

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des
Procédés

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie de
l'Environnement
Thème

ELIMINATION BIOLOGIQUE DES NITRATES SUR UN LIT D'ANNEAUX DE RASCHIG

Proposé et dirigé par :
Dr. Ing. N. ABDI

Etudié par :
OULD ALI HASSINA

Soutenu devant le jury

N. MAMERI
N. ABDI
R. BOUARAB
H. LOUNICI
A. TASSIST

Professeur
Docteur Ingénieur
Maître de conférence
Maître de conférence
Chargé de cours

Président
Promotrice
Examinateur
Examinateur
Examinatrice

Promotion 2003/2004

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, B.P.182 EL HARRACH, ALGER

.REMERCIEMENTS

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

Je tiens tous d'abord à remercier le Pr. N. Mameri de m'avoir accueillie dans son équipe du laboratoire des biotechnologies.

je remercie le Dr. Ing. N. Abdi, pour m'avoir encadrer, conseiller et aider à réaliser le travail demandé dans ce projet de fin d'études.

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

Je remercie mademoiselle S.ALOUACHE pour son aide précieuse et encouragements tout le long mon travail.

Mes remerciements s'adresse à monsieur N.MAMERI pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ma soutenance.

Je remercie, le Dr. H.LOUNICI, Dr R.BOVARAB et M^{elle} A.TASSIST pour avoir accepter d'examiner mon travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire biotechnologie, qui m'ont soutenus depuis le début de mon travail.

Sans oublier les enseignants qui ont contribués à ma formation, du primaire à l'université. En particulier les enseignants du département de Génie de l'Environnement.

مداخلتي:

المهدف من هذه الدراسة هو معالجة مياه مركرة بالنترات في
حمود بيولوجي مع دراسة مختلف العوامل المؤثرة على الظاهرة
مثل: سرعة مرور السائل في العمود والتركيز الحموي الابتدائي للنترات.
واستنتاج العبارة الرياضية المهندلة للظاهرة المدروسة.
المفتاح: النترات، حمود بيولوجي، غشاء حيوي.

Résumé

Le but de ce travail consiste à traiter une eau chargée en nitrates sur un lit biologique d'anneaux rasching avec optimisation de différents paramètres tels : le temps de séjour, la vitesse de passage et la charge volumique, ainsi qu'établir un modèle mathématique de cette étude.

Mots Clés : nitrates, lit bactérien, biofilm.

Abstract

The aim of this work is to removal nitrates from polluted water using a fixed bed. And optimisation of differents parameters such as : the reactor residence time, the speed of passage and a volumic charge, also to établish a amthematical model of this survey.

Keys Words: nitrates, biological column, biofilm.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	01
PARTIE GENERALITES	
Chapitre I : Généralités sur les nitrates	
I- Cycle de l'azote.....	02
II- Origine des nitrates dans l'eau.....	03
III- Impact des nitrates sur l'environnement.....	05
IV- Impact des nitrates sur l'homme.....	05
IV-1 Métabolisme des nitrates chez l'homme.....	06
IV-2 Méthémoglobinémie.....	06
IV-3 Nitrosamines- Nitrosamides.....	08
V- La pollution nitratée en Algérie.....	08
VI- Normes Européennes et françaises.....	09
Chapitre II : les procédés d'élimination des nitrates	
I- procédés physico-chimiques.....	10
I-1 Echange d'ions.....	10
I-2 Procédés membranaires.....	11
I-2-1 Osmose inverse.....	13
I-2-2 Electrodialyse.....	13
II- Procédés biologiques.....	15
II-1 Définition	15
II-2 Conditions de la dénitrification.....	17
II-3 Inhibition de la dénitrification.....	18
II-4 Mécanisme de la dénitrification.....	18
II-4-1 Dénitrification autotrophique.....	18
II-4-2 Dénitrification hétérotrophique.....	19
II-5 Les principales espèces dénitrifiantes.....	20
II-6 Technologies de la dénitrification.....	22
II-6-1 Procédés à boues activées.....	22
II-6-2 Procédé à culture fixée.....	23

II-7 Technologies de couplage du procédé biologique à d'autres procédés de dénitrification.....	24
II-7-1 Combinaison chimique et /ou biologique.....	24
II-7-2 Dénitrification par association de l'électrodialyse et d'un bioréacteur membranaire...	25
II-7-3 Couplage de la dénitrification avec la microfiltration.....	26
II-7-4 Dénitrification électrolytique.....	27.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Etude de laboratoire des paramètres de fonctionnement.....	28
I-1 Matériels et méthodes.....	28
I-2 Préensemencement du réacteur.....	33
I-3 Traçage du réacteur en régime permanent.....	34
II- Résultats et discussions.....	36
II-1 Traçage en régime permanent.....	36
II-2 Influence de la vitesse de passage.....	36
II-3 Influence de la concentration initiale des nitrates.....	39
II-4 Rendement de la dénitrification.....	41
II-5 Observation microscopique.....	42
III Modélisation de la colonne de dénitrification.....	46
CONCLUSION.....	49
BIBLIOGRAPHIE.....	50

ANNEXES.

Liste des figures :

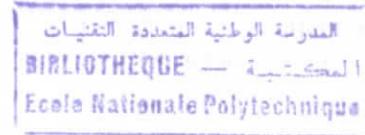


Figure 1 : Cycle de l'azote.....2

Figure 2 : Les nitrates, nitrites dans l'organisme.7

Figure3 : Classement des procédés membranaires.12

Figure4 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyseur.....14

Figure5 : Traitement biologique secondaire d'une station d'épuration.....23

Figure6 : Dispositif d'une colonne de dénitrification.....29

Figure 7 : Dispositif de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur discontinu.30

Figure 8 : Dispositif de culture en continu.....32

Figure 9 : Evolution de la concentration du traceur à la sortie du réacteur.....36

Figure10 : Evolution des concentrations de nitrates, nitrites et pH le long de la colonne à différentes38

Figure11 : Evolution de la DCO le long de la colonne pour différentes vitesses.....39

Figure 12 : Evolution de la concentration des nitrates, nitrites le long de la colonne à $v=0,45\text{m/h}$ et différentes concentrations40

Figure 13 : Variation du rendement de la dénitrification en fonction des vitesses De passage.....41

Figure 14 : Variation du rendement de la dénitrification en fonction des concentrations initiales de nitrates.....42

Figure15 : Observation microscopique des bactéries fixées sur le support.....44

Figures 16: Evolution du modèle mathématique par rapport à la courbe théorique.....48

Liste des Tableaux

- **Tableau 1** : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ dans l'environnement.....4
- **Tableau 2** : Teneurs en nitrates des eaux prélevées dans différentes régions d'Algérie.....8
- **Tableau 3** : Principaux types de bactéries dénitrifiantes.....21
- **Tableau 4** : Paramètres physico-chimiques de l'eau de surface avant et après traitement par électrodialyse et biologique.....26
- **Tableau 5** : Composition des alimentations continue et discontinue.....33
- **Tableau 6** : valeurs expérimentales de ρ_r et C_v48

Introduction

L'eau est un élément indispensable à la vie, son importance est primordiale et ne cesse de croître. L'approvisionnement en eau potable devient de plus en plus difficile, cela est dû essentiellement à la pollution par les rejets industriels ainsi que par l'utilisation intensive des engrais en agriculture qui fait augmenter la teneur des nitrates dans les eaux souterraines (Ratel, 2001).

En effet, les nitrates sont des composés indésirables dans l'eau potable car leur toxicité pour l'homme est avérée, les nitrates peuvent provoquer une méthémoglobinémie en particulier chez les nourrissons et les femmes enceintes ainsi qu'avoir un effet cancérigène. De plus, la présence des nitrates dans les eaux provoque une eutrophisation des lacs et des rivières causant ainsi une détérioration de leur aspect esthétique et caractéristiques organoleptiques (Martin, 1979). De ce fait, l'eau polluée en nitrates nécessite un traitement très poussé.

La dénitrification biologique est l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux polluées. Deux grandes catégories de technologies biologiques sont aujourd'hui mises en œuvre pour la dénitrification : l'un est « autotrophe » dans laquelle les bactéries utilisent une source de carbone minéral ; et l'autre « hétérotrophe » dont la biomasse nécessite une source de carbone organique. Cette dernière présente l'avantage d'être plus économique que les méthodes physicochimiques et électrochimiques, ainsi que la dénitrification autotrophe (Ratel, 2001).

Dans le cadre de notre travail, nous nous proposons de dénitrifier une eau de fortes concentrations en nitrates dans un réacteur garni d'anneaux Raschings sur lesquels les micro-organismes sont fixés afin de déterminer les paramètres de fonctionnement de la colonne.

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

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les différents procédés de dénitrification en mettant l'accent sur le traitement biologique.

Notre travail expérimental consiste à déterminer les paramètres ayant une influence sur la réaction de dénitrification dans une colonne d'anneaux Raschings.

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

PARTIE GENERALITES

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES NITRATES

La fixation correspond au passage de l'azote atmosphérique (N_2) en azote combiné sous l'action de certains organismes.

L'assimilation est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.

L'ammonification est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.

La nitrification est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.

La dénitrification est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes.

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années :

- Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau.
- La pénétration dans les sols est lente. la vitesse de migration serait environ de 1m par an. la teneur en nitrates dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert. (Ratel, 2001)

II Origine des nitrates dans les eaux :

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.

L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines et en particulier aux activités de surfaces. (Degremont, 1978)

Tableau 1 : Principales origines des NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ dans l'environnement (Ratel, 2001)

EAUX	Composés azotés concernés	Type de pollution	Source de pollution
Eaux, superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs	Ammonium Ammoniac dissous Azote organique	ponctuelle	Rejets industriels et domestiques Rejets d'effluents d'élevage
	Nitrates Nitrites	Ponctuelle et diffuse	Alimentation des eaux superficielle par des nappes polluées
Eaux souterraines	NO_3^- presque uniquement	diffuse	« Fuites » des zones industrielles et habitées Activités agricoles intensives
		Macroponctuelle ou macrodiffuse	Même source que ci-dessus Rejets industriels, domestiques de l'agriculture ou des élevages

III- Impacts des nitrates sur l'environnement :

La forte concentration des nitrates présentes dans les eaux de lacs et de rivières, en présence de phosphate et de matière organique, provoque le phénomène d'eutrophisation, qui est une prolifération excessive du plancton et des algues, entraînant un appauvrissement des eaux en oxygène disponible pour la vie aquatique, ceci provoquera l'asphyxie du milieu ainsi la destruction et la mort de la faune et la flore. Dans les 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. (Larpet&Chapiat, 1988)

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. (Duchemin et col. 1988)

IV Impacts des nitrates Sur l'homme :

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes. C'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés (nitrosamines et nitrosamides) qui peuvent 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. (Ratel, 2001)

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, 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 25mg/l, la part de l'eau dans l'apport globale peut devenir prépondérante. Cet apport est encore plus significatif pour le nourrisson en raison de la quantité d'eau ingérée par rapport au poids (nitrates et eaux d'alimentation).

L'OMS a fixé la dose de nitrates journalière admissible en fonction des risques mesurés ou supposés, DJA = 3.65mg/Kg de poids corporel. La limite maximale autorisée à 50 mg de nitrate 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 3.65mg/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 : 75mg de nitrates pour 1.5 litres d'eau soit 50mg/l. (Ratel, 2001)

IV-1 Métabolisme des nitrates chez l'homme :

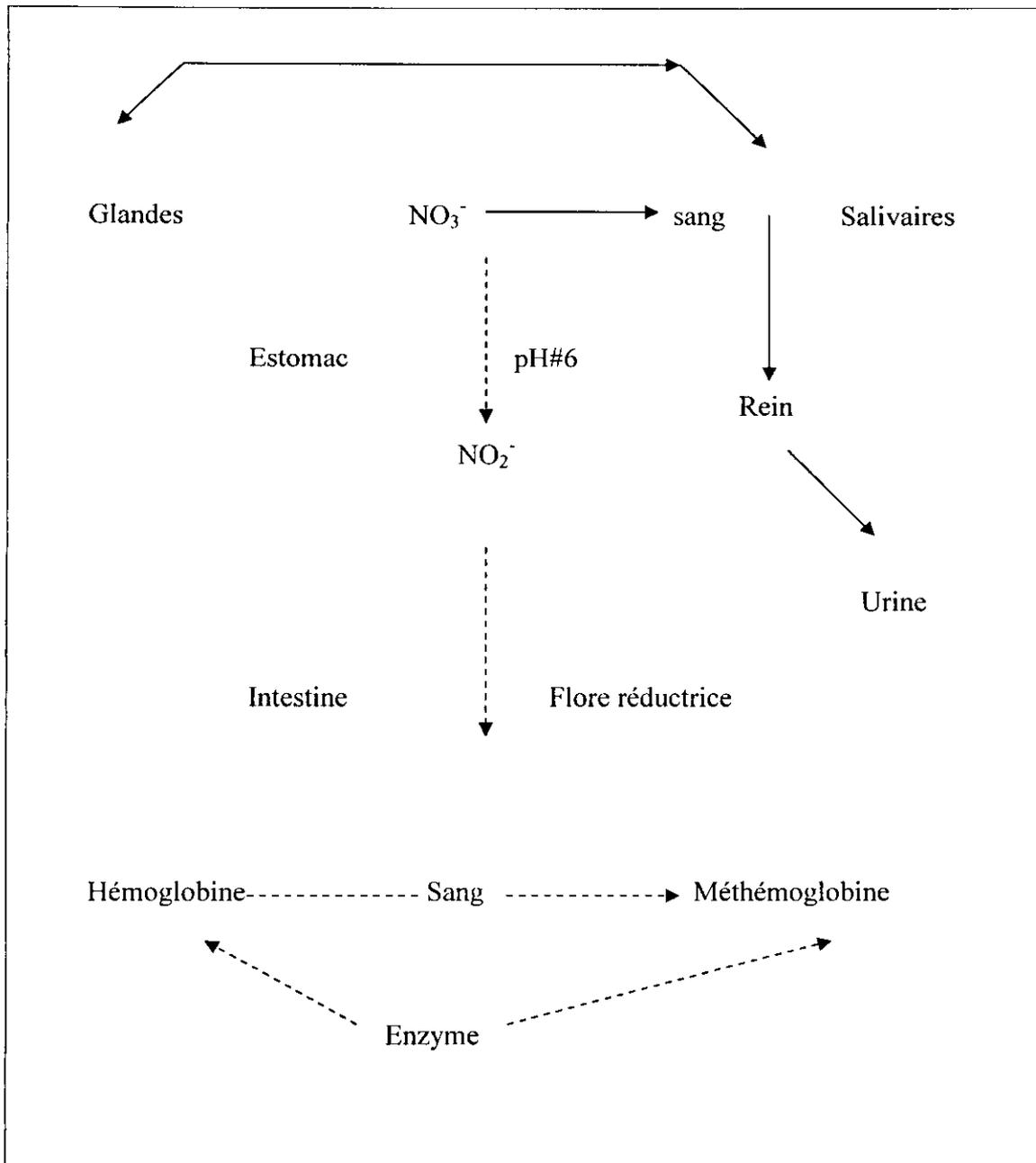
Les nitrates ingérés sont soit excrétés par l'organisme, soit transformés en nitrites (dans l'estomac ou dans la salive), soit absorbés (figure 2). Les nitrites peuvent alors entraîner la formation de méthémoglobine ou de composés N-nitrosés.

