

Incidence du chlorure de sodium sur la dénitrification d'éluats de résines par une bactérie chimioautotrophe soufre-oxydante

Effect of sodium chloride on the denitrification of ion exchange resin eluates by a sulphur-oxidizing chemoautotrophic bacterium

F.P.S. SANT'ANNA¹, G. MARTIN², S. TAHA²

Reçu le 6 juin 1995, accepté le 1^{er} février 1996.

SUMMARY

The treatment and ultimate disposal of saline eluates from ionic exchange resins remain a badly worked out problem. New approaches are needed and biological denitrification seems to be very attractive since it may be implemented in the form of an inexpensively and easily used reactor.

The aim of the present work was to better understand the bacterial denitrification process on sulphur by a chemoautotrophic bacterium, *Thiobacillus denitrificans*, in a saline medium, and to apply this knowledge to the treatment and/or the recycling of these eluates. CLAUS and KUTZNER (1985) reported an inhibitory effect of NaCl starting at a concentration of 20 g/L.

A column containing elemental sulphur was continually fed by a solution containing nitrate and nutrient salts. In the first step of the study, a relationship between the volumetric load (C_v) and the denitrification efficiency was established. For $C_v < 2 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3/\text{j}$, the denitrification efficiency was greater than 85%, whereas it decreased rapidly to 50% for $C_v 3.5 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3/\text{j}$. Stoichiometric ratios between reduced nitrates and formed/consumed products were determined. For example, the reduction of 1 mole of NO_3^- induces the formation of 0.98 mole SO_4^{2-} and requires 0.90 moles HCO_3^- .

The effect of the NaCl concentration was investigated for a volumetric charge of $1 \text{ NO}_3^-/\text{m}^3/\text{j}$. An uncompetitive inhibition of denitrification by the sodium chloride present in the feed solution was observed. The denitrification efficiency reaches at least 90% for NaCl concentrations up to 30 g/L. The inhibition constant is about 40 g/l. A model linking the denitrification efficiency (ρ) to the volumetric loading and to the sodium chloride concentration in the regeneration water was developed, based on an examination of the biomass distribution on the fill material and the assumption of plug-flow within the column:

1. Département Génie Sanitaire, Université Fédérale de Santa Catarina, ENS/CTC 88049 Florianopolis, SC, Brésil.
 2. Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu, France.
- ** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 juin 1997.

$$\rho = 1 - e^{\left[\frac{-143,5}{C_v(41 + I)} \right]}$$

Key words : *bacterial denitrification, sulphur, salts, inhibition, Thiobacillus denitrificans, wastewater treatment.*

RÉSUMÉ

L'épuration ou la destination finale des éluats de régénération des résines utilisées en dénitrification reste un problème mal résolu. Des nouvelles voies sont recherchées ; la dénitrification biologique semble très attractive car elle peut être mise en œuvre sous forme d'un réacteur de faible coût et d'exploitation facile.

L'objectif de ce travail a été d'affiner la connaissance du procédé de dénitrification bactérienne sur soufre en milieu salé et en condition de chimioautotrophie pour l'épuration et/ou la valorisation de ces éluats.

Une colonne contenant du soufre est alimentée en continu par une solution comportant des ions nitrates et des sels nutritifs. La première partie de l'étude permet de relier la charge volumique (C_v) au rendement de dénitrification.

Des rapports stœchiométriques entre les nitrates réduits et les produits formés/consommés ont été établis. Il a été montré une inhibition non compétitive de la dénitrification par le chlorure de sodium d'alimentation. La constante d'inhibition est de l'ordre de 40 g/l. Un modèle relie le rendement de dénitrification (ρ) à la charge volumique et à la teneur en chlorure de sodium de l'éluat :

$$\rho = 1 - e^{\left[\frac{-143,5}{C_v(41 + I)} \right]}$$

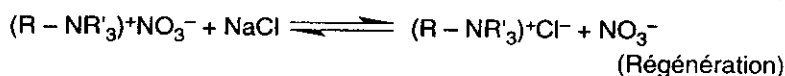
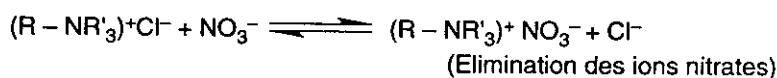
En outre, l'influence de la charge volumique et du chlorure de sodium sur la dénitrification a été modélisée par des équations simples.

Mots-clés : *dénitrification bactérienne, soufre, sels, inhibition, Thiobacillus denitrificans.*

1 – INTRODUCTION

Les systèmes de potabilisation de l'eau de petite et moyenne taille font appel très souvent au procédé d'échange d'ions pour l'élimination des nitrates (DOSSIER *et al.*, 1993 ; MARTIN, 1993).

Les résines utilisées sont généralement du type anionique forte, sous forme chlorure, régénérées le plus souvent par du chlorure de sodium. D'après WEBER (1979), la réaction type s'écrit :



où R = réseau organique de la résine

R' = radical organique sur l'atome d'azote

La rétention des ions nitrates demande des résines à sites cationiques forts, ce qui engendre également une rétention des ions SO_4^{2-} , Cl^- et HCO_3^- . L'affinité de la résine pour les anions est, dans l'ordre décroissant : $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$.

La régénération de la résine, s'effectuant avec une solution de chlorure de sodium de 50 à 150 g/l, conduit à la production d'un éluat présentant une forte salinité : sodium, chlorure en excès n'ayant pas réagi pendant la régénération, nitrate, sulfate et bicarbonate fixés au cours de l'épuisement (DOSSIER *et al.*, 1993).

Les volumes d'éluats représentent en général 0,5 à 1,5 % du volume d'eau traité (DEGUIN, 1986) et ces effluents constituent encore un problème non réglé de façon satisfaisante. Les solutions adoptées sont données ci-dessous :

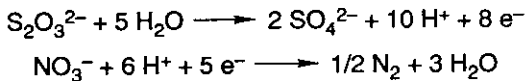
- le rejet dans le milieu récepteur par dilution,
- l'évacuation étalée par le réseau d'égout vers une station d'épuration,
- la valorisation des éluats en agriculture.

