

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du génie de l'environnement

MEMOIRE DE MAGISTER
Option BIOTECHNOLOGIE

Soutenance prévue pour Samedi 14/09/02 à 13h
(Amphi Hydraulique)

THEME

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**DENITRIFICATION D'UNE EAU POTABLE
PAR COUPLAGE ELECTRODIALYSE-
PROCEDE BIOLOGIQUE**

Présenté par : CHAIB AICHA

Devant le jury composé de:

Mr. T.AHMED ZAID	Maitre de conférence	ENP	Président du jury
Mr. N.MAMERI	Professeur	ENP	Directeur de thèse
Mr. H.GRIB	Chargé de cour	ENP	Codirecteur de thèse
Mme. BENSMAILI	Professeur	USTHB	Examinatrice
Mme. N.ABDI	Chargée de cour	ENP	Examinatrice
Mme. D.ZOUGHLACH	Chargée de cour	ENP	Examinatrice
Mr. H.LOUNICI	Chargé de cour	ENP	Invité

Année Universitaire 2001 - 2002

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

À ma famille,

REMERCIEMENTS

Je remercie monsieur MAMERI, madame ABDI, monsieur GRIB et toute l'équipe de biotechnologie qui m'ont aidée à réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury Mr Ahmed Zaid , Mme Bensmaili , Mme Abdi et à Mr Lounici qui m'ont honorée de leurs présence et surtout pour leur compréhension.

Tout au long de mes années d'études, J'ai eu la chance d'être entourée par ma famille, qui m'a soutenue et encouragée jusqu'au dernier moment.

Merci à Lamia et Fatiha aussi qui étaient présentes pour moi.

Je ne peut oublier de remercier mes amis du département génie de l'environnement et aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer et qui n'ont pas hésité à m'aider lorsque je les sollicitait.

SOMMAIRE

Introduction	2
Partie théorique	
I. Les Nitrates	4
I.1. Origine de la pollution par les nitrates	4
I.1.1. Pollution d'origine agricole	4
I.1.1.1. Engrais artificiels à base d'azote	4
I.1.1.2. Engrais naturels	5
I.1.2. Pollution d'origine domestique	5
I.1.3. Pollution d'origine industrielle	5
I.2. Les nitrates en Algérie	6
I.3. Effet des nitrates sur l'homme et l'environnement	7
I.3.1. Conséquences sur la santé humaine	7
I.3.1.1. Méthémoglobinémie	7
I.3.1.1. Nitrosamines	8
I.3.2. Conséquences sur l'environnement	9
I.4. Traitement des eaux contaminées par les nitrates	9
II. Méthode électromembranaire : Electrodialyse	11
II.1. Membranes échangeuses d'ions (MEI)	11
II.1.1. Type de membranes échangeuses d'ions	12
II.1.1.1. Classification selon le mode de fonctionnement	12
A. Membranes mono fonctionnelles	12
B. Membranes bifonctionnelles	12
II.1.1.2. Classification selon le mode de fabrication	13
II.1.2. Propriétés physico-chimiques des MEI	14
II.2. Eléctrodialyse	16
II.2.1. Principe de l'électrodialyse	16
II.2.2. Rendement faradique	17
II.2.3. Les limites de l'électrodialyseur	18
II.2.3.1. Polarisation primaire	18
II.2.3.2. Polarisation secondaire	21
II.2.3.3. Transport d'eau à travers les membranes	21
II.2.4. Domaine d'application de l'électrodialyseur	22
III. La dénitrification biologique	24
III.1. Mécanisme de la dénitrification	25
III.1.1. Dénitrification autotrophique	25
III.1. 2. Dénitrification hétérotrophique	25
III.1.2.1. Réduction assimilative	25
III.1.2.2. Réduction disassimilative	25

III.2. Technologie de la dénitrification	26
III.2.1. Systèmes à boues activées	26
III.2.2. Systèmes à bactéries fixées	26
III.3. Technologies de couplage du procédé biologique à d'autres processus de dénitrification	27
III.3.1. Combinaison chimique et/ou biologique	27
III.3.2. Dénitrification électrolytique	28
III.3.3. Combinaison échange d'ions- dénitrification biologique	29
III.3.4. Dénitrification par association de l'électrodialyse et d'un bioréacteur membranaire	30
IV. Partie expérimentale	
IV.1. Introduction	32
IV.2. Matériels et méthodes	33
IV.2.1. Partie biologique	33
IV.2.1.1. Dispositif expérimental	33
IV.2.1.2. Composition des milieux de culture	35
IV.2.2. Partie électromembranaire	37
IV.2.3. Système de couplage	41
IV.2.4. Méthode d'analyse	42
IV.3. Résultats et discussions	43
IV.3.1. Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur	43
IV.3.1.1. Courbe de polarisation	43
IV.3.1.2. Influence de l'intensité de courant	44
IV.3.2. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse	49
IV.3.2.1. Influence de la teneur en ions chlorures	49
IV.3.2.2. Influence de la teneur en ions sulfates	61
IV.3.2. Système de couplage	73
IV.3.2.1. Adsorption des nitrates sur le charbon actif	73
IV.3.2.2. Réacteur des bactéries fixées	74
IV.3.2.3. Influence de l'intensité de courant sur le système de couplage	75
IV.3.2.4. Influence de la teneur initiale en nitrates sur le couplage	79
IV.3.2.4.1. Comparaison avec et sans couplage	82
IV.3.2.4.2. Variation des nitrites dans le système de couplage	84
IV.3.3. Le réacteur biologique	86
Conclusion	92

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les sols contiennent naturellement des éléments en traces provenant des roches mères, mais ils reçoivent également l'essentiel des flux qui accompagnent les activités humaines. Ces éléments peuvent, localement, atteindre des concentrations importantes et se trouver sous des formes et dans des conditions qui favorisent leur mobilité, leur transfert vers les eaux ; ils présentent alors un risque pour les écosystèmes et la santé humaine. Les nitrates font partie de ces constituants, et deviennent de plus en plus préoccupants en raison de leur toxicité.

La contamination de l'eau par les nitrates est principalement due à l'augmentation des rejets domestiques, aux effluents industriels riches en azote et à l'utilisation intensive des engrais, ce qui a engendré un sérieux problème pour la production d'eau potable. En effet, une trop forte teneur en nitrates dans l'eau peut la rendre impropre à la consommation et risque de provoquer chez l'homme des maladies spécifiques telles que la méthémoglobinémie rencontrée chez le jeune enfant, le risque de contracter un cancer et peut aussi causer des malformations congénitales.

C'est pourquoi, l'organisation mondiale de la santé (OMS) limite à 50 mg/l la teneur en nitrate dans les eaux potables tandis que l'Union Européenne recommande un taux plus faible de 25 mg/l, il s'agit là d'un seuil de sécurité défini en fonction des apports en nitrates, dont environ 2/3 proviennent de la nourriture et 1/3 de l'eau de boisson. Il est calculé au plus large afin de laisser une marge de sécurité.

Le respect de ces concentrations limites est devenu un souci majeur, de ce fait, différents procédés de dénitrification sont mis au point : échange d'ions, osmose inverse, électrodialyse et le procédé biologique.

Notre programme de recherche porte justement sur deux de ces procédés à savoir : l'électrodialyse et le procédé biologique. La première partie est consacrée à la dénitrification par électrodialyse, nous l'avons entamé par l'optimisation du principal paramètre qui est l'intensité de courant, puis nous avons étudié l'influence des anions chlorures et sulfates sur la dénitrification.

Dans la seconde partie, nous avons réalisé le processus hybride combinant les deux procédés de dénitrification : l'électrodialyse et la dénitrification biologique ; ce couplage a pour but d'éliminer les nitrates par électrodialyse et de biodégrader les nitrates cumulés dans le compartiment concentrât de l'électrodialyseur. Lors de ce couplage, nous avons étudié l'influence de l'intensité de courant et l'effet de la teneur initiale en nitrates sur le système de dénitrification.

PARTIE THEORIQUE

- I. LES NITRATES
- II. PROCEDE ELECTROMEMBRANAIRE : ELECTRODIALYSE
- III. PROCEDE BIOLOGIQUE

I. LES NITRATES

Les plantes trouvent dans leur environnement les éléments nécessaires à la constitution de leurs tissus. Aux côtés des oligo-éléments (fer, zinc, cuivre, manganèse, etc...), les principaux constituants de base des plantes qui représentent 89 % de la masse d'un végétal sont : carbone, oxygène, hydrogène, azote, phosphore, potassium, calcium, magnésium et soufre[1].

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 animaux ne peuvent eux, absorber directement l'azote de l'air. Ce sont donc les végétaux qui leur fournissent, sous forme organique, l'azote dont ils ont besoin.

Il existe trois sortes de bactéries dans le sol qui recyclent l'azote :

- Les **nitrobacters** qui transforment les composés azotés en nitrates et seront ensuite recueillis par les racines des végétaux puis mangés par les animaux ;
- Les **bactéries fixatrices d'azotes** qui extraient directement l'azote de l'air pour le transformer en nitrates ;
- Les **bactéries dénitrifiantes** qui inversent le processus. Elles utilisent les nitrates pour leur énergie et libèrent l'azote dans l'air.

I.1. ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES

I.1.1. Pollution d'origine agricole

Les engrais assurent le maintien et l'amélioration de la fertilité du sol, mais l'utilisation massive de ces engrais fait augmenter la teneur en nitrates dans les eaux souterraines et même dans les eaux de surface.

Les activités agricoles sont comptées environ pour la moitié dans la pollution des eaux par les nitrates.

Les engrais se trouvent sous deux formes : [1]

I.1.1.1. Engrais artificiels à base d'azote : ils sont principalement fabriqués à partir de l'ammoniac obtenu en combinant l'azote (extrait de l'air) et l'hydrogène.

I.1.1.2. Engrais naturels : nous retrouvons deux types d'engrais naturels à savoir : l'*humus* qui est une substance colloïdale résultant d'une lente décomposition de déchets végétaux et animaux par les micro-organismes du sol (minéralisation), cette transformation peut donner lieu à de fortes teneurs en nitrates par lessivage massifs [1]. Le *lisier* est une autre forme d'engrais naturels c'est un mélange de déjection animale où l'azote représente 0.46% du produit [1], d'après Loehr, le drainage de terrain d'élevage entraîne dans les eaux souterraines de 200 à 600 mg/l d'azote organique, 75 à 300 mg/l d'azote ammoniacal et plus de 11 mg/l de nitrates. [2]

I.1.2. Pollution d'origine domestique

Cette pollution azotée provient d'une part des eaux résiduaires, notamment des rejets d'urines, un individu adulte rejette jusqu'à 10g d'azote par jour soit 16 Kg de nitrates par an, et d'autre part, le dépôt d'ordures ménagères entraîne une pollution des eaux souterraines soit directement si les versements sont réalisés dans un affleurement de la nappe, ou indirectement par lessivage de dépôt par les pluies [3].

I.1.3. Pollution d'origine industrielle

Les activités industrielles produisent de grandes quantités d'effluents contenant des substances azotées qui, à défaut de station d'épuration, sont rejetées soit dans l'atmosphère, soit dans les réseaux hydrographiques.

Le tableau 1 résume les teneurs en azote dans certains rejets industriels.

TABLEAU 1 : Teneur en substances nutritives des eaux résiduaires industrielles [4].

Provenance des eaux résiduelles industrielles	N (mg/l)	Forme d'azote
. Eaux de lavage de sucreries	21-70	N- organique
. Eaux de lavage de literies	80	N- organique
. Eaux de lavage d'abattoirs	145	N- organique, N-NH ₄ ⁺
. Fabrication de pattes à papier	5-20	N- organique
. Cokerie	500-3500	N-NH ₄ ⁺
. Fabrication d'engrais	1500-5000	N-NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻
. Eaux de lavage de brasserie	156.4	N- organique

I.2. LES NITRATES EN ALGERIE

En 1998, Une série d'analyses a été réalisée par l'équipe du laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique (Alger) sur des eaux prélevées dans différentes régions. Les teneurs en nitrates sont résumés sur le tableau 2 [5].

TABLEAU 2 : Teneur en nitrates des eaux prélevées dans les différentes régions d'Algérie [5].

Région	Teneur moyenne en nitrates (mg/l)
Tizi-ouzou *	9,14
Bejaia *	9,74
Annaba *	15,99
Médéa *	25,25
Djelfa *	33,49
Chlef *	64,37
Médéa **	68,49
Tipaza **	94,12
Djelfa **	196,31

* Eau de robinet ; ** eau de puits.

On peut déduire que l'eau prélevée d'un forage situé à l'Institut Technologique Moyen d'Agronomie (ITMA) dans la wilaya de Djelfa est excessivement élevée en nitrates (196.31 mg/l) et dépasse largement la norme OMS (50mg/l). Par contre, pour les autres villes, on voit bien que la teneur ne dépasse pas les 100mg/l.

I.3. EFFETS DES NITRATES SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT :

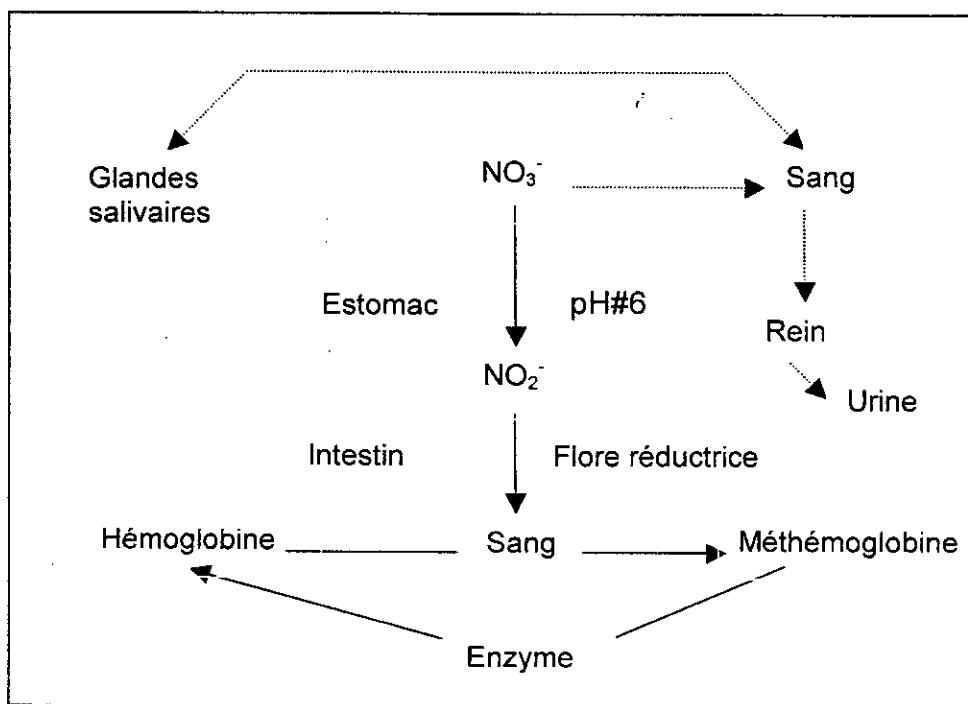
I.3.1. Conséquences sur la santé humaine :

Les nitrates ne sont pas en-eux même dangereux pour la santé mais c'est leur transformation en ions nitrites assurée par les bactéries intestinales qui présentent un risque toxique.

Une concentration importante en nitrate peut causer l'asphyxie aiguë des enfants en bas âge (méthémoglobinémie), des malformations congénitales et le risque de développer un cancer [6].

I.3.1.1. Méthémoglobinémie :

Dans les conditions normales, les nitrates ingérés, passent dans le sang au niveau de l'intestin et sont ensuite éliminés par voie urinaire après épuration rénale. Cependant une faible partie se trouve recyclée au niveau des glandes salivaires (figure 1) [9].



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

Figure 1 : Evolution simplifiée des nitrates et nitrites dans l'organisme[9].

Dans les conditions particulières : hypo-acidité gastrique et présence d'une flore bactérienne réductrice, les nitrates peuvent donner des nitrites, des composés très instables dont la toxicité est largement supérieure aux nitrates et peut provoquer une maladie très grave nommée méthémoglobinémie.

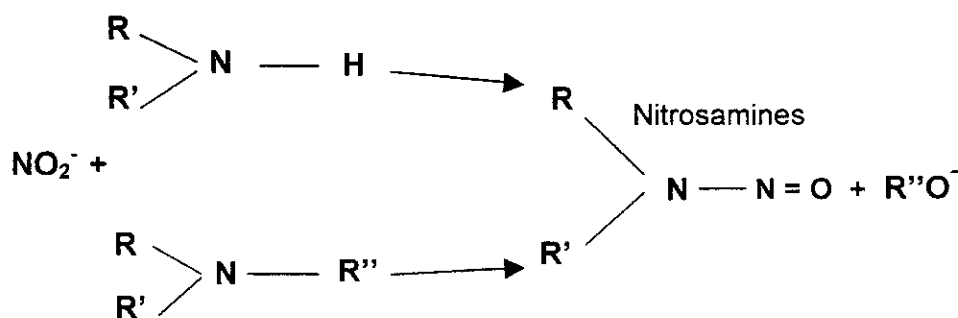
Elle se manifeste par une cyanose appelée couramment « maladie bleue ». Les nourrissons sont sujets à cette maladie, cette vulnérabilité est due à leur estomac moins acide que celui des adultes, ce qui est propice à la prolifération des bactéries qui transforment les nitrates en nitrites [7]. Ces derniers arrivent dans l'intestin, traversent les muqueuses et passent dans le sang. Là, ils réagissent avec l'hémoglobine qu'ils transforment en méthémoglobine, un dérivé oxydé qui n'a plus le pouvoir de fixer l'oxygène, donc de le transporter vers les cellules. Il en résulte une asphyxie mortelle.

La reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'une enzyme que possède l'adulte mais pas le nourrisson ni le fœtus.

La méthémoglobinémie affecte également 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 [8].

I.3.1.1. Nitrosamines :

La réaction de l'ion nitrite sur des amines secondaires et tertiaires peut former des nitrosamines dont 75% sont cancérigènes pour les mammifères. Leur pouvoir cancérigène est connu depuis les travaux de MAGEE et BARNES en 1956 (cancers du foie, de l'appareil respiratoire, de l'œsophage et des reins)[8].



I.3.2. Conséquences sur l'environnement [8] :

L'impact le plus important de la pollution azotée sur l'environnement est le phénomène d'eutrophisation qui s'explique comme suit :

- Les eaux usées contenant de grandes quantités de substances nutritives favorisent par leur déversement dans le milieu récepteur la croissance rapide et continue d'algues et de plantes aquatiques.
- Les 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.
- Le déficit en oxygène crée des conditions anaérobies dont les premières conséquences sont :
 1. Dégagement d'odeur nauséabonde,
 2. Colmatage progressif du milieu récepteur, ce qui conduit à son asphyxie,
 3. Mort des poissons.

I.4. TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR LES NITRATES :

La réduction de la teneur en nitrates dans les eaux devient une priorité. Pour se faire, il existe diverses solutions dont des mesures immédiates qui peuvent être prises, à savoir :

- La modification des niveaux de pompage ;
- La dilution avec des eaux dont la teneur en nitrates est faible ;
- Le changement de la source utilisée.

Néanmoins, compte tenu de la teneur déjà présente dans les eaux et de l'inertie des nappes souterraines, il est indispensable d'envisager l'utilisation de techniques curatives. Plusieurs procédés sont actuellement disponibles à savoir :

1. Les méthodes physico-chimiques,
2. Les méthodes Electromembranaires,
3. Les méthodes biologiques.

Les principales méthodes physico-chimiques et électromembranaires de dénitrification sont regroupées dans le tableau 3, sauf l'électrodialyse dont le chapitre suivant lui sera consacré.

Tableau 3 : Principales méthodes physico-chimiques de dénitrification des eaux [1 ; 3 ; 10 ; 11 ; 12].

Procédé	Principe	Avantages	Inconvénients
Echange d'ion	Matériaux granulaires solides, naturels ou synthétiques porteurs de cations ou d'anions échangeables.	Rendement d'élimination : 95-99% ; Existence de résines sélective pour l'élimination des nitrates.	Risque de relargage de produits aminés ; Excès de sulfates peut inhiber la capacité de la résine ; Coût du traitement.
Osmose inverse	Extraire l'eau d'une solution généralement chargée en sel en la faisant circuler en amont d'une membrane sous une pression suffisante pour inverser le flux osmotique.	En moyenne, le rendement d'élimination est de 90%.	Développement de micro-organisme qui peuvent colmater les membranes et diminuer le rendement. Production d'eau adoucie qui nécessitera un traitement complémentaire.
Réduction par ions réducteurs	Réduire les nitrates en ammoniac en milieu alcalin par un alliage de DEWARDA $Al_{59}Cu_{39}Zn_2$ $NO_3^- + 8Fe^{2+} + 6H_2O \rightarrow 8Fe^{3+} + NH_3 + 9OH^-$	Dans les conditions optimales le rendement d'élimination est de 70% (pH=8 ; $[Fe^{2+}]/[NO_3^-]=8$; $[Cu_2^+]=1-5$ ppm).	Prétraitement de la solution pour éliminer les phosphates et les carbonates qui peuvent inhiber la réaction.
Réduction électrochimique	Réduire les nitrates sur cathode de cuivre à potentiel contrôlé et pH constant.	En milieu acide la réduction des nitrates en ammonium est très forte.	Milieu alcalin les nitrites apparaissent.

II. METHODE ELECTOMEMBRANAIRE : ELECTRODIALYSE

L'électrodialyse constitue une voie alternative aux différents procédés de dénitrification cités dans le tableau 3. Cette technique 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.

Nous nous intéresserons en premier lieu à la clé des techniques séparatives : les membranes échangeuses d'ions.

II.1. MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS (MEI) :

Une membrane est une interphase séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. [13]
La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les principaux critères d'efficacité d'une membrane.

En électrodialyse, on utilise des membranes à exclusion, en d'autres termes échangeuses d'ions (MEI), des permselectives. [14]
Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisables. Les ions qui assurent l'électroneutralité du système (les ions échangés) sont appelés les contre-ions ; les ions mobiles du même signe que les sites de la membrane sont appelés les co-ions.

La figure 2 montre le principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

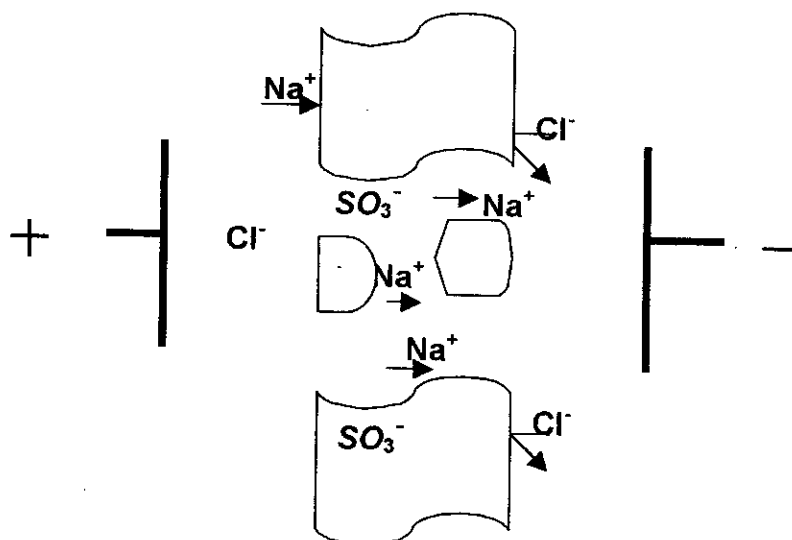


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

II.1.1. Type de membranes échangeuses d'ions :

II.1.1.1. Classification selon le mode de fonctionnement :

Selon leurs modes de fonctionnements, les membranes échangeuses d'ions sont classées en deux catégories :

A. Membranes mono fonctionnelles :

Deux types de membranes sont utilisés en électrodialyse. Les premières éliminent tous les types de sels ; les secondes, dites "monovalentes", sont traversées préférentiellement par les monovalents [15].

Elles sont caractérisées par des groupements fonctionnels de même signe, on les distingue comme suit :

A.1 Les membranes échangeuses d'anions (MEA) :

Les groupements ionisables sont chargés positivement et les ions échangés qui les équilibrent sont des anions. Ce type de membranes se comporte comme conducteur ionique sélectif aux anions [13].

A.2 Les membranes échangeuses de cations (MEC) :

Si au contraire le réseau formé par les groupements fonctionnels est chargé négativement les ions équilibrant sont des cations, la membrane devient alors perméable exclusivement aux cations [13].

Les groupements fonctionnels usuels sont illustrés dans le tableau suivant : [16]

Tableau 4 : les groupements fonctionnels.

MEA	MEC
Sulfonique : SO_3^{-2}	Alkyl Ammonium
Phosphorique : PO_3^{-2}	NR_3^+ , NHR_2 , NH_2R^+
Carboxylique : COO^-	Phosphonium : PR_3^+
Arsenique : ASO_3^{-2}	Sulfonium : SR_2^+

B. Membranes bifonctionnelles :

Le type de greffage de sites échangeurs de cations, d'anions ou des deux à la fois distingue les types suivants :

B.1 Les membranes homopolaires : MEC et MEA ;

B.2 Les membranes amphotères : Ce sont des MEI qui comprennent à la fois des sites positifs et négatifs entremêlés à l'échelle moléculaire, la distance moyenne entre deux sites contraires n'excède pas quelques dizaines d'angström [13].

B.3 Les membranes bipolaires : Elles sont formées d'une couche échangeuse d'anions et une échangeuse de cations avec une jonction entre les deux zones. Ces membranes permettent la production des acides et bases à partir de leur sel par dissociation de l'eau en H^+ et OH^- au niveau des surfaces de collage [13].

B.4 Les membranes mosaïques : Ce sont des matériaux hétérogènes dont les zones échangeuses de cations et d'anions sont superposés perpendiculairement au plan de la membrane. Ainsi, l'alternance peut revêtir l'aspect de bandes, de damiers ou encore de forme géométrique quelconque[13].

II.1.1.2. Classification selon le mode de fabrication :

Les membranes échangeuses d'ions sont fabriquées suivant deux modes :

❖ **Membranes hétérogènes** :

Ce sont des grains de résine échangeuses d'ions (formophénoliques sulfonées, polystyrène sulfonique, ...) soudés par un liant macromoléculaire inerte à l'échange d'ions (caoutchouc, polyéthylène, ou des liants à base de caoutchouc fluoré (viton, ...)). L'ensemble peut ensuite enduire une trame (polyester, polyacrylonitrile...).

❖ **Membranes homogènes** :

Les groupements ionisables sont introduits par greffage (chimique ou radiochimique) sur un support inerte (Téflon, latex de polystyrène,...) formant la membrane. Les sites ioniques fixes sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

Les procédés à membranes échangeuses d'ions se distinguent entre eux par la nature des forces motrices de transfert et par le type de membrane utilisée [17]. Le tableau 5 résume les principales applications des MEI.

Tableau 5 : Principales applications des MEI [17].

Procède	Type de membranes	Force de transfert	Principales applications industrielles
Dialyse acide	<ul style="list-style-type: none"> • MEA 	Différence de potentiel chimique.	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation acide-sel pour récupérer l'acide.
Dialyse de DONNAN	<ul style="list-style-type: none"> • MEC (en général) 	Différence de potentiel électrochimique du H ⁺	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des ions à l'état de traces.
Electrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • MEC • MEA • Membrane Bipolaire 	Différence de potentiel électrique.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration ou déminéralisation d'un électrolyte. • Production d'acide et de base par dissociation électrolytique de l'eau. • Double décomposition du sel. • Récupération des métaux précieux.
Electro-électrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • MEC • MEA 	Différence de potentiel électrique	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des acides et des métaux par dépôt en galvanoplastie et en hydrométallurgie.
Piezodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • Membranes mosaïques et amphotères 	Différence de pression.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration, déminéralisation et séparation d'électrolytes.

II.1.2. Propriétés physico-chimiques des MEI :

L'utilisation des MEI dans les procédés électromembranaires implique le respect d'un cahier des charges très précis concernant leurs paramètres physico-chimiques :

.1. Capacité d'échange : Elle représente le nombre de sites ioniques fixes par grammes de membranes sèches. La capacité d'échange varie de 1 à 5 meq.g⁻¹.

.2. Taux de réticulation : Il dépend de la proportion d'agents réticulants au moment de la fabrication de la membrane.

.3. Sélectivité : Elle n'est pas une constante caractéristique de la membrane mais dépend de la nature des électrolytes, de la différence de concentration entre les solutions et de la nature de la force de transfert.

La sélectivité d'une membrane est définie à partir du nombre de transport du contre-ion. Ce dernier est déterminé par la différence de potentiel qui s'établit entre deux compartiments séparés par la membrane et contenant le même électrolyte à deux concentrations différentes. [18]

L'expression de la sélectivité (P) est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{(t_m - t_s)}{(1 - t_s)} \quad (1)$$

t_m : nombre de transport du contre-ion dans la membrane ;

t_s : nombre de transport du contre-ion dans la solution.

.4. Résistance mécanique : Les membranes échangeuses d'ions doivent avoir une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux contraintes auxquelles elles sont soumises lors de leurs utilisations.

.5. Résistance électrique : Elle doit être la plus faible possible pour ne pas entraîner une trop grande consommation d'énergie électrique, car cela peut constituer un obstacle économique.

La MEI doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique, cette dernière dépend de plusieurs paramètres : la structure de la membrane, la taille et la valence des contre-ions, la température et la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée. [18]

.6. Stabilité chimique et thermique : Les membranes doivent présenter une grande inertie vis à vis des réactifs chimiques. En effet, elles doivent fonctionner dans un domaine de pH allant de 0 à 14 en présence d'agents oxydants et d'agresseurs chimiques ou biochimiques. Une bonne résistance aux températures élevées est parfois requise par certaines applications.

.7. Gonflement : Les MEI sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais la porosité du réseau moléculaire et la présence des groupements hydrophiles peut permettre à l'eau de pénétrer à l'intérieur et provoquer le gonflement. [19].

Le taux d'humidité des membranes est voisin de 50%, mais il peut aller de 25 à 80%.

Les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont [20] :

- ❖ Un faible taux de réticulation ;
- ❖ Une faible concentration de la solution externe ;
- ❖ Une faible valence du contre-ion ;
- ❖ Une taille élevée du contre-ion solvaté.

Le taux de gonflement T_w , s'obtient par pesée de la membrane humide et séchée entre deux feuilles de buvard, en appliquant la relation :

$$T_w = \frac{(m - m_s) \times 100}{m_s} \quad (2)$$

Où m représente la masse de la membrane hydratée et m_s sa masse à sec.

En résumé, une membrane échangeuse d'ions doit satisfaire les conditions suivantes : [21]

- Une grande permselectivité ;
- Une bonne résistance mécanique ;
- Une faible résistance électrique ;
- Une bonne inertie chimique ;
- Une bonne résistance aux températures assez élevées.

II.2. ELECTRODIALYSE :

L'électrodialyse est la technique séparative la plus répandue parmi celle qui font intervenir les MEI. Le principe du procédé est connu depuis longtemps, il a d'abord été mis en œuvre avec des membranes faiblement permselectives afin de débarrasser certaines solutions colloïdales de leurs sels [22, 23].

La découverte des résines puis des membranes ioniques et enfin l'élaboration de membranes ioniques homogènes, conductrices, peu perméables au solvant fortement sélectives, a permis d'élargir le domaine d'application.

L'électrodialyseur est un procédé électrochimique qui se présente sous la forme d'un empilement de membranes alternativement échangeuses de cations et d'anions ; un cadre séparateur permet l'adduction des fluides au niveau de chaque membrane. Plus il est fin, plus il minimise la résistance globale de l'empilement permettant ainsi une meilleure circulation du courant électrique alimenté par les deux électrodes situées aux extrémités de l'empilement [15].

II.2.1. Principe de l'électrodialyse :

L'application d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, 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 le compartiment adjacent noté "concentrât" où l'électrolyte se concentre.

La figure 3 représente le principe d'un électrodialyseur.

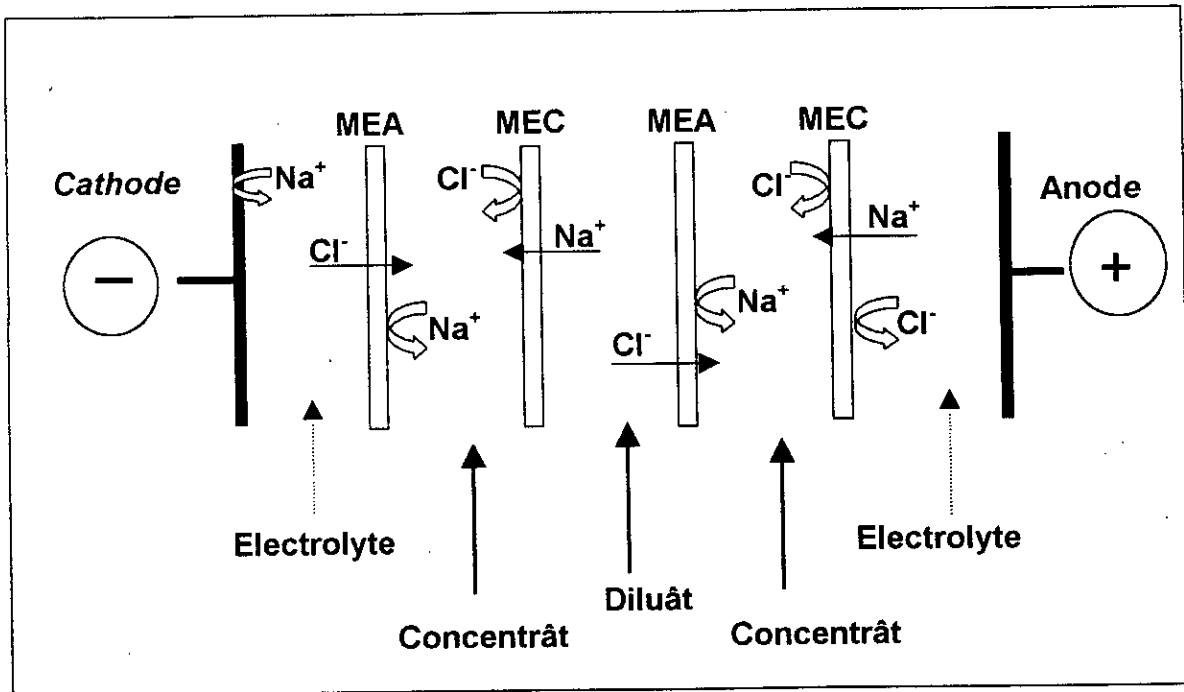


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.

II.2.2. Rendement faradique

Le rendement faradique d'un électrodialyseur est défini comme étant le rapport du courant électrique théoriquement nécessaire, à la quantité réellement dépensée pour transmettre un nombre d'espèces chargées.

Dans le cas des ions monovalents, le rendement faradique est donné par la relation suivante :

$$R_f = \frac{(n_i - n_f) F}{I.t.n} \quad (3)$$

n_i, n_f : nombre de moles initial et final en mole ;
 F : nombre de Faraday = 96500 coulombs ;
 I : intensité (en Ampère) ;
 t : temps (en seconde) ;
 n : nombre de cellules.

II.2.3. Les limites de l'électrodialyseur

L'efficacité d'un électrodialyseur est restreinte par des phénomènes secondaires accompagnant le transfert des ions à travers la membrane que nous détaillerons ci-dessous :

II.2.3.1. Polarisation primaire :

L'étude de la polarisation consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre d'une membrane au cours de l'électrodialyse.

