

N° d'ordre : 94

50376

1977

193

50376

1977

193

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**Docteur d'Université en Sciences**

Mention : Microbiologie Appliquée

par

**Mounir BEN LACHAAR**



**INFLUENCE DES SULFURES SUR L'EPURATION**

**DES EAUX RESIDUAIRES DE SUCRERIES**

Soutenue le 15 juin 1977, devant la commission d'examen

Membres du Jury : MM.	J. GUILLAUME	Président
	J.C. DERIEUX	Examineur
	R. BOURIQUET	Examineur
	J.P. LESCURE	Membre Invité

SCD LILLE 1



D 030 311383 7

50376  
1977  
193

N d'ordre : 94

50376  
1977  
193

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**Docteur d'Université en Sciences**

Mention : Microbiologie Appliquée

par

**Mounir BEN LACHAAR**



**INFLUENCE DES SULFURES SUR L'EPURATION**

**DES EAUX RESIDUAIRES DE SUCRERIES**

Soutenu le 15 juin 1977, devant la commission d'examen

Membres du Jury : MM.	J.	GUILLAUME	Président
	J.C.	DERIEUX	Examineur
	R.	BOURIQUET	Examineur
	J.P.	LESCURE	Membre Invité

Je ne présente pas mon travail sans exprimer mes vifs  
remerciements et ma profonde gratitude,

A Monsieur le Professeur Jean GUILLAUME, qui m'a chaleureusement  
accueilli au sein de ses laboratoires, respectivement à l'Université  
des Sciences et Techniques de Lille I et à l'Institut Pasteur de Lille  
(Domaine du C.E.R.T.I.A.) ,

A Monsieur le Professeur Henri LECLERC, sous-directeur de l'Institut  
Pasteur de Lille ,

A Monsieur Bernard PLICHON,

ainsi qu'à tous les techniciens attachés au service de  
Monsieur GUILLAUME et en particulier, Monsieur André DECQ et  
Madame THOMAS.

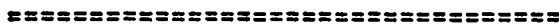
\*Centre d'Etudes et de Recherches Technologiques des  
Industries Alimentaires .-

# T.A B L E    D E S    M A T I E R E S



AVANT PROPOS .....	1
INTRODUCTION ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
A - <u>INTRODUCTION</u> .....	4
B - <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u> .....	12

## CHAPITRE I - MATERIELS ET METHODES



A - <u>LES PRELEVEMENTS D'EAU</u> .....	25
B - <u>LES ANALYSES DE LABORATOIRE</u> .....	25
1) <u>Les dénombrements Bactériologiques</u> .....	25
2) <u>Les déterminations Physico-chimiques</u> .....	27

## CHAPITRE II - LA TOXICITE DES SULFURES A



### L'ECHELLE DU LABORATOIRE



A - <u>RELATION SULFATES-SULFATO-REDUCTEURS - SULFURES</u> .....	30
B - <u>LA TOXICITE DES SULFURES PROPREMENT DITE</u> .....	31
1) <u>Flacons incubés au laboratoire</u> .....	31
2) <u>Eau acidifiée, neutralisée etensemencée</u> .....	33
3) <u>Expérience réalisée à l'aide d'une eau polluée synthétique</u>	36
4) <u>Conclusion sur les essais</u> .....	42

CHAPITRE III - LE LAGUNAGE PILOTE

=====

A - <u>Série n° 1</u> .....	46
B - <u>Série n° 2</u> .....	50
C - <u>CONCLUSION</u> .....	53

CHAPITRE IV - LE TRAITEMENT

=====

A - <u>Série n° 1</u> .....	58
B - <u>Série n° 2</u> .....	64
C - <u>CONCLUSION</u> .....	69

CHAPITRE V - CONCLUSIONS GENERALES

=====

LEXIQUE DES TERMES TECHNIQUES (*) .....	74
BIBLIOGRAPHIE .....	(1)

P L A N C H E S

## AVANT - PROPOS

Le problème de l'Eau occupe de nos jours, un rôle de premier plan, du fait que cette dernière constitue le pilier de la vie et l'arme essentielle aussi bien dans le lavage et l'irrigation que dans l'alimentation, la boisson et l'Industrie.

Et du fait de tous les services considérables qu'elle rend, l'eau est un vecteur de maladies, d'épidémies, de parasitoses et d'intoxications d'origine chimique, résultant de la présence d'éléments toxiques comme le fer, le plomb, le zinc, le cuivre. Elle est partout polluée car tous les déchets, quelque soit leur origine, y sont déversés, d'où la notion de Pollution qui, et il faut le préciser, intéresse plus particulièrement, le secteur industriel et l'Industrie Alimentaire en premier lieu, cible de nos recherches.

En pratique, afin de débarrasser l'eau des Polluants organiques et minéraux, qui sont toxiques ou seulement gênants, elle est stockée ultérieurement, après utilisation, dans des bassins aérés ou non aérés, appelés Bassins de Lagunage ou Lagunes dans lesquelles, l'eau subit une Epuración Biologique ou Auto-épuration, qui fait intervenir des microorganismes, appartenant au règne végétal et animal et réalisant simultanément, une minéralisation des polluants organiques (1) et leur transformation en matière vivante. En outre, ils possèdent la capacité de s'adapter à la Dégradation de substrats habituellement, non Biodégradables comme par exemple, les phénols.

Parmi tous ces microorganismes, il existe un groupe appartenant au règne végétal, les Bactéries (2), qui ont ce pouvoir de Biodégradabilité, grâce à la

synthèse d'Enzymes Adaptives, leur permettant de croître dans des milieux particulièrement peu favorables, contrairement, à d'autres espèces, dont les Protozoaires, qui possèdent des exigences vitales strictes et pullulent en conséquence, dans des régions, nettement, moins polluées (Michel Loudenot, Kaldel - 1972 - 19).

Certes, malgré cette adaptation facile, le pouvoir auto-épurateur peut être entravé par la présence de certains toxiques, tels les thiocyanates et les cyanures. Ce qui perturbe, gravement, le processus naturel. Ceci nous conduit à dire qu'il faudrait leur garantir un minimum de "propreté", dont le but est d'activer leur pouvoir de dégradation et d'épurer dans un temps plus court, l'eau polluée.



- Schéma 1 - Réaction générale de l'auto-épuration.

	Pseudomonas	Achromobacter	Flavobacterium	Enterobacteriaceae	Aeromonas
Coloration de Gram	-	-	-	-	-
Mobilité	+	-	+	d	d
Cils	polaires	-	péritriches	péritriches	polaires
Pigmentation	d	-	jaune	-	d
Dégradation du glucose	Ox, In, Al	Al	Ox	F	F
Oxydase	+	d	+	-	+
Système respiratoire	A	A	A	Aa	Aa

- Schéma 2 - Principaux genres ou groupes bactériens rencontrés au cours de l'auto-épuration des eaux.

d = différents types ; Ox = Oxydant ; In = inactif ; Al = alcalinisant ; F = fermentant ;  
A = Aérobie strict ; Aa = Aéro-anaérobie facultatif.



## INTRODUCTION ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

---

### A - INTRODUCTION

L'étude abordée et qui constitue l'objet de notre travail, a pour origine une industrie alimentaire bien déterminée et d'une importance considérable, l'Industrie Sucrière et plus précisément, l'Eau Résiduaire ou Rejet, provenant de cette industrie.

En effet, l'industrie sucrière est une consommatrice importante d'eau et une des principales industries polluantes, par le volume d'eau rejetée et sa charge en matières organiques.

