

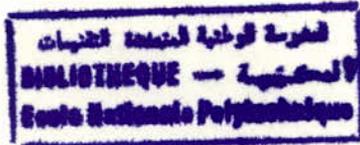
1/98

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies



Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

THEME

Elimination des nitrates des eaux potables par électrodialyse

Proposé et dirigé par :

M^r Hocine GRIB
M^r Tahar SADAT

Etudié par :

M^{elle} Aïcha CHAÏB

Soutenu devant le jury :

M ^r N. MAMERI	Maître de Conférence
M ^r M. DERROUCHE	Chargé de Cours
M ^r H. LOUNICI	Chargé de Cours
M ^{me} BOUCHTAOUI	Chargée de Cours

Président
Examineur
Examineur
Examinatrice

*** Promotion Juin 1998 ***

E.N.P. 10, Avenue Hassen BADI, EL-HARRACH ; Alger

REMERCIEMENTS



Le présent travail a été réalisé au laboratoire de biotechnologie du Dr MAMERI, à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

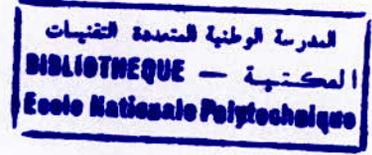
Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur N. MAMERI pour m'avoir accepté dans son laboratoire. Je tiens à remercier Mr. H. GRIB qui m'a fait confiance et qui m'a encouragé pour la réalisation de ce projet, sans oublier Mr SADAT qui m'a aidé à l'élaboration de ce travail et qui m'a fait bénéficier de son expérience pendant toute la période du travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à Mr H. LOUNICI pour m'avoir aidé, encouragé et pour sa disponibilité constante lors de la réalisation de ce travail. J'adresse mes remerciements, également, à Madame BOUCHTAOUI et à Mr DERROUCHE pour m'avoir fait l'honneur de critiquer ce travail. J'exprime mes vifs remerciements, en particulier, à Mr KERBACHI ET à Mr MAZIGHI pour leurs conseils et aide qu'ils m'ont prodigués.

Je ne peux oublier mon amie Lamia qui est restée près de moi pour me soutenir et m'aider, qu'elle trouve ici ma profonde gratitude. D'autre part, je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à mes amis qui n'ont pas hésité à me rendre service au moment où j'en avais le plus besoin.

Enfin, je remercie chaque membre de ma famille pour leur aide, leur patience et surtout pour leur encouragements.

DEDICACES



Avec les sentiments les plus profonds d'humilités, je dédie ce mémoire à:

- Mes parents, mon oncle Seddik et ma tante Baya, qui m'ont assuré sans relâche durant ces années d'études leur soutien moral et matériel;

- Ma grand-mère ;*
- Drs. Ahmed et Nasser ;*
- Ghania, Hadjira, Ghanima et Fella ;*
- Smail, Mahmoud ;*
- Mehdi et au petit Mohammed ;*
- Khaled et Samia .*

Aicha

SOMMAIRE



Chapitre I : Généralités sur les eaux potables et les Nitrates.

I. 1 - Les eaux potables.....	4
I. 1. 1 - Qualités des eaux potables.....	4
I. 1. 2 - Qualité des eaux potables en Algérie.....	8
I. 2 - Origine des Nitrates.....	10
I. 2. 1. 1 - Les engrais chimiques.....	10
I. 2. 1. 2 - Elevage, engrais naturels.....	10
I. 2. 1. 3 - Epannage des eaux usées sur les sols.....	10
I. 2. 1. 4 - Ordures ménagères.....	11
I. 2. 2 - Cycle de l'Azote.....	11
I. 3 - Conséquences de la pollution par les nitrates sur l'homme et l'environnement	13
a - La méthémoglobinémie.....	13
b - Les nitrosamines.....	13
I. 4 - Les procédés d'élimination des Nitrates dans les eaux potables.....	14
I. 4. 1 - Nitrification - Dénitrification biologique.....	14
I. 4. 2 - Echanges d'ions.....	15
I. 4. 3 - Osmose inverse.....	17
I. 4. 4 - Dénitrification chimique à l'aide du Sulfate Ferreux.....	17
I. 4. 5 - Elimination des Nitrates par électrodialyse.....	18

Chapitre II : Les techniques membranaires

II. 1 - Introduction.....	20
II. 2 - Présentation des techniques membranaires et leurs applications.....	20
II. 2. 1 - L'osmose inverse ou hyperfiltration (OI).....	21
II. 2. 2 - L'ultrafiltration.....	22
II. 2. 3 - La microfiltration (MF).....	22
II. 2. 4 - La perméation gazeuse.....	22
II. 2. 5 - Le pervaporation ou perméation liquide (PV).....	22
II. 2. 6 - La dialyse.....	22
II. 2. 7 - Electrodialyse.....	23



II. 3 - Les types de modules	23
II. 4 - Membranes échangeuses d'ions.....	24
II. 4. 1 - Définition	24
II. 4. 2 - Les types de membranes échangeuses d'ions	26
II. 4. 2. 1 - Les types de membranes selon leur mode de fonctionnement	26
II. 4. 2. 2 - Les types de membranes selon leur mode de fabrication.....	27
II. 4. 3 - Propriétés Physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions	27

Chapitre III : L'électrodialyse.

III. 1 - Principe de l'électrodialyse.....	30
III. 2 - Rendement Faradique.....	31
III. 3 - Les limites de l'électrodialyseur	32
III. 3. 1 - Polarisation primaire	32
III. 3. 2 - Courant limite.....	33
III. 3. 3 - Polarisation secondaire.....	35
III. 3. 4 - Le transport d'eau à travers les membranes	35
III. 4 - Domaines d'application de l'électrodialyseur.....	36

Chapitre IV : Partie expérimentale.

IV.1 - Dispositif expérimental.....	38
IV.1.1 - Module d'électrodialyse	38
IV.1.2 - Dispositif d'alimentation en fluide.....	40
IV.1.3 - Dispositif d'alimentation électrique.....	40
IV.2.1 - Détermination du courant limite.....	41
IV.2.2 - Etude de l'influence de l'intensité du courant sur la dénitrification.....	42
IV.3 - Etude de la teneur en ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse	44
IV.3.1 - Influence de la concentration en ions chlorures	45
IV.3.2 - Influence de la concentration en ions sulfates.....	50
IV.4 - Application : Dénitrification de l'eau de Djelfa par électrodialyse.....	53
CONCLUSION GENERALE	58

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

Introduction Générale

L'eau est un élément indispensable à toute vie, son importance dans l'économie humaine ne cesse de croître, et l'approvisionnement en eau potable devient de plus en plus difficile. L'eau sera donc un enjeu majeur des décennies prochaines.

En effet, plusieurs pays sont confrontés à des pénuries d'eau, qui mettent en danger leurs agricultures, leurs industries et la santé publique. Cette situation est accentuée par la constatation d'une élévation lente mais inexorable et sans amorce de stabilisation de la teneur en certains polluants des eaux souterraines et superficielles.

En raison du danger important des Nitrates pour la santé et l'environnement, la présence de ce polluant à des quantités excessives dans les eaux potables est devenu depuis quelques années le principal souci du distributeur. En effet la présence des Nitrates dans les eaux potables constitue un danger pour l'homme, particulièrement, pour les nourrissons qui peuvent souffrir de la méthémoglobinémie. Des réglementations ont été établies dans de nombreux pays pour limiter les taux de Nitrates dans l'eau destinée à la consommation humaine. Les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé sont de 50 mg/l de Nitrates dans l'eau potable.

Devant la forte demande en eau potable, en raison de l'accroissement de la population, il est nécessaire de rechercher des techniques peu coûteuses et peu polluantes qui permettraient d'éliminer les Nitrates dans les eaux potables. Les techniques existantes actuellement et qui ont déjà été appliquées pour la dénitrification des eaux, sont regroupées en deux classes :

- procédé physico-chimique (résine échangeuse d'ions et osmose inverse)*
- procédés biologiques (nitrification, dénitrification biologique)*

Du fait de simplicité de constitution de l'installation de l'électrodialyse, l'application de ce procédé pour la dénitrification est envisagée dans notre étude.

Nous consacrerons le premier chapitre de notre étude à un rappel théorique sur des généralités sur l'eau potable et les Nitrates car la connaissance des constituants de l'eau et leurs teneurs nous sont indispensables pour notre étude.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons des notions élémentaires sur les techniques membranaires et les membranes échangeuses d'ions. Puis dans le troisième chapitre, nous avons fait appel aux notions élémentaires sur l'électrodialyse, ainsi que les phénomènes de polarisation.

La première partie expérimentale consistera dans l'étude de l'influence de l'intensité de courant sur la dénitrification, puis dans la deuxième partie, nous nous intéresserons en particulier aux anions qui sont susceptibles de concurrencer le transfert des Nitrates du diluat au concentrat ; puis à la fin de notre étude, nous procéderons à l'essai de dénitrification par ED sur une eau brute de la région de Djelfa, ou des teneurs élevées en Nitrates sont relevées.

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR LES EAUX POTABLES ET
LES NITRATES**

I. 1 - LES EAUX POTABLES : [1]

L'eau potable est une eau saine distribuée par des sociétés chargées des traitements d'épuration et de surveillance. L'origine de cette eau peut être soit :

- * Eau de source ;
- * Eau de nappe profonde ou nappe phréatique ;
- * Eau de puits ou de forage ;
- * Eau de surface : lacs, étangs, fleuves, rivières, ...
- * Eau de mer dans certains pays.

I. 1. 1 - QUALITE DES EAUX POTABLES :

Une eau potable doit contenir sans excès un certain nombre d'éléments minéraux à l'exclusion de ceux qui seraient l'indice de contamination ainsi que toute substance toxique. On retrouve dans l'eau potable de nombreux éléments dissous :

- des ions positifs : Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Na^+ , ...
- des ions négatifs : Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- , PO_4^{-2} , ...

Ces différents éléments déterminent la minéralisation de l'eau et lui donnent son goût. On y trouve aussi des gaz dissous (O_2 , CO_2 , H_2S , ...), et des impuretés organiques. La minéralisation totale ne doit pas dépasser 0,5 g/l de sels minéraux .

Une eau est estimée bonne à la consommation si elle est inodore, incolore, de saveur agréable, aérée. Les paramètres physico-chimiques qui nous permettent d'estimer si l'eau est bonne à la consommation sont la température et le pH. L'optimum de ces deux paramètres se situe respectivement : de 9° à 12°, et de 7 à 8, 5.

La présence en excès de certains éléments dans l'eau a des effets nocifs sur la santé humaine. A cet effet , l'Organisation Mondiale de la Santé a dressé des normes à respecter (Tableaux I.1, I.2, I.3).

Tableau 1 : Teneurs maximales admissibles des espèces ioniques présentes dans l'eau potable [1a]

Produits	Effets	Teneurs maximales admissibles en mg. l⁻¹
Chlorures	Goût désagréable. Corrosion des conduites d'eau chaude.	250
Sulfates	Irritations gastro-intestinales en présence de Mg ou de Na.	250
Magnésium	Dureté. Goût désagréable. Irritations gastro-intestinales en présence de sulfates.	50
Sodium		175
Potassium		12
Aluminium		0, 2
Dureté totale	Dépôt excessif de tartre.	Degrés français = 10 méq l ⁻¹ = 500 mg.l ⁻¹ de CaCO ₃
Calcium		200
Résidus secs		1500

Tableau 2 : Teneurs maximales autorisées en substances toxiques dans les eaux potables.

Arsenic	50 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Cadium	5 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Cyanures	50 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Chrome	50 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Mercure	1 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Nickel	50 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Plomb	50 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Antimoine	10 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Sélénium	10 $\mu\text{g.l}^{-1}$

Tableau 3 : Paramètres concernant les substances indésirables.

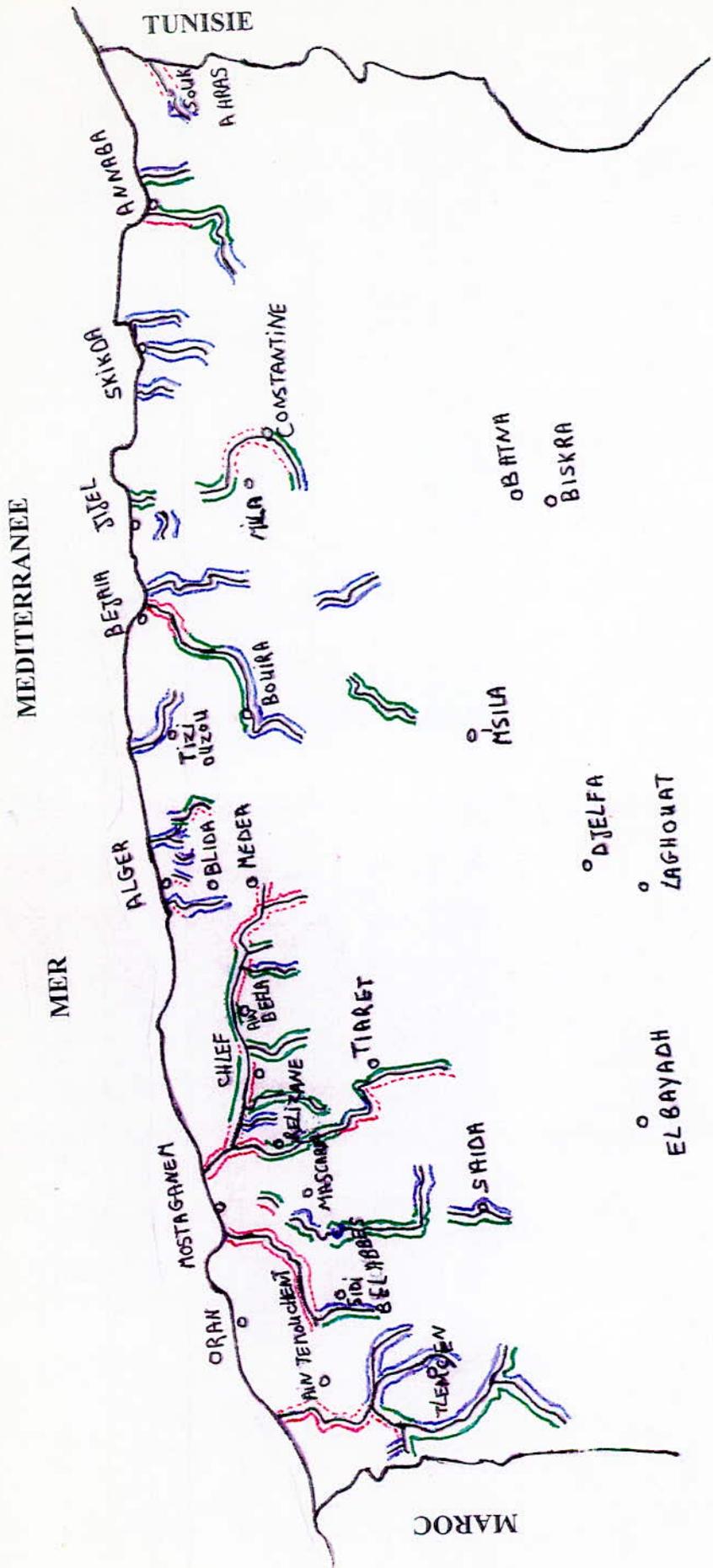
Produits	Effets	Teneurs maximales admissibles (mg/l)
Nitrates		50
Nitrites		0,1
Ammonium		0,5
Azote(en N)		2
Oxydabilité au KMnO_4 (mesurée à chaud en milieu acide)		5
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés		0,01
Phénols	Goût désagréable	non détectable
Fer	Goût désagréable	0,2
Manganèse	Goût désagréable	0,05
Cuivre	Saveur astringente	1
Zinc	Saveur astringente	5
Phosphore en (P_2O_5)		5
Fluor		1,5
Argent		0,01

I. 1. 2 - QUALITE DES EAUX POTABLES EN ALGERIE :

L'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) a dressé une carte de la qualité des eaux superficielles (l'ensemble des barrages destinés à l'alimentation en eau potable (AEP) et les principaux oueds.) de l'Algérie, afin de traduire l'aptitude de ces ressources à satisfaire les différents usages (AEP - Industrie - Irrigation). Les données de cette carte nous permettent de donner un aperçu sur la qualité de nos eaux et de leurs degrés de pollution en particulier pour les Nitrates. (Carte I. 1).

En effet, les villes dont les eaux ont des teneurs en Nitrates supérieures à 40 mg/l sont considérées comme polluées, par contre, une eau qui contient une teneur en Nitrates comprise entre 10 et 20 mg/l est une eau de qualité moyenne. L'idéal pour une eau de bonne qualité serait d'avoir une teneur en Nitrates inférieure à 10 mg/l.

L'accroissement régulier des teneurs en Nitrates dans les ressources et les dépassements répétés du seuil de potabilité justifient les politiques de préventions menées sur les ressources et dont les effets positifs sont attendus à plus ou moins longues échéances. [2]



f: Qualité organique.

f: Lit de l'oued.

f: Qualité minérale.

—: Eau de bonne qualité ($C_{NO_3^-} < 10$ mg/l)

- - : Eau de qualité moyenne ($10 < C_{NO_3^-} < 20$ mg/l)

...: Eau peu polluée ($20 < C_{NO_3^-} < 40$ mg/l)

—: Eau polluée ($C_{NO_3^-} > 40$ mg/l)

Carte n°1 : Carte de la qualité des eaux superficielles -1991.

I. 2 - ORIGINE DES NITRATES :

L'agriculture est la première sur la liste des accusés mais sûrement pas la seule source de l'apport en Nitrates, c'est d'ailleurs l'objet de ce qui suit.

I. 2. 1. 1 - LES ENGRAIS CHIMIQUES :

L'accroissement démographique augmente le taux de pratique de l'agriculture intensive, c'est à dire l'emploi d'engrais artificiels à base d'Azote.