IV-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 ou 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. (Ratel, 2001)



→ Circuit normal des nitrates

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

Figure 2 : Les nitrates, nitrites dans l'organisme. (Ratel, 2001)

IV-3 Nitrosamines – Nitrosamides :

Les nitrosamines peuvent se former par réaction de nitrites à pH inférieur à 3 (et donc de leur précurseurs, les nitrates) sur les amines 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'espèce animale 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. (Martin, 1979)

V La pollution nitratée en Algérie :

Des analyses sur des eaux prélevées dans différentes régions d'Algérie ont été faites par l'équipe de laboratoire des biotechnologies de l'École Nationale Polytechnique, en 1998. Les teneurs sont représentées sur le tableau suivant :(Chaib, 2002)

Tableau 2 : Teneur en nitrates des eaux prélevées dans différentes régions d'Algérie (Chaib, 2002)

Regions	Teneur moyenne en nitrates (mg/l)
Tizi-ouzou (E.R)	9.14
Bejaia (E.R)	9.74
Annaba (ER)	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 (50 mg/l) en nitrates, elle est à 196.31mg/l. par contre, pour les autres villes la teneur en nitrates ne dépasse pas 100mg/l.

Actuellement, l'ANRH (Agence Nationale des Ressources Hydrauliques) a enregistré des teneurs en nitrates supérieurs aux normes admises par l'OMS dans plusieurs régions, notamment :

- Dans les zones Est et Centre de la nappe de Mitidja avec des teneurs de plus de 100mg/l dans la zone de Réghaia,
- Dans la nappe de Sidi Bel-Abbès ou il a été enregistré des teneurs entre 60 et 196mg/l.

Ainsi que plusieurs nappes ont une eau chargée en nitrate, à la limite de la potabilité. (Rapport sur l'état de l'environnement, 2003)

IV Normes Européennes et Françaises :

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 50mg/l la concentration maximale en nitrates admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine. N ce qui concerne les nitrites, la concentration maximale admissible est de 0.50mg/l, avec une restriction : la concentration en nitrites doit être inférieure à 0.10mg/l en sortie des usines de production d'eau potable. En outre, il existe un critère supplémentaire à respecter à savoir $[\text{NO}_3^-]/50 + [\text{NO}_2^-]/3 < 1\text{mg/l}$. (Ratel, 2001).

CHAPITRE II

LES PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES NITRATES

La réduction de la pollution nitratée des eaux de consommation devient une priorité, pour se faire plusieurs procédés ont été développés :

Les procédés biologiques et Les procédés physico-chimiques.

I- Procédés physico-chimiques :

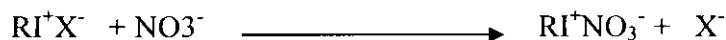
I-1 Echange d'ions :

Le traitement par résines échangeuses d'ions est l'un des plus anciens procédés qui est 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). (Ratel, 2001)

Le principe de l'échange ionique consiste en un échange réversible d'ions entre un solide et un liquide, un échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide appelé résine échangeuse d'ions. (Cardot, 1999) cette dernière capte les ions indésirables de l'eau brute et libère en contre partie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante.

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anioniques (échangeuse 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 basiques. (Larpet&Chapiat, 1988)

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



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. (Martin, 1979).

L'échangeur d'ion 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. (Degremont, 1978)

Lorsque les concentrations des éluats se modifient, et que celles des nitrates augmentent, on considère que la « fuite en nitrates » est significative de la saturation de l'échangeur. Il est nécessaire de régénérer la résine. 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. (Ratel, 2001)

Cette régénération se fait à contre-courant car la solution régénérante rencontre d'abord les couches d'échangeur d'ions peu concentrés en nitrates dont l'éluion est plus facile. D'autre part les nitrates ne peuvent se fixer de nouveau dans les couches suivantes saturées. Par contre à co-courant le régénérant rencontre en premier lieu les couches les plus saturées en nitrates ce qui rend la régénération difficile à s'effectuer.

I-2 Procédés membranaires :

La technologie des membranes dans le traitement de l'eau à 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.

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 (BRUN, 1989).

Cinq procédés par membranes sont utilisés :

- Microfiltration
- Ultrafiltration
- Nano filtration
- Osmose inverse
- Electrodialyse

La figure (3) permet de mieux comprendre comment sélectionner le meilleur procédé à membrane selon des critères de qualité et de traitement donnés

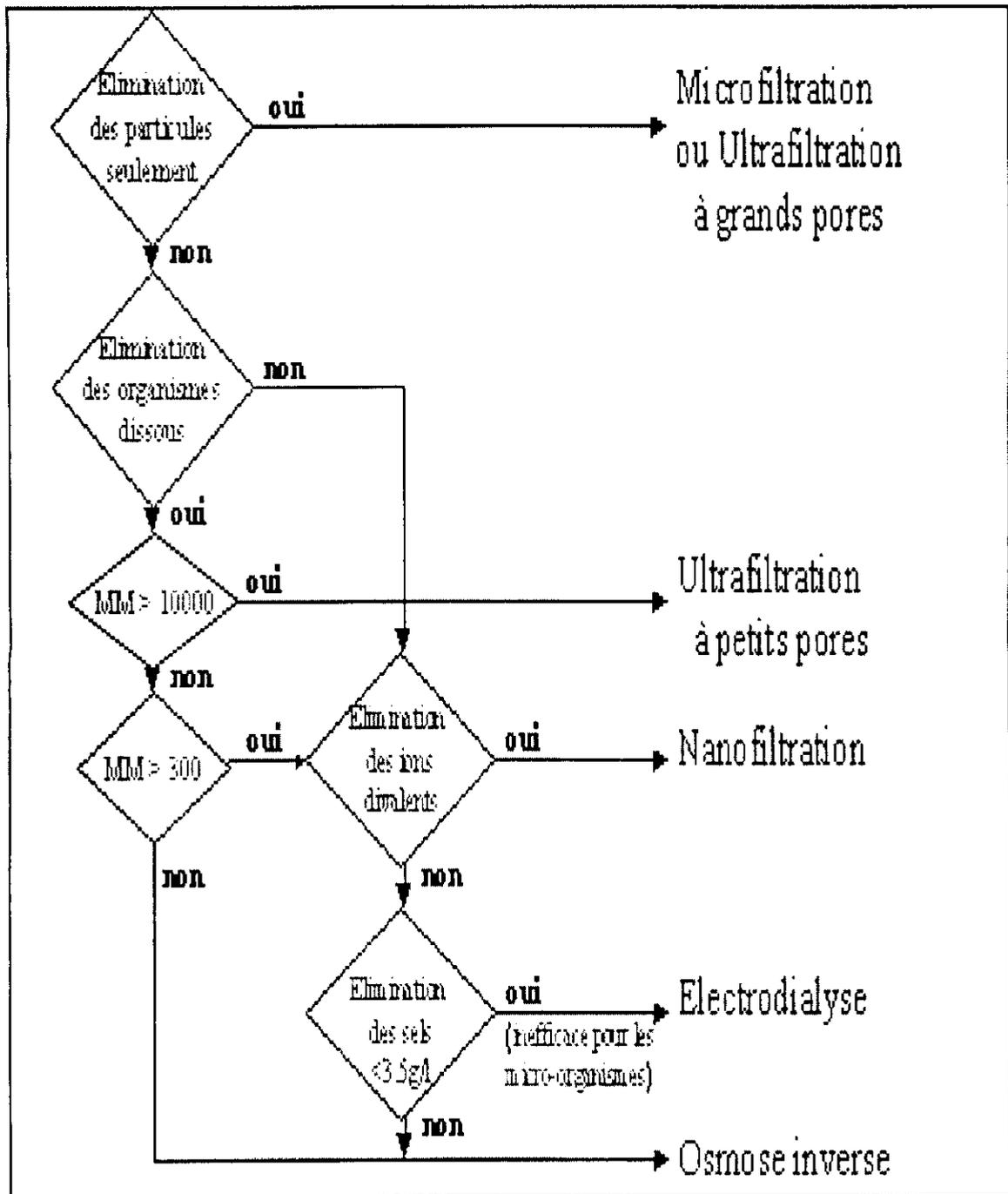


Figure3 : classement des procédés membranaires. (BONIN, 1999)

Pour la réduction des nitrates dans les eaux, deux procédés membranaires ont eu une application, se sont l'osmose inverse et l'électrodialyse.

I-2-1 Osmose inverse :

Rappelons que l'osmose inverse est un phénomène observé quand deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane ; celle-ci laisse passer le solvant de la solution la moins concentrée, vers la solution la plus concentrée. La substance dissoute suit le trajet inverse. Le solvant va alors diluer la solution, créant ainsi une surpression hydrodynamique. A l'équilibre elle est appelée pression osmotique.

Lorsqu'on exerce sur la solution concentrée une pression supérieure à la pression osmotique le solvant passera du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, ce qui fait que le flux osmotique est alors inversé, d'où le nom d'osmose inverse. (Degremont, 1978)

Ces principales applications sont le dessalement de l'eau de mer, la récupération de matières précieuses, la diminution de la pollution environnementale, ...

Les limites d'utilisation de ce procédé sont les suivantes :

- Le traitement n'est pas spécifique, il modifie la qualité initiale de l'eau
- Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes.
- Il y a présence de rejets concentrés.

Les avantages sont liés à l'absence de régénération. Par ailleurs, ce procédé pourra peut-être se développer avec l'introduction de nouvelles membranes plus spécifiques. Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation. (Ratel, 2001)

I-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 contenues dans une solution, en conservant des substances pas très peu ionisées. (BONIN, 1999)

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 le rendement d'épuration.
- Les sels peu solubles tels que le carbonate de calcium (CaCO_3) ont tendance à déposer des précipités sur les membranes.

* Principe de l'électrodialyse :

L'électrodialyse est une technique qui met en œuvre des membranes échangeuses d'ions permettant la séparation uniforme ou sélective d'espèces ioniques minérales ou organiques contenues dans une solution, sous l'action d'un 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.

L'application d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes échangeuses d'ions, fait que les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC), alors que les anions accèdent à l'anode à travers les membranes échangeuses d'anions (MEA). Il en résulte une suite de compartiments : « diluât » qui s'appauvrit en sels dissous et compartiment adjacent noté « concentrât » ou l'électrolyte se concentre. (Eurodia industrie, 1994)

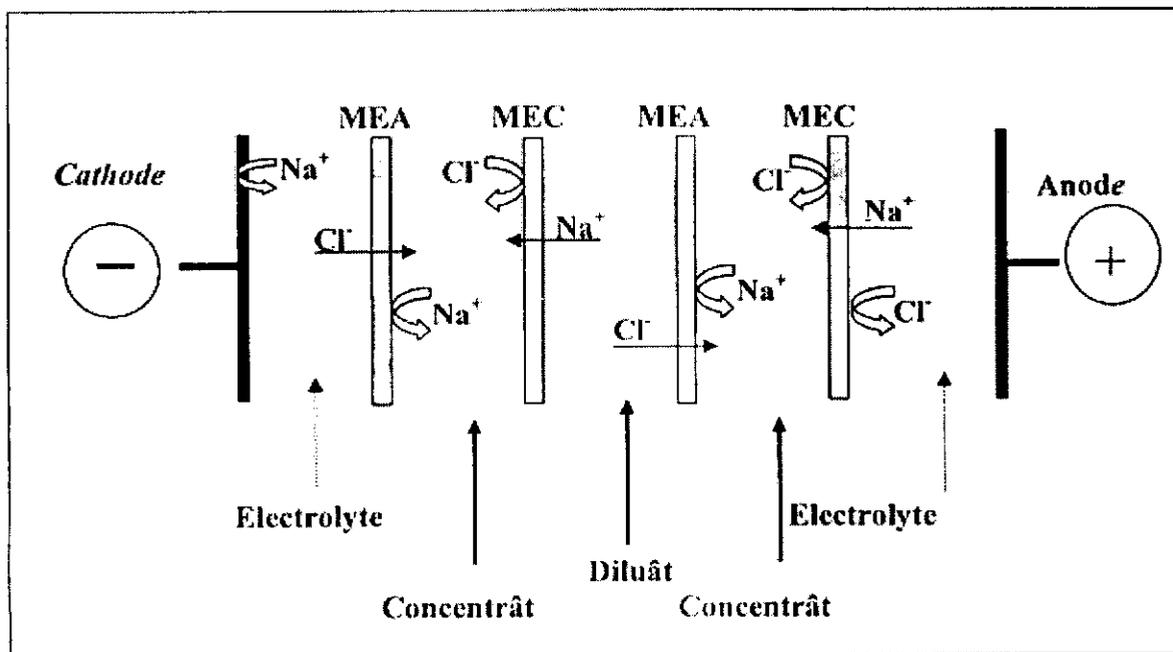


Figure4 : principe de fonctionnement de l'électrodialyseur.

