

République Algérienne Démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
Département de Génie de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Projet de fin d'études**

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

**THEME**

**Elimination biologique  
des nitrates sur colonne  
de charbon actif en grains**

proposé par  
N.ABDI

Dirigé par  
N.ABDI

Etudié par  
YAHIAOUI ZAKIA

Devant le jury composé de :

M N.MAMERI  
M<sup>me</sup> N.ABDI  
M H.LOUNICI  
M A.NAMANE

Président de jury  
Promotrice  
Examineur  
Examineur

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية المياه الملوثة بالنترات في عمود بيولوجي مع دراسة مختلف العوامل مثل؛ سرعة مرور السائل و ارتفاع العمود , مع تطبيق نموذج رياضي لهذه الدراسة.  
كلمات المفتاح ؛ النترات ، عمود بيولوجي.

#### Résumé

Le but de ce travail consiste à traiter une eau polluée par les nitrates sur un lit biologique avec optimisation de différents paramètres tels: la vitesse de passage et la hauteur de la colonne , ainsi qu'établir un model mathématique de cette étude.

Mots cles: nitrates , lit bacterien.

#### Abstact

The object of this work consists in treating a water polluted by nitrates on a biologic column with optimisation of differents such parameteres: the speed of passage and the height of the column.

As well as to establish a mathematical model of this survey.

Keys words : nitrates , biologic column.

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologie environnementales de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Sous la direction de Monsieur le professeur N.MAMERI.*

*Je tiens à remercier Monsieur N.MAMERI pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire.*

*Je remercie Mme N.ABDI pour le suivi et les conseils avisés qu'elle ma prodiguée au cours de cette étude.*

*Ma gratitude s'adresse à Monsieur H.LOUNICI pour m'avoir aidé et encouragé le long de ce travail.*

*Mes remerciements à Mme S.BOUCHTAOUI pour son aide précieuse, et encouragements.*

*Mes remerciements s'adressent à Mr N.MAMERI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance, ainsi aux membres du jury Mr H.LOUNICI, Mme N.ABDI, Mr H.NAAMANE et T.SADAT qui m'ont honorée de leur présence.*

*Je remercie également Mr M.MECHHOUD, Mlle A.TASSIST et Mlle A.CHAIB de m'avoir encouragée et aidée durant mon travail.*

*Je remercie également tout le corps enseignant de la spécialité pour m'avoir contribué à ma formation.*

# SOMMAIRE

Introduction .....	1
--------------------	---

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : Les nitrates

I.1. Cycle de l'azote.....	2
I.2. Nitrates et risques sanitaires.....	3
I.2.1. Métabolisme des nitrates chez l'homme.....	4
I.2.2. Méthémoglobinémie.....	4
I.2.3. Nitrosamines – nitrosamides.....	5
I.3. Origine des nitrates dans les eaux.....	5
I.3.1. Les nitrates en Algérie.....	6
I.3.2. L'impact sur l'environnement.....	7
I.4. Normes européennes et françaises.....	8

### Chapitre II : Procédés d'élimination des nitrates (en potabilisation)

II.1. Procédés physicochimiques.....	9
II.1.1. Echange d'ions.....	9
II.1.1.1. Principe de l'échange d'ions.....	9
II.1.1.2. sens de la régénération.....	10
II.1.2. Procèdes membranaires.....	10
II.1.2.1. Osmose inverse.....	14
II.1.2.2. Electrodialyse.....	14
II.1.2.2.1. Principe de l'électrodialyse.....	15
II.1.2.2.2. Transport d'eau à travers les membranes.....	15
II.1.2.2.3. domaines d'application de l'électrodialyseur.....	16
II.2. dénitrification biologique.....	17
II.2.1. Condition de la dénitrification.....	18
II.2.2. Mécanisme de la dénitrification.....	19
II.1.2.2.1. Dénitrification biologique autotrophe.....	19
II.1.2.2.2. Dénitrification hétérotrophe.....	20
II.2.3. Les principales espèces nitrifiantes.....	21
II.2.4. Inhibition de la dénitrification.....	22
II.2.5. Procèdes de dénitrification.....	23
II.2.5.1. Dénitrification exogène.....	23
II.2.5.2. Dénitrification combinée.....	24
II.2.5.3. Dénitrification endogène.....	24
II.2.6. Technologies de la dénitrification.....	24
II.2.6.1. A boues activées.....	24
II.2.6.2. A culture fixée.....	25
II.2.7. Technologies de couplage du procédé biologique à d'autres processus de dénitrification.....	25
II.2.7.1. Combinaison chimique et/ou biologique.....	26

II.2.7.2. Dénitrification par association de l'électrodialyse et d'un bioreacteur membranaire.....	26
III. Comparaison du cout total des différentes techniques.....	27
IV. Les avantages de la dénitrification hétérotrophe.....	28

## PARTIE EXPERIMENTALE

I. Etude en laboratoire sur colonnes alimentée en continu de la dénitrification biologique sur charbon actif .....	29
I.1. Matériels et méthodes.....	29
I.1.1. dispositif expérimental.....	29
I.1.2. préparation de l'inoculum.....	30
I.2. mise en préculture des colonnes.....	32
I.3. Méthodes d'analyses.....	32
I.4. matériau.....	32
II. Résultats et discussions.....	34
II.1. Evolution des différents paramètres.....	34
II.2. Comparaison des rendements de dénitrification.....	43
II.2.1. Influence de la vitesse de passage.....	43
II.2.2. Influence de la concentration des nitrates.....	44
II.2.3. Influence de la hauteur du matériau.....	45
II.2.4. Influence de la charge volumique.....	45
II.3. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification .....	46
III. Modélisation d'une colonne de dénitrification .....	47

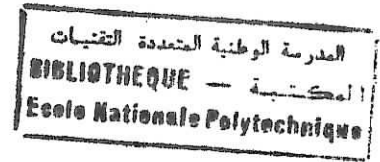
## CONCLUSION

Conclusion.....	52
-----------------	----

### Bibliographie

### Annexes.

## Liste des figures



- ❖ **Figure 1** : Le cycle de l'azote
- ❖ **Figure 2** : Devenir des nitrates, nitrites et composés N-nitrosés dans l'organisme (source : Ratel, 1992)
- ❖ **Figure 3** : Schéma de principe de la dénitrification par échange d'ion

---

- ❖ **Figure 4** : Classement des procédés à membranes selon le traitement
- ❖ **Figure 5** : Système général du principe de l'osmose inverse
- ❖ **Figure 6** : illustre le principe général d'un électrodialyseur
- ❖ **Figure 7** : traitement biologique secondaire d'une station d'épuration
- ❖ **Figure 8**: Dispositif d'une colonne de dénitrification
- ❖ **Figure 9** : Dispositif de la sélection des bactéries énitifiantes en réacteur discontinu.

---

- ❖ **Figure 10** : Schéma de culture en continu
- ❖ **Figure 11** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 12** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 13** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 14** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 15** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .

---

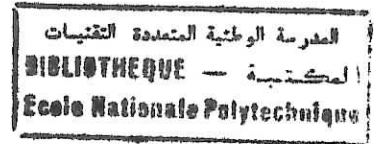
- ❖ **Figure 16** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$

- ❖ **Figure 17** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 18** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 19** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 20** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 21** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 22** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 23** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 24** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 25**: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 26** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 27** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 28** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 29** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 30** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 31** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .

- ❖ **Figure 32** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 33** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 34** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 35** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 36** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 38** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i = 100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 39** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 41** : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 42**: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$ .
- ❖ **Figure 43**: Concentrations résiduelles des différents éléments en fonction de la vitesse de passage pour chaque cas étudié.
- ❖ **Figure 42** : variation du rendements de dénitrification en fonction de la vitesse de passage
- ❖ **Figure 43** : variation du rendements de dénitrification en fonction de la vitesse de passage
- ❖ **Figure 44** : Evolution des nitrates le long de la colonne biologique en présence des ions sulfates et chlorures
- ❖ **Figure 45** : Evolution des nitrites le long de la colonne biologique en présence des ions chlorures et sulfates
- ❖ **Figure 46** : Variations du rendement de dénitrification en fonction de la vitesse de passage.
- ❖ **Figure 47** : Variations du rendement de dénitrification en fonction de la charge volumique  $C_v$ .
- ❖ **Figure 48** : Evaluation du model mathématique.



## Liste des tableaux



- **Tableau 1:** Principales origines des  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  dans l'environnement
- **Tableau 2 :** Teneur en nitrates des eaux prélevées dans les différentes régions d'Algérie
- **Tableau 3 :** Les normes européenne et française
- **Tableau 4 :** Principaux types de bactéries dénitrifiantes
- **Tableau 5 :** Paramètres physico-chimiques de l'eau de surface avant et après traitement par électrodialyse et biologique.
- **Tableau 6 :** Avantages de la dénitrification biologique
- **Tableau 7 :** Composition de l'alimentation 1
- **Tableau 8 :** Composition de l'alimentation 2
- **Tableau 9 :** les rendements de dénitrification en fonction de la concentration pour chaque hauteur
- **Tableau 10 :** Influence de la hauteur du matériau sur le rendement de Dénitrification
- **Tableau 11 :** Paramètres de fonctionnement du réacteur biologique dénitrifiant garni de charbon actif

# INTRODUCTION



L'azote est un élément présent dans tous les milieux. Il décrit un cycle biogéochimique qui relie ses diverses formes  $N_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ , N-organique. Un enrichissement en matières azotées des ressources en eau utilisées pour l'alimentation humaine a été constaté ces dernières années et des concentrations en nitrates de plus en plus élevées ont été retrouvées dans l'eau potable. Cette pollution est d'autant plus préoccupante que la toxicité de cet élément pour l'homme et l'environnement est aujourd'hui avérée.

La dénitrification biologique est l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux polluées. Deux grands groupes de technologies biologiques sont aujourd'hui mis en œuvre pour la dénitrification : l'un « autotrophe » pour lequel les bactéries utilisent une source de carbone minérale, et l'autre « hétérotrophe » dont la biomasse nécessite une source de carbone organique. Cette méthode présente l'avantage d'être plus économique que les méthodes physicochimiques et électrochimiques, ainsi que la dénitrification autotrophe.

La dénitrification par électrodialyse conduit à une eau parfaitement dénitrifiée, mais génère une saumure concentrée en nitrates et autres sels. C'est dans ce cadre que vient s'inscrire notre travail. Il consiste à traiter le concentrât par dénitrification aux moyens des bactéries spécifiques fixées sur le charbon actif en grain. La mise en œuvre de ce procédé nécessite la détermination de l'influence de certains paramètres importants. Ainsi que la modélisation de la dénitrification et le dimensionnement de l'installation.

Nous avons consacré le premier chapitre de notre étude à des généralités sur les nitrates : origines et conséquences de leur utilisation excessive sur l'homme et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différentes techniques de dénitrification en mettant l'accent sur le procédé biologique.

La première partie expérimentale consiste à déterminer les paramètres exerçant une influence sur la dénitrification dans une colonne de charbon actif.

En dernier lieu, nous avons établi une modélisation de la dénitrification en fonction de la charge volumique qui est le paramètre déterminant lors du dimensionnement d'une installation.

---

**PARTIE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

---

---

# **Chapitre I:**

---

# **Les nitrates**

---

# I. LES NITRATES

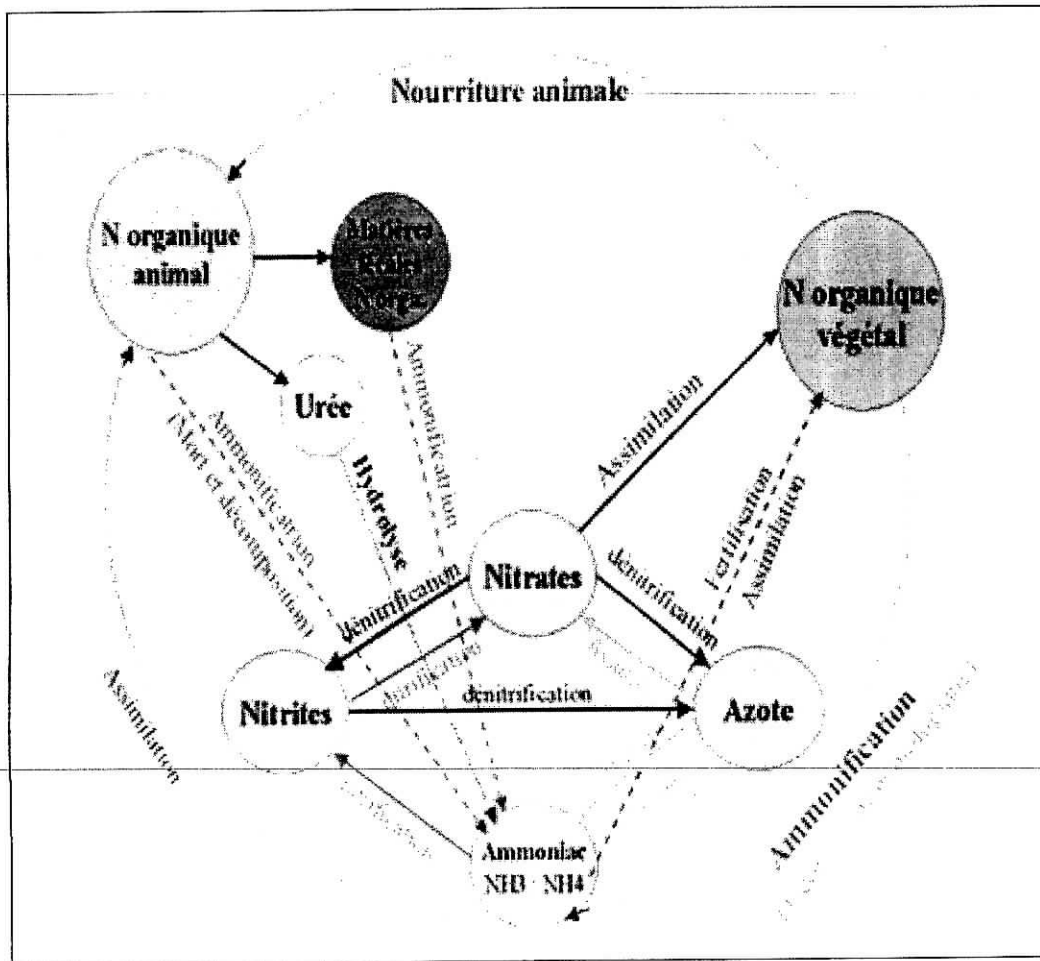
## I.1. Cycle de l'azote

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Sur la terre, la majeure partie de l'azote est présente dans l'atmosphère (78 % en volume, soit  $3,03 \cdot 10^{16} \text{ m}^3$  ou  $385 \cdot 10^{11}$  tonnes). L'azote entre également dans la composition des sols ( $10^{10}$  à  $10^{11}$  tonnes) et des océans ( $5 \cdot 10^{11}$  tonnes); il est impliqué dans des associations chimiques minérales ou organiques.

Dans la composition des êtres vivants, il se trouve associé dans des molécules organiques. Les composants fondamentaux des êtres vivants : protéines, enzymes...etc, sont des macromolécules qui résultent de la polymérisation d'acides aminés selon un ordre parfaitement établi du code génétique de chaque individu [1].

Les différentes combinaisons chimiques organiques ou minérales sont impliquées dans des réactions essentiellement biochimiques, très différentes les unes des autres, mais qui n'en sont pas moins très étroitement liées entre elles et participent au "cycle de l'azote" représenté schématiquement sur la figure suivante qui permet d'assurer sa circulation dans la biosphère [2].

Figure 1 : Le cycle de l'azote [3]



Les principales étapes au cycle de l'azote sont :

- **La fixation** : Elle correspond au passage de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ) en azote combiné sous l'action de certains organismes [3].
- **L'assimilation** : Elle est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** : Cette étape du cycle de l'azote, conduit à partir de matières organiques azotées à la libération d'ammoniac. Elle peut être également appelée "minéralisation" dans la mesure où l'azote impliqué dans des molécules organiques est transformé en azote minéral [4].
- **La nitrification** : relative à l'oxydation de l'ammoniac en nitrates par l'intermédiaire des bactéries nitrifiantes autotrophes. Elle se produit en deux étapes essentielles, les nitrites, généralement observables, étant un intermédiaire d'oxydation.
- **La dénitrification** : C'est la réduction de l'azote nitrique à l'état d'azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes, la plupart hétérotrophes. Elle se produit également en deux grandes étapes, le composé intermédiaire stable étant également ici l'azote nitreux.

A part la formation d'amines et inversement la libération d'ammoniac, toutes ces étapes sont des réactions mises en oeuvre par l'intermédiaire de bactéries, plantes ou champignons, et ne peuvent s'effectuer spontanément dans les conditions "normales" rencontrées dans la nature, car leur potentiels d'énergie sont trop importants (interventions de catalyseurs : enzymes).

Les nitrates sont la seule forme minérale d'azote assimilable par les plantes, ils se combinent avec d'autres éléments fondamentaux pour former les protéines essentielles à la nutrition des végétations. Cette action est d'autant plus importante dans la chaîne alimentaire que l'homme et les végétaux qui leur fournissent, sous forme organique, l'azote dont ils ont besoin.

## I.2. Nitrates et risques sanitaires :

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes. C'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés (nitrosamines et nitrosamides) qui peut provoquer des troubles caractéristiques. Un rapport de l'OMS de 1985 et de 1993 fait le point sur les risques sanitaires liés aux nitrates dans l'eau de boisson [6].

L'alimentation et la boisson sont les principales sources de nitrates et nitrites pour l'homme. Les légumes (carottes, épinards, betteraves, radis, courgettes, pommes de terre, ...), les aliments carnés, les charcuteries présentent des concentrations importantes en nitrates. En fait, l'eau du robinet entre pour 20 % des apports journaliers, sauf chez l'enfant où elle peut représenter jusqu'à la moitié de la dose ingérée. Lorsque la teneur en  $NO_3^-$  de l'eau atteint 25 mg/l, la part de l'eau dans l'apport global peut devenir prépondérante. Cet apport est encore plus significatif pour le nourrisson en raison de la quantité d'eau ingérée par rapport au poids [5].

L'OMS a fixé la Dose de Nitrates Journalière Admissible en fonction des risques mesurés ou supposés, DJA = 3,65 mg/kg de poids corporel. La limite

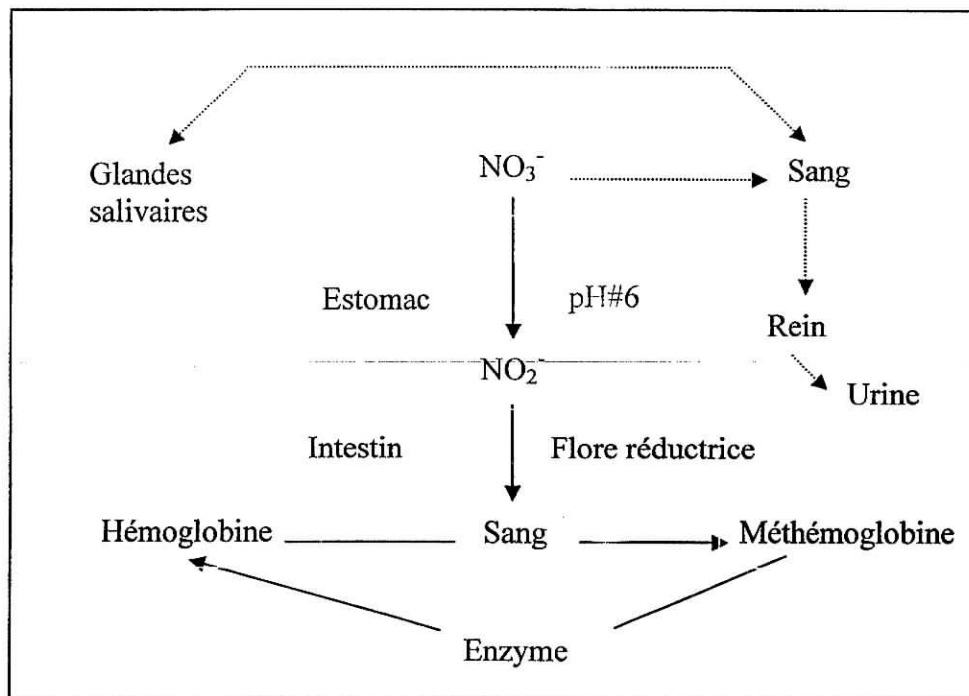
maximale autorisée à **50 mg de nitrates par litre** dans les adductions d'eau potable a été précisée en fonction des recommandations suivantes :

Le seuil d'ingestion de nitrates par l'homme est fixé à 3,65 mg/kg de poids corporel (dose journalière admissible), soit un seuil de 250 mg/jour pour un poids moyen de 70 kg. La quantité moyenne de nitrates ingérée est évaluée dans une alimentation de type occidental à 175 mg/jour. On estime la consommation quotidienne moyenne en eau à 1,5 litres, ce qui permet alors de préciser la norme suivante : 75 mg de nitrates pour 1,5 litres d'eau soit **50 mg/l [7]**.

