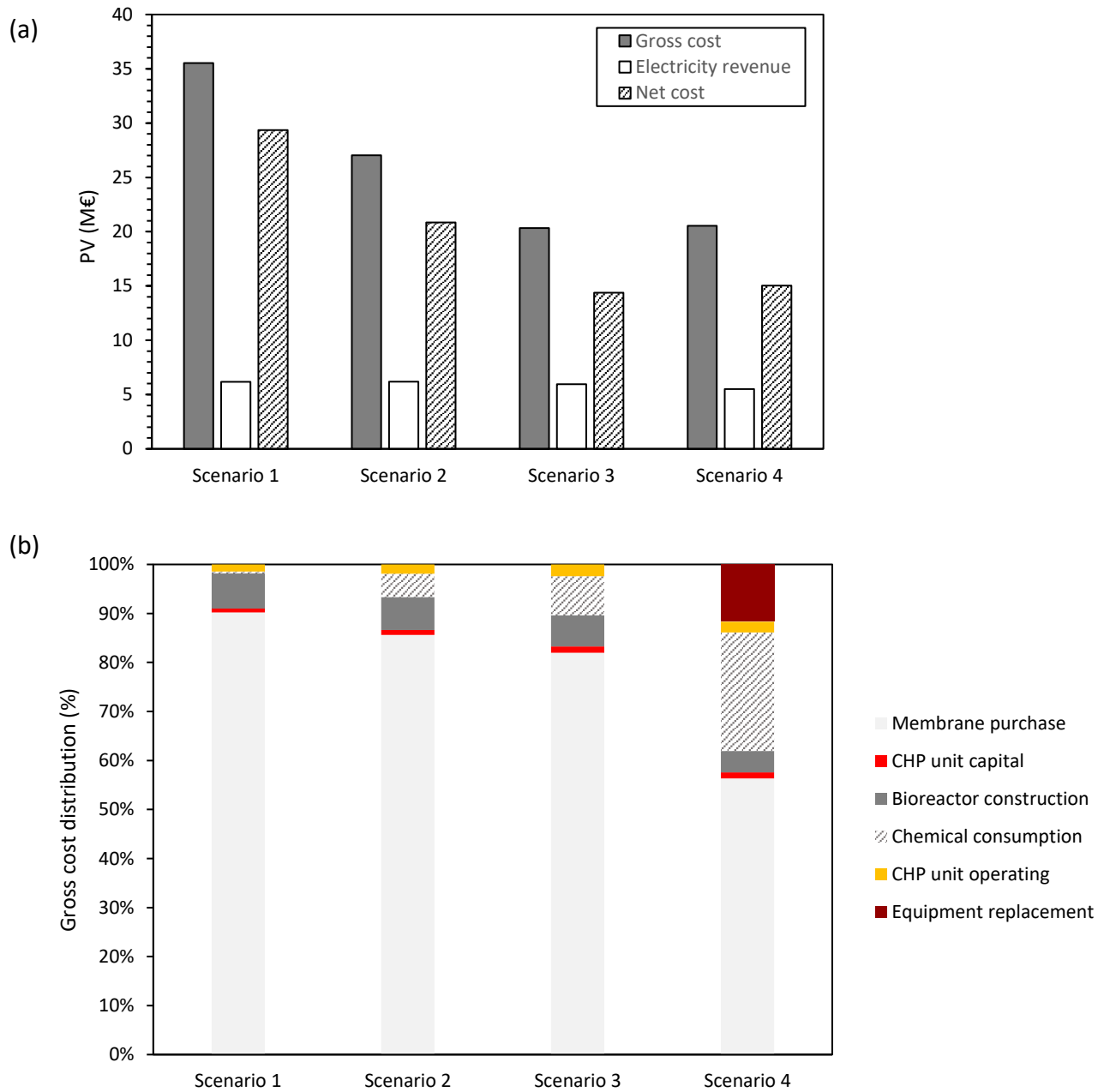


Figure E2 – (a) Present value (PV) of the net cost, gross cost and electricity revenue, and (b) distribution of the gross cost for the four scenarios evaluated for a 20-years plant lifetime.