II- Procédés biologiques :

Les procédés biologiques occupent une place importante parmi les différents procédés utilisés pour l'élimination des nitrates ; et du fait que notre travail va porter essentiellement sur la dénitrification biologique, on s'étalera donc sur les notions indispensables concernant ce procédé.

II-1- Définition :

La dénitrification biologique est un processus respiratoire microbien qui fournit aux micro-organismes de l'énergie nécessaire à leur croissance. Pour cela des réactions d'oxydoréduction sont mises en jeu, l'oxydation d'un substrat minéral ou organique et la réduction de l'azote nitrique en azote gazeux. (Kornaros & Beratos, 1998) Suivant la nature du substrat deux catégories de bactéries conduisent à deux types de processus de dénitrification :

- si le substrat est minéral, les bactéries sont dites chimio-lithotrophes ou autotrophes et le procédé est appelé dénitrification autotrophe.
- si le substrat est organique, les bactéries sont dites chimio-organotrophes ou hétérotrophes et on a la dénitrification hétérotrophe.

Les micro-organismes ont besoin d'une source énergétique et de substances chimiques indispensables à la synthèse cellulaire. (Scriban, 1999)

* Source d'énergie :

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

1. **Bactéries phototrophes** qui puisent leur énergie dans le rayonnement lumineux ;
2. **Bactéries chimiotrophes** qui puisent leur énergie à partir des réactions d'oxydoréduction des produits chimiques organiques ou minéraux, on parlera ainsi de bactéries chimio-lithotrophes ou chimio-organotrophes. (Mayer, 1984)

* Source de carbone :

Le carbone constitue un des éléments les plus abondants de la bactérie ; il doit être fourni en quantité. D'après la nature du carbone utilisé par les micro-organismes on peut avoir deux catégories (Leclerc, 1983) :

- **Bactéries autotrophes :** Elle utilisent le CO_2 comme seule source de carbone et peuvent se développer dans un milieu minéral.
- **Bactéries hétérotrophes :** Se sont des bactéries qui se développent en milieu organique, elles utilisent la matière organique comme source de carbone et 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 doit pas conduire à la formation de composés intermédiaires hygiéniquement indésirables. Le choix du substrat carboné sera celui qui libérera la plus grande partie d'énergie par unité de matière organique oxydée. (Mayer, 1984)

*** Source d'azote :**

Pour synthétiser leurs protéines qui représentent environ 10% de leur poids sec, les micro-organismes ont besoin de substances azotées. (Leclerec, 1983)

*** Source de soufre :**

Le soufre est utilisé pour la synthèse des acides aminés soufrés 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. (Mayer, 1984)

*** Source de phosphore :**

Le phosphore fait partie des acides nucléiques, de nombreux coenzymes et de l'ATP. Il est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique. (Leclerec, 1983)

*** Source d'oligo-éléments :**

La bactérie a besoin pour sa croissance des éléments minéraux (calcium, Magnésium, cobalt,...) car ils jouent le rôle de cofacteurs ou d'activateurs enzymatiques. Ils sont indispensables en quantités infimes le plus souvent apportées sous forme de traces. (Leclerec, 1983)

II-2- Conditions de la dénitrification :

*Oxygène dissous :

La dénitrification ne se produit de manière significative que si la concentration en oxygène dissous dans le milieu est très faible. (levesque, 1976) l'oxygène est un inhibiteur et compétiteur 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. (Gaid, 1984)

* Charge :

La dénitrification est d'autant plus rapide que la quantité de carbone disponible est importante et que ce carbone est rapidement biodégradable. (Leprince ; Richard, 1980). Ce dernier 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 (Moreaud & Gills, 1979)

* Température :

La dénitrification est l'œuvre d'un grand nombre d'espèces bactérienne, dont les conditions optimales de température sont très variées. Aussi, la gamme des températures où s'effectue la dénitrification est très étendue.

A 5°C la vitesse de dénitrification est cinq fois plus petite que celle observée à 20°C et la période d'acclimatation dure 8 jours alors qu'elle n'est que de 5 heures à 27°C . Aux températures élevées, il semble que la dénitrification puisse s'effectuer jusqu'à 65°-75°C et cesse à 85°C. (Martin, 1979)

* 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. (Mayer, 1984)

En milieu faiblement tamponné, des pH acides pourraient conduire à des réductions incomplètes des nitrates aboutissant à des oxydes nitriques et nitreux. Lorsque le pH est supérieur à 7, le seul produit final obtenu est l'azote gazeux. (Martin, 1979)

*Le phosphate :

Les ions PO_4^- qui interviennent dans la transformation $ATP \longleftrightarrow ADP$ apparaissent comme un facteur limitant de la croissance bactérienne. En effet, des études ont

montré que la vitesse de la dénitrification atteint un maximum pour des valeurs comprises entre 0.45 et 0.55 mg/l de PO_4^- . (Leprince & Richard, 1980)

II-3-Inhibition de la dénitrification :

Mise à part les influences de l'oxygène et du pH, d'autres corps ou composés inhibent la dénitrification ; selon leurs compositions, ils peuvent agir au niveau des cytochromes ou au niveau des enzymes comme inhibiteurs compétitif en empêchant leur régénération. On trouve en particulier les agents chélatants tel que les cyanures, les dithiols et les chlorates.

Les nitrites sont également toxiques envers la dénitrification, l'élimination des ions nitrites est toujours plus rapide que celle des nitrates, ce phénomène est du à un mécanisme projectif des cellules pour en contrôler l'accumulation toxique. L'accumulation des nitrites inhibe la dénitrification car elle fait diminuer le pH du milieu, cette diminution du pH (acidification du milieu) inhibe la synthèse enzymatique des nitrates réductase et nitrites réductase. (Glass & Silvestein, 1997)

II-4- Mécanisme de la dénitrification :

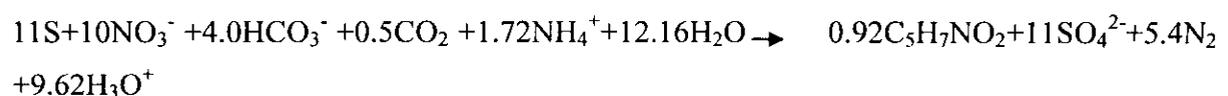
La dénitrification peut être réalisée par les autotrophes ou par les hétérotrophes, et de là on distinguera deux mécanismes :

II-4-1 Dénitrification autotrophique :

C'est un procédé qui met en œuvre la réaction de dénitrification autotrophe, en utilisant des 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 denitrificans*, et on peut rappeler que le soufre est un des constituants de la matière vivante (environ 1% du poids de la cellule). (Gaid, 1984)

L'équation générale de la dénitrification autotrophe proposée par Martin (1979) est la suivante :



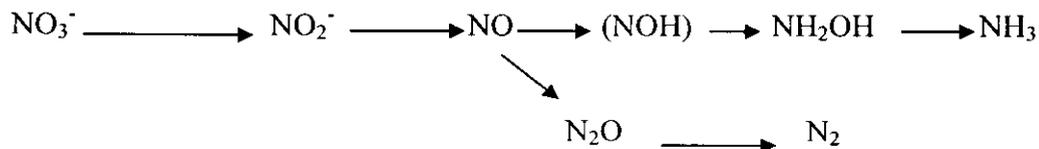
Dans la dénitrification autotrophique, l'hydrogène et les composés soufrés servent comme substrat et le dioxyde de carbone ou le bicarbonate est utilisé comme source de carbone pour la synthèse de cellules. (Gaid et col., 1980)

II-4-2- Dénitrification hétérotrophique :

Ce procédé est le plus utilisé, il 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 et il a été défini comme un mécanisme respiratoire microbien qui fournit aux micro-organismes l'énergie nécessaire à leur croissance, on parle de « la respiration des nitrates ». (Martin, 1979)

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*). (Ratel, 2001).

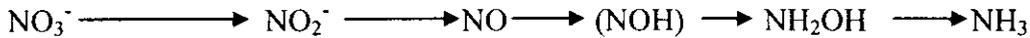
Les organismes qui n'utilisent pas la lumière comme source primaire d'énergie, tirent cette énergie d'une série de réactions chimiques d'oxydoréduction. La dénitrification s'effectue en condition anoxique (hors oxygène gazeux) sous l'action des bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates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

L'oxydation du carbone fournit de l'énergie et des électrons, ces derniers sont transférés le long d'une chaîne de 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. (Hiscock et col., 1991)

La réduction des nitrates s'effectue selon deux voix (Martin, 1979)

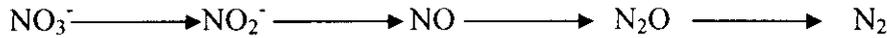
* La réduction assimilative :

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, elle peut se schématiser comme suit :



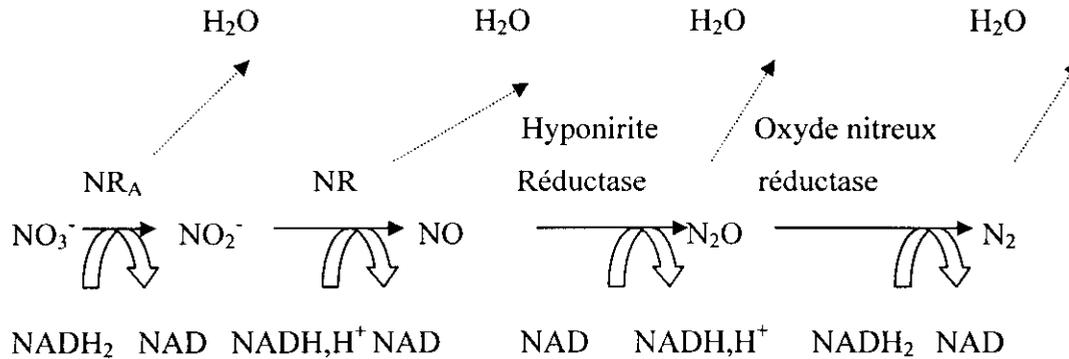
*** La réduction disassimilative, ou respiration des nitrates:**

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 en azote gazeux par plusieurs réactions successives :



Chaque étape est catalysée par une enzyme particulière. (Roques, 1980)

Le mécanisme de la réaction s'écrit :



La dénitrification doit être de conditions précises, à savoir une concentration en oxygène dissous inférieure à 0.6mg/l (Gaid, 1984) sinon la synthèse d'enzyme catalysant cette réaction est inhibée, un pH optimal légèrement alcalin et une température de l'ordre de 30°C. (Roques, 1980)

II-5- Les principales espèces dénitrifiantes :

Les organismes susceptibles de conduire à la dénitrification sont multiples dans une boue activée selon PAINTER (citer par Hiscock, 1991) les principales espèces actives sont :

Pseudomonas, Micrococcus, Denitrobacillus, Spirillum, Achromobacter.

CABRIDENC (citer par Roques, 1980) 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*.

WUHRMANN et al. (Citer par Roques, 1980) a donné la liste des principales espèces dénitrifiantes reproduite dans le tableau suivant :

Tableau 3 : principaux types de bactéries dénitrifiantes.

Organismes	Accepteur final d'électron	Produit de dénitrification
<i>Alicagenes faecalis</i>	NO_3^- , NO_2^-	N_2
<i>Bacillus licheniformis</i>	NO_3^-	N_2O , N_2
<i>Listeria denitrificans</i>	NO_3^-	NO_2^-
<i>Paracoccus denitrificans</i>	NO_3^- , NO_2^- , N_2O	N_2O , N_2
<i>Pseudomonas denitrificans</i>	NO_3^- , NO_2^-	N_2O , N_2
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	NO_3^-	N_2

Très généralement, les micro-organismes dénitrifiants sont chimiohétérotrophes avec quelques exceptions notables : *Thiobacillus denitrificans*, autotrophe strict, que l'on trouve dans des eaux d'égouts, et dont les capacités ont été utilisées pour le traitement d'eau résiduaires. *Paracoccus denitrificans*, qui en fonction des disponibilités en carbone du milieu, est hétérotrophe ou autotrophe. (Roques, 1980)

La dénitrification peut être importante dans des milieux riches en matières organiques, nitrates et bactéries anaérobies (ou aérobie mais présentant des micro zones anaérobies) : sédiment, vases stations d'épuration,....

Les milieux riches en composés soufrés permettent l'établissement d'une dénitrification autotrophe.

II-6- Technologies de la dénitrification :

Il existe deux grandes catégories de systèmes biologiques :

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

II-6-1- Procédé à boues activées :

La réduction des nitrates est réalisée dans un réacteur semi fermé à boue activée figure(5), 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. (Edeline, 1979)

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

- Une mauvaise tolérance pour les variations brusques de débits et de concentrations ;
- La nécessité de grandes surfaces ;
- Le risque d'une mauvaise décantation des boues, par conséquent une mauvaise épuration (Bouwer, 1988)

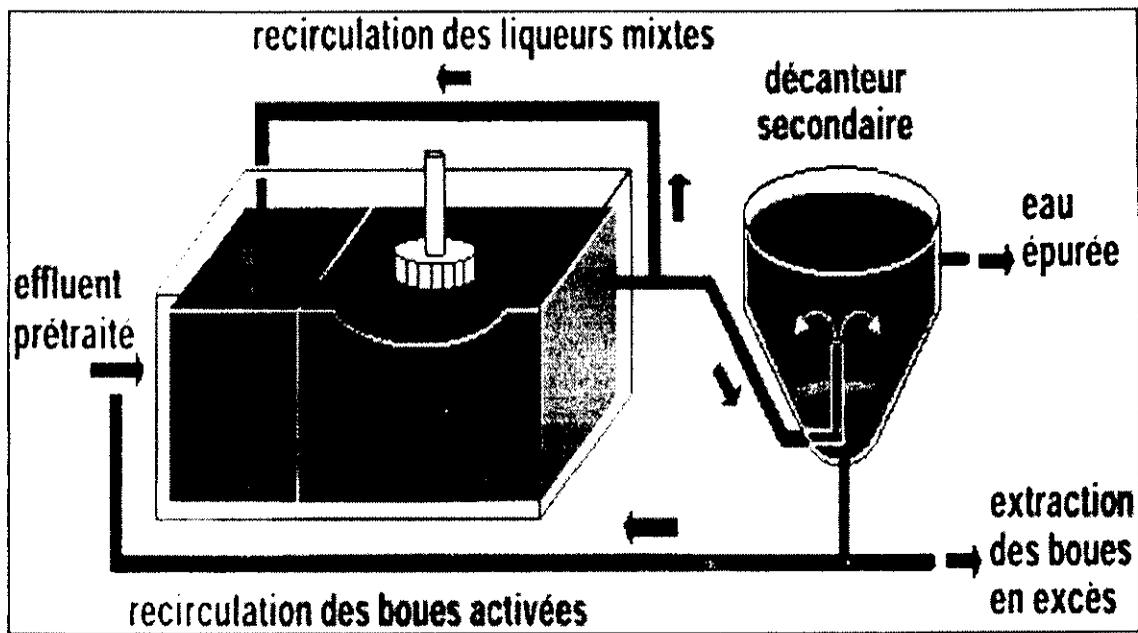


Figure5 : traitement biologique secondaire d'une station d'épuration

II-6-2- Procédé à culture fixée :

Dans ce cas l'épuration des eaux est réalisée dans des filtres biologiques ou 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 absorbant. 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, des argiles, ou des anneaux de Rasching de différentes matières (plastique, céramique, verre,...) le support doit posséder une grande surface spécifique, une macroporosité importante qui va permettre aux bactéries une meilleure fixation. (Ratel, 2001)

II-7- Technologies de couplage du procédé biologique à d'autres procédés de dénitrification :

Actuellement, aucune technique n'est reconnue parfaite dans le monde. Pour cela et dans le but d'avoir un traitement plus ou moins parfaites, différentes études ont porté sur une nouvelle technique qui consiste à coupler le traitement biologique avec différents procédés chimiques, électrochimiques, ou membranaires, afin de minimiser les inconvénients propres à chaque processus dénitrifiant.