Une autre solution envisagée par MARTIN (1993) est la dénitrification biologique par l'utilisation de bactéries chimioautotrophes capables d'oxyder le soufre. Cette alternative est très attractive car elle peut être mise en oeuvre sous forme d'un réacteur de faible coût et d'exploitation facile.

Ce travail a pour objectif d'affiner la connaissance du procédé de dénitrification, en milieu salé, par une bactérie chimioautotrophe en présence de soufre élémentaire, surtout appliquée à l'épuration et/ou à la valorisation des éluats de régénération des résines dénitrifiantes.

Principe de la dénitrification en condition de chimioautotrophie par *Thiobacillus denitrificans*

La bactérie *Thiobacillus denitrificans* est une bactérie chimioautotrophe, anaérobie facultative, mobile, Gram négatif, capable de réduire l'oxyanion nitrate en azote moléculaire avec oxydation concomitante du soufre élémentaire ou de l'oxyanion thiosulfate en oxyanion sulfate. Dans le cas des thiosulfates, les équations sont les suivantes (CLAUS et KUTZNER, 1985 a) :



Les électrons provenant de l'oxydation du soufre ou du thiosulfate transitent par une chaîne de transporteurs d'électrons vers l'anion nitrate, accepteur final d'électrons, alors réduit en azote moléculaire. Cette réaction d'oxydo-réduction fournit l'ATP nécessaire aux réactions de biosynthèse.

Une équation approchée a été établie par HOEK *et al.* (1992) traduisant les espèces chimiques formées et la consommation du soufre.

Inhibition de la dénitrification par le chlorure de sodium

Le chlorure de sodium peut influencer les bactéries soit par la toxicité des ions Na^+ , soit comme une substance capable d'imposer au milieu une pression osmotique nuisible. Chez *Thiobacillus denitrificans*, STEINMULLER et KUTZNER (1980) trouvent une réduction de l'activité d'un facteur 10 dans un milieu comportant 50 g NaCl/l.

CLAUS et KUTZNER (1985 b) relèvent que l'action inhibitrice du chlorure de sodium est observée à partir de 20 g/l (fig. 1).

En principe, l'inhibition de la dénitrification est non compétitive. La compétition entre le chlorure de sodium et l'ion nitrate pour un même site actif d'enzyme n'est pas concevable puisque les structures de ces molécules sont différentes.

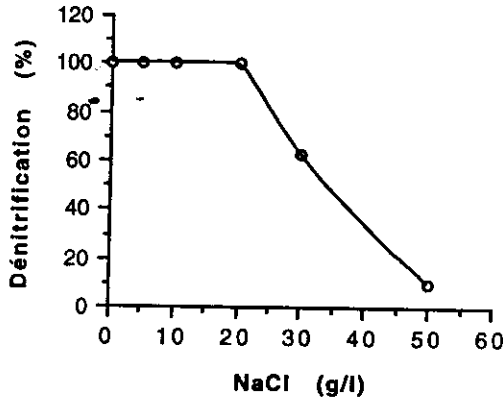


Figure 1 Inhibition de la dénitrification par le chlorure de sodium (d'après CLAUS et KUTZNER, 1985b).

Effect of sodium chloride concentration on denitrification efficiency (from CLAUS et KUTZNER, 1985b).

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les essais sont divisés en deux parties. Dans la première, l'alimentation du système ne contient pas de chlorure de sodium et la charge volumique varie. Ceci nous donne l'occasion d'avoir un témoin pour estimer l'influence de l'alimentation salée. Dans la deuxième partie, la charge volumique est fixée à une valeur correspondant à un taux de dénitrification maximal lorsque la teneur en NaCl de l'alimentation est graduellement augmentée.

Dispositifs expérimentaux

L'unité pilote utilisée pour les essais est schématisée figure 2. La colonne est garnie de soufre de granulométrie comprise entre 2 et 5 mm. L'alimentation est assurée par une pompe péristaltique. Pour le lavage du lit, sont prévus des entrées d'air et d'eau à sa base et un volume vide dans sa partie supérieure. Plusieurs points de piquage permettent le suivi de l'évolution des paramètres dans la colonne.

Depuis la mise en route du système, le débit d'alimentation est fixé à 0,5 l/h. ce qui conduit à une charge hydraulique apparente (u_0) de 0,07 m/h et un temps de séjour apparent (τ) de 23 h.

La température ambiante est maintenue à $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$.

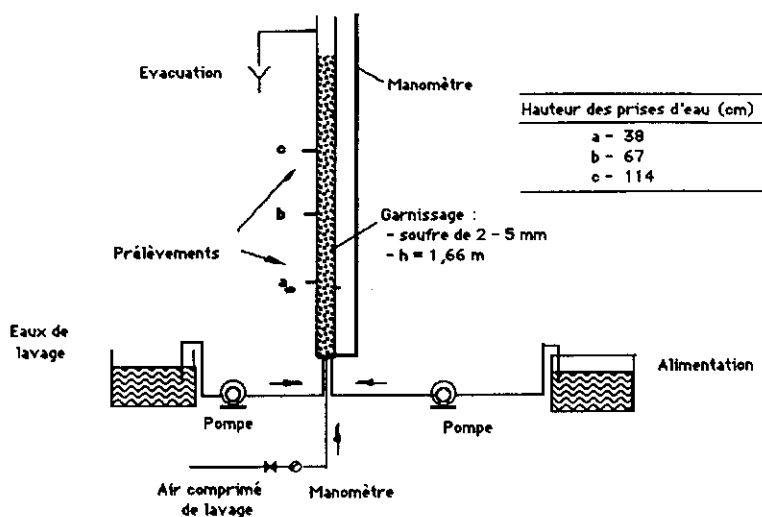


Figure 2 Unité pilote utilisée dans l'essai en continu.
Pilot system used for the continuous experiment.