Certe, un épandage au bon moment (printemps) et à la bonne dose sur une culture nourrit les plantes, par contre si l'on répand les engrais sur un sol nu ou gelé, l'infiltration des Nitrates avec les pluies ou leur lessivage en surface vont plutôt polluer la nappe.

I. 2.1. 2 - ELEVAGE, ENGRAIS NATURELS :

Les pertes dans les eaux de substances fertilisantes dues aux déchets animaux, notamment dans les exploitations ayant une très forte densité de bétail provoquent une pollution sérieuse.

En effet, les déchets animaux contiennent de l'Azote, du Phosphore, du Potassium des oligo-éléments ainsi que des produits de croissance. [4] Les engrais naturels sont :

a - Le fumier : Le fumier est un mélange de paille, de déjections animales et d'urines qui a plus ou moins fermenté. Une tonne de fumier contient 4,5 à 5 Kg d'Azote. [4]

b - Le lisier : Le lisier est le mélange de déjections animales. L'Azote représente 0,46 % du produit. [4]

D'après LOEHR [5], le drainage de terrains d'élevage entraîne dans les eaux souterraines de 200 à 600 mg/l d'Azote organique, de 75 à 300 mg/l d'Azote ammoniacal et plus de 11 mg/l de Nitrates.

I. 2.1. 3. - EPANDAGE DES EAUX USEES SUR LES SOLS :

Les eaux usées domestiques ainsi que celles de certaines industries principalement les industries alimentaires (usines de levure, de sucre, d'amidon, ...) peuvent, après traitement, être répandues sur les sols ou servir d'eau d'irrigation pour les cultures. [4]

Mais les stations d'épuration éliminent généralement mal l'Azote qu'elles contiennent, de ce fait, une partie s'oxyde en Nitrates dans les boues qu'on épand, mais la majorité se retrouve dans les eaux de rejets.

I. 2.1. 4 - ORDURES MENAGERES :

Le dépôt d'ordures ménagères entraîne une pollution des eaux souterraines, soit directement si les dépôts sont réalisés dans un affleurement de la nappe, soit indirectement par lessivage du dépôt par la pluie. La pollution des nappes par contact direct serait beaucoup plus notables que celle entraînée par infiltration des eaux. [4]

I. 2. 2 - CYCLE DE L'AZOTE :

La majeure partie de l'Azote est présente dans notre atmosphère (78 % en volume), il rentre également dans la composition des sols et des océans.

L'Azote est impliqué sous différentes combinaisons chimiques dans un cycle biologique ; nous nous intéressons en particulier à un élément clef de ce cycle les *Nitrates* et leur circulation dans le sol. Ce cycle est schématisé sur la figure I. 2, nous présenterons ci-dessus sa légende : [3]

- 1 - Absorption de l'Azote minéral par les plantes pour la synthèse de leurs protéines.
- 2 - L'origine de cet Azote minéral provient essentiellement de la décomposition de la matière organique (résidus de récolte enfouis, cadavres, déjections, ...).
- 3 - Les légumineuses (pois, soja, trèfles, ...) ont des bactéries fixatrices d'Azote dans leurs nodules, ce qui fait que leurs débris sont très riches en Azote.
- 4 - Une partie de la matière organique sera accumulée et constituera au fil des années *l'humus*, ce dernier va se lier à l'argile dans des grumeaux de charge négative.
- 5 - L'autre partie de matière organique sera minéralisée en deux étapes, d'abords transformée par les bactéries du sol en Ammonium.
- 6 - Une certaine quantité de cet Ammonium se fixera sur le complexe argilo-humique puis transformée en Nitrates par des bactéries spécifiques.
- 7 - Les engrais minéraux azotés sont constitués essentiellement de Nitrates, d'Ammonium, d'Urée, ...
- 8 - Ces engrais sont transformés en quelques semaines en Nitrates.
- 9 - Contrairement à l'Ammonium, l'Urée et les Nitrates sont très solubles et aux premières pluies vont polluer les nappes si des plantes ne sont pas là pour les assimiler.
- 10 - Une partie de ces Nitrates va subir une dénitrification biologique, donc libération d'Azote gazeux.

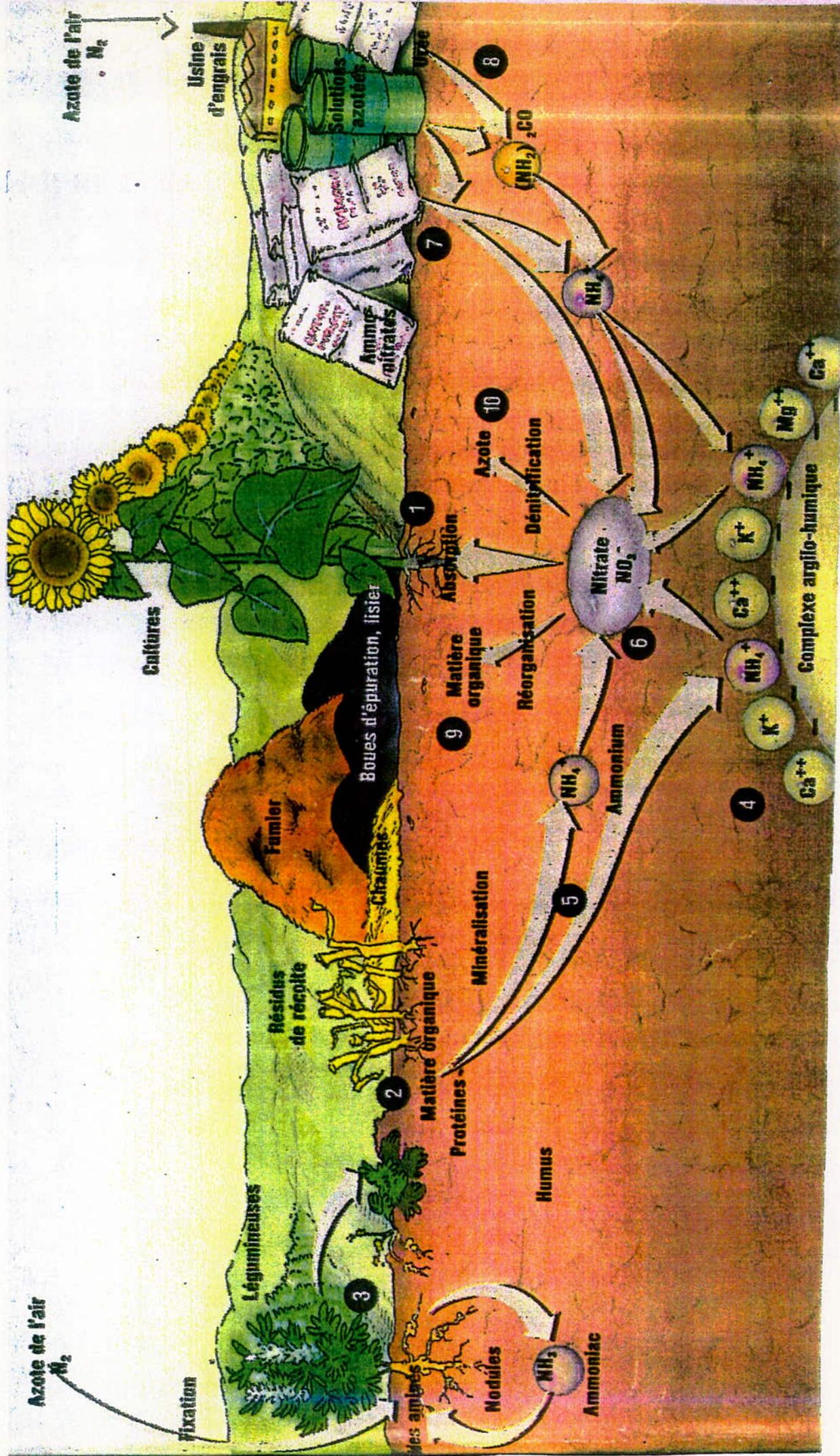


Figure I. 2 : Cycle de l'Azote.

I. 3 - CONSEQUENCES DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT :

Au début du siècle, les nitrates ont été utilisés en thérapeutique chez les adultes à des doses élevées, le principe d'une réduction de l'apport alimentaire en Nitrates est apparu dans la seconde moitié du XXème siècle, alors que diverses études ont attiré l'attention sur les relations possibles entre l'activité cancérigène des Nitrosamines et l'apport en Nitrates. Des observations cliniques ont montré l'apparition aux Etats Unis de la **Méthémoglobinémie** grave chez des nourrissons, ayant consommé des eaux de puits riches en Nitrates, et c'est seulement en 1985 que l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a limité le taux de Nitrates dans les eaux à 50 mg/l pour les nourrissons et les femmes enceintes. Ce décret est justifié par des données épidémiologiques que nous traiterons ci-dessous, et des observations alors publiées. [2]

a - LA METHEMOGLOBINEMIE :

Les nourrissons sont particulièrement 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. Lorsque ces derniers parviennent dans l'intestin, ils en traversent les muqueuses et passent dans le sang. Là ils réagissent avec l'Hémoglobine et changent 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 qui peut être mortelle.

La reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'enzymes que possède l'adulte, mais pas le nourrisson ni le fœtus. [3]

Les estimations réalisées par SHUVAL et GRUENER en 1972 ont donné un total de 2000 cas de Méthémoglobinémie dans le monde. Aux Etats Unis 335 cas auraient été enregistrés, dont 39 mortels. En Europe, on aurait dénombré approximativement 100 cas dont 80 mortels. [3]

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 et l'apparition de différentes affections et même la mort.

b - LES NITROSAMINES :

La formation de Nitrosamines présente un autre danger pour la santé humaine associé aux Nitrates ou plus exactement aux Nitrites. Ces derniers peuvent se combiner à des Amines secondaires apportées par la nourriture et former des Nitrosamines, dont le pouvoir cancérigène est connu depuis les travaux de MAGEE et BARNES en 1956 (Cancers du foie, de l'appareil respiratoire, de l'oesophage et des reins).

I. 4. - LES PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES NITRATES DANS LES EAUX POTABLES :

Le problème des Nitrates dans les eaux de consommation est au centre des préoccupations actuelles des distributeurs d'eau, car en dehors de l'amélioration de la qualité par la dilution avec des eaux de meilleure qualité par interconnexion de réseaux ou alors être contraint à rechercher d'autres ressources. Différentes techniques d'élimination des Nitrates ont été mises au point, elles sont regroupées en deux classes :

1 - Les procédés physico-chimiques : échange d'ions (EI), osmose inverse (OI), électrodialyse (ED).

2 - Les procédés biologiques : dénitrification autotrophe ou hétérotrophe.

Le choix entre ces différents procédés dépend de différents facteurs parmi lesquels nous citerons :

- * la charge des Nitrates à éliminer (la concentration).
- * l'utilisation de l'eau finale.
- * les contraintes techniques et économiques.

I. 4. 1 - NITRIFICATION - DENITRIFICATION BIOLOGIQUE :

Ce procédé est le plus utilisé pour l'élimination des formes azotées dans l'eau. Le procédé d'élimination se fait en deux étapes :

a - Nitrification : oxydation de l'Ammoniac en Nitrates.

b - Dénitrification : ces nitrates sont réduits en Azote gazeux et relâché dans l'atmosphère.

De nombreux paramètres influencent ces deux types de réactions. On citera en particulier : le pH, la concentration en Oxygène dissout, la température et la présence de composés toxiques.

La nitrification est une réaction aérobie qui nécessite au minimum une concentration en Oxygène dissout de 2 à 4 mg/l [7] Le pH optimal varie d'un auteur à un autre de 6 à 8,5. [8] L'efficacité de la nitrification est maximale pour des températures de 28 à 32 °C, par contre, des températures basses de l'ordre de 5 °C peuvent interrompre le processus. [9]

La dénitrification est par contre une réaction anaérobie qui ne se déroule que pour des concentrations en Oxygène dissout inférieures à 0,6 mg/l [10], un pH optimal neutre ou légèrement alcalin et une température élevée de l'ordre de 30 °C. [11]

La dénitrification biologique présente un risque de contamination de l'eau par les bactéries, d'où la nécessité d'un post traitement, d'autre part la production de Nitrites comme

intermédiaires de la dénitrification biologique entraîne une augmentation de leur concentration dans l'eau traitée, alors que le maximum admissible est de 0,1 mg/l [12].

De plus, la dénitrification biologique nécessite un apport supplémentaire de carbone sous forme organique, ce qui est peu compatible avec une eau d'alimentation sans oublier le fait que ce processus soit sensible à la température. [4]

I. 4. 2 - ECHANGE D'IONS :

Ce procédé est d'origine Américaine. Mac LAREN J. R et FARQHAR G. J ont étudié de manière théorique les facteurs influençants l'efficacité des résines échangeuses de Cations et principalement la Clinoptilolite pour l'élimination des ions Ammoniums dans l'eau. Ils ont constaté que la capacité de la résine étudiée par l'élimination de l'Ammoniac serait fortement influencée par la concentration initiale des ions Ammoniums.

La température aurait peu d'effet sur l'efficacité de la résine, d'où la différence avec le procédé biologique qui est sensible à des températures inférieures à 15 °C.

WALLIT A.L et JONES H. L ONT ont étudié l'efficacité d'une dizaine de résines échangeuses d'Anions pour l'élimination des nitrates dans l'eau potable et les eaux résiduaires, elles ont été réalisées en faisant réagir des Amines primaires avec Polystyrène Chlorométhylé de manière à obtenir des Amines secondaires. [14]

La capacité d'échange de ces résines varie de 0,98 à 2,67 meq/l et leur affinité pour les Nitrates par rapport aux Chlorures varie de 1,4 à 14. Les résultats sont résumés dans le tableau I. 4 :

Tableau I. 4 : *Capacité d'échange et coefficients de sélectivité pour les Nitrates par rapport aux Chlorures des résines dérivées du Polystyrène.*

Amines primaires	Capacité d'échange meq/l	Coefficient de sélectivité
Benzyl	2,25	2,7
1-Naphtyrméthyl	1,85	14,0
Dualité A7	7,00	3,8
Rexyn 203	4,94	4,7

- KORNGOLD. E [15] a étudié une résine échangeuse d'Anions fortement dissociés, il s'agit de l'Amberlité 400 qui s'est révélée efficace pour l'élimination des Nitrates, la capacité de la résine subissant, néanmoins, une légère diminution lorsque la concentration des Sulfates dans l'eau est plus importante. Des estimations préliminaires de coûts, calculées pour une station opérant à un débit de 300 m³/h, employant le Chlorure de Sodium comme régénérant, pour obtenir une diminution de la concentration en Nitrates de 60 mg/l à 40 mg/l, montrent que le coût d'exploitation d'une telle résine serait de 4,5 à 7,5 \$ (américains) le mètre cube.
- Cette même résine a été étudiée par DORE. M et COLL, [16] pour la dénitrification des eaux potables. Ils se sont intéressés plus particulièrement à l'impact de la résine sur la qualité chimique de l'eau traitée.

L'Amberlité 400 est obtenue par polymérisation du Styrene et du Divinyl-Benzène, suivie d'une Chlorométhylation par l'Ether Chlorométhylique, elle même suivie d'une réaction d'amination.

La mise en oeuvre d'une telle structure moléculaire dans le traitement des eaux potables pose évidemment le problème de la contamination de l'eau par les produits susceptibles d'être relargués par le polymère pendant les cycles d'épuisement.

Ces produits peuvent, à priori, être classés en deux grandes catégories :

- 1 - Les produits de constitution, notamment les monomères comme les Styrenes, le Divinylbenzène, ainsi que l'Amine (Triméthylamine).
- 2 - Les produits susceptibles d'être absorbés, ou désorbés ou de se former sur la molécule pendant les cycles de dénitrification sur la résine

L'étude effectuée par ce groupe d'auteurs a confirmé l'influence des Sulfates sur la sélectivité de la résine vis-à-vis des Nitrates.

Elle a montré aussi que les Monomères de constitution sont relargués pendant les cycles de conditionnement. Les capacités d'absorption de la résine vis-à-vis des Micropolluants Organiques sont faibles.

Enfin, en ce qui concerne la formation de Nitrosamines sur un filtre de résine anionique forte utilisée en traitement directe d'eau naturelle était inexistante.

- COX M et COLL [17] ont étudié deux autres résines échangeuses d'anions fortement basiques pour l'élimination des Nitrates, il s'agit de Dualité PES 196 et l'Amberlite IRA 904 (Société Rohm et Haas) qui présentent l'ordre de la sélectivité suivant : Nitrates>Sulfates>Chlorure>Bicarbonate, ceci est un avantage pour le traitement des eaux potables, car la plupart des résines anioniques étudiées pour résoudre le problème du relargage des matières organiques de constitution et de la nécessité de la régénération fréquente de la résine.
- En conclusion, l'échange d'ions est une technique applicable à l'élimination des Nitrates dans l'eau potable, car il existe des résines sélectives qui permettent l'élimination quasi-totale des Nitrates dans l'eau (95 à 99% d'élimination). Cependant, on note d'autres inconvénients :

* le risque de relargage des produits aminés par les résines échangeuses d'anions dans l'eau potable.

* une quantité importante de Sulfates dans l'eau brute inhibe partiellement la capacité des résines.

* la régénération fréquente des résines fait augmenter le coût du traitement. [18]

I. 4. 3 - OSMOSE INVERSE :

C'est une technique séparatrice consistant à extraire l'eau d'une solution généralement chargée en sel, en la faisant circuler en amont d'une membrane adéquate sous une pression suffisante pour inverser le flux osmotique.

Le transport sélectif du solvant par rapport au soluté résulte de la nature et de la structure de la membrane et de différence de pression transmembranaire.

- BALLEY D. A et COLL [19] donnent les résultats pour le traitement par Osmose Inverse d'eaux usées préalablement filtrées. La récupération d'eau est de l'ordre de 53% et la concentration en Nitrates a diminué de 140 à 26,5 mg/l et celle des Nitrites de 0,1 à 0,06mg/l.
- Dans l'article de ALLARD J. J, [20] sont mentionnés les résultats obtenus lors du traitement d'une eau souterraine par Osmose Inverse pour l'obtention d'eau potable. L'unité de traitement a fonctionné pendant deux ans à un débit journalier de 600 m³ et un facteur de charge de 55%.