II-7-1-Combinaison chimique et /ou biologique :

Des forages réalisés en profondeur dans certaines zones de Bretagne (France) font apparaître une faible teneur en NO_3^- tandis que des teneurs plus élevées sont mesurées à moindre profondeur.

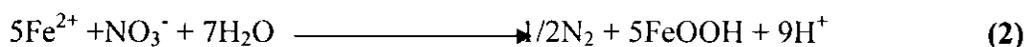
Une unité pilote de laboratoire a simulé cette dénitrification naturelle en milieu anoxique. Les essais ont été réalisés avec une colonne travaillant en flux ascendant, ou le matériau utilisé pour le remplissage de la colonne est un mélange de maërl (sable calcaire), utilisé comme source de carbone et de pyrite de fer (FeS_2). (Haider, 1986)

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

* pour *Thiobacillus dénitrificans* :



* pour *Ferrobacillus ferroxidans* :



La réduction chimique des nitrates par le pyrite de fer est thermodynamiquement possible, mais la cinétique est lente et très dépendante de la solubilisation de FeS_2 . (Couillard, 1989). Les processus biologiques dans la réduction des nitrates sont donc prépondérants, dans les conditions de l'étude cette activité serait due à *Thiobacillus dénitrificans* dans le cas de la réaction (1) et à *Ferrobacillus ferroxidans* dans le cas de la réaction (2). Les différentes

bactéries oxydent le substrat (S_2^{2-} , 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 0.01m/h, le pourcentage d'abattement en nitrates est de 95%. (Haider, 1986).

II-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 Gavach en collaboration avec la société Eurodia pour traiter l'eau chargée en nitrates. 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 coté, des concentrats fortement chargés en nitrates, ces derniers sont traités par le bioréacteur.

Ce processus combiné a été appliqué sur une eau de surface de la ville de Rodihan(France) durant trois mois, cette eau a une concentration de 60 mg/l de nitrates. (Wisniewski et col., 2002)

Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau de surface avant et après la dénitrification biologique et par électrodialyse sont reportées dans le tableau 4.

La concentration en nitrates 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%).

Tableau 4 : paramètres physico-chimiques de l'eau de surface avant et après traitement par électrodialyse et biologique. (Wisniewski et col., 2002)

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

II-7-3 Couplage de la dénitrification avec la microfiltration :

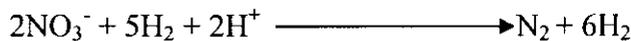
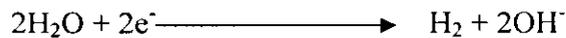
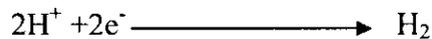
Le principe de ce couplage c'est de faire subir à l'eau de surface chargée en nitrates un traitement biologique sur un lit bactérien, et faire passer ensuite l'effluent à la sortie du réacteur dans un module de microfiltration, ou il va être débarrassé des bactéries en suspensions qu'il contenait. Après le passage dans la membrane filtrante l'eau traitée est

parfaitement dénitrifiée, ainsi que désinfectée. Le filtrat sortant de la membrane sera fortement chargé en bactéries, il est donc réintroduit dans le réacteur biologique.

Ce couplage a été mis en œuvre par WASIK et col. (2001). Ils ont obtenu un rendement de dénitrification de l'ordre de 95%, et ont donc vérifié que l'eau été parfaitement désinfectée.

II-7-4- Dénitrification électrolytique :

Le mécanisme de la dénitrification électrolytique repose sur un biofilm adsorbé sur une cathode en carbone. L'application du courant électrique va conduire à l'électrolyse de l'eau et ainsi à la formation de H_2 . Cet hydrogène jouera le rôle de donneur d'électrons pour permettre aux bactéries de réduire les nitrates en azote gazeux. Le mécanisme de ce couplage est schématisé comme suit :



Le rendement de ce couplage est de 82 à 87% pour une intensité de Courant de 25mA. (Shahnaz & Makram, 1997).

PARTIE EXPERIMENTALE

Etude en réacteur continu de la possibilité de dénitrification biologique :

Ce travail se propose d'étudier les conditions de mise en œuvre et l'exploitation d'un procédé de dénitrification biologique appliqué à des eaux issues d'une unité d'électrodialyse, plus exactement des eaux sortant du compartiment concentrât de l'unité et contenant une forte charge en nitrates.

L'étude réalisée en laboratoire s'est intéressée dans un premier temps à l'analyse du comportement du matériau de garnissage vis-à-vis de la fixation des microorganismes, et des conditions de dénitrification en présence de carbone organique (lactose).

Dans un second temps, nous avons défini les paramètres d'exploitation comme les conditions de démarrage, la vitesse de passage et le temps de séjour.

I. Etude de laboratoire des paramètres de fonctionnement :

Nous nous intéressons à la détermination des possibilités de dénitrification des eaux en réacteur dynamique. L'exploitation d'un tel réacteur implique la connaissance des conditions de démarrage de la fonction dénitrifiante, la précision de la vitesse de traitement et enfin la qualité de l'eau traitée.

I.1 Matériels et méthodes :

a) Maquette de laboratoire :

L'ensemble du montage utilisé pour les essais de laboratoire se compose :

- D'un bac d'alimentation
- D'une colonne (réacteur)
- D'une pompe péristaltique permettant de faire varier le débit et par conséquent la vitesse de passage dans la colonne.

Les essais sur la colonne immergée sont réalisés à flux ascendant, afin d'éviter la formation de poche de gaz

Le dispositif expérimental (figure6) est équipé de différents points de prélèvements permettant de suivre l'évolution des composés à différents niveaux du lit.

Caractéristiques de la colonne :

Hauteur du matériau : 0.750 m

Section de la colonne : $3.14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

Volume : $235.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

Les différents paramètres suivis le long de la colonne sont la concentration en nitrates, nitrites, DCO, et pH.

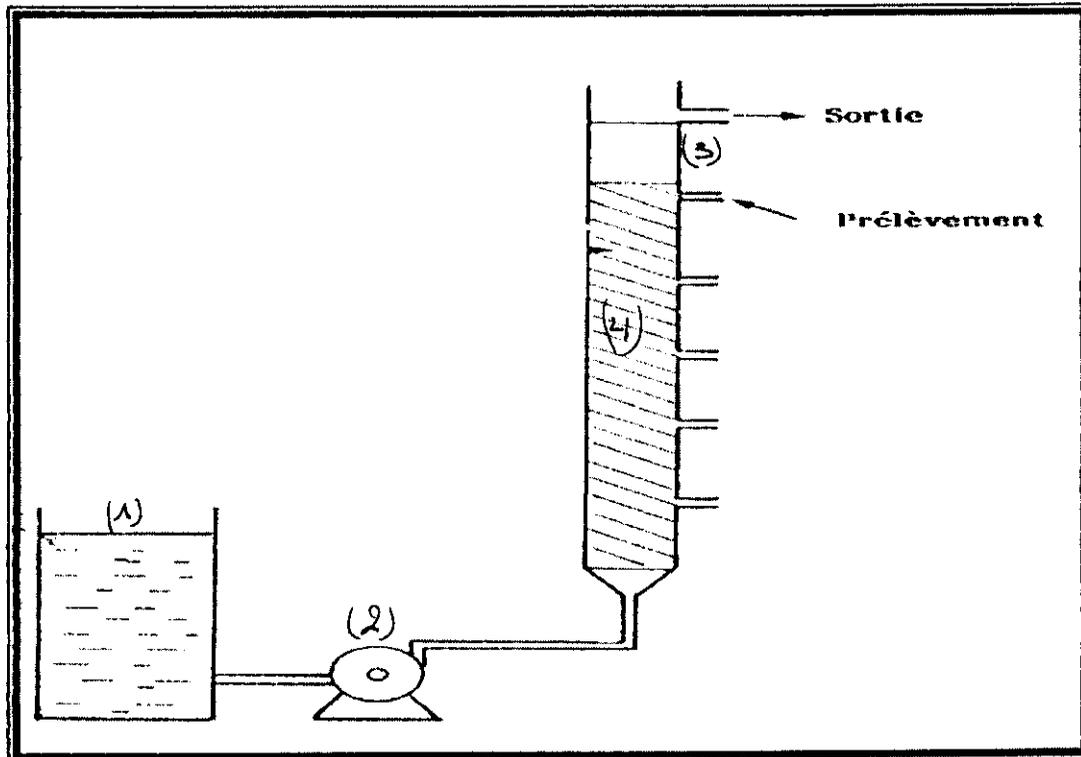


Figure6 : dispositif d'une colonne de dénitrification

(1) bac d'alimentation ; (2) pompe péristaltique ; (3) colonne de dénitrification ; (4) matériau.

b) Matériau utilisé :

Le matériau utilisé comme support est de nature minérale ; il est constitué d'un assemblage d'anneaux de Rasching en céramique

c) Culture des micro-organismes :

Nous développons une biomasse, dans une colonne de volume de $235.5 \cdot 10^{-3}$ litres rempli d'un assemblage d'anneaux de Rasching, par circulation d'un volume de boue dénitrifiante préalablement sélectionnée en batch (Figure7) à partir d'une boue provenant d'une station d'épuration (palais des peuples) située à Staouali et développée en réacteur continu (Figure8).

La présélection s'effectue de la manière suivante :

- 1) Sélection discontinue pour enrichir la boue de micro-organismes dénitrifiants. Les boues sont mises dans un bassin fermé avec une alimentation (1). Le dispositif fonctionne en discontinue. Un suivi de la concentration des nitrates, nitrites dans le mélange est effectué et le milieu est renouvelé à chaque fois qu'elle diminue en dessous de la norme. La consommation totale est atteinte au bout de $10h$. Le passage en régime continu permet le développement et le maintien de notre biomasse dénitrifiante.

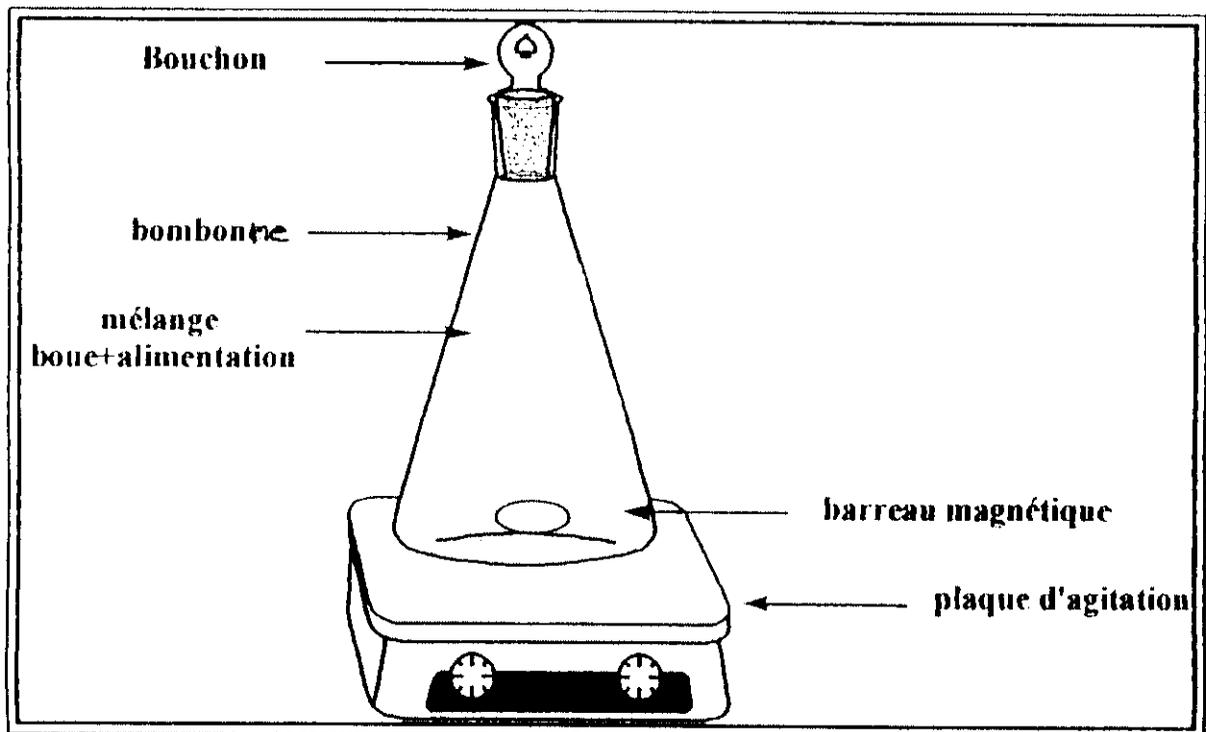


Figure 7 : dispositif de la sélection des bactéries dénitrifiantes en Réacteur discontinu.