La figure 4, relative à une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments où circule un électrolyte, montre comment s'amorce et se poursuit le phénomène dans les couches de diffusion "a" et "b" respectives du diluât et du concentrât, entre la zone turbulente des solutions "S" et de la membrane "m".

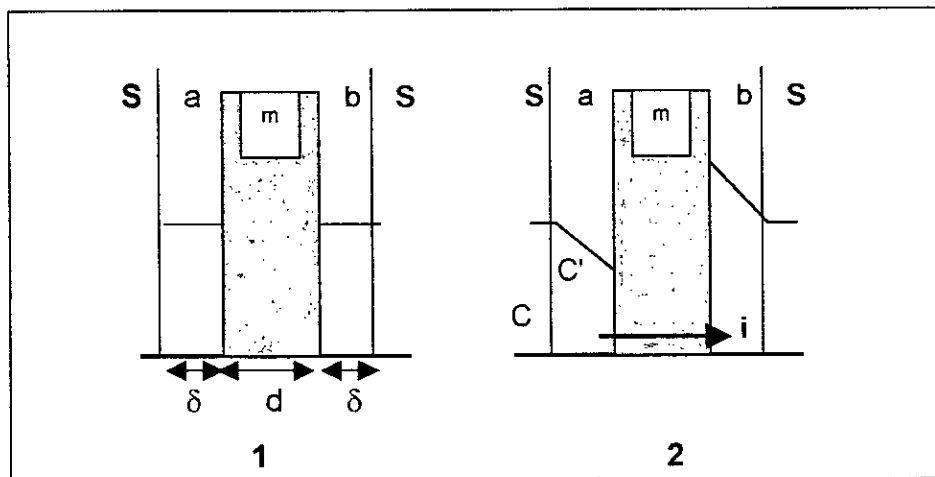


Figure 4 : profil des concentrations en électrodialyse.

Cette figure schématise les profils de concentrations :

- 1 : En absence de courant, où la concentration dans les solutions est uniforme ;
- 2 : Maintenance d'un courant stationnaire.

Un raisonnement analogue se trouve au voisinage d'une MEA.

Notons que l'épaisseur des couches de diffusion de part et d'autre de la membrane n'est identique que si les débits sont constants des deux côtés. Ces variations découlent du fait que pour une membrane présentant une bonne perméabilité, le nombre de transport des ions est plus grand dans le matériau membranaire que dans la solution [14].

Le flux J_m d'ions exprimé en équivalents par seconde et par m^2 ($eq.sec^{-1}.m^{-2}$) et traversant la membrane vaut :

$$J_m = \frac{i}{F} \cdot t_m \quad (4)$$

et le flux d'ions J_s d'ions dans la solution voisine vaut :

$$J_s = \frac{i}{F} \cdot t_s \quad (5)$$

Où i représente la densité de courant en $A.m^2$; F , la constante de Faraday (96500 coulombs) et t_m , t_s sont respectivement le nombre de transport de l'ion dans la membrane et dans la solution.

J_m étant nettement supérieur à J_s , il en résulte un appauvrissement de la solution en amont et un enrichissement en aval.

Dans une description très simplifiée du phénomène, nous considérons l'établissement d'un état stationnaire caractérisé par un gradient de concentration en ($eq. m^3$) entre la valeur au sein de la solution (C) et la valeur à l'interface solution-membrane (C'), établi sur l'épaisseur δ (en mètres) d'une couche de diffusion. Ainsi, la diffusion constitue le seul mode de transport capable de fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{Z.D(C-C')}{\delta} = \frac{i(t_m - t_s)}{F} \quad (6)$$

D : en ($m^2.sec^{-1}$) est le coefficient de diffusion des ions en solution.

Z : valence de l'ion ;

L'établissement de ce gradient de concentration $(C-C')/\delta$ constitue le phénomène de polarisation primaire en électrodialyse. Plus l'intensité du courant est élevée, plus ce terme augmente et plus la concentration C' à l'interface solution-membrane diminue.

Pour visualiser la polarisation primaire, il est commode de tracer la courbe représentant l'intensité de courant qui traverse un électrodialyseur en fonction de la différence de potentiel entre les électrodes.

Courant limite

Le courant limite est lié à l'apparition du phénomène de polarisation primaire au niveau des membranes d'électrodialyse, qui est extrêmement préjudiciables au bon fonctionnement et à la préservation de l'empilement ; il devient important quand l'intensité de courant appliquée est élevée.

La densité du courant limite est atteinte lorsque la valeur de la concentration à l'interface solution-membrane tend vers zéro. Dans ce cas, la polarisation est dite totale, d'où l'expression suivante :

$$i_{lim} = \frac{Z.F.D.C}{\delta.(t_m-t_s)} \quad (7)$$

i_{lim} : densité du courant limite (mA/cm^2) ;

La densité du courant limite (i_{lim}) dépend de la concentration de la solution et de l'épaisseur de la couche limite.

La figure 5 représentant la courbe intensité-potentiel, permet de déterminer la valeur de la densité de courant limite i_{lim} . Nous distinguons trois zones :

1. Une première région linéaire qui correspond à la variation de la densité de courant i en fonction de la tension appliquée. La pente de cette droite représente la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes.
2. Un palier qui correspond à la densité de courant limite où le flux ionique traversant la membrane atteint alors une valeur maximale.
3. Une croissance au-delà du palier correspondant à la conduction du courant par les ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau.

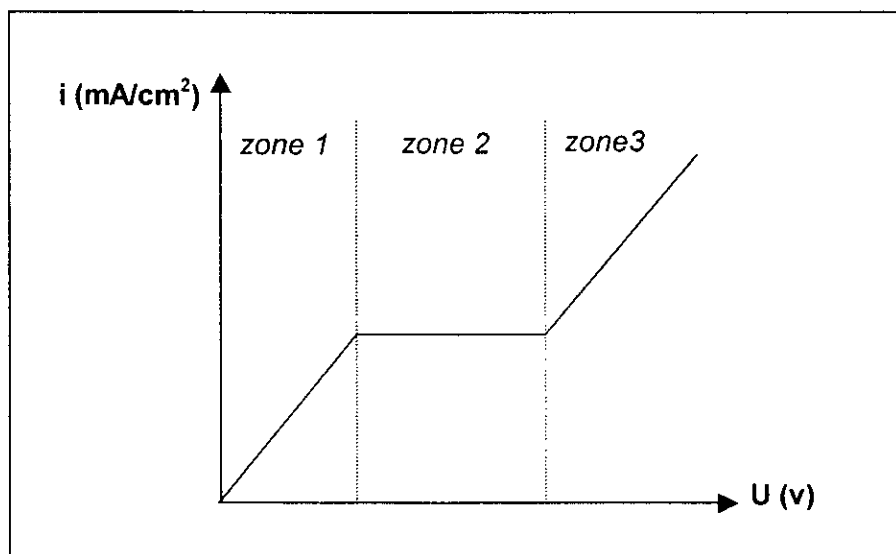


Figure 5 : Courbe intensité-potentiel.

Les conséquences de cette polarisation primaire sont multiples : les couches de diffusions de faibles concentrations augmentent la résistance électrique et par conséquent la consommation énergétique. Le transport du courant par les ions H^+ et OH^- diminue le rendement faradique. Les variations locales de pH qui lui sont associées peuvent avoir des conséquences dommageables.

Un électrodialyseur doit fonctionner à des densités de courant inférieures à celle de la densité limite.

II.2.3.2. Polarisation secondaire

La polarisation secondaire est un colmatage dû à la formation de dépôts insolubles organiques ou inorganiques à la surface et au sein de la membrane, ce qui engendre une perte de rendement, augmentation globale de la résistance électrique donc du coût énergétique. [19]

Ces mêmes phénomènes peuvent également provoquer une altération irréversible ou difficilement réversible [24, 25]. Elles ont trois origines bien distinctes :

- **L'encrassement**, qui correspond à la formation d'un dépôt de gel de colloïde ou d'une couche de macromolécules sur la surface de la membrane, cette couche de faible concentration augmente la résistance électrique du système et diminue les propriétés d'échange des membranes [19].
- **L'entartrage** correspond à la précipitation sur la membrane de composés minéraux résultant de la variation du pH, de dépôt d'hydroxydes insolubles.
- **L'empoisonnement** est relié à des réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution, ce qui entraîne soit la neutralisation de sites actifs ou alors la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

Le moyen le plus sûr de minimiser les effets de la polarisation secondaire est l'application de l'inversion de polarité. Au cours d'un fonctionnement de longue durée d'un électrodialyseur, l'inversion doit être concomitante avec une inversion des solutions traitées et doit être faite à intervalles de temps réguliers [26].

II.2.3.3. 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 [27] :

- ❖ 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 solvatation 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).

II.2.4. Domaine d'application de l'électrodialyseur [28 ; 29 ; 30]

Actuellement, la principale application de l'électrodialyseur est le dessalement des eaux saumâtres dont la salinité se situe aux environs de 5 g/l pour produire de l'eau potable et du sel.

L'autre grande utilisation de l'électrodialyse est dans l'industrie agro-alimentaire qui se situe au niveau du traitement des sous produits laitiers tels que les lactosérums résultants de la production du fromage et de la Caséine. Cette déminéralisation a pour but de diminuer l'acidité de certains lactosérums afin de satisfaire les marchés spécifiques.

Les applications de l'électrodialyse actuellement en cours concernent des domaines très divers inscrits dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Principales applications de l'électrodialyse.

Domaines	Applications
Métallurgie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Régénération de bains de décapage. ▪ Récupération de sels métalliques en traitements de surfaces.
Chimie-Pharmacie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déminéralisation d'hydrolysats de protéines. ▪ Purification de produits de base. ▪ Déminéralisation d'eaux-mères de cristallisation. ▪ Purification d'acides et de bases. ▪ Concentration d'acides (sulfurique, chloridrique...).
Biotechnologies	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Traitement de jus de fermentation. ▪ Standardisation ionique d'un mélange réactionnel. ▪ Séparation d'acides aminés.
Agro-industries	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déminéralisation-désacidification de différents jus de fruits (raisin, l'orange, l'ananas.). ▪ Electrodialyse du lait augmente la stabilité des protéines qu'il contient, ainsi que la durée de conservation.
Traitement d'eau et d'effluents	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Eau extra-pure : production d'eau pour l'industrie électronique et pharmaceutique. ▪ Récupération de sels d'électrodecomposition et recyclage de l'eau de rinçage. ▪ Traitement des eaux de purge de tours de refroidissement. ▪ Récupération des acides de batteries.

La nouvelle application de l'électrodialyse qui se dessine à l'heure actuelle est l'élimination des nitrates présents dans l'eau potable, ce dont a porté notre sujet.

III. LA DENITRIFICATION BIOLOGIQUE

La dénitrification biologique fait appel à des micro-organismes susceptibles de réduire les nitrates. Ce procédé est communément utilisé pour le traitement des effluents industriels. Néanmoins, l'expérience et l'évolution de la technologie ont indiqué la possibilité de l'appliquer à l'eau potable.

Les principales raisons qui ont freiné le transfert de la dénitrification des effluents industriels aux eaux potables sont l'éventuelle contamination bactérienne de l'eau traitée, la présence de résidus organiques et une augmentation de la demande en chlore pour l'eau dénitrifiée [31].

Toutefois, l'application de la dénitrification biologique au traitement des eaux a été retrouvée dans les travaux de Bouwer et coll 1988 [32], Rittmann et coll 1989 [33] puis revue par Gayle et coll (1989) [34] et Mateju et coll (1992) [35].

Les micro-organismes ont besoin de sources énergétiques et de substances chimiques indispensables à la synthèse de leurs constituants cellulaires [36].

1. Source d'énergie [37]

Le type d'énergie utilisé classe les bactéries en deux catégories :

- a. *Bactéries phototrophes* : Elles utilisent le rayonnement solaire comme source d'énergie ;
- b. *Bactéries chimiotrophes* : Elles puisent leur énergie à partir des réactions d'oxydation des produits chimiques.

2. Source de carbone [38]

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

- a. *Bactérie autotrophe* : Elle est capable de se développer en milieu inorganique.
- b. *Bactérie hétérotrophe* : Elles se reproduisent en milieu organique où la matière organique (méthanol, éthanol, acide acétique, lactose...) est à la fois source de carbone et d'énergie.

3. Source d'azote [38]

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

4. Source de soufre [38]

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

5. Source de phosphore

Le phosphore est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique, il est ainsi utilisé pour la synthèse des acides nucléiques et d'autres composés cellulaires [38].

Le besoin en phosphate pour la dénitrification peut être calculé par la formule établit par Rogalla et coll 1990 [39] :

$$P(\text{mg/l}) = (\Delta - \text{NO}_3^-) \cdot 2.26 \cdot 10^{-3}$$

Où $(\Delta - \text{NO}_3^-)$ = nitrates éliminés (mg/l).

6. Source d'oligo-éléments [38]

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).

III.1. Mécanisme de la dénitrification :

La réduction biologique des nitrates peut être réalisée par les autotrophes ou par les hétérotrophes. Nous présentons ci-dessous les deux possibilités :

III.1.1. Dénitrification autotrophique :

L'utilisation de bactéries autotrophiques telles que *Thiobacillus dénitrificans* peut permettre la réduction des nitrates en azote gazeux (Hiscock et al 1991)[40]. Dans la dénitrification autotrophique l'hydrogène et les composés soufrés servent comme substrats et le dioxyde de carbone ou le bicarbonate sont utilisés comme source de carbone pour la synthèse de cellules.

III.1. 2. Dénitrification hétérotrophique :

La réduction biologique des nitrates se fait selon deux voies :

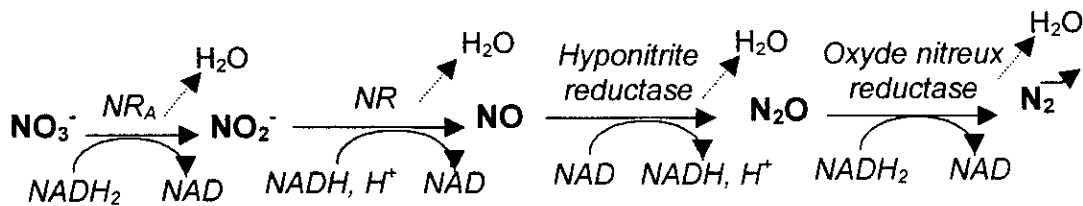
III.1.2.1. Réduction assimilative

Les nitrates sont réduits par les bactéries en NH_4^+ ou au niveau amine avec la formation de constituants cellulaires azotés [41].

III.1.2.2. Réduction disassimilative

La réduction des nitrates en nitrites par respiration des nitrates avec réduction successive en nitrites puis azote gazeux, est effectuée par des bactéries anaérobies possédant une chaîne respiratoire qui peut être couplée à la réduction des nitrates. Durant ce processus d'anaérobie il y'a synthèse de protéines membranaires et entre autres de la *Nitrate reductase* (NR) qui sont réprimées par l'oxygène.

La réduction des nitrates se fait à travers des réactions successives :



La dénitrification doit être entourée de conditions précises, à savoir une concentration en oxygène dissout inférieure à 0.6 mg/l [42], sinon la synthèse d'enzyme catalysant cette réaction sera inhibée ; un pH optimal neutre ou légèrement alcalin et une température de l'ordre de 30°C [43].

III.2. Technologie de la dénitrification :

Divers processus ont été étudiés pour la dénitrification biologique, elle peut se faire soit par des systèmes à boues activées ou alors des systèmes à bactéries fixées.

III.2.1. Systèmes à boues activées : [37]

Le réacteur à boues activées où s'effectue la dénitrification est généralement couvert pour minimiser l'absorption microbienne de l'oxygène atmosphérique. Toutefois, de petits orifices doivent être laissés pour évacuer le gaz carbonique et l'azote gazeux formés.

Une bonne agitation est obligatoire pour avoir un bon contact entre les micro-organismes et les nutriments, donc une meilleure épuration. Malgré leur simplicité et leurs fiabilités, les systèmes à boues activées présentent certains inconvénients à savoir : [44]

- 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.

III.2.2. Systèmes à bactéries fixées :

L'eau passe à travers un garnissage sur lequel est fixée une culture bactérienne accomplissant son épuration. Dans ces systèmes, les bactéries sont en partie fixées sur le support et l'autre partie piégées dans les interstices.

A. Mécanisme de fixation :

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.

B. les matériaux choisis :

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.

III.3. 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.

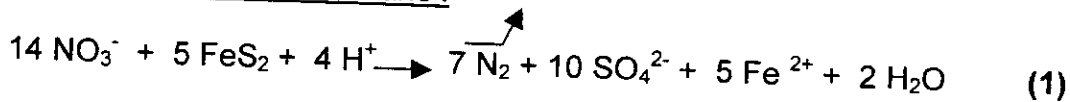
III.3.1. Combinaison chimique et/ou biologique [45]

Une étude sur la dénitrification naturelle, dans certaines zones de Bretagne (France) fait apparaître sur des forages réalisés en profondeur une faible teneur en nitrates tandis que des concentrations plus élevées sont mesurées à moindre profondeur.

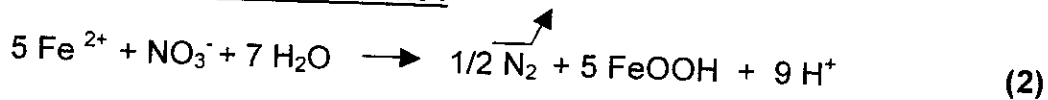
Une unité pilote de laboratoire a simulé cette dénitrification naturelle en milieu anoxique. Les essais ont été réalisés avec une colonne travaillant en flux ascendant, où le matériau utilisé pour le remplissage de la colonne est un mélange de maërl (sable calcaire), utilisé comme source de carbone et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

Des équations globales de dénitrification ont été établies en tenant compte des bilans massiques réalisés sur les prélèvements effectués au niveau des piquages et à la sortie de la colonne :

Pour *Thiobacillus denitrificans* :



Pour *Ferrobacillus ferroxidans* :



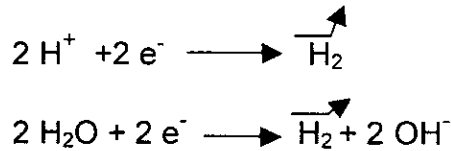
La réduction chimique des nitrates par la pyrite de fer est thermodynamiquement possible, mais la cinétique est lente [46] et dépendante de la solubilisation de FeS_2 [47]. Les processus biologiques de dénitrification sont donc prépondérants, dans les conditions de l'étude. Cette activité serait due 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 la pyrite (S_2^{2-} , Fe^{2+}) et libèrent ainsi l'énergie nécessaire à leurs activités métaboliques en utilisant l'oxygène des nitrates.

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%. [45]

III.3.2. Dénitrification électrolytique [48] :

Le mécanisme de dénitrification électrolytique repose sur un biofilm adsorbé sur une cathode en carbone (figure 6).

L'application d'un champ électrique au réacteur biofilm-électrodes provoque l'électrolyse de l'eau, ce qui induit la production d'hydrogène gazeux :



L'hydrogène ainsi produit servira de donneur d'électrons au processus de dénitrification.

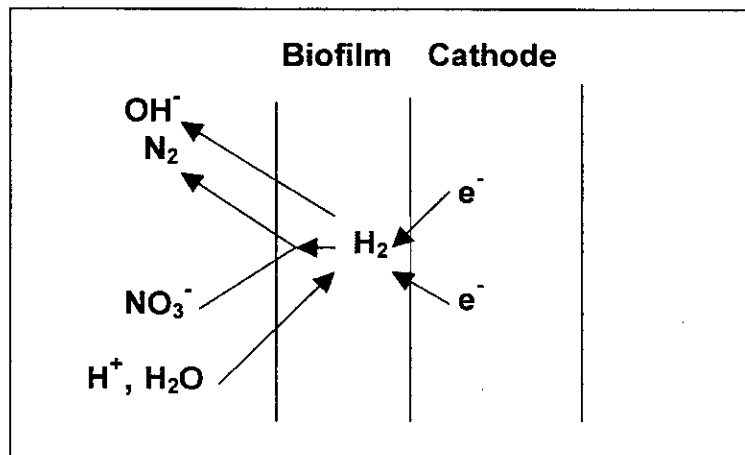
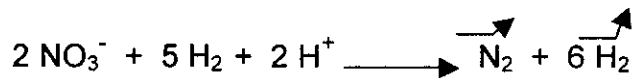


Figure 6 : schéma de la dénitrification dans le biofilm.

L'application d'un champ électrique égal à 20 mA a permis d'obtenir un rendement de dénitrification de 98%, en utilisant du phosphate comme solution tampon afin de contrôler le pH du milieu ; alors qu'en imposant une intensité courant constante de 25 mA et une solution tampon de carbonate un taux de dénitrification de 82 - 87% a été réalisé.

Pour des intensités de courants plus élevées, l'inhibition de l'hydrogène induira une diminution du rendement de dénitrification.

III.3.3. Combinaison échange d'ions- dénitrification biologique : [31]

L'échange d'ions (EI) est un processus qui exige une solution de NaCl (50-100g/l) en grandes quantités pour la régénération, la saumure étant habituellement très chargée en nitrate, sulfate et chlorure.

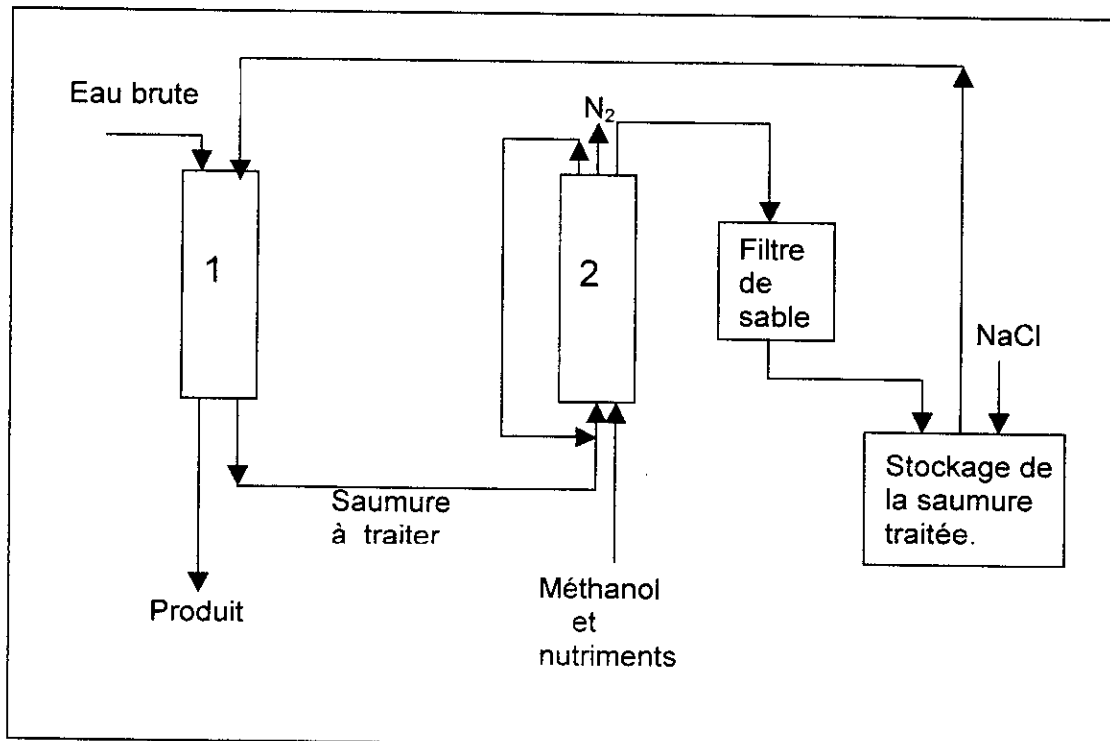
L'eau traitée par voie biologique exige un post-traitement pour l'élimination des micro-organismes et du substrat organique.

Dans ce processus de combinaison, l'échange d'ions est employé pour éliminer les nitrates des eaux souterraines et la dénitrification biologique est employée pour traiter la solution régénérante riche en nitrate [49]. (figure 7)

Le réacteur biologique peut dénitrifier une solution fortement saline contenant 25 à 30 g/l NaHCO_3 et 10 à 15 g NaCl /l, il convient aussi pour le traitement d'une eau riche en sulfate.

L'installation d'un filtre de sable entre le réacteur biologique et la colonne de l'échange d'ions est recommandée, ainsi que la désinfection de la résine [50].

Par comparaison avec le procédé d'échange d'ions conventionnel, ce procédé a eu comme conséquence la réduction d'environ 95% de la saumure.



- 1 : Colonne d'échange d'ions associé à un système de By-pass de l'eau brute.
 2 : Colonne de dénitrification biologique.

Figure 7 : processus de combinaison de l'échange d'ions/biologique pour la dénitrification [31].

III.3.4. Dénitrification par association de l'électrodialyse et d'un bioréacteur membranaire [51] :

Le processus hybride combinant l'électrodialyseur à un bioréacteur membranaire a été réalisé en France par l'équipe de recherche de C.Gavach [50] 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 reportés sur le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres physico-chimiques de l'eau de surface avant et après traitement par électrodialyse et biologique.

	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>Température (°C)</i>	24.7	24.5		22.9	24.7	
<i>NO₃⁻ (mg/l)</i>	62	15	76	558	6.8	99
<i>NO₂⁻ (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>SO₄²⁻ (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%).

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. INTRODUCTION :

Notre travail se propose d'étudier l'élimination des nitrates présents dans une eau synthétique par un couplage **électrodialyse-dénitrification biologique**.

Pour ce faire, nous avons utilisé une eau dont la teneur en nitrates est de 100mg/l, cette concentration est choisie en fonction de la teneur la plus fréquente dans les eaux naturelles algériennes.

La première partie de cette étude, concerne la sélection des bactéries dénitrifiantes à partir d'une boue activée ; ces dernières seront ensuite fixées sur un support (charbon actif) préalablement introduit dans une colonne.

En deuxième partie, nous avons procédé à une étude détaillée de la dénitrification par électrodialyse, au cours de laquelle nous avons optimisé le paramètre essentiel au fonctionnement de l'appareil, à savoir : l'intensité de courant ensuite nous avons étudié l'influence des anions chlorures et sulfates sur les performances du procédé.

Enfin, nous avons réalisé le couplage des deux procédés de dénitrification à savoir : électrodialyse - réacteur biologique, et nous avons testé l'efficacité de ce procédé en expérimentant des teneurs extrêmes en nitrate.

IV.2. MATERIELS ET METHODES :

IV.2.1. Partie biologique :

Le développement intensif d'une culture bactérienne essentiellement dénitrifiante à partir d'une boue activée prélevée d'une station d'épuration, impose des étapes précises et par conséquent la réalisation de montages spécifiques ; c'est d'ailleurs ce que nous allons détailler ci-dessous :

IV.2.1.1. Dispositif expérimental

La sélection des bactéries dénitrifiantes s'est faite en deux étapes, chacune dispose de sa propre installation :

1. Un bassin fermé fonctionnant en dis-continu (figure 8)

Nous avons introduit dans un récipient fermé en verre (5 litres) des boues prélevées de la station d'épuration de Tizi-Ouzou. Nous les avons soumis à une agitation afin d'homogénéiser la solution d'alimentation (milieu I). Ainsi, la culture bactérienne se retrouve sous forme de flocons en suspension dispersés dans le bassin.

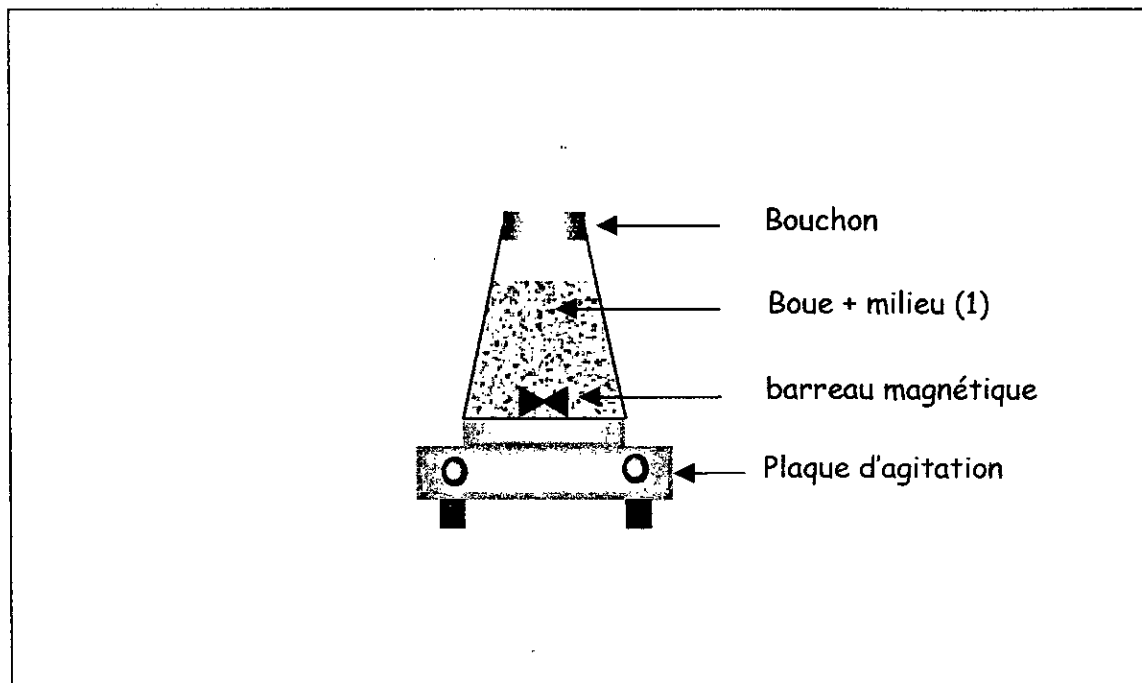


Figure 8 : Dispositif de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur dis-continu.

2. Un bac fonctionnant en continu (figure 9)

Ce système nous a permis de développer la souche bactérienne dénitrifiante préalablement sélectionnés dans le bassin semi-continu. Nous avons utilisé un agitateur mécanique afin d'uniformiser l'alimentation dans tout le volume du bassin de dénitrification, ce dernier est relié à un décanteur puis à une pompe péristaltique qui permet le recyclage des bactéries dénitrifiantes.

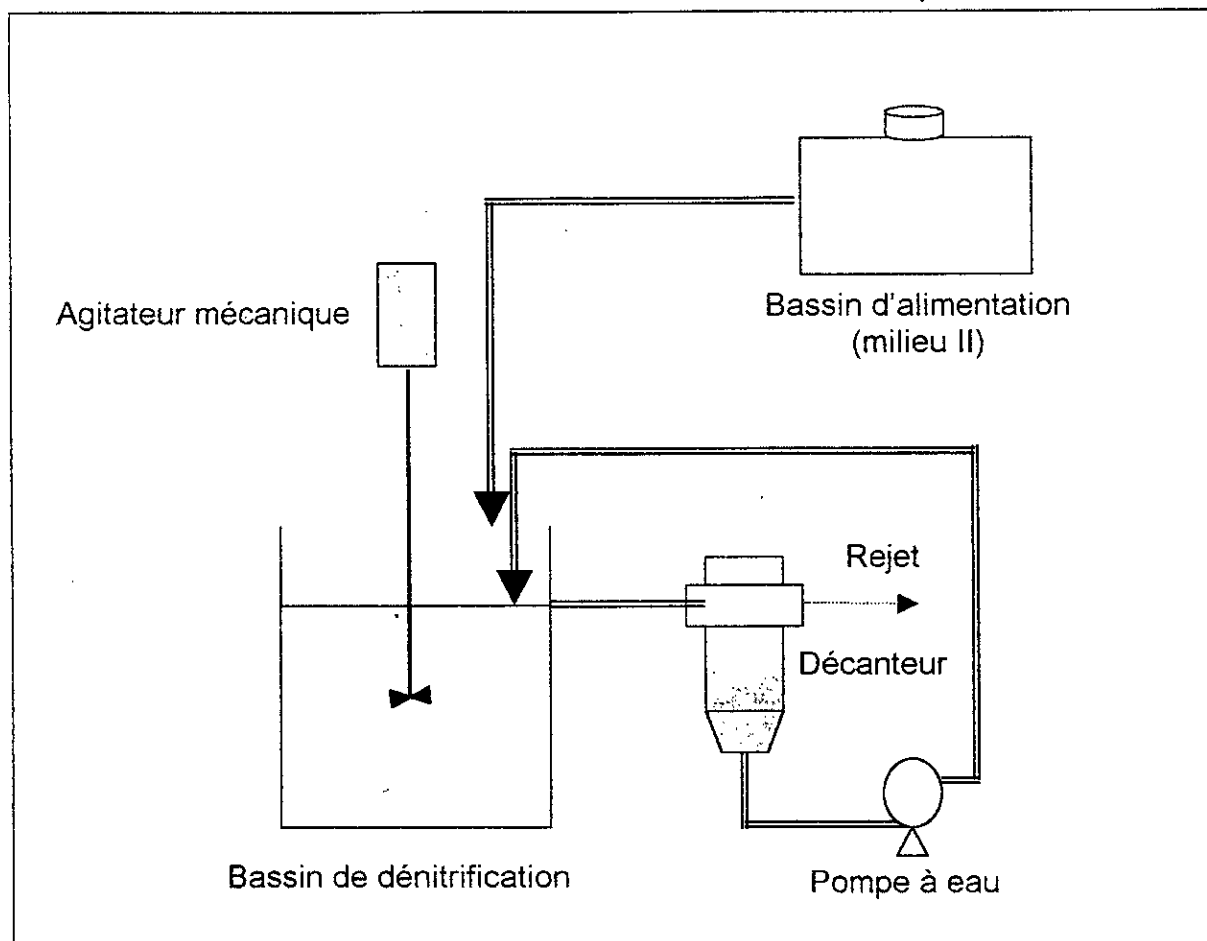


Figure 9 : Schéma de la culture en continu.

3. Système de bactéries fixées

Une fois notre biomasse prête, nous avons réalisé notre propre système de bactéries dénitrifiantes fixées sur du charbon actif (figure 10).

Le bioréacteur de dénitrification est constitué d'une colonne en Plexiglas de 62 cm de hauteur totale et un diamètre de 7,5 cm, une pompe péristaltique assure l'acheminement en continu 24h/24 de l'alimentation vers la colonne. Le charbon actif présente une porosité de 27% et une granulométrie variée. La hauteur du lit obtenu est de 40 cm.