La concentration en Nitrates dans l'eau traitée est de 0,05 ppm alors que dans l'eau brute, elle est de 0,9 ppm, ce qui correspond à une diminution de 94%.

L'inconvénient de cette méthode est la forte réduction en volume d'eau traitée par rapport au volume initial, ainsi qu'une production d'eau adoucie qui nécessite un prétraitement complémentaire. [4]

I. 4. 4 - DENITRIFICATION CHIMIQUE A L'AIDE DU SULFATE FERREUX :

Cette méthode a été étudiée en laboratoire par GUNDESLY F. C. Jr et COLL. [21] Il s'agit de la réduction des Nitrates dans l'eau par le Sulfate Ferreux dans des conditions Anaérobies, en présence de Cuivre tant que catalyseur : ils sont transformés en Azote gazeux et en Oxyde Nitreux avec des quantités très faibles de Nitrites et d'ions ammoniums. Dans les conditions optimales, la formation des produits gazeux est de l'ordre de 70%, correspondant à la réduction de 70% des Nitrites.

Les conditions optimales pour un tel traitement sont :

- un pH initial proche de 8 (rapport molaire $\frac{(OH^-)}{(Fe^{+2})} = 1,5$)

- un rapport $\frac{(Fe^{+2})}{(NO_3^-)} = 8$
- Une concentration en catalyseur (cuivre) de l'ordre de 1 à 5 ppm de Cu^2
- La solution doit être prétraitée pour éliminer les Phosphates et les carbonates qui sont des inhibiteurs de la réaction.

Ceci nous amène à étudier une autre méthode moins contraignante que les précédentes, et qui permet de réduire le taux des ions Nitrates dans l'eau potable. Nous nous sommes intéressés aux procédés Membranaires et en particulier à l'Electrodialyse.

I 4. 5. - ELIMINATION DES NITRATES PAR ELECTRODIALYSE :

DEMKIN [22] a étudié la possibilité de traiter des eaux de faible concentration par électrodialyse à régime turbulent pour éviter le problème de la polarisation de concentration. Il a montré que l'électrodialyseur permet simultanément de déminéraliser les eaux avec un taux de 98% et d'éliminer les impuretés dangereuses.

KNEIFEL et LUHRS [23] ont étudié l'élimination des Nitrates d'une eau destinée à la fabrication de la bière par électrodialyse. L'électrodialyseur pilote utilisé permet de produire $24m^3$ par jour et de réduire la quantité des ions Nitrates de 50 mg/l à 10 mg/l.

SHOEMAN et COLL [24] ont étudié le traitement des effluents des usines d'engrais par électrodialyse, en vue d'éliminer les Nitrates et l'Ammoniac. Ils ont constaté une réduction de concentration de 96,1% pour l'Ammoniac et de 97% pour les Nitrates. La consommation énergétique a été évaluée à $5,5 KWh/m^3$ d'effluent. L'installation d'une unité d'électrodialyse dans l'une des usines de production de bière à Valencia a permis de réduire la quantité d'ions de Nitrates de 70% dans l'eau traitée avec une consommation énergétique de $0,77 KWh/m^3$ d'eau. [25]

Des membranes échangeuses d'Anions sélectives aux ions Nitrates ont remplacé les membranes non sélectives, afin de rendre l'élimination des Nitrates par électrodialyse plus économique, en d'autre terme, réduire sa consommation énergétique.

En effet, des membranes ont été fabriquées en projetant une couche de 2 à 10 microns de 4-Benzyl Pyridinium CA sur un support poreux. Les résultats de l'opération d'électrodialyse obtenus lors de l'utilisation d'un appareil d'électrodialyse équipé de ces membranes montrent que le rendement d'élimination des ions Nitrates s'élève entre 40 et 50%, alors que pour les Chlorures, il a été estimé de 12 à 22%. [26]

Notre travail consiste à utiliser un électrodialyseur micropilote pour une dénitrification, et d'étudier les différents paramètres influençant le traitement d'une eau Algérienne en particulier.

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES MEMBRANAIRES

II 1 - INTRODUCTION :

Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la filtration et l'extraction par solvant, se sont enrichies d'un groupe de procédés qui comme élément principal utilisent des membranes disposées sur le trajet des mélanges chimiques capables de séparer leurs constituants.

Des caractéristiques communes rendent ces techniques particulièrement séduisantes. Dans de nombreux cas, elles sont plus rapides, plus efficaces et plus économiques que les procédés conventionnels. Effectuées la plupart du temps à la température ambiante ; elles permettent de traiter des constituants thermosensibles ou thermodégradable sans altérer leurs qualités physico-chimiques, biochimique ou organoleptiques [27].

Malgré ces analogies, chaque technique a son propre principe et utilise des membranes différentes : l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration, la perméation gazeuse, la pervaporation, la dialyse et l'électrodialyse, qui sont les principales techniques toutes développées à l'échelle industrielle mais à des stades différents.

II. 2 - PRESENTATION DES TECHNIQUES MEMBRANAIRES ET LEURS APPLICATIONS :

* Les procédés cités ci-dessus peuvent être classés en trois groupes selon la nature à traiter du milieu et celle des constituants à transférer sélectivement :

a - Procédés de filtration : Ils englobent l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la microfiltration. On y concentre des solutions par élimination du solvant.

b - Procédés de dialyse : L'élimination du soluté afin d'épurer des solutions.

c - Procédés de perméation : On fractionne un mélange par transport sélectif de l'un des constituants.

* Un deuxième classement plus précis a été établi selon le type de contrainte qui provoque le transfert de matière (la précision, la concentration du soluté et le potentiel électrique), et en fonction de la taille des constituants à séparer.

		0,002		0,3		Diamètre (μm) 10
ΔP	Osmose inverse					
			Ultrafiltration			
					Microfiltration	
	Perméation gazeuse					
ΔC	Pervaporation					
			Dialyse			
ΔE	Electrodialyse					
		10	10^2	10^3		10^4
						10^5
						Diamètre (Å°)

Figure II. 1 : Classification des procédés à membranes
 CP : Précision ; C : Concentration ; E : Potentiel électrique.

Nous complétons ces deux classements par des précisions pour chaque procédé sur le principe de fonctionnement et le domaine d'applications.

II. 2. 1 - L'OSMOSE INVERSE OU HYPERFILTRATION (OI) :

Rappelons que l'osmose est un phénomène observé quand deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane, celle-ci laisse passer le solvant vers la solution la plus concentrée et arrête le soluté. L'égalité des potentiels chimiques ne pouvant se rétablir par diffusion du soluté vers le solvant, celui-ci va alors diluer la solution, créant ainsi une surpression hydrodynamique. A l'équilibre elle est appelée *pression osmotique* de la solution.

Lorsqu'on exerce sur la solution concentrée une pression supérieure à la pression osmotique, le solvant passera du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, ce qui fait que le flux osmotique est alors inversé, d'où le nom *d'Osmose Inverse*.

Ses principales applications concernent le traitement des eaux : [28]

- * Production d'eau de consommation par dessalement de l'eau de mer ou eau saumâtre.

- * Production d'eau adoucie pour usages industriels.

- * Production d'eau ultra-pure pour l'industrie électronique ou pharmaceutique.

- * Concentration de lait, d'une solution de lactosérum et jus de fruit.

II. 2. 2 - L'ULTRAFILTRATION :

L'ultrafiltration a pour objet de séparer deux constituants en solution en fonction de leurs masses moléculaires.

La membrane utilisée a des micropores de dimensions comprises entre 0,002 et 0,05 μ ; la perméabilité de ces membranes est relativement élevée. De ce fait, le constituant retenu a tendance à s'accumuler en amont de la membrane.

L'ultrafiltration intervient dans des domaines très divers, tels que les industries agro-alimentaires, textile, pharmaceutique, le traitement des eaux et des effluents. [27]

II. 2. 3 - LA MICROFILTRATION (MF) :

Cette technique s'apparente à l'ultrafiltration mais s'en distingue par la nature des espaces à arrêter. De ce fait, son objectif est de traiter des suspensions et non plus des solutions.

Les applications sont également très variées, elles concernent la clarification et la stérilisation des eaux et des liquides alimentaires ou biologiques. [27]

II. 2. 4 - LA PERMEATION GAZEUSE :

Les membranes semi-perméables sont utilisées pour enrichir ou appauvrir un mélange gazeux. Dans ce procédé gaz-gaz, le transfert de matière est également assuré en maintenant une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

Les premières applications sont récentes et concernent essentiellement la récupération d'hydrogène des gaz de purge des usines d'Ammoniac. [27]

II. 2. 5 - LA PERVAPORATION OU PERMEATION LIQUIDE (PV) :

Cette technique consiste à vaporiser partiellement un mélange au travers d'une membrane dont la face avale est maintenue sous vide partiel pour assurer le transfert de matière.

Les premières unités ont été construites pour l'obtention d'Ethanol absolu à partir d'un distillant contenant 10 à 20 % d'eau. [27]

II. 2. 6 - LA DIALYSE :

La dialyse est un procédé utilisé pour l'extraction des impuretés de faibles masses moléculaires contaminant un soluté macromoléculaire.

La solution à épurer est mise en contact d'un solvant par l'intermédiaire d'une membrane imperméable au soluté macromoléculaire, les impuretés diffusent sous la différence de concentration et peuvent être éliminées totalement si le solvant est renouvelé en continu.

L'Hémodialyse constitue à l'heure actuelle l'application la plus importante de la dialyse, elle est destinée aux personnes atteintes d'insuffisance rénale, partielle ou totale. [27]

II. 2. 7 - ELECTRODIALYSE :

Cette technique est basée sur la séparation par courant électrique des ions dissociés d'un composé à l'état liquide couplé à l'emploi de membranes sélectives.

La principale application réside dans le dessalement d'eaux saumâtres sinon dans la déminéralisation de solution diverses ou alors dans la récupération de certains constituants ionisables. [29]

II. 3 - LES TYPES DE MODULES :

Les membranes sont emprisonnées entre deux unités industrielles nommées *Modules* ou *Cartouches*. Le but de cette action est de résumer dans ces différents points.

- 1 - Assurer une circulation suffisante du liquide à traiter au niveau de la membrane, afin d'éviter tout risque de formation des couches de polarisation de concentration et de colmatage des membranes.
- 2 - Réaliser un module compact offrant une aire spécifique d'échange importante.
- 3 - Investissement minimal (coût de fabrication, simplicité de mise en œuvre).
- 4 - Entretien aisé. [27]

Pour satisfaire ces différents objectifs, on est amené à faire un choix parmi quatre types de modules disponibles :

a - Modules à plaques : caractérisé par un empilement de membranes et de plaques dont l'épaisseur des canaux de circulation est de 0,1 à 3 mm, et le régime hydrodynamique est laminaire.

b - Modules tubulaires : les membranes sont obtenues par dépôts à la surface de tubes poreux de petit diamètre (3 à 25 mm), ou sont directement incorporées au support au cours de sa fabrication. Les tubes sont rassemblées (de 4 à 10) dans un module, ils y sont disposés parallèlement les uns aux autres. [27]

c - Modules spiralés : la membrane est placée entre une feuille poreuse et un espaceur, et est enroulée autour d'un collecteur pour former un cylindre qui peut atteindre 12 cm de diamètre et 1 m de long. Le module est constitué d'un certain nombre de ces éléments en série dans un tube, le fluide à traiter circule dans l'espaceur et le perméant dans la feuille poreuse.

d - Modules à fibres creuses : les fibres creuses sont des capillaires dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm pour l'ultrafiltration et pour l'osmose inverse. Les fibres sont rassemblées en faisceau pour former un module très compact.

Les tableaux (II. 1) et (II. 2) résument respectivement les avantages et inconvénients des différents types de modules utilisés.

Tableau II. 1 : Avantages et désavantages des différents types de modules

	Plaques	Tubulaire	Spiralé	Fibres creuses
Avantages	- compact - faible coût de remplacement des membranes	- facilité de nettoyage - préfiltration non nécessaire	- compact - faible prix d'achat	- très compact - faible prix d'achat - nettoyage par inversion de la pression
Désavantages	- préfiltration nécessaire -remplacement des membranes fastidieux	- prix d'achat élevé - coût énergétique élevé	- préfiltration nécessaire	- préfiltration nécessaire

Tableau II. 2 : Domaines d'applications des différents modules.

	Filtration			Perméation		Dialyse	
	OI	UF	MF	PG	PV	D	ED
Plaques	+	+	+		+	+	+
Tubulaire	+	+	+				
Spiralé	+						
Fibres creuses	+	+	+	+		+	

II. 4 - MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS :

I 4. 1 - DEFINITION :

Une membrane est une interface séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. [27]

Les membranes à exclusion ioniques sont les plus couramment utilisées en électrodialyse, on leur donne le nom de Membranes échangeuses d'Ions (*MEI*).

Les membranes échangeuses d'ions sont des échangeurs organiques constitués d'un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires, sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels ionisables (site échangeur fixe) qui ont tendance à se solvater lorsque l'échangeur est mis au contact d'une solution aqueuse.

La structure de l'échangeur est maintenue grâce à des ponts qui relient les chaînes macromoléculaires entre elles, d'où un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé.

La figure II.2 donne une représentation schématique d'une membrane échangeuse d'ions, les contre ions sont de signe opposé à celui des sites échangeurs fixes, ils sont échangés ou transférés, par contre les ions de même signe que celui des sites fixes sont appelés *Co-ions*, ils sont arrêtés par la membrane. Le principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions est représenté par la figure II. 3 .

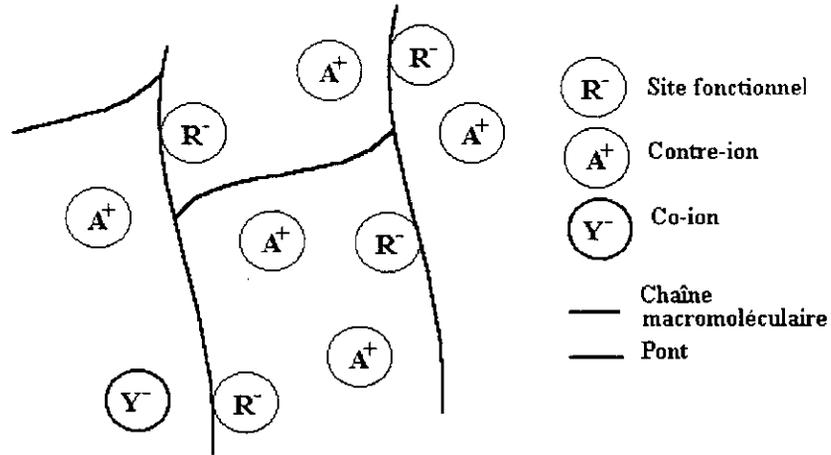


Figure II. 2 : Représentation schématique d'un échangeur d'ions.

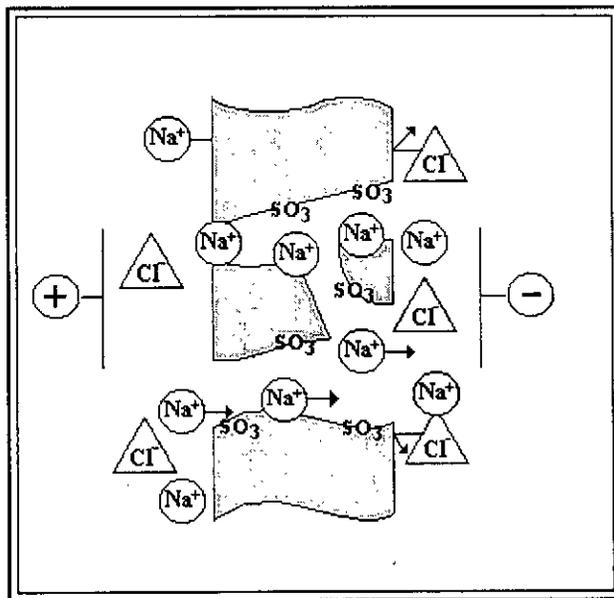


Figure II. 3 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

II. 4. 2 - LES TYPES DE MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS :

II. 4. 2. 1 - LES TYPES DE MEMBRANES SELON LEURS MODES DE FONCTIONNEMENT :

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

a - Membranes monofonctionnelles : Caractérisées par des sites de même signe, on peut distinguer deux groupes :

* **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 un conducteur ionique sélectif aux anions.

* **Les membranes échangeuses de cations (MEC)** : Dans ce cas les charges portées par les groupements sont négatives et les ions équilibrants sont des cations, elles sont perméables uniquement aux cations.

Les groupements fonctionnels les plus couramment utilisés sont illustrés dans le tableau suivant : [27]

Tableau II. 3 : Les groupements fonctionnels les plus courants.

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

b - Membranes bifonctionnelles : Ce sont des membranes qui portent des groupements de polarités opposées ; ces membranes sont classées selon la position relative des sites :

* **les membranes amphotérées** : les groupements ionisables sont répartis de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signes contraires n'exède pas quelques dizaines d'Angström.

* **les membranes bipolaires** : elles résultent de la juxtaposition d'une membrane anionique et d'une membrane cationique. Ces membranes permettent la dissociation des molécules d'eau en H^+ et OH^- .

* **Les membranes mosaïques** : Elles sont constituées de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations.

II. 4. 2. 2 - LES TYPES DE MEMBRANES SELON LEURS MODES DE FABRICATION :

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

a - Membranes hétérogènes : Ce sont des grains de résine échangeuse 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),).

b - Membranes homogènes : Les groupements ionisables sont introduits par greffage (chimique ou radiochimique) sur le support inerte (Chlorure de polyvinyle, polyéthylène, Téflon, le latex de polystyrène) formant la membrane.

II. 4. 4 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS :

Les propriétés essentielles des membranes échangeuses d'ions se résument en ces différentes caractéristiques :

a - Capacité d'échange : Un volume donné de matériau membranaire contient un certain nombre de groupements fonctionnels, qu'on appelle la capacité d'échange de la membrane. On exprime en général cette capacité en nombre de milli équivalents par gramme de membranes sèches.