2) Pendant une culture en continu, la variation de la concentration en micro-organisme en cours du temps est régie par l'équation :

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - DX$$

- μX : Production de la biomasse.

- DX : Soutirage de la biomasse.

D étant le taux de dilution (h^{-1}) et μ le taux de croissance (h^{-1}).

Le régime continu est établi lorsque :

$$\frac{dX}{dt} = 0 \Rightarrow \mu_{\max} = D$$

C'est donc le réglage du taux de dilution qui fixe aux micro-organismes leur taux de croissance. Ceci est bien entendu possible que si : $D < \mu_{\max}$

Dans le cas contraire ($D > \mu_{\max}$), le régime continu ne peut s'établir et le réacteur « se lave ».

Le réglage du taux de dilution va donc conditionner les résultats de la biomasse. Selon la théorie du réacteur parfaitement agité et si le réacteur est considéré comme parfaitement homogène, les concentrations en micro-organismes et en substrats résiduels en sortie sont identiques à celle de l'intérieur du réacteur, le temps de séjour sera défini par :

$$T_s = \frac{V}{Q} \quad (h)$$

Où V est le volume du réacteur (m^3) et Q est le débit de l'alimentation (m^3/h).

Le taux de dilution est alors donné par :

$$D = \frac{1}{T_s} = \frac{Q}{V} \quad (h^{-1})$$

Ce qui conduit à établir que :

$$T_s \geq 1/\mu_{\max} \quad (\text{Condition nécessaire à la stabilité du réacteur}).$$

Expérimentalement on trouve que : $\mu_{\max} = 0.6542 h^{-1}$, ce qui donne : $T_s \geq 1.528 h$.

Si on considère un temps de séjour $T_s = 2h$ et un réacteur de volume $V = 20l$, cela va nécessiter un débit d'alimentation $Q = 10 l/h$.

Le dispositif de culture en continu est composé d'un réacteur de boues activées relié à un décanteur, les boues issues de ce dernier sont recyclées et introduites dans le réacteur en même temps que l'alimentation (2) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Une permanente agitation permet le mélange intime entre les boues, le produit de recyclage et l'alimentation.

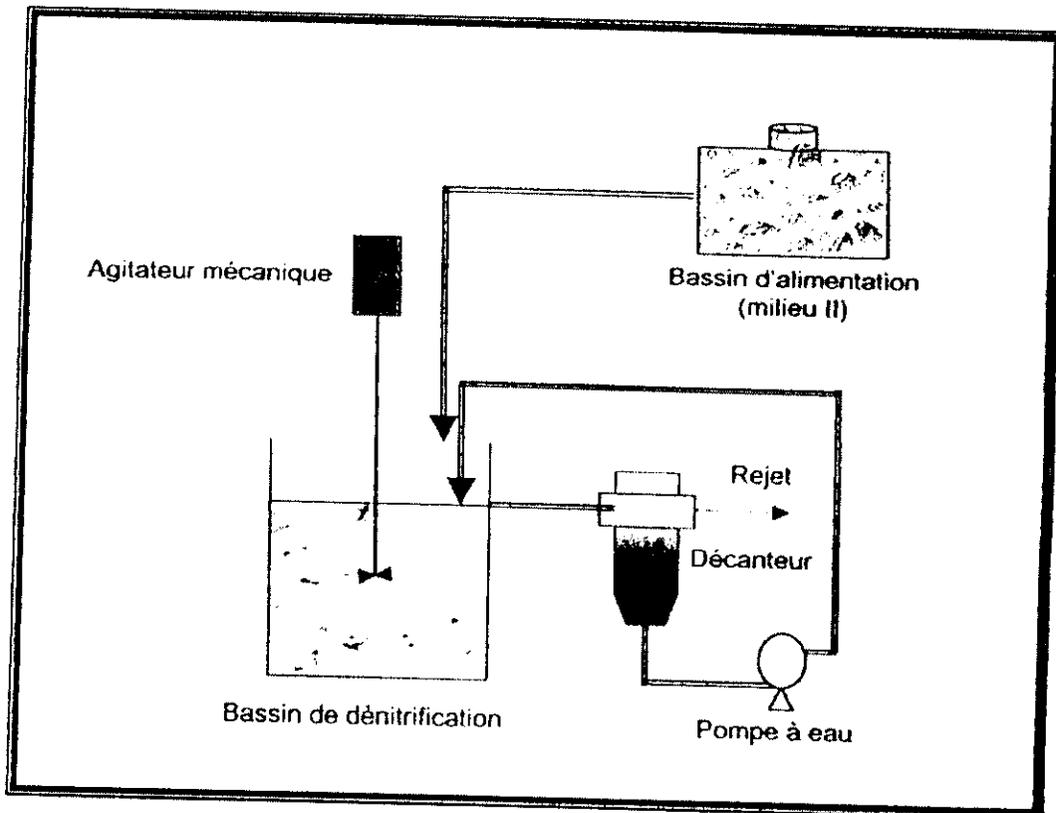


Figure 8 : dispositif de culture en continu.

d) Alimentation :

La composition de l'alimentation des bactéries en discontinu et en continu est donnée dans le tableau suivant :

Tableau5 : La composition des alimentations continue et discontinue.

composés	Alimentation en discontinu (1)	Alimentation en continu (2)
KNO ₃	2000mg/l ↔ 1200mg/l de NO ₃ ⁻	163mg/l ↔ 100mg de NO ₃ ⁻
KH ₂ PO ₄	4.5mg/l ↔ 1.05mg/l de P	2.25mg/l ↔ 0.5mg/l de P
FeSO ₄	10mg/l	0
MgCl ₂ =	25mg/l	0
Lactose	1000mg/l	500mg/l

e) Analyse des eaux traitées :

Les dosages sont effectués selon les normes (voir annexes)

- Les nitrates : Méthode au réactif sulfophénique
(Norme AFNOR NF 90 102)
- Les nitrites : Méthode au réactif de diazotation
(NORME AFNOR NF 90 013)
- Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)
(Standard methods page 532). 1985.
- Mesure du pH : pH mètre.

I.2. Préensemencement du réacteur :

Différentes méthodes d'ensemencement bactérien du réacteur ont été utilisées ; La première a été réalisée par passage en circuit fermé et à faible vitesse d'une quantité de boue présélectionnée représentant 2% du volume total du réacteur. Une fois la biomasse fixée, le réacteur fonctionne en continu et à faible vitesse.

Cette procédure d'ensemencement sans phase de préculture a été jugée trop longue. Nous avons alors opté pour un démarrage assez rapide en faisant circuler un inoculum, de volume égal à 10% du volume du réacteur en mode statique, préparé dans une solution concentrée en nitrate, phosphate et lactose.

Cette technique a permis de réduire le temps de démarrage de la colonne (de plus de 30j à 3j). Une fois fixés, les micro-organismes accomplissent leur fonction dénitrifiante dans de bonnes conditions.

L'application de cette procédure pour des unités de traitement des eaux potables serait peu recommandable en raison des risques de contaminations. Dans le cas de notre travail, nous traitons une eau fortement chargée en nitrates issue d'une unité d'électrodialyse ; le perméat dénitrifié par électrodialyse est envoyé vers le réseau de distribution d'eau potable après avoir subi au préalable une désinfection et, le concentrât est envoyé vers l'unité de dénitrification biologique.

Par ailleurs, il a été observé après préculture et mise en régime normal de traitement du réacteur, la présence d'un taux de nitrites élevé (10mg/l) dans l'effluent de sortie. Ce taux diminue jusqu'à 0.7µg/l après une période de quelques jours (5j), ce qui traduit probablement une phase nécessaire d'adaptation aux nouvelles conditions conformément aux travaux de DONER H. E. et Col. (1974)(Cité dans Boussaid, 1985) sur l'étude de la dénitrification dans le sol.

I.3. Traçage du réacteur en régime permanent :

Le traçage du réacteur en régime permanent a été effectué dans le cas du support vierge et du support colonisé, afin de déterminer le temps de séjour au sein de ce dernier. Ceci nous permet d'étudier l'influence du biofilm sur les caractéristiques du support et, sur le comportement hydrodynamique du réacteur.

Considérons un flux de matière composé de différentes « fractions » entrant dans un réacteur. Toutes les particules d'une même fraction « séjournent » un temps identique dans le réacteur. Mais, lorsque le flux de matière franchit l'entrée du réacteur en régime permanent, les différentes fractions du flux ne franchissent généralement pas la section de sortie du réacteur au même instant. De ce fait, le temps passé par les différentes fractions à l'intérieur du réacteur est variable. Ce phénomène peut être représenté par une distribution des temps de séjour.

Soit un système de volume V dans lequel s'établit un régime d'écoulement permanent au débit Q . Le temps de séjour « t » d'une fraction de matière est égal au temps de qu'il a fallu pour parcourir la distance comprise entre l'entrée et la sortie. (Menoret, 2001)

On considère une injection impulsion d'une masse d'un traceur qui se conserve au cours de l'écoulement et qui n'était pas présent initialement. On suit l'évolution, en fonction du temps, de la concentration du traceur $C(t)$ à la sortie du réacteur. On détermine en suite le temps de séjour moyen, donné par la relation suivante :

$$\bar{t}_s = \frac{\int_0^{\infty} tC(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt}$$

Le choix du traceur doit tenir compte des contraintes de mesure ainsi que des moyens analytiques disponibles. Notre choix s'est porté sur le chlorure de sodium (NaCl) qui est simple d'emploi et peu coûteux. Les mesures s'accomplissent par l'intermédiaire d'un matériel de laboratoire courant (Conductimètre) et peuvent être réalisées en continu.

Après établissement du régime permanent grâce au fonctionnement ininterrompu de la pompe, le traceur est injecté. On utilise 5ml de solution de NaCl à une concentration de 20 g/l. ce qui correspond à une concentration d'environ 1g/l au sein du réacteur. La concentration du sel à la sortie est déduite de la courbe d'étalonnage du conductimètre.

Le temps de séjours peut être calculé théoriquement par la formule :

$$T_s = \frac{V}{Q}$$

Avec :

Q : le débit d'alimentation du réacteur, $Q = 2,4 \text{ ml/min}$.

V : le volume d'eau contenu dans le réacteur garni, $V = 122 \text{ ml}$.

Ce qui donne :

$$T_s = 50,83 \text{ min.}$$

II. Résultats et discussions

II.1 Traçage en régime permanent :

Le traçage en régime permanent par l'injection impulsion d'une solution concentrée de NaCl du réacteur en support vierge et colonisé, nous a montré que les particules d'une même fraction du fluide séjournent plus longtemps dans le cas du support colonisé par rapport au support vierge. Le temps de séjour moyen passe de 50,94min. à 66.89min. Ce qui suppose que le biofilm échange lentement du traceur avec l'écoulement principal et se comporte comme une zone stagnante. (Séguret, 1998 ; Menoret, 2001)

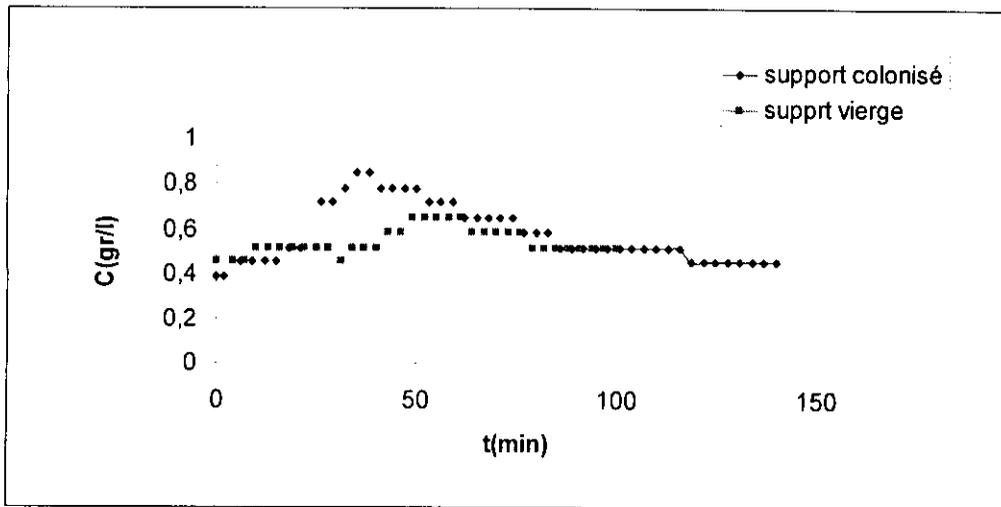


Figure 9 : Evolution de la concentration du traceur à la sortie du réacteur

II.2 Influence de la vitesse de passage

Dans le but d'optimiser la vitesse de passage dans le réacteur, nous avons fait percoler une solution de 100mg/l de nitrates le long de la colonne en flux ascendant à différentes vitesses à savoir : 0,3m/h, 0,45m/h, 0,6m/h, 0,8m/h, 1m/h.

Le suivi du fonctionnement du réacteur est réalisé par l'examen de l'évolution des paramètres suivants : Nitrate, Nitrite, DCO et PH.

- **Nitrates :**

Les courbes d'évolution des nitrates (figure10) ont montré que le réacteur dénitrificateur possède deux phases de fonctionnement. La première se situe dans les 30 premiers centimètres et se caractérise par un taux d'élimination proche des 50%. La seconde se caractérise par un taux d'élimination des nitrates plus faible. Cette répartition s'expliquerait

par une colonisation plus importante du lit dénitrifiant en bas de colonne. Ceci concorde avec les résultats obtenus sur un lit de charbon actif réalisé par Yahiaoui (2003).

L'élimination des nitrates est d'autant plus importante que la vitesse de passage est faible, comme le mentionne Blecon (1985).