### 1.2.1. Métabolisme des nitrates chez l'homme

Les nitrates ingérés sont soit excrétés par l'organisme, soit transformés en nitrites (dans l'estomac ou dans la salive), soit absorbés (figure 2). Les nitrites peuvent alors entraîner la formation de méthémoglobine ou de composés N-nitrosés.

Figure 2 : Devenir des nitrates, nitrites et composés N-nitrosés dans l'organisme



----->Circuit normal des nitrates.

----->Circuit conduisant à l'intoxication par les nitrites.

### 1.2.2 – Méthémoglobinémie

Les nitrites résultants de la réduction des nitrates oxydent les ions ferreux de l'hémoglobine en ions ferriques. L'hémoglobine se transforme alors en méthémoglobine, incapable de céder l'oxygène aux tissus. Au-delà d'un certain taux de méthémoglobine, différents symptômes apparaissent d'une cyanose légère à des troubles de conscience pouvant évoluer vers la mort par anoxie cellulaire.

Les nourrissons sont plus sensibles. Contrairement à l'adulte, leur estomac faiblement acide contient une flore bactérienne capable de transformer les nitrates

en nitrites, ils présentent une déficience en enzyme transformant la méthémoglobine en hémoglobine. L'hémoglobine fœtale se transforme assez facilement en méthémoglobine, ils boivent, relativement à leur poids, plus d'eau que les adultes.

Des conditions de prédisposition à la méthémoglobinémie où cyanose du nourrisson semblent exister pour les nourrissons dont la mère a consommé régulièrement des eaux à fortes teneurs en nitrates. Il semble que, dans leur majorité, les cas de méthémoglobinémie surviennent quand les taux de nitrates dans l'eau de consommation dépassent 100 mg/l.

La méthémoglobinémie affecte aussi le bétail et les volailles. L'ingestion de quantités importantes de nitrates par le bétail cause la diminution de la production de lait, l'apparition de différentes infections et même la mort.

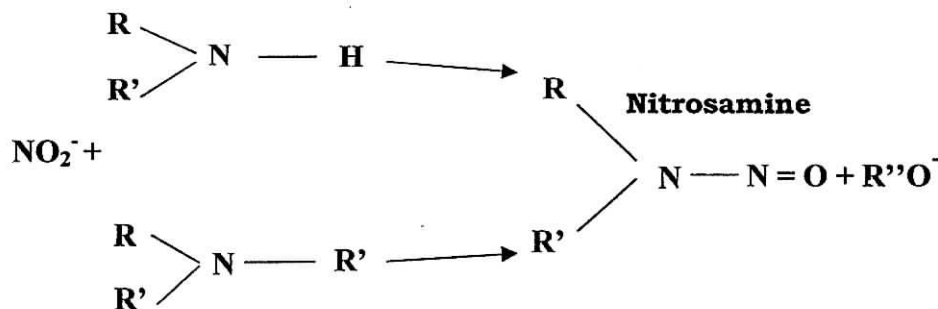
### 1.2.3. Nitrosamines-nitrosamides

Les nitrosamines peuvent se former par réaction de nitrites à pH inférieur à 3 (et donc de leurs précurseurs, les nitrates) sur les aminés secondaires ou tertiaires présentes dans les denrées alimentaires et dans divers médicaments.

On possède peu de renseignements sur le métabolisme des nitrosamines chez l'homme. Il a été établi chez toute une gamme d'espèces animales que les composés nitrosés sont cancérigènes.

Chez l'homme, de nombreuses études ont recherché d'éventuelles corrélations entre le taux de nitrates dans l'eau de boisson et la survenue de cancers, digestifs essentiellement [3].

Chez les animaux, des intoxications aiguës peuvent se manifester (méthémoglobinémie). A un stade chronique, des troubles de la reproduction, effets endocriniens, vitaminiques... apparaissent. Les ruminants sont les plus sensibles, mais c'est davantage l'ingestion de végétaux qui est responsable. Chez le cheval, le porc, les volailles, l'eau peut être en cause.



### 1.3. Origine des nitrates dans les eaux

Les sources des nitrates dans les eaux souterraines sont les matières végétales ou animales en décomposition, engrais pour l'agriculture, fumier, eaux d'égout et formations géologiques. On trouve souvent des nitrates à des concentrations élevées dans des puits de surface de collectivités rurales qui utilisent beaucoup d'engrais et qui font une culture intensive des champs pour l'agriculture.

Une teneur élevée en nitrates résulte souvent de la protection inadéquate du drainage superficiel. Le nitrate se dissout facilement par un processus de



précipitation et est facilement transporté par la pluie et les eaux de fonte par le sol perméable et enfoui dans les eaux souterraines. Le nitrate à des concentrations élevées peut représenter un danger pour la santé [7].

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède en général pas 3 mg/l à 5 mg/l dans les eaux superficielles et quelques mg/l dans les eaux souterraines.

Les teneurs en nitrates sont en augmentation ces dernières années. La progression dans les eaux souterraines est couramment de 0,5 à 1 mg/l/an et peut atteindre 2 mg voire plus. Une situation voisine se rencontre dans les eaux superficielles [8].

**Tableau 1:** Principales origines des  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  dans l'environnement [3 ; 9 ; 10]

Eaux	Composés azotés Concernés	Type de pollution	Source de pollution
Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs	- Ammonium - Ammoniaque dissous - Azote organique	Ponctuelle	-Rejets industriels et domestiques  -Rejets d'effluents d'élevage.
	- nitrates - nitrites	Ponctuelle et diffuse	Alimentation des eaux superficielles par des nappes polluées
Eaux suterraines		Diffuse	-« fuites » des zones industrielles et habitées ;  -Activité agricole intensives.
	$\text{NO}_3^-$ presque uniquement	Macroponctuelle ou macrodiffuse	-Même source que ci-dessus ;  -Rejets industriels, domestiques de l'agriculture ou des élevages.

Les concentrations en nitrates dans les nappes sont généralement d'autant plus élevées que celles-ci sont sensibles, peu protégées, influencées par l'urbanisation, les sites industriels et l'agriculture ou l'élevage intensif. Ces concentrations varient aussi avec la vitesse de circulation, renouvellement des eaux dans les nappes [8].

### 1.3.1. Les nitrates en Algérie

En 1998 l'équipe de laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique (Alger) a fait des analyses sur des eaux prélevées dans différentes régions. Les teneurs en nitrates sont représentées sur le tableau suivant : [11]

**Tableau 2 :** Teneur en nitrates des eaux prélevées dans les différentes régions d'Algérie. [11]

Régions	Teneur moyenne en nitrates (mg/l)
Tizi-ouzou (E.R)	9.14
Bejaia (E.R)	9.74
Annaba (E.R)	15.99
Médéa (E.R)	25.25
Djelfa (E.R)	33.49
Chlef (E.R)	64.37
Médéa (E.P)	68.49
Tipaza (E.P)	94.12
Djelfa (E.P)	196.31

[ E.R = eau de robinet ; E.P = eau de puits]

A partir de ces résultats, on remarque que l'eau prélevée d'un forage situé à l'institut Technologique Moyen d'Agronomie (ITMA) dans la wilaya de Djelfa dépasse largement la norme OMS (50mg/l) en nitrates, elle est à 196,31mg/l. par contre, pour les autres villes la teneur en nitrates ne dépasse pas 100mg/l.

### 1.3.2 L'impact sur l'environnement

Les effets des nitrates sont dramatiques, ils produisent une eutrophisation c'est-à-dire une prolifération du plancton et des algues, réduisant l'oxygène disponible pour la vie aquatique et entraînant une véritable asphyxie du milieu. Ce qui provoque la destruction de la faune. Dans les eaux marines littorales, les nitrates développent des algues directement toxiques pour l'homme ou indirectement par la consommation des coquillages.

Ces algues ont une durée de vie assez courte et se décomposent rapidement. Cette décomposition organique se traduit par une forte demande en oxygène du milieu [12].

Le déficit en oxygène crée des conditions anaérobies dont les premières conséquences sont :

- Dégagement d'odeur nauséabonde ;
- Colmatage progressif du milieu récepteur, ce qui conduit à son asphyxie ;
- Mort des poissons [5].

#### I.4. Normes Européenne et française :

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 et sa transposition en droit français à travers le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001, fixe à 50 mg/l la concentration maximale en nitrates admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine. En ce qui concerne les nitrites, la concentration maximale admissible est de 0,50 mg/l, avec une restriction : la concentration en nitrites doit être inférieure à 0,10 mg/l en sortie des usines de production d'eau potable. En outre, il existe un critère supplémentaire à respecter à savoir  $[\text{NO}_3^-]/50 + [\text{NO}_2^-]/3 < 1$  mg/l [7].

**Tableau 3 :** Les normes européenne et française

pays	Normes internationales Appliquées en Grande Bretagne, Irlande Danemark, Finlande, Autriche, Nigéria, Afrique-du-sud O.M.S. 1972	C.E.E Extrait du J.O. des Communautés Européennes n°C214/6 à 11 du 18/9/75 Directives	France Projet de normes du 4 avril 1973 Dossier Adour-Garonne n°7, déc.74
paramètres	Concentration maximale ou minimale-maximale	Maximales	Concentration maximale ou minimale-maximale
Nitrates $\text{NO}_3^-$ mg/l	50	50	50-100
Nitrites $\text{NO}_2^-$		0,1	

---

**Chapitre 2 :**  
**Procédés d'élimination**  
**des nitrates**  
**(en potabilisation)**

---

## II. Procédés d'élimination des nitrates (en potabilisation) :

### II.1. Procédés physicochimiques :

L'augmentation constante du taux de nitrates dans les ressources en eau prend de plus en plus d'ampleur. Face à ce problème, deux solutions sont envisageables pour respecter les normes de potabilité, changer de ressource ou traiter les nitrates. Dans le second cas, l'élimination peut se réaliser, soit de façon biologique (dénitrification), soit de façon physicochimique.

Il est certainement intéressant de rappeler rapidement les différents procédés physicochimiques:

- l'échange d'ions ;
- les techniques membranaires ;

#### II.1.1.ECHANGE D'IONS:

##### II.1.1.1. Principe de l'échange d'ions

Le traitement des eaux par échange d'ions est un procédé ancien et largement répandu. Aux Etats-Unis, la première réalisation industrielle de dénitrification de l'eau potable par cette voie a été mise en route en 1974. En Grande-Bretagne, deux stations réalisées par l'Anglian Water Authority ont démarré en 1976 et 1978. En France, il a fallu attendre l'agrément des résines anioniques à cet effet (1985). [7]

L'échange ionique consiste à transférer des ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble, appelé échangeur d'ions, qui les capte et libère en contrepartie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante. L'échangeur d'ions possède une capacité limite de stockage sur son support (capacité d'échange) et doit être régulièrement régénéré, par une solution fortement concentrée d'ions choisis [8].

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0,4 et 0,8 mm, Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique [12].

Si on désigne par  $RI^+$ , les groupements structuraux et fixes de la résine, la réaction peut se résumer de la façon suivante : [3]



L'ion échangeable  $X^-$  peut être  $Cl^-$  ou  $HCO_3^-$ . Les anions nitrates ne sont pas les seuls retenus. Il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique. Des plus retenus aux moins retenus, l'ordre généralement cité est :



Ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans l'élimination des nitrates, la résine fixant préférentiellement les sulfates.

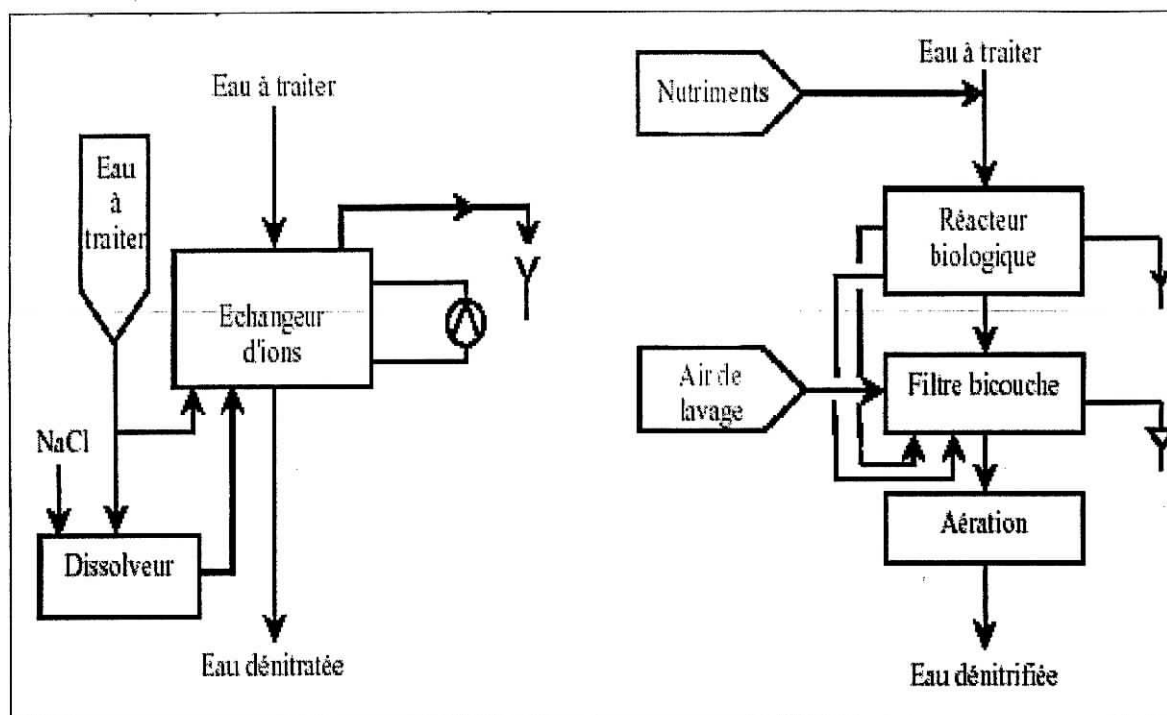
Lorsque les concentrations des éluats se modifient, et que celle des nitrates augmente, on considère que la « fuite en nitrate » est significative de la saturation de l'échangeur. Il est nécessaire de le régénérer. La fixation sur le support est réversible. Si l'on fait percoler une saumure très concentrée en ions chlorures ou bicarbonates, ceux-ci se refixeront sur la résine qui libérera les nitrates.

### II.1.1.2 Sens de la régénération

En co-courant du sens de fixation, la solution régénérante rencontre des couches d'échangeurs d'ions en état de saturation décroissante. La régénération s'effectue dans des conditions de plus en plus difficiles.

Au contraire, à contre-courant, le régénérant rencontre d'abord les couches peu concentrées en nitrates dont l'éluion est plus facile. D'autre part, les ions nitrates ne peuvent se fixer de nouveau dans les couches suivantes saturées.

Figure 3 : Schéma de principe de la dénitrification par échange d'ion [7]



### II.1.2. Procèdes membranaires

L'intérêt à l'égard des membranes, dans le domaine de la production d'eau potable, est dû à différents facteurs.

On a d'abord développé des membranes pour le dessalement, à cause de l'insuffisance des ressources en eau douce. Puis, d'autres facteurs ont concouru à étendre les activités sur les membranes à tous les domaines du traitement de l'eau :

- des réglementations plus strictes et quelquefois contradictoires sur la qualité de l'eau. Les membranes, qui sont des procédés d'élimination physique des pathogènes, permettent de désinfecter sans formation de sous-produits indésirables.
- l'intérêt grandissant pour la réutilisation de l'eau. Dans les grandes villes tout comme dans les régions arides, les eaux usées sont devenues une ressource. Les membranes, à cause de leur large éventail d'abattement sont un outil idéal pour le recyclage de l'eau.
- des progrès techniques.

La technologie des membranes dans le traitement de l'eau a moins de 45 ans. Après une longue phase de recherche et de développement, son industrialisation s'est accélérée, et les principaux brevets sont passés dans le domaine public.

#### - Principe :

Les membranes sont des barrières filtrantes semi-perméables à fines pellicules. On utilise, en traitement de l'eau, des membranes synthétiques pour éliminer différents solutés et particules de tailles différentes.

Cinq procédés par membranes sont utilisés :

- ❖ **Microfiltration (MF)**
- ❖ **Ultrafiltration (UF)**
- ❖ **Nanofiltration (NF)**
- ❖ **Osmose inverse (OI)**
- ❖ **Electrodialyse (ED)**

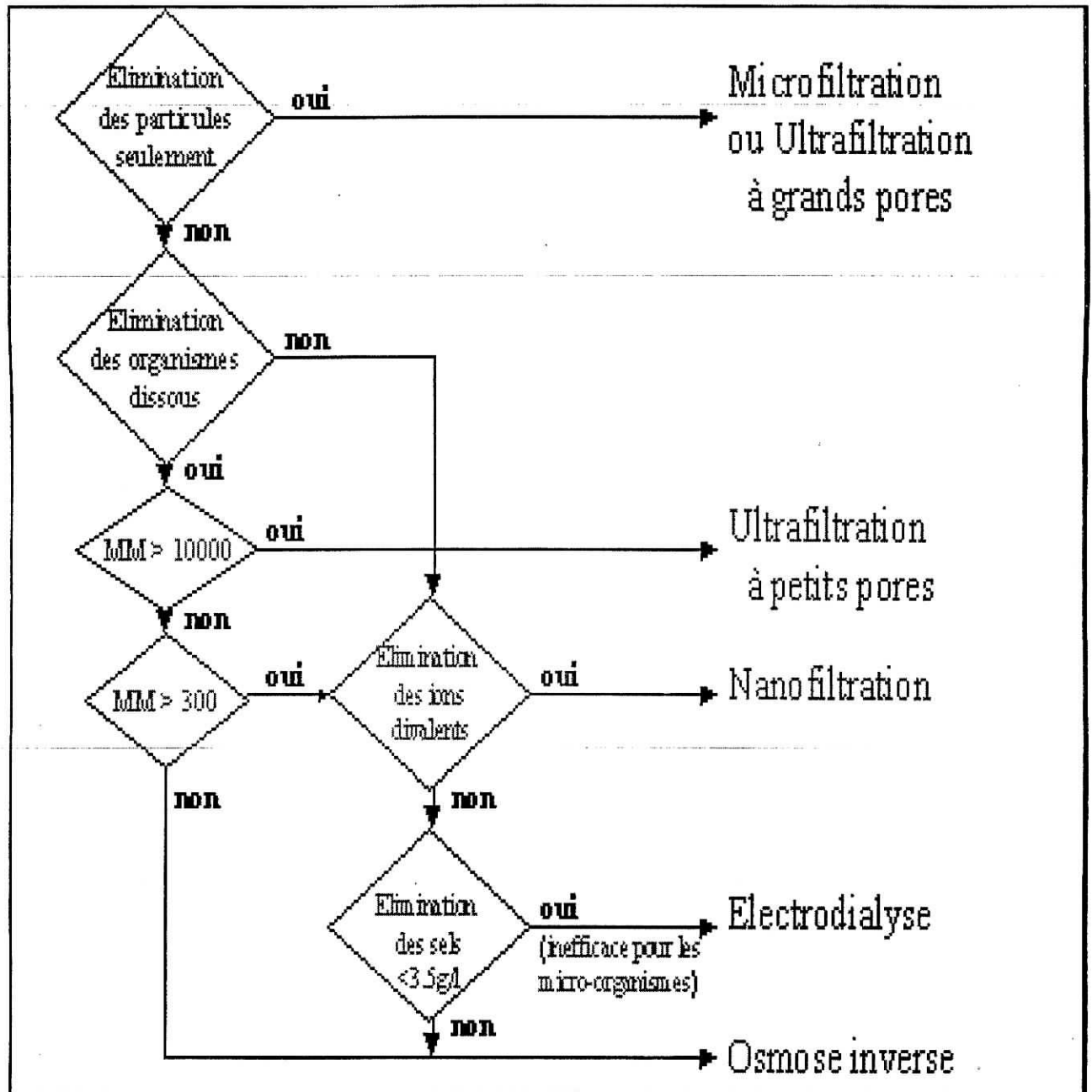
- **La microfiltration** : elle consiste à éliminer les particules ayant une dimension comprise entre 0,2 et 10 micromètres lors du passage tangentiel (et non perpendiculaire) du fluide à traiter à travers la membrane, et ce, grâce à une différence de pression de part et d'autre de la membrane.  
Eléments retenus : les bactéries, les fragments de cellules biologiques, les matières colloïdales.  
Domaines d'application : la purification de l'eau et le traitement des effluents [13].
- **L'ultrafiltration** ou la filtration moléculaire utilise des membranes microporeuses dont le diamètre des pores est compris entre 1 et 10 nanomètre (nm). Seules les petites molécules transitent par la membrane tandis que celles de poids moléculaire plus élevé en sont empêchés (pour une échelle de poids moléculaires allant de 5 000 à 500 000 daltons).  
Eléments retenus : les polymères, les protéines, les colloïdes.  
Domaines d'application : industrie agro-alimentaire, bio-industries, mécanique (automobile, traitement de surface...), pétrochimie...