Il y a quelques années un contrat de "Branche" a été signé par l'ensemble de l'industrie sucrière française pour épurer leurs rejets. Ceci a abouti à la construction de bassins de lagunage, de dimensions considérables, où l'épuration s'effectue lentement, mais convenablement.

Cependant, se substituant au problème de la pollution hydrique, un deuxième problème se pose : c'est celui du dégagement d'Odeurs Nauséabondes, nuisance grave pour le voisinage.

Nous avons recherché l'origine de ces odeurs, dont une partie concernant l'évolution des bassins de traitement, a été réalisée en collaboration avec Mme Danielle Burg ép. Poveda (Diplôme d'Etudes Approfondies - Etude sur les Emissions d'Odeurs Nauséabondes dégagées par les bassins de lagunage des eaux de sucreries - Année Universitaire 1975-1976).

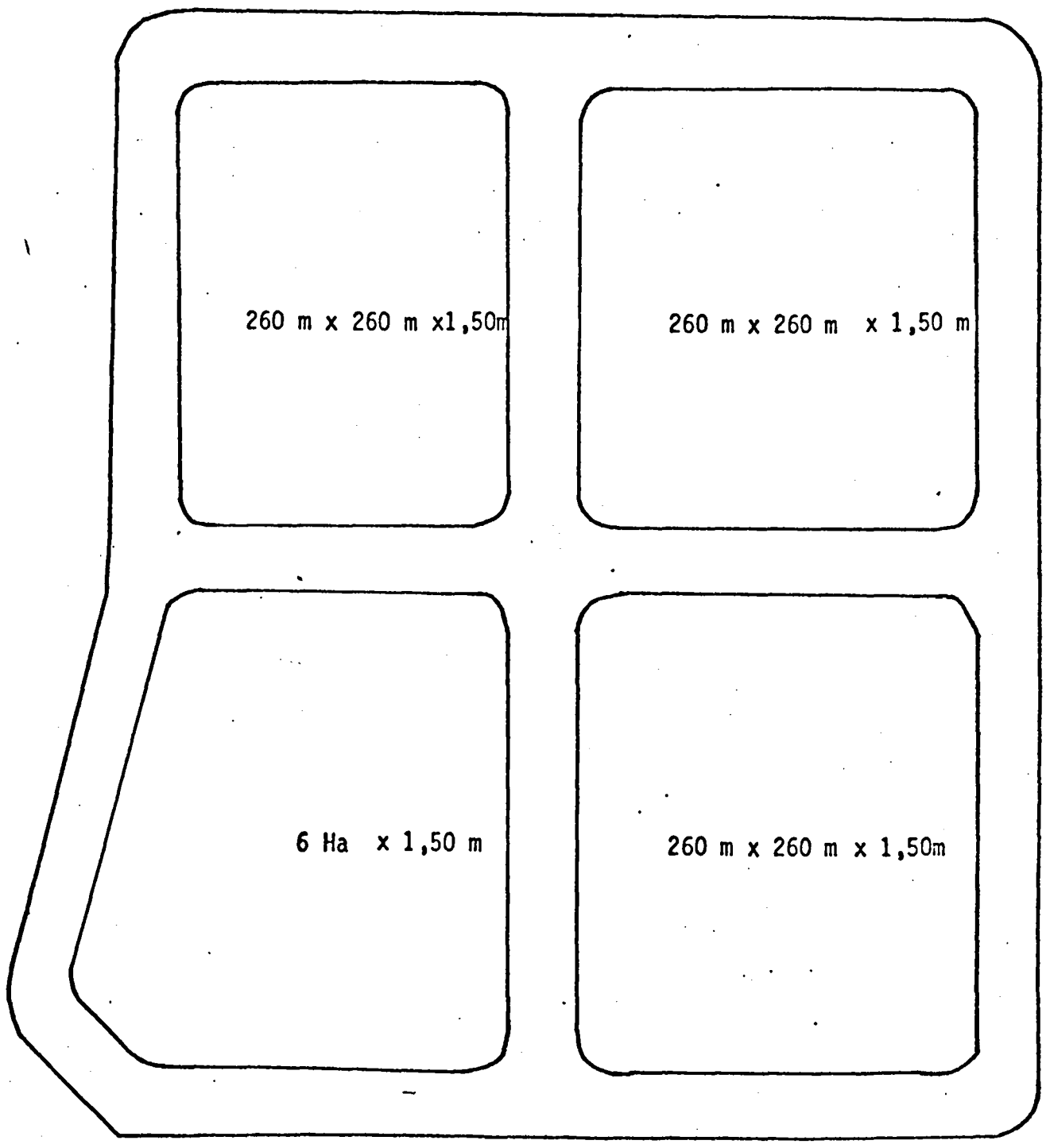
Le but du présent mémoire se situe à l'échelle du laboratoire, où des essais expérimentaux ont été réalisés, afin de déterminer la ou les causes majeures de ces odeurs nauséabondes. Dans un premier temps, il s'est avéré utile d'exposer rapidement, la topographie des bassins d'une part et les conclusions obtenues par Mme Roveda d'autre part, afin de mieux cerner le problème, étant donné que notre travail constitue l'enchaînement du précédent.

### 1) Les Bassins de Lagunage.

La sucrerie de Pont d'Ardres et surtout celle de Thumeries représentent les deux industries clefs, qui ont suscité notre attention et ceci à la demande de l'Agence des bassins Artois-Picardie. Des conséquences peuvent s'établir, suite à un mauvais entretien des eaux industrielles usées dans les deux industries sus-indiquées, dont l'activité est limitée à 3 mois environ. C'est ainsi qu'elle se déroule pendant le dernier trimestre de l'année, c'est-à-dire Octobre, Novembre, Décembre, mois pendant lesquels, la température est basse, souvent voisine de 0°C, parfois inférieure à 0°C.

Le lavage des betteraves et des cossettes, la diffusion pour l'obtention du jus sucré, la dilution des écumes, nécessitent de grandes quantités d'eau et les substances contenues dans les effluents sont pour une grande part, des matières organiques aisément fermentescibles, provenant des betteraves et contenant entre autres, des sucres, des amino-acides, des protéines. Cette composition confère inévitablement à ces effluents avant épuration, une D.B.O. ou Demande Biochimique en Oxygène, (voir Matériels et Méthodes) notable ainsi qu'une valeur élevée pour l'<sup>\*</sup>oxygène absorbé du permanganate (Dubourg J. - 1964 - 28).

Les eaux des différentes étapes de fabrication ou eaux résiduaires, sont collectées dans des lagunes, afin qu'un traitement biologique ultérieur soit accompli. Cependant, parallèlement à l'épuration, on s'est rendu compte de l'existence d'un phénomène anormal, qui est en même temps, responsable d'un dégagement d'odeurs



- Schéma 2a - Les bassins de lagunage de PONT D'ARDRES.

nauséabondes et d'un ralentissement marqué, dans l'évolution du traitement.

a) A Pont d'Ardres : quatre bassins non aérés, de dimensions rapprochées et d'une profondeur moyenne de 1,50 m (2 a).

L'eau présente une couleur jaunâtre ou légèrement noirâtre, avec émanation d'odeurs modérées, rappelant celles des amines.