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

c - Sélectivité : 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.

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

$$P = (t_m - t_0) / (1 - t_0) \dots \dots (1)$$

t_m : représente le nombre de transports du contre-ion dans la membrane.

t_0 : représente le nombre de transports dans la solution.

d - 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, en particulier, en électrodialyse (montage et démontage du module).

e - Résistance électrique : La membrane échangeuse d'ions doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique. Cette conductivité électrique dépend de plusieurs paramètres, on citera en particulier : la structure de la membrane, la taille des contre-ions et leur valence, de la température et de la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée.

f - Stabilité chimique et thermique : Les membranes échangeuses d'ions doivent fonctionner dans une large gamme de pH et de température, en présence d'agents chimiques ou biochimiques agressifs.

g - Gonflements : Les échangeurs d'ions sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau moléculaire étant poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur. La capacité hydrophile des sites échangeurs et des contre-ions est responsable de la perméation de la majeure partie de l'eau dans la membrane.

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

Donc en résumé, une membrane échangeuse d'ions doit satisfaire les conditions suivantes :

- * grande perméabilité;
- * faible résistance électrique, par contre elle doit avoir une bonne résistance mécanique;
- * bonne inertie chimique ;
- * bonne résistance aux températures assez élevées dans certaines applications.

CHAPITRE III

L'ELECTRODIALYSEUR

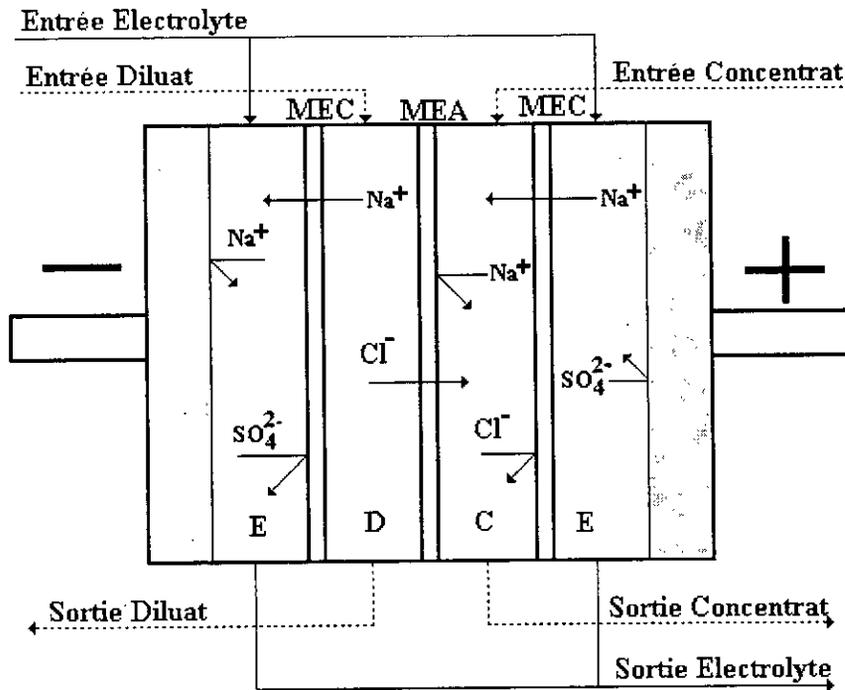


Figure III. 1 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur.

D : compartiment diluat

C : compartiment concentrât

MEA : membrane échangeuse d'anions

MEC : membrane échangeuse de cations

III. 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 une quantité donnée d'espèces chargées.

Pour les ions monovalents, le rendement Faradique est donné par la relation suivante :

$$R_F = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F}{I \cdot t \cdot n} \dots\dots (2)$$

C_i, C_f : concentrations initiale et finale en mole/l

V_i, V_f : volumes initial et final en l

F : nombre de Faraday = 96 500 coulombs

I : intensité en Ampère

t : temps en seconde

n : nombre de cellules

III. 3 - LES LIMITES DE L'ELECTRODIALYSEUR :

Le transfert de matière lors de l'électrodialyse présente une grande résistance au niveau des interfaces membrane-solution, à cause des phénomènes secondaires qui l'accompagnent : la polarisation de concentration dite polarisation primaire et le colmatage des membranes dit polarisation secondaire.

III. 3. 1 - POLARISATION PRIMAIRE :

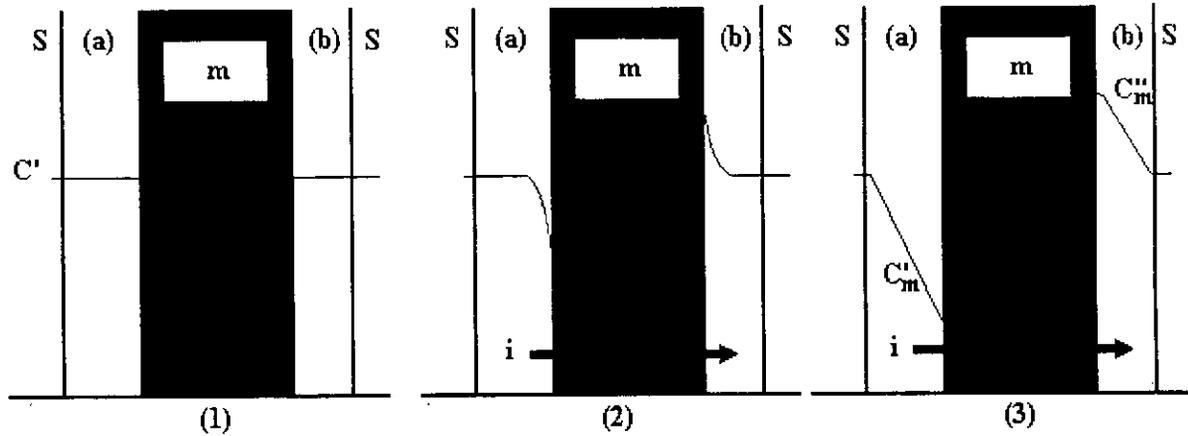
L'étude de la polarisation consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre d'une membrane au cours du passage du courant.

La figure III. 2, 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 limites Ca et Cb respectives du diluât et du concentrât, entre la zone turbulente des solutions (S) et de la membrane (M).

En absence de courant, la concentration dans les solutions est uniforme (figure III. 2. (1)). Par contre si on applique une tension, le nombre de transports t_m (fraction des charges électriques transportées, par un ion considéré) du cation (i) dans la MEC est supérieur à t_s , nombre de transport des cations en solution.

IL se produit, alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration en électrolyte du coté du Diluât et une augmentation de la concentration du coté du Concentrât (figure III.2.(2). [27]

Après un court régime transitoire, des gradients de concentration s'établissent dans les couches limites, où la diffusion constitue le seul mode de transport capable d'y fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire (figure III. 2. (3)).



- (1) : En absence de courant.
- (2) : Application d'une tension.
- (3) : Maintenance d'un courant stationnaire.

Figure III. 2 : Profil des concentrations en électrodialyse.

On se retrouve dans le même raisonnement au voisinage d'une MEA

III. 3. 2 - COURANT LIMITE :

Le phénomène de polarisation primaire en électrodialyse devient important quand l'intensité de courant appliquée est élevée.

Lorsque la concentration à l'interface solution-membrane tend vers zéro, on dit alors que la polarisation totale est atteinte ; dans ce cas la valeur de la densité de courant est ce qu'on appelle : *la densité de courant limite*. L'expression du courant limite est la suivante :

$$i_{\text{lim}} = \frac{Z.F.D.C}{\delta.(t_m - t_s)} \dots (3)$$

i : Densité de courant I/S.

Z : Valence de l'ion.

D : Coefficient de l'ion en solution.

δ : Epaisseur de la couche limite.

F : Constante de Faraday (96 500 Coulombs).

t_m : Nombre de transports dans la membrane.

t_s : Nombre de transports dans la solution.

La figure III. 3 représente la courbe intensité-potentiel, elle nous permet de déterminer la valeur de la densité de courant limite i_{lim} , on y distingue trois parties :

- 1 - Une première région linéaire qui correspond à la variation de la densité de courant i en fonction de la tension appliquée V . La pente de cette droite représente la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes.
- 2 - Un palier représente la polarisation totale de la cellule de l'électrodialyseur, le flux ionique traversant la membrane atteint sa valeur maximale et la densité de courant reste constante quand la tension augmente.
- 3 - Une croissance au-delà du palier correspondant au transport des ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension.

Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette troisième région réduit considérablement la durée de vie des membranes.

En conclusion, un électrodialyseur doit fonctionner aux densités de courant inférieures à celle de la densité limite.

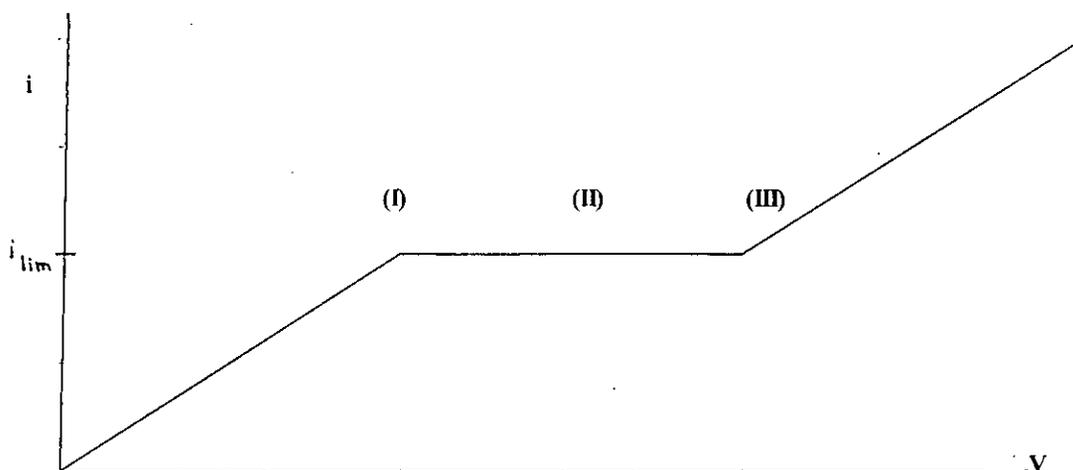


Figure III. 3 : Courbe intensité-potentiel.

III. 3. 3 - POLARISATION SECONDAIRE :

La polarisation secondaire se traduit par la formation de dépôts insolubles sur les membranes, et par conséquent, la dégradation de leurs performances. On distingue trois différents types : [30]

* L'empoisonnement : il correspond à des réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution, ce qui entraînera soit la neutralisation de sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

* L'entartrage : L'appauvrissement en ions du soluté au voisinage des membranes contenant le diluant, peut provoquer une augmentation locale de la concentration soit en ions H^+ ou en OH^- . Ces variations de pH conduisent à la formation de précipités et notamment à des dépôts d'Hydroxydes sur les membranes.

* L'encrassement : il correspond à la formation près des membranes, de couches de faible concentration qui augmente la résistance électrique du système et diminue les propriétés d'échange des membranes.

III. 3. 4 - LE TRANSPORT D'EAU A TRAVERS LES MEMBRANES :

La déminéralisation s'accompagne d'un transport d'eau du circuit de dilution vers le circuit de concentration. Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes élémentaires : [32]

- Le phénomène d'osmose du à la différence de concentration entre les deux solutions.
- Le phénomène d'électro-osmose du à l'eau amenée par entraînement visqueux.

- Le phénomène de solvation des ions du 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. Le transport d'eau à travers les membranes dépend de plusieurs paramètres :

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

III. 4 - DOMAINES D'APPLICATION DE L'ELECTRODIALYSEUR :

La première application de l'électrodialyse est le dessalement de l'eau saumâtre pour produire de l'eau potable et du sel. D'autres applications existent dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire (la déminéralisation du Lactosérum, du jus de fruit et des solutions sucrées) ; on retrouve aussi ce procédé dans le traitement des effluents industriels, à savoir :

- la récupération de l'argent dans les bains photographiques ;
- le recyclage et la concentration des métaux et des acides en Galvanoplastie ;
- la concentration et la séparation des métaux en Hydrométallurgie.

D'autre part, de nombreuses recherches portent notamment sur la concentration et séparation des acides aminés, la synthèse propre d'acides et de bases par membranes bipolaires, et enfin la défluoruration à l'échelle du laboratoire des eaux destinées à la consommation.

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV. 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Nos essais de Dénitrification sont effectués sur un module d'électrodialyse micropilote à deux compartiments, cet appareil est conçu au laboratoire de BIOTECHNOLOGIE par l'équipe du Docteur MAMERI à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. [23]

La structure du module d'électrodialyse est présentée sur la figure IV.1.

IV. 1. 1 - LE MODULE D'ELECTRODIALYSE :

L'empilement de l'électrodialyse est schématisé sur la figure IV. 2 ; il est constitué de :

a - Membranes : Les membranes échangeuses d'ions sont de type AMV et CMV, elles sont respectivement anionique et cationique, leur épaisseur varie de 110 à 150 μ m, et présente une surface active de 35 cm².

Leur présence dans des solutions de NaCl ou KCl (0,5 M) a donné les résultats suivants :

AMV : une résistance électrique de 3 à 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et un nombre de transports de 0,91 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

CMV : une résistance électrique de 3 à 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et un nombre de transports de 0,93 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Dans notre cas, on utilise deux cationiques et une anionique, à température ambiante (20°C).

b - Les électrodes : Elles sont placées aux extrémités de l'empilement, ce sont des plaques de graphites de 83 × 58 mm.

STRUCTURE DU MODULE D'ELECTRODIALYSE

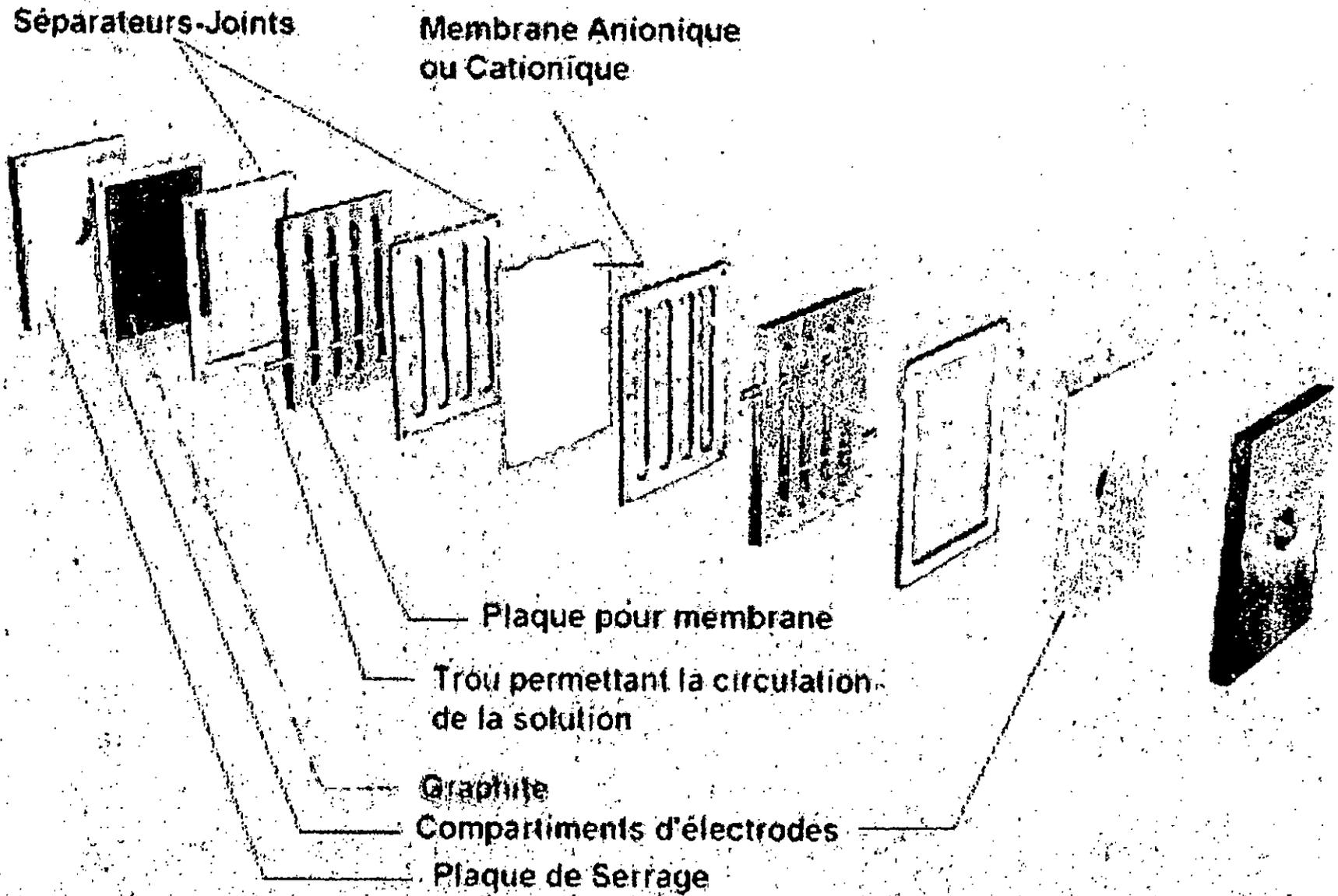


Figure IV. 1 : Structure du module d'électrodialyse.