- **Nitrites**

Le profil d'évolution des nitrites le long de la colonne (figure10) montre que les nitrites augmentent pour atteindre une valeur maximale puis elles diminuent jusqu'à une valeur proche de zéro. Il apparaît que les nitrites sont des intermédiaires de la réaction de dénitrification, les nitrates sont en premier lieu réduits en nitrites avant d'être transformés en azote gazeux.



La concentration des nitrites à la sortie de la colonne dépend de la hauteur de la colonne et de la charge hydraulique appliquée (Belocon, 1985)

- **DCO**

On observe également un abattement de la DCO en même temps que l'élimination des nitrates cela est dû à la consommation du substrat carboné (lactose) par les biomasse dénitrifiante

- **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 la réduction des nitrates se situe entre 6 et 8. (Gaid, 1984).

Bien que nous ayons observé des fluctuations des valeurs du pH mais celles-ci restent toujours dans l'intervalle des valeurs optimales, comme le montrent la figure (10)

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

D'après nos résultats on conclut que le meilleur rendement de dénitrification est obtenu avec les faibles vitesses (0,3m/h et 0,45m/h), du point de vue pratique la plus grande vitesse donnant le meilleur rendement est la plus simple à mettre en œuvre, ce qui nous conduit à choisir la vitesse de 0,45m/h comme une valeur optimale pour la suite de notre travail.

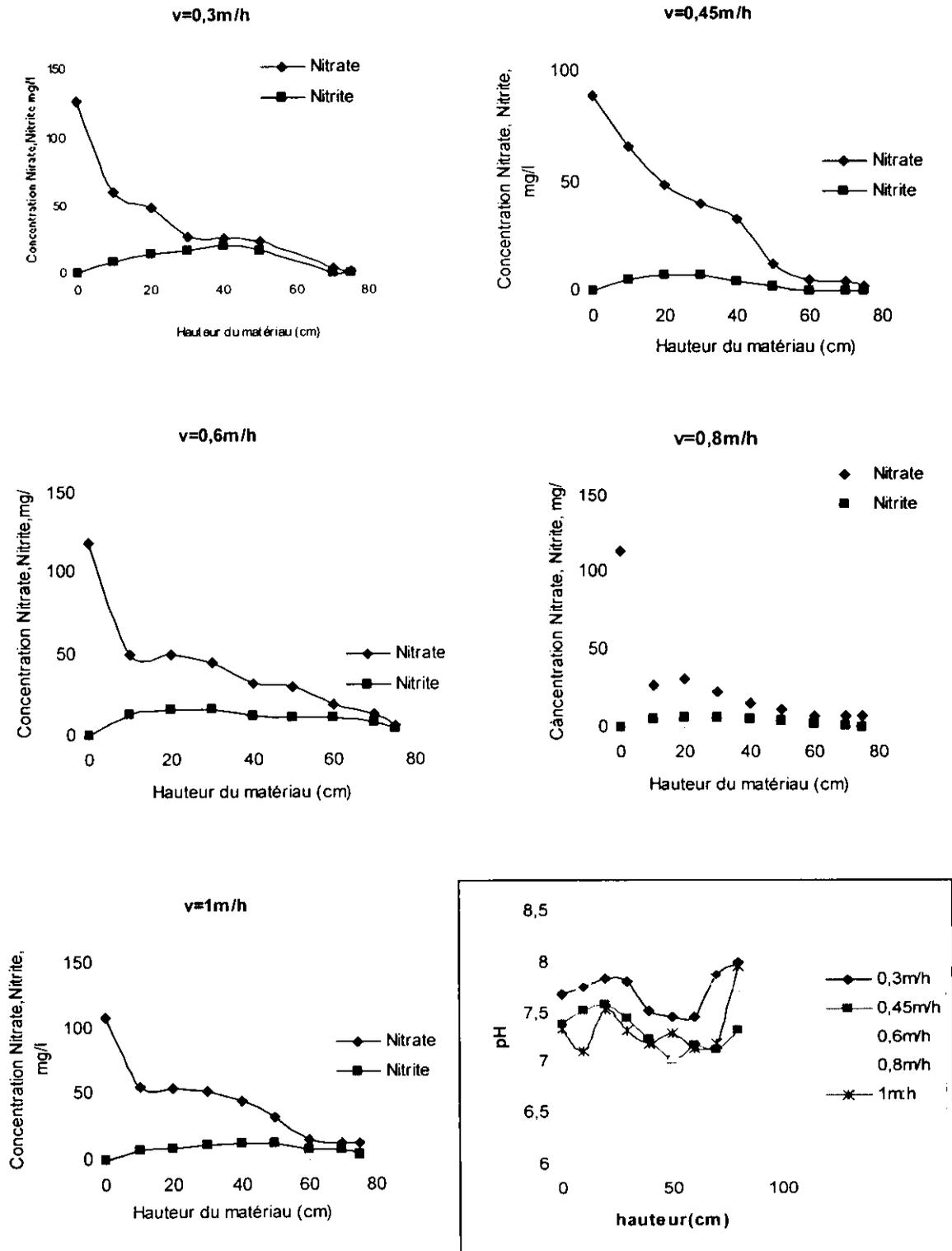


Figure 10 : Evolution des concentrations de nitrates, nitrites et pH le long de la colonne à différentes vitesses.

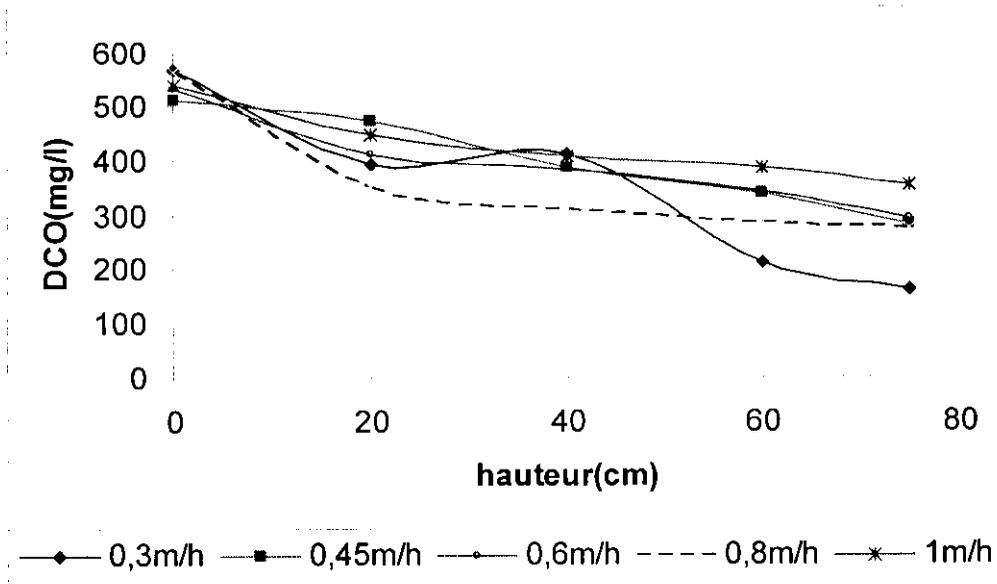


Figure 11 : Evolution de la DCO le long de la colonne pour différentes vitesses.

II.3 Influence de la concentration initiale des nitrates :

Etant donné que notre travail est réalisé dans le but de traiter une eau fortement chargée en nitrates issue du compartiment concentrât d'une unité de l'électrodialyse. Nous avons essayé d'étudier l'influence de la charge volumique sur le processus de dénitrification le long de la colonne. Nous avons fait circuler à flux ascendant des solutions à différentes concentrations en nitrates (100mg/l, 200mg/l, 300mg/l, 400mg/l, 500mg/l) avec une vitesse de 0,45 m/h.

Les résultats présentés dans les figures (12) montrent que l'élimination des nitrates diminue lorsque la charge volumique augmente tout en restant en dessous de la norme, par contre la concentration des nitrites à la sortie du réacteur est beaucoup plus élevée par rapport à la norme au-delà d'une concentration initiale de nitrates de 100mg/l. Ceci est peut-être dû à la hauteur non suffisante du matériau. Le substrat carboné est consommé dans le même profil que celui des nitrates.

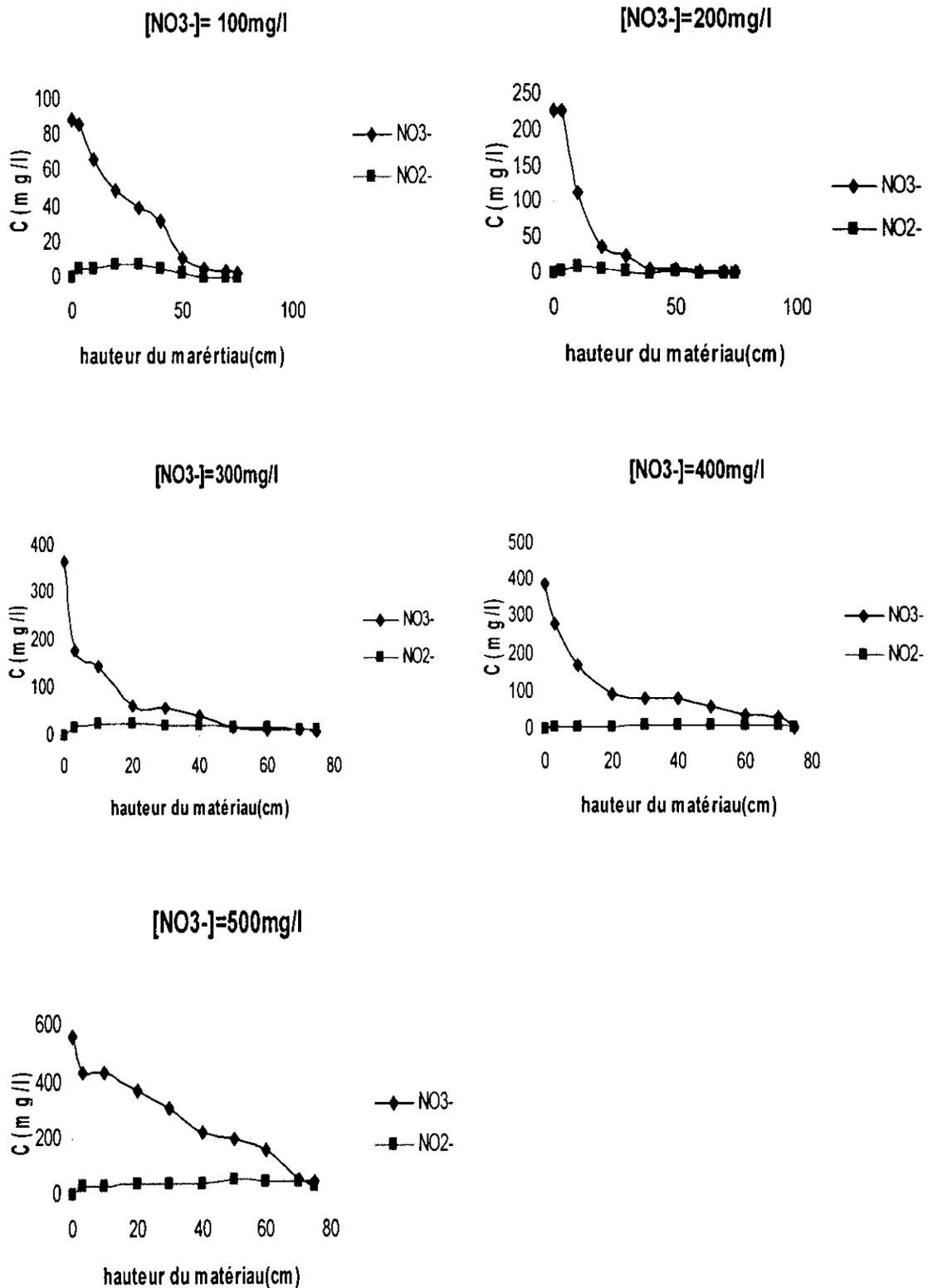


Figure 12 : Evolution de la concentration des nitrates, nitrites le long de la colonne à $v=0,45\text{m/h}$ et différentes concentrations.

II.4 Rendement de la dénitrification :

Le rendement de dénitrification dépend de la vitesse de passage dans la colonne, et d'après nos résultats, nous pouvons dire que le meilleur rendement de dénitrification est obtenu à des faibles valeurs de vitesse, ce dernier diminue ensuite avec l'augmentation des vitesses. Par contre lorsqu'on varie les concentrations initiales de nitrates le rendement ne diminue pas de manière appréciable qu'à partir d'une concentration supérieure ou égale à 500 mg/l. Les résultats sont représentés dans les figures 13 et 14.

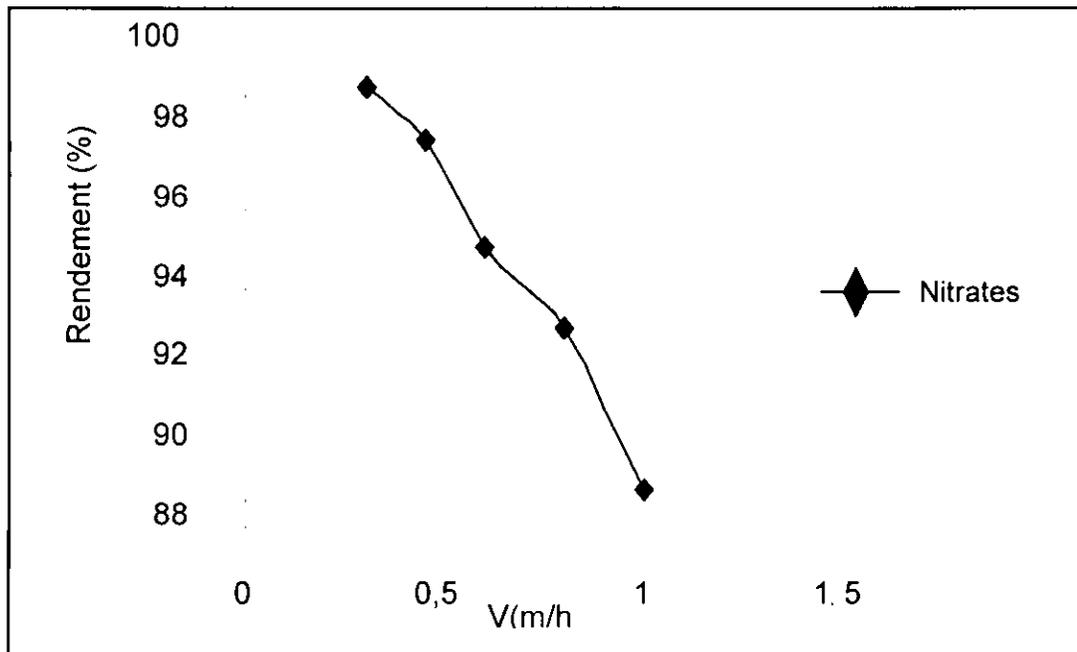


Figure 13 : variation du rendement de la dénitrification en fonction des vitesses de passage.