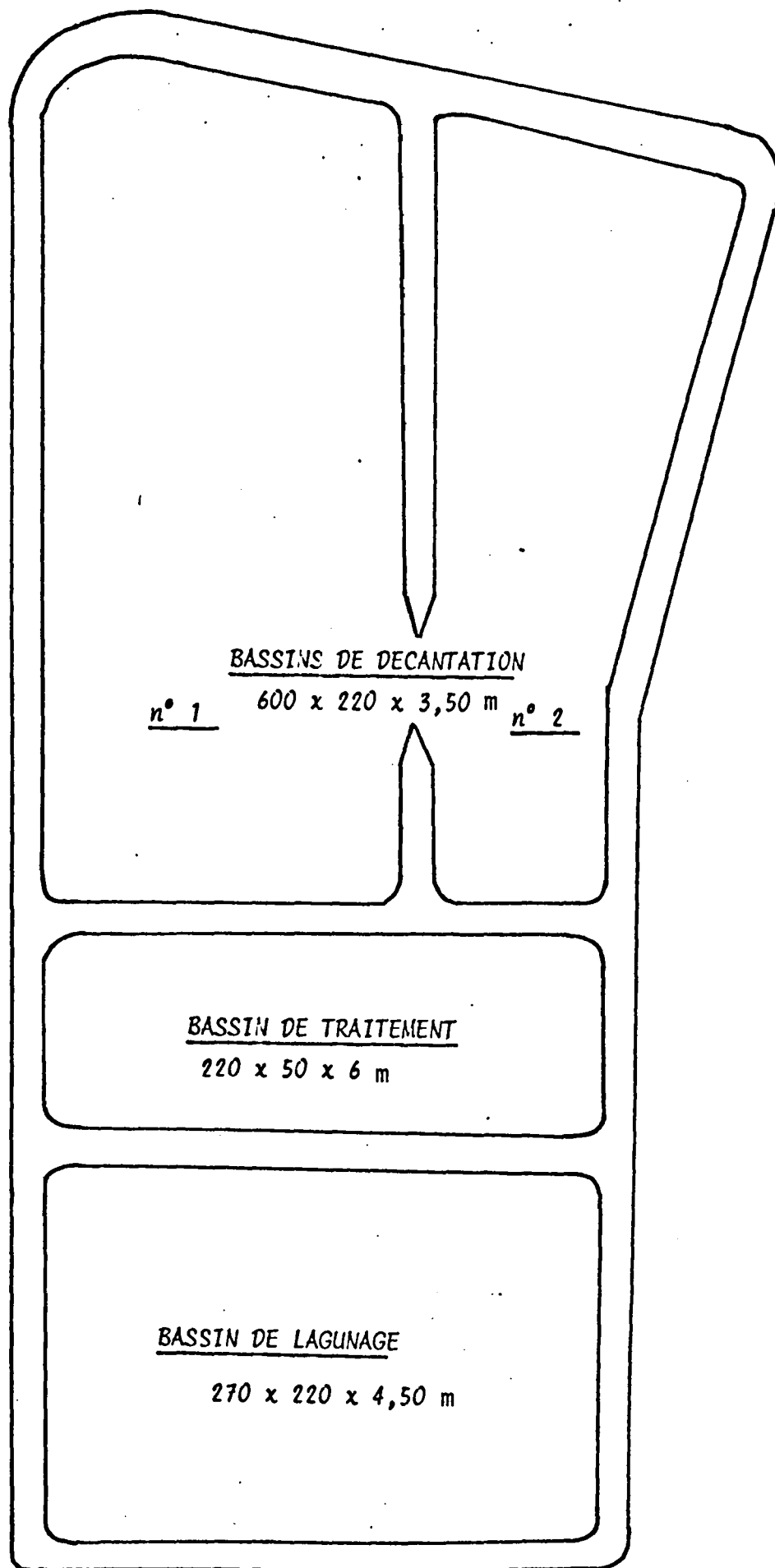
b) A Thumeries : trois bassins sont installés, dénommés par ordre de pénétration de l'eau usée :

- Bassin de décantation : 600 x 220 x 3,50 m ;
- Bassin de traitement : où l'eau devrait être aérée, 220 x 50 x 6 m ;
- Bassin de lagunage : 270 x 220 x 4,50 m. (2 b).

Le point important à retenir étant la profondeur ; en effet, au niveau du bassin de traitement, des aérateurs flottants installés, ne sont pratiquement pas mis en fonctionnement.

La coloration de l'eau est noire pour le bassin de traitement et la lagune et jaune pour le premier. Une odeur fécaloïde désagréable se dégage continuellement, de l'eau.

La situation au niveau de Thumeries, qui est plus grave qu'à Pont d'Ardres nous a orientés à nous intéresser presque exclusivement, à ces premiers bassins et à étudier les substances malodorantes émanantes de l'eau. De plus, à Pont d'Ardres, les bassins étaient mis en eaux depuis quatre ans, alors qu'à Thumeries, ils sont neufs, donc présentent un matériel expérimental de choix.

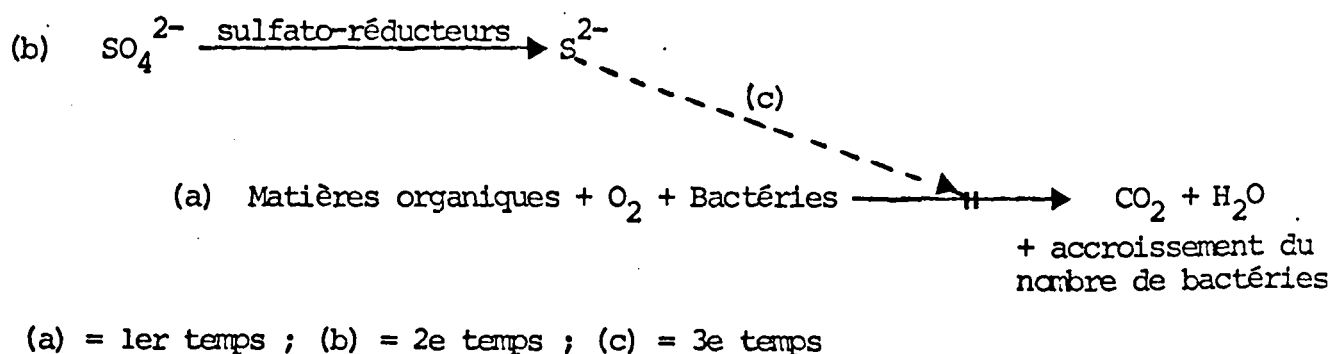


- Schéma 2b : Les bassins de traitement des eaux de THUMERIES.

2) Conclusions obtenues après étude sur l'évolution des bassins.

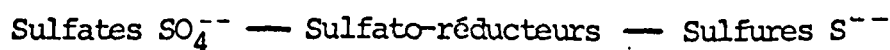
Les résultats d'analyses physico-chimiques, chimiques et bactériologiques, effectuées sur des prélèvements durant un semestre (de janvier à juillet) et ceci concernant la station d'épuration de Thumeries, ont abouti à la conclusion suivante :

- Existence dans l'eau d'ions sulfates  $SO_4^{2-}$ , qui en présence d'une flore prédominante: les Sulfato-Réducteurs, sont réduits en sulfures  $S^{2-}$  responsables d'une part, d'odeurs désagréables se dégageant de l'eau et d'autre part, de l'inhibition des microorganismes présents, d'où un ralentissement de l'épuration, surtout en milieu anaérobie (3).