- **La nanofiltration** offre la capacité, très intéressante de séparer des composés de faible poids moléculaire à des pressions qui sont faibles, voire moyennes. Elle arrête les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, ...) et les composés organiques de masse molaire inférieurs à 300 daltons et produit ainsi une eau qui n'est pas totalement déminéralisée contrairement à l'osmose inverse.  
Domaines d'application : nombreux, même si les premières applications industrielles sont récentes déminéralisation sélective avec élimination d'ions multivalents, régénération de bains usés de dépôts de cuivres,... [8].
- **L'osmose inverse** : son principe est explicité dans la "mise en oeuvre des procédés de séparation membranaires - pression osmotique". Le transfert ne s'effectue plus au travers de pores (certains chercheurs pensent néanmoins qu'il existerait des nanopores) mais par dissolution des composants de la solution dans la membrane puis diffusion au travers de celle-ci. Cette méthode est la moins onéreuse pour éliminer de 90 à 99% des contaminants d'un fluide.  
Domaines d'application : le dessalement de l'eau de mer, la récupération de matières précieuses, la diminution de la pollution environnementale, ....
- **L'électrodialyse** est un procédé fondamentalement différent. Plutôt que de faire passer l'eau à travers la membrane, les ions migrent à travers la membrane sous l'effet d'un potentiel électrique.  
Des membranes microporeuses positives et négatives sont empilées en alternance avec des électrodes, pour définir les compartiments qui seront enrichis ou débarrassés des sels.  
-Le rôle de l'ED se limite à l'élimination des espèces ioniques.  
-Domaines d'application : la production d'eau douce, d'eau potable ou d'eau ultrapure, la déminéralisation du lactosérum (petit lait), la régénération de bains usés de décapage, la production de chlore et de soude [8].

La figure simplifiée suivante permet de mieux comprendre comment sélectionner le meilleur procédé à membranes selon des critères de qualité et de traitement donnés (adapté d'un article de Bergman et Lozier, 1993) :



Figure 4 : Classement des procédés à membranes selon le traitement [7 ; 8 ; 15]



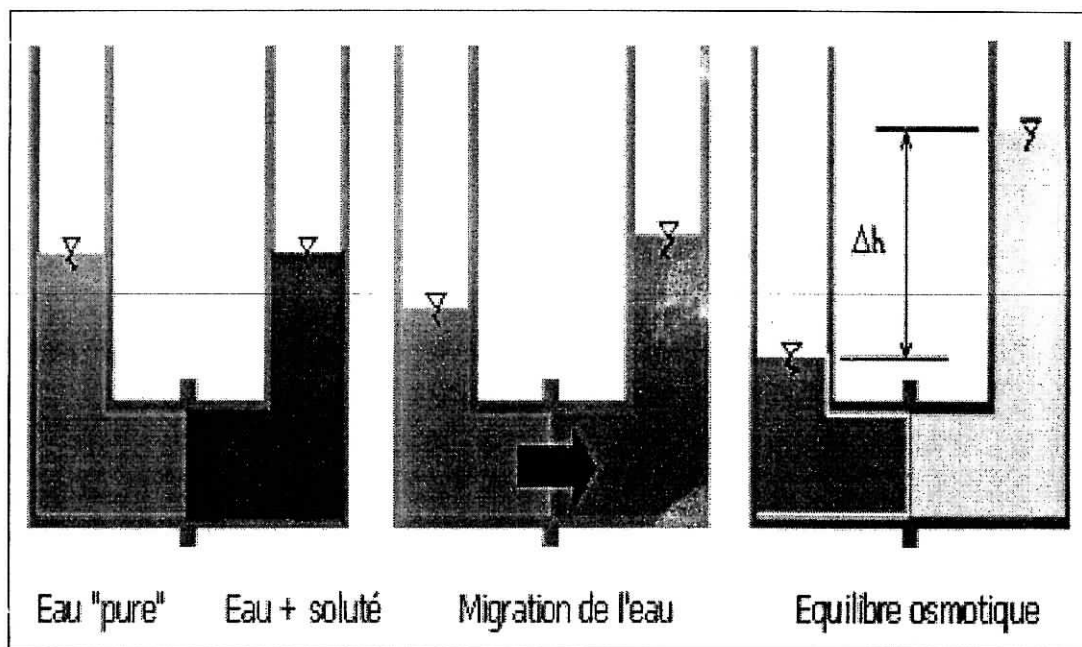
### II.1.2.1. Osmose inverse

L'osmose est un phénomène de diffusion entre deux solutions de concentration différente, à travers une membrane perméable ou semi-perméable. Le solvant passe de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée; la substance dissoute suit le trajet inverse. On *inverse* le processus en appliquant une pression supérieure à la pression osmotique.

L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau à traiter, riche en nitrates, permet d'obtenir une eau déminéralisée après traversée d'une membrane perméable. Un rejet concentré est évacué devant la membrane.

Les membranes (planes ou fibres creuses) sont assemblées en modules. Le rendement dépend de la pression appliquée, de la concentration du soluté, du flux demandé en eau traitée [14].

Figure 5 : Système général du principe de l'osmose inverse [8].



Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation.

### II.1.2.2. Electrodialyse

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu, des particules électriquement chargées à travers des membranes imperméables à l'eau mais perméables aux anions (MA) ou aux cations (MC). Ce procédé permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées [15].

Cette méthode est utilisée spécialement pour la déminéralisation des effluents.

Plusieurs risques sont associés à cette méthode :

- la présence de matières organiques favorise le développement de micro-organismes tendant à colmater les membranes diminuant ainsi les rendements d'épuration ;
- les sels peu solubles tels que le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) ont tendance à déposer des précipités sur les membranes ;

#### II.1.2.2.1. Principe de l'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique membranaire séparative qui permet d'éliminer les espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution aqueuse [16].

Elle met en œuvre des membranes perméables aux ions dont la force de transfert est le champ électrique.

L'empilement de l'électrodialyse comporte un certain nombre de compartiments séparés par des membranes qui sont alternativement perméables aux anions et aux cations.

Les électrodes sont placées dans les compartiments terminaux. Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par la MEA, et réciproquement ; il en résulte une augmentation de la concentration des compartiments de concentration ou concentrât © et une diminution dans les compartiments adjacents appelés compartiments de dilution ou diluât (D). L'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment (D) et de concentrer celles du compartiment (C) [17].

#### II.1.2.2.2. Transport d'eau à travers les membranes :

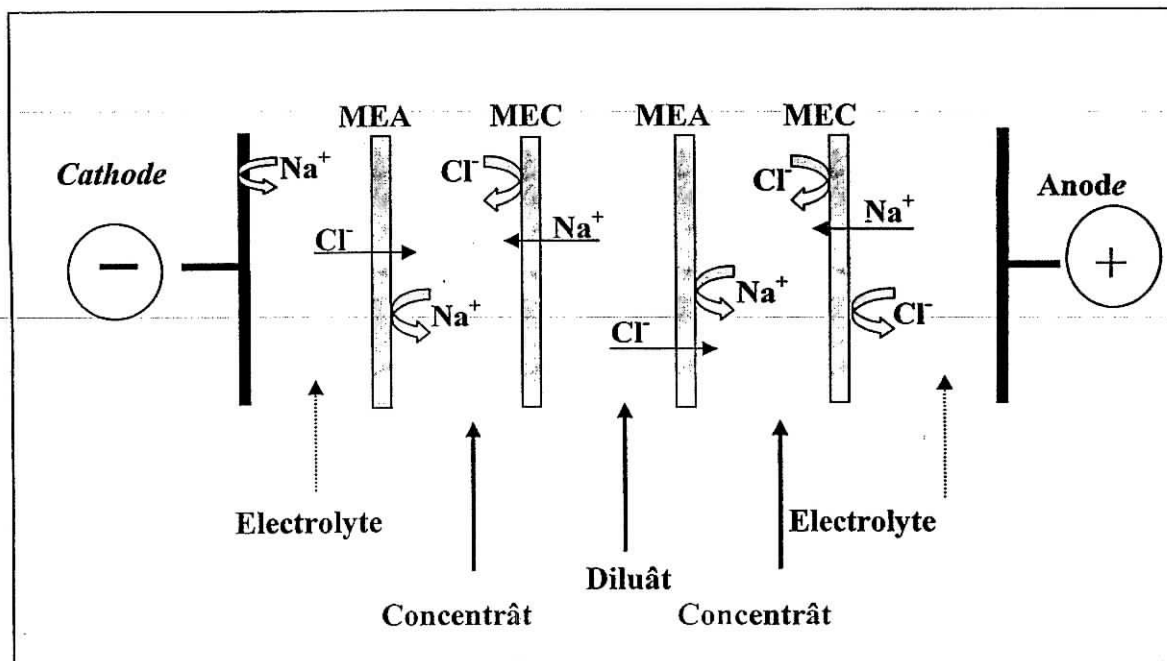
Le phénomène prédominant lors des concentrations en électrodialyse est le transfert d'eau entraîné par la migration des ions à travers la membrane sous l'effet du champ électrique. Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes élémentaires à savoir : [18]

- ❖ Le phénomène d'osmose dû à la différence de concentration entre les deux solutions.
- ❖ L'électro-osmose est la conséquence de l'eau amenée par entraînement visqueux.
- ❖ La solvation des ions dus à la forte liaison de l'eau aux ions par des forces électrostatiques.

Le transfert d'eau est un facteur de reconcentration par électrodialyse des solutions électrolytiques qui dépend de plusieurs paramètres :

1. Conditions expérimentales (différence de courant de part et d'autre de la membrane, densité de courant, agitation).
2. Caractéristiques des membranes (longueur des chaînes, teneur en eau et capacité d'échange).

Figure 6 : illustre le principe général d'un électrodialyseur



### II.1.2.2.3. Domaines d'application de l'électrodialyseur :

Bien que diverses applications de la déminéralisation par électrodialyse puissent être envisagées au stade industriel, il n'y a pas eu de réalisations vraiment importantes sauf pour l'étalement des eaux saumâtres. [19]

On peut citer certaines applications qui sont en cours de développement : [20]

- la récupération d'acide fluorhydrique et de soude à partir des résidus des industries d'aluminium ou de fluorosilicate ;
- La production et récupération d'acides organiques ;
- La régénération des bains de décapage d'acier inoxydable ;
- Le recyclage de la soude dans l'industrie papetière ;
- La désulfuration e gaz de combustion par absorption dans une solution alcaline et régénération de celle-ci ;
- Le recyclage la concentration des métaux et des acides en galvanoplastie ;
- La récupération de l'argent dans les bains photographiques ;
- La conversion du sulfate de sodium et le recyclage acide/base dans l'industrie chimique, dans le domaine du textile.

## II.2. Dénitrification biologique :

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates.

La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux. Lors de la dénitrification au sens strict (respiration des nitrates, ou réduction véritable) le nitrate joue le rôle d'accepteur d'électrons dans l'oxydation de composés oxydables sous des conditions anaérobies. Le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux [21].

Les micro-organismes ont besoin de sources énergétiques et de substances chimiques indispensables à la synthèse de leurs constituants cellulaires [22].

### 1) Source d'énergie

Selon le type utilisé, on peut reconnaître deux catégories de bactéries :

- ❖ Bactéries phototrophes : Elles puisent leur énergie dans le rayonnement lumineux ;
- ❖ Bactéries chimiotrophes : Elles puisent leur énergie à partir des réactions d'oxydation des produits chimiques organiques ou minéraux, on parlera ainsi de bactéries chimiolithotrophes et chimioorganotrophes correspondant respectivement à l'oxydation d'un corps minéral et organique [24].

### 2) Source de carbone

Le carbone est l'élément constitutif essentiel de la cellule. D'après cette source, on en distingue deux catégories de bactéries:

- ❖ Bactérie autotrophe : Elle est capable de se développer en milieu inorganique contenant le  $\text{CO}_2$  comme seule source de carbone.
- ❖ Bactérie hétérotrophe : Elle se développe en milieu organique où la matière organique (méthanol, éthanol, acide acétique, lactose,...) est à la fois source de carbone et source d'énergie.

Les bactéries dénitrifiantes peuvent utiliser un grand nombre de substrat carboné : le substrat carboné doit posséder un haut niveau de réduction, être facilement biodégradable, ne pas être toxique ou dangereux. Dans le cas d'une application à la dénitrification des eaux de consommation il ne pas conduire à la formation de composés intermédiaires hygiéniquement indésirable.

Le choix du substrat carboné sera celui qui libérera la plus grande partie d'énergie par unité de matière organique oxydée [24].

### 3) Source d'azote

Les micro-organismes ont besoin de substances azotées pour synthétiser leurs protéines, qui représentent environ 10% de leur poids sec [24].

#### 4) Source de soufre

Le soufre est utilisé pour la synthèse des acides aminés soufrés et dont les bactéries ont besoin ; il est présent sous forme de groupement thiols (-SH) et est incorporé sous forme de sulfate ou, composé soufré organique [24].

#### 5) Source de phosphore

Le phosphore est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique, il est ainsi utilisé pour synthèse des acides nucléiques et d'autres composés cellulaires.

Le besoin en phosphate pour dénitrification peut être calculé par la formule établit par Rogalla et Coll (1990) :

$$P \text{ (mg/l)} = (\Delta_{\text{NO}_3^-}) \cdot 2,26 \cdot 10^{-3}$$

Où :  $(\Delta_{\text{NO}_3^-})$  = nitrates éliminés (mg/l) [24].

#### 6) Source d'oligo-éléments

Les oligo-éléments (Manganèse, Calcium, Cobalt...) sont indispensables à la croissance des bactéries car ils font partie constituante d'enzyme ou de coenzyme mais on les retrouve à l'état de trace (inférieur à 1µg/l) [24].

### II.2.1. Condition de la dénitrification :

#### ➤ Oxygène dissous

La dénitrification ne se produit de manière significative que si la concentration d'oxygène dissous dans le milieu est très faible [25].

L'oxygène est un inhibiteur de la dénitrification, en effet, il a déjà été notifié qu'en sa présence c'est l'oxygène dissous et non l'oxygène des nitrates et nitrites, qui est utilisé préférentiellement comme accepteur final d'électrons [26].

#### ➤ Charge

La dénitrification est d'autant plus rapide que la quantité de carbone disponible est importante et que ce carbone est rapidement biodégradable [2].

Le carbone rapidement biodégradable est essentiellement constitué de petites molécules (comme les acides gras volatiles) et peut être estimé en première approximation par la DCO de l'eau usée filtrée.

Pour une eau usée donnée, la vitesse de dénitrification augmente avec la DCO jusqu'à un maximum au-delà duquel elle demeure constante [4].

### ➤ Température

La température influe peu sur la vitesse de dénitrification lorsque ses variations sont progressives (acclimatation des bactéries) et que le substrat carboné interstitiel rapidement assimilable est peu abondant.

En revanche, une variation brutale de température (exposition du soleil, par exemple : voile de boues des décanteurs secondaires, éprouvettes) active de manière très nette la dénitrification et l'on constate alors des remontées de boues entraînées par de petites bulles d'azote gazeux [25].

De même, lorsque le substrat rapidement assimilable est abondant (bassins d'anoxie en tête de station d'épuration ou dénitrification tertiaire avec ajout de carbone rapidement assimilable), la vitesse de dénitrification peut être exprimée en fonction de la température et de la charge en substrat par l'équation :

$$V_{\text{dénit } T} = \beta \theta^{T-20} C_v$$

Avec :

$\beta$  = constante ;

T = température(°C) ;

$V_{\text{dénit } T}$  = la vitesse de dénitrification à la température

T (mg N/l.h) ;

$C_v$  = charge volumique en DCO(g DCO apporté/m<sup>3</sup>de réacteur .j) [7].

### ➤ pH

Les pH optimaux se situent entre 6 et 8 et ne constituent donc pas un facteur particulièrement limitant dans la plupart des cas de stations d'épuration [24]. En milieu faiblement tamponné, des pH acides pourraient conduire à des réductions incomplètes des nitrates aboutissant à des oxydes nitriques et nitreux [3].

### ➤ Le phosphate :

C'est un élément nutritif nécessaire à la croissance bactérienne (environ 0,5 mg/l de PO<sub>4</sub>) [24].

## II.2.2. Mécanisme de la dénitrification :

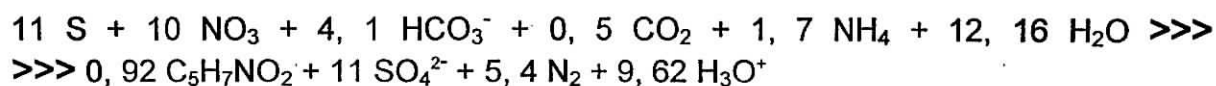
Ce procédé utilise les propriétés de certaines bactéries (présentes dans le milieu naturel) et peuvent utiliser l'oxygène des nitrates pour leurs métabolismes. On distingue :

- Le procédé autotrophique ;
- Le procédé hétérotrophique.

### II.2.2.1. Dénitrification biologique autotrophe

Ce procédé, peu utilisé, fait appel aux bactéries qui requièrent pour leur croissance, des sels minéraux, en particulier l'utilisation de soufre. Les bactéries qui utilisent le soufre sont nombreuses telles que *Thiobacillus dénitrificans*, et on peut rappeler que le soufre est un des constituants de la matière vivante (environ 1% du poids de la cellule) [26].

Equation générale proposée par G.Martin pour un *bilan global* :



Dans la dénitrification autotrophique l'hydrogène et les composés soufrés servent comme substrat et le dioxyde de carbone ou le bicarbonate est utilisé comme source de carbone pour la synthèse de cellules.

### II.2.2.2. Dénitrification hétérotrophe :

Ce procédé, le plus utilisé, fait appel aux bactéries qui requièrent pour leur croissance, des substances organiques à base de carbone.

Ce processus de dénitrification est connu depuis fort longtemps, Gayon et Dupetit en 1882, à la suite des travaux de Schonbein en 1868, le définissaient comme un mécanisme respiratoire qui fournit aux organismes l'énergie nécessaire à leur croissance ; on parle de "respiration des nitrates".

#### ➤ Principe :

La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle. La réaction peut se schématiser ainsi :



Il existe une vingtaine d'espèces de bactéries strictement dénitrifiantes. Généralement non sporulées, à Gram négatif et anaérobies facultatives, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas* (*P. denitrificans*, *P. stutzeri*, *B. licheniformis*) [25].

Les organismes qui n'utilisent pas la lumière comme source primaire d'énergie, tirent cette énergie d'une série de réactions chimiques d'oxydo-réduction. La dénitrification s'effectue en condition **anoxique** (hors oxygène gazeux) sous l'action de bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates pour oxyder un substrat carboné organique.

L'oxydation du carbone fournit l'énergie et des électrons. Ces derniers sont transférés le long d'une chaîne du type respiratoire jusqu'à l'accepteur final qui est l'oxygène des nitrates.

L'énergie libérée est utilisée par une enzyme, la *nitrate réductase*, par l'intermédiaire d'une phosphorylation : il s'agit donc d'un couplage, classique en biologie, oxydation/phosphorylation [27].