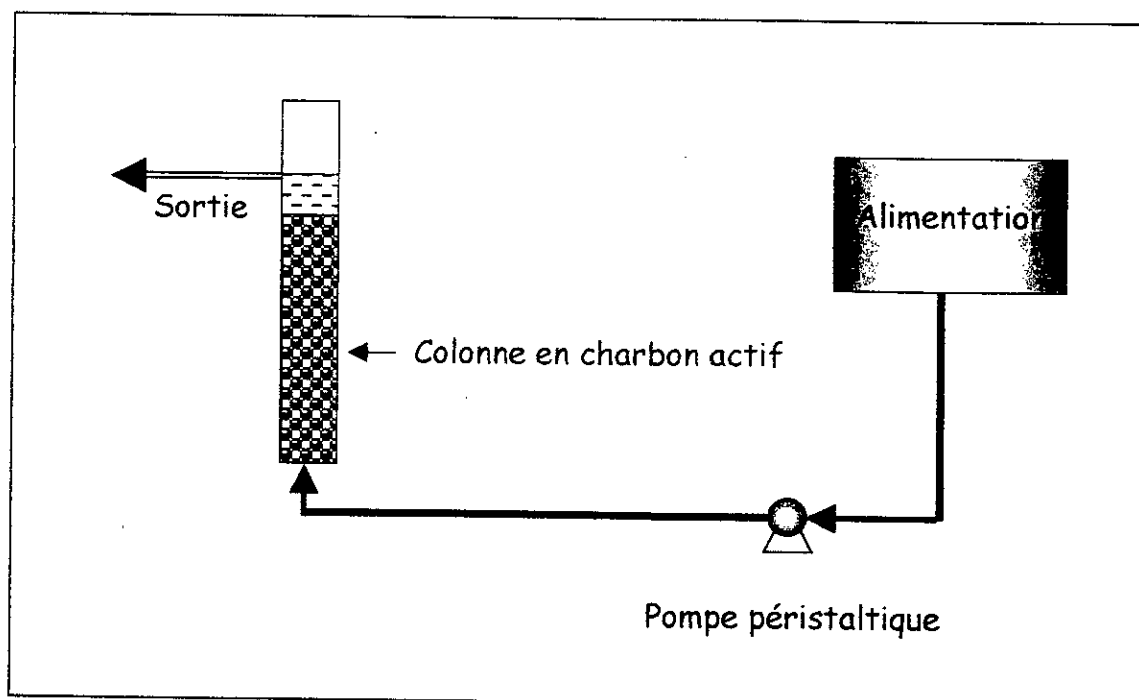


Figure 10 : Réacteur de dénitrification biologique.

IV.2.1.2 Composition des milieux de culture

1. Le premier bassin (semi-continu) :

La population bactérienne étant très diversifiée, nous l'avons alimenté avec un milieu (I) concentré en nitrates afin de favoriser le développement des bactéries dénitrifiantes. L'alimentation contient également une source de carbone (lactose), des phosphates et d'autres éléments indispensables à la prolifération des micro-organismes (oligo-éléments, Fer, Magnésium, etc...); le tout est solubilisé dans l'eau.

Un suivi de la teneur en nitrates dans le milieu (I) a été effectué, lorsque celle-ci devient insuffisante, le milieu est renouvelé. A la fin de cette phase, nous avons constaté une consommation de la totalité des nitrates après une durée approximative de 12 heures, ce qui nous a amené à passer au système en continu.

La consommation totale en nitrates pour 2g/l de matière volatile sèche (MVS) est de 1200mg/l par 12 heures soit 50mg/g de mvs.h.

2. Système en continu :

Le milieu (II) que nous avons utilisé contient des nitrates, des phosphates et du lactose ; un dosage en entrée et en sortie du réacteur nous renseigne sur le rendement d'élimination des nitrates.

Le volume du bassin de dénitrification est de 15 l, nous avons fixé un débit de recirculation des boues de 0,5 l/h, le temps de séjour est égal à 30h.

La température des deux bassins est de l'ordre de 25°C alors que le pH est neutre.

Nous avons reporté sur le tableau 8, la composition des deux milieux de culture.

Tableau 8 : Composition des deux milieux de culture.

Composition du milieu (I)	Composition du milieu (II)
[KNO ₃]=2000mg/l=1200mg/l de nitrates;	[KNO ₃] = 0.163g/l =100mg/l de nitrates ;
[KH ₂ PO ₄] = 2000mg/l = 455mg/l de phosphore ;	[KH ₂ PO ₄] = 2.25mg/l = 0.5 mg/l de phosphore ;
[FeSO ₄] = 10mg/l = 3.67mg/l de fer;	[Lactose] = 1g/l ;
[MgCl ₂] = 25mg/l = 6.37mg/l de magnesium;	
[Lactose] = 1g/l.	

3. Réacteur des bactéries dénitrifiantes fixées :

La colonne est remplie avec du charbon actif sur lequel nous avonsensemencé 100ml de boue dénitrifiante.

L'alimentation du système est une solution obtenue par dissolution de 100mg/l de nitrate, 0,5mg/l de phosphore et 500mg/l de lactose dans l'eau du robinet.

La solution circule en circuit fermé le long de la colonne en flux ascendant à l'aide d'une pompe péristaltique en continu ; le débit d'entrée est de 0.84 l/h.

IV.2.2. Partie électromembranaire :

Les essais de dénitrification par électrodialyse ont été réalisés sur un pilote de laboratoire à deux compartiments reliés à différents appareils de mesure que nous présentons ci-dessous :

IV.2.2.1. Dispositif expérimental :

L'électrodialyseur utilisé lors de nos travaux de dénitrification est de type P1 modèle Aqualyseur de la société CORNING ; La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure 11. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (AMV) et de 20 membranes cationiques (CMV) ; La surface utile de chaque membrane est de 69 cm^2 . Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage.

La circulation des solutions est assurée en permanence par des pompes péristaltiques de marque Seibec 38600 Fontaine M15 à deux têtes qui délivrent un débit de 50 l/h par l'intermédiaire de tuyaux souples.

La figure 12 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse, qui est constituée de 3 circuits hydrauliques dans lesquels circulent les électrolytes, séparées par des membranes anioniques et cationiques.

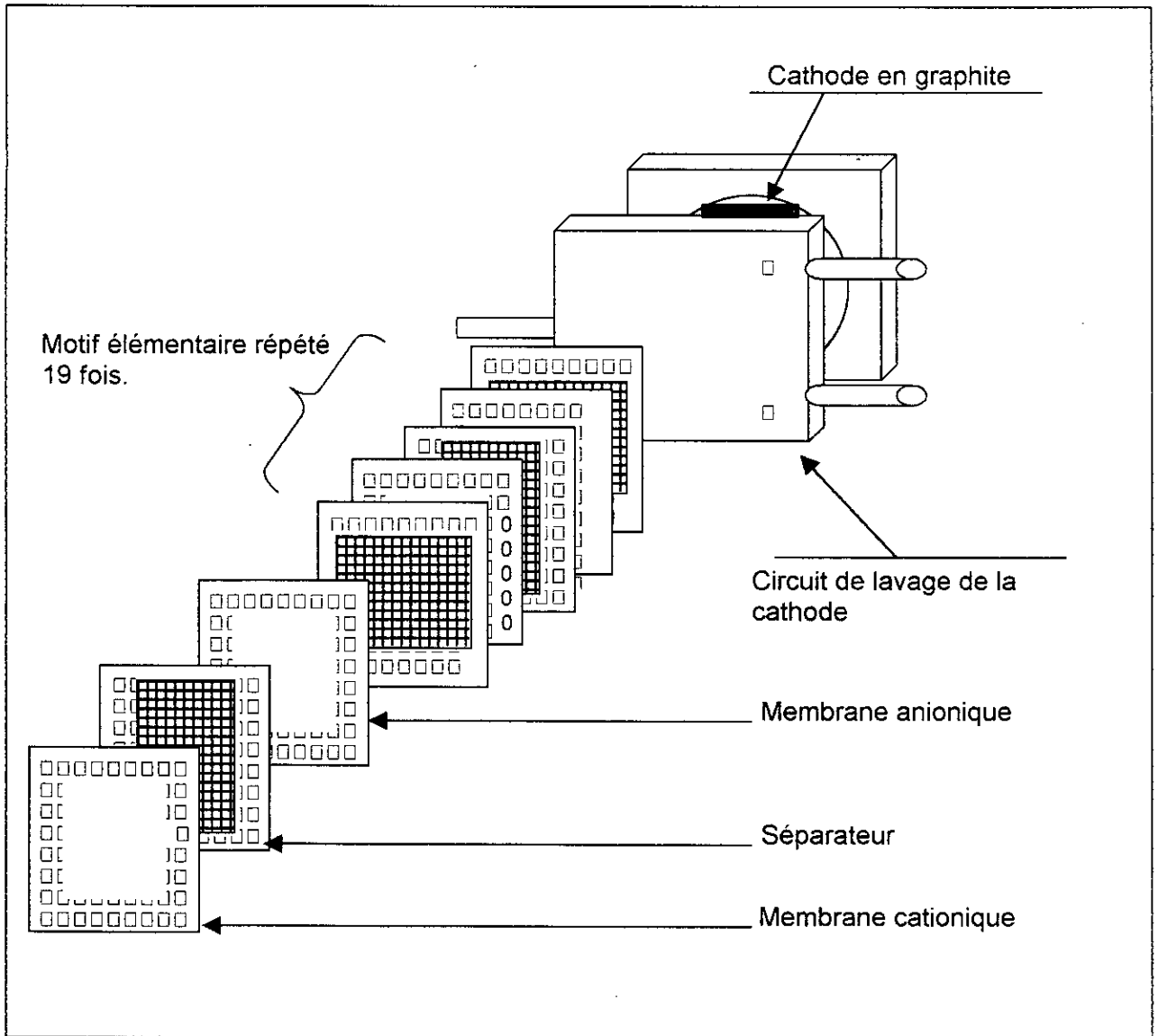


Figure 11 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1.

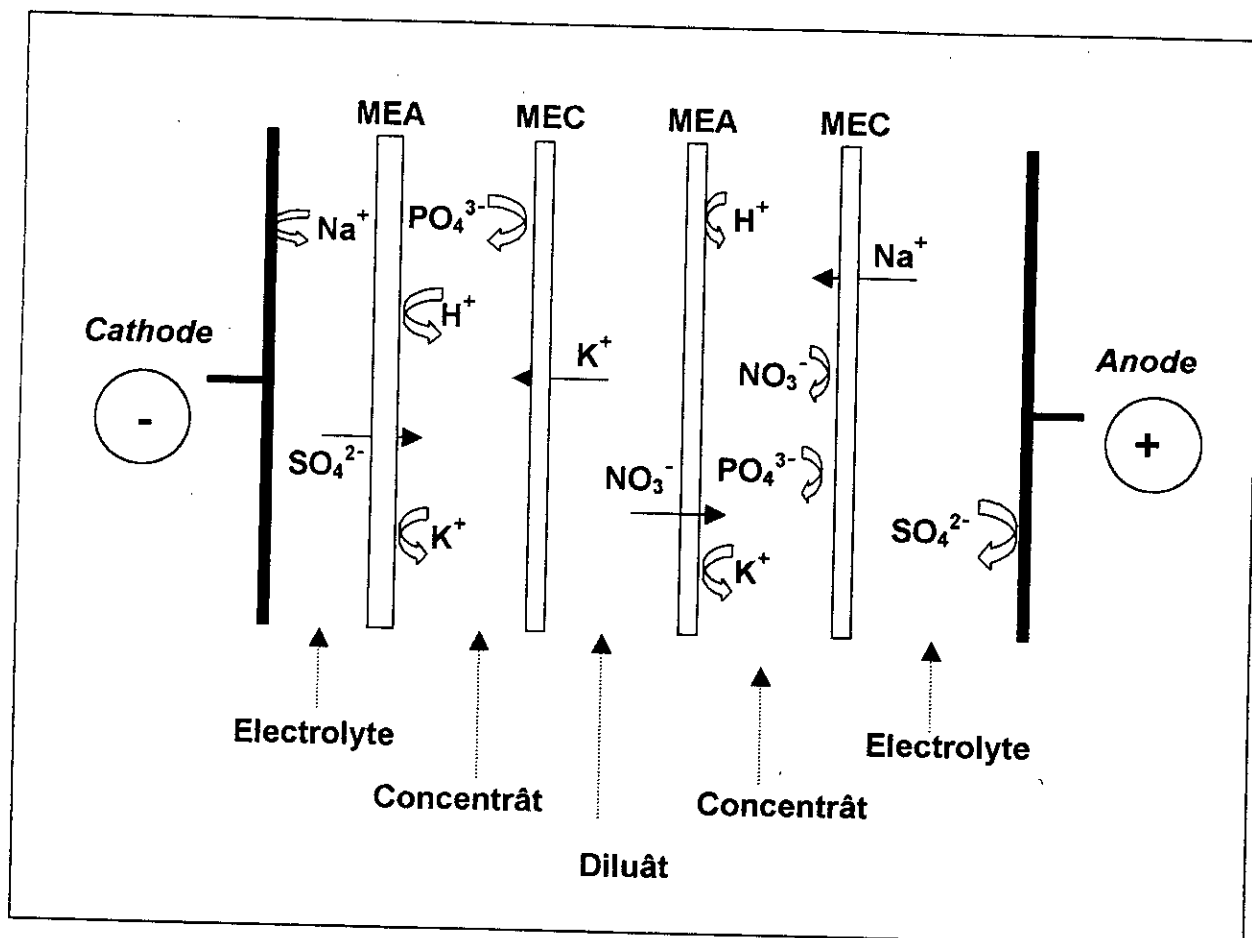


Figure 12 : Schéma d'une cellule du module d'électrodialyse P1.

Sous l'action d'un champ électrique, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode, en traversant respectivement les membranes anioniques (MEA) et les membranes cationiques (MEC). La disposition alternée des membranes fait que les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques, et réciproquement. Il en résulte, une augmentation de la concentration dans les compartiments concentrât et une diminution dans le compartiment diluât.

Nous avons regroupé dans le tableau 9, les principaux constituants de l'électrodialyseur et les divers appareils de mesures reliés à ce dernier.

Tableau 9 : Matériels utilisés

MATERIELS	TYPE
Membrane échangeuse de cations	CMV
Membrane échangeuse d'anions	AMV
Electrodes	Plaque en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M 15
Générateur de courant	P. Fontaine
Débitmètre	Wika
pH-mètre	WTW
Voltmètre	Phywe
Ampèremètre	P. Fontaine

Les essais de dénitrification par électrodialyse sont réalisés à température ambiante ; une fois le champ électrique appliqué nous avons prélevé des échantillons de 10ml dans les compartiments diluât et concentrât.

Nous avons reporté dans le tableau 10 les concentrations initiales des solutions contenues dans les différents compartiments de l'électrodialyseur. Dans le cas du sel KH_2PO_4 , nous avons fixé une concentration de 0,1M qui correspond à une conductivité optimale.

Tableau 10 : Conditions opératoires des essais.

Circuits	Solution	Concentrations (M)	Volume (l)
Concentrât	KH_2PO_4	0,1	1
Diluât	KNO_3	0,02	1,5
Electrodes	Na_2SO_4	0,1	1,5

IV.2.3. Système de couplage

Le système de couplage permet en premier lieu une dénitrification par électrodialyse suite à la migration des ions nitrates à travers la membrane anionique du compartiment diluât vers le concentrât ; puis en second lieu, le passage de ces nitrates dans la colonne par un flux ascendant amorce la dénitrification biologique. Pour ce faire, nous avons relié de manière parallèle le concentrât de l'électrodialyseur à la colonne en un circuit fermé ; ce procédé est détaillé dans le dispositif suivant (figure 13) :

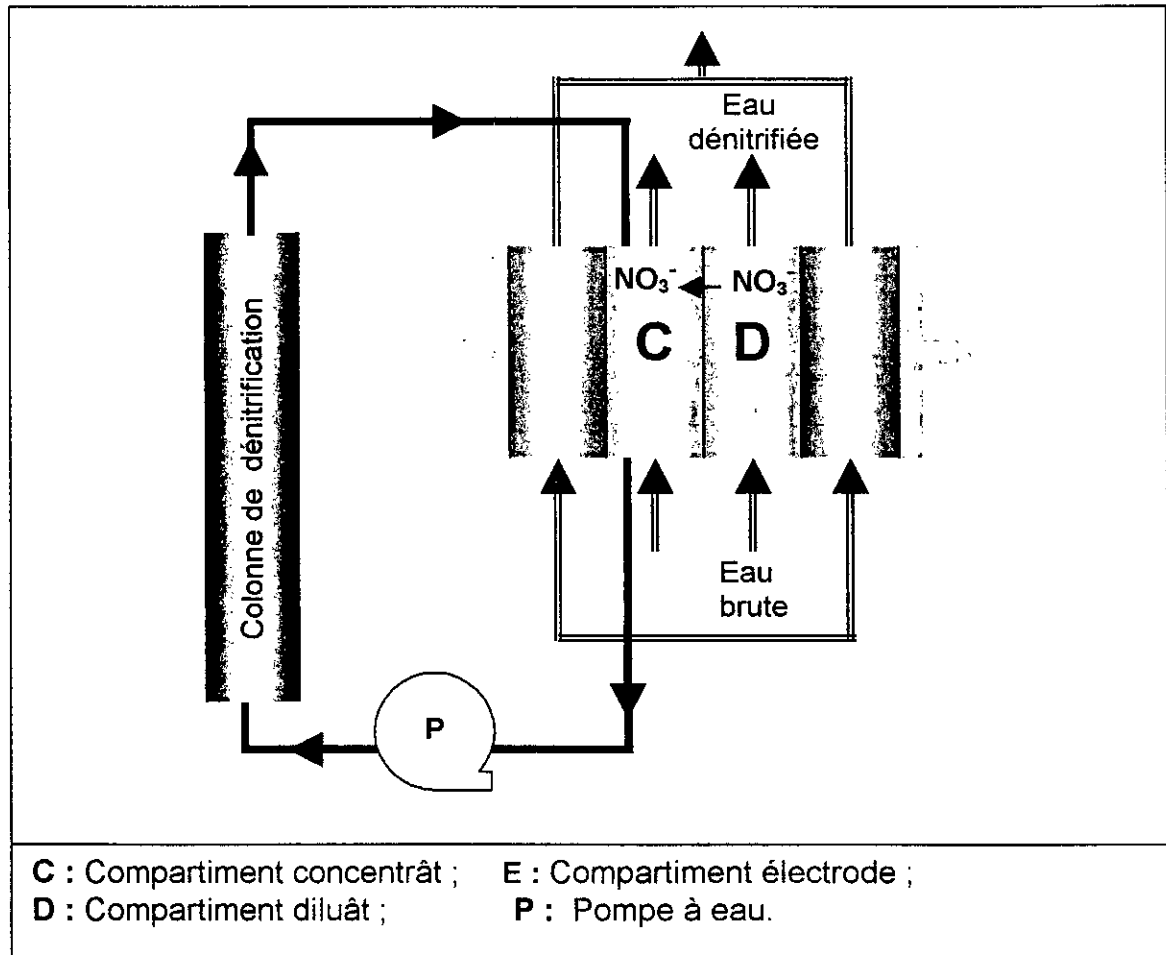


Figure 13 : Schéma de couplage Electro dialyse - réacteur biologique à biomasse fixée.

IV.2.4. Méthode d'analyse :

Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des ions nitrates, nitrites et sulfates alors que les chlorures sont dosés par la méthode volumétrique. Nous avons résumé en annexe le détail de ces méthodes.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Dans cette partie, nous avons synthétisé les différents résultats obtenus lors de nos essais consacrés en premier lieu à la dénitrification par électrodialyse puis l'élimination des nitrates par voie biologique et enfin le couplage des deux procédés de dénitrification.

IV.3.1. Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur :

En premier lieu nous avons optimisé le principal paramètre concernant l'électrodialyse à savoir l'intensité de courant.

IV.3.1.1. Courbe de polarisation :

L'électrodialyseur doit toujours fonctionner en dessous du courant limite pour parer au phénomène de polarisation. Il est déterminé à partir de la courbe Intensité-tension pour une eau synthétique contenant 100mg/l de nitrates. Nous avons relevé point par point la tension aux bornes de l'électrodialyseur lors d'un balayage de l'intensité de courant, ce qui nous a permis de tracer la courbe Intensité-tension représentée sur la figure 14.

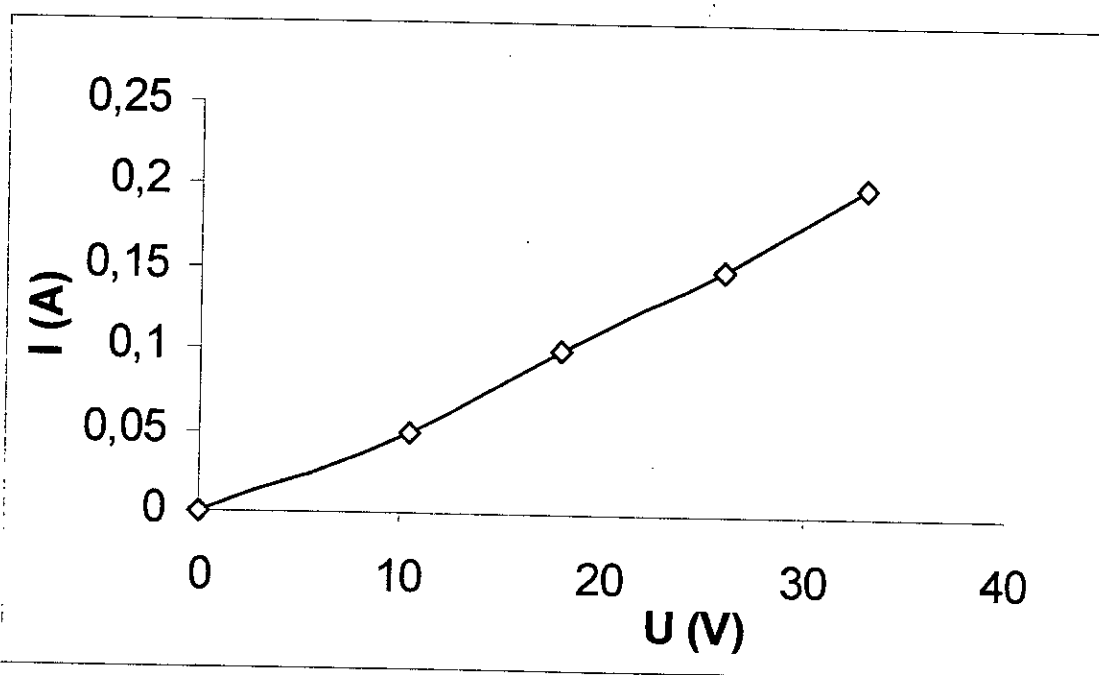


Figure 14 : Détermination du courant limite.

Les résultats illustrés par la figure ci-dessus, traduit un comportement quasi-ohmique de l'empilement. En effet, la tension limite délivrée par le générateur (33V) étant atteinte, nous avons noté l'intensité de courant correspondante, à savoir 200 mA sans atteindre le palier ; par conséquent, nous avons la possibilité de travailler dans toute la gamme de courant y compris les valeurs maximales sans risquer de perturber le bon fonctionnement de l'électrodialyseur.

IV.3.1.2 Influence de l'intensité de courant :

Le but de ces essais est d'étudier l'influence de l'intensité de courant sur la dénitrification par électrodialyse et par conséquent, de déterminer une intensité de courant optimale avec laquelle nous avons par la suite procédé à la dénitrification.

L'influence de l'intensité de courant sur la dénitrification a été étudiée en faisant varier l'intensité de courant de 20 à 100 mA correspondant à des densités de courant respectives de 0,29 ; 0,72 ; 1,01 et 1,45 mA/cm².

Les figures 15 et 16 représentent l'évolution des teneurs en nitrates dans les différents compartiments pour les essais cités ci-dessus.

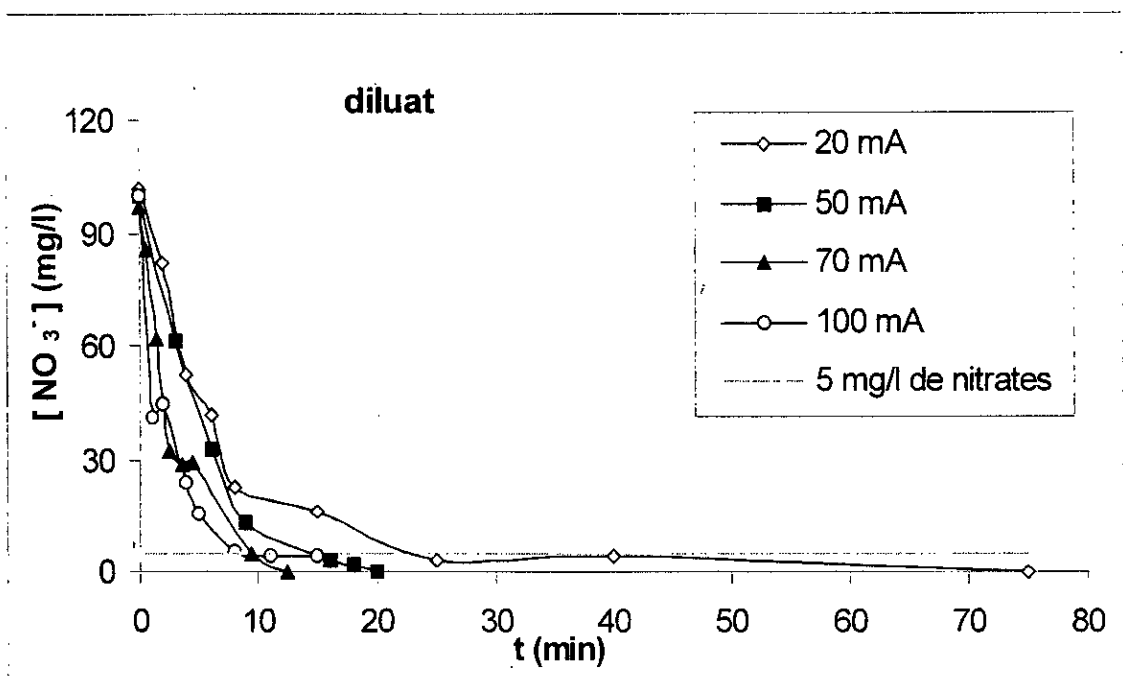


Figure 15 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât.

Nous constatons une dénitrification quasi-totale et rapide pour toutes les valeurs d'intensité de courant appliquées. Toutefois, nous remarquons que les courbes de dénitrification se distinguent en deux groupes. En effet, les pentes des deux intensités de courant utilisées (100 et 70 mA) sont pratiquement confondues ; alors que pour 50 et 20 mA un décalage peut être constaté par rapport aux intensités précédentes.

Après 6 minutes de manipulation, la teneur en nitrates est déjà en dessous de 5mg/l pour les intensités 70 et 100 mA. Par contre au même temps, nous avons relevé respectivement pour 20 et 50 mA des teneurs de 42 et 33 mg/l de nitrates. L'eau est totalement dénitrifiée au bout de 16 minutes pour un courant de 50mA alors qu'il faut 75 minutes pour une intensité de courant de 20mA.

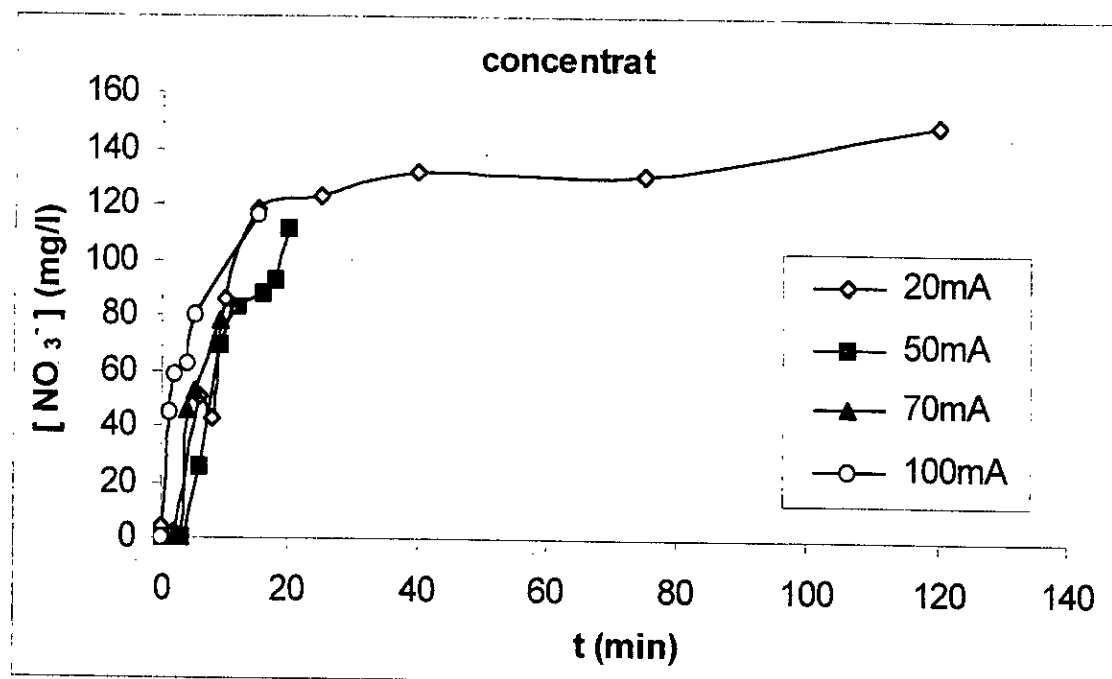


Figure 16 : Evolution de la concentration en nitrates dans le concentrat.

La cinétique de transfert des ions nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrat (figure 16) est plus rapide aux fortes intensités de courant. Par contre, les vitesses sont plus faibles et pratiquement du même ordre de grandeur au vu des courbes obtenues pour les intensités de courant inférieures à 70mA.

En ce qui concerne 100 mA, les nitrates migrent dès les premières minutes contrairement aux autres intensités où le passage des anions dans le concentrat ne se remarque qu'au bout de 3 minutes en moyenne. Ceci peut s'expliquer par le fait que les anions se colmatent sur la membrane au lieu de passer au travers ce qui explique leur absence dans le concentrat pendant ces premières minutes puis leur libération dans le concentrat une fois les sites saturés est confirmée par les teneurs relevées. Au-delà des 3 minutes l'influence de l'intensité de courant est négligeable.

Nous avons calculé les bilans de masse pour les différentes intensités de courant, ils sont représentés sur les figures 17, 18 et 19.

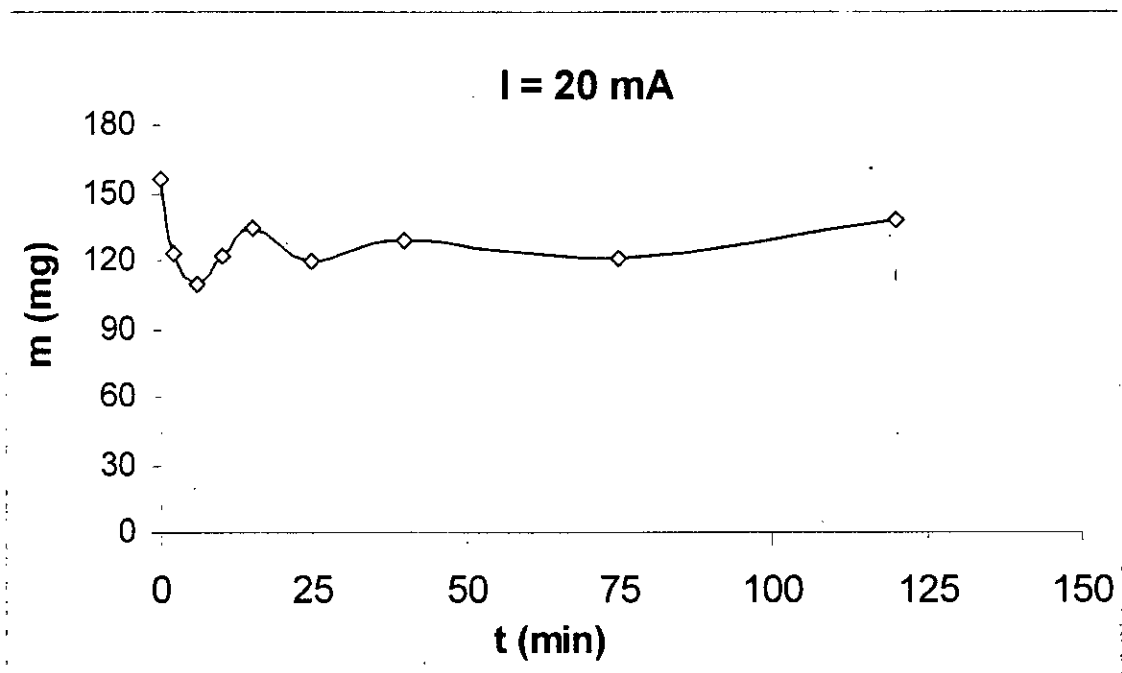


Figure 17 : Bilan de masse pour une intensité de courant de 20 mA.

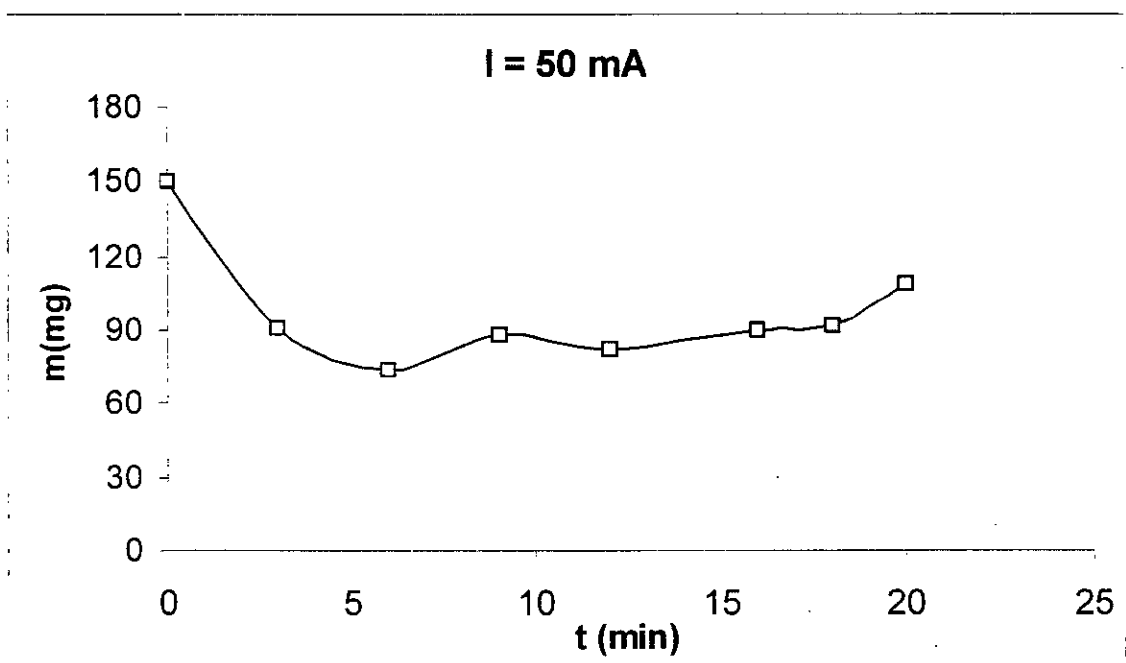


Figure 18 : Evolution du bilan de masse pour une intensité de courant de 50 mA.