Les caractéristiques de la colonne sont les suivantes :

Volume du fût vide (m ³)	Indice de vide	Volume effectif (m ³)	Hauteur du lit (m)
11,27 · 10 ⁻³	0,44	4,96 · 10 ⁻³	1,66

Méthodes analytiques

Le dosage de l'ion nitrate est réalisé selon la norme AFNOR T90-013. L'ion sulfate est dosé comme l'a préconisé RODIER (1975). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre KNICK-PORTAMESS, modèle 751 - CALIMATIQUE. Les MVS sont dosées selon la norme AFNOR T90-029. La détermination du soufre élémentaire S⁰ suit la méthode de RODIER (1975), mais le tétrachlorure de carbone est remplacé par le sulfure de carbone, qui est capable de mieux solubiliser le soufre. La méthodologie utilisée pour cette détermination est délicate : un échantillon de 50 ml de la dispersion contenant de la biomasse et du soufre est mélangé à 10 ml de sulfure de carbone pendant environ 30 s. Il a été constaté que l'action du sulfure de carbone sur le soufre est instantanée. Comme la biomasse risque d'être, elle aussi, dégradée ou solubilisée par un contact prolongé avec le solvant, le soufre dissous est séparé rapidement de la biomasse par filtration sous vide. Les deux phases (eau + solvant) sont mises à évaporer sur une plaque chauffante. Le soufre recristallise et la quantité présente peut être évaluée par gravimétrie.

Par ailleurs, comme le soufre sera compris dans la matière organique évaluée comme MVS puisqu'il sublime à 440 °C, il est nécessaire, pour mesurer la biomasse, de déduire des MVS la quantité de soufre présente dans l'échantillon.

Identification et dénombrement des bactéries

Les bactéries sont identifiées par ensemencement de milieux liquides sélectifs et non sélectifs proposés par POSTGATE (1975) et BLECON (1985). Le dénombrement est réalisé en milieu liquide selon la méthode de McCRADY. Les bactéries ont aussi été visualisées par observation au microscope électronique à balayage, selon la méthode utilisée par GAID (1981).

Le décrochage de la biomasse des grains de soufre varie selon l'analyse voulue. Pour les examens bactériologiques, les grains sont agités dans un volume de 30 ml d'eau déionisée pendant 1 min. Le bain à ultrasons a été écarté pour éviter la lyse des cellules. Toutefois, cette technique a été retenue en vue du décrochage pour le dosage des MVS. Les grains sont soumis à 10 min d'ultrasons dans un bain de 50 ml, puis lavés deux fois dans des volumes de 100 ml. La suspension obtenue est centrifugée et les MVS sont dosées comme le recommande la norme AFNOR.

Préparation d'un inoculum de *Thiobacillus denitrificans*

Le dispositif expérimental retenu pour la préparation d'un inoculum de *Thiobacillus denitrificans* est celui utilisé par GAID (1981) puis BLECON (1985) (fig. 3).

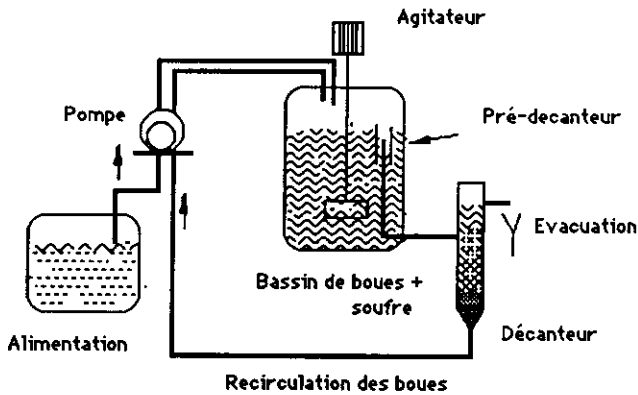


Figure 3 Dispositif expérimental relatif à la préparation de l'inoculum.
Experimental device used for inoculum preparation.

Il est constitué d'un bassin hermétique de 10 l, parfaitement mélangé, relié à un décanteur. A l'intérieur du bassin, un pré-décanteur réduit l'évacuation des solides vers le décanteur. L'alimentation du bassin et le recyclage des solides sont faits par une pompe péristaltique à deux voies.

La culture de *Thiobacillus denitrificans* est obtenue par sélection de bactéries en utilisant un milieu de culture spécifique proposé par POSTGATE (1974). Ce procédé a été employé avec succès par DRISCOLL et BISOGNI (1978) et BLECON (1985), entre autres. Un volume de 4 l de boues activées provenant d'une installation de traitement d'eau usée est lavé avant d'être mis dans le milieu sélectif : après une décantation de 30 min, le surnageant est remplacé par de l'eau du robinet à raison de 1 l d'eau pour 7 g de boue environ. Cette opération est répétée

trois fois. Le milieu de culture a la composition suivante (pour 1 l d'eau du robinet) : $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,5 \text{ g}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ g}$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 = 2 \text{ g}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{ g}$, $\text{KNO}_3 = 2 \text{ g}$, $\text{NaHCO}_3 = 1 \text{ g}$ et $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ mg}$. Quand cela est nécessaire, le pH du milieu est ajusté à 7,0 avec de l'acide chlorhydrique 0,01 N ou de la soude 0,01 N.

Le milieu de culture est renouvelé tous les trois jours, durée pendant laquelle la consommation de nitrate est suivie. Lorsque l'abattement est d'environ 90 %, une masse de 20 g de soufre élémentaire (0,1 à 0,2 mm) est introduite dans le bassin et le thiosulfate de sodium est réduit d'1 g tous les trois jours, jusqu'à ce qu'il ne reste que le soufre.