- Schéma 3 -

Donc, les éléments gênants, qui prédominent dans l'eau, seraient représentés par la relation (4) :



- Schéma 4 -

a) Les sulfates  $SO_4^{2-}$  : utilisés en tant qu'accepteurs finaux d'électrons, par les sulfato-réducteurs. Leur chiffre atteint des valeurs appréciables, de l'ordre de 90 mg/l ;

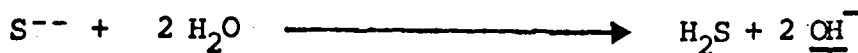
b) Les sulfato-réducteurs : bactéries anaérobies strictes, dont le genre type Desulfovibrio, réduisent les sulfates en sulfures, de l'ordre de  $10^5$ , contre une flore anaérobie totale légèrement supérieure, dénombrée sur milieu de Rosenow cystéiné.

c) Les sulfures  $S^{2-}$  : substrat de réduction des sulfates. Leur présence dans l'eau entraîne, même à de très faibles concentrations  $< 3$  mg/l :

- 1) une coloration noire ;
- 2) une odeur nauséabonde, due à leur hydrolyse en hydrogène sulfureux  $H_2S$  ;
- 3) et pourrait inhiber le métabolisme des autres germes.

L'absence des sulfates ou/et l'absence de sulfato-réducteurs entraînent l'inexistence des sulfures et delà le déroulement naturel de l'auto-épuration.

En outre, on note un changement sensible dans la valeur du pH, qui passe de la neutralité à la zone alcaline. Ceci serait dû à l'hydrolyse des sulfures en  $H_2S$ , libérant des ions  $OH^-$  (5).



- Schéma 5 -

En fonction de toutes ces données pratiques, on peut agir soit :

a) En aérant fortement, afin d'activer le processus épurateur, mais l'odeur d'hydrogène sulfureux se dégage dans l'air, ce qui est néfaste pour la santé et l'environnement ;

b) En laissant l'eau s'épurer seule, par simple lagunage. L'hydrogène sulfureux ainsi que les sulfures persistent en majeure partie dans l'eau, perturbent le métabolisme bactérien et empêchent de ce fait, l'épuration de se faire.

Nous discuterons en détail toutes ces conclusions plus tard, en précisant certaines notions dont: celle du pH, la notion de pouvoir toxique des sulfures, l'aérobiose et l'anaérobiose, à l'image des essais pilotes et manipulations réalisés au laboratoire, dont le but primordial est de confirmer ou d'infirmer le rôle inhibiteur des sulfures, vis-à-vis des microorganismes épurateurs.

Si la première éventualité se réalise, on essayera par la suite, de mettre en oeuvre un moyen de traitement efficace et peu coûteux, qui agit comme antidote, vis-à-vis de ces sulfures.



## B - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le problème de la toxicité des sulfures a été évoqué par plusieurs auteurs, dont les travaux seront consultés comme références, pour discuter conjointement de la toxicité des sulfures et de leur mode d'action. Signalons les plus importants :

- Alonzo W. Lawrence et Perry L. Mc. Carty, en étudiant l'effet des sulfures sur le traitement anaérobie ; (2)
- Th. E. Capenberg, en étudiant la relation entre deux germes méthanogène et sulfato-réducteur ; (3 - 4)
- Brebion G., en étudiant la possibilité d'élimination de certains polluants toxiques, dont les sulfures ; (7)
- A.G. Ashmore, en étudiant le traitement par le processus des boues activées ; (8)
- Bick H., en étudiant les ciliés d'eau douce ; (9)
- Middleton A.C., en étudiant la réduction des sulfates. (48)

(voir Bibliographie)

## LA TOXICITÉ DES SULFURES

### ET LEUR MODE D'ACTION

A priori, à l'image de l'étude effectuée sur les bassins, nous étions en faveur de l'hypothèse selon laquelle les sulfures inhiberaient l'activité épuratrice de l'eau, en agissant sur un maillon de la chaîne enzymatique, au niveau du catabolisme bactérien surtout, vu que l'auto-épuration est une destruction macromoléculaire. Et ceci par comparaison aux antibiotiques, avec la seule différence que ces derniers agissent, pour la plupart, au niveau de l'anabolisme et de la synthèse cellulaire.

En outre, étant donné que cette auto-épuration est le résultat d'une activité presque exclusive, de bactéries aérobies strictes, ou éventuellement de bactéries aéro-anaérobies facultatives, cette action des sulfures serait située à l'échelle du Cycle de Krebs et de la chaîne d'oxydation cellulaire. Et qu'elle se manifesterait d'une manière exceptionnelle à l'encontre des microorganismes anaérobies.

Ce mode d'action des sulfures, qui est loin d'être mis en évidence, interviendrait parallèlement, à l'effet réducteur de l'hydrogène sulfureux ou  $H_2S$ .

Par la suite, on s'est rendu compte qu'effectivement, il existe une activité réductrice d'un milieu renfermant de l'hydrogène sulfureux, mais nullement une action inhibitrice spécifique d'une réaction biochimique.

Seulement, au surplus, les sulfures agissent en précipitant les oligo-éléments se trouvant dans l'eau, comme le cuivre et le fer, facteurs indispensables à la croissance cellulaire, tout comme les vitamines et les acides aminés.

Donc, dans les deux cas, les sulfures sont néfastes au développement des microorganismes, en intervenant indirectement, soit comme réducteurs, soit comme agents précipitant des éléments essentiels aux germes épurateurs, soit les deux à la fois et cela suivant l'affinité réciproque, sans compromettre la constitution cellulaire et physiologique.

### 1) L'action réductrice des sulfures.

Pour une eau qui s'auto-épure par simple lagunage non aéré, où la vitesse d'oxydation des matières organiques est directement proportionnelle à la vitesse de pénétration naturelle de l'oxygène, ce dernier représente un facteur limitant, surtout lorsque l'eau en question contient des corps réducteurs et en particulier de l'hydrogène sulfureux, résultat de la réduction des sulfates, par les bactéries sulfato-réductrices.

Donc, schématiquement, les sulfato-réducteurs réduisent les sulfates en sulfures et hydrogène sulfureux, qui à son tour réduit le milieu.

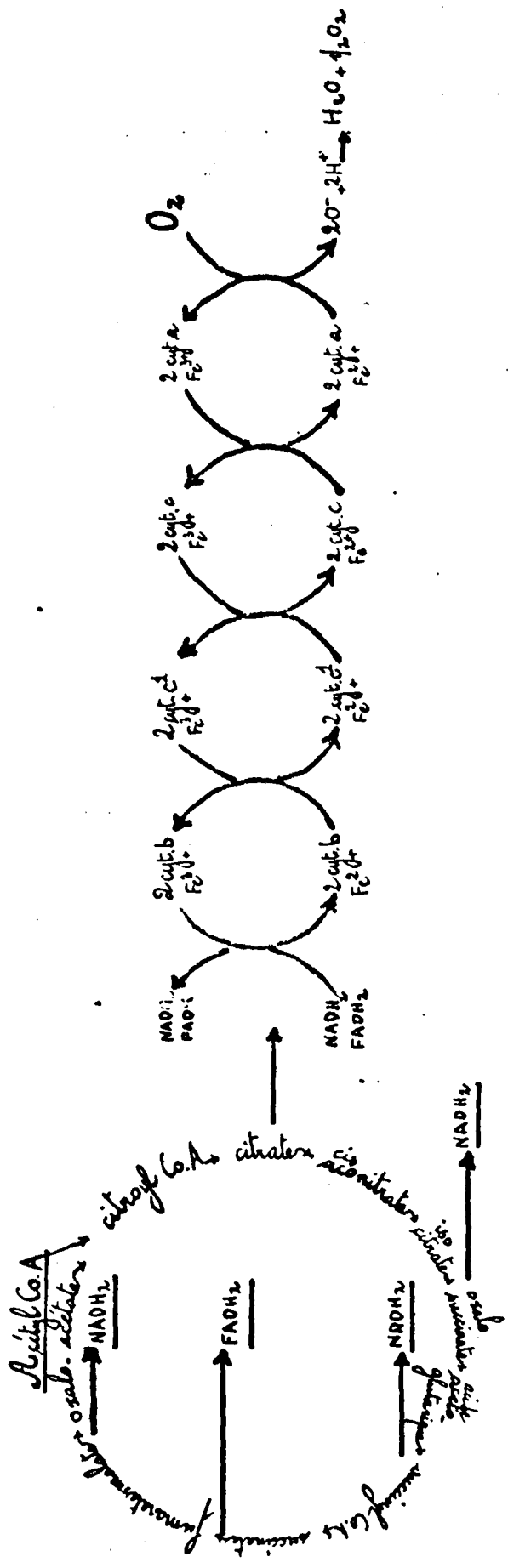
Il est évident que cette action est néfaste pour les bactéries