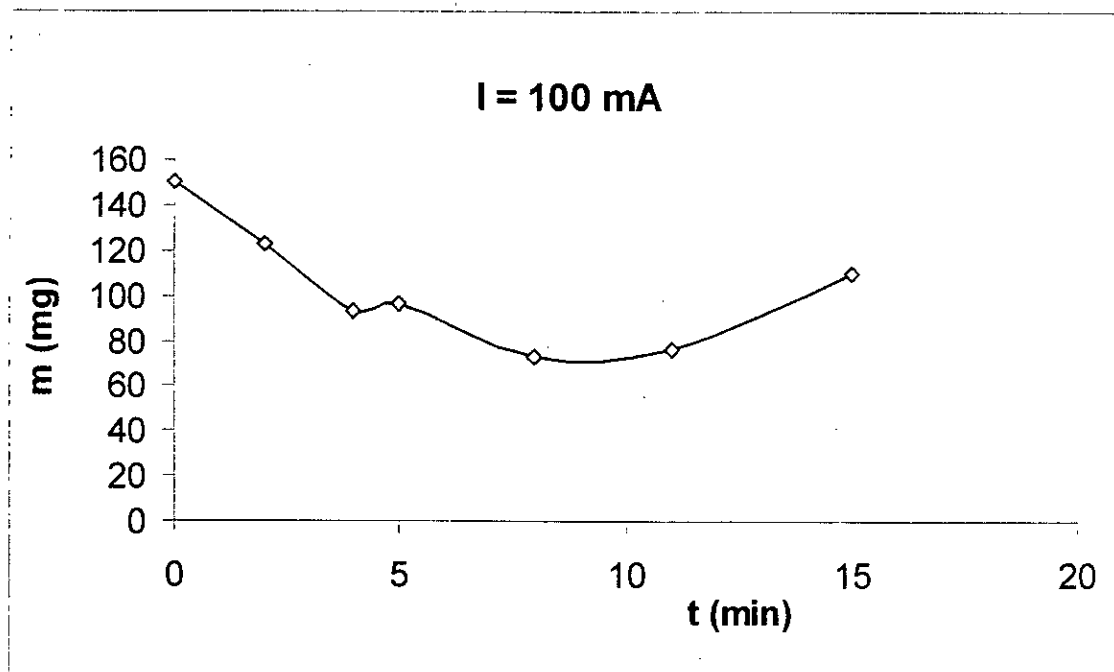


Figure 19 : Le bilan de masse pour une intensité de courant de 100mA.

Les figures 17, 18 correspondant aux intensités 20 et 50 mA, montrent une chute du bilan de masse pendant les 6 premières minutes, cette baisse est la conséquence de l'adsorption des nitrates sur la membrane et donc des concentrations quasi nulles dans le concentrât. Au-delà des 6 minutes nous remarquons une certaine stabilité liée à la libération des nitrates dans le concentrât.

Dans le cas de la figure 19, nous constatons une baisse du bilan alors que nous n'avons pas remarqué dans le concentrât de faibles teneurs en nitrates du moins aux premières minutes, donc le flux des nitrates sortant du diluât et le flux entrant dans le concentrât n'est pas égal, ce qui a engendré un déficit au niveau du bilan massique.

Nous avons calculé les rendements faradiques des différentes intensités de courant appliquées afin de quantifier la consommation d'énergie électrique par l'électrodialyseur dans chaque cas. La figure 20 représente les rendements faradiques dans le compartiment diluât en fonction du temps.

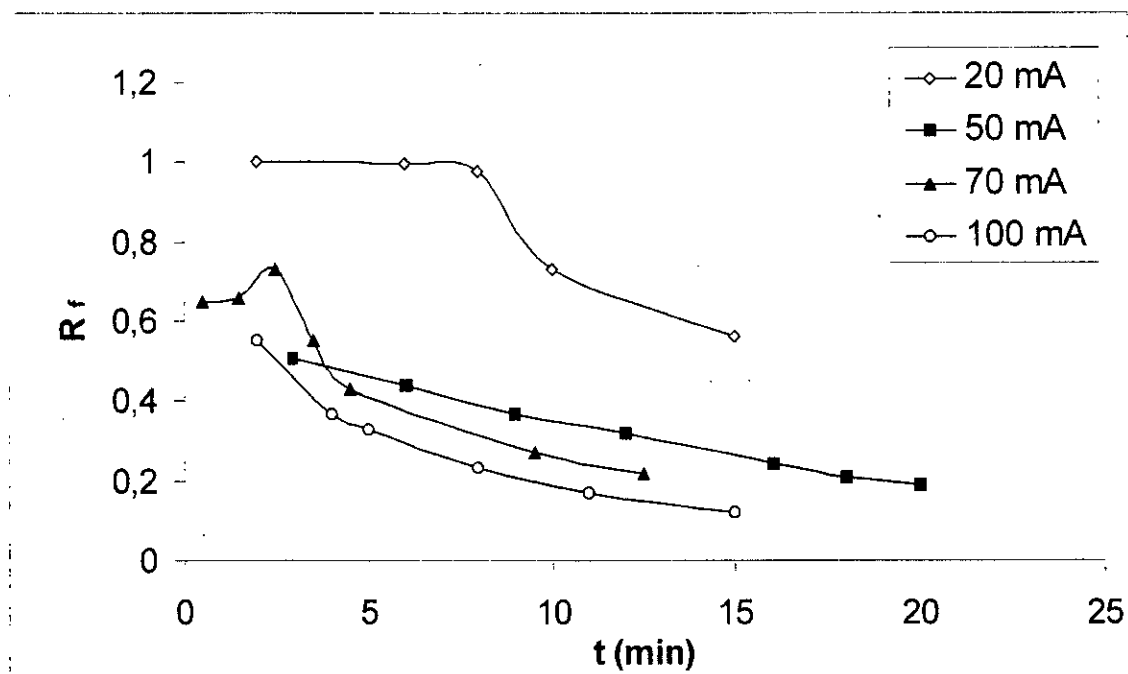


Figure 20 : Evolution des rendements faradiques de dénitrification dans le compartiment diluât.

D'après la figure 20, il apparaît que le rendement faradique diminue avec l'augmentation du courant. Ceci nous permet de déduire que des réactions secondaires et parasites hors la dénitrification vont consommer de l'énergie électrique.

La synthèse de ces différents résultats nous a permis de fixer l'intensité de courant ($I=50\text{mA}$), avec laquelle nous allons suivre le processus de dénitrification par électrodialyse. Nous avons retenu cette intensité de courant car elle nous semble la plus appropriée pour satisfaire nos conditions à savoir :

- *Un temps moyen* de dénitrification totale de 20 minutes par rapport aux autres intensités qui est soit trop rapide, 10 minutes au maximum pour 70 et 100mA, ou trop lent 75 minutes pour 20mA.
- *Gain d'énergie* d'après la figure des rendements faradiques (figure 20), cette intensité de courant présente une consommation moyenne d'énergie par rapport à celle de 20mA qui est très importante.

Une fois ce paramètre fixé, nous avons essayé d'approcher la composition d'une eau naturelle, et cela en rajoutant respectivement dans notre eau synthétique des chlorures en premier lieu puis des sulfates afin d'étudier leur influence sur les performances de la dénitrification par électrodialyse.

IV.3.2. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse :

Les membranes échangeuses d'ions n'étant pas sélectives, elles présentent un inconvénient vis à vis des ions non convoités. En effet les ions autres que les nitrates présents dans une eau peuvent traverser la MEA et les concurrencer lors de leur migration.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet des principales espèces anioniques contenues dans les eaux naturelles, à savoir les chlorures et les sulfates sur la dénitrification par électrodialyse. Le choix des concentrations est relié aux teneurs retrouvées dans les eaux naturelles algériennes.

IV.3.2.1. Influence de la teneur en ions chlorures :

Pour préciser cet effet, nous avons effectué d'autres expériences en utilisant un courant de 50mA correspondant à une densité de courant de 0.72 mA/cm^2 .

Le compartiment diluât est alimenté par un mélange de sels (KNO_3 et NaCl), la concentration des nitrates étant fixée à 100 mg/l . Deux concentrations initiales en chlorures ont été utilisées, à savoir 200 mg/l pour le premier essai et 400 mg/l pour le deuxième ; les autres conditions opératoires restent inchangées.

Les résultats sont résumés sur les figures présentés ci-dessous :

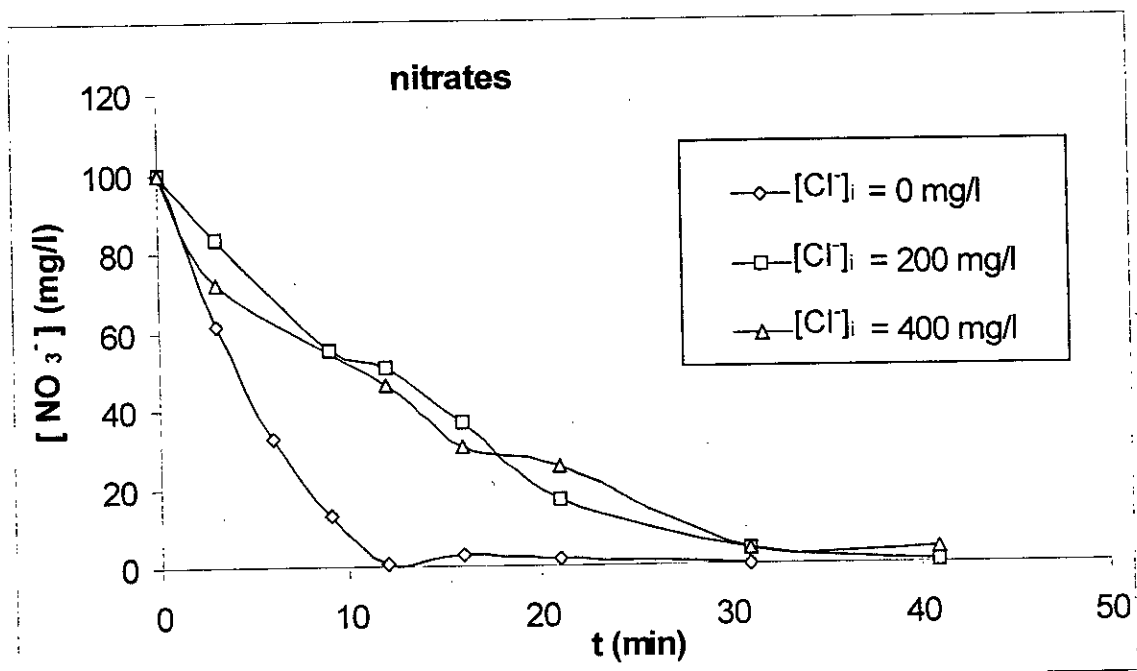


Figure 21 : Evolution de la teneur en nitrates dans le diluât en présence des différentes concentrations en chlorures.

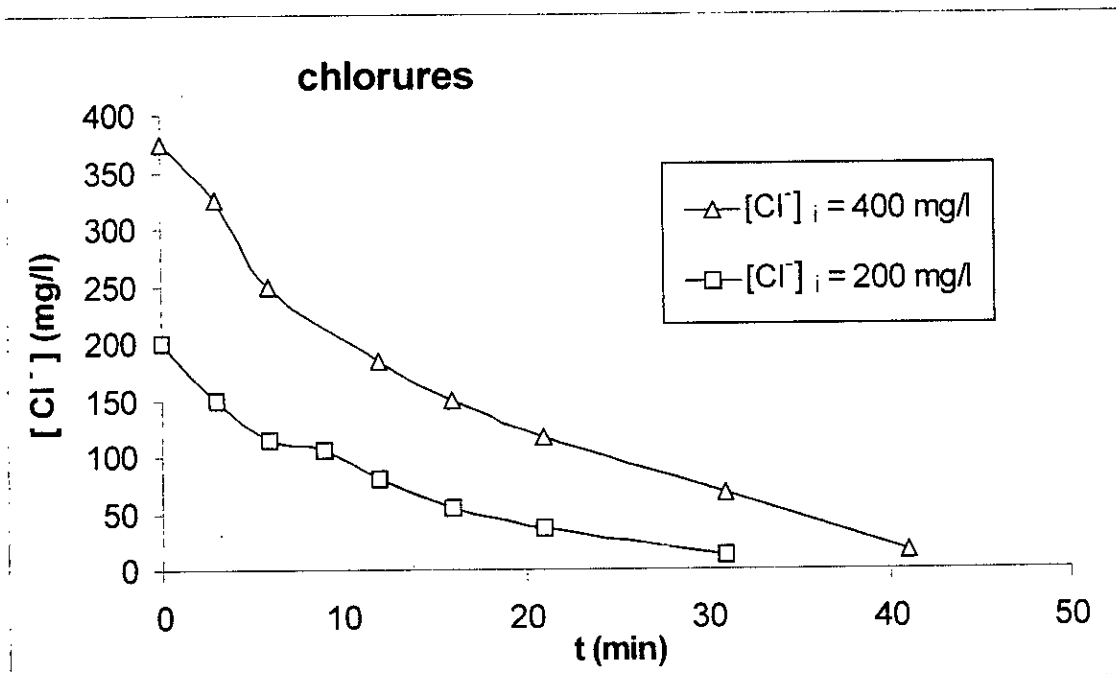


Figure 22 : Evolution de la fuite des chlorures dans le diluât en fonction du temps.

En premier lieu, il ressort de la figure 21 qu'il nous faut trois fois plus de temps pour dénitrifier une eau contenant des chlorures. Le ralentissement du passage des nitrates par rapport à l'essai sans chlorures est dû à la compétition entre ces deux anions.

Nous remarquons également, que les deux courbes de dénitrification correspondants à 200 et 400 mg/l de chlorures rajoutés sont confondues, ce qui montre qu'à des concentrations supérieures à 200 mg/l de chlorures l'influence sur la migration des nitrates n'augmente pas pour autant. Au fait, la concentration en chlorures influe peu.

Quant à la migration des chlorures du diluât, elle est décrite sur la figure 22, nous en retenons une concentration finale de l'ordre de 16 mg/l pour une concentration initiale de 400mg/l de chlorures et 13 mg/l pour 200 mg/l ; ceci montre bien que l'élimination des chlorures s'est fait en même temps que celle des nitrates.

Afin de confirmer ces observations, nous avons tracé les rendements unitaires d'extractions pour chaque manipulation, nous les retrouvons sur les figures 23 et 24 :

$$R_{\text{ext}} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

C_i : Concentration initiale en nitrates.

C_f : Concentration finale en nitrates.

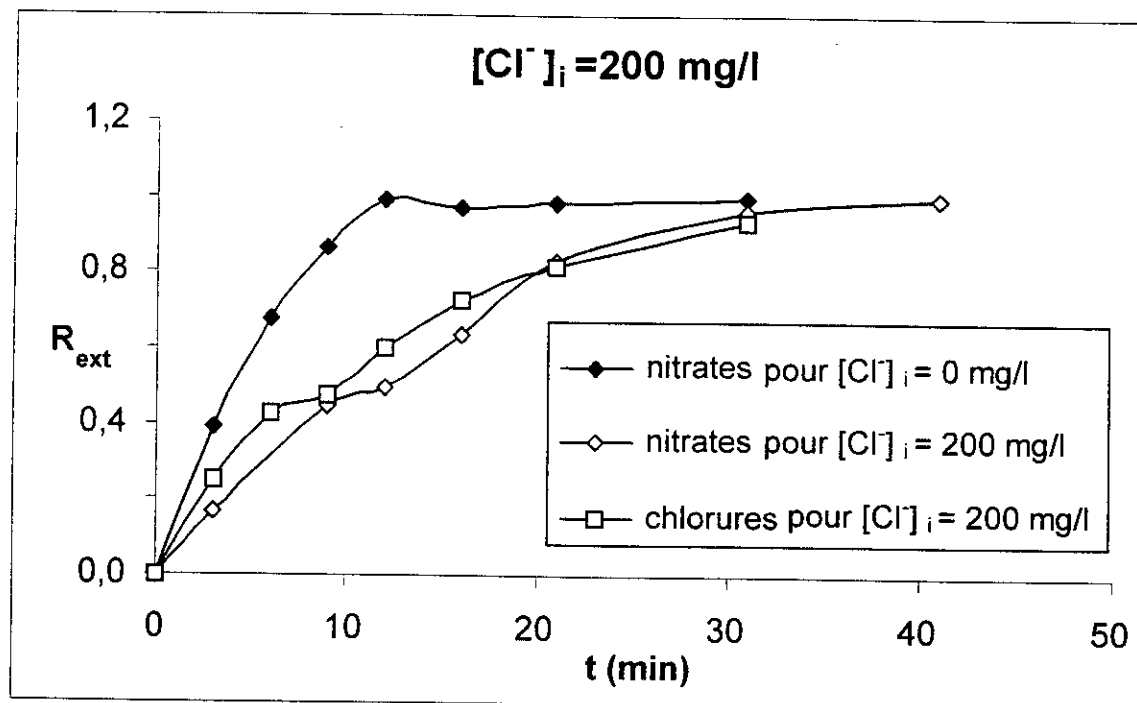


Figure 23 : Evolution des rendements d'extraction des nitrates et chlorures dans le diluât.

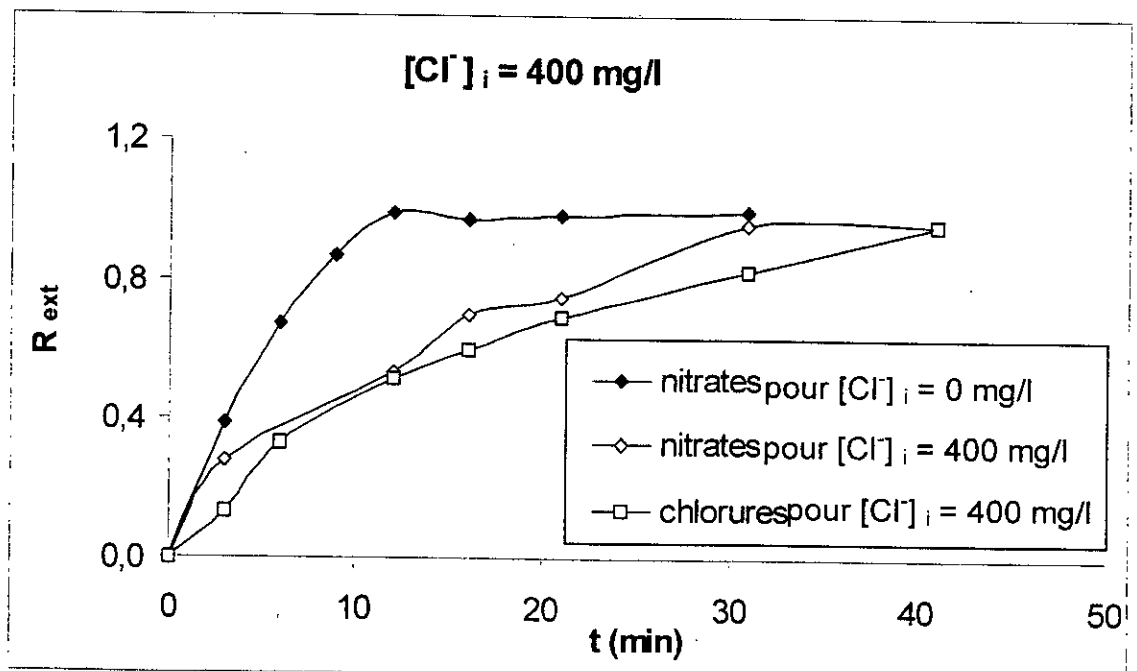


Figure 24 : Suivi des rendements d'extraction des ions nitrates et chlorures dans le diluât.

D'après les courbes représentées sur les figures 23 et 24, nous remarquons que la dénitrification en présence des chlorures est ralentie par rapport à l'essai sans ajout de chlorures.

Toutefois, à une concentration de 200 mg/l de chlorures, nous constatons que ces derniers migrent vers le compartiment concentrât plus vite que les nitrates. D'autre part, nous constatons d'après la figure 24 que l'électromigration des nitrates vers le compartiment concentrât est légèrement plus rapides que celle des chlorures. Cela peut s'expliquer par les mobilités ioniques des deux ions qui sont proches ($\mu_{\text{NO}_3^-} = 64$ et $\mu_{\text{Cl}^-} = 68$ ($\text{cm} \times \text{s}^{-1}) / (\text{V} \times \text{cm}^{-1}) \times 10^5$).

La superposition des courbes correspondants aux nitrates et chlorures pour chaque concentration en chlorures, révèle que la migration des anions se fait pratiquement à la même vitesse dans les deux cas.

Nous pouvons avancer que la présence des chlorures ralentit la migration des nitrates, ce qui est en accord avec les travaux de Gavach et al [51] où ils ont dénitrifiés par électrodialyse une eau naturelle dont la teneur en nitrates est de 100mg/l, l'électrodialyseur est équipé d'une membrane anionique sélective monovalente. Le rendement de dénitrification obtenu est de 70.5% contre 70% pour les chlorures.

Le suivi des différentes concentrations des chlorures et nitrates dans le concentrât est représenté sur les figures 25 et 26 :

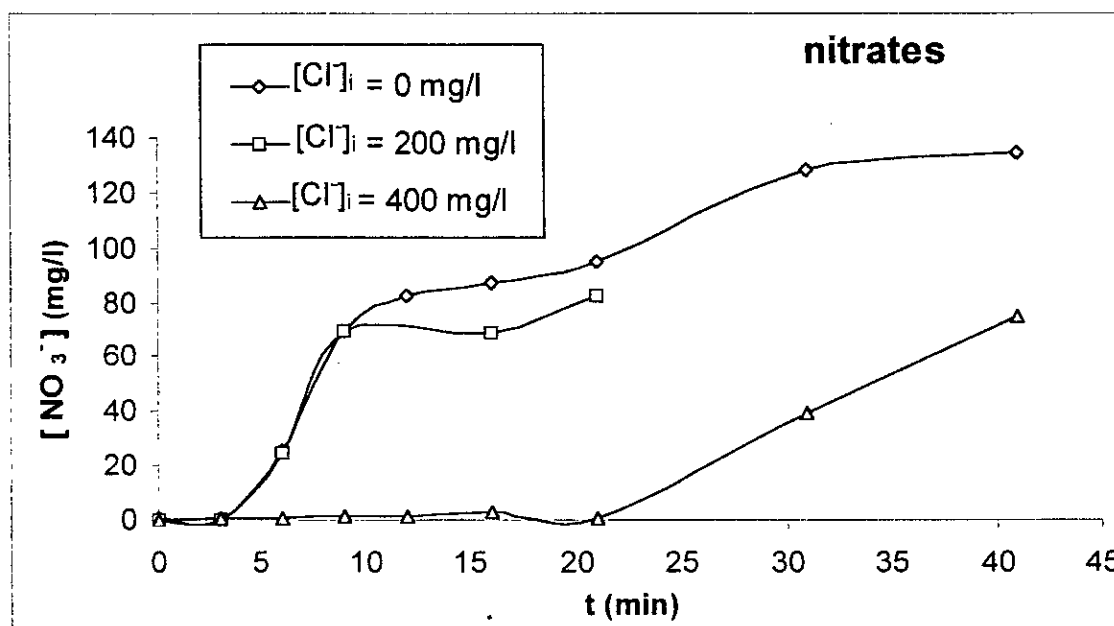


Figure 25 : Suivi des nitrates dans le concentrât en présence des ions chlorures.

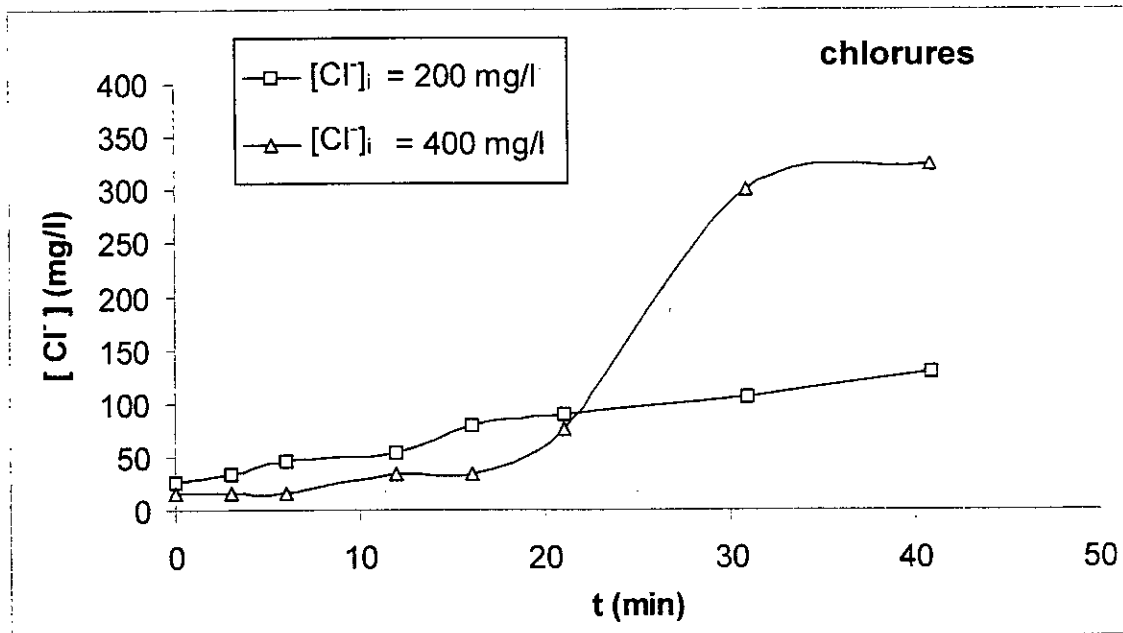


Figure 26 : Evolution des chlorures dans le **concentrat** en fonction du temps.

La figure 25 qui représente la récupération des nitrates dans le concentrât fait apparaître en particulier un décalage entre la courbe de l'essai où nous avons rajouté 400mg/l de chlorures et les deux autres.

Durant les 10 premières minutes, nous avons constaté que les courbes correspondant à 0 et 200mg/l en chlorures se confondent complètement. A partir de ce temps là, nous remarquons une augmentation assez rapide de la teneur en nitrates en présence des chlorures pour atteindre 134 mg/l de nitrates après 40 minutes d'expériences ; certes cette valeur dépasse la valeur initiale, mais cela est dû à la diminution du volume de la saumure de part les différents prélèvements effectués durant l'expérience.

D'après cette même figure, nous avons remarqué que durant les 20 premières minutes de l'essai où nous avons rajouté 400mg/l en chlorures, une quantité très négligeable (à peu près nulle) de nitrates a été détectée au compartiment concentrât. Ce n'est qu'au bout de 20 minutes que la courbe commence à remonter. La concentration finale (40 minutes) est de 75 mg/l de nitrates.

La progression des chlorures dans le concentrât est représentée sur la figure 26, nous y avons constaté une faible croissance de la courbe pour la solution dont la concentration initiale en chlorure est de 200 mg/l. Alors que pour l'essai où nous avons rajouté 400mg/l de chlorures, nous avons constaté dans un premier temps (20 premières minutes) que la teneur en chlorures augmente très légèrement, puis au delà des 20 minutes elle croît fortement dans le compartiment concentrât.

Nous présentons sur les figures 27 et 28, la variation des concentrations en nitrates et chlorures pour chaque concentration de chlorures utilisée.

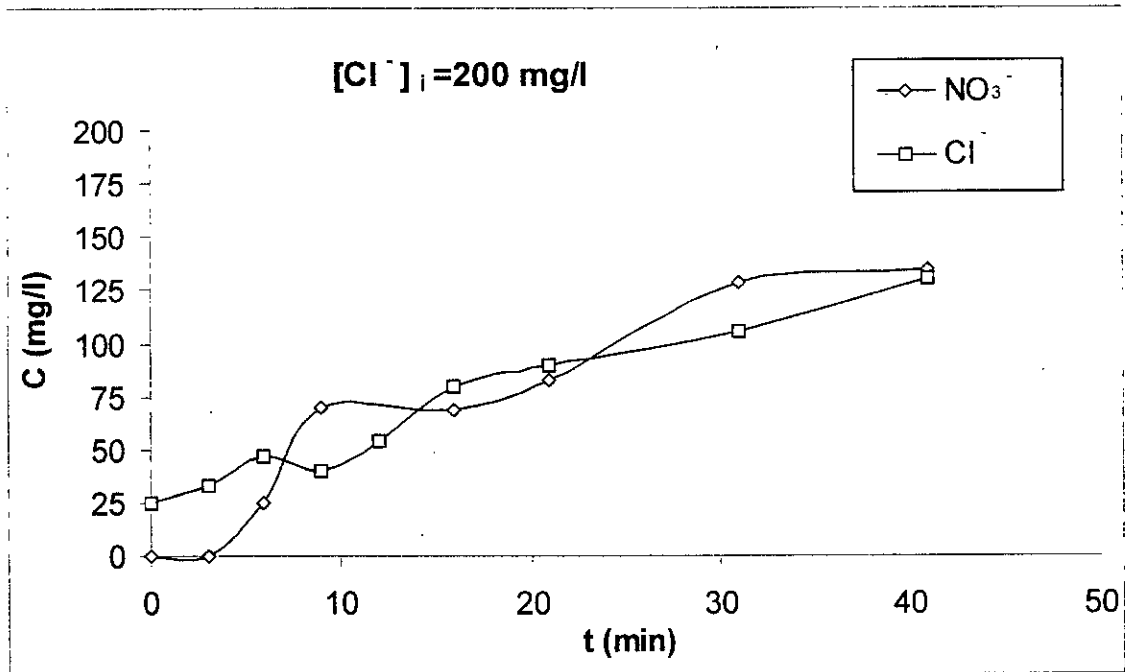


Figure 27 : Evolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât $[Cl^-]_i = 200 \text{ mg/l}$.

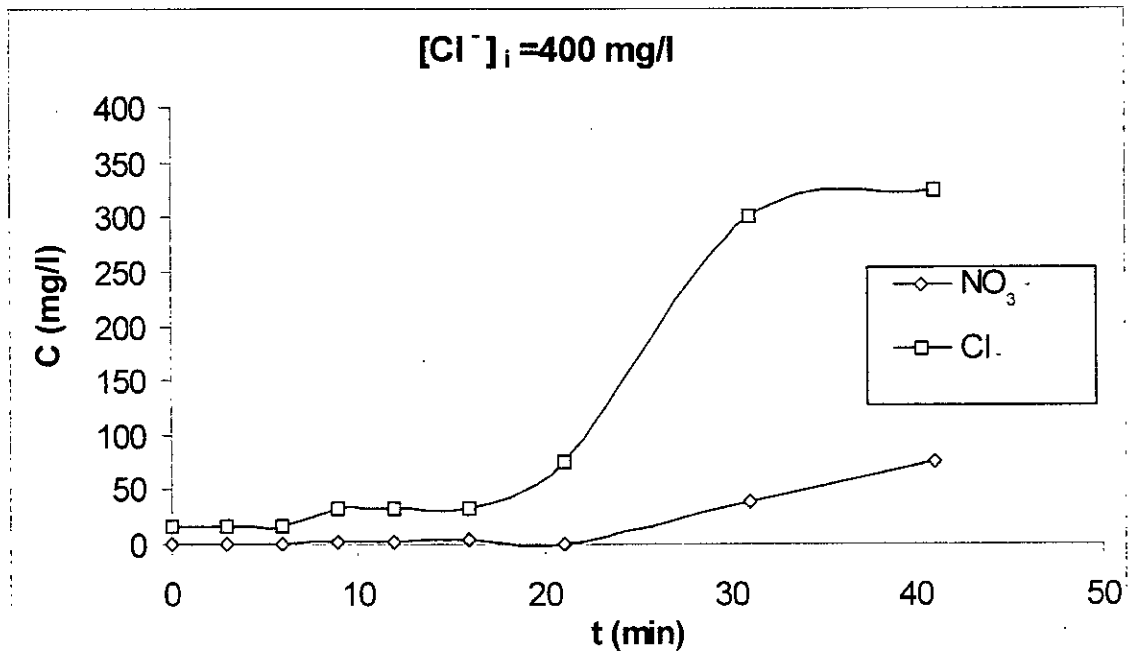


Figure 28 : Evolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât $[Cl^-]_i = 400 \text{ mg/l}$.

Les figures 27 et 28, font apparaître des concentrations initiales non nulle. Ceci est dû vraisemblablement aux reliquats persistants dans le concentrât.

La figure 27 correspondant à une concentration initiale en chlorures de 200 mg/l, présente des courbes confondues, indiquant que la mobilité participe à l'électromigration des ions, bien que le mélange ne soit pas équimolaire.

Les résultats des 20 premières minutes de l'expérience à 400mg/l de chlorures, nous indiquent que les nitrates et les chlorures sont disponibles en faibles quantités dans le compartiment concentrât, bien que la migration des ions nitrates et chlorures du compartiment diluât vers le compartiment concentrât a été bien établit précédemment. Cela peut être expliqué par le fait que les nitrates et chlorures s'adsorbent sur la membrane échangeuses d'anions et ainsi limite le transfert des ions nitrates et chlorures par électromigration. Après 20 minutes la membrane saturée, permet enfin aux deux anions d'électromigrer.

Nous avons calculé les bilans massiques pour chaque essai et nous les avons reporté sur les figures 29, 30, 31, 32.

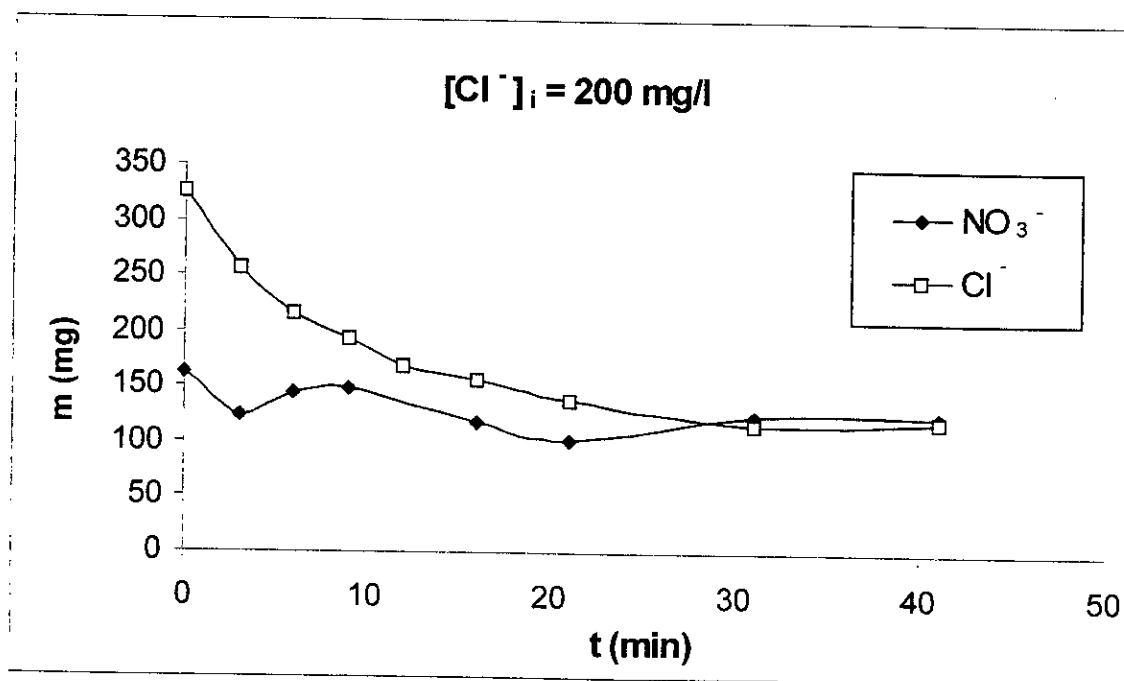


Figure 29 : Le bilan massique des nitrates et chlorures $[\text{Cl}^-]_i = 200 \text{ mg/l}$.