Selon Kluyver et Verhoeven (citer par [27]), la réduction des nitrates s'effectue selon trois types de processus bactériens :

o **la réduction assimilative :**

Le nitrate qui disparaît du milieu est entièrement utilisé pour la biosynthèse des protéines et des constituants cellulaires azotés. Il subit alors une réduction préalable en ammoniac. Cette assimilation est très répandue.

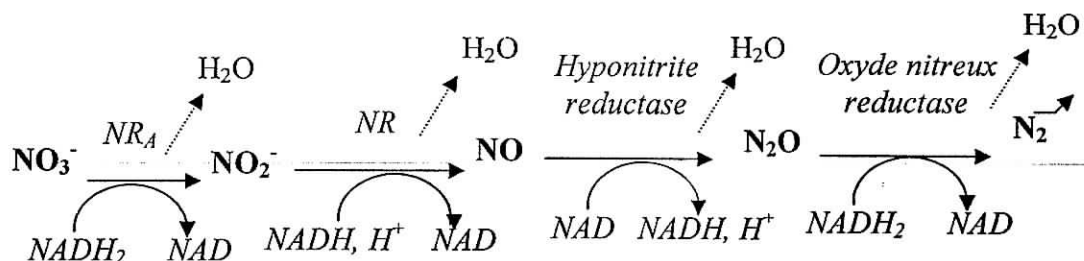
o **La réduction disassimilative ou respiration des nitrates :**

La première étape de ce processus est identique à celle de la réduction assimilative : c'est la réduction des ions nitrates en nitrites. Les nitrites sont ensuite réduits à l'état d'azote gazeux par plusieurs réactions successives ; MATSUBARA propose :



Chaque étape est catalysée par une enzyme particulière [28].

Le mécanisme de la réaction s'écrit :



La dénitrification doit être entourée de conditions précises, à savoir une concentration en oxygène dissout inférieure à 0.6mg/l [29], sinon la synthèse d'enzyme catalysant cette réaction sera inhibée, un pH optimal neutre légèrement alcalin et une température de l'ordre de 30°C [30].

### II.2.3. Les principales espèces dénitrifiantes :

Les organismes susceptibles de conduire à la dénitrification sont multiples dans les boues activées. Selon PAINTER les principales espèces actives sont :

*Pseudomonas, Micrococcus, Denitrobacills, Spirillum, Achrobacter* [27].

CABRIDENC recense les germes suivants :

*Bacillus denitrificans, bacillus stutzeri, Bacillus kunnemanni, Bacillus ulpiani, Vibrio denitrificans, Bacillus denitrificans agilis, bacillus schirokikhi, Bacillus proepollens, Bacillus nitroxus, Thiobacillus denitrificans* [28].

WUHRMANN et al (citer par [28]) ont donné la liste des principales espèces dénitrifiantes reproduite dans le tableau suivant :

**Tableau 4 :** Principaux types de bactéries dénitrifiantes :

Organisme	Accepteur final d'électron	Produit de dénitrification
<i>Alicagenes faecalis</i>	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$	$\text{N}_2$
<i>Bacillus licheniformis</i>	$\text{NO}_3^-$	$\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$
<i>Listeria denitrificans</i>	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$
<i>Paracoccus denitrificans</i>	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{N}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$
<i>Pseudomonas denitrificans</i>	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$	$\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	$\text{NO}_3^-$	$\text{N}_2$

Les genres bactériens aptes à dénitrifier sont très nombreux et appartiennent à presque tous les groupes physiologiques des procaryotes ; leur variabilité métabolique s'applique autant à leur besoin en carbone qu'à leur source d'électrons, ou à leur substrat azoté [31].

DENITRIFIANTS	COMPORTEMENT vis -à-vis du carbone et de la source d'électrons	COMPORTEMENT vis -à-vis de l'azote
<i>Alcaligenes eutrophus</i> <i>Gluconobacter sp</i>	Hétérotrophe	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$
<u>Coccobacilles et bacilles G<sup>-</sup></u> <i>Acinetobacter sp</i>	Chemoorganotrophe versatile	Quelques souches ne réduisent pas les nitrates
<i>Paracoccus denitrificans</i>	Organotrophe	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$
<u>Bactéries G<sup>-</sup> chemolithotrophe du soufre</u> <i>Thiobacillus denitrificans</i>	Autotrophe strict	Dénitrification vigoureuse
<i>Thiomicrospira denitrificans</i>		Serait dénitrifiant obligatoire
<i>Thermothrix thioparus</i>		dénitrifie au départ des nitrites

Très généralement, les micro-organismes dénitrifiants sont chimiohétérotrophes avec quelques exceptions notables : *Thiobacillus denitrificans*, autotrophe strict, que l'on trouve dans des eaux d'égout, et dont les capacités ont été utilisées pour le traitement d'eaux résiduaires. *Paracoccus denitrificans*, qui en fonction des disponibilités en carbone du milieu, est hétérotrophe ou autotrophe.

La dénitrification peut être très importante dans des milieux riches en matières organiques, nitrates et bactéries anaérobies (ou aérobies mais présentant des microzones anaérobies) : sédiments, vases, stations d'épuration, eaux eutrophes, ....

Les milieux riches en composés soufrés permettent l'établissement d'une dénitrification autotrophe : *Thiobacillus denitrificans* ou *Thiomicrospira denitrificans* (zone de balancement des marées, boues d'estuaires) qui serait un dénitrifiant obligatoire.

#### II.2.4. Inhibition de la dénitrification

Mise à part les influences de l'oxygène et du pH, d'autres corps ou composés inhibent la dénitrification ; selon leur composition : ils peuvent agir au niveau des cytochromes tel que le N-oxyde 2 n-heptyl 4 hydroxy-quinoléine ou au niveau des enzymes comme inhibiteurs compétitifs en empêchant leur régénération. On trouve en particulier les agents chélatants tels que les cyanures, les dithiols et les chlorates.

Les ions nitrites sont également toxiques envers la dénitrification. L'élimination des ions nitrites est toujours plus rapide que celle des nitrates, HADJIPETROU (citer par [28]) a suggéré que ce phénomène est du à un mécanisme projectif des cellules pour en contrôler l'accumulation toxique [28].

L'effet d'un toxique métallique tels que ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ) ou organiques tels que (hydroxylamine, l'acide pyruvique) peut être un effet de choc occasionné par un déversement accidentel d'un effluent industriel vers la station d'épuration, ou encore être un effet à long terme occasionné par un apport continu de ce toxique vers la station [27].

#### II.4.5 Procédés de la dénitrification :

La technologie connaît trois modalités de principes (exogène, endogène et combinée) :

##### II.2.5.1. Dénitrification exogène :

C'est l'usage d'un substrat externe qui peut être :

- Un nouvel apport d'eau usée ;(dénitrification combinée) ;
- Une addition d'un substrat soluble de synthèse [31] ;

Les microorganismes dénitrifiants ont la propriété en milieu anoxique d'utiliser l'oxygène des nitrates comme accepteur final d'électrons.

Les nitrates sont alors décomposés et l'azote gazeux se dégage dans l'atmosphère, les électrons fournis par l'oxydation d'un substrat organique sont transférés le long d'une chaîne jusqu'à l'oxygène des nitrates qui constitue l'accepteur final.

### **II.2.5.2. Dénitrification combinée :**

Il s'agit d'une dénitrification basée sur un substrat exogène, mais celui-ci est le moins cher ; c'est l'eau d'égout.

Les vitesses sont sensiblement réduites, et en outre le processus ne peut être qu'incomplet : en effet l'eau d'égout apporte, en même temps que du substrat carboné, de l'azote ammoniacal qui restera évidemment sous cette forme [32].

### **II.2.5.3. Dénitrification endogène :**

Cette méthode mène à une dénitrification totale de l'effluent sans aucun apport de substrat, mais à une vitesse réduite. Un autre avantage de cette méthode est la réduction de biomasse (par respiration des réserves cellulaires), par opposition aux autres systèmes qui accroissent au contraire la production de boue.

## **II.2.6. Technologies de la dénitrification :**

Il existe deux grandes catégories de système biologique :

- ◆ Système à culture bactérienne en suspension (boue activée) ;
- ◆ Système à culture bactérienne fixée.

### **II.2.6.1. A boues activées :**

La réduction des nitrates est réalisée dans un réacteur semi-fermé à boue activée, afin de minimiser l'absorption par les bactéries dénitrifiantes de l'oxygène atmosphérique.

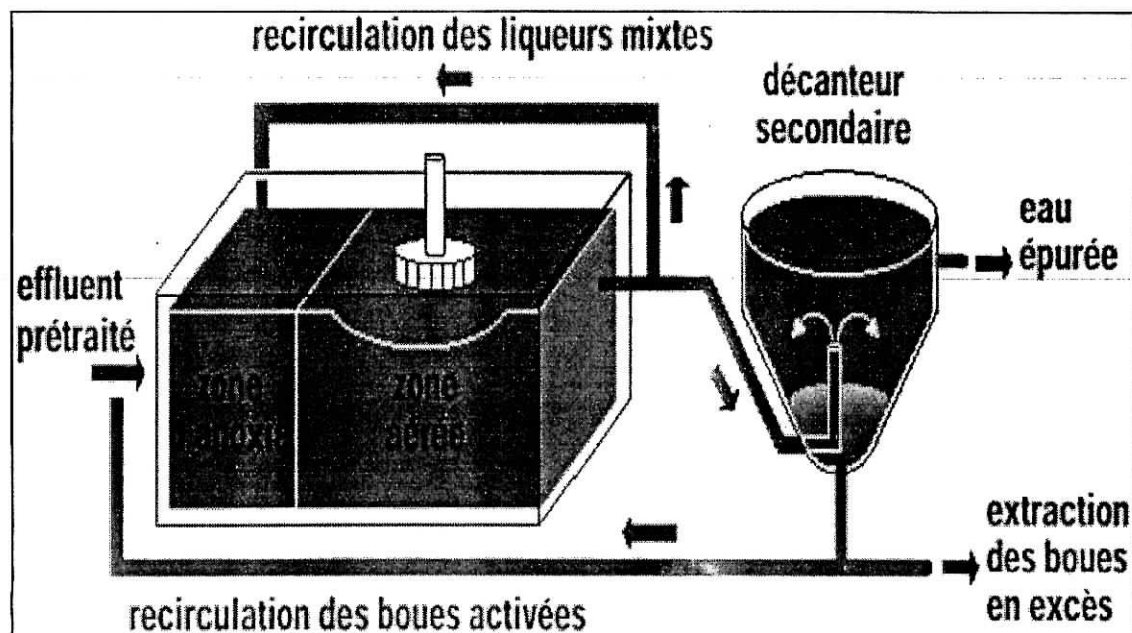
Une bonne épuration nécessite un bon contact entre les micro-organismes et les nutriments, obtenu par une bonne agitation du milieu.

Toutefois, des orifices suffisamment petits pour ne pas permettre l'accès de quantités importantes d'oxygène atmosphérique doivent quand même être laissés pour évacuer le gaz carbonique et l'azote gazeux formés.

En pratique le recyclage (souvent de l'ordre de 50% à 100%) permet de quadrupler la biomasse et quintupler le taux de dilution tout en produisant moins de boues et un meilleur effluent : le même volume d'installation est donc mieux exploité. [33]

Malgré leur simplicité et leurs fiabilités, les systèmes à boues activées présentent certains inconvénients à savoir :

- Une mauvaise tolérance pour les variations brusques de débit et de concentration ;
- La nécessité de grandes surfaces.
- Le risque d'une mauvaise décantation des boues, par conséquent une mauvaise épuration [34].

**Figure 7** : traitement biologique secondaire d'une station d'épuration [35]

### II.2.6.2. A culture fixée :

Dans ce cas l'épuration des eaux est réalisée dans des filtres biologiques où la culture biologique est attachée sur un support fixe, et pour les quels aucun recyclage des boues n'est nécessaire.

Les lits bactériens et les filtres biologiques noyés constituent l'essentiel des techniques par bactéries fixées.

La fixation des bactéries sur un support approprié dépend de l'hétérogénéité des surfaces, de la charge électrique et du pouvoir adsorbant.

Cette fixation conduit à une très grande concentration de bactéries dans le réacteur.

Le choix du support est assez vaste. On peut citer le charbon actif, les tiges de dattes concassées, ou des argiles. Toutefois, il est important de signaler que plus la granulométrie du matériau est fine, plus grande sera la surface spécifique disponible pour l'accrochage bactérien [21].

### II.2.7. Technologies de couplage du procédé biologique à d'autres processus de dénitrification :

Actuellement, aucune technique n'est reconnue parfaite dans le monde. Par conséquent, différentes études ont porté sur une nouvelle technique qui consiste à combiner le traitement biologique à différents procédés dénitrifiant qu'ils soient chimiques, électrochimiques ou membranaire, afin de minimiser les inconvénients propres à chaque processus.

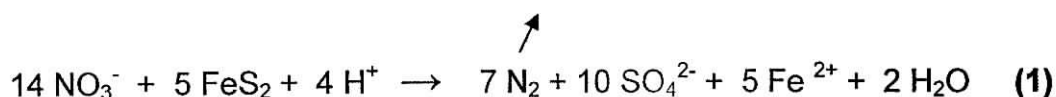
### II.2.7.1. Combinaison chimique et/ou biologique

Des forages réalisés en profondeur dans certaines zones de Bretagne (France) font apparaître une faible teneur en  $\text{NO}_3^-$  tandis que des teneurs plus élevées sont mesurées à moindre profondeur.

Une unité pilote de laboratoire a simulé cette dénitrification naturelle en milieu anoxique. Les essais ont été réalisés avec une colonne travaillant en flux ascendant, où le matériau utilisé pour le remplissage de la colonne est un mélange de maërl (sable calcaire), utilisé comme source de carbone et de pyrite de fer ( $\text{FeS}_2$ ) [34].

Un bilan matière réalisé sur les prélèvements effectués au niveau des piquages et la sortie de la colonne montre que les réactions qui sembleraient se produire est :

➤ Pour *Thiobacillus denitrificans* :



➤ Pour *Ferrobacillus ferroxidans* :



La réduction chimique des nitrates par la pyrite de fer est thermodynamiquement possible, mais la cinétique est lente [35] et très-dépendante de la solubilisation de  $\text{FeS}_2$  [36]. Les processus biologiques dans la réduction des nitrates sont donc prépondérants, dans les conditions de l'étude cette activité serait due à *Thiobacillus denitrificans* dans le cas de la réaction (1) et à *Ferrobacillus ferroxidans* dans le cas de la réaction (2). Les différentes bactéries oxydent le substrat ( $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) et libèrent ainsi l'énergie nécessaire à leurs activités métaboliques en utilisant l'oxygène des nitrates, le réacteur travaillant en anoxie.

D'après les essais réalisés au laboratoire sur une colonne ayant une hauteur de matériau de 1m et une vitesse de 0.01 m/h, le pourcentage d'abattement en nitrates est de 95% [34].

### II.2.7.2. Dénitrification par association de l'électrodialyse et d'un bioréacteur membranaire :

Le processus hybride combinant l'électrodialyseur à un bioréacteur membranaire a été réalisé en France par l'équipe de recherche de C.Gavach (citer par) [38] en collaboration avec la société Eurodia pour traiter les eaux chargées en nitrate. L'électrodialyse a permis l'élimination des nitrates produisant, d'une part, une eau partiellement déminéralisée dont les teneurs étaient en accord avec les normes, et d'un autre côté, les saumures sont traitées par le bioréacteur.

Ce procédé combiné a été appliqué sur une eau de surface de la ville de Rodilhan (France) durant trois mois, cette eau a une concentration de 60 mg/l de nitrates.

Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau de surface avant et après la dénitrification biologique et par électrodialyse sont reportées sur le tableau 5.

**Tableau 5 :** Paramètres physico-chimiques de l'eau de surface avant et après traitement par électrodialyse et biologique [36].

Dénitrification par électrodialyse				Dénitrification biologique		
	<i>Eau de surface</i>	<i>Eau traitée</i>	<i>Rendement d'extraction (%)</i>	<i>Saumure de électrodialyseur</i>	<i>Pérmeat</i>	<i>Rendement d'extraction (%)</i>
<i>Temperature (°C)</i>	24.7	24.5		22.9	24.7	
<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l)</i>	62	15	76	558	6.8	99
<i>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg/l)</i>	0.1	0.04	60	0.12	0.05	58
<i>Cl (mg/l)</i>	16	5.5	67	476	477	0
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/l)</i>	150	120	20	197	46.5	76

La concentration en nitrate de l'eau naturelle traitée par électrodialyse est en dessous de la valeur acceptable pour l'eau potable soit un rendement d'extraction de 76%, et l'association du bioréacteur a permis une dénitrification presque totale de la saumure provenant de l'électrodialyseur (99%).

### III. Comparaison du coût total des différentes techniques

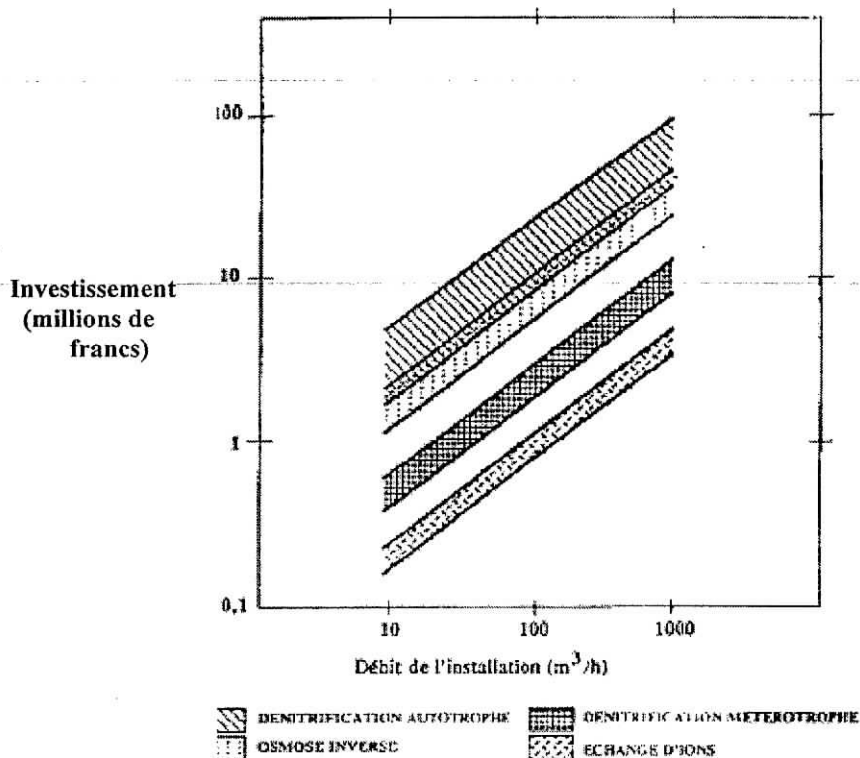
Les estimations varient selon les études réalisées, leurs auteurs et, peut-être plus généralement, selon le pays et le type de traitement qui y a été développé de façon privilégiée. Ces comparaisons doivent être examinées avec prudence.

LEPRINCE, dans une étude économique de 1984, donne des ordres de grandeur pour les coûts d'investissement et d'exploitation des traitements par osmose inverse ou échange d'ions, dénitrification autotrophe ou hétérotrophe. Il ne tient pas compte du coût du rejet des boues ou de saumures nitratées, ni du surcoût éventuel concernant asservissements et automatisme.

Les coûts d'investissement sont estimés les plus faibles pour l'échange d'ions, suivi par la dénitrification biologique hétérotrophe. Les coûts d'investissement de la dénitrification autotrophe (à cause des vitesses de fonctionnement très faibles)

apparaissent très élevés et sont du même ordre de grandeur que l'osmose inverse [7].

Figure 8 : Coûts d'investissement en fonction du débit



#### IV. Les avantages de la dénitrification hétérotrophe :

Tableau 6 : Avantage de la dénitrification hétérotrophe [7]

	Dénitrification
<b>Caractéristiques de l'eau brute</b>	
- Salinité	Peu d'influence
- Matière en suspension	Peu d'influence
- Variation de débit	Peu adaptable
- Température	Impossible si température trop basse
<b>Contraintes de Fonctionnement</b>	
- Exploitation	Nécessité d'un suivi attentif
- Automatisation	Complexe
<b>Nature de l'eau Traitée</b>	
- Equilibre calco-carbonique	Peu d'influence
- Teneur en chlorure	Pas de changement



---

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

---

## I. Etude en laboratoire sur colonnes alimentée en continu de la dénitrification biologique sur charbon actif :

Ce travail se propose d'étudier la mise en œuvre sur maquettes de laboratoires du phénomène de dénitrification hétérotrophe sur charbon actif.