\* Aérobies strictes, qui sont avides d'oxygène, mais bénéfique pour les bactéries

\* Anaérobies strictes vis-à-vis desquelles l'oxygène est mortel. Cette dernière

éventualité a été étudiée par Cappenberg (TH.E. Cappenberg -1975- 4), qui, suite aux recherches qu'il a effectuées sur le "Lac Vechten" en Hollande, décrivait un phénomène de commensalisme entre les sulfato-réducteurs et les bactéries du méthane. En effet, ces derniers se multipliaient aisément grâce à la présence de l'hydrogène sulfureux, qui les protégeait à l'égard de l'oxygène pénétrant dans l'eau et favorisait de ce fait, des conditions d'oxydo-réduction, qui leur étaient appropriées.

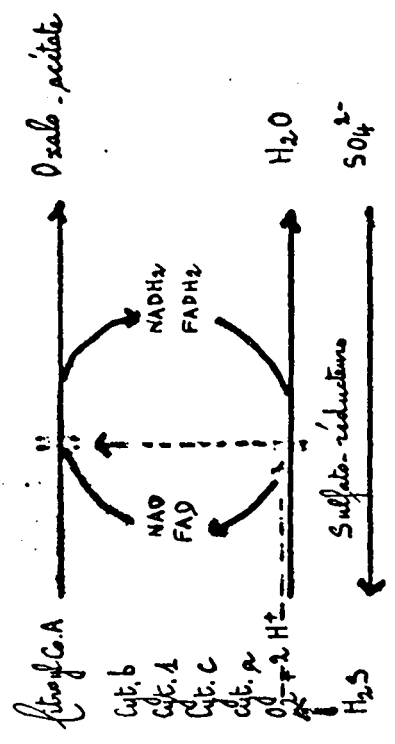
En outre, nous verrons ultérieurement, que cette action se voyait compromise.



— La chaîne d'oxydation cellulaire (avec formation de 52,000 H. cal.) —

— Schéma 6 — Lieu d'action de l'Hydrogène sulfuré sur les bactéries sulfureuses, par l'induction du milieu.

La concentration en Oxygène diminue, ce qui entraîne la non-régénération du FAD et de NAD et dès lors l'arrêt complet du cycle.



— Schéma 7. Schéma détaillé de l'inhibition du cycle, par l'induction du milieu. —

Comme nous l'avons dit au départ, les sulfures agissent indirectement en désoxygénant le milieu ; ce qui entraîne une inhibition totale des bactéries autotrophes ou hétérotrophes, aérobies strictes (Brebion G. -1968- 7).

En effet, la voie principale et même unique de l'utilisation des matières organiques par les bactéries aérobies strictes est le Cycle de Krebs, qui leur assure l'oxydation complète du glucose, en gaz carbonique et eau. Ce qui leur permet d'avoir suffisamment d'énergie, après avoir régénéré respectivement, leur système à NAD (ou nicotinamide adénine dinucléotide, coenzyme à vitamine PP) et leur système à FAD (ou flavine adénine dinucléotide, coenzyme à vitamine B<sub>2</sub> ou Riboflavine). Cette régénération n'est rien d'autre qu'une oxydation d'hydrogène ou encore une bioformation d'eau. Il s'agit de la chaîne d'oxydation cellulaire. Si par un moyen quelconque l'oxygène diminue, cette chaîne de biosynthèse d'eau sera anéantie, ce qui entraîne une inhibition totale ou partielle du Cycle de Krebs, c'est-à-dire de l'auto-épuration (6) (7).

Donc, le pouvoir réducteur de l'hydrogène sulfureux s'explique par une baisse de la tension en oxygène et du potentiel d'oxydo-réduction, ce qui favorise la prolifération anarchique des anaérobies, la production et la diffusion d'H<sub>2</sub>S (Leclerc H. 13).

## 2) L'action précipitante des sulfures.

En observant une eau polluée provenant de déchets industriels ou urbains et renfermant des sulfures exprimés en ions S<sup>-2</sup>, notre attention sera sans aucun doute, concentrée sur sa coloration noire, qui ne peut être en aucun cas, celle de l'hydrogène sulfureux. Ce dernier étant incolore. Mais, elle est due aux sulfures.

Ceci a été remarqué par Cappenberg (TH.E. Cappenberg - 1973 - 4)

au niveau du "Lac Vechten" en Hollande, où une coloration noire apparaissait durant l'été, et affirma que celle-ci provenait du précipité de sulfure de fer

Fe S.

De son côté, Patrick R. Dugan (Patrick R. Dugan -1972-21) confirma cette idée, en expliquant que lorsque l'eau contient des métaux lourds sous forme ionique, les sulfures ont tendance à réagir, pour former des précipités insolubles (8) :



- Schéma 8 -

En 1968, Y. Abd. El. Malek et coll. ont déjà mis en évidence ce phénomène, en étudiant la réduction du sulfate par *Desulfovibrio desulfuricans*, et la production d'alcalinité (Abd. El. Malek, Y. et Rizk -1963- 5). Ils notèrent qu'après une incubation d'une semaine puis de deux semaines, de *Desulfovibrio desulfuricans*, en présence de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , la concentration en  $\text{H}_2\text{S}$  diminuait par rapport aux premiers jours et cela serait dû, soit à sa volatilisation, soit à sa transformation en sulfure de fer insoluble, soit les deux à la fois.

Il a été même signalé que le fer est utilisé comme traitement pour une eau renfermant de grandes quantités d'hydrogène sulfureux (Alonzo W. Lawrence -1966- 2). En effet, le métal inactive l' $\text{H}_2\text{S}$  et réduit sa toxicité, en le précipitant sous la forme de sulfure de fer.

Contrairement à ce qu'on pourrait penser, l'hydrogène sulfureux malgré le fait qu'il est un gaz, est très soluble dans l'eau et du fait de sa parfaite solubilité, précipite les oligo-éléments essentiels aux bactéries, ce qui perturbe leur métabolisme, surtout lorsque ces minéraux se trouvent en faible concentra-

tion; citons le fer et le cuivre (Middleton A.C. - 18).

Notons que cette réaction peut très bien avoir lieu directement à partir des ions  $S^{2-}$ ; suivant le schéma expliquant le devenir des sulfates, après action des sulfato-réducteurs (12).

En outre, si en réduisant le milieu, les sulfures et en particulier l'hydrogène sulfureux, agissent comme bactéricide en bloquant le cycle de Krebs, la carence en oligo-éléments dont ils sont la cause, leur procurerait seulement, un pouvoir bactériostatique, loin d'être négligeable.