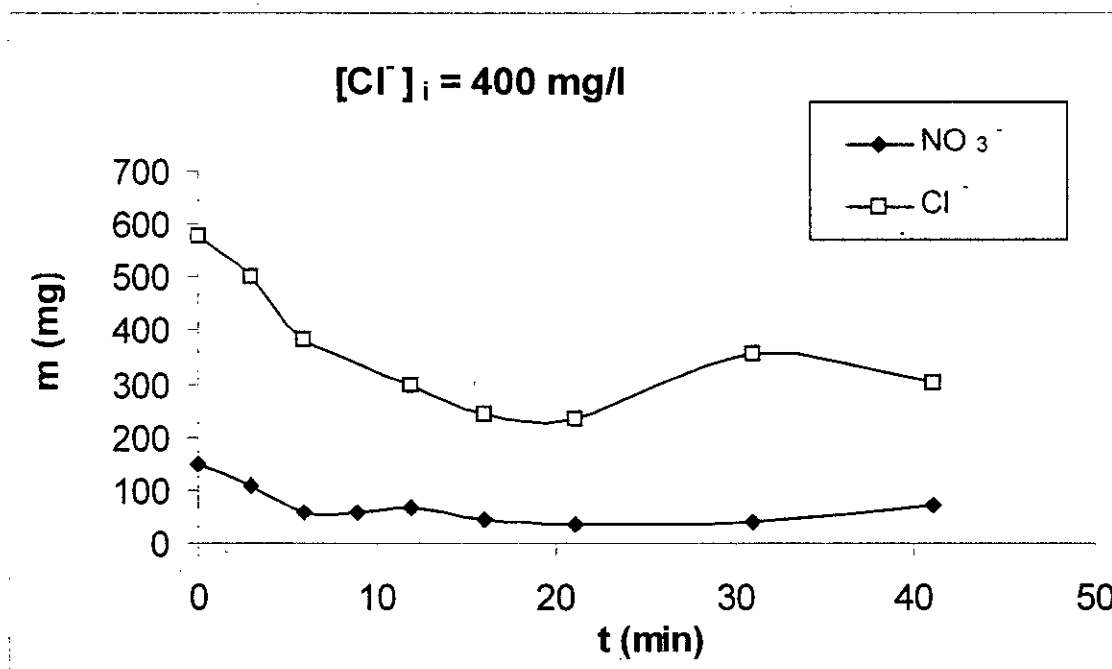


Figure 30 : Le bilan de masse des chlorures et nitrates [Cl⁻]_i = 400 mg/l.

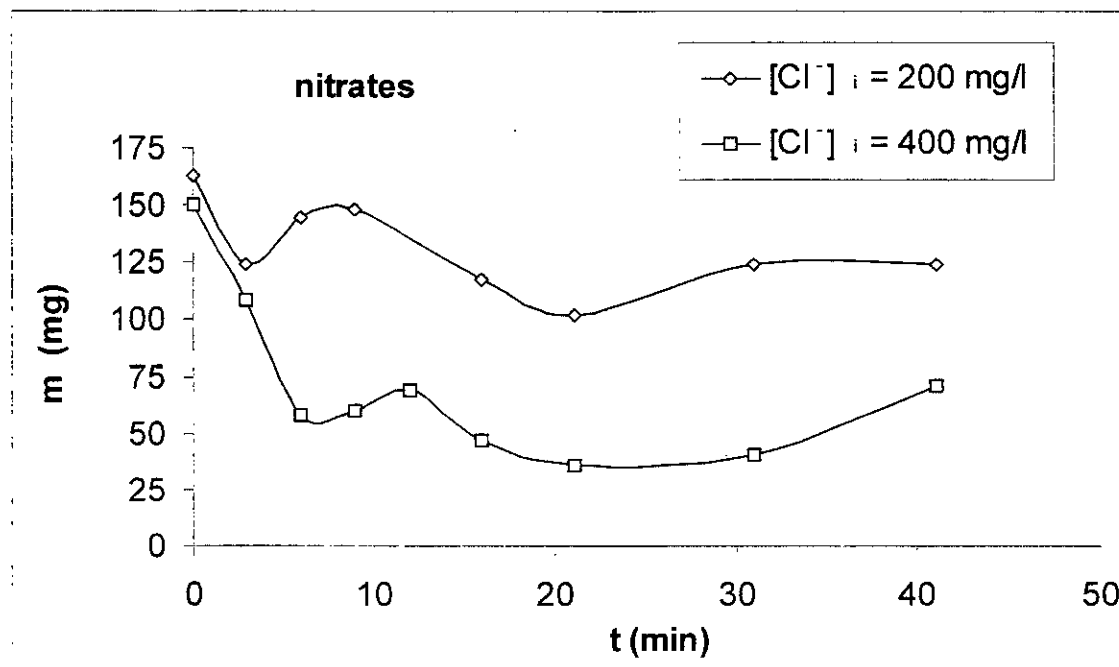


Figure 31 : Bilan de masse des nitrates à différentes concentrations en chlorures.

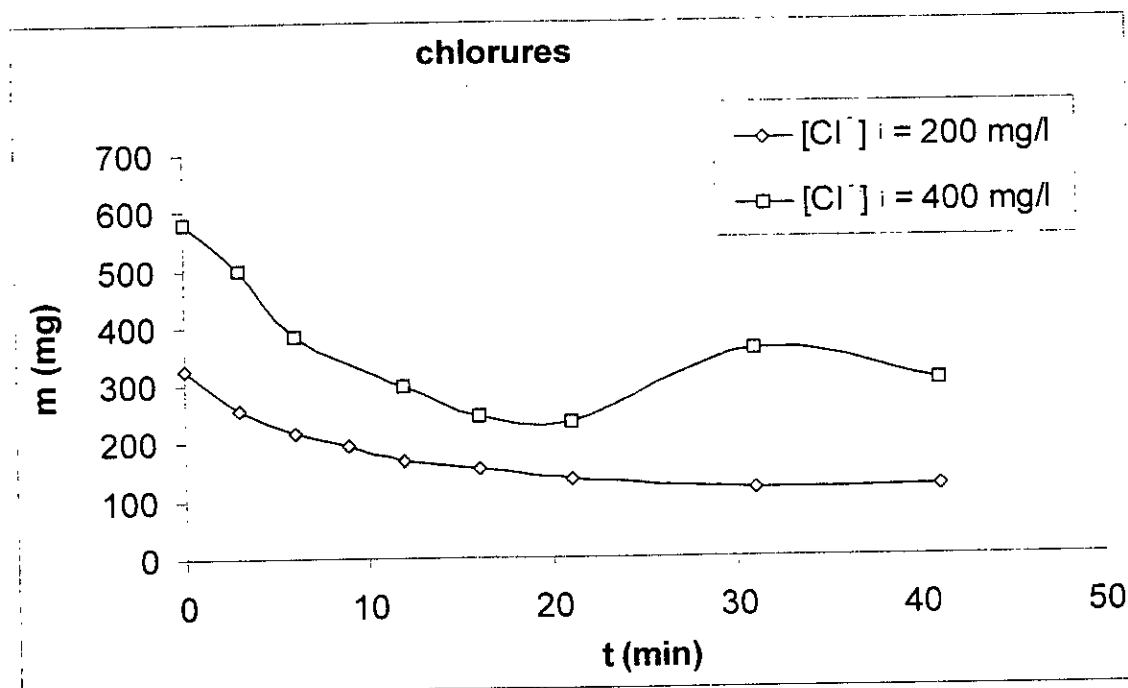


Figure 32 : Bilan de masse des chlorures à différentes concentrations initiales en chlorures.

Les figures 29, 30, 31 et 32, montrent une diminution des bilans de masse au début de la manipulation pour après se stabiliser pour les chlorures en particulier. Cette baisse du bilan de masse est liée à l'adsorption des anions sur la membrane.

Enfin, nous concluons l'étude de l'influence des chlorures sur les performances de la dénitrification par électrodialyse par la détermination des rendements faradiques pour chaque cas étudié.

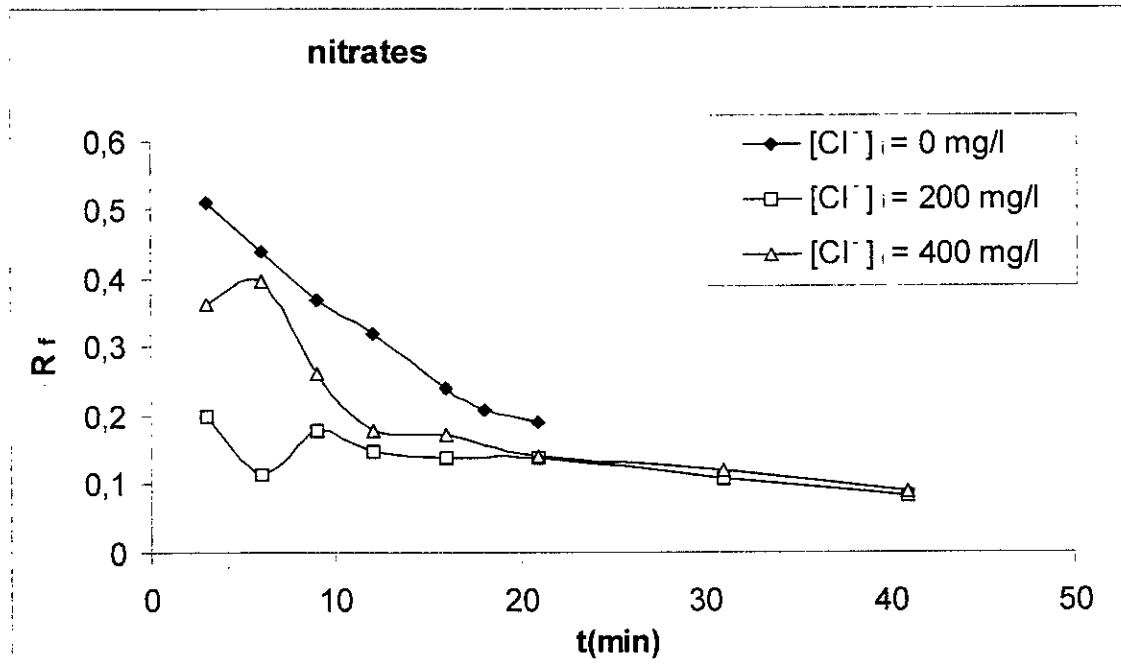


Figure 33 : Rendement faradique des nitrates dans le diluât en présence des différentes teneurs en chlorures.

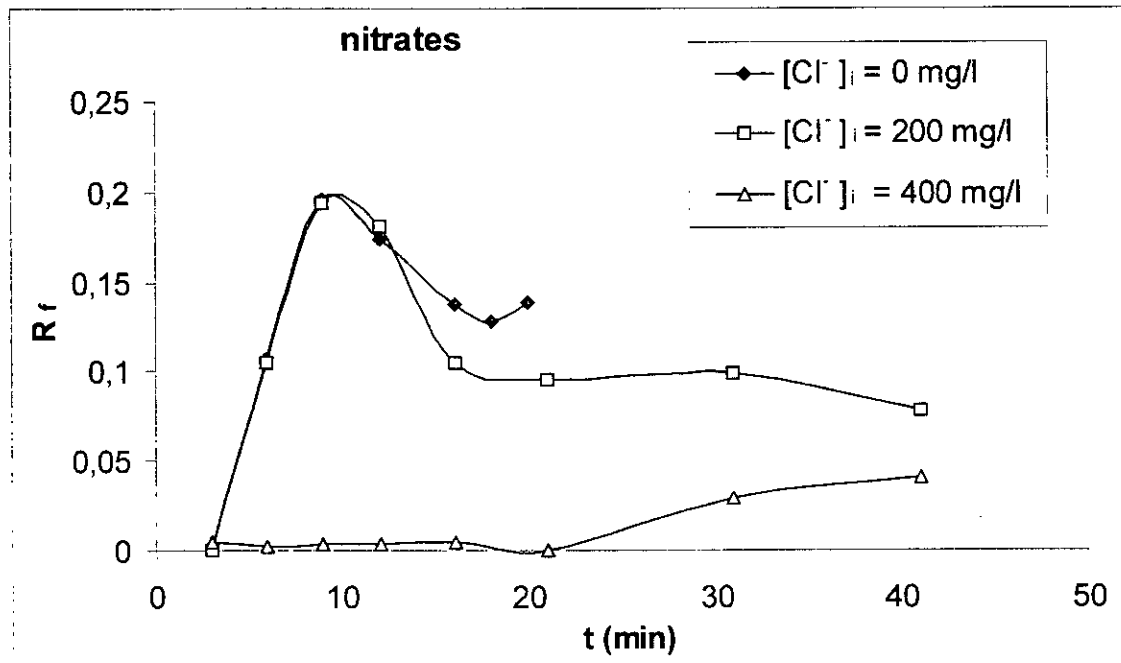


Figure 34 : Rendement faradique des nitrates dans le concentrât.

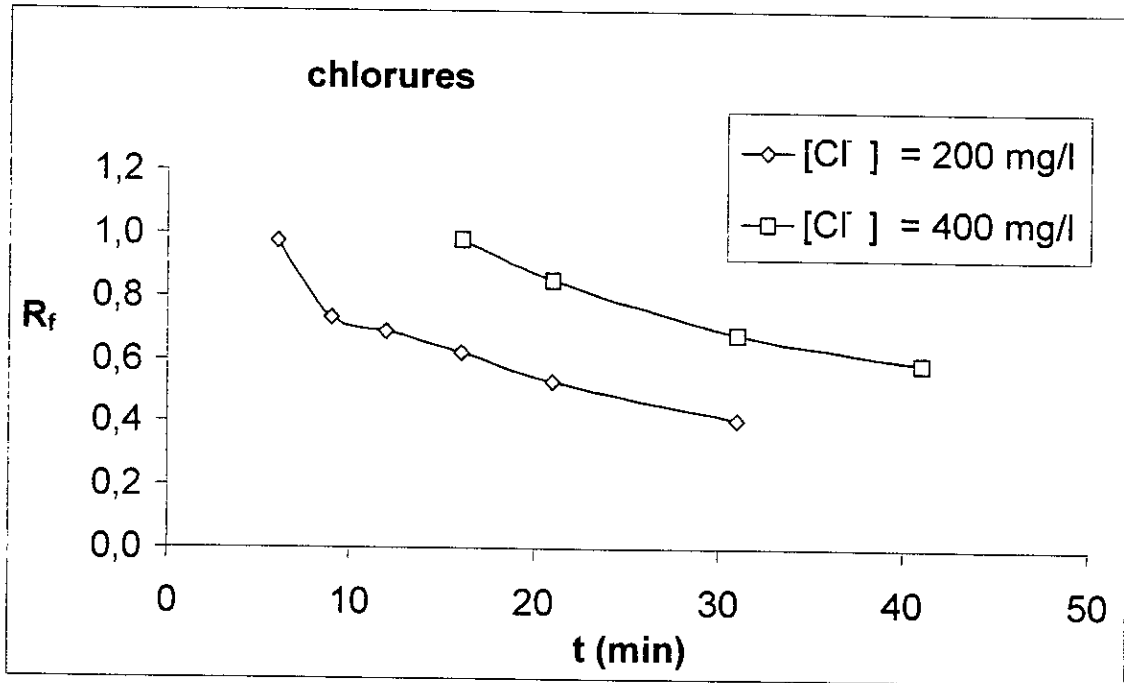


Figure 35 : Rendement faradique des chlorures dans le diluât.

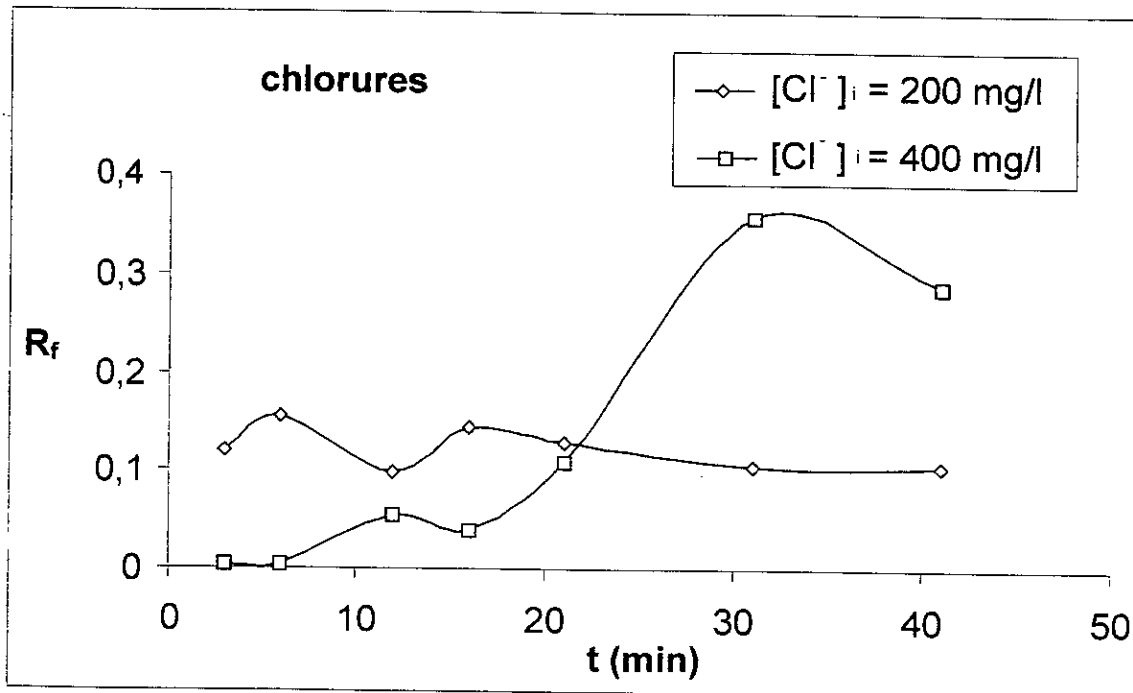


Figure 36 : Rendements faradiques des chlorures dans le concentrât.

Les figures 33 et 34 représentent respectivement le rendement faradique des nitrates dans le diluât et dans le concentrât.

Nous remarquons qu'en absence des chlorures, les rendements faradiques des nitrates sont plus importants, ce qui suggère que l'électromigration des nitrates en présence des chlorures consomme moins d'énergie. La figure 33 montre que pendant les 10 premières minutes les rendements sont instables.

L'essai sans chlorures n'a pas été suivi jusqu'à 40 minutes pour des raisons techniques car effectivement au bout de 20 minutes le courant était pratiquement nulle ce qui pouvait endommager les membranes.

Dans le concentrât, nous remarquons que la présence des chlorures n'influe pas sur les rendements faradiques des nitrates. En effet une croissance est évidente dès les 3 premières minutes ceci est lié aux nitrates qui ont migré dans le concentrât (figure 34). Par contre, en présence de 400 mg/l de chlorures, nous constatons des rendements faradiques nuls durant les 20 premières minutes, ceci est dû à l'adsorption des nitrates sur la membrane. Au-delà des 20 minutes nous remarquons une croissance franche correspondant à l'électromigration des nitrates dans le concentrât.

Nous remarquons d'après la figure 35, que les rendements faradiques des ions chlorures dans le compartiment diluât ont des valeurs plus importantes par rapport à ceux des nitrates.

Pour une teneur initiale en chlorures de 200 mg/l les rendements faradiques (figure 36) sont pratiquement stables durant tout le temps de la manipulation, cela est dû à la régularité de l'électromigration des ions chlorures vers le concentrât ; par contre pour les 400mg/l de chlorures nous avons constaté des rendements faradiques très faibles lié à l'adsorption des chlorures sur la membrane puis à partir des 20 minutes les rendements faradiques croissent.

IV.3.2.2 Influence de la teneur en ions sulfates :

Parallèlement aux chlorures, nous avons effectué d'autres essais à différentes teneurs en sulfates (200 et 400 mg/l).

Les conditions opératoires ont été maintenues fixes, sauf pour le diluât où nous avons fait dissoudre en plus du nitrate de potassium, du sulfate de sodium (Na_2SO_4) afin d'évaluer l'influence des ions sulfates sur la dénitrification par électrodialyse.

Le dosage des nitrates et sulfates nous permet de suivre l'évolution des concentrations et de calculer les bilans ainsi que les rendements faradiques.

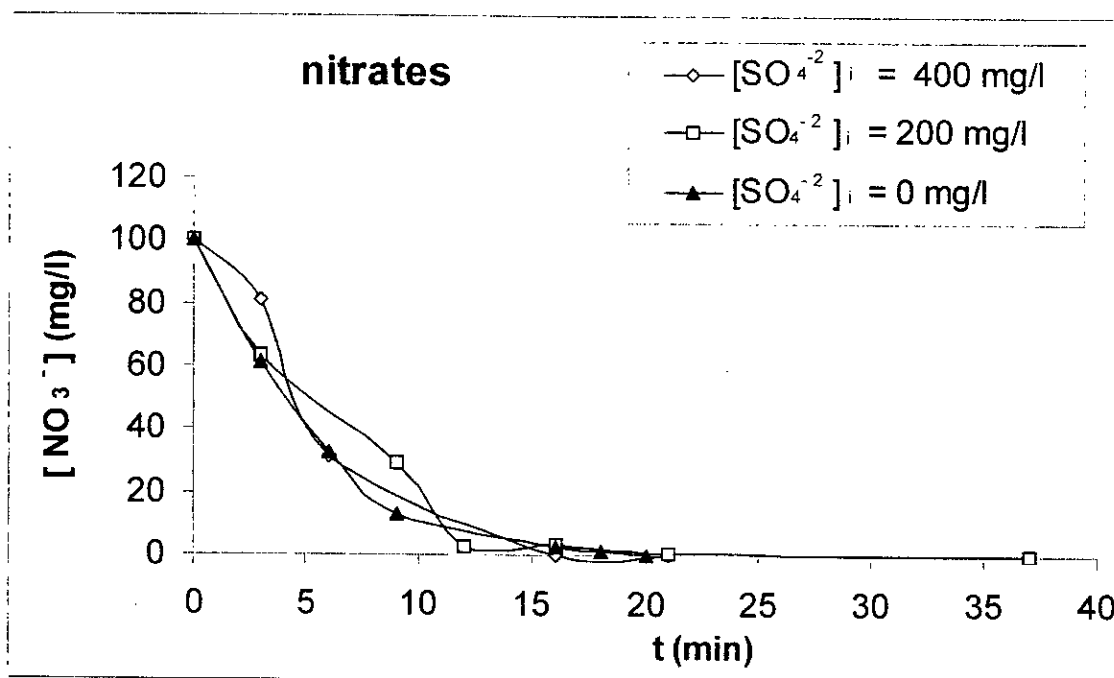


Figure 37 : Evolution de la concentration des ions nitrates dans le diluât en présence des sulfates.

D'après la figure 37, nous constatons que la dénitrification est quasi totale dans tous les cas. Le chevauchement des courbes correspondant aux différentes concentrations initiales en sulfates, démontre une faible influence des sulfates sur la dénitrification.

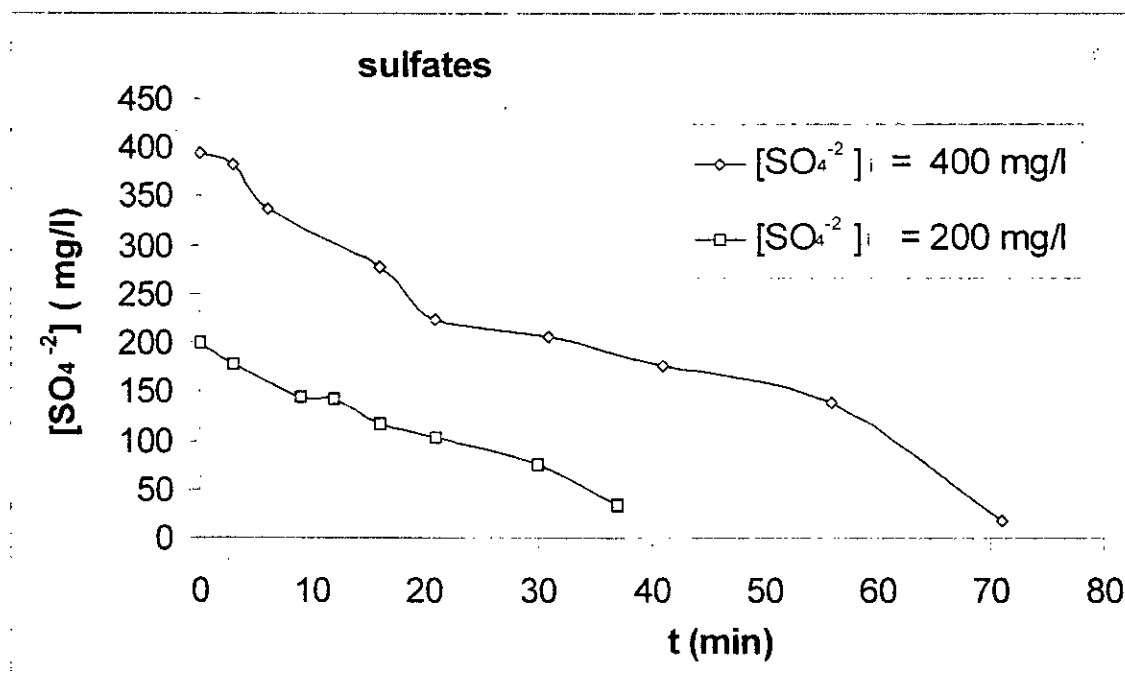


Figure 38 : Suivi de la fuite des sulfates du compartiment diluât.

L'élimination des sulfates est illustrée par la Figure 38, où nous avons relevé les concentrations finales suivantes : 17 mg/l au bout de 71 minutes et 33.5 mg/l au bout de 37 minutes de manipulation, correspondant respectivement à 400 mg/l et 200 mg/l de sulfates.

Le calcul des rendements d'extraction des nitrates et sulfates présents dans le diluât pour chaque concentration de sulfates sont représentés sur les figures : 39 et 40, nous les avons comparé aux données de l'essai à blanc, en d'autre terme la manipulation où la concentration en sulfates est nulle.

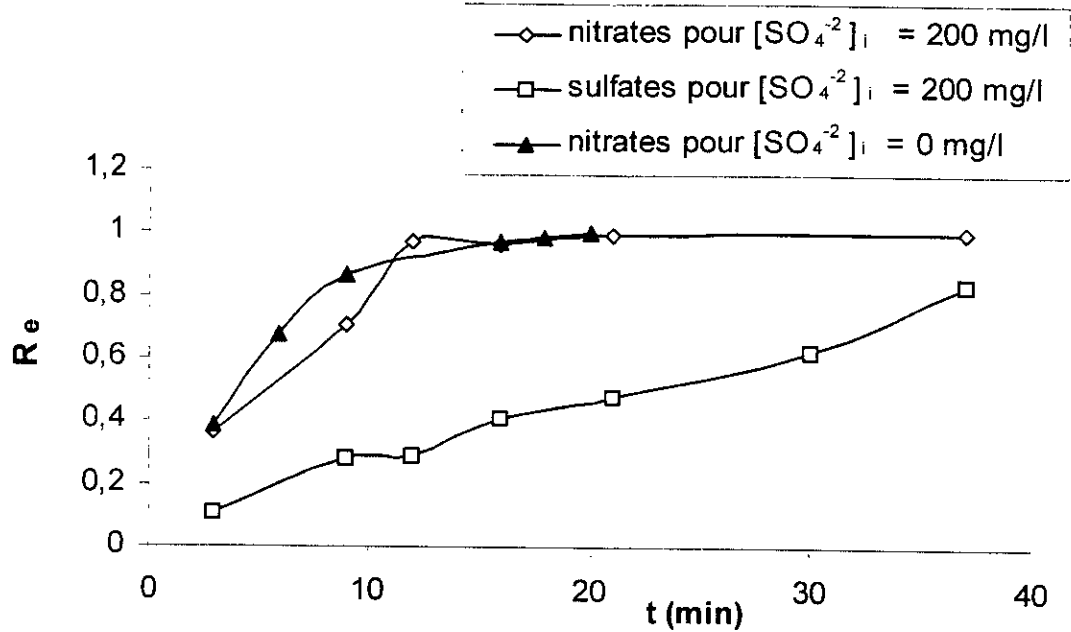


Figure 39 : Evolution du rendement d'extraction des différents anions dans le compartiment diluât.

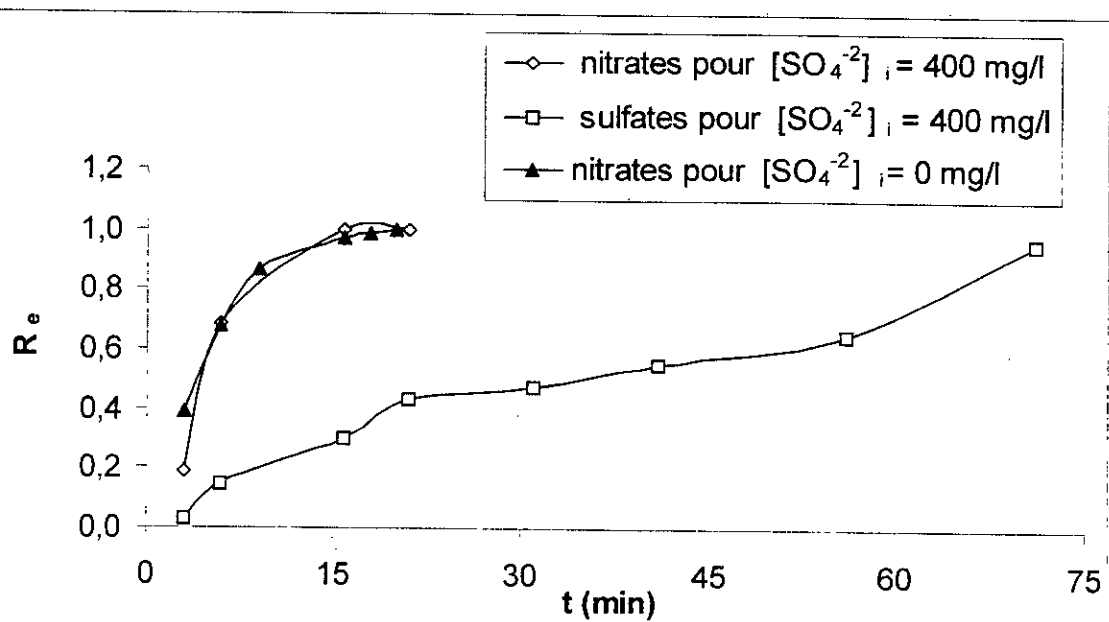


Figure 40 : Evolution du rendement d'extraction des ions dans le diluat .

D'après la figure 39, nous avons constaté que les nitrates passent plus vite que les sulfates. En effet, à 31 minutes de manipulation, les rendements d'extractions sont de 100% pour les nitrates et 62% pour les sulfates. Le rendement maximal atteint par les sulfates est de 83% et cela au bout de 41 minutes.

En comparaison avec l'essai sans ajout de sulfates, nous remarquons qu'à 3 minutes du début de l'expérience nous avons noté une élimination de 39% des nitrates en l'absence des sulfates et 37% en leur présence, puis à 9 minutes de manipulation 87% des nitrates ont été éliminés contre 70% en présence des sulfates, ce léger écart entre ces deux courbes se poursuit jusqu'à la formation des deux paliers et ce à partir de 16 minutes où nous avons atteint un rendement d'extraction de 97%, les deux courbes sont carrément superposées.

L'ajout de 400 mg/l de sulfates n'a pas empêché les nitrates de sortir en premier du diluât (figure 40). En effet, Le rendement d'extraction des nitrates a atteint 100% à 16 minutes de la manipulation alors qu'il n'était qu'à 30% pour les sulfates, l'élimination complète, 96% ne s'est faite qu'au bout de 71 minutes d'expérience.

D'un autre coté, les courbes des rendements d'extraction des nitrates que ce soit en présence des sulfates ou non, sont complètement confondus, par conséquent nous pouvons déduire que la présence des sulfates n'a pas influencé l'élimination des nitrates.

En conclusion, la présence des sulfates aux concentrations étudiées dans le diluât n'influe que très légèrement sur la dénitrification.

La récupération des différents éléments dans le concentrât est illustrée dans les figures suivantes ;

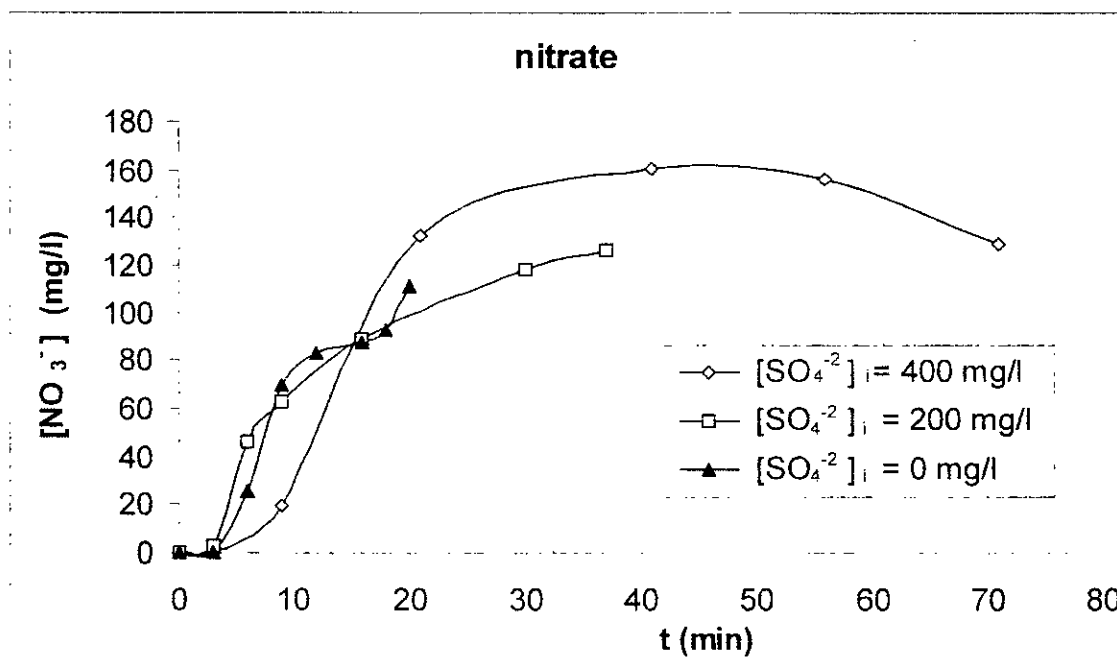


Figure 41 : Evolution des nitrates dans le concentrât pour différentes teneurs en sulfates.

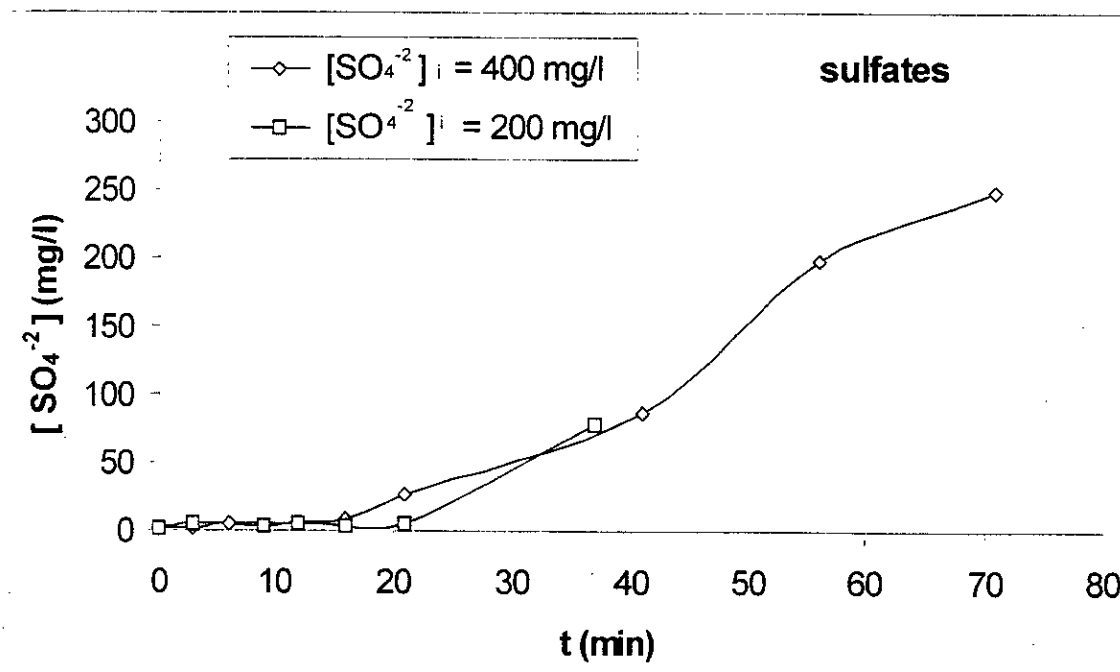


Figure 42 : Evolution des sulfates dans le concentrât.