Démarrage de la colonne

Pour faire démarrer la colonne, la technique proposée par DRISCOLL et BISOGNI (1978) et BLECON (1985) a été utilisée. Un inoculum de 2 l à 3 g/l de MVS, préparé dans un milieu POSTGATE comme décrit précédemment, est introduit dans la colonne. Ensuite, celle-ci est alimentée par un volume de 10 l du milieu selon POSTGATE à un débit de 7 l/h pour promouvoir une bonne répartition des micro-organismes sur tout le lit. La solution est renouvelée tous les trois jours, quand la concentration de thiosulfate est réduite d'1 g. A partir du moment où ce composé est complètement soustrait, la colonne est mise en fonctionnement. Dès lors, le débit est fixé à 0,5 l/h et l'alimentation suivante est fournie au système (en mg/l) : $\text{KNO}_3 = 1519$; $\text{NaHCO}_3 = 1008$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 64,1$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 250$; $\text{K}_2\text{HPO}_4 = 183$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 20$; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 6,2$; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1,9$.

Cette alimentation implique une charge volumique de 1 kg de NO_3^- par m^3 de soufre/j. Nous avons fait varier cette charge jusqu'à 3,4 kg $\text{NO}_3^-/\text{m}^3 \text{ S} \cdot \text{j}$ en jouant sur la concentration en nitrate de cette formulation. La montée en nitrate est accompagnée d'une élévation en hydrogénocarbonate de sodium et en chlorure d'ammonium selon les rapports molaires : $\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^- = 1,25$ et $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+ = 4,21$. Les autres composants de l'alimentation restent constants. Le suivi de la colonne a permis de constater que les composés de l'alimentation étaient présents en faible concentration dans l'effluent traité et donc n'étaient pas limitants pour la croissance bactérienne.

Lavage de la colonne

Le lavage de la colonne est asservi à la concentration en nitrites dans l'effluent car l'évolution de la perte de charge est très faible. Dès que la teneur en nitrites dépasse 3 mg/l, on procède au lavage. D'abord, le lit est décolmaté à l'air ($100 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) pendant 15 min, puis l'eau ($15 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) est couplée à l'air durant 30 min.

La hauteur de la colonne ne permettant pas une grande expansion du lit, une technique utilisant l'eau à vitesse modérée, mais appliquée pendant une durée relativement longue a été adoptée.

Dans la deuxième partie des essais, la charge volumique est fixée à 1 kg de soufre pour garantir un rendement de dénitrification maximal au niveau de la colonne et pour éviter les fuites en nitrites. La teneur en NaCl de l'alimentation est graduellement augmentée avec l'objectif de stimuler l'adaptation des micro-organismes à ce composé.

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Influence de la charge volumique

La relation entre la charge volumique et le taux de dénitrification est présentée figure 4.

Des courbes d'allures similaires sont trouvées par GAID (1981) en travaillant sur une maquette de laboratoire et sur un pilote semi-industriel, les deux fonctionnant à 20 °C. Ceci confirme le bon développement d'une microflore dénitrifiante sur le soufre dans la présente étude.

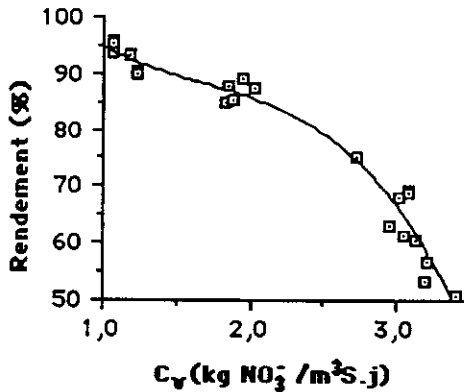


Figure 4 Influence de la charge volumique sur le rendement de dénitrification à 20 ± 1 °C.

Influence of nitrate loading rate on denitrification efficiency at 20 ± 1 °C.

Incidence du chlorure de sodium

Les données relatives au suivi du pilote (*fig. 5*) révèlent qu'effectivement il y a une faible interférence du chlorure de sodium sur la dénitrification. Le rendement baisse de 6 % lorsque la concentration en chlorure de sodium passe de 0 à 30 g/l. Au-delà de cette valeur, la chute de l'activité dénitrifiante est plus accentuée : de l'ordre de 21 % pour une concentration en chlorure de sodium de 50 g/l.

Enfin, les résultats confirment ceux de CLAUS et KUTZNER (1985 b) qui ne constatent aucune inhibition du pouvoir dénitrifiant de *Thiobacillus denitrificans* pour une concentration de chlorure de sodium inférieure à 30 g/l.

Profil physico-chimique le long de la colonne

L'évolution des différents paramètres lors de la dénitrification en présence de 30 g/l de chlorure de sodium et pour une charge volumique de 1 kg de $\text{NO}_3^-/\text{m}^3 \text{S} \cdot \text{j}$ est représentée sur la figure 6.

Si la concentration en sortie pour les nitrites est faible, on observe en revanche une production intermédiaire importante (17 mg/l à 0,38 m). Une évolution similaire était notée par BLECON (1985).

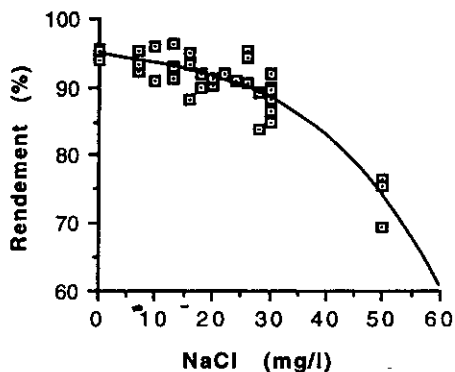


Figure 5 Performance de la colonne dénitrifiante en fonction de la concentration en NaCl dans l'alimentation pour $C_V = 1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3 \text{ S.j}$ ($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Variation of the denitrification column performance as a function of the NaCl concentration in the feed solution at a loading level of $1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3 \text{ S.j}$ ($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

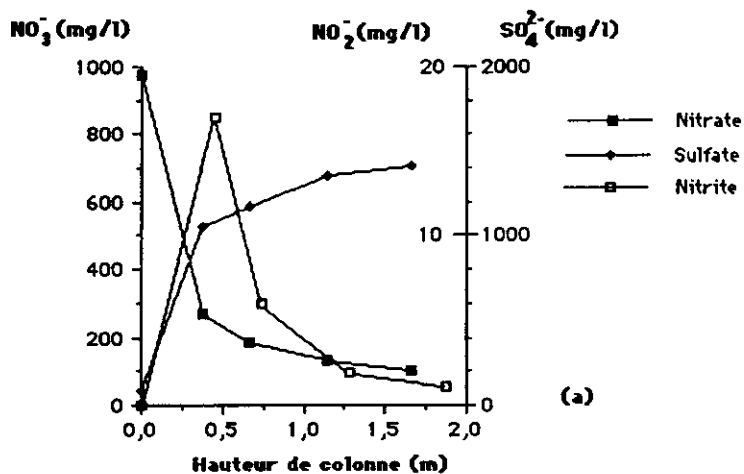


Figure 6 Evolution des concentrations des nitrates, sulfates et nitrites en fonction de la hauteur de la colonne.