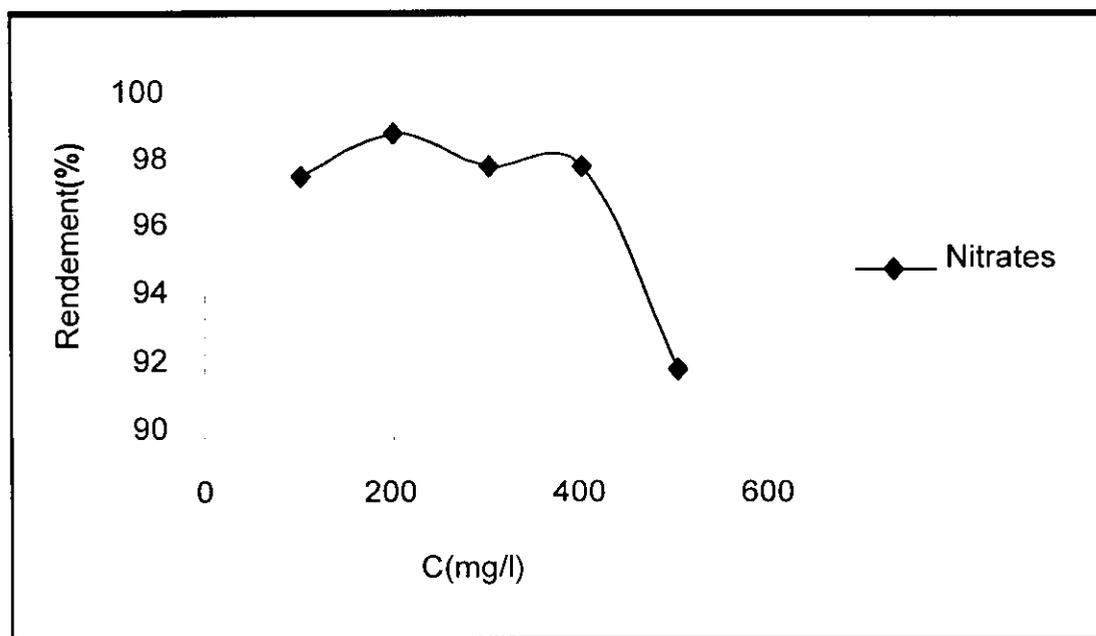


Figure 14: variation du rendement de la dénitrification en fonction des concentrations initiales de nitrates.

II.5 Observation microscopique :

Un anneau Rasching est prélevé de l'intérieur du lit bactérien, ce dernier doit être séché et préparé afin de subir une métallisation dans un métalliseur de type (pulvérisateur SCD050 BALZERS).

Après la métallisation l'échantillon est observé au MEB (microscope électronique à balayage) Les différentes photos obtenues figure (15) montrent la présence de bactéries isolées ou regroupées, formant un film biologique sur le support.

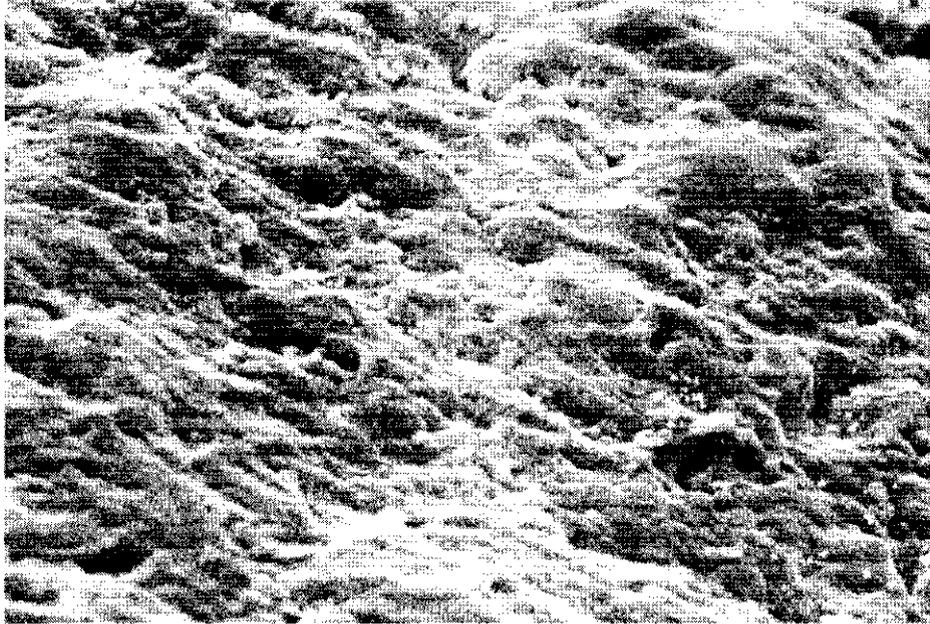


Photo1 G=1286 vue générale du biofilm



Photo2 G=2019 vue plus approfondie du biofilm.

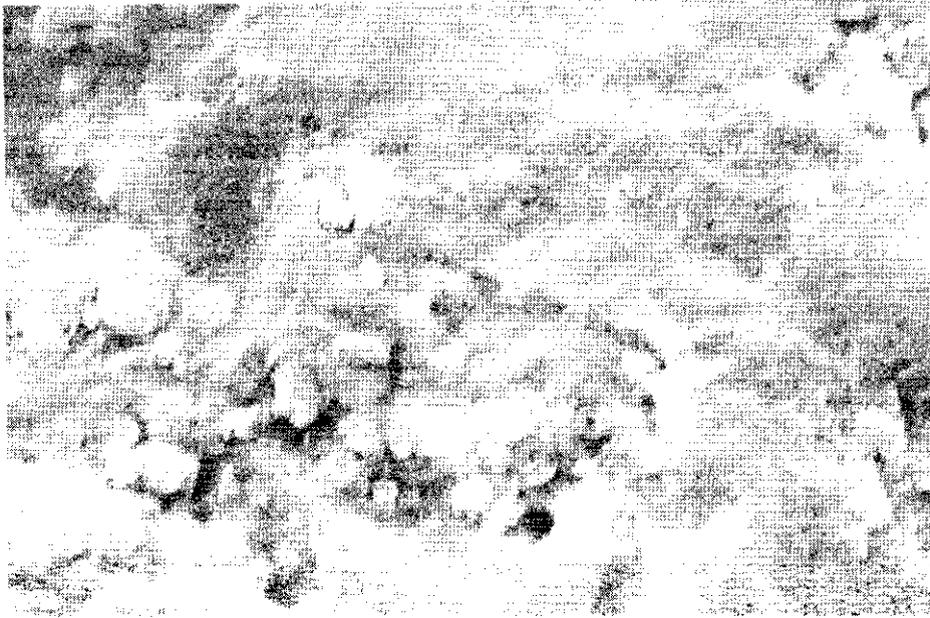


Photo3 G=3796 Observation de bactéries fixées sur l'anneau Rasching.



Photo4 G=5020 Observation d'une bactérie en pleine division sur le support.

Figure 15 : Observation microscopique des bactéries.

III. Modélisation de la colonne de dénitrification :

Dans cette partie on cherche à donner un modèle mathématique au processus de dénitrification dans la colonne et identifier par la suite les paramètres de ce modèle à partir des résultats expérimentaux.

Tout d'abord, il est à rappeler que l'écoulement à l'intérieur de la colonne (réacteur) est en flux piston. La concentration des nitrates n'est pas uniforme mais évolue tout au long de la colonne. La vitesse de réaction varie également en fonction la position dans la colonne.

A l'état stationnaire, le bilan de matière sur un élément de volume dV est donné par :

$$-rdV = QdC \quad (1)$$

r : Vitesse de dénitrification.

Q : Débit d'alimentation.

C : Concentration des nitrates.

On admet que la réaction de dénitrification est du premier ordre par rapport à la biomasse. (LeCloirec, 1983) De même que l'on suppose une biomasse dénitrifiante répartie dans la colonne, ce qui donne (Boussaid, 1985) :

$$r = kCX(z) \quad (2)$$

k : Constante cinétique ($\text{Kg}^{-1}\text{h}^{-1}\text{m}^3$).

z : La cote dans le réacteur (m).

$X(z)$: Biomasse à la cote z (Kg.m^{-3}).

Sachant que :

$$dV = Sdz \quad \text{Et} \quad Q = Sv$$

S : Section de la colonne (m^2).

v : Vitesse de passage du fluide dans la colonne (mh^{-1}).

L'équation (1) devient alors :

$$-kCX(z) = vdC \quad (3)$$

L'exploitation des courbes de représentation de la biomasse montre que la concentration de celle-ci varie en fonction de la cote dans le réacteur selon la loi (Bousaid, 1985) :

$$X(z) = \frac{X_0}{z^{3/4}} \quad (4)$$

X_0 : Constante de biomasse (Kg.m^{-2}).

En remplaçant l'équation (4) dans l'équation (3), et en posant :

$$K = kX_0 \quad (mh^{-1}) \quad (5)$$

On obtient :

$$\frac{dC}{C} = -\frac{K}{vz^{3/4}} dz \quad (6)$$

En supposant que la concentration des nitrates à l'entrée de la colonne est $C(z=0) = C_0$, l'intégration de l'équation (6) entre $z=0$ et $z=H$, donne l'expression de la concentration des nitrates à la sortie de la colonne :

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{4KH^{1/4}}{v}\right) \quad (7)$$

Soit un rendement de dénitrification :

$$\rho = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{4KH^{1/4}}{v}\right) \quad (8)$$

En introduisant dans l'équation (8) l'expression de la charge volumique :

$$C_v = \frac{C_0 Q}{V} = \frac{C_0 v}{H} \quad (9)$$

V : Volume de la colonne.

On aura :

$$\rho = 1 - \exp\left(-\frac{4KC_0}{H^{3/4}C_v}\right) \quad (10)$$

Il est à noter que le modèle donnée par l'équation (10) n'est qu'une approximation du processus de dénitrification, c'est pourquoi la valeur réelle du rendement est donnée par :

$$\rho_r = \rho + \varepsilon = 1 - \exp\left(-\frac{4KC_0}{H^{3/4}C_v}\right) + \varepsilon \quad (11)$$

Où ε est une fonction qui représente les erreurs d'approximation.

L'étape d'identification consiste à estimer les paramètres du modèle à partir d'un échantillon de données expérimentales. Dans notre cas la hauteur de la colonne est fixée à $H = 0.75m$, la concentration des nitrates à l'entrée est $C_0 = 100mg/l$.

On obtient alors :

$$\rho_r = 1 - \exp\left(-\frac{K}{2C_v}\right) + \varepsilon \quad (12)$$

Reste à estimer le paramètre K de sorte que ρ se rapproche le plus de ρ_r .

Pour cela on calcul ρ_r pour différentes valeurs de C_v (voir tableau) et on estime K de façon à minimiser le critère des moindres carré, ce qui donne :

$$\hat{K} = \arg \min_{K \in \mathbb{R}} (J(K)) \quad (13)$$

$$J(K) = \sum_{i=1}^5 (\rho_r(i) - \rho(i))^2 \quad (14)$$

$$\rho(i) = 1 - \exp\left(-\frac{K}{2C_v(i)}\right) \quad (15)$$

Tableau 6 : valeurs expérimentales de ρ_r et C_v

i	$C_v(i)$	$\rho_r(i)$
1	0.96	0.990
2	1.44	0.977
3	1.92	0.950
4	2.4	0.930
5	3.12	0.890

En d'autres termes \hat{K} est une solution de l'équation :

$$\frac{\partial J(K)}{\partial K} = \sum_{i=1}^5 \left(\frac{1}{C_v(i)} \exp\left(-\frac{K}{C_v(i)}\right) \left(\rho_r(i) - 1 + \exp\left(-\frac{K}{2C_v(i)}\right) \right) \right) = 0 \quad (16)$$

Une évaluation numérique des racines de l'équation (16) nous donne une estimation de K :

$$\hat{K} = 13.08 \quad \text{mj}^{-1}$$

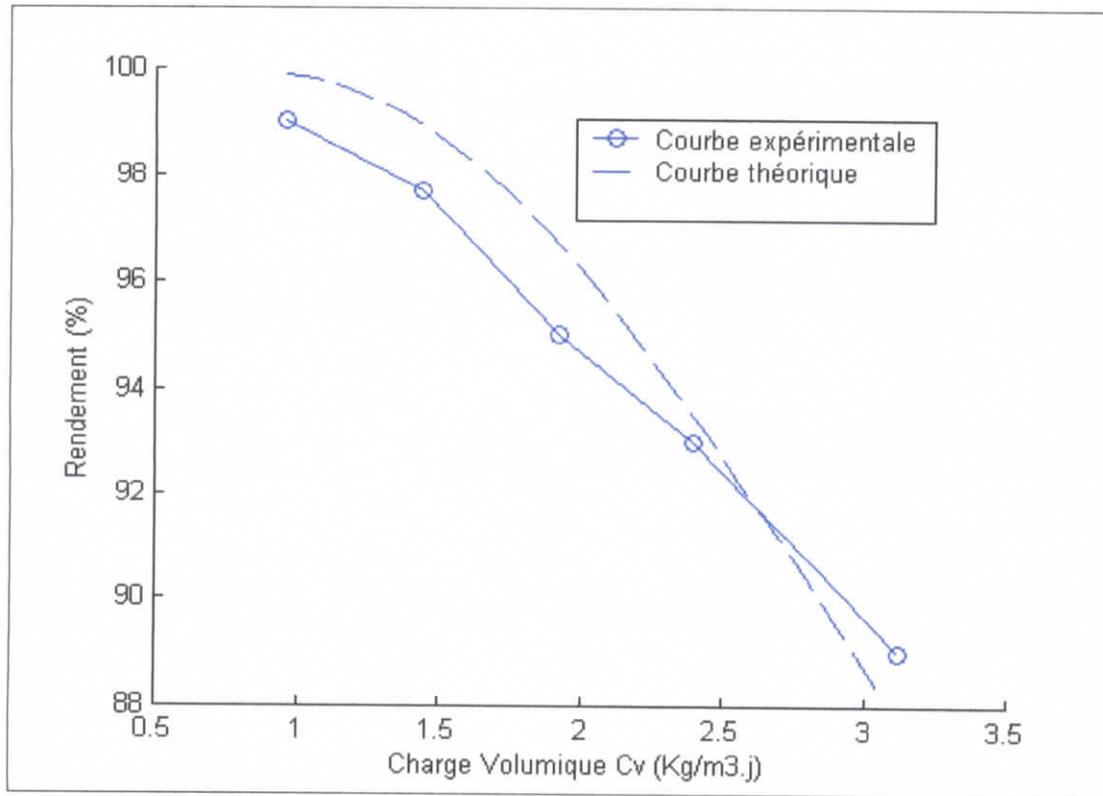
Ce qui nous conduit à une estimation de la fonction ρ en fonction de C_v , égale à :

$$\hat{\rho} = 1 - \exp\left(-\frac{6.54}{C_v}\right) \quad (17)$$

La figure (20) nous permet de comparer l'évolution du rendement réel ρ_r et rendement théorique $\hat{\rho}$ en fonction de C_v .