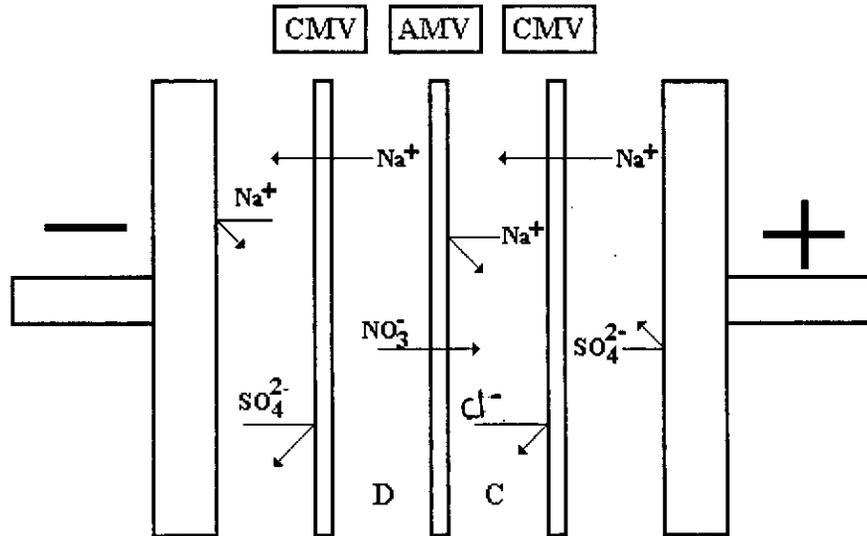


Figure IV. 2 : L'empilement du module d'électrodialyse.

IV. 1. 2 - DISPOSITIF D'ALIMENTATION EN FLUIDE :

Le dispositif d'alimentation en fluide est constitué de :

- * Un compartiment Diluat : 200 ml de solution NaNO_3 à 200 mg/l.
- * Un compartiment Concentrat : 200 ml de solution NaCl à 10^{-2} M.
- * Un compartiment électrolyte : 1000 ml de solution Na_2SO_4 à 10^{-1} M.

Pour assurer la circulation des différentes solutions, on utilise des pompes à eau de type SIEBEC-FRANCE^(R) (460 l/h) à travers une tuyauterie appropriée en matière plastique.

IV. 1. 3 - DISPOSITIF D'ALIMENTATION ELECTRIQUE :

Il comprend une alimentation du module en courant continu grâce à un générateur de courant : P. FONTAINE FRANCE^(R) de type MC 3030 C. Une alimentation des différentes pompes est assurée par un courant alternatif.

IV. 2. 1 - DETERMINATION DU COURANT LIMITE :

Cette expérience est réalisée pour déterminer les valeurs limites de fonctionnement du module d'électrodialyse, correspondant à l'intensité de courant maximale qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas endommager les membranes échangeuses d'ions utilisées.

Pour une solution de Nitrates de 200mg/l, nous avons relevé les valeurs de l'intensité du courant induites correspondantes aux différentes valeurs de la tension électrique appliquée.

A partir des résultats de cette partie, illustrés par la figure IV.3, nous remarquons que la courbe intensité-potentiel est linéaire. Elle obéit à la loi d'ohm, ceci se vérifie jusqu'à la valeur $U=33$ Volts qui correspond à la tension maximale délivrée par l'alimentation électrique.

La valeur du courant limite n'est donc pas atteinte, par conséquent, le flux ionique (NO_3^-) traversant la membrane n'a pas atteint sa valeur maximale, dans ce cas la polarisation totale de la concentration au niveau de l'interface "membrane-solution" n'est pas risquée, ce qui nous offre la possibilité de travailler dans toute la gamme du courant et de la tension délivrée par l'alimentation électrique, y compris les valeurs maximales.

La pente de cette droite représente la somme des résistances de l'empilement membranes et solutions (Diluat, Concentrat et Electrolyte).

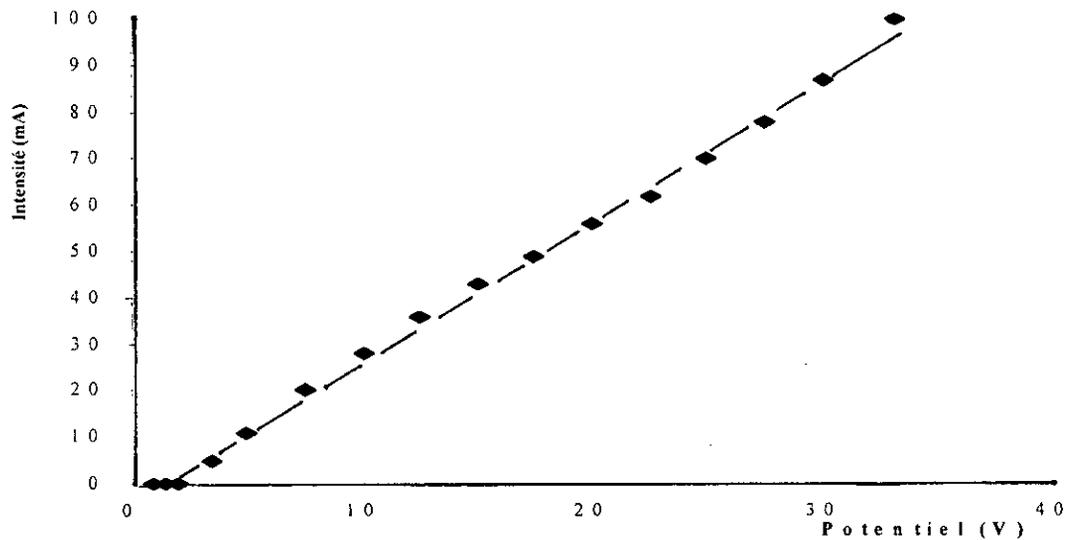


Figure IV.3 : Courbe Intensité-Potentiel

IV. 2. 2 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'INTENSITE DU COURANT SUR LA DENITRIFICATION :

Dans cette partie, nous avons étudié la dénitrification par électrodialyse, en faisant varier l'intensité du courant ($i=25\text{mA}$, $i=50\text{mA}$, $i=75\text{mA}$, $i=100\text{mA}$) dans le domaine fixé antérieurement.

Les conditions opératoires sont décrites ci-dessous :

- Compartiment Diluat : 200 ml de solution NaNO_3 à 200 mg/l de Nitrates.
- Compartiment Concentrat : 200 ml de solution de NaCl à 0,01 M.
- Compartiment électrolyte : 1 litre de solution de Na_2SO_4 à 0,1 M

IV.2.2.1 : Résultats et Discussions :

Au cours de ces essais, nous avons suivi la variation de la concentration en Nitrates dans le compartiment diluat et concentrat, les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.4 et IV.5.

Nous constatons que pour toutes les valeurs d'intensité du courant appliqué, nous avons pu obtenir une eau dont la teneur en Nitrate est inférieure à la concentration maximale admissible fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (50 mg/l).
Toute fois, nous remarquons que la dénitrification, par électrodialyse est dépendante de l'intensité du courant appliquée. En effet, pour une intensité faible ($i=25\text{mA}$), la dénitrification est lente.

Par ailleurs, nous constatons que la variation des concentrations en Nitrates dans le compartiment de dilution est lente vers la fin des expériences, alors qu'au début des essais la dénitrification évolue d'une façon linéaire. Ceci peut être expliqué par le fait que l'intensité appliquée ne reste pas constante durant l'expérience. En effet, nous avons observé qu'après un certain temps d'électrodialyse, la valeur de la tension enregistrée augmente de plus en plus et lorsqu'elle atteint la valeur maximale délivrée par l'alimentation ($U=33\text{v}$), l'intensité du courant commence à diminuer. Ceci est dû au fait qu'au fur et à mesure du temps, le compartiment diluat s'appauvrit en ions Nitrates, par conséquent, la résistance dans le compartiment augmente, ce qui fait que la quantité d'ions restante ne peut plus assurer le passage de la totalité du courant imposé. Comme l'illustre les figures IV.4 et IV.5.

Chapitre IV : Partie expérimentale

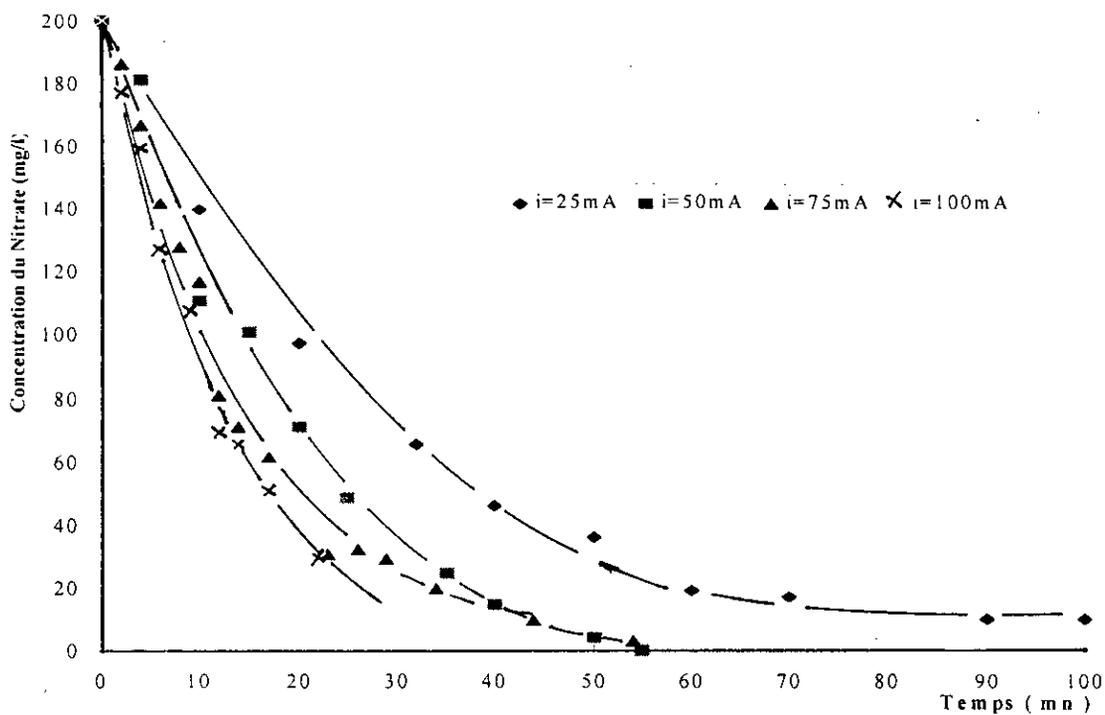


Figure IV.4 : Evolution de la concentration en nitrates dans le diluat pour différentes intensités du courant

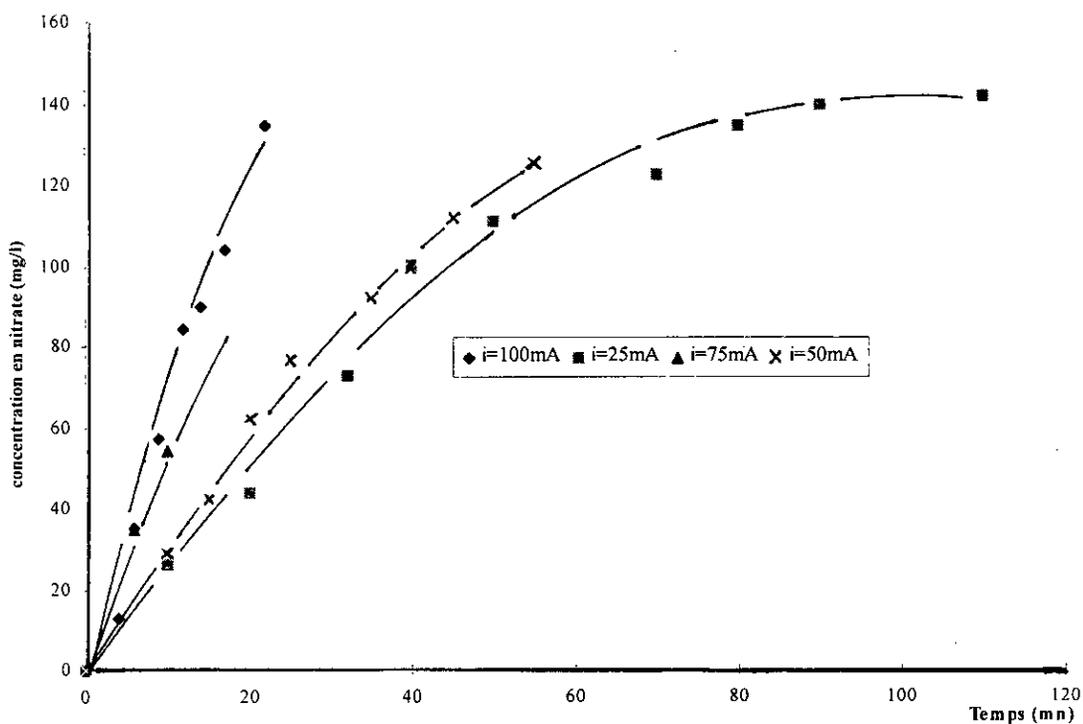


Figure IV.5 : Evolution de la concentration en Nitrate dans le concentrat pour différentes intensités du courant

Chapitre IV : Partie expérimentale

A partir des pentes des parties linéaires (Figure IV.4), nous avons calculé le flux transmembranaire, ce dernier est défini comme étant le nombre de mole de Nitrates transportés à travers la membrane par unité de surface et de temps. La figure IV.6 montre que le flux de transfert des nitrates à travers la membrane anionique évolue d'une façon linéaire lorsque l'intensité du courant augmente.

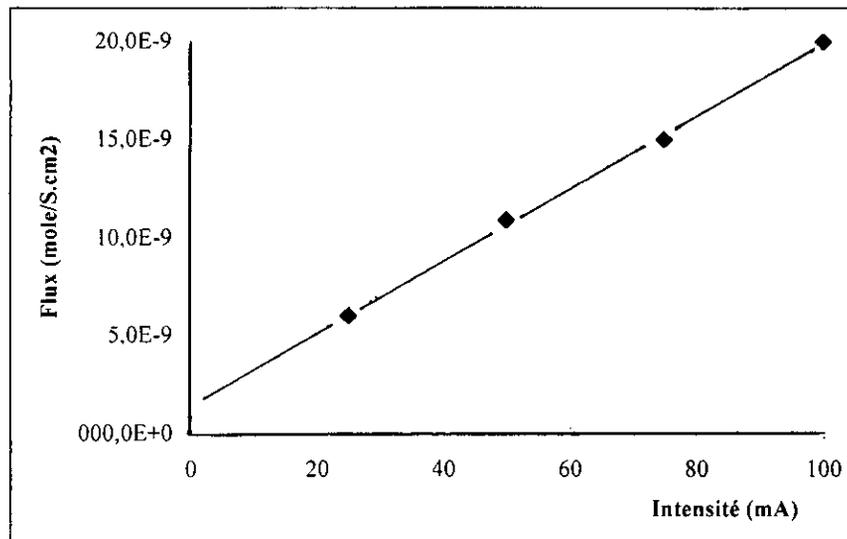


Figure IV. 6 : Variation du flux en fonction des différentes valeurs de l'intensité du courant

Les résultats de cette partie montrent également que les rendements faradiques de la dénitrification sont de 68 à 80%, cependant, nous constatons que les meilleurs rendements sont obtenus pour de faibles intensités de courant.

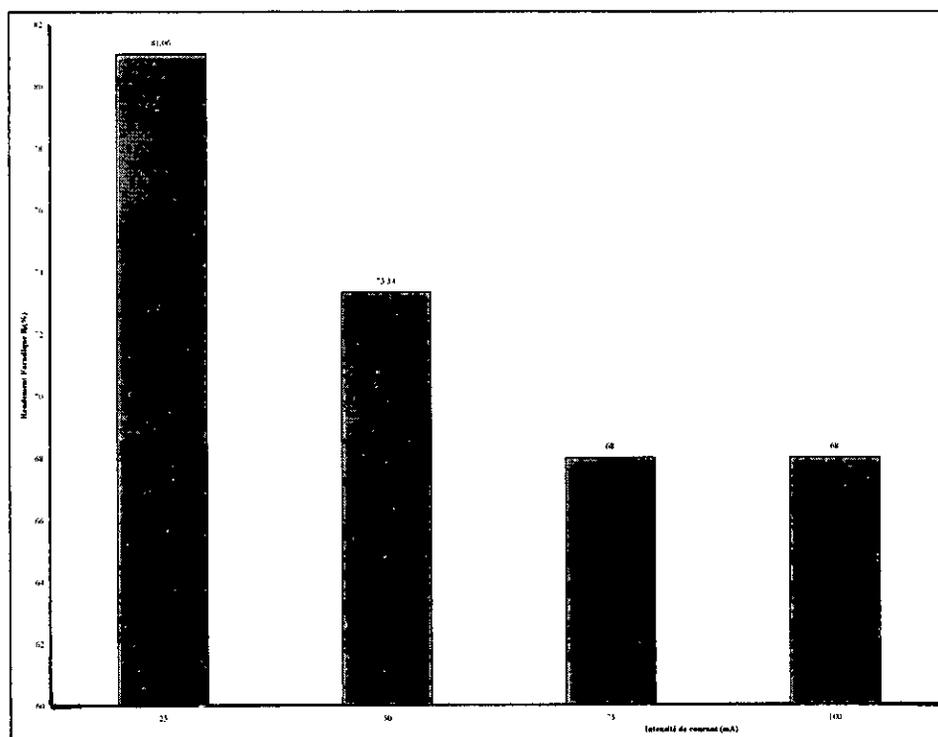


Figure IV. 7 : Influence de l'intensité de courant sur le rendement Faradique

IV. 3 - ETUDE DE LA TENEUR EN IONS CHLORURES ET SULFATES SUR LA DENITRIFICATION PAR ELECTRODIALYSE :

L'objectif de cette partie est d'étudier la Dénitrification par électrodialyse en présence d'ions Chlorures et Sulfates dans la solution à traiter. ces deux anions sont susceptibles de rentrer en compétition avec les ions Nitrates lors de l'électromigration de ces derniers à travers la membrane échangeuse d'ions.

IV. 3. 1 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS CHLORURES :

Nous avons maintenu la concentration en ions Nitrates à 200.g/l dans le compartiment de dilution et nous avons réalisé plusieurs essais à différentes teneurs en ions chlorures. Dans le compartiment de concentration circule une solution de chlore et de sodium 0,01 M, le rinçage des électrodes est effectué à l'aide d'une solution de Sulfate de Sodium 0,1 M, l'intensité du courant imposée est de 50 mA. Le montage est illustré par la figure IV.8.