Evolution of nitrate, sulfate and nitrite concentrations as a function of the column height.

Répartition de la biomasse

La répartition de la biomasse le long de la colonne est visualisée par la figure 7 et prend une allure exponentielle de la forme : $X'(z) = X'_0 \cdot e^{-2,21 \cdot Z}$.

Cette distribution de biomasse est tout à fait caractéristique des filtres biologiques à flux ascendant. GAID (1981) et BLECON (1985) remarquent des répartitions similaires de bactéries au sein des lits de soufre.

La colonne étant mise en route en flux ascendant, il est normal que la concentration de biomasse soit plus importante dans la partie inférieure, ce qui est cohérent avec les profils physico-chimiques présentés.

D'autre part, la faible charge hydraulique favorise une réduction abrupte de la biomasse vers l'aval du filtre.

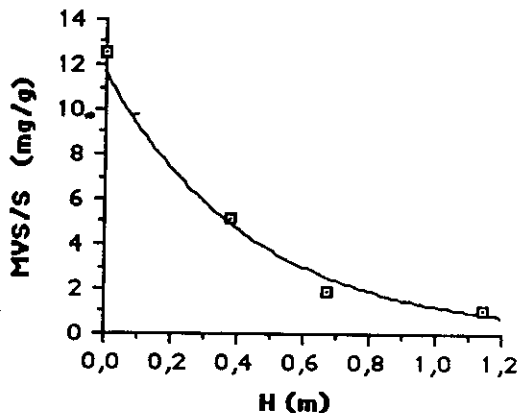


Figure 7 Répartition de la biomasse (MVS/S) sur la colonne.

Biomass distribution (mg VSS per g sulphur) in the denitrification column.

Identification et dénombrement des bactéries présentes sur le filtre

Quelques uns des principaux groupes de bactéries ont été identifiés et dénombrés à l'entrée et au milieu du filtre (fig. 8).

Le nombre des micro-organismes autotrophes dénitrifiants, soit *Thiobacillus denitrificans*, est relativement peu élevé. Il est probable que la technique de décrochage de la biomasse ne soit pas suffisante pour mettre en suspension les micro-organismes en contact plus intime avec le soufre.

Les observations au microscope électronique à balayage (planches 1 à 3) mettent en évidence l'existence d'une microflore variée engluée dans une couche de polysaccharides qui entoure le grain de soufre.

Les micro-organismes en contact avec le soufre correspondent bien aux cellules de *Thiobacillus denitrificans* montrées et décrites par BLECON (1985).

Apparemment, l'influence du NaCl ne se fait pas au niveau d'une sélection des micro-organismes qui se développent sur le soufre car on retrouve à peu près les mêmes groupes en présence ou en absence d'une alimentation salée.

Bilan matière

Au cours des essais, les résultats obtenus permettent d'établir les rapports molaires suivants :

$\text{NO}_3^- = 0,98 \text{ SO}_4^{2-}$ (nitrates réduits/sulfates formés)

$\text{NO}_3^- = 0,90 \text{ HCO}_3^-$ (nitrates réduits/hydrogénocarbonates consommés)

$\text{NO}_3^- = 0,031 \text{ NH}_4^+$ (nitrates éliminés/ammonium consommé)

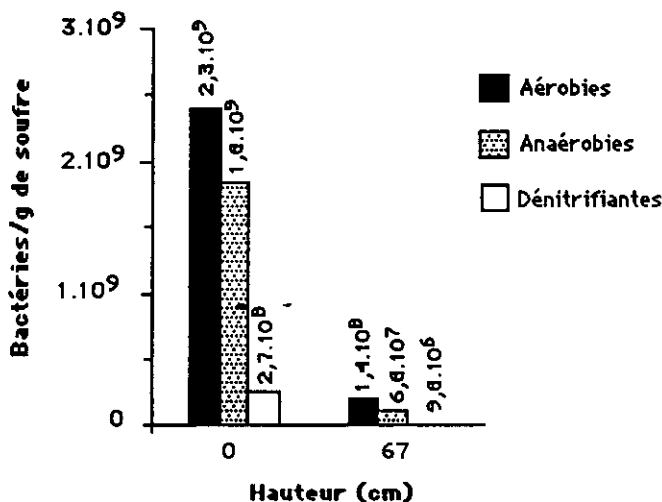


Figure 8 Bactéries autotrophes présentes au sein de la colonne dénitrifiante.
Number and types of autotrophic bacteria according to the height of the denitrification column.

Au vu des relations présentées par la littérature, la consommation en ammoniacque apparaît très faible. Ceci suggérerait un taux de croissance également faible puisque l'ammoniacque est exclusivement utilisé comme source d'azote cellulaire. Par contre, la consommation en carbone sous forme d'hydrogénocarbonate indique un bon développement de la biomasse. Cette contradiction apparente peut être expliquée par la production endogène d'ammoniacque par les bactéries hétérotrophes, lors du catabolisme des acides aminés (BLECON, 1985).

D'autre part, le rôle inhibiteur du chlorure de sodium pourrait justifier les désaccords relevés entre les résultats expérimentaux et ceux présentés dans la littérature.