D'après la figure 41, nous remarquons qu'au bout de 3 minutes, la teneur en nitrates reste nulle dans le concentrât, cela est lié au phénomène d'adsorption des nitrates sur la membrane. Au-delà de ces premières minutes la courbe des 200 mg/l de sulfates et celle de l'essai sans sulfates sont pratiquement confondues, alors que celle des 400 mg/l est décalée par rapport aux deux autres, donc la sortie des nitrates est ralentie par les sulfates.

L'élimination des sulfates du diluât et leur récupération dans le concentrât ne se sont pas faites instantanément. En effet, durant les 20 premières minutes les sulfates n'ont pas été retrouvés dans le compartiment concentrât bien qu'ils ne soient plus dans le compartiment diluât (figure 42). Ceci est dû en premier lieu à l'adsorption des sulfates sur les membranes puis leur libération partielle dans la saumure, donc nous pouvons déduire que le reste en sulfates est adsorbé sur la membrane.

Nous avons reporté les résultats pour chaque concentration en sulfates sur les figures suivantes :

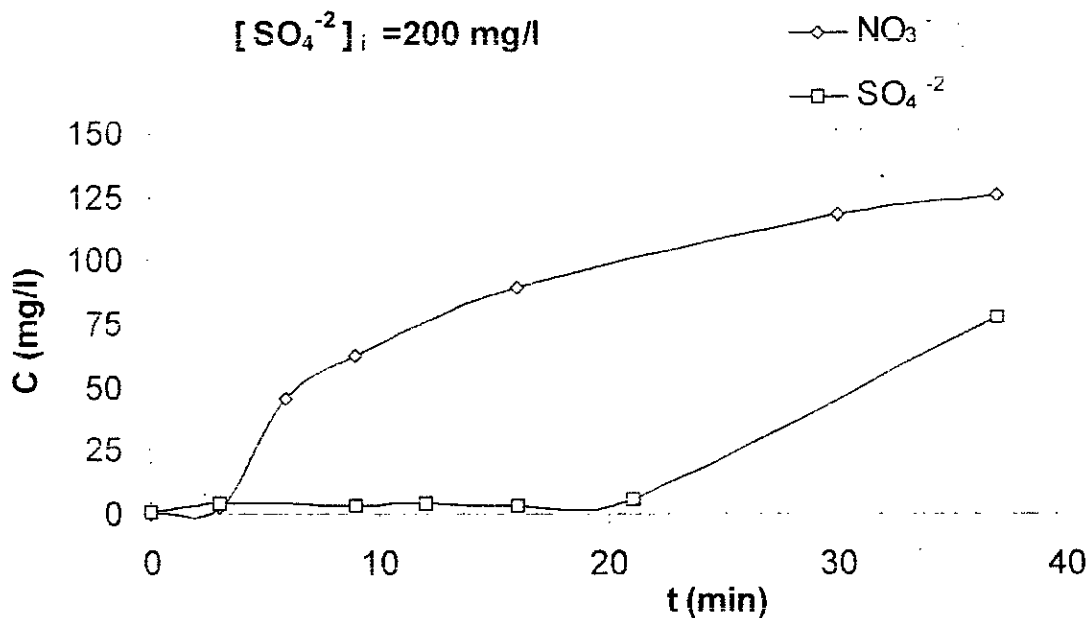


Figure 43 : Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât $[\text{SO}_4^{-2}]_i = 200 \text{ mg/l}$.

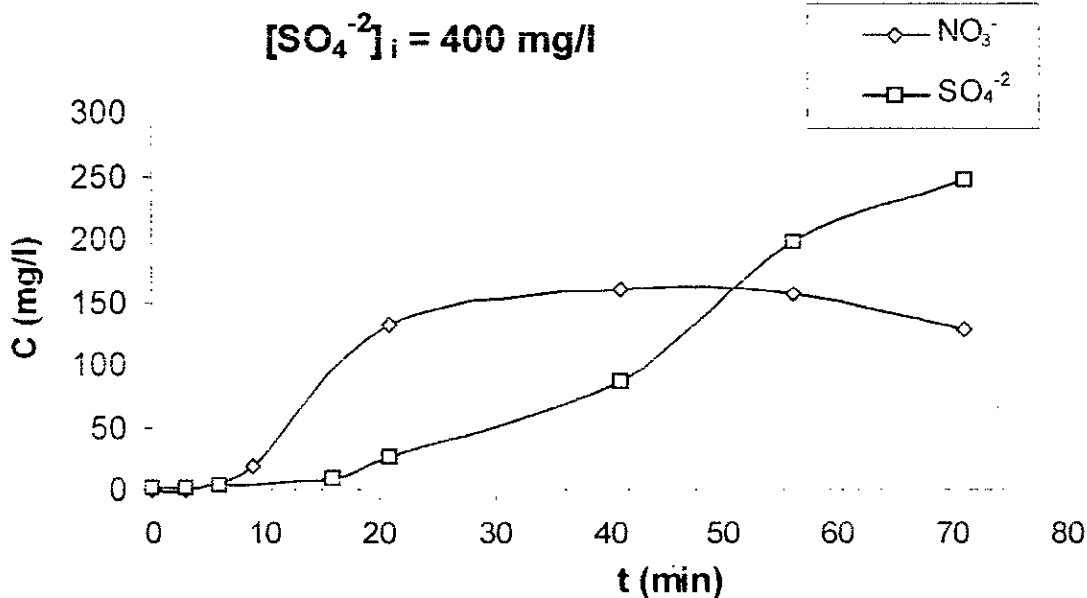


Figure 44 : Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât $[\text{SO}_4^{-2}]_i = 400 \text{ mg/l}$.

Les figures 43 et 44, nous font remarquer que dans les deux cas, les différents anions s'attardent pour sortir dans le concentrât : 3 minutes en moyenne pour les nitrates et 20 pour les sulfates ; en d'autres termes, les nitrates sont plus rapides à sortir, et que probablement ils s'adsorbent moins sur la membrane.

Pour avoir une idée plus précise, nous avons établi les bilans de masse pour chaque entité chimique, à savoir les nitrates et sulfates et pour les différentes teneurs en sulfates.

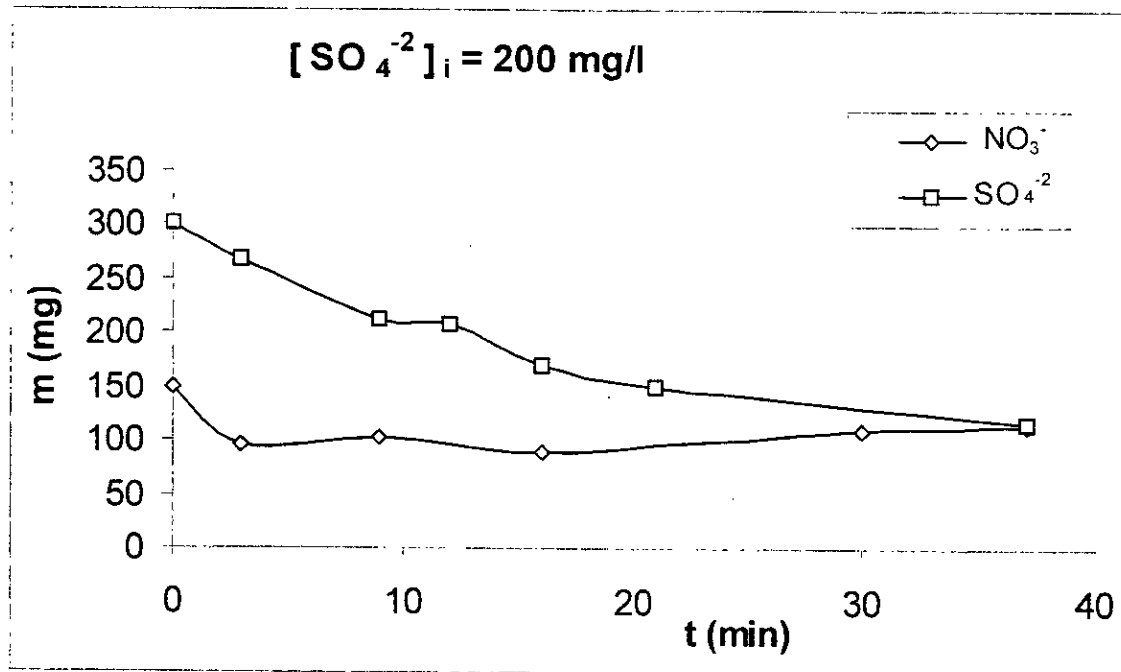


Figure 45 : Bilan de masse pour les nitrates et sulfates $[\text{SO}_4^{-2}]_i = 200 \text{ mg/l}$.

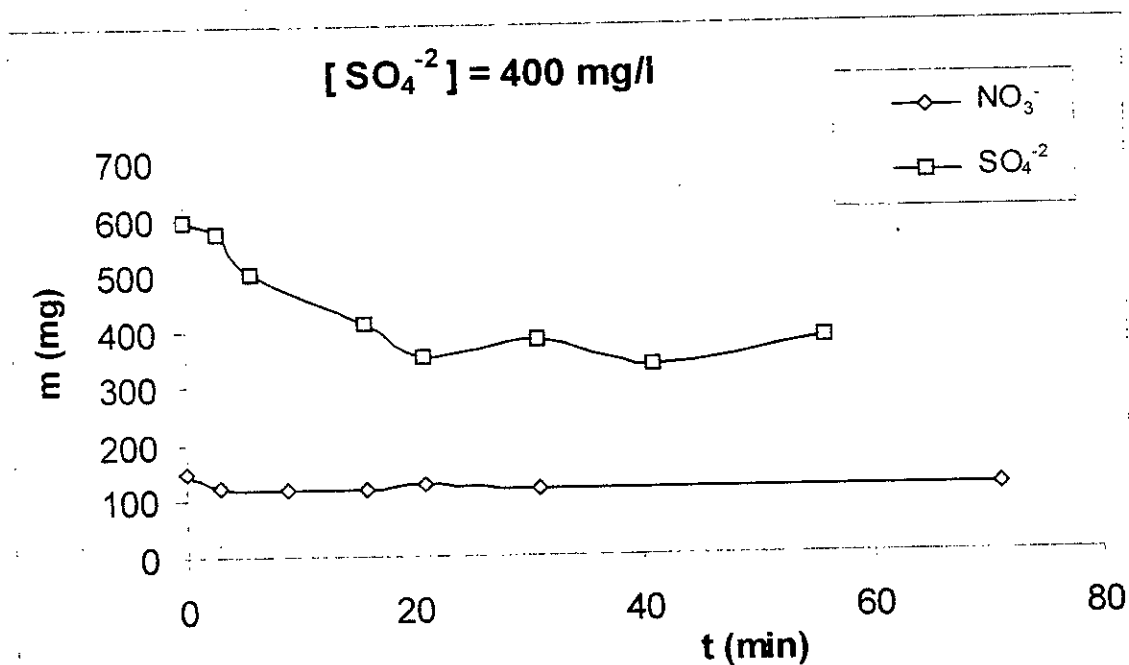


Figure 46 : Bilan de masse des différents anions $[\text{SO}_4^{-2}] = 400 \text{ mg/l}$.

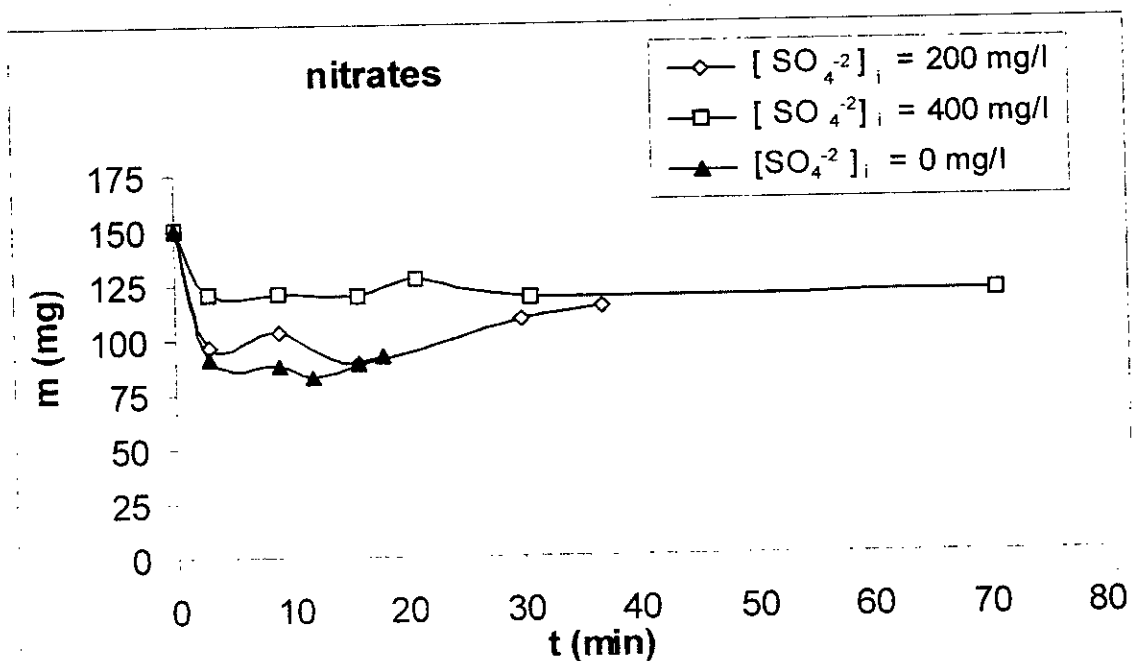


Figure 47 : Bilan de masse des nitrates en présence de différentes teneurs en sulfates.

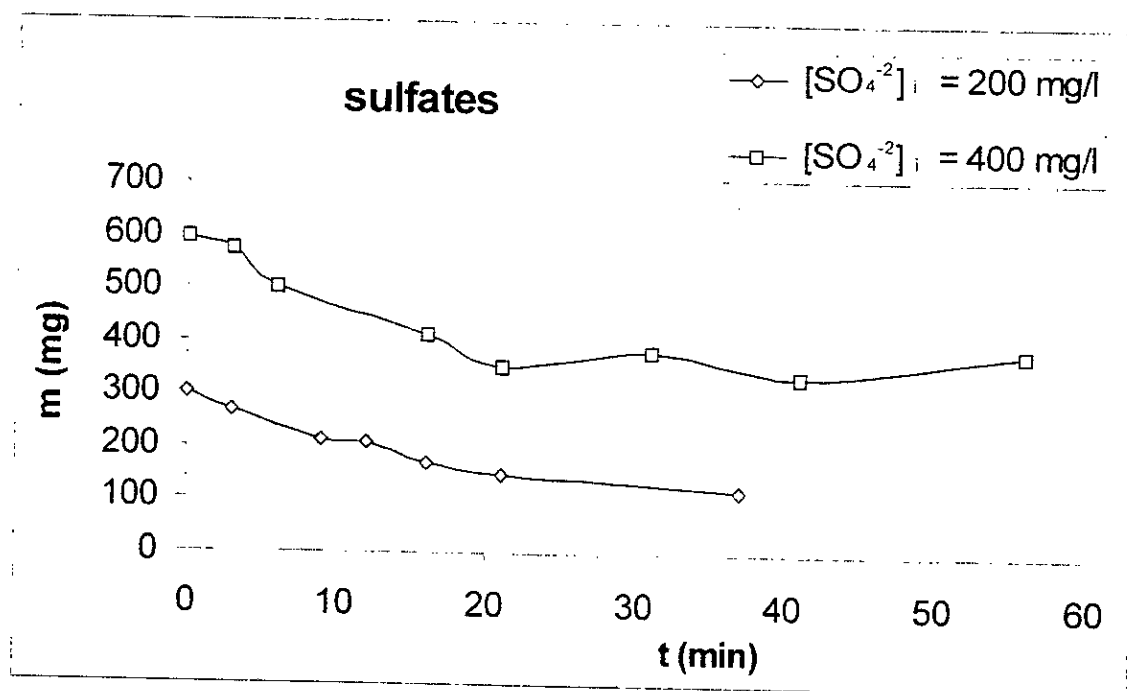


Figure 48 : Bilan de masse des sulfates pour les différentes concentrations de sulfates utilisées.

Les figures 45, 46, 47 et 48 montrent que la présence des sulfates dans la solution se traduit par une perte en masse aussi bien pour les sulfates que pour les nitrates.

Nous constatons également que pour les sulfates, la perte en masse est plus importante, elle est de l'ordre de 40 à 50% pour les concentrations utilisées. De même, nous observons un palier obtenu après 20 minutes indiquant que la perte en masse cesse dès que l'adsorption des sulfates atteint la saturation et permet enfin l'électromigration. Ces résultats confirment les cinétiques de transfert des ions sulfates présentées préalablement.

Pour les nitrates, un phénomène similaire est observé mais avec des pertes en masse plus faible. De même, nous constatons que l'augmentation de la concentration des sulfates se traduit par une perte en masse plus faible (figure 47) ; cela indique que les sulfates ont tendance à concurrencer les nitrates lors de l'adsorption.

Les rendements faradiques ont été déterminés pour chaque cas étudié, nous les présentons dans les figures suivantes :

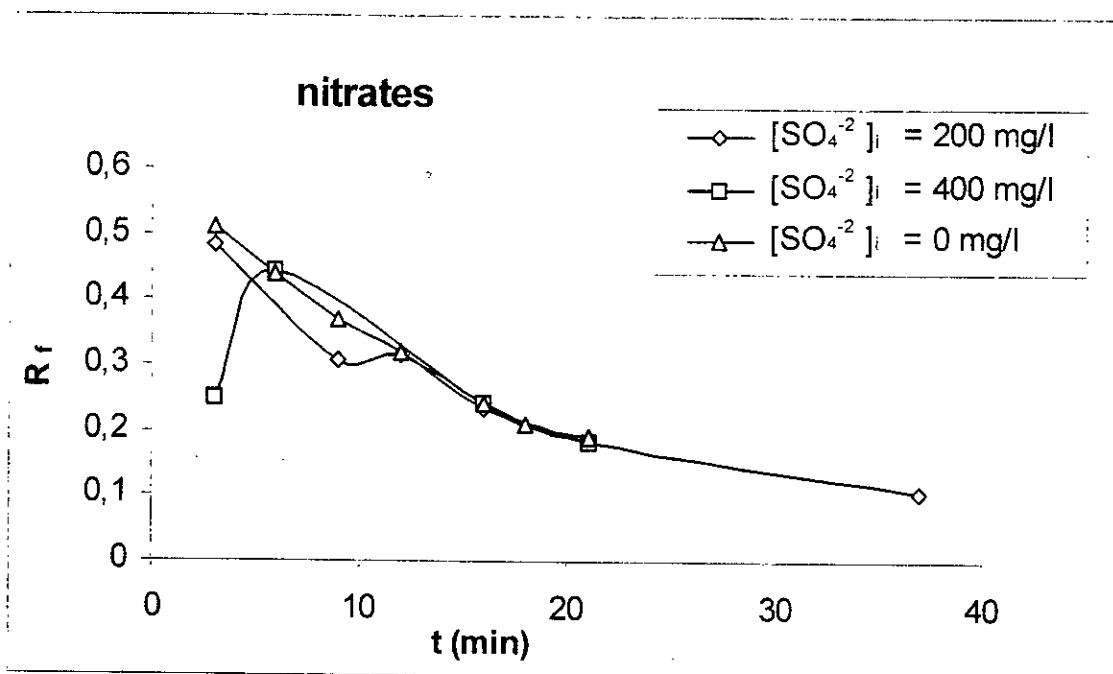


Figure 49 : Rendement faradique des nitrates pour les différentes teneurs en sulfates dans le diluât.

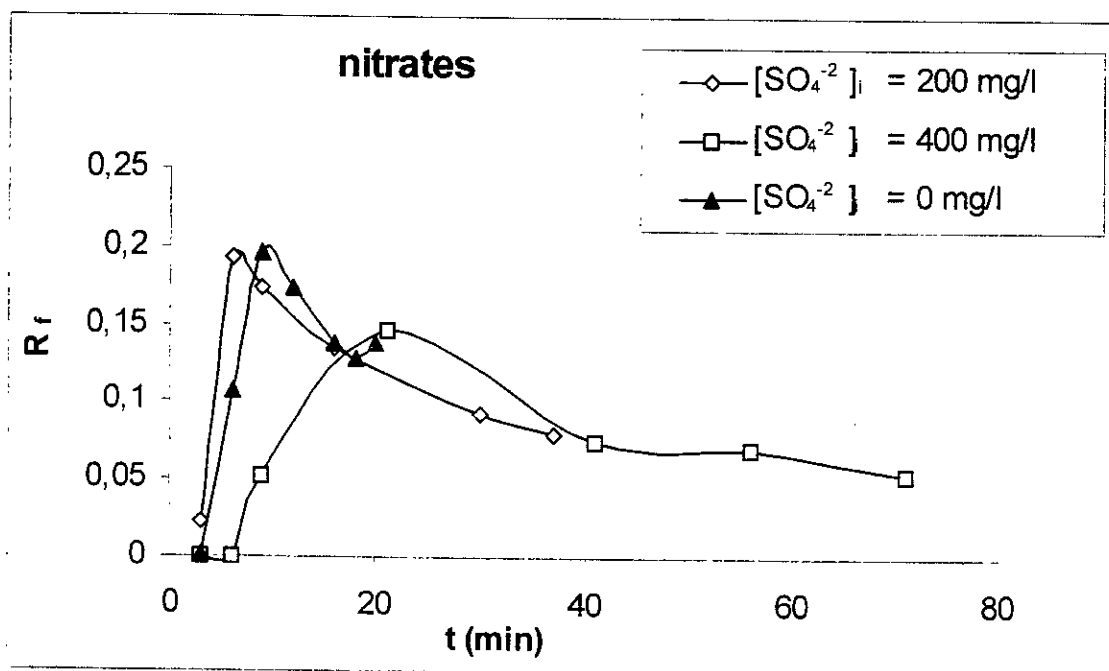


Figure 50 : Suivi des rendements faradiques des nitrates dans le concentrât.

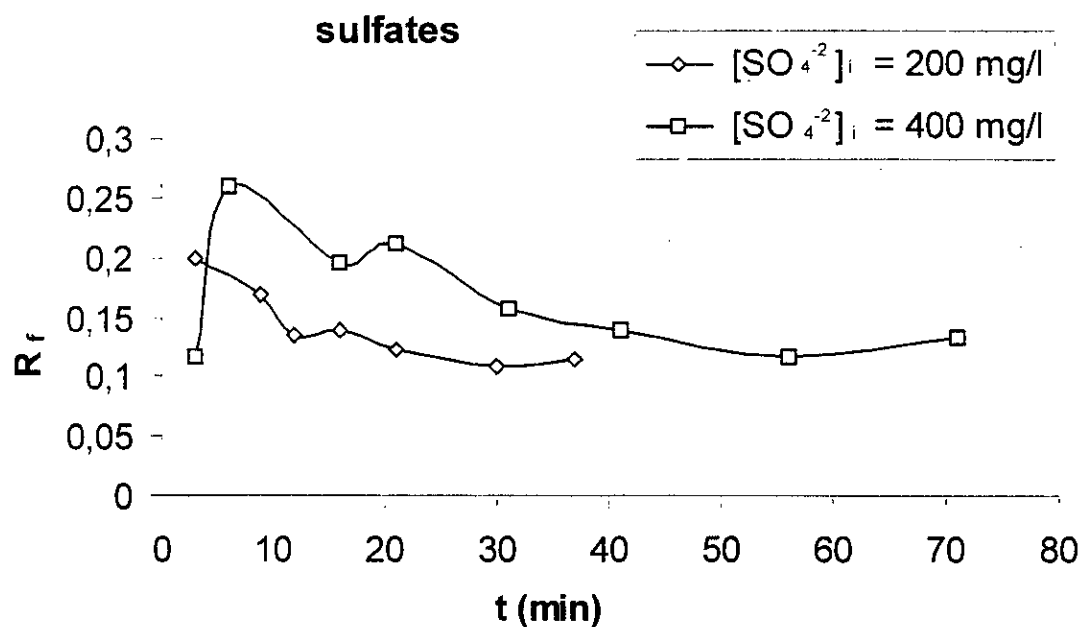


Figure 51 : Rendements faradiques des ions sulfates dans le diluât.

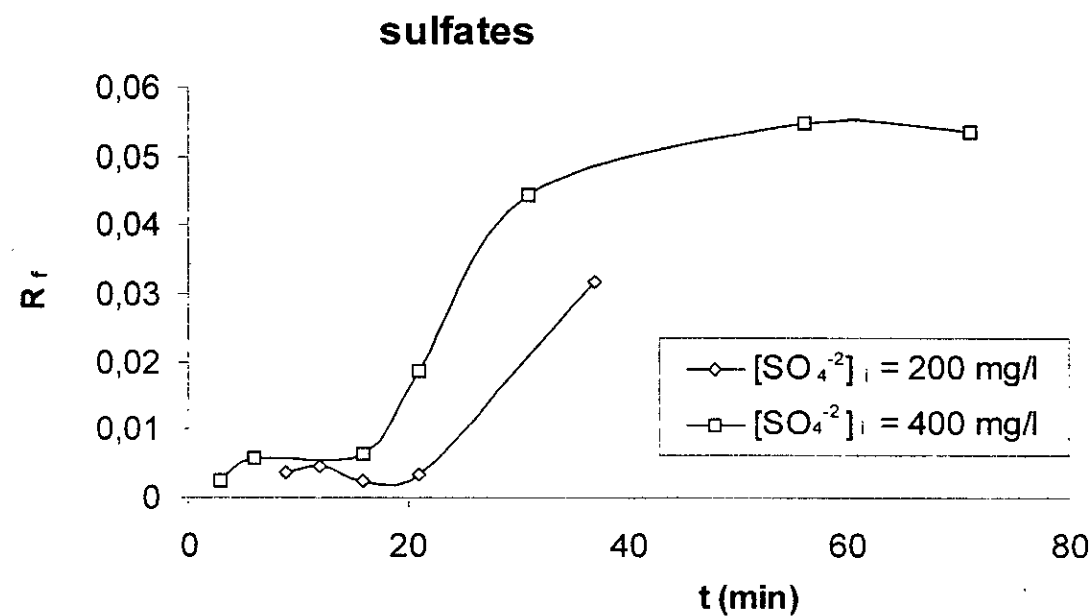


Figure 52 : Evolution des rendements faradiques des ions sulfates dans le concentrât.

D'après les figures 49 et 51, nous remarquons qu'à 3 minutes de manipulation, le rendement faradique des nitrates et sulfates dans le cas des 400 mg/l de sulfates est faible par rapport aux autres, puis nous constatons un rendement maximal à 6 minutes et encore une autre diminution.

Dans le concentrât, pour les nitrates (figure 50) on constate une consommation d'énergie nulle durant les 3 premières minutes pour 200 mg/l de sulfates et 6 minutes pour les 400 mg/l, ce qui correspond à l'adsorption des nitrates sur la membrane. Au bout de 6 minutes pour 200 mg/l et 20 minutes pour les 400 mg/l de sulfates rajoutés nous constatons un rendement faradique maximal donc une consommation d'énergie électrique importante suivie par une autre baisse. Nous déduisons que l'électromigration des nitrates pour le premier cas consomme beaucoup d'énergie et la diminution du rendement faradique correspond à l'entrée des sulfates dans le concentrât.

La figure 52, nous montre que les rendements faradiques des sulfates sont quasiment nul au début des manipulations (20minutes) ce qui est dû au phénomène d'adsorption des sulfates sur la membrane et donc le non-transport d'énergie.

IV.3.2 SYSTEME DE COUPLAGE :

L'électrodialyse a permis d'obtenir une eau dont la concentration en nitrates est en accord avec la norme internationale, mais il produit simultanément une saumure chargée en nitrates. Cette dernière est traitée par le bioréacteur à biomasse fixée sur du charbon actif (figure 13).

IV.3.2.1. Adsorption des nitrates sur le charbon actif :

Afin de mieux évaluer la dénitrification biologique dans le compartiment concentrât, il est important d'étudier les cinétiques d'adsorption des nitrates sur le charbon actif.

Ces cinétiques d'adsorption résultent de la mise en contact de différentes masses de charbon actif à savoir : 1 ; 5 ; et 10 mg dans un volume de 500ml d'une solution synthétique contenant déjà 100 mg/l de nitrates, ce qui correspond à un rapport " r " de 2 ; 10 ; et 20 mg/l respectivement.

(r = la masse de charbon actif / le volume de la solution)

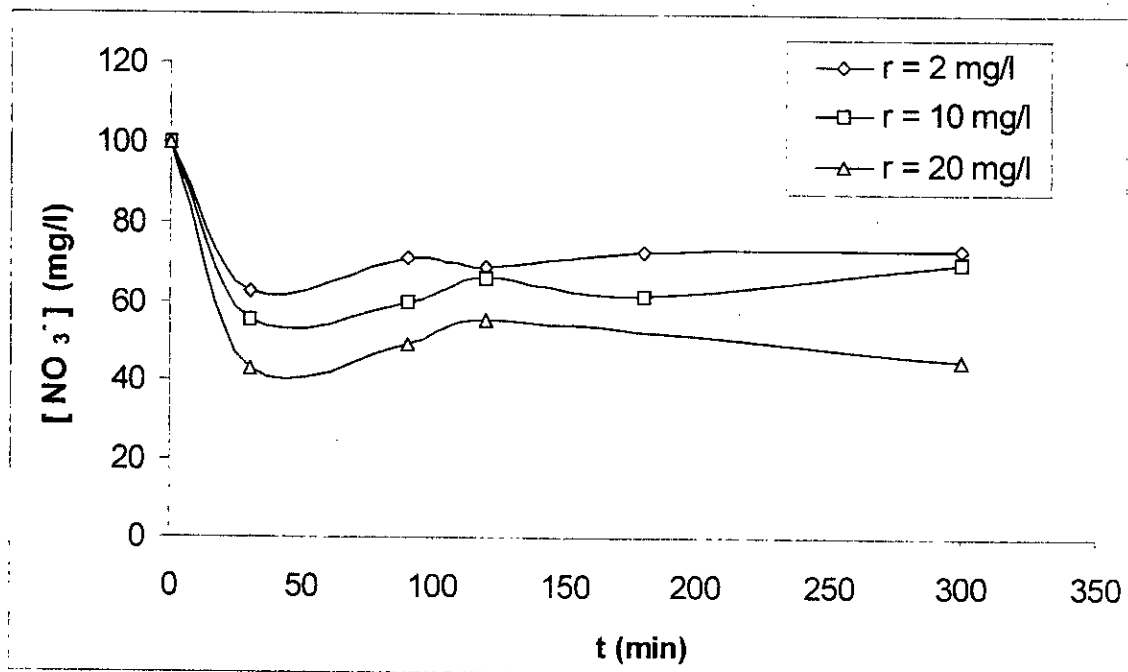


Figure 53 : Cinétique d'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif.

D'après cette dernière figure, nous pouvons constater une diminution rapide de la concentration en nitrates dans les 30 premières minutes pour les trois rapports " r ". Cette diminution est attribuée à une adsorption des nitrates sur le charbon actif jusqu'à l'obtention d'un palier indiquant l'état d'équilibre.

L'augmentation de la quantité de charbon actif induit une meilleure adsorption ce qui nous permet de conclure que cette adsorption est fonction du rapport " r ".

IV.3.2.2. Réacteur des bactéries fixées :

Après la mise en évidence de l'adsorption des nitrates sur le charbon actif, la biomasse a été fixée dessus et nous avons suivi l'évolution des teneurs en nitrates et nitrites à l'entrée et à la sortie de la colonne de dénitrification (figure 10), sachant que la colonne biologique fonctionne en continu 24/ 24heures.

Les résultats sont reportés dans les tableaux 11 et 12.

Tableau 11 : Evolution des teneurs en nitrates à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Essai	1	2	3	4	5	6
$C_{\text{entrée}}$ (mg/l)	100	98	99	101	100	101
C_{sortie} (mg/l)	10,46	6,25	5,46	5,28	4,54	3,25
Rendement de dénitrification (%)	89,54	93,62	94,48	94,8	95,46	96,78

Tableau 12 : Evolution des teneurs en nitrites à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Essai	1	2	3	4	5	6
C_E ($\mu\text{g/l}$)	8,36	9,94	10,85	7,40	9,68	7,18
C_S ($\mu\text{g/l}$)	24,53	20,9	22,52	19,23	17,66	15,61

Nous avons réalisé des essais de dénitrification et nous avons pu obtenir des valeurs au-dessous de 10mg/l qui est en deçà des normes admises par l'OMS qui est de l'ordre de 25mg/l de nitrates.

Des résultats encourageants sont également obtenus pour les nitrites où nous sommes descendus à moins de 25 $\mu\text{g/l}$ qui est également très inférieur à la norme fixée par l'OMS qui est de l'ordre de 100 $\mu\text{g/l}$.

Ces résultats ont confirmé le bon fonctionnement de la colonne biologique, ce qui nous a permis d'entamer les essais de couplage.

IV.3.2.3. Influence de l'intensité de courant sur le système de couplage :

Ces premiers essais ont été réalisés afin d'étudier le système de couplage à deux intensités de courant à savoir 20 et 50 mA correspondant à des densités de courant respectives de 0,29 et 0,72 mA/cm².