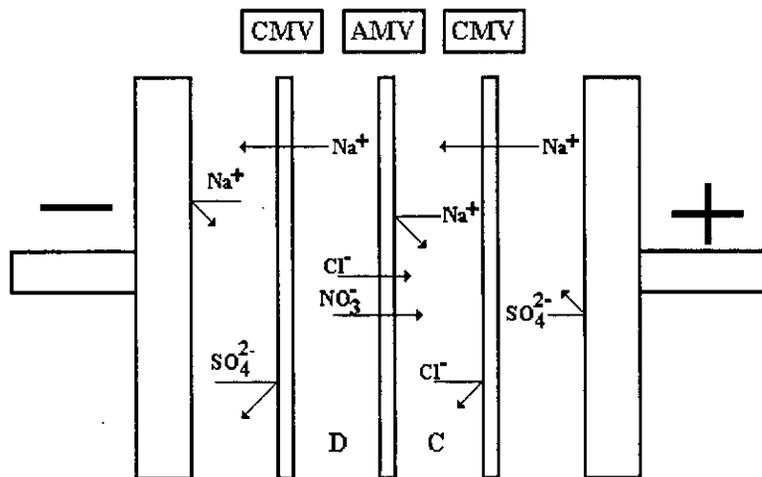


Figure IV.8 : Schéma représentatif du transfert des différents anions dans le module

Résultats et Discussions

Lors de ces essais, nous avons suivi les concentrations en ions Nitrates, Chlorures et Sodium dans les compartiments Diluat et Concentrat.

La Figure IV.9, représentant l'évolution des concentrations en ions Nitrates dans le compartiment de dilution, montre que la Dénitrification a eu lieu dès le début de l'électrodialyse, même à des concentrations élevées en ions Chlorures ($r = 5$ et $r = 6$).

Chapitre IV : Partie expérimentale

Cependant, nous remarquons que la vitesse de Dénitrification est dépendante du rapports ($r = [Cl^-]/[NO_3^-]$), donc de la concentration en ions Chlorures contenue initialement dans le diluat.

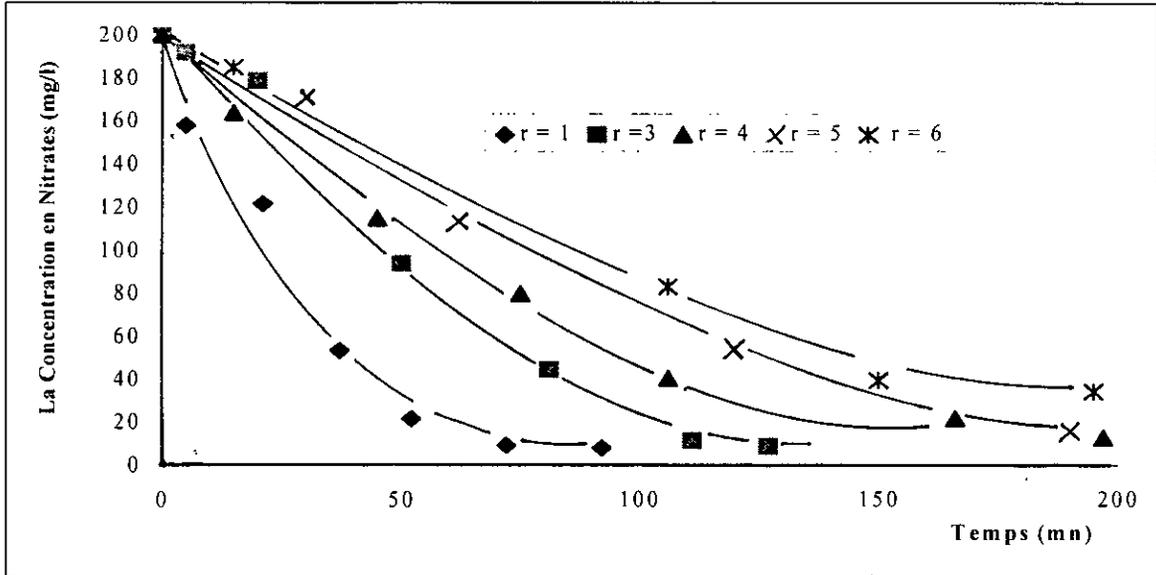


Figure IV. 9 : Variation de la teneur en Nitrates dans le diluat en fonction du temps.

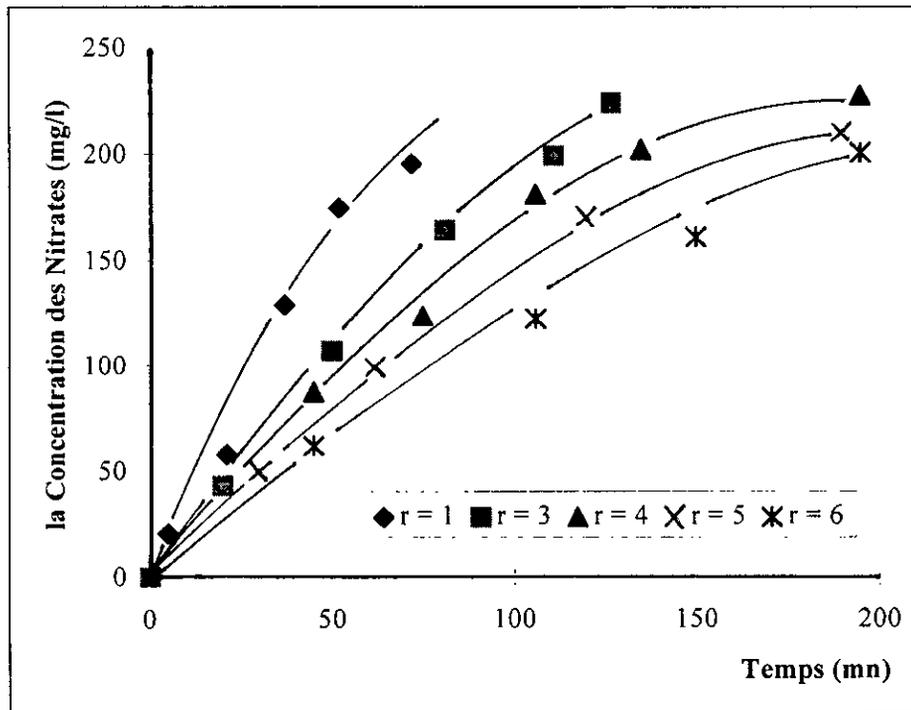


Figure IV. 10 : Variation de la teneur en Nitrates dans le concentrat.

Nous observons également sur la Figure IV.11, que la régression de la concentration en ions Chlorures au cours du temps dans le compartiment de dilution est rapide au début de

Chapitre IV : Partie expérimentale

l'expérience notamment lorsque le rapport 'r' est élevé, elle devient lente après un certain temps d'électrodialyse.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'écart entre les valeurs des concentrations initiales des ions Chlorures et Nitrates dans le concentrat devient de plus en plus rapide lors de électrodialyse. En effet la solution s'appauvrit plus vite en ions Chlorures qu'en Nitrates au début de l'électrodialyse.

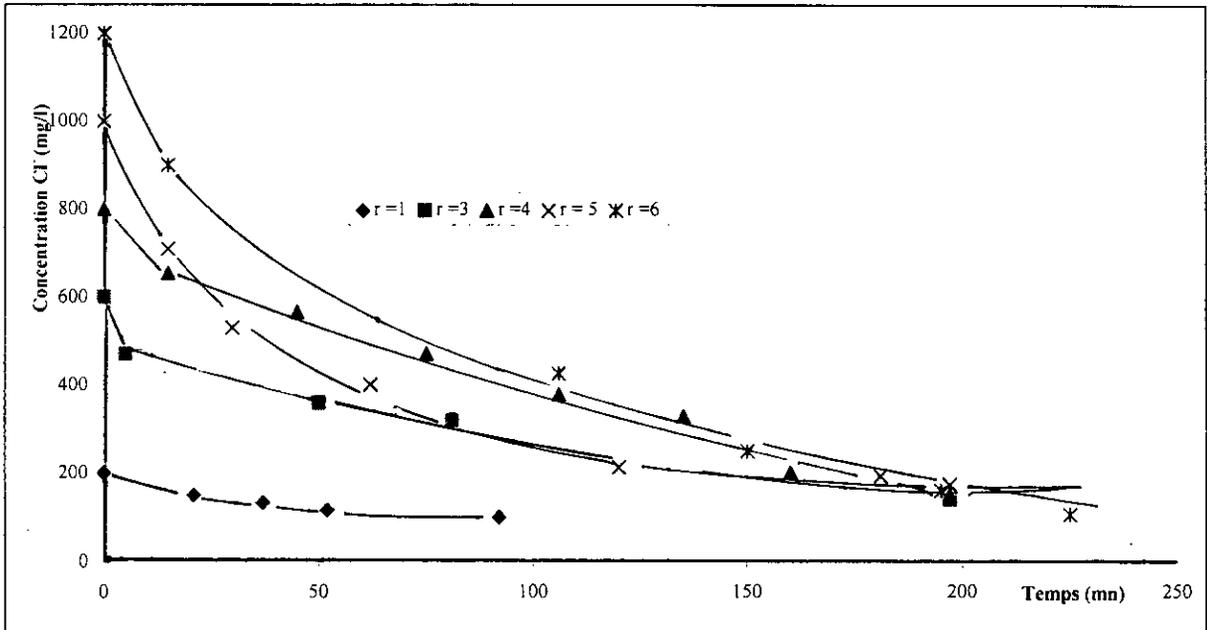


Figure IV. 11 : Variation des chlorures en fonction du temps dans le diluat pour les différents rapports

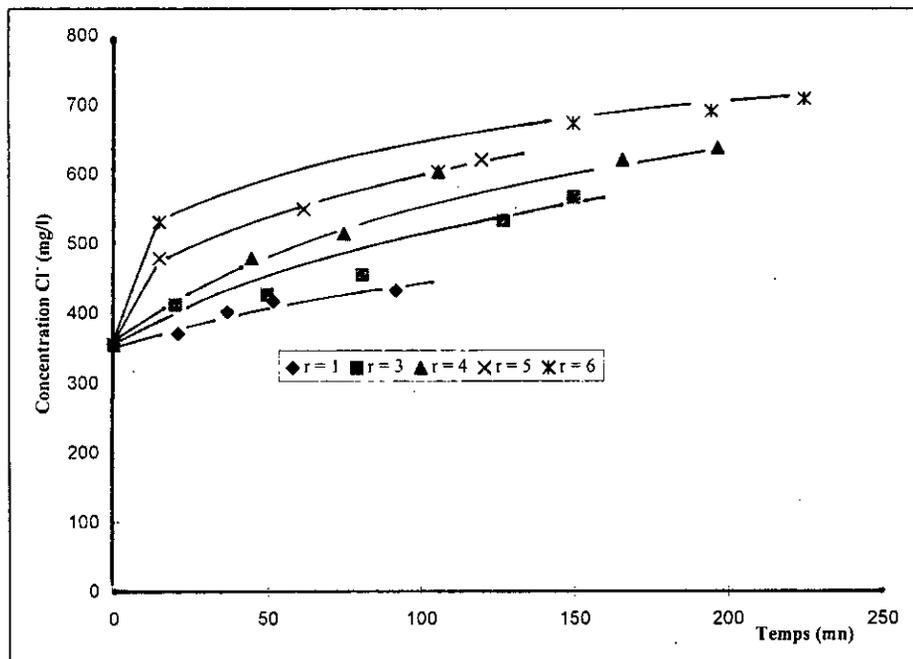


Figure IV.12 : Evaluation de la concentration des chlorures dans le concentrat

Chapitre IV : Partie expérimentale

Sur les Figures IV.9 et IV.11, nous avons déterminé les concentrations finales en Nitrates et en Chlorures correspondantes à la fin de la Dénitrification par électrodialyse, les résultats sont présentés dans le tableau IV.1

Tableau IV. 1 : Concentrations finales en Nitrates et en Chlorures.

	r = 1	r = 3	r = 4	r = 5	r = 6
Nitrates (mg/l)	7,95	8,5	12,74	15,37	34,12
Chlorures (mg/l)	100	160	150	173	106,35

Nous constatons que pour produire une eau dont la concentration finale en Nitrates est inférieure à la concentration maximale admissible (50 mg/l), les ions Chlorures ne sont pas éliminés totalement, en plus, leur concentration reste inférieure à la concentration maximale admissible fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (250 mg/l).

On déduit donc à partir de ces résultats que l'utilisation de l'électrodialyse comme procédé de production d'eau potable dénitrifiée à partir d'une eau chargée en Chlorures est intéressante, car il permet aussi de réduire la concentration en ions Chlorures.

Cependant à partir des résultats de la figure IV.13, nous remarquons que la valeur du rendement faradique correspondant à chaque essai est dépendante du rapport de concentration 'r' contenu dans le diluat.

En effet, lorsque ce rapport augmente, nous constatons une diminution considérable du rendement Faradique. Ceci s'explique par le fait que lorsque la concentration en ions Chlorures est relativement importante, l'intensité du courant imposé est majoritairement transportée par ces derniers.

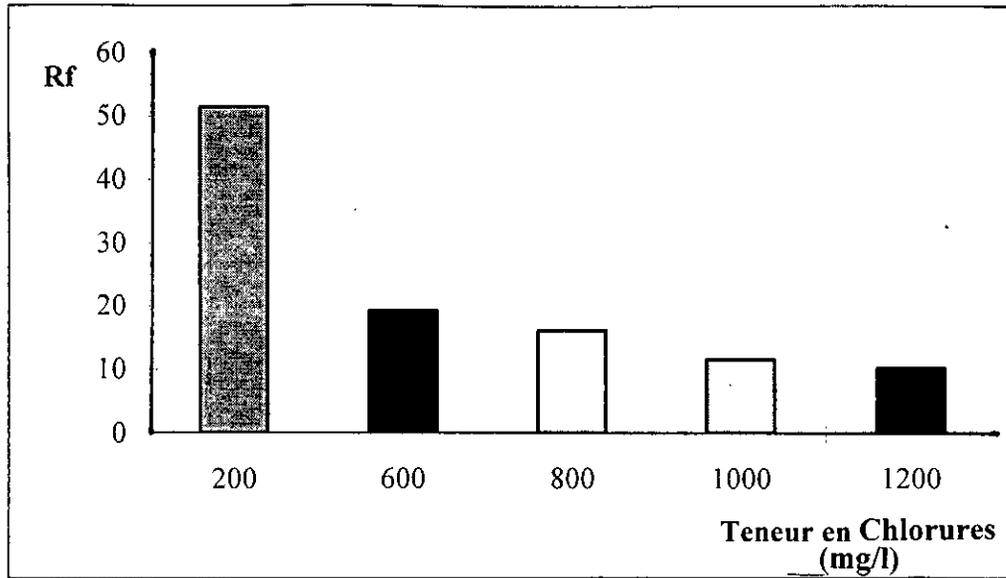


Figure IV.13 : Variation du rendement faradique en fonction de la concentration en Chlorures

Nous constatons également que les teneurs en ions Sodium dans le diluat évoluent avec la même pente au début de l'expérience pour des différentes valeurs du rapport 'r'. Ceci peut s'expliquer par le fait que le courant à travers la membrane cationique est transporté uniquement par les ions Na^+ , le flux des ions Sodium reste dans ce cas le même lorsque l'intensité du courant est maintenue.

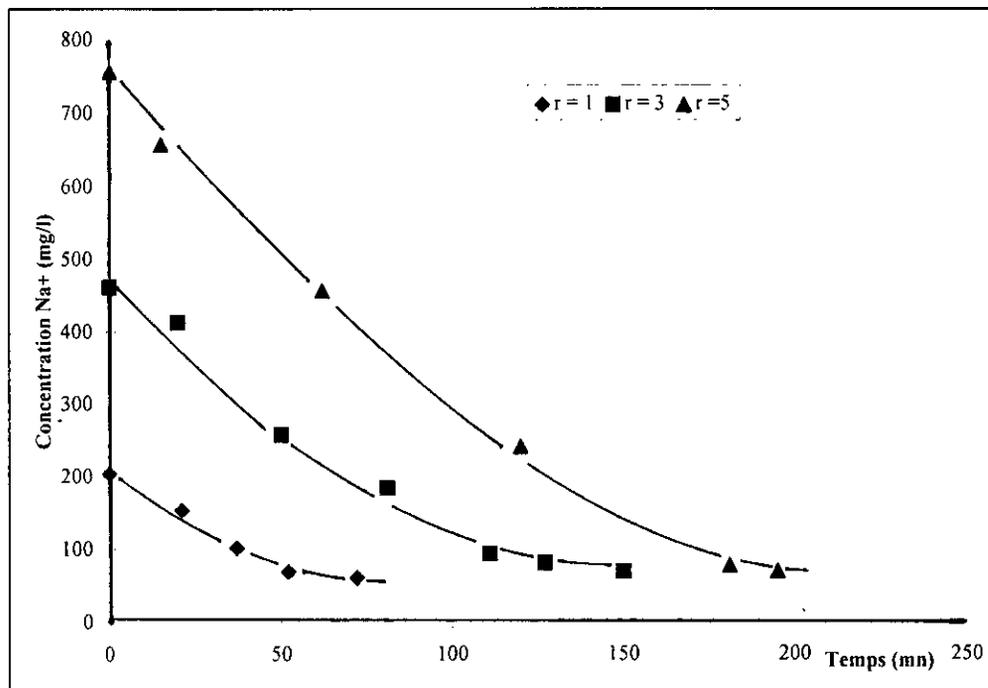


Figure IV. 14 : Variation de la teneur en Sodium dans le diluat.