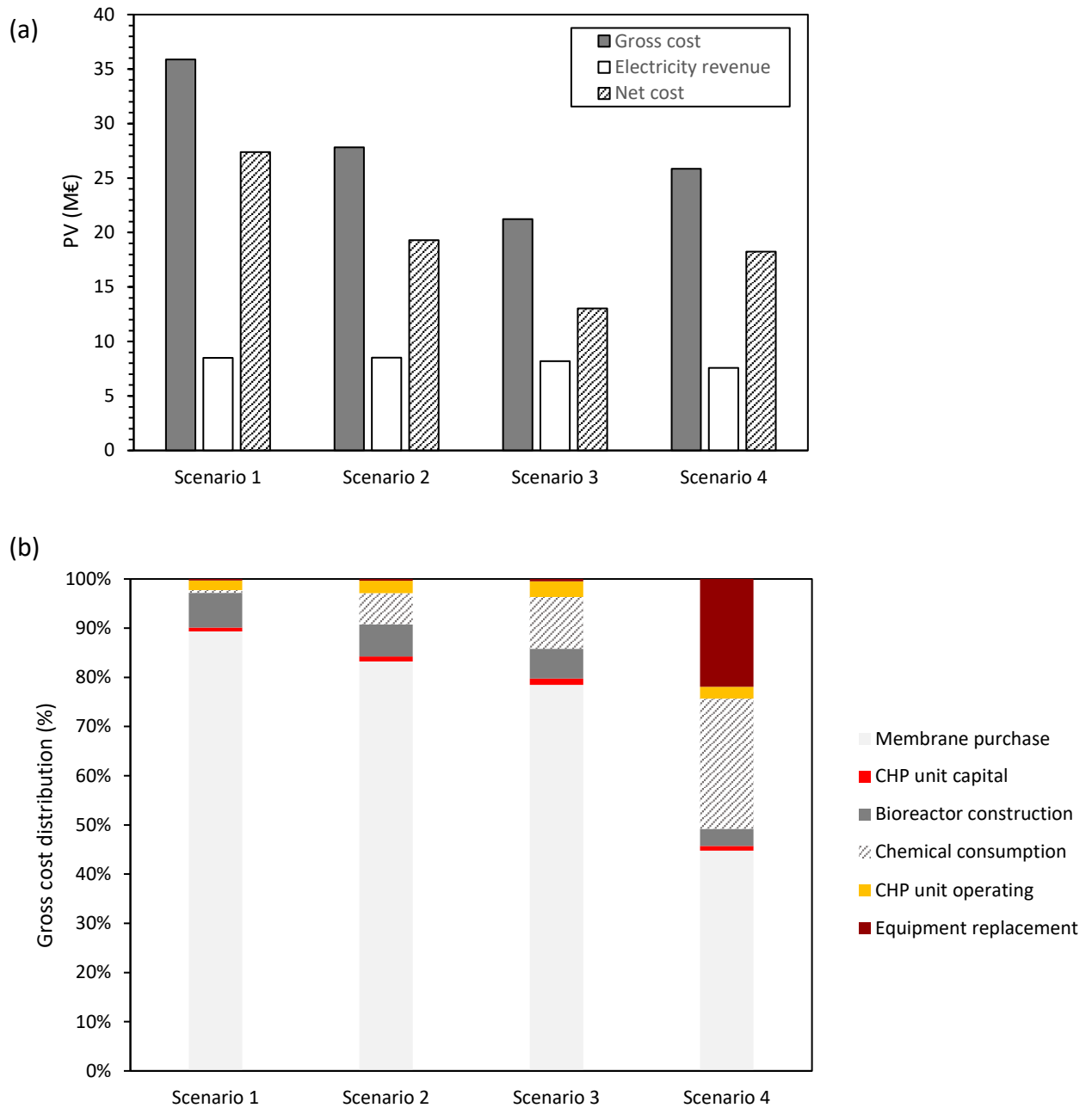


Figure E3 – (a) Present value (PV) of the net cost, gross cost and electricity revenue, and (b) distribution of the gross cost for the four scenarios evaluated for a 40-years plant lifetime.