### I.1 Matériels et méthodes :

#### I.1.1. Dispositif expérimental :

Pour la mise en œuvre de la dénitrification, les essais sont réalisés sur des colonnes immergées à flux ascendant. Nous avons utilisé deux types de colonne :

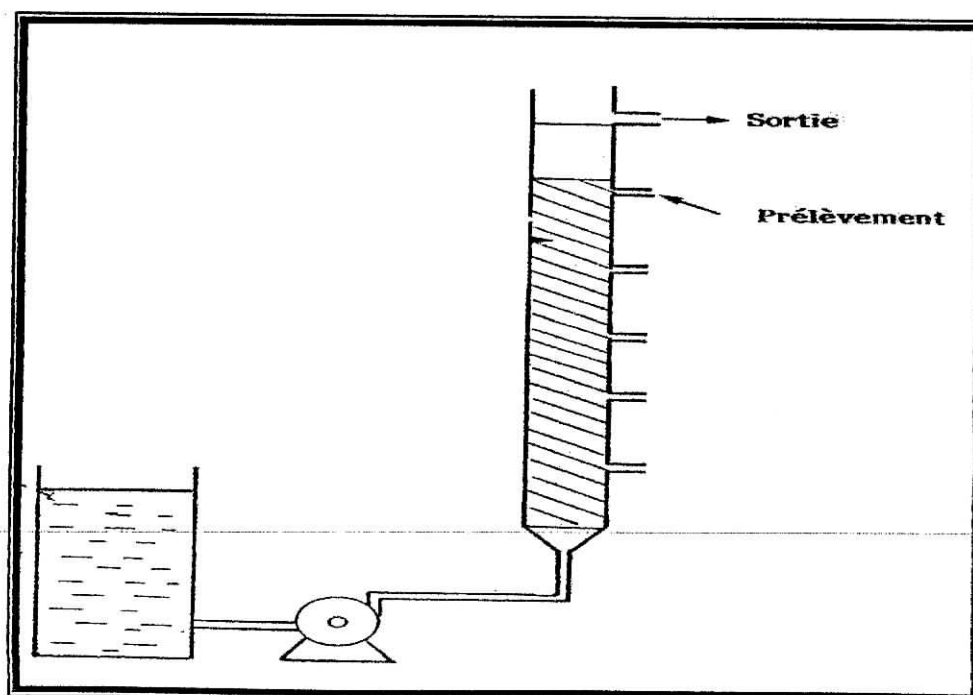
**Colonne type 1 :** Hauteur du matériau : 0,735 m  
Section :  $3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$   
Volume :  $230 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ .

**Colonne type 2 :** Hauteur du matériau 0,4 m  
Section :  $3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$   
Volume :  $125,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ .

Les deux colonnes sont munies de piquages permettant d'affiner des profils  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , DCO et pH. Elles sont alimentées au moyen d'une pompe permettant de faire varier le débit et par conséquent la vitesse de passage en présence de bactéries hétérotrophes dénitrifiantes. Le flux est ascendant afin d'éviter la formation de poche de gaz.

Le schéma de principe du système continu est représenté sur figure 9.

**Figure 9:** Dispositif d'une colonne de dénitrification



### 1.1.2. Préparation de l'inoculum

Le démarrage des colonnes en système continu biologique a nécessité une préparation de l'inoculum et une mise en préculture des colonnes.

Le dispositif expérimental utilisé par la préparation de l'inoculum est schématisé sur la figure (11) Il fonctionne de deux façons selon le stade de préparation.

- **Stade 1** : Les circuits d'alimentation et de recyclage sont arrêtés. Le bassin de culture est fermé et fonctionne en discontinu. Il contient des boues et une alimentation (1) (tableau 7).

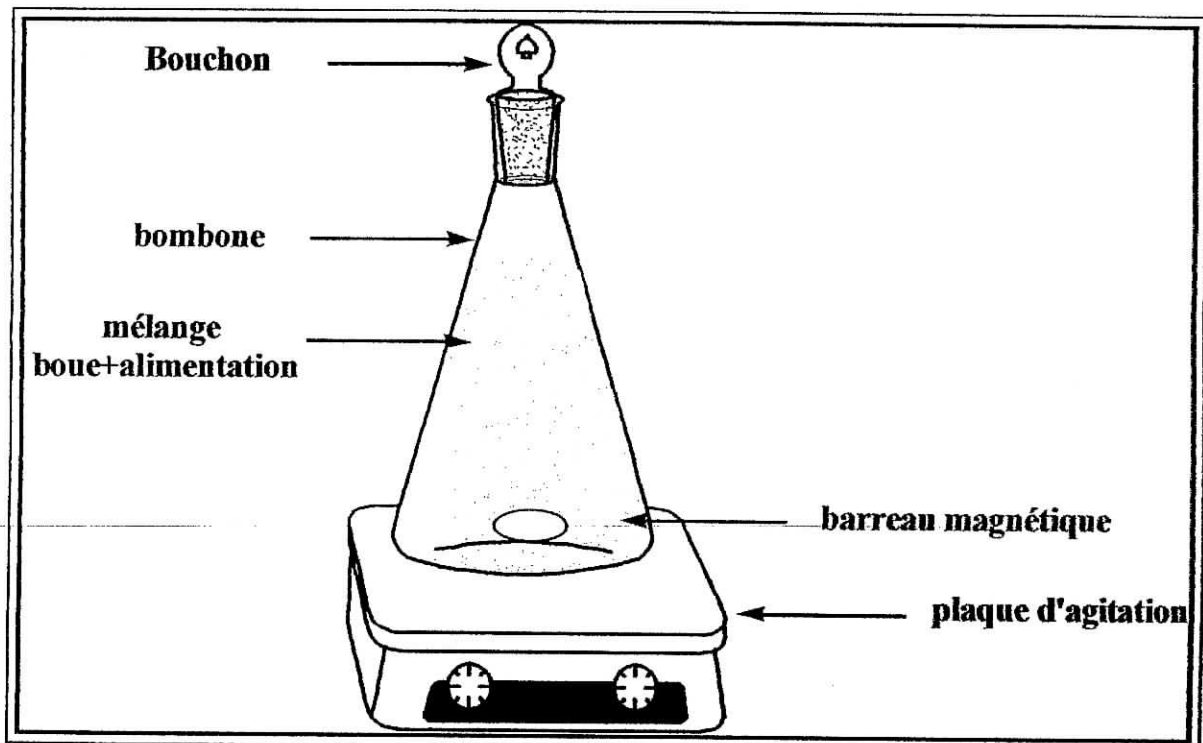


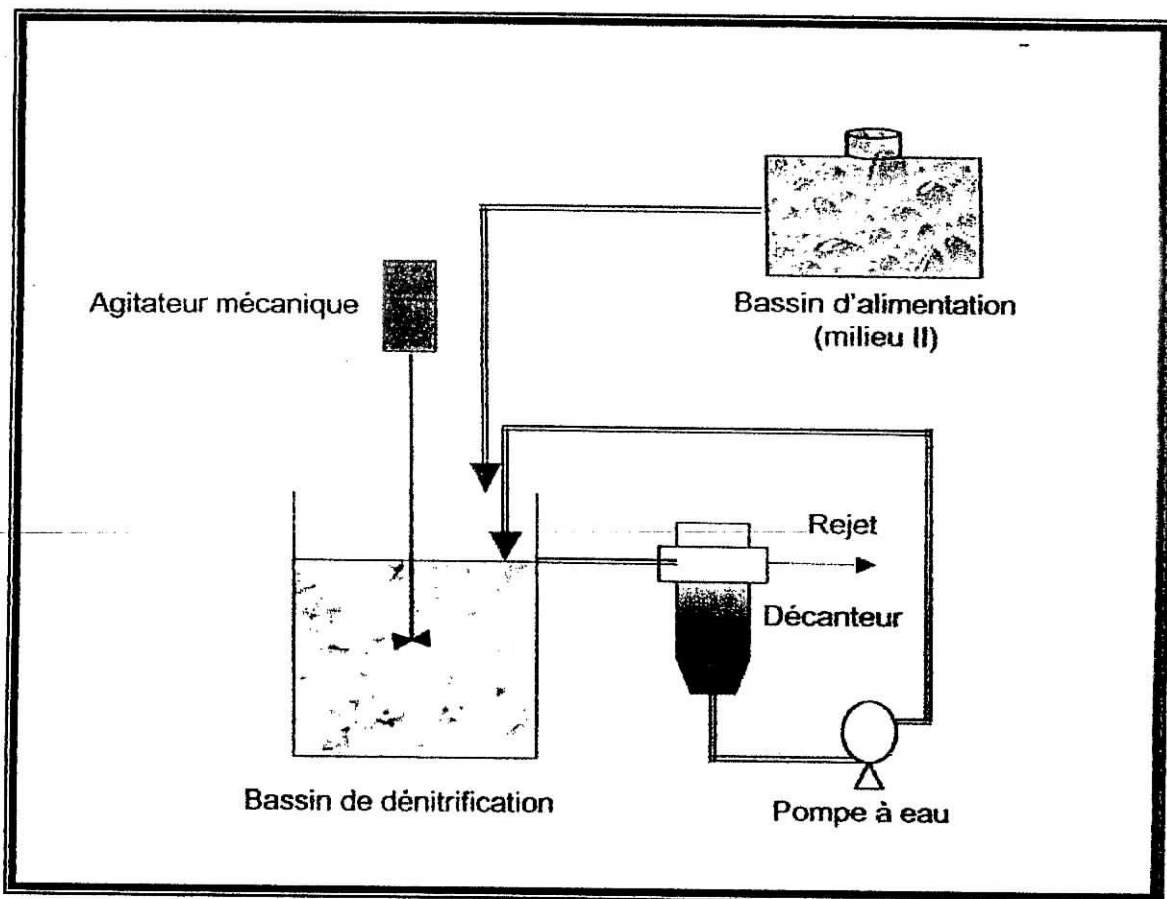
Figure 10 : Dispositif de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur discontinu.

Tableau 7 : Composition de l'alimentation 1

Composés	teneur en (mg/l)
$\text{KNO}_3$	2000mg/l $\Leftrightarrow$ 1200mg/l de nitrates
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2000mg/l $\Leftrightarrow$ 455mg/l de phosphore
$\text{FeSO}_4$	10mg/l $\Leftrightarrow$ 3,67mg/l de fer
$\text{MgCl}_2$	25mg/l $\Leftrightarrow$ 6,37 mg/l de magnésium
Lactose	1000mg/l

- **Stade 2** : Le système complet fonctionne, il contient des boues et il est relié au décanteur par un tube en U. Les boues sont recyclées et introduites en même temps que l'alimentation par l'intermédiaire d'une pompe. Une agitation permanente permet le mélange intime entre les boues, le produit de recyclage et l'alimentation 2 (tableau 8). Ce dispositif expérimental est utilisé d'une part pour l'enrichissement des bactéries dénitrifiantes et d'autre part leur adaptation et leur développement.

Figure 11 : Schéma de culture en continu



Les boues utilisées proviennent d'une station d'épuration située à Tizi Ouzou (Pont de Bougie), où la population bactérienne y est très diversifiée. Pour la préparation de l'inoculum, l'enrichissement en bactéries dénitrifiantes est réalisé grâce à un milieu riche en lactose, nitrates, et éléments de croissance (phosphates, fer, magnésium, etc...). Nous utilisons le dispositif illustré sur la figure (10) fonctionnant en circuit fermé.

Un suivi de la concentration en nitrates dans le mélange est effectué et le milieu est renouvelé à chaque fois qu'elle diminue en dessous de la norme pour l'eau potable (25mg/l). Cette phase dure 15 à 20 jours.

En fin de phase de culture, la consommation de la totalité des nitrates a lieu approximativement en 10 heures. Ce stade atteint, nous passons en régime continu pour le développement et le maintien de notre biomasse dénitrifiante.

## I.2. Mise en préculture des colonnes:

Les colonnes ont nécessité une mise en préculture avant passage en régime continu. Plusieurs auteurs dont G.Blécon (1985) proposent de cultiver des *Thiobacillus denitrificans* dans des colonnes chargées de soufre avec un milieu spécifique. Il fixe 15 jours de préculture pendant lesquelles le milieu est renouvelé tous les trois jours. Au bout de 20 jours, soit 15 jours de préculture plus cinq jours de culture en continu, il atteint un rendement satisfaisant. Après une dizaine de jours, la réduction des nitrates est voisine de 100% [41].

Dans cette optique, nous proposons de cultiver des bactéries hétérotrophes dénitrifiantes fixées sur charbon actif utilisant du lactose comme source de carbone. Nous introduisons dans les deux colonnes l'inoculum préalablement préparé selon les processus cité en paragraphe précédant. Le volume introduit est égal à 2% du volume total du matériau [41].

La colonne fonctionne en système fermé. Le milieu est renouvelé tous les trois jours. La population de microorganismes se développe et se fixe peu à peu à la surface des grains de charbon actif. Au bout d'une semaine, nous passons en régime continu et nous utilisons l'alimentation 2.

**Tableau 8:** Composition de l'alimentation 2

Composés	Teneur en mg/l
KNO <sub>3</sub>	163 ⇔ 100mg/l de nitrates
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.25 ⇔ 0.5mg/l de phosphore
Lactose	1000 mg/l

## I.3. Méthodes d'analyse :

Les dosages sont effectués selon les normes (voir annexes).

- Les nitrates : Méthode au réactif SULFOPHENIQUE (Norme AFNOR NF 90 102)
- Les nitrites : Méthode au réactif de DIAZOTATION (Norme AFNOR NF T 90 013)
- Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) (Standard methods page 532). 1985
- Mesure du pH :pH-mètre

#### I.4. Matériau :

Les garnissages préconisés dans ce type de traitement sont très divers :

- selles intalox en céramique ; [42]
- anneaux Rashing en plexiglas ; [43]
- charbon actif ou sable ; [44]
- roche volcanique ou bitumineuse. [45]

L'approche de la détermination du mécanisme mis en jeu dans l'épuration biologique de l'eau sur filtre à charbon actif demande la réunion de deux fonctions du matériau :

◆ **Support bactérien :**

- le charbon actif permet une bonne fixation de bactéries et un bon développement de la zooglye ;
- l'agitation du matériau provoquée par l'eau donne une zooglye répartie sur tout le charbon actif.

◆ **Adsorption :**

- la structure du charbon actif poreuse et ses fonctions de surface peuvent piéger un certain nombre de molécules et améliorer ainsi l'interaction du substrat, des microorganismes et des nitrates contenus dans notre alimentation ;
- Stockage du substrat dans les pores du charbon ;
- Un bon rendement d'élimination de la DCO des eaux usées urbains.

---

# Résultats et Discussions

---



## II. Résultats et discussions

Nous avons fait percoler trois solutions de différentes concentrations en nitrates (300mg/l ; 150mg/l et 100mg/l) le long de la colonne en flux ascendant à l'aide d'une pompe péristaltique permettant de faire varier le débit d'entrée.

Les concentrations en phosphates et lactose sont respectivement de 0.5mg/l et 1g/l.

Nous avons étudié également différentes vitesses de circulation à savoir : 0.3 ; 0.45 ; 0.6 ; 0.8 ; 1 m/h pour chaque concentration en nitrates.

Des prises d'échantillons réalisées à différents piquages, le long de la colonne, permet de suivre l'évolution des différents paramètres  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , DCO, et pH.

### II.1. Evolution des différents paramètres :

#### ➤ pH :

Parmi tous les paramètres définissant les conditions du milieu, le pH semble le plus important. Il a été établi que la valeur optimale de réduction des nitrates se situe entre 6 et 8. Pour des pH inférieurs ou supérieurs, le rendement de dénitrification est plus faible [29].

Bien que nous ayons effectivement observé une diminution du pH dans toutes nos expériences, sa valeur n'est jamais descendue en dessous de la valeur minimale limite définie ci-dessus. (figure 12 à 41)

Nous n'avons donc pas eu à intervenir sur ce paramètre.

#### ➤ Les nitrates $\text{NO}_3^-$ :

En suivant l'évolution des nitrates le long de la colonne, nous avons observé un profil qui décroît de manière exponentielle pour atteindre de faibles concentrations dès les premiers centimètres et cela dans les deux colonnes (figures 12 à 41).

Cette décroissance est d'autant plus importante que la vitesse de passage est faible (figure 42).

Ce type de profil de l'azote nitrique s'explique par le mouvement ascendant de l'effluent qui provoque une proportion bactérienne plus importante en bas de colonne [3].

Cependant, pour des vitesses élevées (1m/h), la réduction totale des nitrates n'est obtenue qu'en sortie de la colonne (figures 12 à 41).

#### ➤ Les nitrites $\text{NO}_2^-$ :

Nous avons également suivi la teneur des nitrites le long de la colonne, et avons constaté une augmentation de la concentration des nitrites jusqu'à une valeur maximale puis une diminution constante jusqu'à des valeurs proches du zéro en sortie de colonne. Le profil présente donc un pic dans tous les cas de figure. Ceci



s'explique par une production des nitrites dus à la réduction des nitrates avant que le  $\text{NO}_2^-$  ne soit également réduit en azote  $\text{N}_2$  et disparaisse à son tour du milieu.

Les nitrites sont un intermédiaire des réactions de dénitrification et leur concentration à la sortie de la colonne dépend de la hauteur de colonne et de la charge hydraulique appliquée.



➤ DCO :

En ce qui concerne la DCO, nous avons observé un profil décroissant équivalent à celui des nitrates bien que moins prononcé.

Mc Carthy a étudié la relation entre la DCO requise et les nitrates réduits sur les filtres anaérobies (citer par [29]) et a déduit que cette réduction est due soit à une adsorption du substrat sur le charbon actif, soit à la biodégradation sur le support, P.Le Cloierec [46] montre que la diffusion des substrats adsorbables sur les pores devient nulle si le film bactérien qui recouvre le matériau est important.

Ainsi, étant donné la dénitrification importante que nous avons obtenu et qui témoigne d'une forte présence de biomasse dénitrifiante sur le support, il apparaît que l'abattement de la DCO est principalement dû à la biodégradation du substrat carboné (lactose).