IV. 3. 2 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS SULFATES :

Dans cette partie, nous avons opéré à différentes teneurs en ions Sulfates dans le compartiment de dilution, tout en maintenant les mêmes conditions expérimentales utilisées lors de l'étude de l'influence des ions Chlorures.

Résultats et Discussions :

Durant le déroulement de chaque expérience, nous avons suivi l'évolution de la concentration en ions Nitrates et sulfates dans le compartiment de concentration et de dilution, nous avons suivi également dans ce dernier compartiment la variation de la teneur en ions Sodium.

Nous constatons sur la figure IV. 15 représentant l'évolution de la teneur en Nitrates dans le diluat au fil du temps que la dénitrification est manifestée dès le début de tous les essais, même à des concentrations élevées en Sulfates (600 mg/l).

Cependant, nous observons que l'élimination des Nitrates par électrodialyse est dépendante de la teneur initiale en Sulfates ; en effet plus le rapport : $r = \frac{[\text{Sulfates}]}{[\text{Nitrates}]}$ est élevé, plus la pente de la courbe est petite, donc la vitesse de la dénitrification est faible.

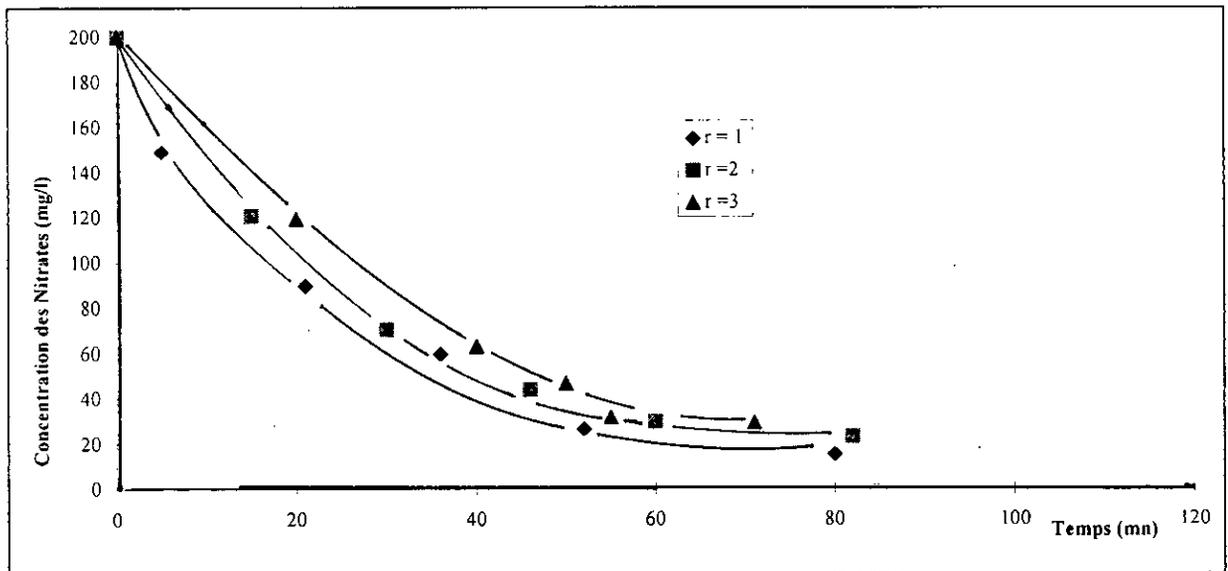


Figure IV.15 : Variation de la concentration en nitrates dans le diluat

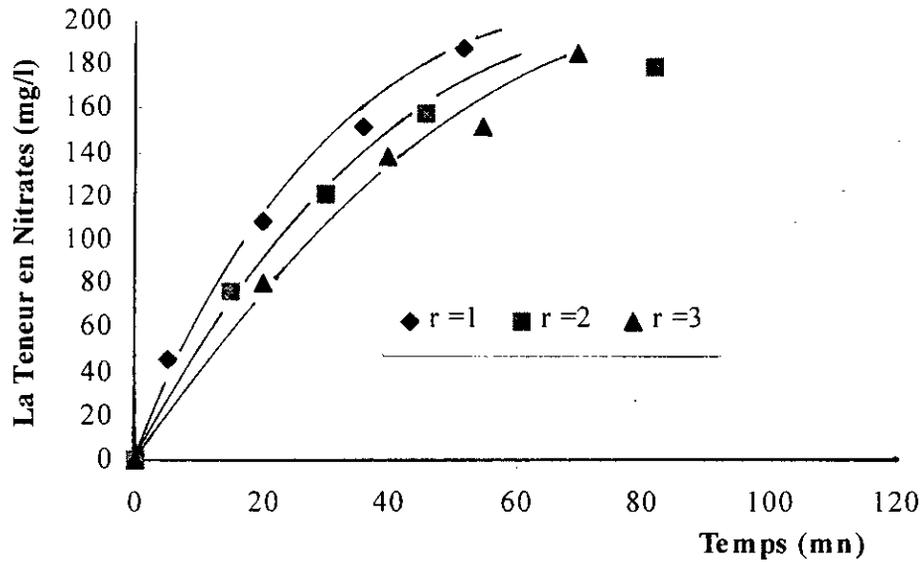


Figure IV.16 : Evolution de la teneur en Nitrates dans le concentrat

Sur la figure IV.17, nous constatons que la diminution de la teneur en Sulfates est effectivement apparente et on peut observer que les pentes augmentent lorsque la concentration initiale en Sulfates est importante. Ceci est confirmé par les résultats de la figure IV.18, qui montre que l'évolution de la teneur en Sulfates dans le compartiment de concentration est dépendante du rapport $\frac{[SO_4^{-2}]}{[NO_3^-]}$.

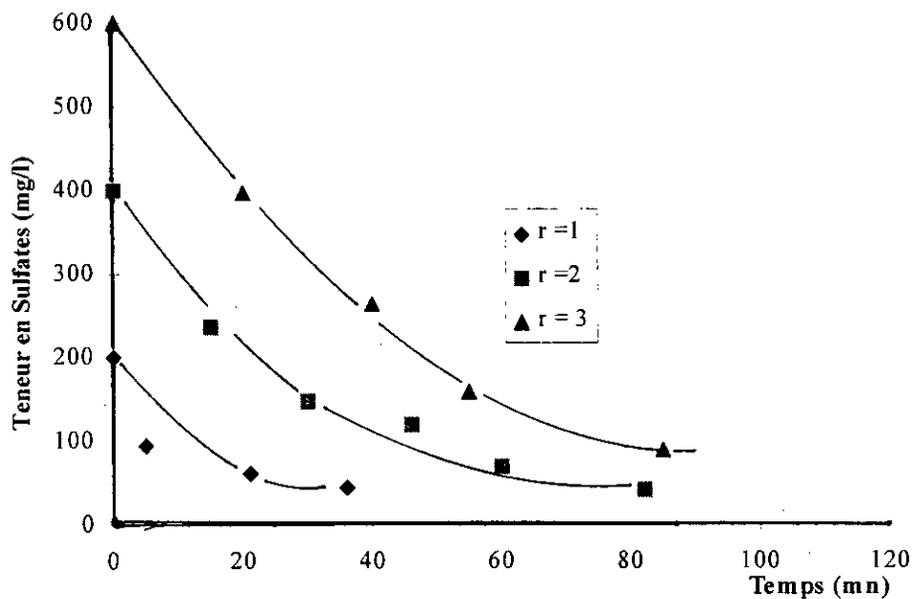


Figure IV.17 : Evolution de la concentration en Sulfates dans le diluat

Chapitre IV : Partie expérimentale

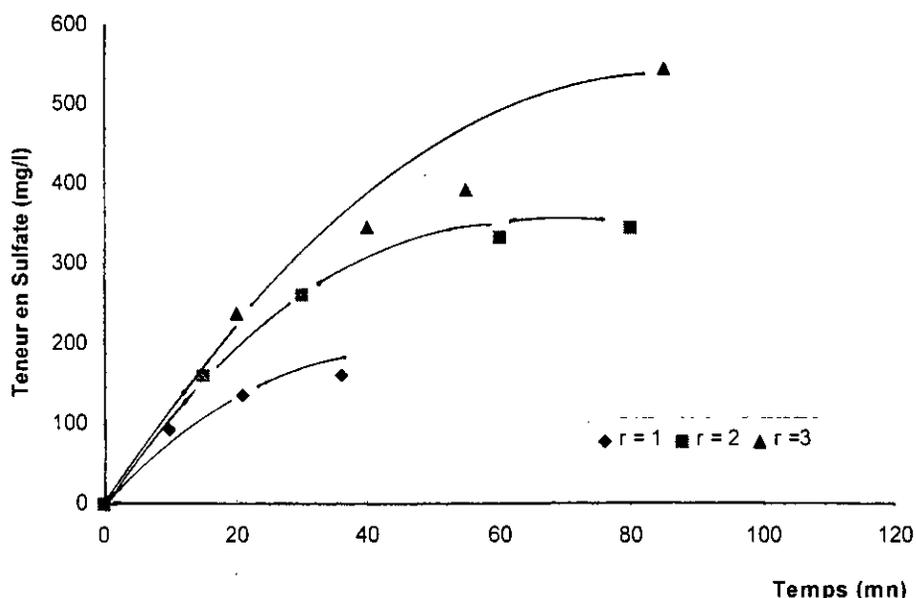


Figure IV.18 : Variation de la concentration des Sulfates dans le Concentrat

La figure IV.19 illustre également l'évolution de la teneur en Sodium dans le compartiment diluat pour différents essais. L'allure de ces courbes ressemble à celle obtenue lors de l'étude des ions Chlorures.

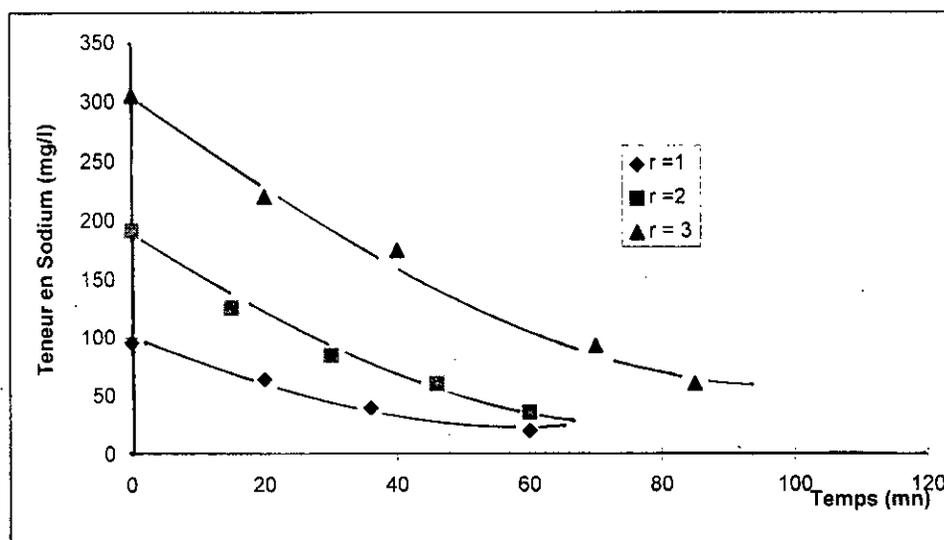


Figure IV.19 : Variation du Sodium pour la manipulation Sulfates+Nitrates

La figure IV.20, qui représente les rendements Faradiques correspondants à chaque valeur initiale de la concentration en ions Sulfates dans le compartiment de dilution, nous montre que les teneurs élevées ont effectivement provoquées une chute du rendement Faradique. Cependant, nous remarquons que cette régression est moins importante que celle provoquée par les ions Chlorures.

Chapitre IV : Partie expérimentale

Nous pouvons déduire que les ions Sulfates sont moins gênants que les Chlorures sur la dénitrification par électrodialyse.

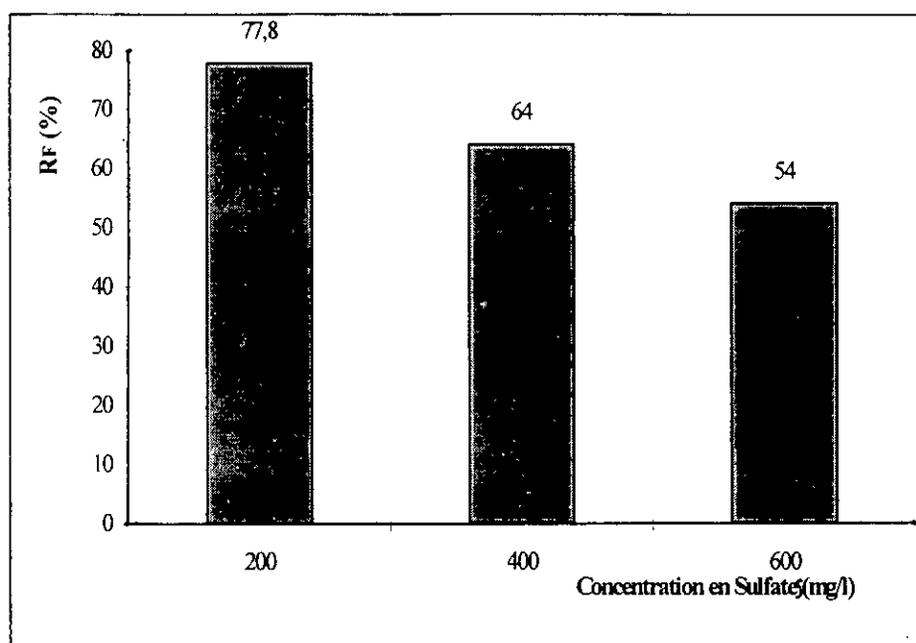


Figure IV.20 : Variation du Rendement Faradique pour les différentes concentrations initiales du Sulfate

IV.4 : Application : Dénitrification de l'eau de Djelfa par électrodialyse.

Après avoir effectué une étude sur l'eau synthétique préparée au niveau du laboratoire, nous avons réalisé un essai de dénitrification par électrodialyse d'une eau naturelle.

Le choix de l'eau à traiter n'a été fait qu'après une série d'analyses sur des eaux prélevées dans différentes régions d'Algérie.

Les résultats de ces analyses sont résumés dans les tableaux IV.2 et IV.3.

Il ressort de ces résultats que l'eau prélevée dans un forage situé à l'Institut Technologiques Moyen d'Agronomie (I.T.M.A.) dans la wilaya de Djelfa, est très chargée en ions de nitrates (196,3mg/l).

Nous avons alors effectué un essai de dénitrification par électrodialyse de cette eau.

Chapitre IV : Partie expérimentale

Tableau IV.2 : Teneur en chlorures, sulfates et la dureté des eaux prélevées dans différentes villes d'Algérie

Echantillons	Chlorures (mg/l)	Sulfates (mg/l)	Dureté (mg/l de CaCO ₃)
Tizi-Ouzou*	82,71	112,5	200
Bouje *	283,6	80,53	316,66
Tizi-Ouzou***	70,9	107,14	83,33
Annaba*	62,03	139,28	166,66
Medea*	248,15	523,21	466,66
Bouje**	224,51	605,35	583,33
Djelfa*	283,6	619,64	616,66
Chlef*	319,05	226,78	483,33
Chlef*	504,57	466,07	625
Medea**	248,15	523,21	466,66
Tipaza**	389,95	194,64	266,66
Djelfa**	443,12	835,57	450
Djelfa**	283,6	260,71	1666,66

Tableau IV.3 : Teneur en nitrates pour les différents échantillons d'eaux prélevés en Algérie

Echantillons	Dosage n°1	Dosage n°2	Teneur moyenne en Nitrates
Tizi-Ouzou*	9,16	9,12	9,14
Bouje *	9,12	10,37	9,74
Tizi-Ouzou***	10,37	11,62	10,99
Annaba*	12,87	19,12	15,99
Medea*	30,14	20,37	25,25
Bouje**	26,62	30,37	28,49
Djelfa*	31,62	35,37	33,49
Chlef*	55,37	43,75	49,56
Chlef*	64,37	64,37	64,37
Medea**	66,62	70,37	68,49
Tipaza**	95,37	92,87	94,12
Djelfa**	156,01	145,37	150,69
Djelfa**	203,49	189,12	196,305

* : eau de robinet.
 ** : eau de puit.
 *** : eau de source.

Mode opératoire :

La dénitrification par électrodialyse de l'eau potable de Djelfa a été réalisée avec les conditions opératoires suivantes :

- _ Membrane Anionique : AMV.
- _ Membrane Cationique : CMV.
- _ Compartiment diluat : 200 ml d'eau potable.
- _ Compartiment concentrat : 200 ml de NaCl 10^{-2} M.
- _ Compartiment électrolyte : 1 l Na₂SO₄ à 10^{-1} M.

Résultats et discussions :

Avant de réaliser la dénitrification, il est nécessaire et utile d'établir la courbe intensité - potentiel pour l'eau que nous avons choisi, afin de déterminer le courant limite qu'il ne faut pas dépasser.

La figure IV.21, qui illustre les résultats de cette étape, montre que la Dénitrification suit la loi d'OHM et que la valeur du courant limite n'est pas atteinte, et ceci jusqu'à la valeur maximale fournie par l'alimentation qui est de 33 V.

Ce résultat, nous offre une large gamme pour le choix de l'intensité à appliquer.

Par ailleurs, afin de pouvoir obtenir les meilleurs rendements faradiques et de pouvoir suivre la cinétique de la dénitrification, nous avons choisi une intensité du courant $I=100\text{mA}$.

En effet, nous avons remarqué lors de l'étude précédente, que les valeurs du courant électrique provoquent une diminution du rendement faradique de la dénitrification.