Cette action précipitante partage son pouvoir inhibiteur entre les bactéries aérobies strictes et les bactéries anaérobies strictes à l'image de Methanobacterium sporogenes, microorganisme anaérobie produisant du méthane. Elle n'est pas spécifique à un mécanisme métabolique particulier.

Pour mieux analyser le cas du germe méthanigène, Cappenberg l'a cultivé en présence de Desulfovibrio desulfuricans (TH. E. Cappenberg -1975- 4) (10).

Le principe de cette culture est le suivant : production d'hydrogène sulfureux par le sulfato-réducteur et influence de ce gaz sur la croissance et la production de méthane par le méthanigène.

Il faut préciser qu'à côté de ce pouvoir néfaste, puisque l' $H_2S$  entrave le métabolisme de Methanobacterium, la présence de Desulfovibrio lui est avantageuse car :

- 1) L' $H_2S$  en tant que réducteur, assure l'anaérobiose du milieu ;
- 2) Dans le cas où il y a du lactate, les sulfates sont réduits, mais la métabolisation du carbone reste généralement incomplète et s'arrête au stade acétate, utilisé en tant que substrat, pour la synthèse du méthane (9) :



- Schéma 9 -

Pour les bactéries aérobies, l'action réductrice est largement suffisante pour provoquer la toxicité des germes. Ainsi l'action précipitante est d'un intérêt capital pour éclaircir l'inhibition des microorganismes anaérobies stricts par les sulfures et démontrer par le fait même qu'elle leur est générale et que les bactéries du méthane ne constituent nullement une exception, comme cela s'est fait entendre antérieurement.

Il faut signaler que l'action agressive de cet  $\text{H}_2\text{S}$  sur le fer a été déjà mise en évidence par Wolzogen Kühn en 1923 et par Pomeroy en 1941 (Leclerc H. et coll. -1971- 12).

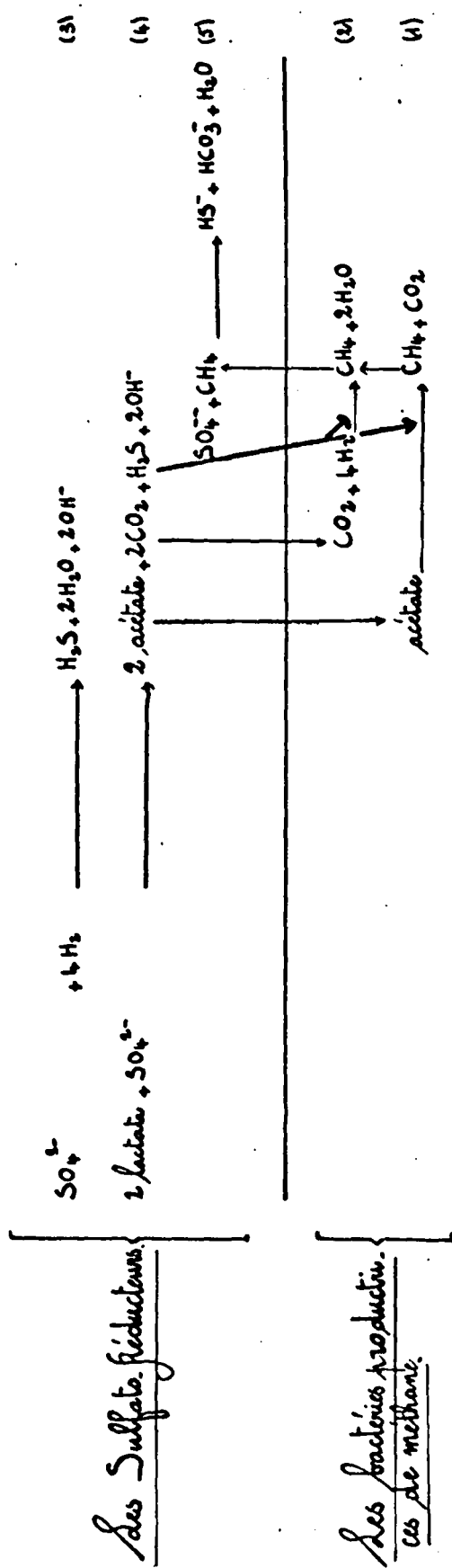
Alonzo W. Lawrence et coll. étudiaient l'effet des sulfures sur le traitement anaérobie (Alonzo W. Lawrence -1966- 2).

Il faut préciser qu'il ne s'agit pas là, d'une épuration biologique, comme on pourrait l'interpréter, mais de production de métabolites à échelle industrielle et en particulier de méthane par *Methanobacterium*.

Cette étude était réalisée dans une série de digesteurs de laboratoire, recevant, journallement, des additions de sulfures.

C'est ainsi que l'addition de 100 mg/l de sulfures, exprimés en sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$ , en comparaison avec un témoin, diminue la production de méthane  $\text{CH}_4$  de 50 %.





— Interactions entre les Métabolismes Sulfate réducteurs et Méthanogène.

— Inhibition de la Méthanogénèse par l'Hydrogène sulfuré  $H_2S$ .

(1) et (2) S. Jørgensen; (3) et (4) et (5) Fuhs.

(T.H.E. Cappenberg - 1975 - 4)  
(24) - (25) -

Si les sulfures sont toxiques vis-à-vis de tous les germes aérobies et surtout anaérobies, pourquoi les sulfato-réducteurs, eux-mêmes qui appartiennent à ce groupe d'êtres vivants, n'en sont pas inhibés ?

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces microorganismes sont des anaérobies obligés, ne pouvant pas utiliser l'oxygène comme accepteur final d'électrons. En remplacement, ils réduisent des composés inorganiques soufrés et en particulier, les sulfates.

Pour Drake (H.L. Drake - 27), l'hydrogène sulfureux, produit de cette réduction, s'intègre au matériel cellulaire, lorsqu'il s'agit d'une biosynthèse "assimilatory reduction" et rend possible l'oxydation anaérobie du carbone, au niveau du catabolisme cellulaire "dissimilatory reduction".

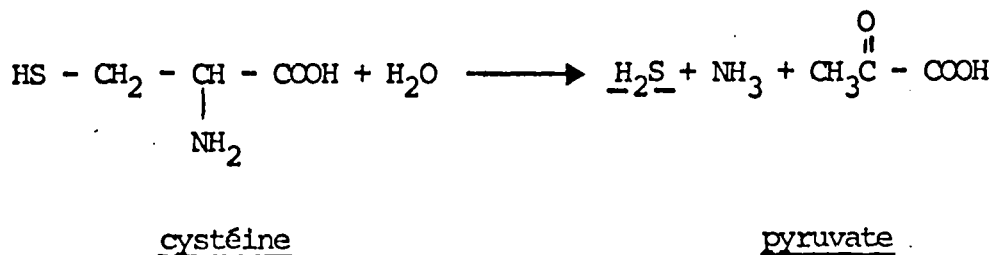
En outre, il affirma que les bactéries productrices d' $H_2S$ , du genre Desulfovibrio et Clostridium, ne sont pas inhibés, par opposition aux bactéries non productrices, dont les concentrations optima d'arrêt de la croissance, varient avec les espèces et les milieux et pourraient même atteindre des valeurs de l'ordre de 1 mg  $S^{-1}$ /l, surtout lorsque l'oxygène présent représente un facteur limitant. Dans cette catégorie se trouve classés les protozoaires, qui résistent mal à des quantités d' $H_2S$  supérieures à 0 mg/l (Bick -1968- 6). Alors que les sulfato-réducteurs supportent très bien des concentrations en  $H_2S$  de 2,5 g/l (Miller).