Le suivi de la concentration en nitrates au cours du temps est schématisé sur les figures suivantes :

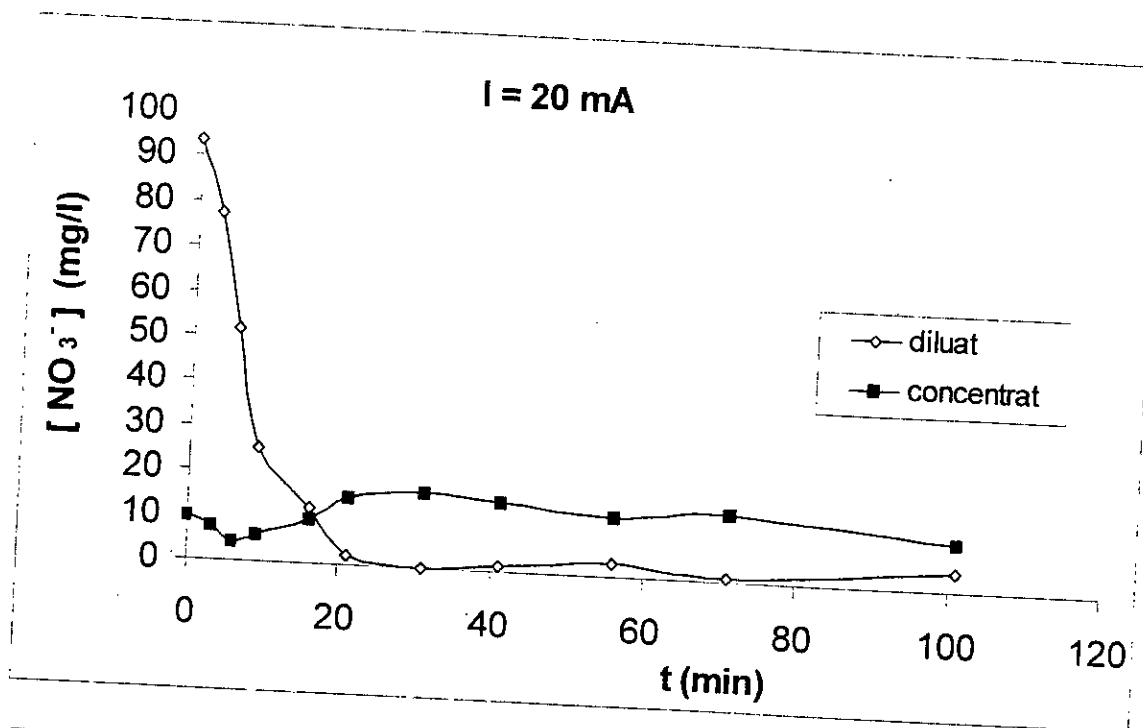


Figure 54 : Suivi de la teneur en nitrates dans les compartiments de l'électrodialyseur.

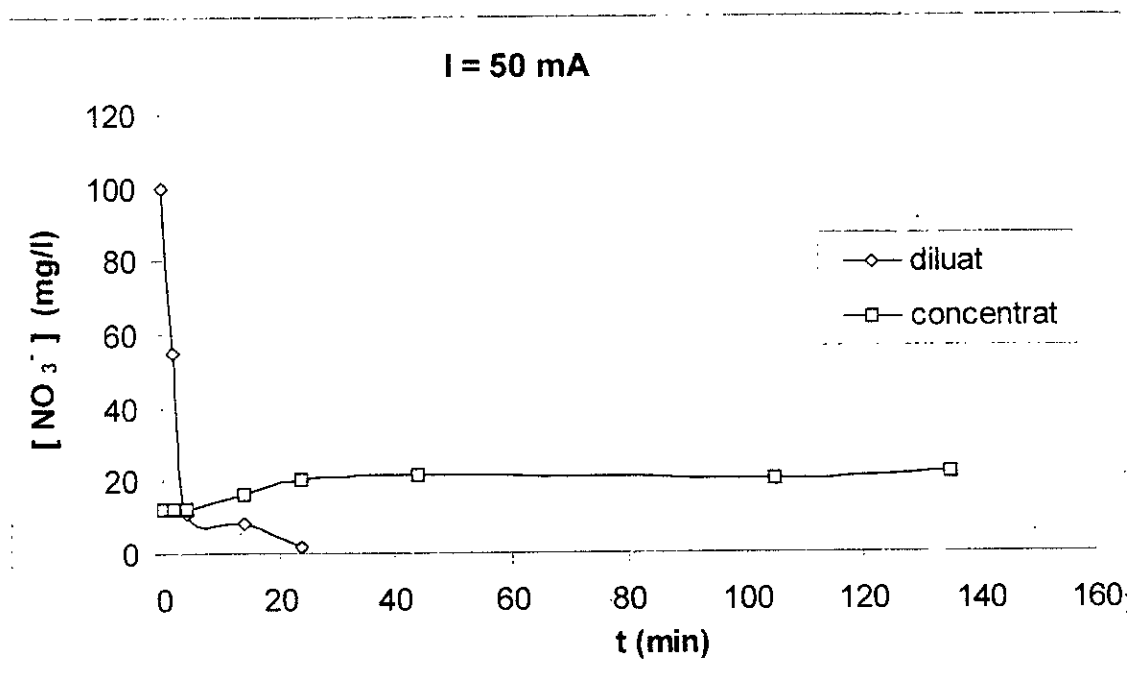


Figure 55 : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât.

Les deux premières figures 54 et 55 présentées ci-dessus, montrent que la dénitrification est bien évidente que ce soit dans le diluât où elle se fait par électrodialyse ou dans le concentrât qui est dénitrifié biologiquement.

Nous constatons dans les deux cas des concentrations initiales en nitrates non nulle. Elles sont liées à certaines quantités de nitrates qui persistent à l'intérieur de la colonne malgré un lavage régulier, la recirculation fait que les nitrates se retrouvent dans le concentrât.

Les teneurs en nitrates décelées dans le concentrât pour un courant de 50 mA sont comprises entre 11 et 21 mg/l ; alors que celle où nous avons imposé 20 mA, les concentrations varient de 5 à 15 mg/l.

Nous avons comparé l'évolution des nitrates dans le concentrât pour les deux intensités de courant et nous les avons reporté sur la figure 56.

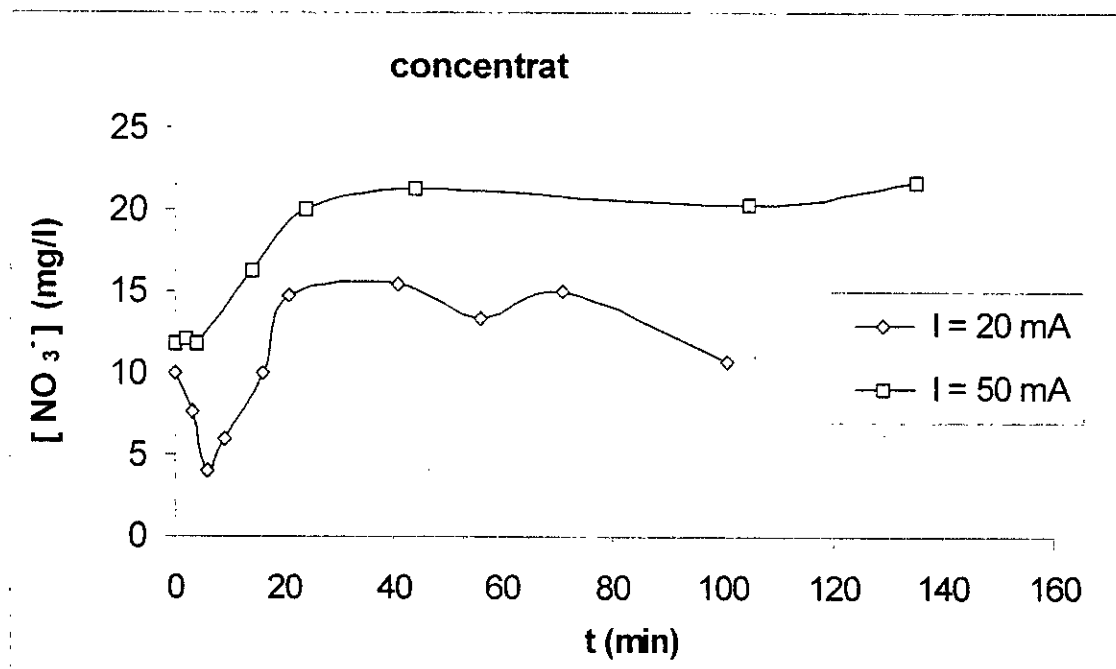


Figure 56 : Variation des ions nitrates pour les deux intensités de courants appliquées dans le **concentrat**.

D'après la figure 56, nous remarquons des chutes de concentrations pendant les 6 premières minutes de la manipulation $I = 20 \text{ mA}$, alors que pour $I = 50 \text{ mA}$ nous constatons durant les 4 premières minutes une teneur constante en nitrates. Ces anomalies sont dues au phénomène d'adsorption des nitrates sur les membranes, ce qui fait que ces derniers ne parvenaient pas au compartiment concentrât.

La dénitrification est bien évidente que ce soit dans le diluât où elle se fait par électrodialyse ou alors dans le concentrât qui est dénitrifié biologiquement ; en effet, nous avons obtenu pour les deux courants des concentrations finales en dessous de la norme exigée (50 mg/l) mais c'est la durée de dénitrification qui diffère.

Afin de mieux évaluer l'efficacité du système de couplage, nous avons comparé les résultats de l'évolution des ions nitrates dans le concentrât lors du couplage de l'électrodialyseur à la colonne biologique avec ceux obtenus sans couplage ; ils sont reportés ci-dessous :

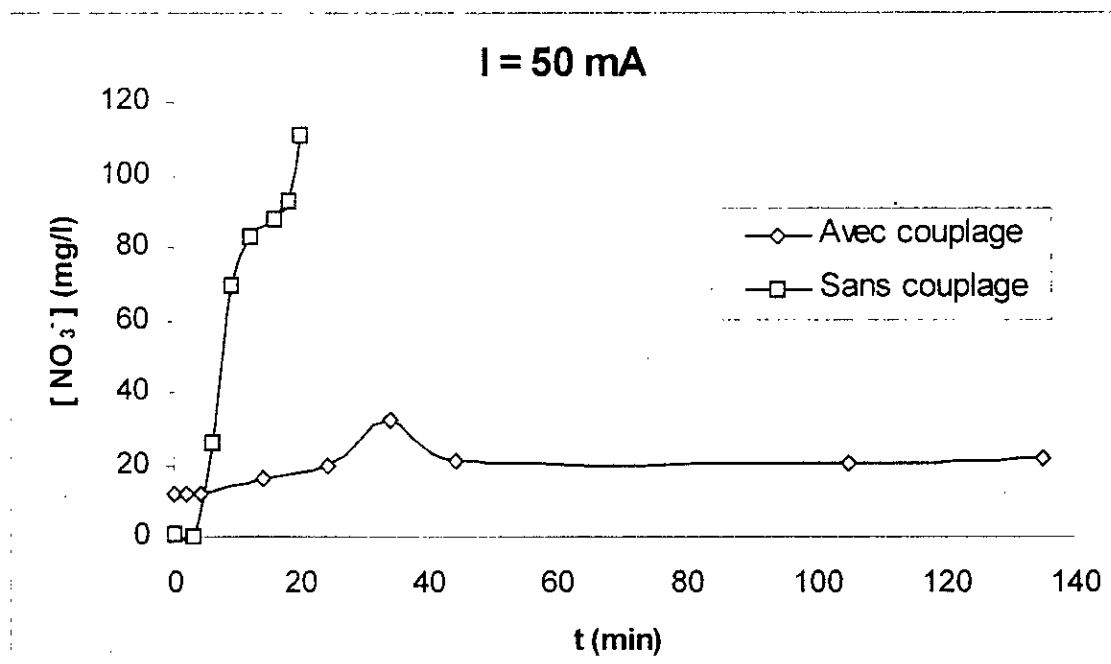


Figure 57 : Effet du couplage sur la concentration des nitrates dans le concentrât.

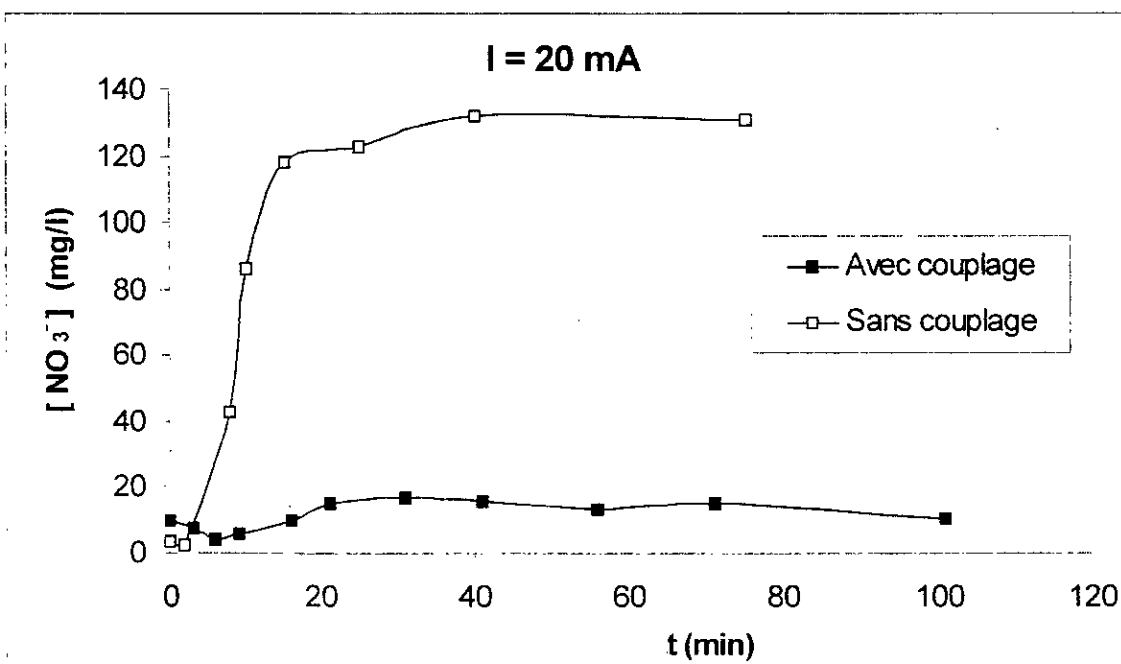


Figure 58 : Evolution de la teneur en nitrates dans le concentrât avec et sans couplage.

La figure 57, représente l'essai de dénitrification avec et sans couplage où nous avons utilisé une intensité de courant de 50 mA. Tout d'abord nous devons signaler que l'essai de dénitrification par électrodialyse sans couplage a été interrompu au bout de 20 minutes car le générateur de tension a atteint sa valeur maximale et prolonger encore le temps de manipulation aurait pu endommager les membranes. Pour éviter cela dans le cas du couplage, nous avons éteint l'électrodialyseur tout en laissant la pompe du concentrât en marche en même temps que celle de la colonne biologique ; nous avons procédé de la même manière pour 20 mA bien que le temps de dénitrification diffère du premier.

Ces deux figures montrent bien que la dénitrification par électrodialyse produit une saumure très riche en nitrates. En appliquant une intensité de courant de 50 mA nous avons relevé qu'au bout de 20 minutes de manipulation, 100 mg/l de nitrates sont récupérés dans le concentrât ; Alors qu'en appliquant le système de couplage, nous avons obtenu au bout de 24 minutes une teneur de 20 mg/l de nitrates, ce qui fait une différence très importante. En appliquant une intensité de 20 mA, nous avons relevé à la fin de la manipulation plus de 100 mg/l et en utilisant le système de couplage nous avons obtenu 16 mg/l de nitrates.

Les figures 57 et 58 confirment l'efficacité de la dénitrification par couplage électrodialyse et colonne biologique. En effet, ce système permet à la fois d'éliminer les nitrates du diluât et de dénitrifier la saumure et surtout de stabiliser la teneur en nitrate à des concentrations inférieures à la norme internationale.

IV.3.2.4. Influence de la teneur initiale en nitrates sur le couplage :

Dans cette partie, nous avons étudié la dénitrification jusqu'à des concentrations extrêmes en nitrates afin de déterminer la teneur limite pour laquelle ce procédé de couplage peut assurer la dénitrification.

Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de la concentration en ions nitrates au cours du temps tout en augmentant à chaque fois la concentration initiale en nitrates, à savoir 100 ; 450 et 6800 mg/l de nitrates, et en utilisant toujours une intensité de courant de 50 mA à température ambiante.

Les résultats sont reportés sur les figures suivantes :

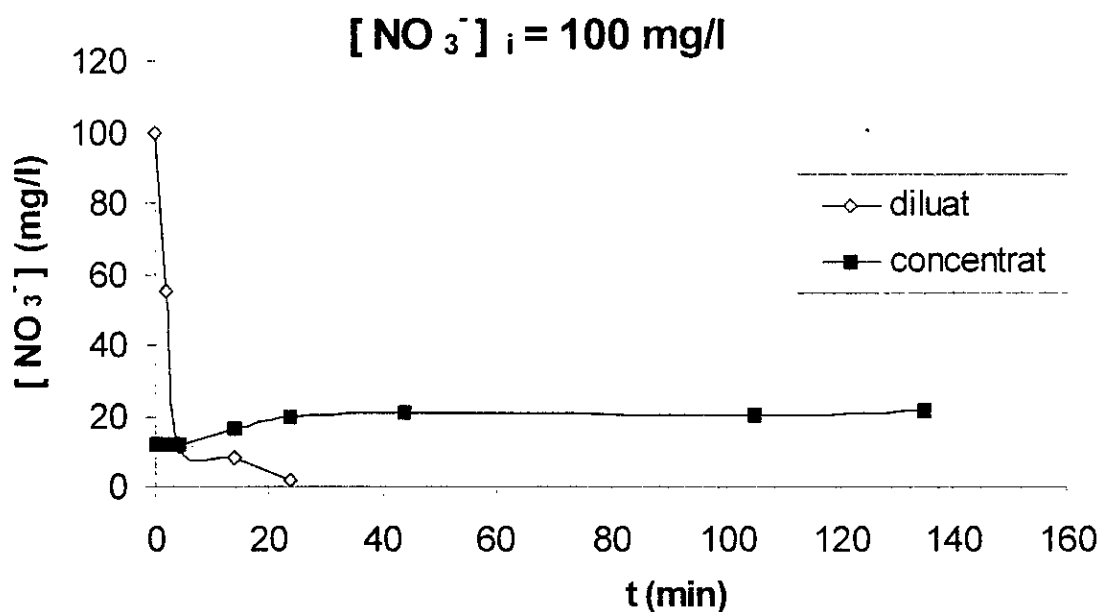


Figure 59 : Variation des ions nitrates dans les compartiments de l'électrodialyseur **avec couplage** en fonction du temps.

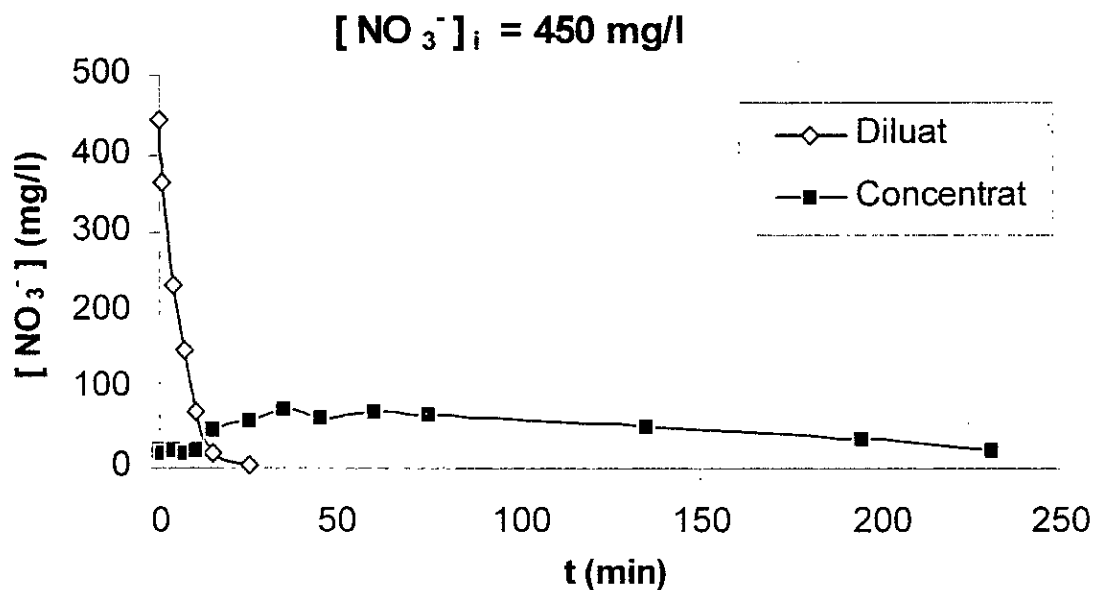


Figure 60 : Evolution de la teneur en nitrates dans les compartiments de l'électrodialyseur **avec couplage** en fonction du temps.

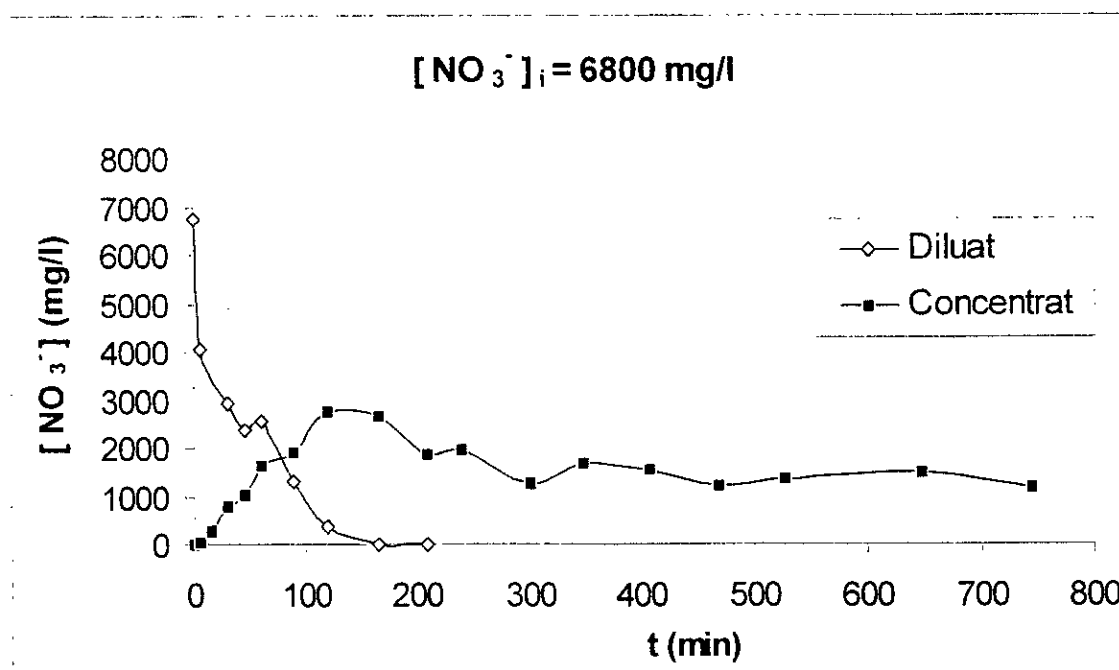


Figure 61 : Suivi de la dénitrification avec couplage dans les deux compartiments en fonction du temps.

Dans les trois essais représentés sur les figures 59, 60 et 61, nous signalons que l'électrodialyseur a fonctionné pendant une durée respective de : 24 ; 25 et 210 minutes, les teneurs en nitrates dans le diluat correspondant à ces temps de prélèvements sont : 1.92 ; 5.46 et 5.15 mg/l.

Cette déminéralisation a engendré une baisse rapide de l'intensité de courant et le générateur de tension a atteint sa valeur maximale ce qui pouvait endommager les membranes, de ce fait le fonctionnement de l'électrodialyse a été interrompu. Par contre la dénitrification biologique du concentrat fonctionnait toujours car, on n'a pas éteint la pompe de l'électrodialyseur qui assurait la recirculation de la saumure dans la colonne.

Dans le concentrat et dans les trois cas, nous avons constaté que durant les premières minutes, la teneur en nitrate ne varie pas beaucoup, cela peut être assimilé à l'adsorption des nitrates sur les membranes ; puis au centre de la courbe nous avons observé des pics correspondant à des concentrations maximales en nitrates, et enfin le rétablissement du palier. Nous pensons que les pics constatés sont relatifs à une accumulation des nitrates dans la colonne biologique.

Les teneurs finales en nitrates relevés dans le concentrât suite à la dénitrification biologique sont : 21 mg/l ; 23.5 mg/l et 1183 mg/l respectivement pour les concentrations initiales de : 100 mg/l, 450mg/l et 6800 mg/l de nitrates. Gavach et al [51] ont traité une saumure d'un électrodialyseur contenant 558mg/l de nitrates et ils ont obtenus un rendement de dénitrification par voie biologique (boues activées) de 99%, ce qui est en accord avec nos résultats.

Dans le cas des 6800 mg/l de nitrates nous avons relevé dans le concentrât une concentration finale excessive en nitrates : 1183 mg/l, nous l'assimilons à une inhibition de l'activité bactérienne ; en effet pendant plus de 12 heures de marche la concentration en nitrates n'a pas baissé en dessous de cette valeur.

IV.3.2.4.1. Comparaison avec et sans couplage :

Les résultats obtenus pour les deux systèmes avec et sans couplage sont représentés sur les figures suivantes :

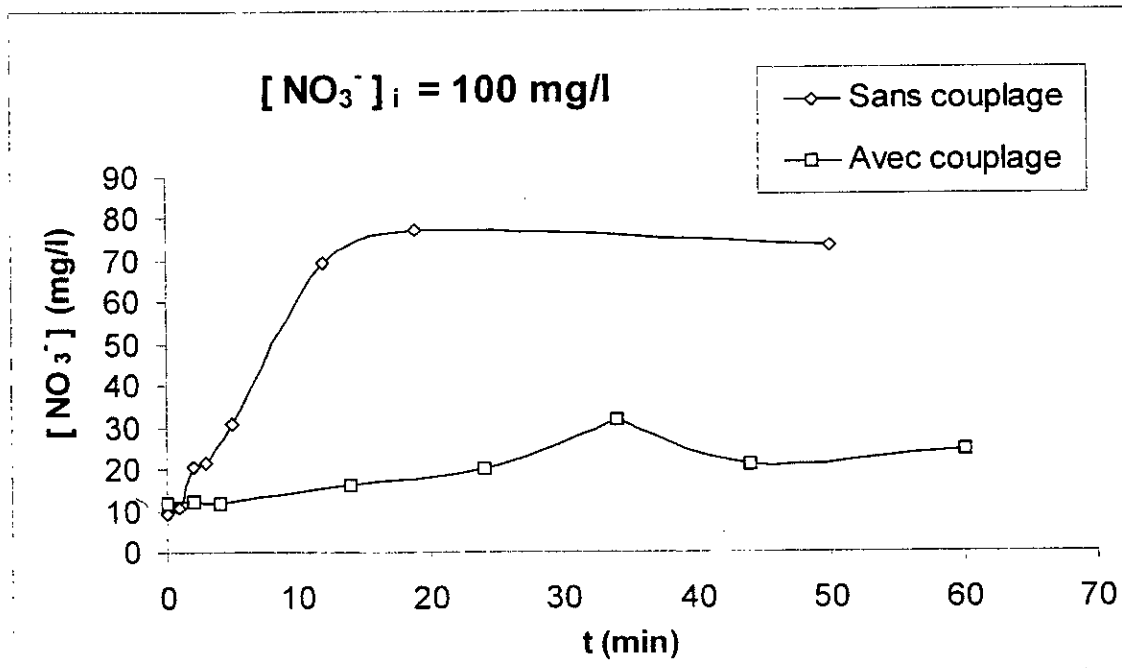


Figure 62 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le concentrât.

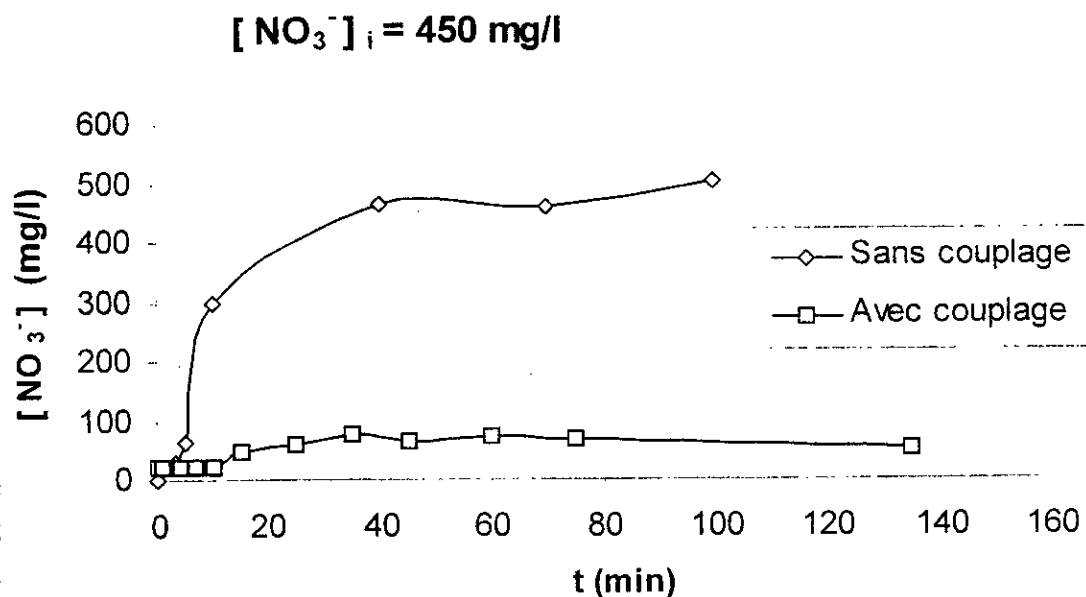


Figure 63 : Suivi des ions nitrates dans les systèmes avec et sans couplage dans le concentrât.

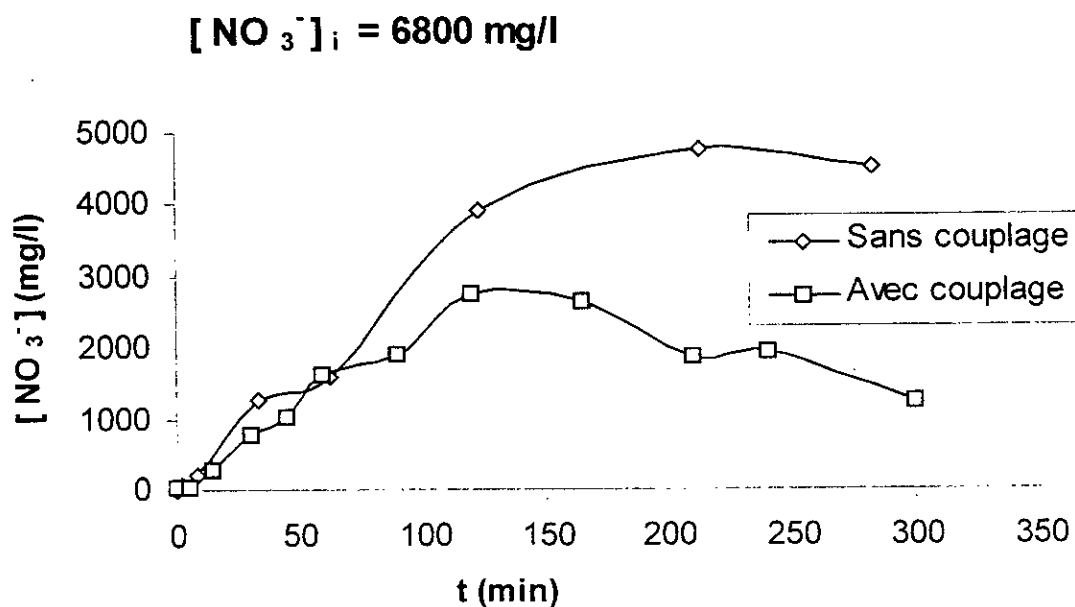


Figure 64 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps pour les deux systèmes avec et sans couplage dans le concentrât.

Les figures notées 62, 63 et 64, présentent des résultats encourageants étant donné que non seulement nous avons dénitrifié le diluât mais également le concentrât. En effet, le compartiment concentrât ne concentre plus les nitrates puisqu'ils sont dénitrifiés par voie biologique en même temps que l'électrodialyse élimine les nitrates du diluât.

Dans le cas des 6800 mg/l en nitrates (figure 64), nous constatons une inhibition de l'activité des bactéries dénitrifiantes qui est dû à un excès de substrat.

Pour les concentrations inférieures à 500 mg/l, notre procédé apparaît efficace pour la dénitrification. Toutefois, même pour de fortes concentrations (de l'ordre de 7000 mg/l de nitrates), le procédé permet de réduire 80% de la quantité des nitrates.

IV.3.2.4.2. Variation des nitrites dans le système de couplage :

Les nitrites ont été définis précédemment comme étant très nocifs, et généralement la dénitrification biologique est reliée à la formation des nitrites, ce qui nous a poussés à les doser dans le concentrât. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes :

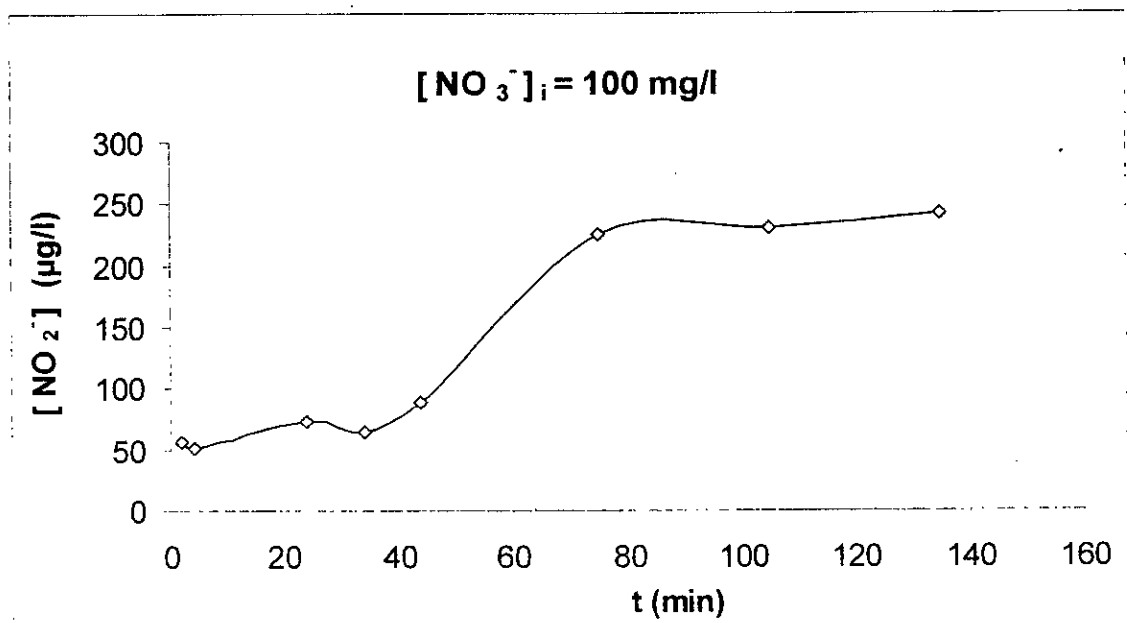


Figure 65 : Evolution des nitrites en fonction du temps dans le concentrât.