D'une manière générale, en remplaçant dans l'équation (10) K par sa valeur estimée \hat{K} , on aboutit à un modèle global, qu'on peut exploiter pour prédire les paramètres de fonctionnement de notre installation :

$$\hat{\rho} = 1 - \exp\left(-\frac{52.32C_v^0}{H^{3/4}C_v}\right) \quad (18)$$



Figures 20 : évolution du modèle mathématique par apport à la courbe expérimentale.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de traiter une eau fortement chargée en nitrates en présence de micro-organismes fixés sur une colonne constituée d'anneaux Rasching en céramique.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné la biomasse dénitrifiante à partir d'une boue activée afin de la fixer par la suite sur notre support.

Dans un second temps, 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 et, déterminé l'influence du biofilm sur le temps de séjour moyen du fluide dans le réacteur.

Nous avons constaté que :

1. La présence du biofilm retarde l'écoulement du fluide dans la colonne.
2. Un abattement important des nitrates compris entre 90 et 99% à la sortie de la colonne.
3. Quant aux nitrites leurs concentrations augmentent dans les premiers centimètres de la colonne et diminuent à leur tour dans les derniers centimètres de celle-ci, mais leur concentration à la sortie est liée à la hauteur de la colonne ainsi qu'à la charge hydraulique appliquée.
4. Un bon rendement de la dénitrification est obtenu lorsque la vitesse de passage est de l'ordre de 0.45m/h.
5. Le rendement de dénitrification diminue au delà d'une concentration dépassant les 400mg/l.

Enfin, nous avons tenté d'identifier un modèle mathématique décrivant l'abattement des nitrates en fonction de la charge volumique, et de le simuler avec nos valeurs expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- BLECON G .**, Dénitrification autotrophique par *Thiobacillus dénitrificans* sur soufre - Aspects microbiologique et mise au point technologique. Thèse doctorat Université de RennesI, (1985).
- BONIN A.**, Electrodialyse. Technique de l'ingénieur, J.28401 pages 6-7 (1999).
- BOUSSAID F.**, Thèse de doctorat des sciences physiques, université de Rennes I, (1985).
- BOUWER E.J., CROWE P.B.**, Biological process in drinking water. J.AWWA, 80(9), pages 82-93, (1988).
- BRUN J.P.**, Procédés de séparation par membranes. Ed. MASSON (1989).
- CARDOT C.**, Les traitements de l'eau : procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipse édition, Paris (1999).
- CHAIB A.**, Elimination des nitrates des eaux potables par électrodialyse. Thèse de magistère ENP (1998).
- CHAPIAT D., LARPET J.P.**, Biologie des eaux méthodes et techniques. Ed. MASSON (1988).
- COUILLARD D.**, Slaughter house effluent treatment by thermophile aerobic process. Water research, N° 23, pages 573-573, (1989).
- DEGREMONT**, Mémento technique de l'eau. Huitième édition (1978)
- DUCHEMIN J., DUFIS J., PARIS M.**, Nitrates et eaux d'alimentation, TSM, N°4, Avril (1988), page181-191.
- EDELIN F.**, l'épuration biologique des eaux résiduaires. Technique et documentation. Edition Tech doc. (1979).
- GAID K.** Epuration biologique des eaux usées urbaines. OPU édition. Alger (1984).
- GAID K., MARTIN G., MOREAUD H.**, Dénitrification autotrophique sur un mélange soufre-carbonates. TSM-L'eau, Janvier (1980).
- GLASS C., SILVERSTEIN J.**, Denitrification kinetics of high nitrate concentration water : pH effect on inhibition and nitrite accumulation. Water research, 32(3), pages 831-839, (1998).
- HAIDER N.**, Thèse de doctorat de l'université de Rennes I, (1986).

- HISCOCK K., LLOYD J., LERNER D.**, Review of natural and artificial denitrification of ground water. *Water Research*, 25(9), pages 1099-1111, (1991).
- KORNAROS M., BERATOS G.L.Y.**, Kinetic modelling of *PSEUDOMENAS DENITRIFICANS* growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions, *water research*, N°6 pages 1912-1922 (1998).
- LE CLOIREC P.**, Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtre biologique à charbon actif. Thèse de doctorat de l'université de Rennes I, (1983).
- LECLERC H.**, Microbiologie générale. Doin éditeur, Paris (1983).
- MARTIN G.**, Le problème de l'azote dans les eaux. *Technique et Documentation*. (1979).
- MAYER A.**, Cours de microbiologie générale. Doin éditeur, Paris, (1984).
- MENORET C.**, traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier ou pouzzoulane. Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, Cemagref, (2001).
- MOREAUD H., GILLS D.**, Elimination de l'azote dans les eaux, TSM- l'eau, N°4 Avril (1979).
- PHILIPOT J.M., PATTE A.**, Dénitrification biologique. TSM-L'eau, Avril (1988).
- Rapport Sur l'état et l'avenir de l'environnement**, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, (2003)
- RATEL M.O.**, Elimination des nitrates des eaux potables. Office International de l'Eau SNIDE, (2001).
- RICHARD Y., Le PRINCE A.** ; L'azote dans le traitement des eaux potables le traitement biologique. TSM-L'Eau, N°4 Avril (1980).
- ROQUES H.**, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. *Technique et documentation*, Paris, (1980).
- S.A.Eurodia industrie**, Notice technique, Electrolyseur Modèle EUR2-D589. EURODIA (1994).
- SEGURET F.**, Etude de l'hydrodynamique des procédés de traitement des eaux usées à biomasse fixée, application aux lits bactériens et aux biofiltres. Thèse de Mécanique. Université de Bordeaux I, (1998).
- SCRIBAN R.**, Biotechnologie. *Technique et Documentation*, 5ème édition (1999).
- SHAHAZE I., MAKRAM T.S.**, Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity. *Water research*, 32(2), pages 528-536, (1998).

WASIK E., BOHDZIEWICZ J., BLASZCZYK M., Removal of nitrate ions from natural water using a membrane bioreactor. *Séparation and purification technology*, 22(23), pages 383-392, (2001).

WISNIEWSKI C., PERSIN F., CHERIF T., SANDEAUX R., GRASMICK A., GAVACH C., Denitrification of drinking water by the association of an electro dialysis process and membrane bioreactor: feasibility and application. *Desalinisation N° 139*, pages 199-205, (2001).

YAHIAOUI Z., Elimination biologique des nitrates sur colonne de charbon actif en grains. *Projet de fin d'étude, ENP (2003).*

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 140ml d'acide sulfurique dans un bain marie.

Appareillage :

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

Mode opératoire :

1. Prendre 5ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
2. Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique.
3. Attendre 10minutes, puis ajouter 15ml d'eau distillée et 15ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
4. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée.
5. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 440\text{nm}$.
6. La teneur en nitrates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage figure (1).

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

Réactif de diazotation :

- Acide orthophosphorique (H_3PO_4).
- Sulfaniamide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$).
- Dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2, 2\text{HCl}$).

Préparation du réactif de diazotation :

- A 800 ml d'eau distillée, ajouter 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de Sulfaniamide.
- Après dilution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-napty) éthylène diamine
- Compléter à 1000ml avec de l'eau distillée.

Appareillage :

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

Mode opératoire :

1. Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
3. Attendre 10minutes pour le développement de la couleur rose.
4. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 537\text{nm}$
5. La teneur en nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage figure (2)

III. DOSAGE DE LA DCO (Demande Chimique en Oxygène)

(Stander methods pages 532). 1985

Appareillage :

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

Réactif de digestion :

1. Dissoudre 10.216g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, préalablement chauffé à 103°C pendant 2h, dans 500ml d'eau distillée.
2. Ajouter 167ml de H_2SO_4 concentré + 33.3 HgSO_4 , dissoudre à température ambiante et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée.

Réactif d'acide sulfurique :

Ajouter Ag_2SO_4 à H_2SO_4 concentré avec un taux de 5.5g de $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$.

Mode opératoire :

1. Prendre 2ml de réactif de digestion + 1ml de réactif d'acide sulfurique dans des tubes spécifiques, après le mélange les tubes doivent être immédiatement bien fermés afin d'éviter toute évaporation suite à un fort échauffement dû à une réaction exothermique.
2. Bien mélanger les tubes au vortex, et laisser les refroidir.
3. Mettre le bloc chauffant en marche pendant au moins 30min. à 148°C, jusqu'à ce que le voyant de chauffe (heating) s'allume.
4. Ajouter 2ml de l'échantillon à analyser pour le tube déjà préparé, fermer le tube et agiter
5. Positionner les tubes dans le bloc chauffant préalablement préchauffé, régler le minuteur sur 120min.
6. Après minéralisation des tubes échantillons, le bloc s'arrête automatiquement de chauffer.
7. Sortir les tubes, les laisser refroidir, les agiter.
8. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 600\text{nm}$.
9. La DCO de l'échantillon est déduite de la courbe d'étalonnage figure (3).

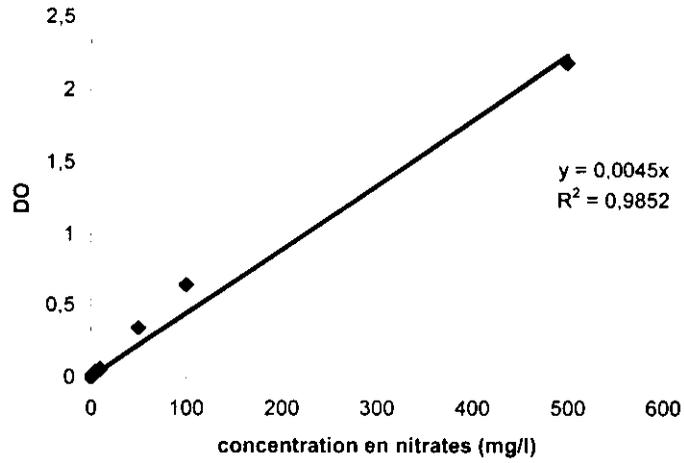


Figure1 : courbe d'étalonnage des nitrates.

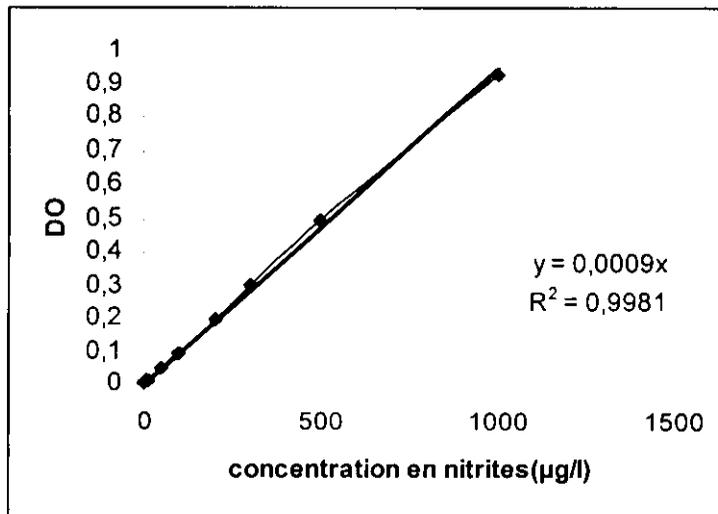


Figure2 : courbe d'étalonnage des nitrites.

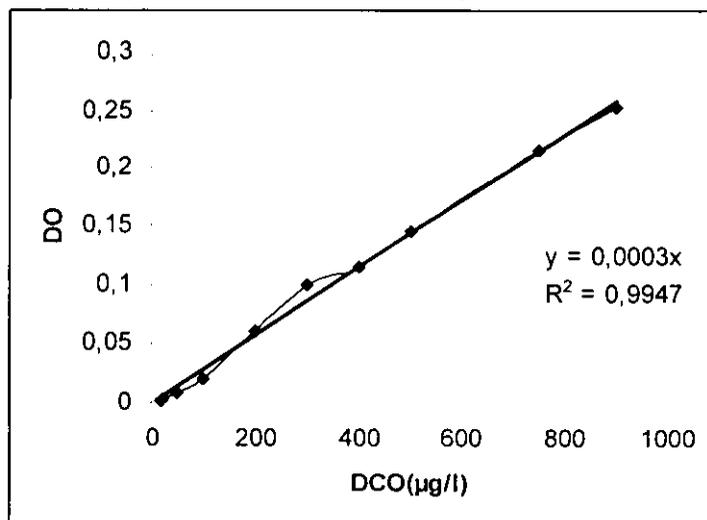


Figure3 : courbe d'étalonnage de la DCO.