Et même lorsque la concentration en hydrogène sulfureux devient trop élevée, ils s'arrêtent de se multiplier, sans pour autant être tués (H.L. Drake - 27).

En effet, ce cas ne représente pas une rétro-inhibition. L' $H_2S$ , non seulement n'entrave pas la croissance du germe qui lui a donné naissance, mais aussi stimule le développement de ce dernier. Phénomène physiologique assez rare.

Remarque :

Quand on parle de germes producteurs d' $H_2S$ , on fait allusion à la réduction des sulfates seulement, sans tenir compte de l'hydrogène sulfureux provenant des acides aminés soufrés et notamment la cystéine (11).



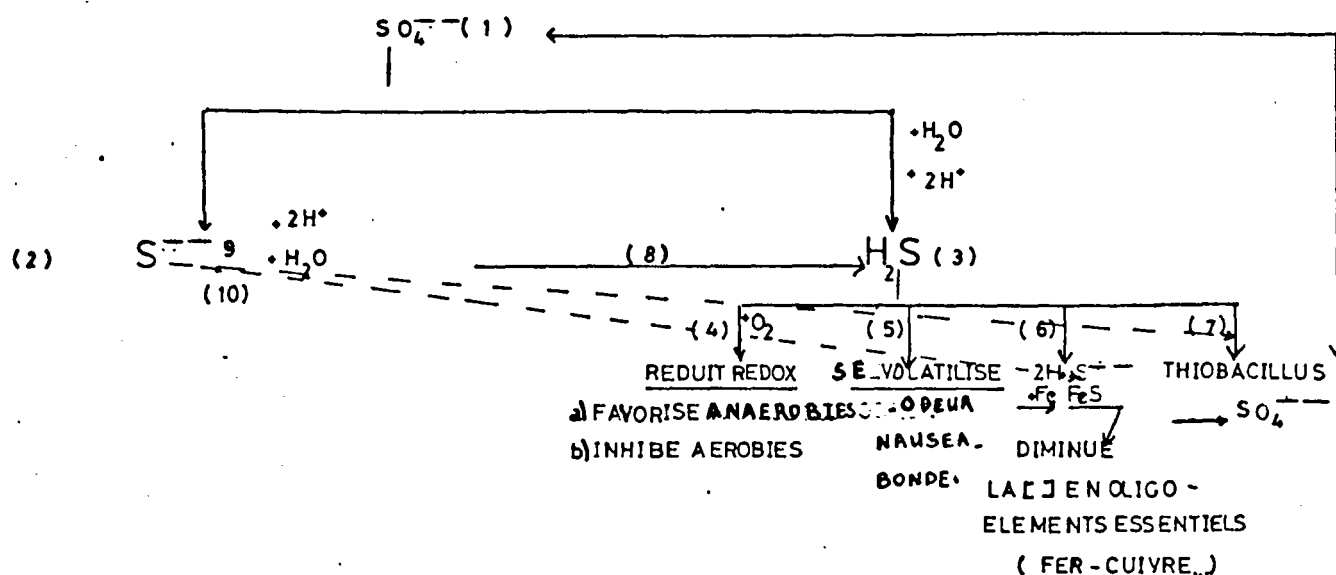
- Schéma 11 -

Cette réaction étant commune à tous les microorganismes.

Nous avons ainsi exposé point par point la toxicité des sulfures à l'encontre des bactéries en appliquant, soit une action bactéricide à l'image du pouvoir réducteur, soit une action bactériostatique à l'image du pouvoir précipitant des ions  $S^{-2}$ ; vu leur parfaite combinaison aux oligo-éléments.

Par le fait même, nous avons démontré que les sulfures peuvent affecter aussi bien les bactéries aérobies strictes, en adoptant une action réductrice sous leur forme réduite (Hydrogène sulfureux  $H_2S$ ) et une action précipitante, sous leur forme ionique ( $S^{-2}$ ), que les bactéries anaérobies strictes, en adoptant uniquement une action précipitante. En effet, l'inhibition et la non-inhibition des sulfures dépendent, non seulement, du mode respiratoire du microorganisme, mais aussi, de sa compétence de non-produire ou de produire ces derniers.

En outre, un schéma général est exposé, expliquant la destinée des sulfates une fois leur réduction en sulfures est acquise (12).



— SCHEMA 12 — LA REDUCTION DES SULFATES  
 — LE DEVENIR DES SULFURES  
 — LE MODE D'ACTION DES SULFURES

- 1)  $SO_4^{2-}$  : SUBSTRAT : DES SULFATO-REDUCTEURS,
- 2)  $S^{2-}$  : 1<sup>re</sup> VOIE DE REDUCTION  $SO_4^{2-}$  ;
- 3)  $H_2S$  : 2<sup>e</sup> VOIE DE REDUCTION  $SO_4^{2-}$  ;
- 4) REDUCTION DU POTENTIEL REDOX : ACTION TOXIQUE N°1 VIS-A-VIS DES AEROBIES ;
- 6) PRECIPITATION DES OLIGO-ELEMENTS ESSENTIELS DONT LE FER D'OU LA COLORATION NOIRE DE L'EAU : ACTION TOXIQUE N°2 VIS-A-VIS DES AEROBIES ET DES ANAEROBIES ;

(PATRICK A. DUGAN. 21) (MIDDLETON, A.C. 19)  
 (ALONZO W. LAWRENCE AND PERRY L. Mc. CARTY. 2)

- 5)  $H_2S$  EN TANTQUE GAZ, SE VOLATILISE : ACTION NEFASTE POUR L'ENVIRONNEMENT ;
- 8) VOIE REJOIGNANT (3) ;
- 7) OXYDATION EN  $SO_4^{2-}$  PAR LES THIOBACILLUS ; (LECLERC. 12)
- 9) VOIE REJOIGNANT (3) ;
- 10) VOIE REJOIGNANT (6) .

Une étude expérimentale a été entreprise, dans le but d'apprécier pratiquement, la toxicité des sulfures et leur influence sur l'auto-épuration.

Elle comprend :

- a) des essais de toxicité ;
- b) un lagunage pilote ;
- c) des essais de traitement.

## CHAPITRE I - MATÉRIELS ET MÉTHODES

### A - LES PRELEVEMENTS D'EAU

Pour des essais à l'échelle du laboratoire, des prélèvements d'eau de la station d'épuration de Thumeries, ont été effectués, dans des bonbonnes en matière plastique, d'une contenance de 30 litres, en moyenne.

### B - LES ANALYSES DE LABORATOIRE :

#### 1) Les dénombrements Bactériologiques :

##### a - La flore aérobie totale :

- Le dénombrement classique dit des germes totaux, en boîte de pétri, en profondeur 1 ml ou en surface 0,1 ml, avec comme milieu, une gélose dénombrement et une incubation à 30°C pendant 24 à 48 h. La dilution de l'eau initiale dans de la tryptone-sel s'avère nécessaire quand l'eau est riche en germes, ce qui est toujours le cas.

- La cellule de Thomas: ce procédé de dénombrement présente l'avantage de mettre en évidence tous les microorganismes, même les non-revivifiables. La différence avec la première méthode est au moins de  $10^2$ .

##### b - La recherche de vibrions sulfato-réducteurs :

On utilise la méthode en milieu solide, préconisée par Potsgate.