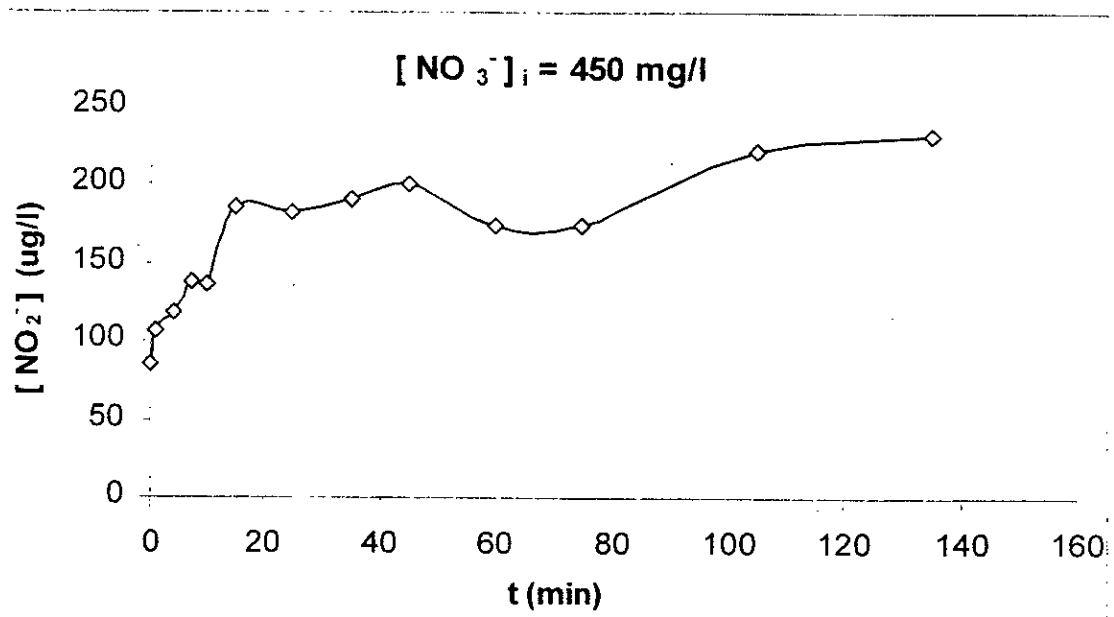


Figure 66 : Suivi des nitrites en fonction du temps dans le concentrât.

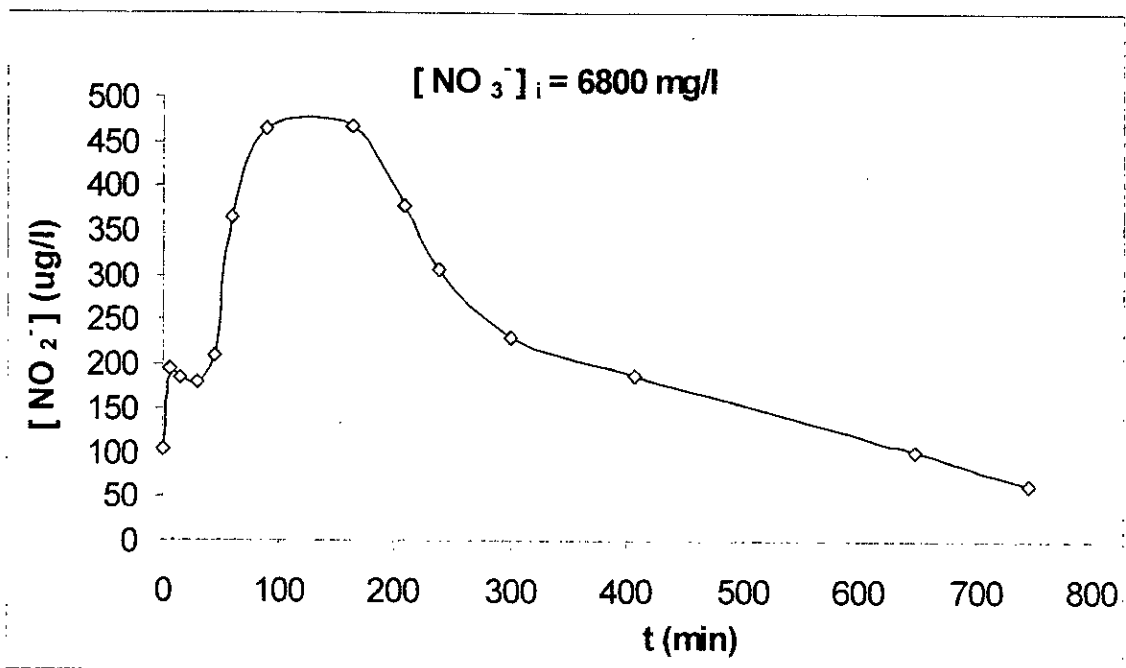


Figure 67 : Suivi des nitrites en fonction du temps dans le concentrât.

D'après les figures 65 et 66, nous avons relevé les teneurs finales en nitrites pour chaque cas à savoir : 241 $\mu\text{g/l}$ pour 100 mg/l et 231.5 $\mu\text{g/l}$ pour 450 mg/l de nitrates, nous pouvons remarquer que ces teneurs dépassent largement la concentration maximale admissible (100 $\mu\text{g/l}$).

En ce qui concerne le cas des 6800 mg/l de nitrates rajouté, nous avons préféré laisser la colonne en marche pendant 12 heures, pour laisser le maximum de temps aux bactéries dénitrifiantes afin d'éliminer les nitrites produite dans la colonne, sans oublier que nous avons éteint l'électrodialyseur au bout de 210 minutes. Les concentrations finales obtenues pour les nitrites et les nitrates sont respectivement 63 $\mu\text{g/l}$ et 1183 mg/l ; ceci indique que les bactéries dénitrifiantes étaient saturées et ne dénitrifiait plus, par conséquent pas de production de nitrites ce qui justifie la valeur des nitrites trouvée.

Vu les résultats obtenus surtout en ce qui concerne les nitrites, nous avons pensé à faire des essais sans couplage sur une colonne dont le lit a une hauteur plus importante.

IV.3.3 Le réacteur biologique

Le réacteur biologique est identique à celui de la figure 10, nous n'avons que la colonne de dénitrification.

La nouvelle colonne a un volume total de 2l, et un diamètre de 50 cm. Le support utilisé est toujours du charbon actif sur lequel nous avonsensemencé 100ml de souche ; ce qui a formé un lit d'une hauteur de 70 cm. L'alimentation reste inchangée, à savoir : 100 mg/l de nitrate ; 0.5 mg/l de phosphates et 500 mg/l de lactose.

La solution circule en continu en un flux ascendant.

Afin d'exploiter au mieux la hauteur du lit nous avons étudié différentes vitesses de circulation à savoir : 0.3 ; 0.45 ; 0.6 et 0.8 m/h.

Les résultats obtenus sont représentés les figures 68 et 69 :

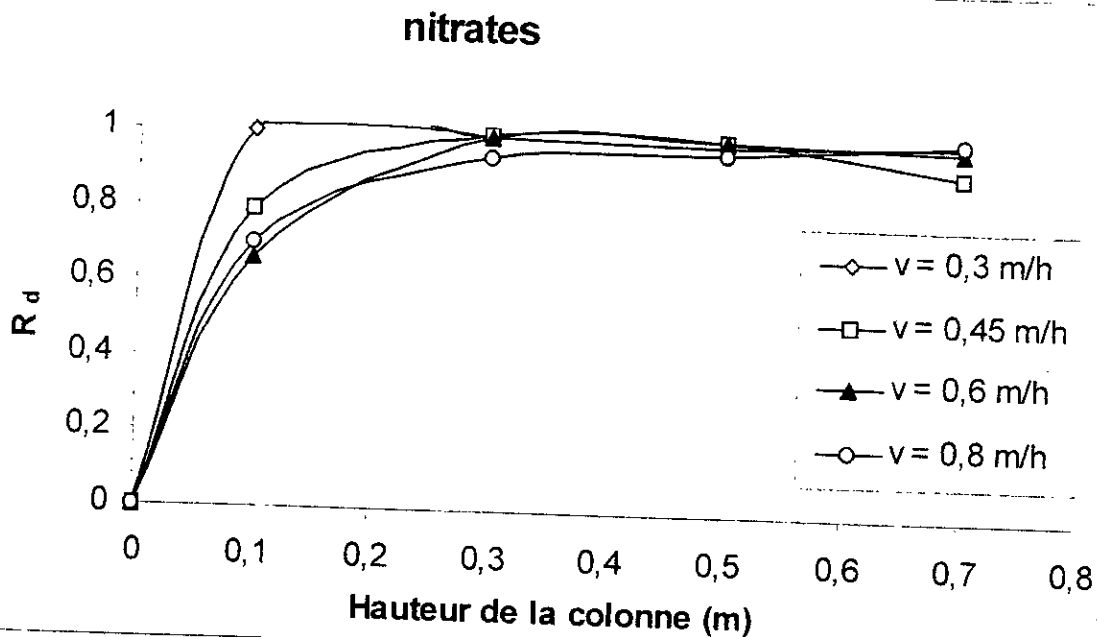


Figure 68 : Evolution du rendement de dénitrification en fonction des différentes hauteurs.

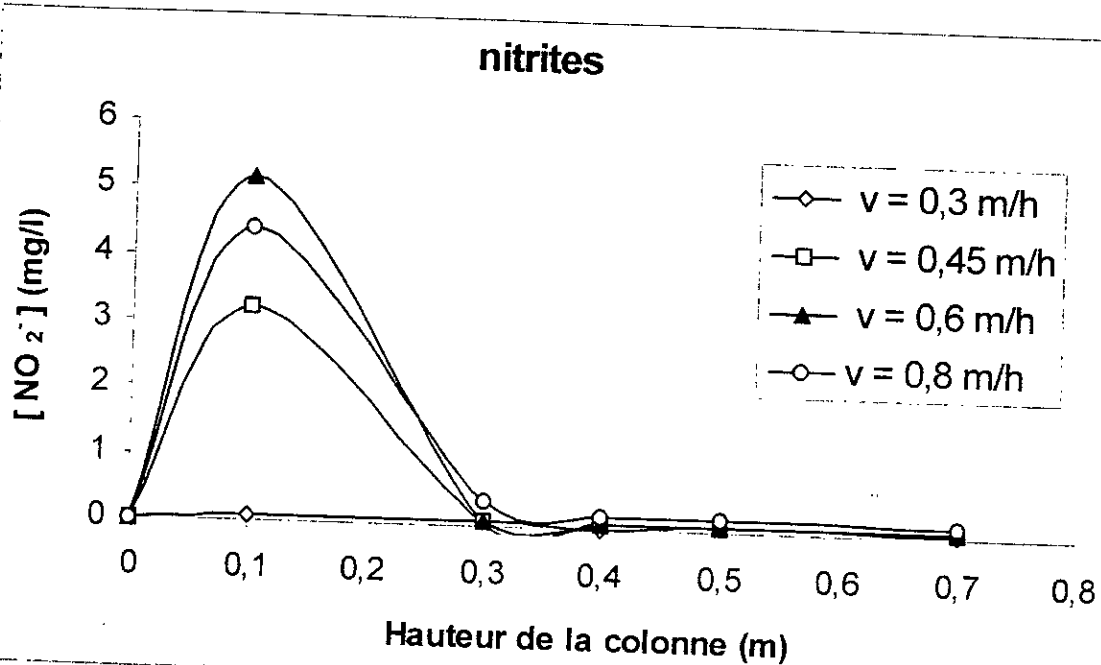


Figure 69 : Evolution des nitrites en fonction de la hauteur de la colonne à différentes vitesses de circulation.

En suivant l'évolution des nitrates dans la colonne biologique (figure 68), nous constatons que le rendement de dénitrification atteint les 99% pour les cinq vitesses utilisées.

En appliquant une vitesse de 0.3 m/h, nous obtenons un rendement de dénitrification de 100% à 10cm de la base de la colonne. Pour 0.45 et 0.6 m/h, il nous a fallu une hauteur de 30 cm pour une dénitrification totale. A la même hauteur nous avons noté un rendement de 94% pour la vitesse 0.8 m/h.

En parallèle, nous avons noté les teneurs en nitrites correspondantes (figure 69), dans le cas de 0.3 m/h nous avons constaté que la concentration en nitrites est restée toujours en dessous de la norme (0.1 mg/l) tout au long de la colonne ; pour les autres vitesses nous avons remarqué des pics assez importants en nitrites puis une baisse qui est déjà en dessous de la norme, pour 0.45 et 0.6 m/h à partir de 30 cm.

Nous avons tracé la variation des nitrites et nitrates pour les différentes vitesses et nous les avons reporté sur les figures qui suivent :

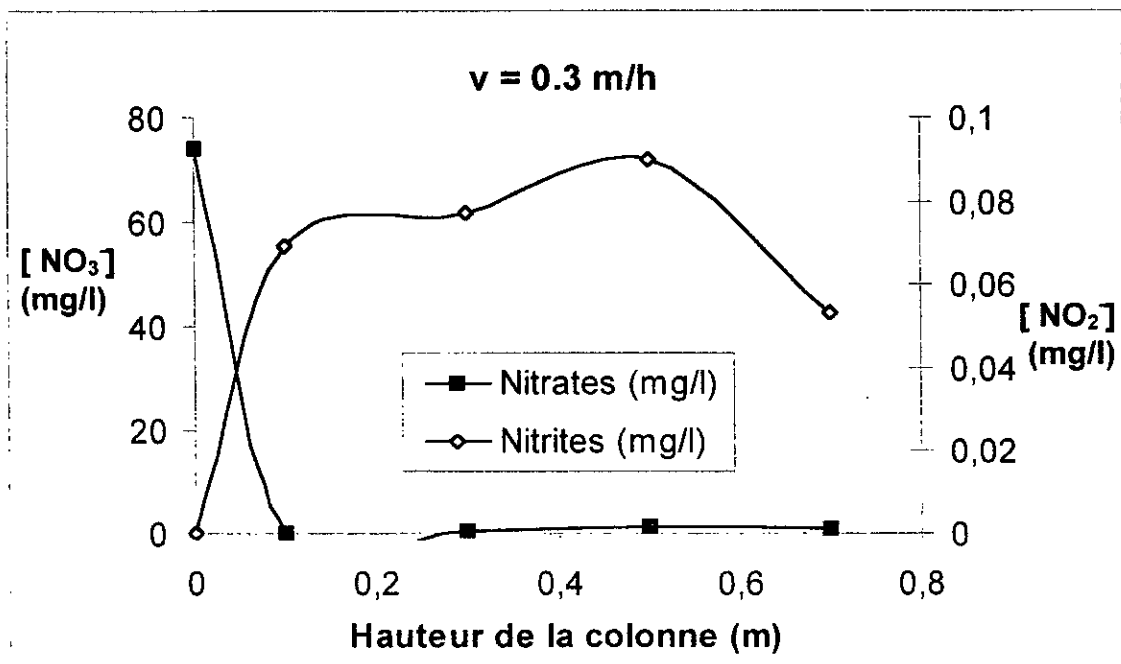


Figure 70 : La variation de la teneur en nitrates et nitrites en fonction de la hauteur de colonne.

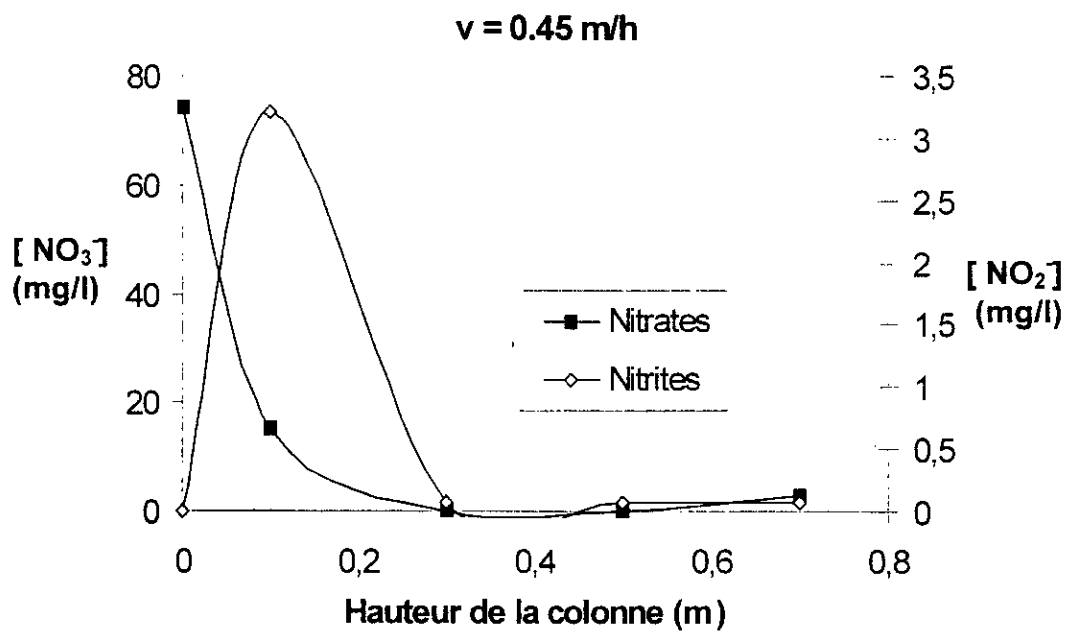


Figure 71 : Evolution des nitrates et nitrites dans la colonne pour une vitesse de circulation de 0.45m/h.

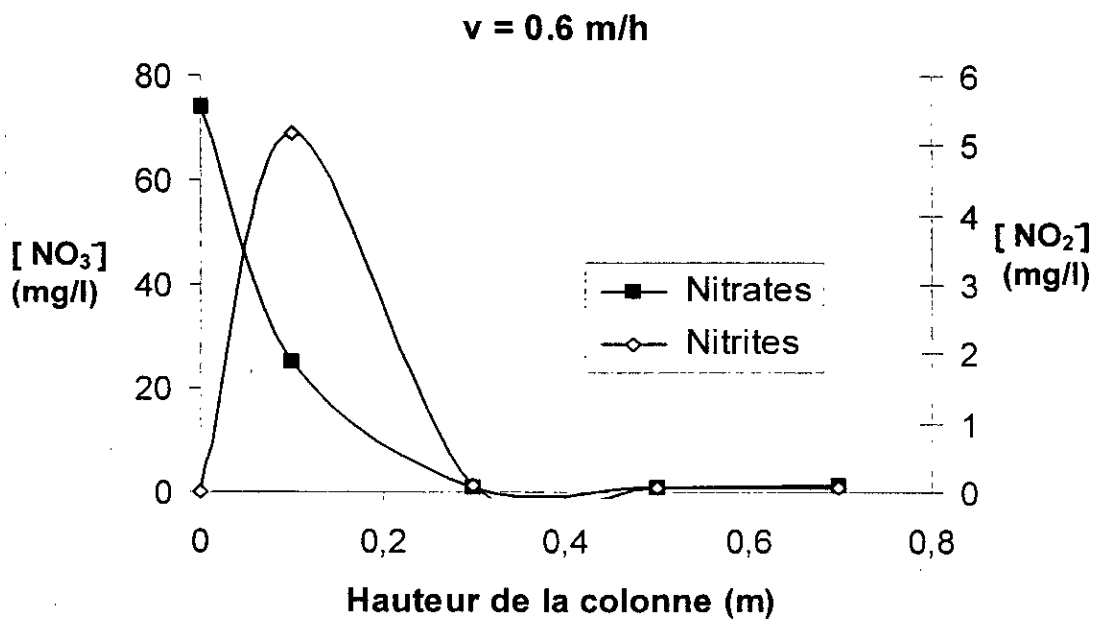


Figure 72 : Suivi des nitrites et nitrates en fonction de la hauteur de colonne.

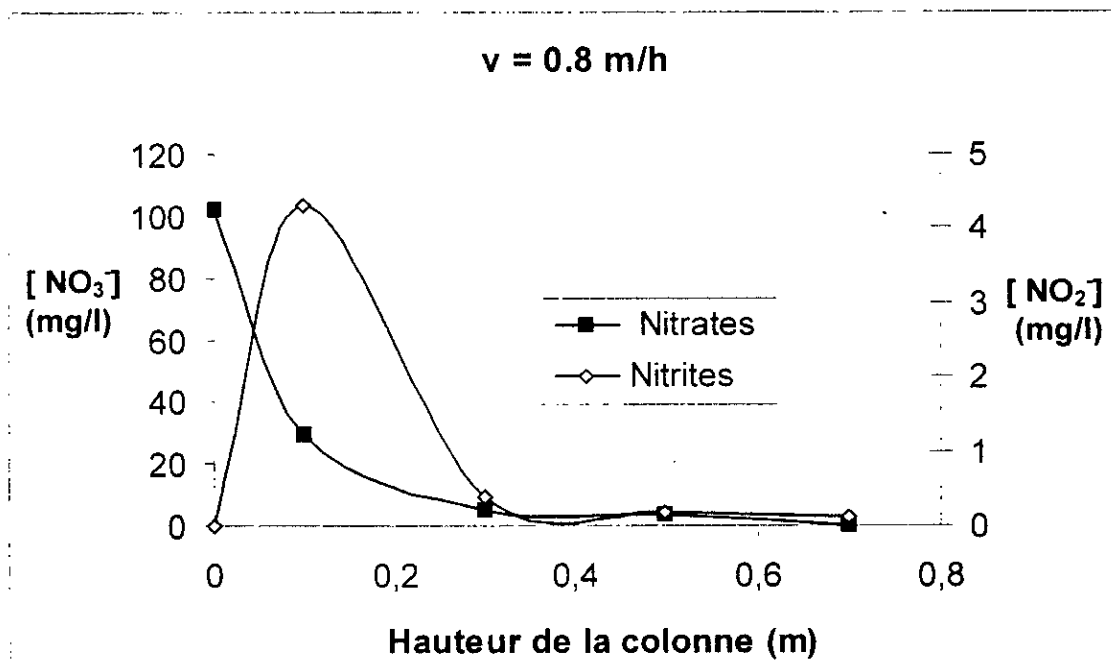


Figure 73 : Evolution des deux ions dans la colonne pour une vitesse de circulation de 0.8m/h.

D'après les figures notées de 70 à 73, nous avons obtenu des pics au niveau des nitrites qui correspondent à des teneurs en nitrates en dessous de la norme, et même une dénitrification totale dans le cas où la vitesse de circulation appliquée est de 0.3 m/h (Figure 70). Puis dans un deuxième temps, la chute brutale des nitrites montre l'induction de la *nitrite réductase* pour réduire les nitrites en azote gazeux.

En analysant ces différentes données, nous pouvons déduire que les vitesses de 0.3, 0.45 et 0.6 m/h sont très intéressantes car non seulement la dénitrification a été rapide mais surtout nous avons obtenu des teneurs en nitrites très encourageantes pour ce procédé.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons pu vérifier en premier lieu, les avantages de l'électrodialyse à savoir le pouvoir de dénitrifier une eau potable sans traitement et immédiatement. Cependant, ce procédé produit une saumure concentrée en nitrates, de ce fait, nous avons étudié deuxième partie l'associé la dénitrification par électrodialyse à l'élimination des nitrates par voie biologique au moyen d'un bioréacteur à biomasse fixée ce qui nous a permis de réduire les nitrates du concentrât en azote gazeux.

Le premier volet de cette étude est la dénitrification par électrodialyse ; nous avons entamé cette partie par une optimisation de l'intensité de courant. En effet, nous avons retenu l'intensité 50 mA car en l'utilisant nous avons constaté une consommation d'énergie et un temps de dénitrification moyen.

Une fois l'intensité de courant optimisée, nous avons étudié l'influence des chlorures et sulfates sur l'électromigration des nitrates. En premier lieu, nous avons constaté que la présence des chlorures freine la migration des nitrates vers le compartiment concentrât, mais cette influence n'augmente pas avec la concentration en chlorures. En ce qui concerne les sulfates, nous avons constaté que la présence des sulfates aux concentrations étudiées n'a influencé que très légèrement l'élimination des nitrates par contre, ils ont eu tendance à concurrencer les nitrates lors de leur adsorption sur la membrane.

Nous avons consacré la dernière partie à l'étude du couplage électrodialyse-réacteur biologique, dans un premier temps nous avons étudié l'influence du courant. Nous avons constaté que ce système permet effectivement d'éliminer les nitrates du diluât et de dénitrifier la saumure tout en stabilisant la teneur en nitrates à des concentrations inférieures à la norme internationale.

D'autre part, nous avons étudié l'efficacité de ce procédé hybride à des teneurs extrêmes en nitrates. Nous avons remarqué qu'à des concentrations inférieures à 500 mg/l, notre procédé nous permet d'avoir des teneurs finales en nitrates en accord avec la norme internationale ; mais pour de fortes concentrations (de l'ordre de 7000 mg/l de nitrates), ce même système permet de réduire 80% de la quantité des nitrates. En parallèle, nous avons dosé les nitrites dans la saumure et nous avons constaté d'importante production de nitrites qui dépassent largement la concentration maximale admissible (100 µg/l).

Pour palier à cela, nous avons mis au point une autre colonne avec une hauteur du lit plus importante. Nous avons fait des essais sans couplage sur la colonne et nous avons constaté que la dénitrification est très rapide mais surtout nous avons obtenu des teneurs en nitrites très encourageantes.

Enfin, ce processus hybride nous permet d'améliorer les processus classiques, car en effet nous avons dénitrifié une eau potable sans risquer de déplacer cette pollution au contraire nous les avons éliminer radicalement. Ces résultats obtenus sont très satisfaisants et encourageants, d'ailleurs le laboratoire de biotechnologie a déjà entamé la suite de cette étude afin de mieux exploiter les nouvelles données.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. DOSAGE DES NITRATES : Méthode au réactif SULFOPHENIQUE (Norme AFNOR NF T 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 en quartz.

Mode opératoire :

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

II. DOSAGE DES CHLORURES : selon la méthode de MOHR : (Norme AFNOR NF T 90 014)

Principe :

On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4.79 g/l.
- Chromate de potassium : solution à 50 g/l.

Mode opératoire :

- *Essai à blanc* : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0.1 ml de solution chromate de potassium.
- Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

Expression des résultats :

La teneur en chlore de l'échantillon est donnée en milligramme d'ions Cl⁻ / l, suivant l'expression :

$$\frac{(v - b) \times 1000}{V \times K}$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml).

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml).

V : volume de la prise d'essai (10 ml).

K : facteur dépendant de la dilution subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

III- DOSAGE DES SULFATES : méthode turbidimétrique

Principe :

Cette méthode est basée sur le fait que les ions sulfates SO_4^{2-} se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de barium (BaCl_2) pour former du sulfate de barium (BaSO_4).

Réactifs :

- Solution stabilisante : (chlorure de magnésium, acétate de sodium, nitrate de potassium, acide acétique).
- Chlorure de barium.

Mode opératoire :

- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 ml de solution stabilisante et agiter.
- Rajouter 0.04 g de chlorure de barium, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du photomètre.
- Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda=420$ nm.
- *Essai à blanc* : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de barium.

IV. DOSAGE DES NITRITES : Méthode au réactif de DIAZOTATION : (NF T 90 013)

Réactif de diazotation :

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

Préparation du réactif de diazotation :

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

Mode opératoire :

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **K. Salem** ; Elimination des Nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions. Thèse de Doctorat, Montpellier, (1993).
- [2] : **Loehr** ; Water Technology and Quality, pp 152-159, (1947).
- [3] : **G. Martin** ; Les problèmes de l'azote dans les eaux. Technique et Documentation, Paris, (1979).
- [4] : **H. Roques** ; Fondement théorique sur traitement biologique des eaux. Technique et Documentation, Paris, (1980).
- [5] : **A. Chaib** ; Elimination des nitrates des eaux potables par électrodialyse. Projet de fin d'études, ENP, (1998).
- [6] : **A.D.Fonseca, JG.Crespo, J.S.Almeida et M.A.Reis** ; Environ.Sci.Technol, 34(8)1527, (2000).
- [7] : <http://www.inrp.fr/acces/Biogeo/cooper/eau/exemples/aydat/dangers.htm> les dangers des nitrates.
- [8] : **J. Duchemin, J. Dufis, M. Paris** ; Nitrates et eaux d'alimentation, TSM, n°4, pp181-191, (1988).
- [9] : **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, pp25-31, (1997).
- [10] : **A. Deguin, P. Rouas, A. Neveu et M. Gaspard** ; Journal Français d'Hydrologie, fasc. 2, n° 26, pp91-104, (1978).
- [11] : **F.C.Jr. Gun Derloy et R. Warner** ; Rapport de l'Environmental Protection Agency, pp. 63, (1970).
- [12] : **A. Gaid** ; Contribution à l'étude de l'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux résiduaires. Thèse Docteur Ingénieur, ENSCR Rennes, Série B, n°ordre 42, (1974).
- [13] : **J.P. Brun** ; Procédé de séparation par membranes. Edition Masson, Paris, (1989).
- [14] : **S.A. Eurodia Industrie** ; Notice technique, Electrodialyseur Modèle Eur. 2-D589, Eurodia (1994).

- [15] : **D. Largeteau** ; Publications de l'Académie d'Agriculture de France, 84, n°7, pp1-224, (1998).
- [16] : **P. Aptel** ; Les procédés de séparation par membrane, La Houille blanche, n°7/8, pp. 524-529, (1986).
- [17] : **S. Mazrou** ; Application des procédés électromembranaire aux solutions de chlorures de sodium pour la production de l'acide chlorhydrique et de soude, Thèse de Magistère, U.S.T.H.B. Alger, (1994).
- [18] : **A. Maurel** ; Dessalement des eaux par électrodialyse, Technique de l'ingénieur, J2850, (1988).
- [19] : **S.Ladjailia** ; Traitement d'un raffinat acide par électrodialyse, Projet de fin d'étude, université de Blida, (1998).
- [20] : **F.helfferich** ; Ion exchange, Mc Graw-Hill Book Co, New-York, (1962).
- [21] : **E. Toromanoff** ; Substances naturelles, la compétition chimie-biotechnologies, le cas des acides aminés, Biofutur, pp. 39-46, septembre (1986).
- [22] : **H.W.Morse, G.W.Pierce** ; Diffusion und Übersattingung in gelatine, Z.phys.chem, 45 pp. 589-607, (1903).
- [23] : **G.S.Solt** ; Electrodialysis, Ibidem 46.
- [24] : **R. Delimi** ; Colmatage d'une membrane échangeuse d'anions par des ions organiques aromatiques. Etudes des propriétés à l'équilibre et sous courant électrique, thèse de doctorat de l'USTL de Montpellier, (1995).
- [25] : **A.Fares** ; Compétition entre les électrotransports d'ions organiques et minéraux à travers une membrane échangeuses d'ions, thèse de doctorat de l'USTL de Montpellier, (1992).
- [26] : **A. Bonnin** ; Opérations unitaires, Technique de l'ingénieur, J.2840-5, (1988).
- [27] : **A.S.Tombalkian, H.J. Barton, W.F. Graydon** ; J. Phys. chem, 100, (1962).
- [28] : **T.Sadat** ; Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse, Thèse de Magister, ENP, (1996).
- [29] : **R. Ben Aim, N. Vladam** ; Technique à membranes et procédés propres, Environnement et technique, N°93, pp. 24, (1990).
- [30] : **N. Zemmouri** ; Conception et réalisation d'un électrodialyseur, Projet de fin d'étude, ENP, (1997).
- [31] : **Anoop Kapoor, T.Viraraghavan** ; Nitrate removal from drinking water, Journal of Environmental Engineering, vol 123, n° 4, (1997).

- [32] : **E.J.Bouwer, and P.B. Crowe** ; Biological process in drinking water, J.AWWA, 80(9), pp82-93, (1988).
- [33] : **B.E.Rittmann, and P.M. Huck** ; Biological treatment of public water CRC Critical Rev. Envir. Control, 19(2), pp119-184, (1989).
- [34] : **B.P. Gayle, G.D. Boardman, J.H.Sherreard and R.E.Benoit**; Biological denitrification of water, J. Envir. Engrg., ASCE, 115(5), pp930-943, (1989).
- [35] : **V.Mateju, S.Cizinska and T. Janoch**, Biological water denitrification _a rewiew, Enzyme Microbiol Technol, n°14, pp. 170-183, (1992).
- [36] : **R.S. Scriban**, Biotechnologie, Technique et Documentation, Paris, (1982).
- [37] : **L.D. Benefield and C.W. Randall**, Biological process design for wastewater treatment, Prentice Hall, Englewood-Cliffs, (1980).
- [38] : **A. Mayer**, Cours de microbiologie générale, Doin éditeur, Paris, (1984).
- [39] : **F.Rogalla, P.Ravarini, G .de Laminat and J. Coutelle**, Large -scale biological nitrate and ammonia removal. J.Inst.Water Envir. Mgmt., n°4, pp 319-329, (1990).
- [40] : **k.Hiscock, J. Lloyd, D.Lerner**, Review of natural and artificial denitrification of ground water, Water Res,25(9),pp1099-1111 (1991).
- [41] : **A.Gaid**, Epuration biologique des eaux usées urbaines , OPU édition, Alger, (1984).
- [42] : **R.E.Baumann**, JWPCF,n°44, pp 1895-1905,(1972).
- [43] : **R.N.Dawson and K.L.Murphy**, 6th international Water Pollution Research Conference, juin (1972).
- [44] : **D.Couillard**, Slaughterhouse effluent treatment by thermopile aerobic process, Water research, n°23, pp 573-579,(1989).
- [45] : **N.Haider, J.Morvan, P.Le Cloirec, G.Martin** ; Dénitrification en réacteur garni en pyrite de Fer : étude de laboratoire, Environmental Technology letters, Vol. 9, pp. 411.420, (1988).
- [46] : **N. Haider** ; Thèse de doctorat de l'université de renne I, (1987).
- [47] : **N. Haider , J.Morvan, G.Martin**, Water Supply,6,Brussels,pp 71-75, (1988).
- [48] : **I. Shahnaz, T. Makram suidan**, Electrolytic denitrification : long term performance and effect of current intensity, Water Research.vol 32,n°2, pp. 528-536,(1998).

- [49] : J.P.van der, Hoek and A. Klapwijk, Nitrate removal from groundwater, Water Res. , 21(8), pp. 989-997, (1987).**
- [50] : J.P.van der ,Hoek and J.P.M. van der, Ven ,Hoek and A.Klapwijk, Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from groundwater under different process conditions, Water Res. ,22(6), pp. 679-684 (1988).**
- [51] : C.Wisniewski, F.Persin, T.Cherif, R.Sandeaux, A.Grasmick, C.Gavach, Denitrification of drinking water by the association of an electro dialysis process and a membrane bioreacter : feasibility and application, Desalination n°139, pp199-205, (2001).**

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية المياه الملوثة بالنترات. المرحلة الأولى تخصص طريقة الكهودياليز حيث تطرقنا فيها إلى تأثير شدة التيار الكهربائي المستعمل و مدى تأثير جزيئات الكلورات و السلفات علي تصفية المياه من النترات، المرحلة الثانية تهتم ضد طريقة الكهودياليز إلى بكتيريا مختصة في إرجاع النترات إلى نتروجين غازي، درسنا فيها تأثير شدة التيار الكهربائي و التركيز الأول للنترات.

كلمات المفتاح: النترات ، الكهودياليز ، بكتيريا مختصة في إرجاع النترات إلى نتروجين غازي .

Résumé :

Le but de ce travail consiste à étudier la dénitrification d'une eau potable. La première partie concerne la dénitrification par électrodialyse où différents paramètres ont été étudiés, à savoir l'intensité du courant appliqué et l'influence des ions chlorures et sulfates sur l'élimination des nitrates. La seconde partie a été consacrée au couplage électrodialyse - procédé biologique, où l'effet de l'intensité de courant et de la teneur initiale en nitrates ont été déterminés.

Mots clés : Dénitrification, électrodialyse, bactéries dénitrifiantes, nitrates.

Abstact :

The object of this work has consisted in studying the denitrification of a drinking water. The first part has concerned the denitrification with electro dialysis, where various parameters were studied namely the current intensity applied and the influence of the ions chlorides and sulphates on the elimination of nitrates. The second part was devoted to the combinin process electro dialysis - biological, where the effect of the current intensity and the initial concentration nitrates were investigated.

Key word : Denitrification, electro dialysis process, denitrifying bacteria, nitrates.