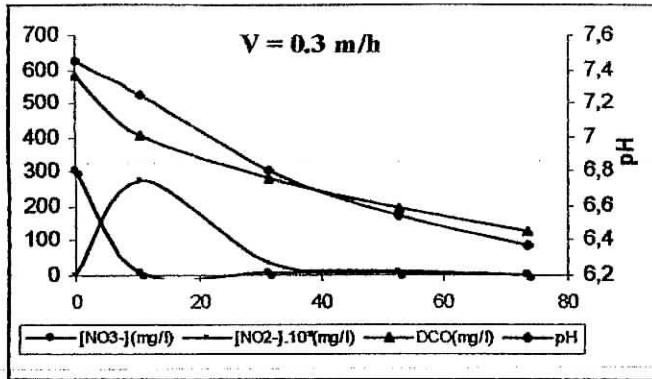


Figure 12: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

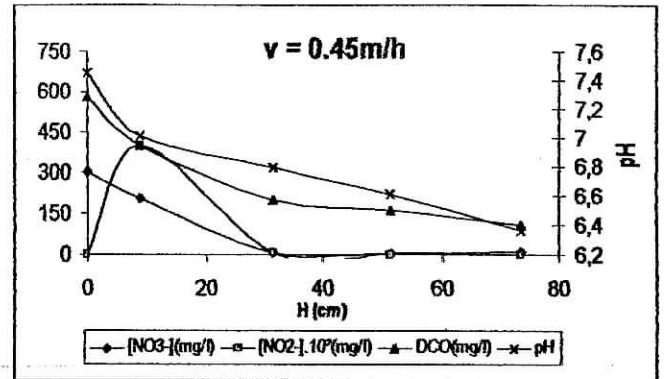


Figure 13: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,45\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

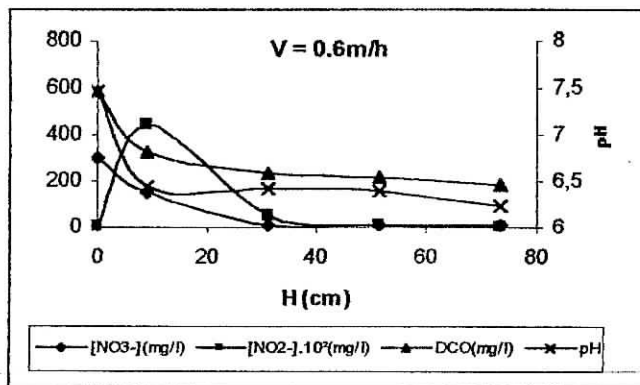


Figure 14 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,6\text{m/h}$  et  $C_i = 300\text{mg/l}$

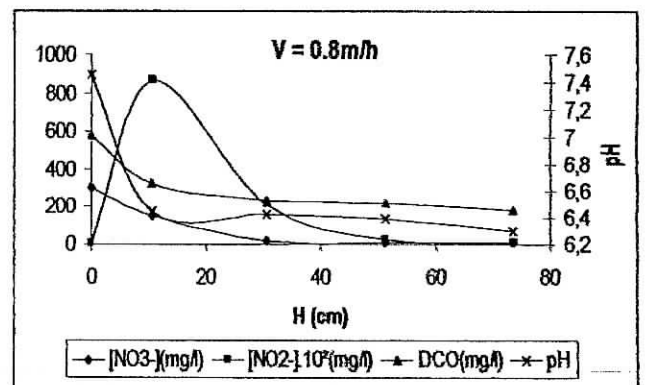


Figure 15 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,8\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

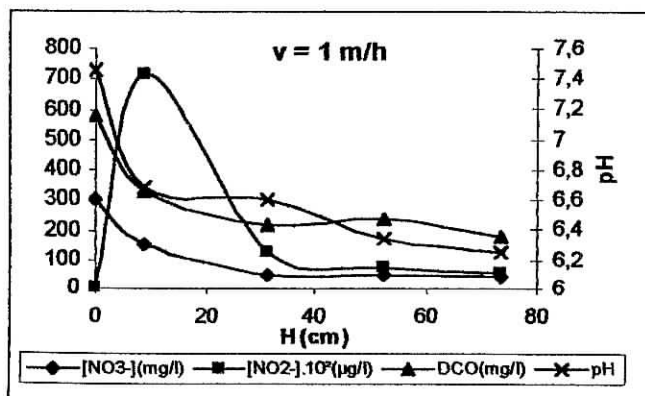


Figure 16 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 1\text{m/h}$  et  $C_i = 300\text{mg/l}$

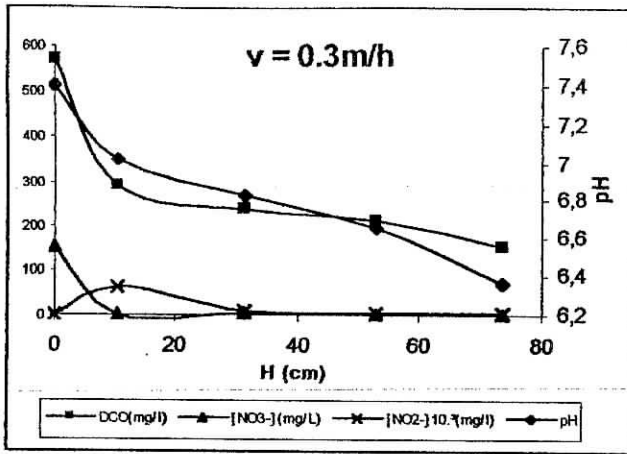


Figure 17 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,3 \text{ m/h}$  et  $C_i = 150 \text{ mg/l}$

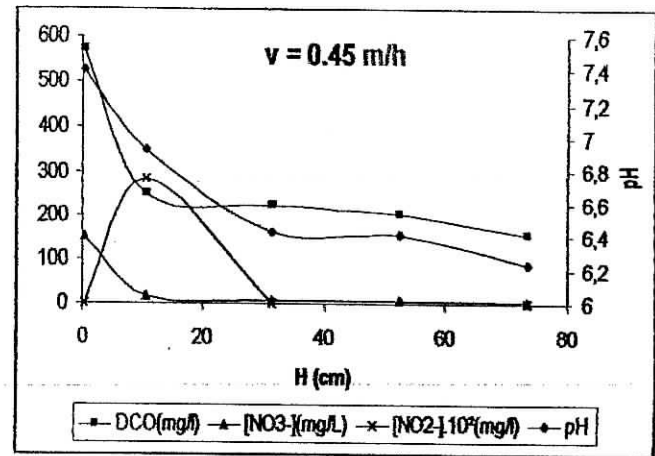


Figure 18 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,45 \text{ m/h}$  et  $C_i = 150 \text{ mg/l}$

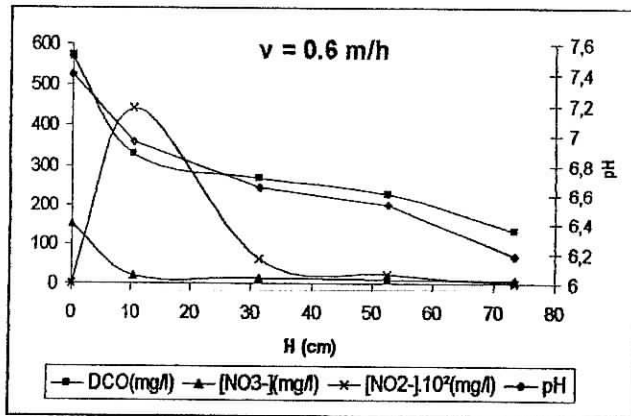


Figure 19 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,6 \text{ m/h}$  et  $C_i = 150 \text{ mg/l}$

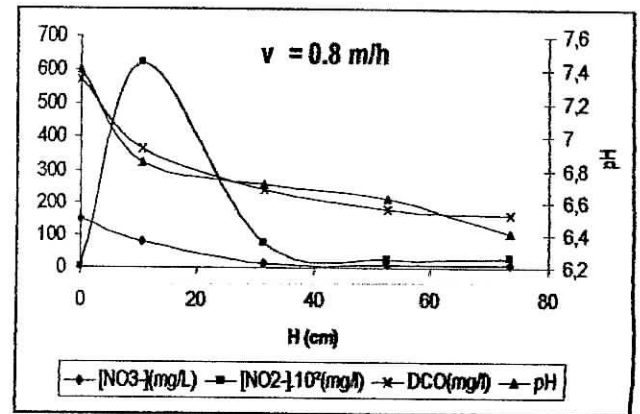


Figure 20 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 0,8 \text{ m/h}$  et  $C_i = 150 \text{ mg/l}$

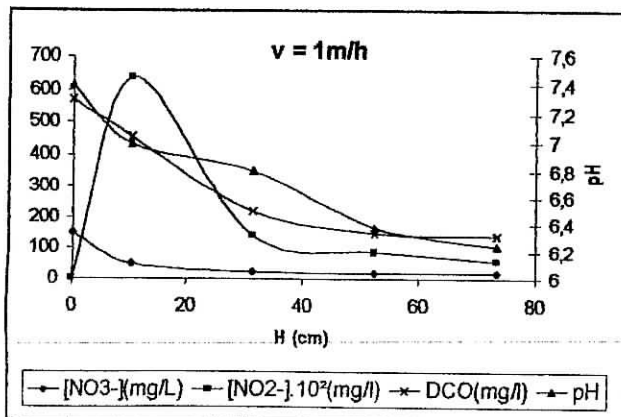


Figure 21 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v = 1 \text{ m/h}$  et  $C_i = 150 \text{ mg/l}$

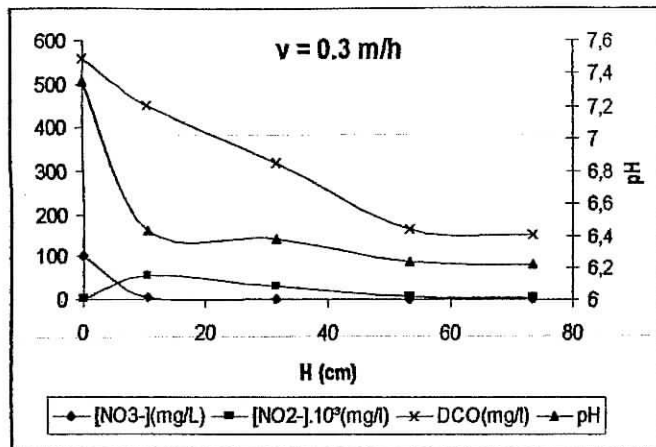


Figure 22 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$

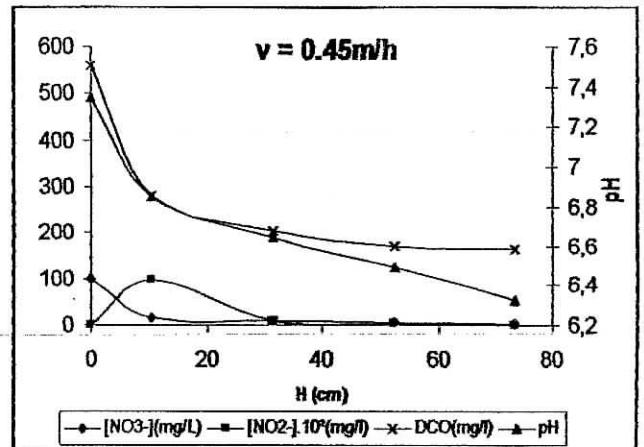


Figure 23 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$

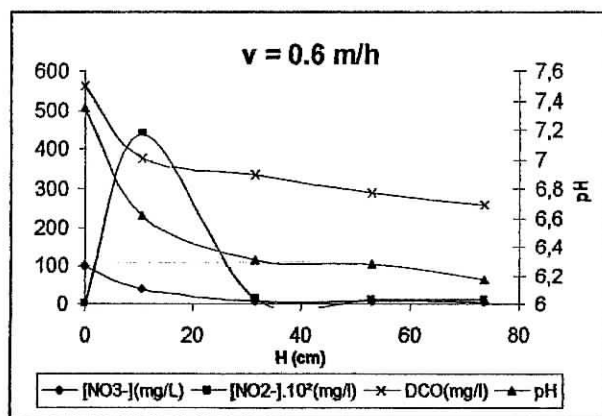


Figure 24 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$

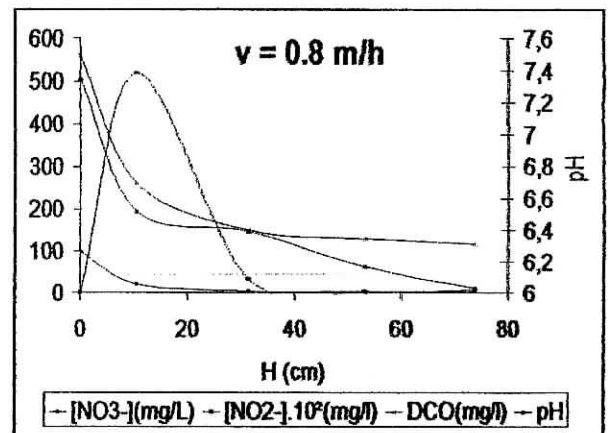


Figure 25 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/l}$

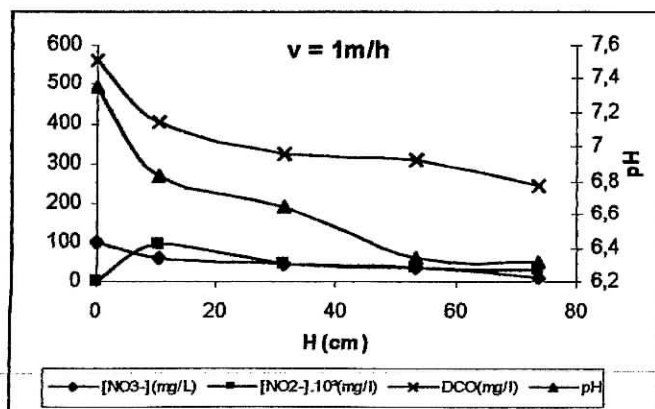


Figure 26 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (1) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=100\text{mg/h}$

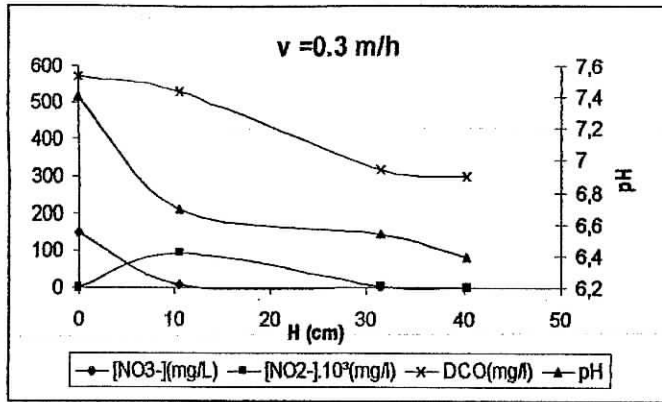


Figure 27 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/h}$

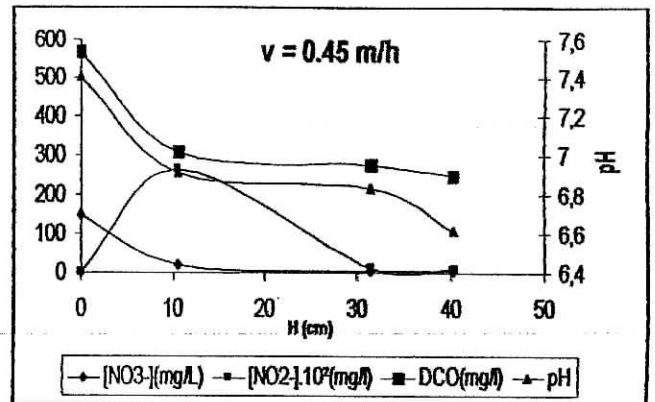


Figure 28 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/h}$

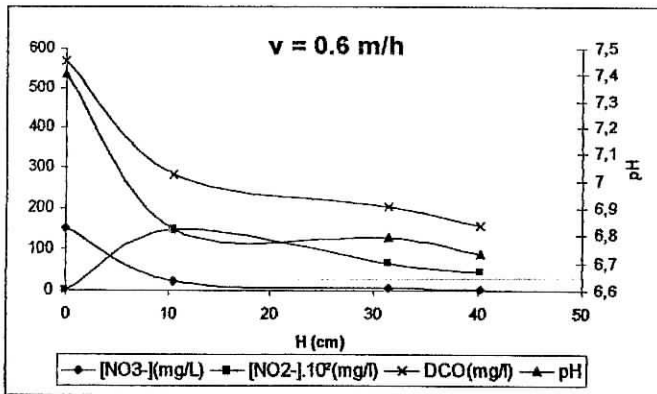


Figure 29 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,6\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/h}$

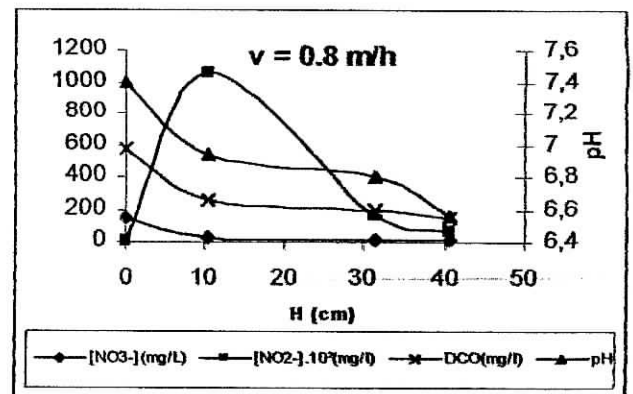


Figure 30 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,8\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/h}$

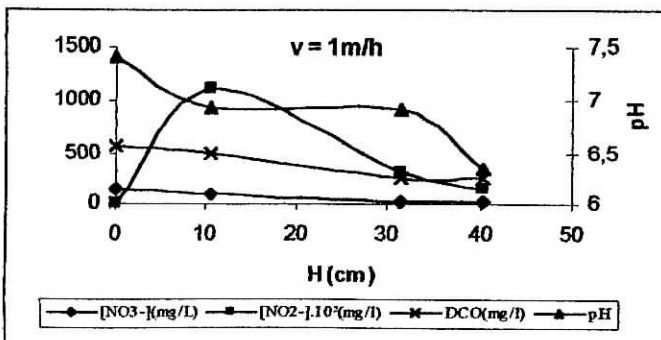


Figure 31 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=150\text{mg/h}$

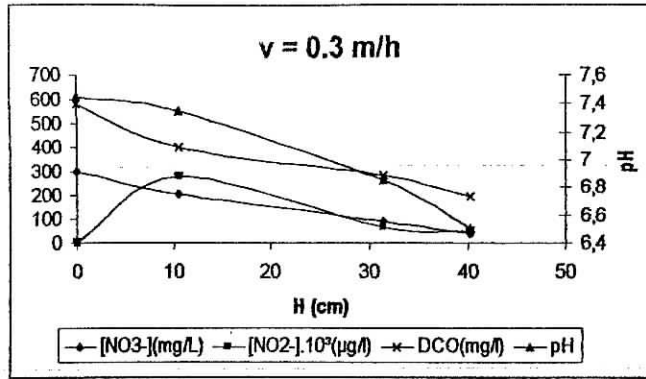


Figure 32 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,3\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

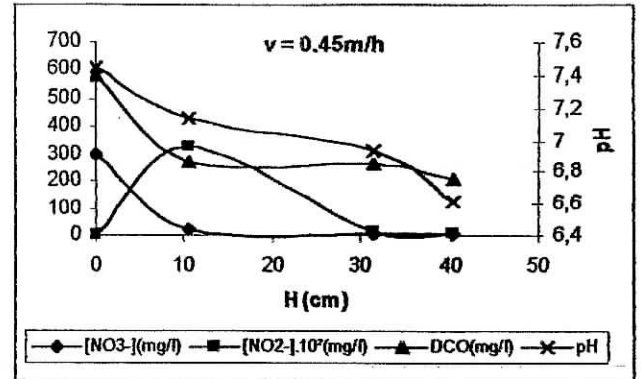


Figure 33 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v=0,45\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

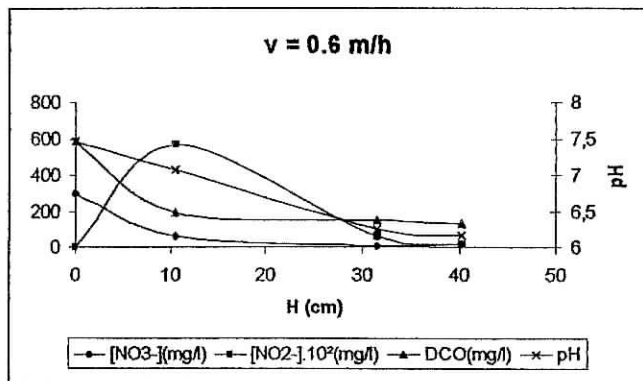


Figure 34: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v= 0,6\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

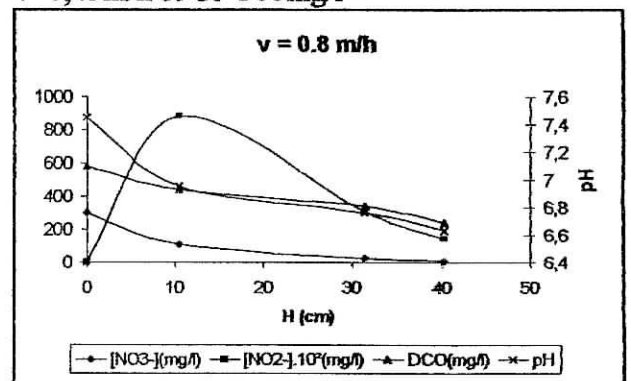


Figure 35: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2).à  $v= 0,8\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

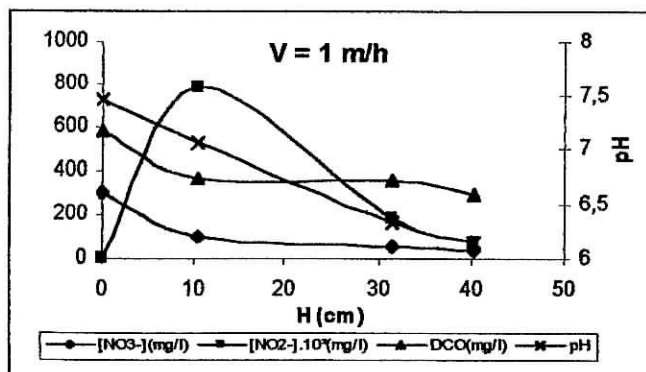


Figure 36: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2).à  $v=1\text{m/h}$  et  $C_i=300\text{mg/l}$

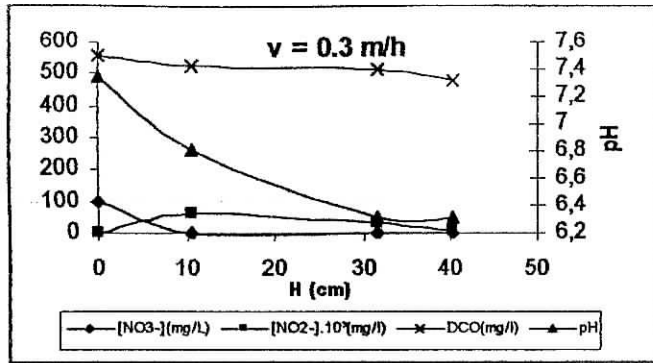


Figure 37: L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v = 0,3 \text{ m/h}$  et  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ .

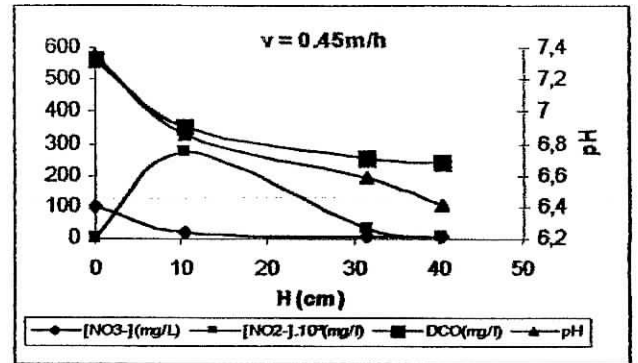


Figure 38 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v = 0,45 \text{ m/h}$  et  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ .

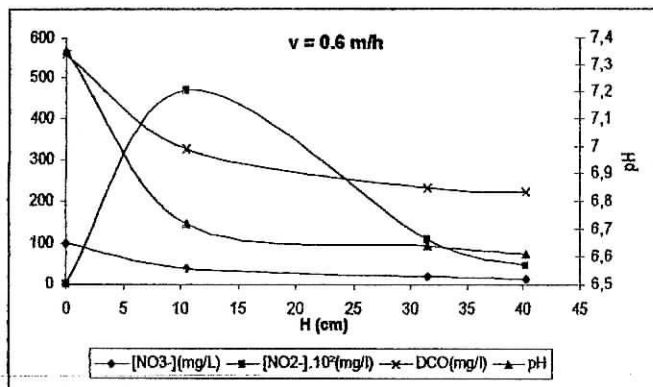


Figure 39 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v = 0,6 \text{ m/h}$  et  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ .

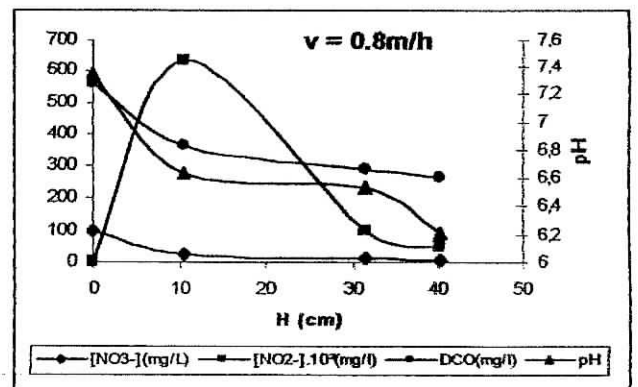


Figure 40 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v = 0,8 \text{ m/h}$  et  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ .

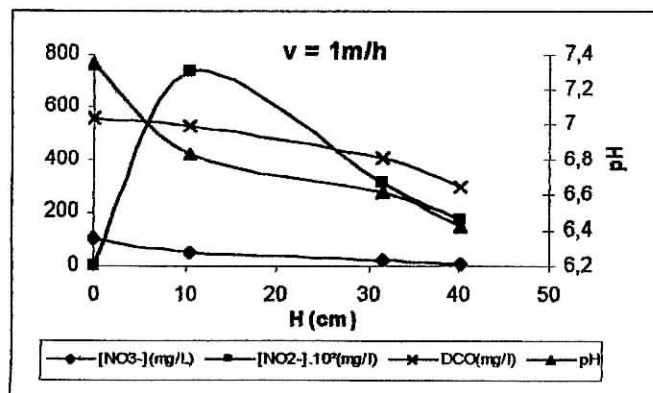


Figure 41 : L'évolution des différents paramètres le long de la colonne (2) à  $v = 1 \text{ m/h}$  et  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ .





## II.2. Comparaison des rendements de dénitrification

### II.2.1. Influence de la vitesse de passage :

La charge hydraulique intervient comme une vitesse de passage dans le lit. Cette vitesse est liée, pour un diamètre constant du lit au temps de séjour de l'effluent.

SIKORA et KEENEY (1976) mettent en évidence l'influence des temps de séjour sur l'efficacité dénitrifiante d'un filtre. En 1978 BATCHELOR et ses collaborateurs notent qu'en dessous d'un certain temps de séjour minimum le système est stressé, la dénitrification est plus faible et il y a apparition des nitrites dans l'effluent (citer par [41]).

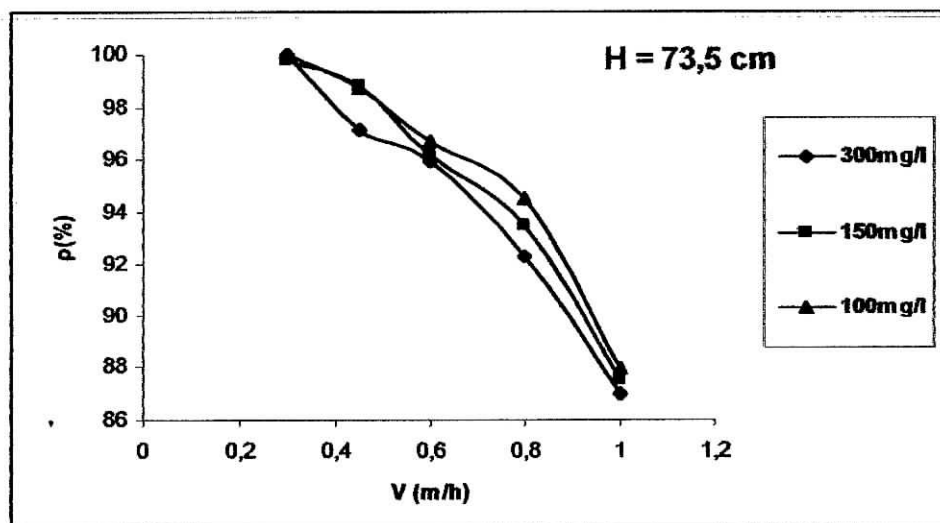
Le temps de séjour apparent s'exprime selon :

$$\tau = \frac{V(m^3)}{Q(m^3/h)} ; \quad V \text{ représente le volume du lit et } Q, \text{ le débit. L'expression}$$

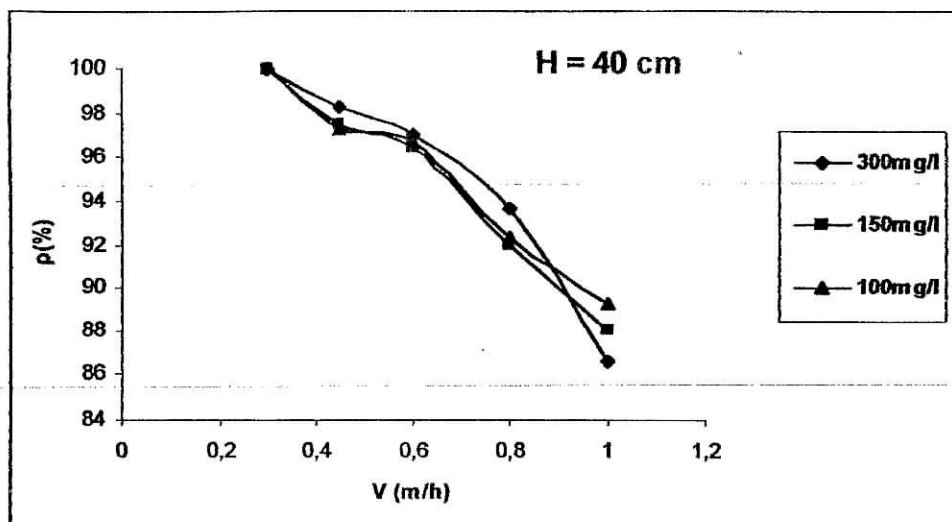
transformée de  $\tau$  donne :

$$\tau = \frac{H(m)}{v(m/h)} ; \quad H \text{ représente la hauteur du lit et } v, \text{ la vitesse de passage.}$$

Il apparaît que le temps de séjour est inversement proportionnel à la vitesse de passage et donc qu'un temps de séjour minimum correspond à une vitesse maximale.



**Figure 43** : variation du rendements de dénitrification en fonction de la vitesse de passage



**Figure 44** : variation du rendements de dénitrification en fonction de la vitesse de passage

Nous obtenons un rendement de dénitrification maximal pour la plus faible valeur de la vitesse et cela quelque soit la concentration ou la hauteur de colonne. Ce rendement diminue ensuite de manière continue avec l'augmentation des vitesses. Ceci trouve son explication dans la diminution des temps de séjour dans la colonne comme évoqué ci-dessus.

### II.2.2. Influence de la concentration des nitrates :

Pour cette partie nous avons fixé la vitesse à sa valeur optimale (0,3 m/h) déterminée précédemment et avons calculé les rendements correspondants aux trois concentrations : 100mg/l, 150mg/l et 300mg/l et cela pour les deux colonnes.

Des études ont déjà essayé d'évaluer l'influence des concentrations en nitrates sur les rendements de dénitrification. Ainsi, en 1981, K.GAID n'observe pas d'influence particulière tandis que W. Steinmüller, la même année, détermine une influence directe et considérable.

D'après les résultats que nous avons obtenu, l'écart maximum constaté entre les rendements n'excède pas 1% pour les deux colonnes et n'est donc pas significatives. (tableau 9).

**Tableau 9** : les rendements de dénitrification en fonction de la concentration pour chaque hauteur :

[NO <sub>3</sub> -] (mg/l)	P (%) pour H <sub>1</sub>	P (%) pour H <sub>2</sub>
300	99,99	99,93
150	99,79	99,92
100	100	100

**II.2.3. Influence de la hauteur du matériau :**

Pour pouvoir évaluer l'influence de la hauteur de matériau sur le rendement de dénitrification, nous avons comparé les rendements pour les deux hauteurs de colonne et pour des valeurs fixes de la vitesse et de la concentration.

La vitesse est fixée à sa valeur optimale de 0,3 m/h et le choix de la concentration est aléatoire étant donné le peu d'influence de ce facteur comme nous l'avons vu précédemment. Là aussi, l'écart entre les rendements équivalents aux deux hauteurs n'est pas significatif. Ceci s'explique par l'observation de l'évolution du profil des nitrates (figures de 12 à 41) qui montre que l'essentiel de l'abattement de l'azote nitrique se fait dès les premiers centimètres.

Cependant, pour les autres vitesses considérées, nous constatons une présence de nitrites supérieure à la norme à la sortie de la colonne 2. Cet élément indique que l'importance du choix de la hauteur de colonne est non seulement lié au rendement d'élimination des nitrates mais aussi à la présence des nitrites à la sortie du dispositif.

Nous déduisons donc, que pour des vitesses supérieures à 0,3m/h la hauteur 73,5cm est nécessaire pour éliminer les nitrites.

H (cm)	300mg/l de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 mg/l de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100 mg/l de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
73,5	99,99 %	99,79%	100%
40	99,93 %	99,92%	100%

**Tableau 10 :** Influence de la hauteur du matériau sur le rendement de dénitrification

**II.2.4. Influence de la charge volumique :**

La charge volumique est le paramètre déterminant lors du dimensionnement d'une installation. C<sub>v</sub> exprimé en Kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/j.m<sup>3</sup> peut s'écrire :

$$C_v = \frac{Q.C_0.k}{H.S} = \frac{V_0.C_0.k}{H}$$

C<sub>0</sub> = concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans l'eau à traiter ;

K = constante = 24 heures.

La charge volumique fluctue suivant les trois paramètres H, V<sub>0</sub> et C<sub>0</sub> étudiés dans les paragraphes précédents.

Nous déduisons que pour un rendement de 100% donc pour une hauteur  $H=73,5\text{cm}$ , et  $v=0,3\text{m/h}$  (valeurs optimales) :

$$C_v = 0,98 \text{ g NO}_3^- / \text{m}^3.\text{j.}$$

### II.3. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification :

Nous avons dans cette partie, étudié l'influence de concentrations élevées en sels de chlorures et sulfates sur la dénitrification. En effet, l'opération de traitement biologique proprement dite est souvent précédée d'une électrodialyse de l'effluent qui produit un concentrât à forte teneur en nitrates, chlorures et sulfates et qui doit être traité ensuite par la méthode biologique.

Une série de tests a été effectuée avec des concentrations comparables à celles obtenues par A.CHAIB [11] dans le concentrât issu de l'électrodialyse. Nous avons donc choisi les concentrations suivantes :

$[\text{NO}_3^-]$ (mg/l)	$\text{Cl}^-$ (mg/l)	$\text{SO}_4^-$ (mg/l)
300	450 (forte)	250 (forte)
	450 (forte)	250 (forte)
	250 (faible)	77,5 (faible)

Pour cette partie, nous avons travaillé avec les paramètres optimaux de vitesse et de hauteur de colonne déterminés dans les expériences précédentes :

- $v = 0,3 \text{ m/h}$  ;
- $H = 73,5 \text{ cm}$ .

Les résultats obtenus sont représentés par les figures (45,46) :

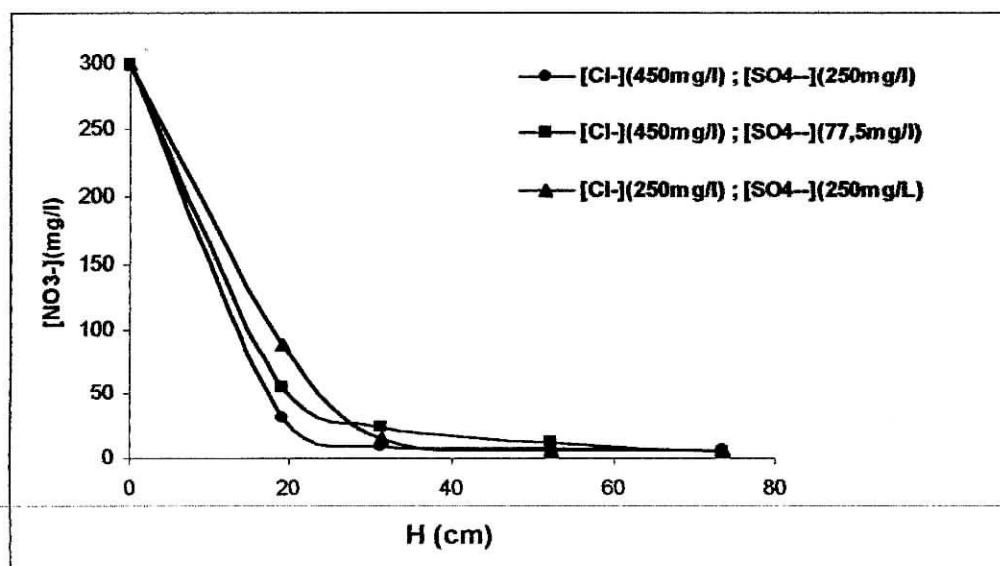


Figure 45 : Evolution des nitrates le long de la colonne biologique en présence des ions sulfates et chlorures.

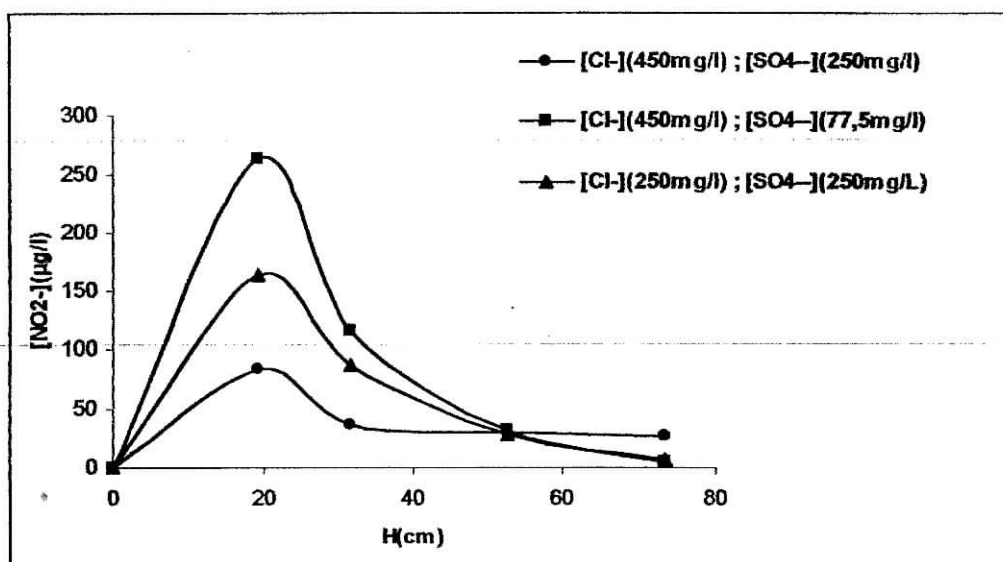


Figure 46 : Evolution des nitrites le long de la colonne biologique en présence des ions chlorures et sulfates

Nous avons obtenu dans les trois cas étudiés des rendements de l'ordre de 98%. Les nitrates sont réduits sur les 40 premiers centimètres de la colonne, la hauteur de la colonne plus haute contribue à résorber les nitrites produits en faibles concentrations inférieures à  $50 \mu g/l$ . Il n'y a donc pas, pour les concentrations de sulfates et chlorures appliquées au milieu, d'influence sur le rendement de dénitrification biologique.

### III. Modélisation d'une colonne de dénitrification :

Nous nous intéressons à la réduction des nitrates dans le réacteur. En admettant l'image assez réaliste d'un écoulement en flux piston. Les concentrations de substrat et de produits ne sont pas uniformes, mais au contraire évoluent de l'entrée à la sortie du réacteur. Pour ces conditions la vitesse de réaction varie également selon la position dans le réacteur, il n'est plus possible d'écrire un simple bilan substrat sur l'ensemble de l'installation.

Avec un écoulement piston, on effectue un bilan substrat sur un élément différentiel du réacteur de volume  $dV$ .

A l'état stationnaire ce bilan s'écrit :

$$-r dV = Q dC$$

$r$  : vitesse de disparition des nitrates ;  
 $C$  : concentration des nitrates ;  
 $Q$  : débit  
 $dV$  : élément de volume.

$$\begin{aligned}
 -r.S.dz &= S.v.dC \\
 &\Leftrightarrow -k.C.X(z).dz = v.dC \\
 -r.dz &= v.dC
 \end{aligned} \tag{1}$$

La biomasse décroît avec la cote  $z$ .

$X(z)$  : biomasse à la cote  $z$  ( $ML^{-3}$ ) ;  
 $v$  : vitesse du fluide dans le réacteur vide ( $LT^{-1}$ ) ;  
 $k$  : constante cinétique ( $M^{-1}T^{-1}L^3$ ) ;  
 $z$  : la cote dans le réacteur ( $L$ ) ;  
 $C$  : concentration des nitrates ( $ML^3$ ).

On admet une réaction de dénitrification du premier ordre par rapport à la biomasse [46], [47], [48]. En outre, on suppose une biomasse dénitrifiante répartie dans un réacteur ( $X(z)$ ). En fait, l'exploitation des courbes de répartition de la biomasse montre que la concentration de celle-ci varie avec la cote dans le réacteur suivant la loi [49] :

$$X(z) = X_0.z^\alpha \tag{2}$$

$X_0$  : constante de biomasse ;  
 $\alpha$  : constante.