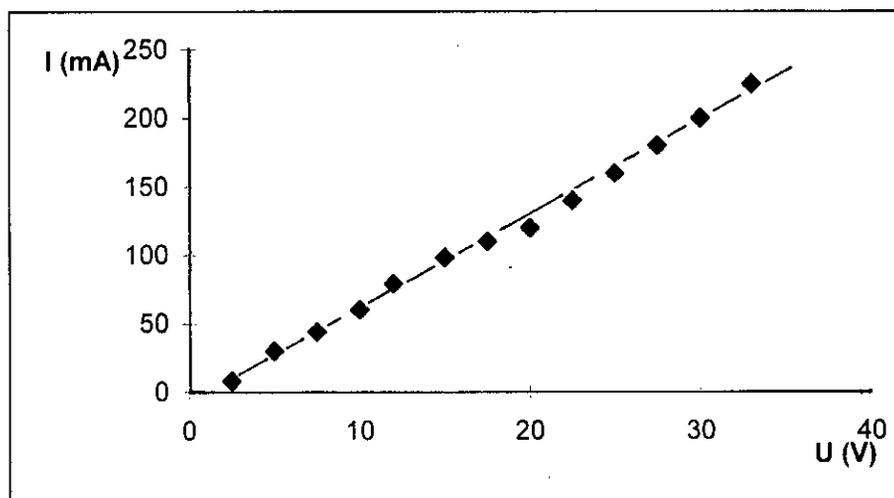


Figure IV.21 : Courbe intensité-potentiel

Dénitrification :

La figure IV.22, illustre l'évolution de la concentration en nitrate, sulfate et en chlorure dans le compartiment de dilution lors de la dénitrification de l'eau de Djelfa. Nous constatons que la teneur en ions chlorures évolue plus rapidement que celles des nitrates et sulfates.

Chapitre IV : Partie expérimentale

L'évolution lente des teneurs en nitrates, sulfates et chlorures observée vers la fin de l'électrolyse pourrait être expliquée par la régression de l'intensité du courant électrique appliquée.

Afin de pouvoir observer l'effet de la dénitrification par électrodialyse sur les teneurs des autres minéraux contenus dans l'eau potable traitée, nous avons calculé les rendements d'extraction.

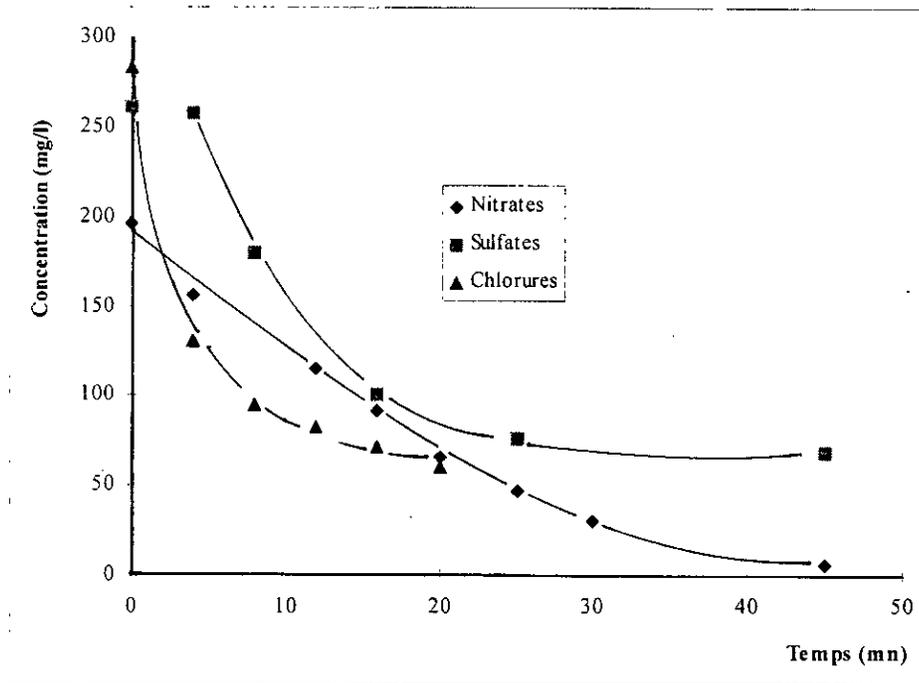


Figure IV.22 : Variation de la concentration des différents anions dans le diluat

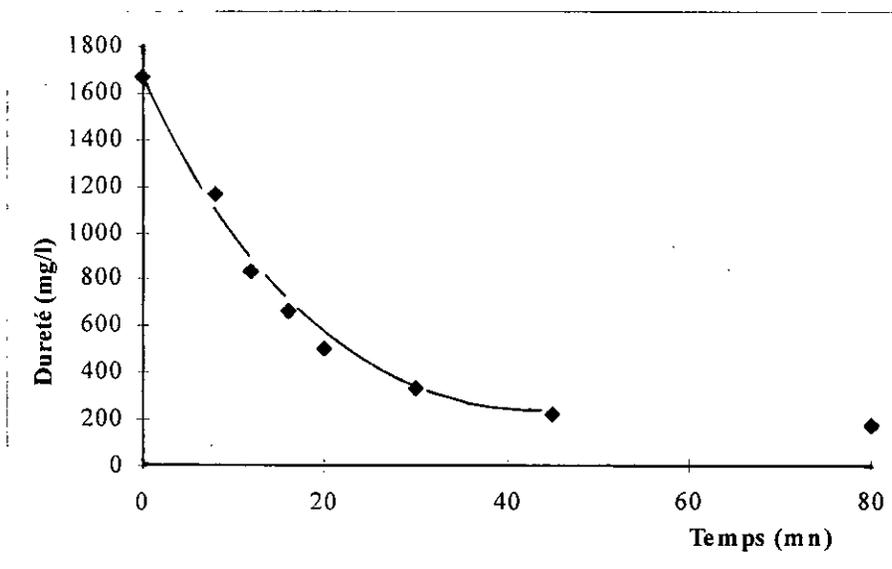


Figure IV.23 : Variation de la dureté en fonction du temps

Calcul du rendement d'extraction :

Le rendement d'extraction R_E est donné par la formule suivante :

$$R_E = (C_i \times V_i - C_f \times V_f) / (C_i \times V_i)$$

avec : C_i et C_f : Concentration de l'ion considéré.

V_i et V_f : Volume initial et final.

Le tableau IV.4 présente les valeurs des rendements d'extraction ainsi que les teneurs initiales et finales pour les nitrates, sulfates et les chlorures, la dureté et le pH de cette solution avant et après traitement sont aussi présentés dans ce tableau.

Tableau IV.4 : Paramètres caractéristiques de l'eau avant et après traitement

Paramètres	Avant traitement	Après traitement	Rendement d'extraction
Nitrates (mg/l)	196,3	5,37	97,26
Chlorures (mg/l)	283,6	28	90,12
Sulfates (mg/l)	260,71	52	80,05
Dureté (mg/l de CaCO_3)	1666,66	220,33	86
pH	7,6	5	—

Le rendement de dénitrification obtenu est de l'ordre de 97%, et la teneur finale en nitrate est de 5mg/l, la valeur est bien inférieure à la norme recommandée (50mg/l), cependant, on relève une déminéralisation importante de l'ordre de 80 à 90%.

Nous observons également, une légère acidification de la solution traitée (pH=5), cela est du à la déminéralisation qui a accompagnée la dénitrification.

La dénitrification par électrolyse paraît donc plus intéressante pour des eaux présentant une minéralisation importante.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier la possibilité de traitement par électrodialyse des eaux contenant des concentrations élevées en Nitrates, afin de produire une eau potable dont la teneur est inférieure à la concentration maximale admissible. Lors de la deuxième partie, nous avons montré que la dénitrification par électrodialyse est influencée par l'intensité du courant électrique imposé. En effet, lorsque la valeur de ce dernier, par contre est élevée, le rendement Faradique diminue.

Au cours de la deuxième partie, nous avons montré que la dénitrification par électrodialyse est dépendante de la teneur en certains anions, à savoir, les Chlorures et les Sulfates. Lorsque la concentration de ce derniers est élevée, nous constatons une chute considérable du rendement Faradique de l'opération. Cependant, nous avons remarqué que les ions Sulfates sont moins gênants que les Chlorures. Les dosages de Nitrates contenus dans les échantillons d'eau prélevée dans plusieurs régions du pays, nous ont permis d'évaluer le degré de pollution en Nitrates des eaux potables en Algérie. Les résultats de l'application de procédé effectué sur une eau prélevée dans la région de Djelfa et dont la charge en Nitrates est importante (196 mg/l) ont montré que l'abattement de la teneur en Nitrates est de l'ordre de 97%.

Par ailleurs, nous avons constaté qu'avec ce procédé, on élimine non seulement les ions Nitrates mais l'ensemble des espèces ioniques présentes dans la solution (90% de Cl^- , 80% de SO_4^{2-} et de 86% la dureté). Le traitement des eaux à forte minéralisation par cette technique paraît donc intéressante, car la dénitrification s'accompagne d'un adoucissement de l'eau.

En conclusion, la technique d'électrodialyse promet d'apporter des solutions élégantes et économiquement fiables dans le domaine de la dénitrification.

BIBLIOGRAPHIE

- [1a] Organisation mondiale de la santé.
- [1] : M. T BOEMARE et AMIGOLIORINE, Travaux pratiques ' L'EAU',
Institut Universitaire de Technologie, Montpellier et Nimes,
édition 1991.
- [2] : J. L GODET, P. BUFAUT, M. L. GUILLEMOT, D. TRIOCARD,
Reflexion sur les dernières orientations souterraines applicables aux eaux destinées à la
consommation.
TSM, N°1, Janvier 1997. Pages 57-59.
- [3] : Marie-Laure MONET
Pourquoi nous buvons des Nitrates,
Science et vie, N°872, Mai 1990, Pges 72-85.
- [4] : K. SALEM,
Elimination des Nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions,
Thèse de Doctorat , MONPELLIER 1993.
- [5] : LOEHR,
Water Technology and Quality, 1947, pages 152-159.
- [6] : George de Saint BLANQUAT et Pierre FRITSCH,
La pollution par les Nitrates,
La recherche, N°169, Vol 16, Septembre 1985, pages 1107-1115.
- [7] : C. E. Jr. ADAMS,
Environmental Science and Technology, 7, 8, 1973, pages 696-701.
- [8] : G. S. HUANE, N. E. HOPSON,
J. Envin. Eng.Div, 1974, pages 409-422
- [9] : C. E. Jr. ADAMS,
Environmental Science and Technology 7, 8, 1973, pages 696-701
- [10] : R. E. BAUMANN,
JWPCF, 44, 1972, pages 1895-1905.
- [11] : R. N. DAWSON et K. L. MURPHY,
6th International Water Pollution Research Conference, Juin 1972.
- [12] : J. P. VAN DER HOEK,
Environmental Technology, Proc. Eur. Conf. , 2nd, 1987, pages 593-603.

- [13] : J. R. Mac LARREN et G. J. FARQUER,
J. Envir. Eng. Div, 1973, pages 429-446.
- [14] : A. L. WALLIT et H. L. JONES,
Federal Water Quality Administration, 1969.
- [15] : E. KORNGOLD ,
Water, Air and Soil Pollution, 1973, pages 15-22.
- [16] : M. DORE,
Water Research, 20, 1986, pages 221-232.
- [17] : M. COX et D. MURGTROYD,
Recent developements in Ion Exchang, 1988, pages 196-204.
- [18] : A. DEGUIN, P. ROUAS, A. NEVEU et M. GASPARD,
J. Fr. Hydrol, 9,2, 1978, pages 70-90.
- [19] : D. A. BAILEY et K. JONES,
W. P. C, 1974, pages 353-366.
- [20] : J. J. ALLARD,
T. M. S - L'Eau, 1974, PAGES 49-57.
- [21] : F. C. Jr. GUN DERLOY et RI. WARNER,
Rapport de l'Environmental Pollution Agency, 1970, page63.
- [22] : V. I. DEMKIN, Y. A. TUBASHOV, V. I. PANTELLEV et Y. V. KAELIN,
Desalination, 1988, pages 203-209.
- [24] : J. J. SCHOE MAN, I. J. M. BUYS, I. B. SCHUTE et H. MACLEOD,
Desalination, 1988, pages 407-429.
- [25] : H. A. VANDEN BERKMORTEL,
Eur, Brew, Conv, (Symp. Water. Brew. Ind.), 1988, pages 49-65.
- [26] : O. KEDEM et M. PERRY,
Proc. Symp. On the Behavior of Ions in Macromolecular and Biological Systems.
Colstems, England, 1977, pages 134-141.
- [27] : J. P. BRUN,
Procédés de séparation par membranes,
Edition Masson, Paris, 1989.
- [28] : ZEMMOURI NASSIBA,
Conception et réalisation d'un électrodialyseur, Projet de fin d'études,
ENP, 1997.

- [29] : BEN AIM R. VLADAM. N,
Techniques à membranes et procédés propres,
Environnement et Techniques, N°93, Février 1990, page 24.
- [30] : AUDINOS. R,
Séparations électrochimiques, Electrodialyseur.
Techniques de l'Ingénieur, page 1825. 4.
- [31] : H. JULIEN,
Préparation de membranes échangeuses d'ions de divers types,
Edition Centre National de la Recherche Scientifique, 1967.
- [32] : A. S. TOMBALKIAN, H. J. BARTON, W. F. GRAYDON,
J. Phys. Chem, 1962, 100.

ANNEXE

TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. - DOSAGE DES NITRATES :

Le dosage des Nitrates se fait par Photométrie dans l'ultraviolet.

Réactifs :

- * solution de HCl (1N).
- * solution étalon de Nitrates 10 mg/l.

Appareillage :

- * un Photomètre UV-visible, pour travailler à 220 et 275 nm.
- * cellule de quartz.

Mode opératoire :

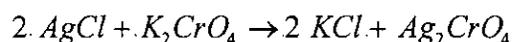
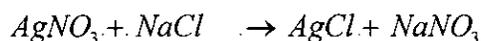
- Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, lui ajouter 0,1 ml de HCl et agiter.
- Noter l'absorbance de l'échantillon inconnu à $\lambda = 220$ nm et noter également l'absorbance à $\lambda = 275$ nm, cette dernière permet d'apporter une correction pour les matières organiques.
- L'absorbance finale de l'échantillon est obtenue à partir de la soustraction réalisée entre ces deux valeurs.
- La teneur en Nitrates des échantillons inconnus est déduite du graphique d'étalonnage.

II. DOSAGE DES CHLORURES :

Le dosage des ions Chlorures s'effectue par la méthode volumétrique de Mohr.

Principe :

- * On fait agir un milieu neutre, une solution à filtrer de Nitrates d'argent sur une prise d'essai connue de solution tirée de Chlorures de Sodium.
- * La réaction se fait en présence de Chromate de Potassium.



Annexe

Mode opératoire :

- Verser 10 ml dans un bêcher, placer ce dernier sur un agitateur magnétique, ajouter 0,25 ml de la solution stabilisante et agiter.
- Ajouter environ 0,04 g de BaCl₂, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule de mesure.
- Attendre 3 à 4 minutes que la turbidité se développe puis faire la lecture sur l'appareil.
- La teneur en Sulfates des divers échantillons étudiés est déduite à partir de la courbe d'échantillonnage.

IV. - DOSAGE DU SODIUM :

- * le dosage de Sodium s'est fait par Photométrie de flamme.
- * l'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique de type Spectraa 620 ASQ.

Mode opératoire :

- Préparation d'une gamme d'étalonnage de Sodium à partir de NaCl.: préparer 10 solutions étalons en utilisant des sels de Sodium dans le domaine de concentration des ions à 100 mg/l.
- Etalonnage du Photomètre de Flamme : étalonner l'appareil avec l'eau distillée et l'étalon de 100 mg/l pour le 0 et le 100%. Recommencer jusqu'à ce que l'étalonnage soit reproductible.
- Courbe d'étalonnage du Sodium : faire passer les étalons de la plus faible à la plus concentrée et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations et en ordonnée les valeurs (en pourcentage) correspondantes.
- Détermination de la quantité de Sodium contenu dans un échantillon en tirant sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.

V. DOSAGE DE LA DURETE DANS L'EAU :

La dureté de l'eau est déterminée par Complexométrie, une méthode volumétrique.

Réactifs :

- * solution volumétrique d'EDTA (éthylène diamine-tétracéptique) 0,1 N.
- * solution tampon (pH : 10).
- * indicateur : noir Eriochrome.

Annexe

Réactifs :

- * solution de Nitrates d'argent à 0,01 N
- * indicateur coloré K_2CrO_4 à 10%.

Mode opératoire :

- Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 0,1 ml gouttes de K_2CrO_4 (coloration jaunâtre).
- Titrer avec $AgNO_3$ à 0,01 N jusqu'à coloration brunâtre.

Expression des résultats :

$$\begin{aligned}\text{Formule générale} &= \frac{V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3} \times M_{Cl^-} \times 1000}{P.E} \\ &= \frac{V_{AgNO_3} \times 0,01 \times 35,5 \times 1000}{10}\end{aligned}$$

$$\text{Formule appliquée} = \text{Concentration des Cl- en mg/l} = V_{AgNO_3} \times 35,5$$

avec :

V_{AgNO_3} : volume d' $AgNO_3$ nécessaire pour le dosage de l'échantillon.

N_{AgNO_3} : normalité d' $AgNO_3$.

M_{Cl^-} : masse molaire des Cl-.

P. E : prise d'essai.

III. DOSAGE DES SULFATES :

Réactifs :

- * solution stabilisante, acide.
- * Chlorure de Baryum.
- * solution étalon de Sulfates (1 g/l de Sulfates).

Appareillage :

- * un agitateur magnétique.
- * un turbidimètre : Photomètre ($\lambda = 420$ nm).
- * un chronomètre.

Annexe

Mode opératoire :

- remplir la burette avec la solution d'EDTA.
- prélever 10 ml d'eau à analyser, 1 à 2 gouttes d'indicateur (N. E. T) et quelques ml de la solution tampon pH : 10.
- titrer à l'aide de la solution d'EDTA, dès que le changement de couleur est perceptible, on note la valeur de ce titrage.

Expression de la dureté :

$$\text{Dureté} = \frac{(N \times V)_{EDTA} 10^3}{V_{\text{échantillon}}} 50 \quad \text{en (mg / l de CaCO}_3\text{)}$$