Modélisation de l'influence de la charge volumique sur la dénitrification

Pour l'élaboration d'un modèle capable de prévoir l'influence de la charge volumique sur le rendement de la dénitrification, nous avons réalisé une démarche analogue à celle de HAIDER *et al.* (1988).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

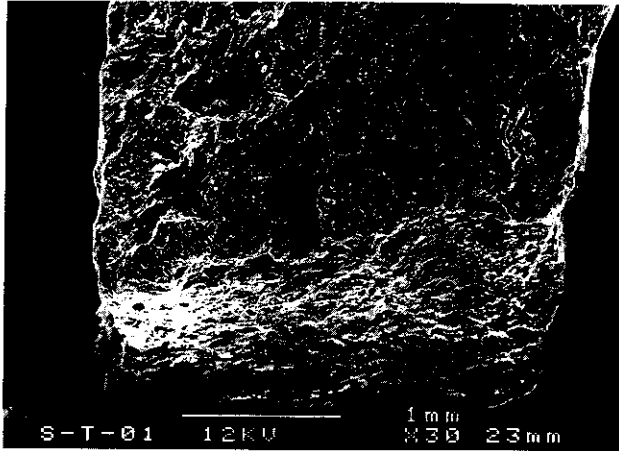
- écoulement en flux piston dans le réacteur,
- dénitrification du premier ordre par rapport à la biomasse,
- biomasse dénitrifiante répartie dans le réacteur.

Un bilan matière sur une tranche dz du réacteur (*fig. 9*) donne l'équation suivante :

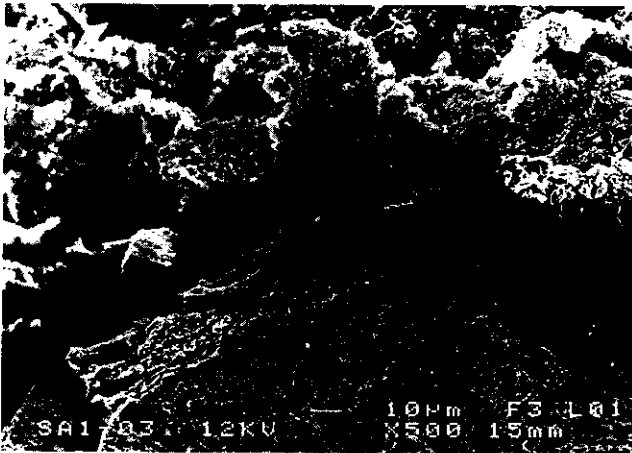
$$u_0 \cdot dN = dz \cdot R \quad (1)$$

L'équation de dénitrification dans la colonne, selon LE CLOIREC (1985) et HAIDER (1988), s'écrit :

$$R = -k \cdot X' \cdot N \quad (2)$$



Surface d'un grain de soufre vierge (x 30).
SEM superficial of an unused sulphur particle (x 30).

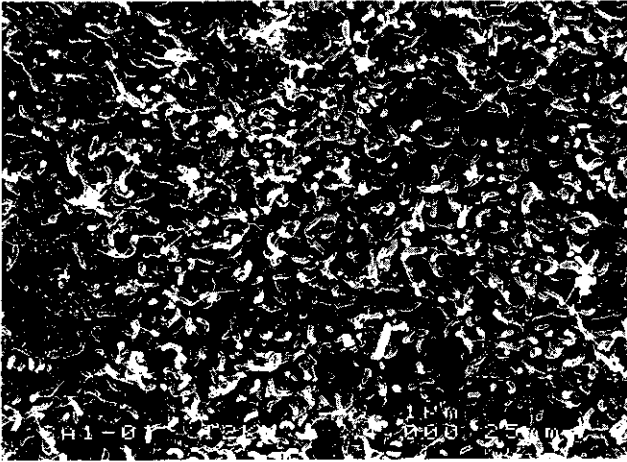


Aspect extérieur d'un grain colonisé : surface du grain et gangue (x 500).
General aspect of a colonized particle: SEM of biofilm-covered sulphur particles (x 500).

Planche 1 Grains de soufre vierges et grains de soufre après colonisation.
Sulphur particles before and after microbial colonization.

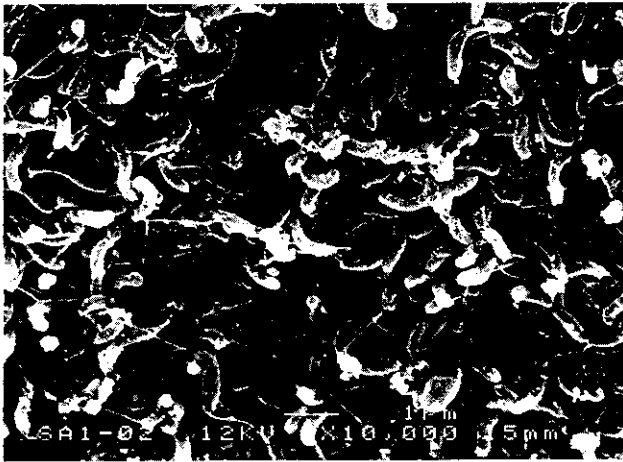
si l'on admet qu'il n'y a aucun facteur limitant et que N reste inférieur à la constante de Monod (K_N).

La distribution de la biomasse autotrophe dénitrifiante le long de la colonne semble présenter le même profil que celui de la biomasse totale, relative à l'alimentation salée. En outre, si nous admettons l'hypothèse, raisonnable, que la



T. denitrificans sur la surface du soufre élémentaire.

SEM of *T. denitrificans* on the sulphur surface.



T. denitrificans et le réseau de polysaccharides (x 10000).

SEM of *T. denitrificans* and the polysaccharides network (x 10000).

Planche 2 Bactéries associées au soufre.