Les expériences réalisées et publiées précédemment [49] montrent qu'il est possible d'estimer les paramètres de cette relation. On obtient alors :

$$X = X_0 z^{-0,75} \tag{3}$$

En combinant les équations (1) et (3), on obtient :

$$v dC = -k X_0 z^{-0,75} C dz \tag{4}$$

Avec les limites suivantes :  $Z(0) = 0$

$$C(z=0) = C_0.$$

L'intégration de cette équation entre  $z = 0$  et  $z = H$ , cote de sortie dans le réacteur donne :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{-k X_0 H^{0,25}}{v 0,25} \tag{5}$$

Soit :

$$\rho = 1 - \exp \left( \frac{-k X_0 H^{0,25}}{v 0,25} \right) \tag{6}$$

$\rho$  : rendement de l'épuration ;  
 $C_0$  : concentration initiale ( $ML^{-3}$ )

En développant  $C_v$ , la charge volumique ( $ML^{-3}T^{-1}$ ), nous obtenons :

$$C_v = \frac{C_0 Q}{V} = \frac{C_0 v}{H} \quad (7)$$

avec :

Q : débit volumique  
 V : volume du réacteur

En utilisant (6) et (7), nous obtenons la relation :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{-kX_0}{0,25} H^{-0,75} C_0 C_v^{-1}\right) \quad (8)$$

Le rendement de dénitrification en fonction de la charge volumique est trouvé de la forme :

$$\rho = 1 - \exp(-KC_0 C_v^{-1}) \quad (9)$$

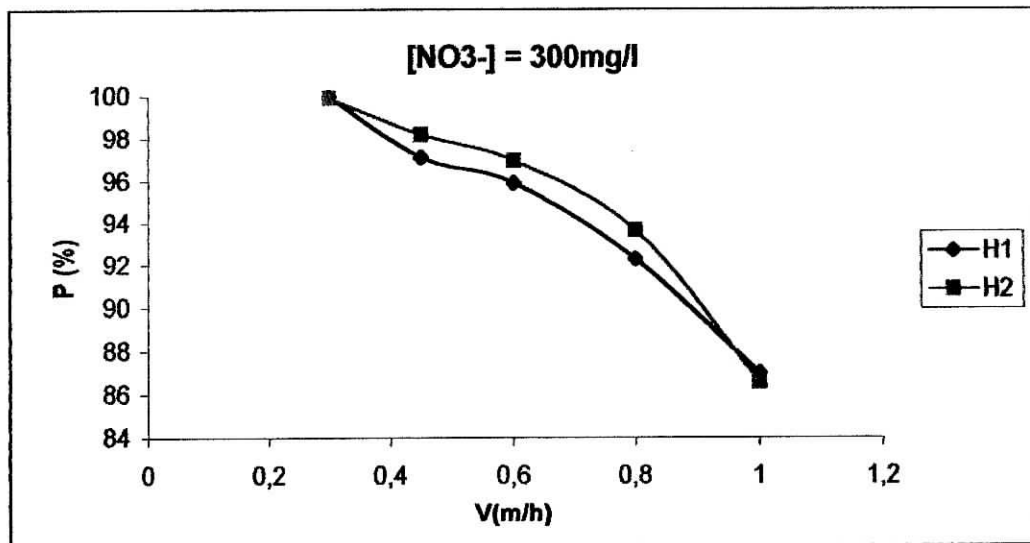
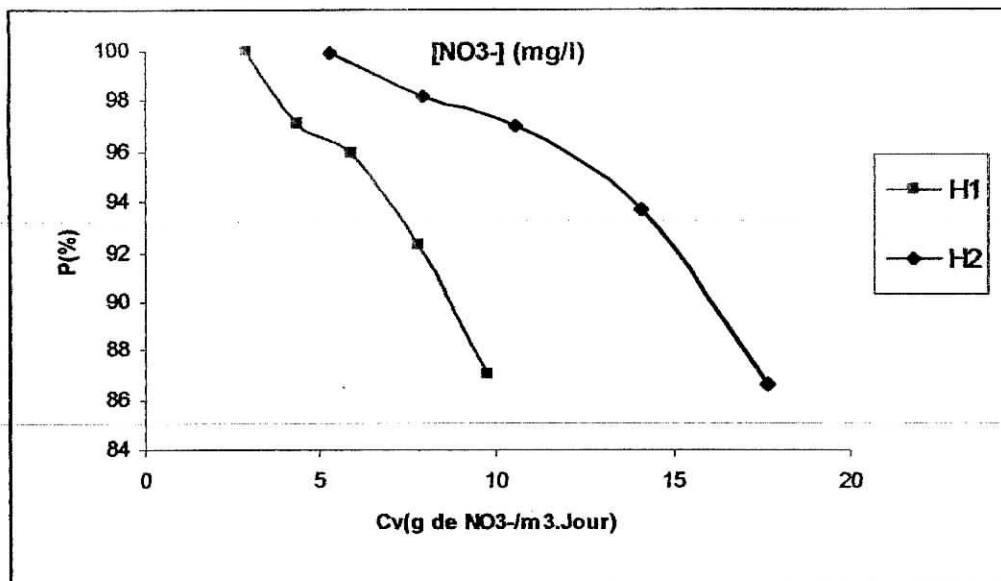


Figure 47 : Variations du rendement de dénitrification en fonction de la vitesse de passage.



**Figure 48** : Variations du rendement de dénitrification en fonction de la charge volumique  $C_v$ .

Nos résultats expérimentaux permettent d'évaluer le rendement Pour  $C_0 = 300 \text{ mg/l}$  et les deux hauteurs considérées.

Nous obtenons :

Pour :  $H = 0,735 \text{ m}$

$$\rho = 1 - \exp(-0,535C_v^{-1}) \quad (10)$$

$$\text{corr} = 0,972.$$

Pour :  $H = 0.4 \text{ m}$

$$\rho = 1 - \exp(-0,0275C_v^{-1}) \quad (11)$$

$$\text{corr.} = 0.9743$$

Nous voulons obtenir une relation chiffrée entre les équations expérimentales (10) et (11) et l'équation théorique (8). Nous obtenons à partir de (10) et (11) une relation unique :

$$\rho = 1 - \exp(-0,731 H^{-0,75} C_0 C_v^{-1}) \quad (12)$$



Cette équation n'est bien sur qu'approximative. La comparaison entre (12) et (8) permet de donner une valeur approximative de  $kX_0$  soit :

$$kX_0 = 0,183$$

Avec :  $C_0$  en  $\text{Kg NO}_3^- \text{ m}^{-3}$  ;  
Et  $C_v$  en  $\text{g NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ J}^{-1}$ .

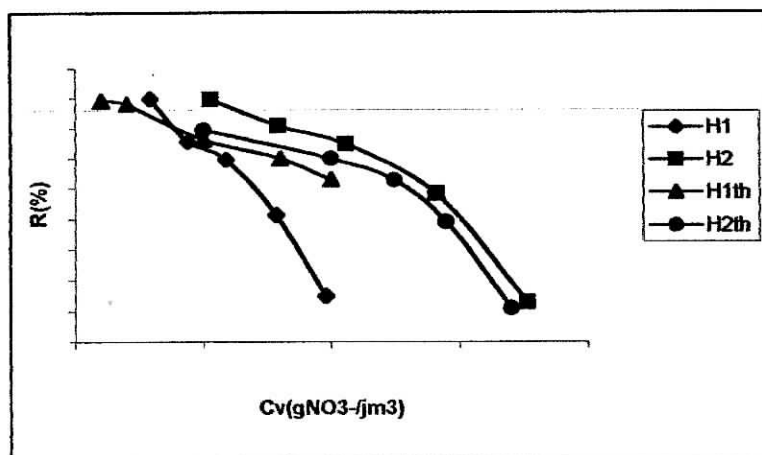


Figure 48 : Evaluation du model mathématique.

L'équation (8) ou (10), (11) conduit à trouver, pour chaque hauteur H de matériau, la charge d'exploitation et donc de déterminer les paramètres de fonctionnement du réacteur dénitrifiant garni de charbon actif.

Tableau 11 : Paramètres de fonctionnement du réacteur biologique dénitrifiant garni de charbon actif

$H$ (m)	$H_{th}$ (m)	$C_v$ ( $\text{g NO}_3^- \text{ m}^{-3} \text{ J}^{-1}$ )
100-90	0,4	5,28-11,02
100-90	0,735	2,94-5,93
< 90	0,4	>17,622
< 90	0,735	>7,832

# Conclusion

L'objectif de ce travail a consisté à traiter une eau fortement chargée en nitrates par la méthode biologique du lit immergé dont le dispositif expérimental consiste en une colonne remplie de charbon actif sur lequel se fixent les microorganismes qui réduisent les nitrates en azote gazeux.

Au cours de la première phase de cette étude, nous avons favorisé le développement de la biomasse dénitrifiante à partir d'une boue activée afin de les fixer par la suite sur notre support.

Au cours de l'étape suivante nous avons démarré le traitement proprement dit et établi le profil des concentrations des paramètres significatifs de la dénitrification tels les nitrates, les nitrites, la DCO et le pH le long de notre colonne. Cela nous a permis de constater un abattement important des nitrates compris entre 90-100% à la sortie de la colonne. Quant aux nitrites leurs concentrations augmentent dans une première partie de la colonne et diminuent à leur tour dans la seconde, mais leur concentration à la sortie est liée à la hauteur de la colonne ainsi qu'à la charge hydraulique appliquée.

Cette phase expérimentale nous a permis également d'établir l'influence des paramètres tels que la charge hydraulique, la hauteur du matériau et cela par le calcul des rendements de dénitrification correspondant à chaque cas. Nous avons pu par conséquent choisir les conditions optimales d'une bonne élimination de la pollution azotée. A partir de ces données nous avons étudié l'influence de la salinité sur la dénitrification en traitant la saumure dans le concentrât issu de l'électrodialyse.

Dans la dernière partie, nous avons tenté d'établir un modèle mathématique pour décrire l'abattement des nitrates dans notre dispositif en fonction de la charge volumique qui est un élément clé de dimensionnement de ce type d'installation.

Pour les futures études traitant de ce sujet, il serait intéressant de suivre précisément l'évolution du substrat carboné introduit dans le réacteur et prévoir un dispositif pour son élimination couplé à la colonne de dénitrification. Il faut noter également que l'eau dénitrifiée est fortement chargée en microorganismes à la sortie et que la présence de pathogène n'est pas exclue, ce qui implique qu'une désinfection ultérieure est souhaitable.

---

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **R.BARBAULT** Ecologie générale – structure et fonctionnement. 3<sup>ème</sup> édition. Abrégés Masson (1995).
- [2] : **Y.RICHARD, A.Le PRINCE**, « L'azote dans le traitement des eaux potables : Le traitement biologique » TSM, Avril (1980).
- [3] : **G.MARTIN** « Le problème de l'azote dans les eaux ». Technique et documentation, 1979.
- [4] : **H. MOREAUD, D .GILLS** « Elimination de l'azote dans les eaux » TSM-l'eau, Avril (1979).
- [5] : **J.DUCHEMIN, J.DUFIS, M.PARIS** « Nitrates et eaux d'alimentation », TSM, N°4, Avril 1988, page181-191.
- [6] : **G.MELLOTI, G.BABLON, J.C.DRUTON** : La nouvelle station de traitement de boues de l'usine de potabilisation de Neuilly-sur-marne près de Paris, TSM, N° 2, Fevrier 1997, page 25-31.
- [7] : **MARIE-ODILE RATEL** : Elimination des nitrates des eaux potables, Office International de l'Eau SNIDE, (2001)
- [8] **DEGREMENT**, Mémento technique de l'eau, Huitième édition (1978).
- [9] : **K.SALEM** : Elimination des nitrates des eaux polluées par des procédés à membranes échangeuses d'ions. Thèse de Doctorat, Montpellier 1993.
- [10] : **LOEHR**, Water Technology and Quality, 1947, page 152-159. [11]
- [11] : **A.CHAIB**, Elimination des nitrates des eaux potables par électrodialyse. Thèse de magistère, ENP 2002.
- [12] : **D.CHAPIAT et J.P.LARPET**, biologie des eaux méthodes et techniques, Ed MASSON 1988.
- [13] : **J.P.BRUN**, Procédés de séparation par membranes. Edition MASSON, Paris, (1989).
- [14] : **F.C.JR.GUN DEROLOY et RI.WARNER**, Rapport de l'environemental Protects Agency, 1970, page 63.
- [15] : **A.BONIN**, « Eletrodialyse». Technique de l'ingenieur, pages 6-7 J.28401 (1999).
- [16] : **S.LADJALIA**, « traitement d'un raffinat acide par électrodialyse », PFE, Université de Blida (1998).

- [17] : **S.A.Eurodia industrie**, « Notice technique, Electro dialyseur Modèle EUR 2-D589 », EURODIA, 1994.
- [18] : **S.A.TOMBALKIAN , H.J.BARTON,W.F.GRAYDON ; J.Phys.chem**, 100, (1962).
- [19] : **APPLEGATE (L.E)** : « membrane séparation processes », chimecal engeneering (USA) , 11 Juin1984, pages 64-89.
- [20] : **P.APTEL**, « les procédés de séparation par membrane : La houille blanche », N°718, 1986, page 524-529.
- [21] : **M.KORNAROS, G.LY.BERATOS**, Kinetic modeling of PSEUDOMENAS DENITRIFICANS growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions, water research, N° 6, 1998, pages 1912-1922.
- [22] : **R.S.SCRIBAN**, Biotechnologie, technique et documentation, Paris, 1982.
- [23] : **L.D.BENEFIELD et C.W.RANDALL** , biological process design for wastewater treatment, prentice Hall, Englewood-chiffs, 1980.
- [24] : **A.MAYER**, Cours de microbiologie générale Doin éditeur, Paris, 1984.
- [25] : **L.LEVESQUE** «Elimination des nitrates des eaux potables », Rapport de synthèse AFEE Paris (1976).
- [26] : **A.GAID** « Contribution à l'étude de l'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux résiduaires thèse université de Rennes 1974.
- [27] : **K.HISCOCK, J.LLOYD, D.LERNER**, Review of natural and artificial denitrification of ground water Res, 25(9), pp1099-1111, 1991.
- [28] : **H.Roques**: Fondement théorique sur traitement biologique des eaux. Technique et documentation, Paris, 1980.
- [29] : **A.GAID** « Epuration biologique des eaux usées urbaines », OPU édition, Alger 1984.
- [30] : **R.E.Bauman**, JWPCF, N°44, pp1895-1905, 1972.
- [31] : **R.N.Dawson et K.L.Murphy**, 6<sup>th</sup> international water pollution research conference, Juin 1972.
- [32] : **J.M.PHILIPOT , A.PATTE**, "Denitrification biologique", TSM-L'eau, Avril, 1988.
- [33] : **F.EDLINE** « L'épuration biologique des eaux residuaires » technique et documentation, Edition tech doc, 1979.

- [34] : **E.J.BOUWER, P.B.CROWE**; Biological process in drinking water, j.AWWA, 80(9), pp82-93, 1988
- [35] : **D.COULLARD**, Slaughter house effluent treatment by thermophile aerobic process, water research, N° 23, pp573-579,1989 .
- [36] : **N.HAIDER, J.MORVAN, P.LE CLOIREC, G.MARTIN** ; Dénitrification en réacteur gami en pyrite de fer :étude de laboratoire ; Environmental Technology letters, Vol.9, pp.411.420, (1988) .
- [37] : **N.HAIDER** ; Thèse de doctorat de l'université de renne I, (1987).
- [38] : **N. HAIDER, J.MORVAN, G.MARTIN**, Water supply, 6, Brussels, pp71-75 , (1988).
- [39] : **C.WISNIEWSKI, F.PERSIN, T.CHERIF, R.SANDEAUX, A.GRASMICK, C.GAVACH**; Denitrification of drinking water by the association of anelectrodialysis process and a membrane bioreacteur : feasibility and application, desalinisation N°139, pp199-205, (2001).
- [40] : **J.P.VAN DER, HOEK and A.KLAPWIJK**, Nitrate removal from groundwater, Water RES, 21(8), pp.989-997, (1987).
- [41] : **G.BLECON**, Dénitrification autotrophique par *Thiobacillus dénitrificans* sur soufre-Aspects microbiologique et mise au point technologique, 1985.
- [42] : **SUTTON P.M, LOEHR R.C et LAWRENCE A.W**, J.Water Poll.control Fed, 1973.
- [43] : **REQUA D.A et SCHROEDER E.D**, J.Water Poll. Control Fed ; 1973.
- [44] : **ENGLISH J.N , CARRY C.W, MASSE A.N , PICKIN J.B. et DRYDEN F.D.** J.Water Poll.Control Fed, 1974.
- [45 ] : **TAMBYN T.A et SWARD B.R** .Proc. Of 24<sup>th</sup> Ind. Waste conf. Purdue Univ. Mai 1969.
- [46] : **PIERRE LE CLOIREC**; Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologique à charbon actif. Thèse de doctorat, 1983.
- [47] : **HARREMOES.P**, Vatten, 2,77, 122 -187 (1985).
- [48] : **HARREMOES.P**, Wat. Sci. Technol, 14, 167-187 (1982).
- [49] : **BOUSSAID F**, Thèse Doctorat es sciences physique, Université de Rennes I, B, 423, 235 (1985).
-

# ANNEXES

## Technique analytique

### I. DOSAGE DES NITRATES : Méthode au réactif SULFOPHENIQUE (Norme AFNOR NF 90 102)

Le dosage des nitrates se fait par colorimétrie dans le visible.

➤ **Réactifs :**

- Acide sulfurique (36N).
- Ammoniac.
- Phénol.

➤ **Préparation du réactif sulfophénique :**

Dissoudre 12 grammes de phénol dans 140 ml d'acide sulfurique dans un bain-marie.

➤ **Appareillage :**

- Un Photomètre UV- visible, pour travailler à 440 nm.
- Cellule de quartz.

➤ **Mode opératoire :**

- Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
- Laisser refroidir et ajouter 2ml de réactif sulfophénique.
- Attendre 10 minutes, puis ajouter 15ml d'eau déminéralisée et 15 ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
- Compléter à 50ml avec de l'eau déminéralisée.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à  $\lambda = 440$  nm.
- La teneur en nitrates de l'échantillon inconnu est du graphique d'étalonnage.

### II. DOSAGE DES NITRITES : Méthode au réactif de DIAZOTATION : (Norme AFNOR NF T 90 013)

➤ **Réactif de diazotation :**

- Acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ).
- Sulfaniamide ( $C_6H_8O_2N_2S$ ).
- Dichlorure de N-(1-naphty) éthylène-diamine ( $C_{10}H_7NHCH_2CH_2, 2HCl$ ).

➤ **Préparation du réactif de diazotation :**



- 1- A 800 ml d'eau déminéralisée, ajouter 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de sulfaniamide.
- 2- Après dissolution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène-diamine.
- 3- Compléter à 1000ml avec de l'eau déminéralisée.

➤ **Appareillage :**

- Un photomètre UV -visible, pour travailler à 537nm.
- Cellule de quartz.

➤ **Mode opératoire :**

- Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
- Attendre 10 minutes pour le développement la couleur rose.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à  $\lambda = 537\text{nm}$ .
- La teneur en Nitrates de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage.

### III- Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

(Standard methods page 532). 1985

❖ **Appareillage :**

- Un photomètre UV -visible, pour travailler à 600nm.
- Cellule de quartz.

❖ **Préparation des tubes :**

1. 2 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (oxydant en milieu acide) +  $\text{HgSO}_4$  (souvent déjà incorporé)
2. 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$  (sulfate d'argent, milieu acide)

Immédiatement après cet ajout, les tubes doivent être fermés afin d'éviter toute évaporation suite au fort échauffement dû à une réaction exothermique.

Bien mélanger, si possible au Vortex, et laisser refroidir à température ambiante.

Les tubes peuvent être conservés au froid pour une utilisation ultérieure. Cependant, avant de les utiliser, il faut qu'ils soient à température ambiante.

3. Mettre le bloc chauffant en marche pendant au moins 30 min, à  $148^\circ\text{C}$ , jusqu'à ce que le voyant de chauffe (heating) s'éteigne.
4. Prendre un tube échantillon, ajouter précisément 2mL d'eau à analyser, fermer le tube et agir (Attention au dégagement de chaleur !!). Chaque échantillon doit être analysé au moins en double, pour une meilleure fiabilité.
5. Positionner les tubes dans le bloc chauffant préalablement préchauffé, régler le minuteur sur 120 min.