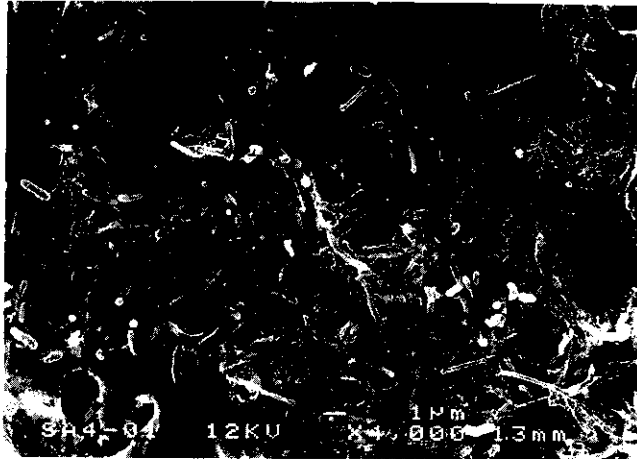
Bacteria associated with sulphur granules.

répartition des bactéries autotrophes dénitrifiantes n'a pas été influencée par le sel, cette répartition peut être décrite par l'expression :

$$X' = X'_0 \cdot e^{-a \cdot Z} \quad (3)$$

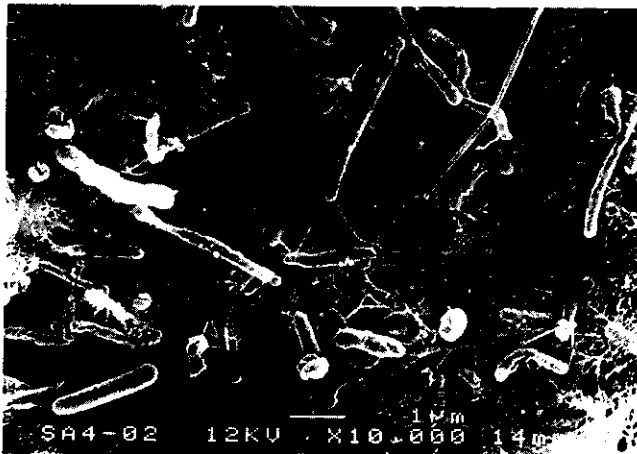
Combinant les équations (1), (2) et (3), nous obtenons :

$$u_0 \cdot dN = -k \cdot X'_0 \cdot e^{-aZ} \cdot N \cdot dZ$$



Microflore variée (x 4000).

SEM of the microflora (x 4000).



Microflore variée sur une couche de polysaccharides (x 10000).

SEM of microflora on a polysaccharide layer (x 10 000).

Planche 3 Microflore non associée au soufre élémentaire : aspect externe du grain.

Microflora not associated with elemental sulphur granules: external aspect of the colonized particle.

avec les limites suivantes : $Z(0) = 0$ et $N_{(Z=0)} = N_0$.

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

$$\frac{N}{N_0} = \exp \left[\frac{k \cdot X'_0 \cdot (e^{-aH} - 1)}{a \cdot u_0} \right]$$

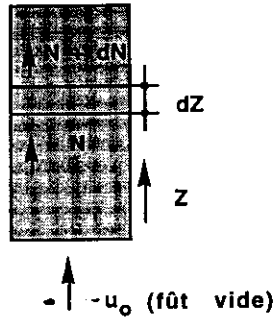


Figure 9 Section du réacteur dénitrifiant.
Section part of the denitrifying column reactor.

Si nous tenons compte de la charge volumique (C_v) et du rendement de dénitrification (ρ), cette équation devient :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{K'}{C_v}\right)$$

avec $K' = \frac{k \cdot X'_0 \cdot N_0 (e^{-aH} - 1)}{a \cdot H}$ puis $C_v = \frac{U_0 \cdot N_0}{H}$.

Cette équation, sous une forme linéaire, s'écrit ainsi :

$$\ln(1 - \rho) = \frac{K'}{C_v}$$

En portant $\ln(1 - \rho)$ en fonction de $1/C_v$, il est possible d'obtenir $K' = -3,3 \text{ kg/m}^3 \text{ S} \cdot \text{j}$.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est montrée sur la figure 10.

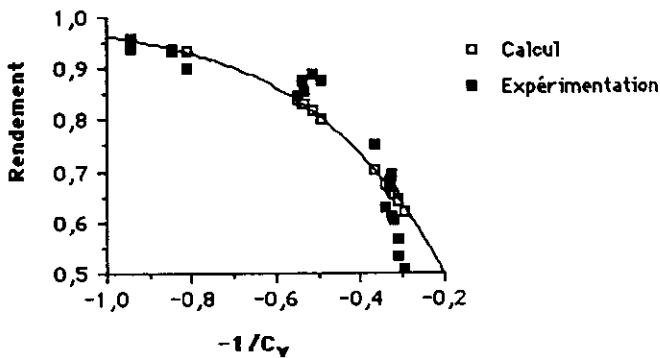


Figure 10 Influence de la charge volumique sur la dénitrification. Comparaison expérimentation / calcul.
Influence of nitrate loading rate on denitrification efficiency. Comparison of experimental and calculated results.

Modélisation de l'inhibition par le chlorure de sodium

L'inhibition non compétitive par le chlorure de sodium intervient sur la vitesse de dénitrification, suivant la relation :

$$R = -k \cdot X' \cdot N \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{I}{K_I}} \right)$$

I représentant la concentration en chlorure de sodium (g/l).

La même approche, utilisée dans la modélisation de l'influence de la charge volumique sur la dénitrification, conduit à :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{K' \cdot K_I}{C_v(K_I + I)}\right) \quad (4)$$

Pour $C_v = 1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3\text{S} \cdot \text{j}$, cette équation devient :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{K' \cdot K_I}{K_I + I}\right)$$

ou sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{\ln(1 - \rho)} = \frac{1}{K'} + \frac{I}{K' \cdot K_I}$$

En portant $1/\ln(1 - \rho)$ en fonction de I, nous obtenons $K' = -3,4 \pm 0,1$ et $K_I = 41 \text{ g/l}$, ce qui permet de réécrire l'équation (4) sous la forme :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{-143,5}{C_v(41 + I)}\right) \quad (5)$$

Les données expérimentales et les valeurs calculées pour $C_v = 1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3\text{S} \cdot \text{j}$ sont comparées sur la figure 11.

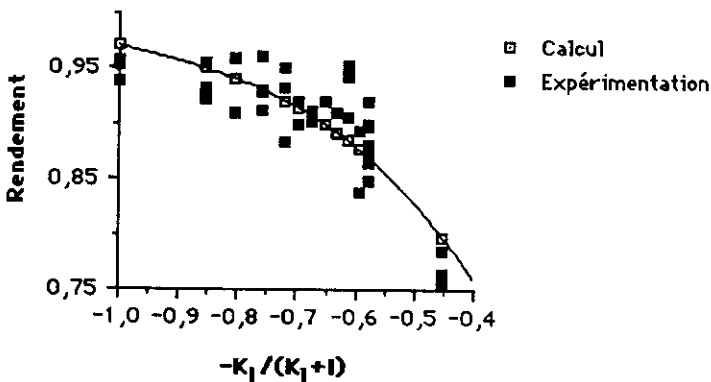


Figure 11 Inhibition de la dénitrification par le chlorure de sodium. Comparaison expérimentation/calcul ($C_v = 1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3\text{S} \cdot \text{j}$).

Effect of sodium chloride concentration on denitrification efficiency. Comparison of experimental and calculated results at a loading rate of 1 kg NO_3^- per m^3 sulphur per day.

L'équation (5) nous permet de déterminer le ralentissement de la dénitrification autotrophe pour une concentration donnée de chlorure de sodium. Ainsi, pour un éluat de régénération de résine moyen ($\text{NaCl} = 25 \text{ g/l}$), nous trouvons le rendement de dénitrification $\rho = 0,89$ (pour un $\rho_{\text{max}} = 0,97$), dans les conditions opérationnelles :

$$C_v = 1 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3 \text{ S} \cdot \text{j}$$

$$u_o = 0,07 \text{ m/h}$$

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}.$$

4 – CONCLUSION

Les expérimentations conduisent aux remarques suivantes :

L'augmentation de nitrites dans l'effluent d'un réacteur dénitrifiant, dont l'alimentation contient 30 g/l de NaCl , dépasse largement l'évolution de la perte de charge. L'asservissement des lavages à une valeur plafond en nitrites garantit une bonne opération du réacteur.

L'évolution des différents paramètres permet d'écrire les rapports stœchiométriques entre le nitrate réduit et les produits formés suivants :

$$- \text{NO}_3^- = 0,98 \text{ SO}_4^{2-}$$

$$- \text{NO}_3^- = 0,90 \text{ HCO}_3^-$$

Des modèles simples de dénitrification rendent compte de façon satisfaisante de la charge volumique ou de l'inhibition due au chlorure de sodium sur le rendement. Les équations concernées sont :

$$- \text{ pour la charge volumique : } \rho = 1 - \exp\left(\frac{-3,3}{C_v}\right) \text{ (en absence de NaCl)}$$

- pour l'inhibition liée au chlorure de sodium :

$$\rho = 1 - \exp\left(\frac{-143,5}{C_v(41 + I)}\right) \text{ (de concentration I)}$$

NOMENCLATURE

ATP : adénosine triphosphate

C_v : charge volumique ($\text{kg NO}_3^-/\text{m}^3\text{S} \cdot \text{j}$)

N : concentration en nitrate (mg/l)

R : vitesse de dénitrification ($\text{g/l} \cdot \text{h}$)

ρ : rendement de dénitrification

τ : temps de séjour apparent

u_o : charge volumique apparente (m/h)

MVS : matière volatile en suspension

X' : concentration en biomasse (MVS) sur soufre (S°) (mg/l)

Z : cote dans le réacteur (m)

I : concentration en NaCl en g/l

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BLECON G., 1985. Dénitrification autotrophique par *Thiobacillus denitrificans* sur soufre. Aspects microbiologiques et mise au point technologique. Thèse Docteur en Sciences, ENSC Rennes.
- CLAUS G., KUTZNER H.J., 1985 a. Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22 : 289-296.
- CLAUS G., KUTZNER J., 1985 b. Physiology and kinetics of autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 22 : 283-288.
- DOSSIER F., CROUE J.P., DORÉ M., 1993. Etude de la régénération de résines de dénitrification par le chlorure de potassium. *Environ. Technol.*, 14 : 567-576.
- DRISCOLL C.G., BISOGNI J.J., 1978. The use of sulfur and sulfite in packed bed reactors for autotrophic denitrification. *J. Water Poll. Control Fed.*, 50 (3) : 569-577.
- GAID K., 1981. Modes d'élimination de composés sur filtres. Cas d'un support inerte et adsorbant. Cas d'un support consommable et non adsorbant. Thèse Docteur en Sciences, ENSC Rennes.
- HAIDER N., MORVAN J., LE CLOIREC P., MARTIN G., 1988. Dénitrification en réacteur garni en pyrite de fer : études de laboratoire. *Environ. Tech. Letters*, 9 : 411-420.
- HOEK J.P., HIJNEN W.A.M., BENNEKOM VAN C.A., MIJNARENDIS B.J., 1992. Optimization of the sulphur-limestone filtration process for nitrate removal from groundwater. *J. Water SRT- Aqua*, 41 (4) : 209-218.
- LE CLOIREC P., 1985. Études des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques. Thèse Docteur en Sciences. ENSC. Rennes.
- MARTIN G., 1993. Azote et eaux d'alimentation. C.N.G.E./E.N.S.C.R., Cours ENSCR, Rennes : 41.
- POSTGATE J.R., 1974. Media for sulfur bacteria. *Lab. Practice*, 5 (11) : 1229-1244.
- RODIER., 1975. *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau*. Paris : Dunod : 302.
- STEINMULLER V. W. et KUTZNER H.J., 1980. Nitrat Eliminierung aus vorwiegend anorganisch belasteten industrie-abwassern durch autotrophe denitrification. *Landwirth. Forsch.*, 37 : 527-450.
- WEBER W., 1979. Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquimicos. Barcelona : Reverté : 654.