Phosphate monopotassique	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	.....	0,5 g
Chlorure d'ammonium	$\text{NH}_4\text{Cl}$	.....	1 g
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	.....	1 g

Chlorure de calcium	$\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	.....	1	g
Chlorure de magnésium	$\text{MgCl}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$	.....	2	g
Lactate de sodium (solution à 60 %)		.....	5,8	ml
Extrait de levure		.....	1	g
Agar		.....	15	g
Eau distillée q. s. p.		.....	1	litre

\* Le milieu solide de Potsgate

- a) répartir en tubes de 16 mm, à raison de 10 ml par tube ;
- b) autoclaver 20 mn à 115° C ;
- c) après autoclavage, ajouter à chaque tube :
  - . 0,1 ml de sulfate ferreux à 5 %,
  - . 0,1 ml d'acide ascorbique à 1 %,
  - . 0,1 ml d'acide thioglycolique à 1 %.

Ces trois solutions peuvent être conservées, durant un mois, en glacière.

Le sulfate de fer est, en quelque sorte, l'indicateur. Sa réduction en sulfure de fer noir révèle la multiplication des vibrions qui seront entourés d'une auréole noire. Les acides ascorbique et thioglycolique abaissent le potentiel d'oxydo-réduction du milieu, favorisant ainsi, la croissance des vibrions.

La lecture se pratique par comptage direct des colonies, comme c'est le cas des *Clostridium sulfito-réducteurs*, en milieu viande-foie V.F.

L'incubation se fait à 30°C, pendant deux semaines.

2) Les déterminations Physico-chimiques :

a - Le pH : la mesure se fait à l'aide d'un pH-mètre.

b - L'oxygène dissous : il est déterminé à l'aide d'une sonde à oxygène dissous, en p.p.m ou mg/l.

Notons que ces deux mesures sont en relation avec la température.

c - Les sulfates :

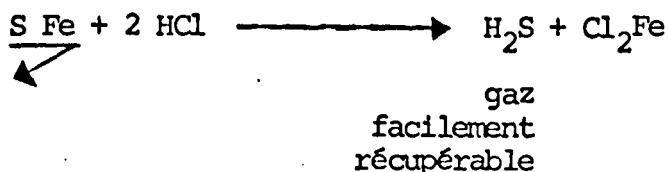
- Méthode gravimétrique : les ions sulfates de l'eau précipitent, en présence de chlorure de baryum, sous la forme de sulfate de baryum. Le précipité est étuvé et pesé (13).



- Schéma 13 -

- Méthode néphélométrique : le précipité de sulfate de baryum n'est pas pesé, mais sert à évaluer la densité optique du milieu.

d - Les sulfures : l'échantillon doit être acidifié, afin de transformer les sulfures insolubles, sous la forme d'hydrogène sulfureux (14).



- Schéma 14 -

Cet hydrogène sulfureux par barbottage dans un gaz inerte, passe dans une solution d'acétate de zinc, où l'iode utilisé en excès, réagit sur le sul-



fure de zinc. C'est ainsi que l'excès d'iode est titré par une solution de thiosulfate de sodium, en présence d'amidon.

Au-dessous de 1 mg de soufre par litre, la méthode ne sera qu'approximative.

e - La mesure de la D.C.O. ou Demande Chimique en Oxygène : sa détermination obéit à la norme AFNOR T 90-101, relative aux essais des eaux (16).

Elle permet de suivre l'évolution d'une eau au point de vue épuration et ceci en estimant tous les produits qui y sont oxydables, organiques et minéraux.

Il s'agit d'une oxydation, par un excès d'une solution de dichromate de potassium, des matières oxydables de l'essai, en comparaison avec un témoin et en présence de sulfate d'argent, comme catalyseur et de sulfate de mercure, comme agent complexant des chlorures. L'excès de dichromate est déterminé par titration, à l'aide d'une solution de sulfate de fer et d'ammonium (sel de Mohr), avec comme révélateur une solution de ferroïne.

f - La mesure de la D.B.O.<sub>5</sub> ou Demande Biochimique en Oxygène : sa détermination obéit à la norme AFNOR T 90-103, relative aux essais des eaux (15).

La D.B.O.<sub>5</sub> évalue uniquement les matières biodégradables par les microorganismes et ceci après incubation des dilutions de l'échantillon pendant cinq jours, à l'obscurité, dans une enceinte réglée à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

D.C.O. et D.B.O.<sub>5</sub> étant exprimées en mg O<sub>2</sub>/l.

g - L'A.B.V.T. ou Azote Basique volatil Total : la dénomination A.B.V.T. s'applique à l'ensemble formé par l'ammoniac et les amines volatiles (17)

L'A.B.V.T. déplacé par le carbonate de Lithium (base faible n'hydrolysant ni l'urée, ni les protides et acides aminés), est entraîné par la

vapeur d'eau. Le distillat est titré par l'acide sulfurique.

Le résultat est donné en mg d'ammoniac  $\text{NH}_3$  / 100 ml ou / 1000 ml

## CHAPITRE II - LA TOXICITÉ DES SULFURES À L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE

### A - RELATION SULFATES-SULFATO-REDUCTEURS-SULFURES.

Par ce test, nous avons voulu mesurer qualitativement, l'activité sulfato-réductrice de l'eau, afin d'apprécier la relation sulfates - sulfato-réducteurs - sulfures.

L'essai comporte l'addition de concentrations croissantes de sulfate de sodium  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ , à l'eau brute du bassin de traitement, contenant les microorganismes incriminés. Trois paramètres ont été étudiés : l'odeur, le pH et le dénombrement des sulfato-réducteurs, sur le milieu de Potsgate. Les doses de sulfate de sodium étant de 50, 250, 500 et 1 000 mg/l.

L'incubation est réalisée dans des flacons en verre bouchés à l'émeri, pendant une semaine et à la température ambiante (1) :

Test	Témoin au temps 0 (avant incubation)	Témoin	[ ] $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ mg/l			
			50	250	500	1 000
Odeur	+ faible	+ faible	+ $\text{H}_2\text{S}$ après 24 H	+ $\text{H}_2\text{S}$ après 24 H	+ $\text{H}_2\text{S}$ après 24 H	+ $\text{H}_2\text{S}$ après 24 H
pH	7.7	7.3	7.2	7.05	7.05	7.1
Sulfato-réducteurs /ml d'eau	$10^2$	$<10^3$	$>10^3$	-	-	$10^4$

- Tableau 1 -

On constate en fonction du tableau ci-joint que l'activité sulfato-réductrice de l'eau augmente proportionnellement aux concentrations de sulfate de sodium. Ceci se manifeste par :

- a) l'odeur nauséabonde d'hydrogène sulfureux, qui apparaît après 24 H d'incubation ;
- b) le nombre de sulfato-réducteurs, qui évolue de  $10^2$  à  $10^4$ /ml, alors que le témoin reste inférieur à  $10^3$ .

Le pH de l'eau est inversement proportionnel.

#### B - LA TOXICITE DES SULFURES PROPREMENT DITE.

##### 1) Flacons incubés au laboratoire - figure 1

A partir d'une eau qui s'auto-épurait par lagunage pilote aéré (voir essais pilotes), un prélèvement a été effectué dans un flacon de 500 ml, au moment où cette eau présentait les caractéristiques organoleptiques et physicochimiques suivantes :

après 3 jours. (2)

Couleur	Odeur	pH	Oxygène dissous p. p. m.	D. C. O. mg O <sub>2</sub> /l	Sulfures mg S/l
gris clair	H <sub>2</sub> S, faible	7.75	1.23	680	< 0.75

- Tableau 2 -

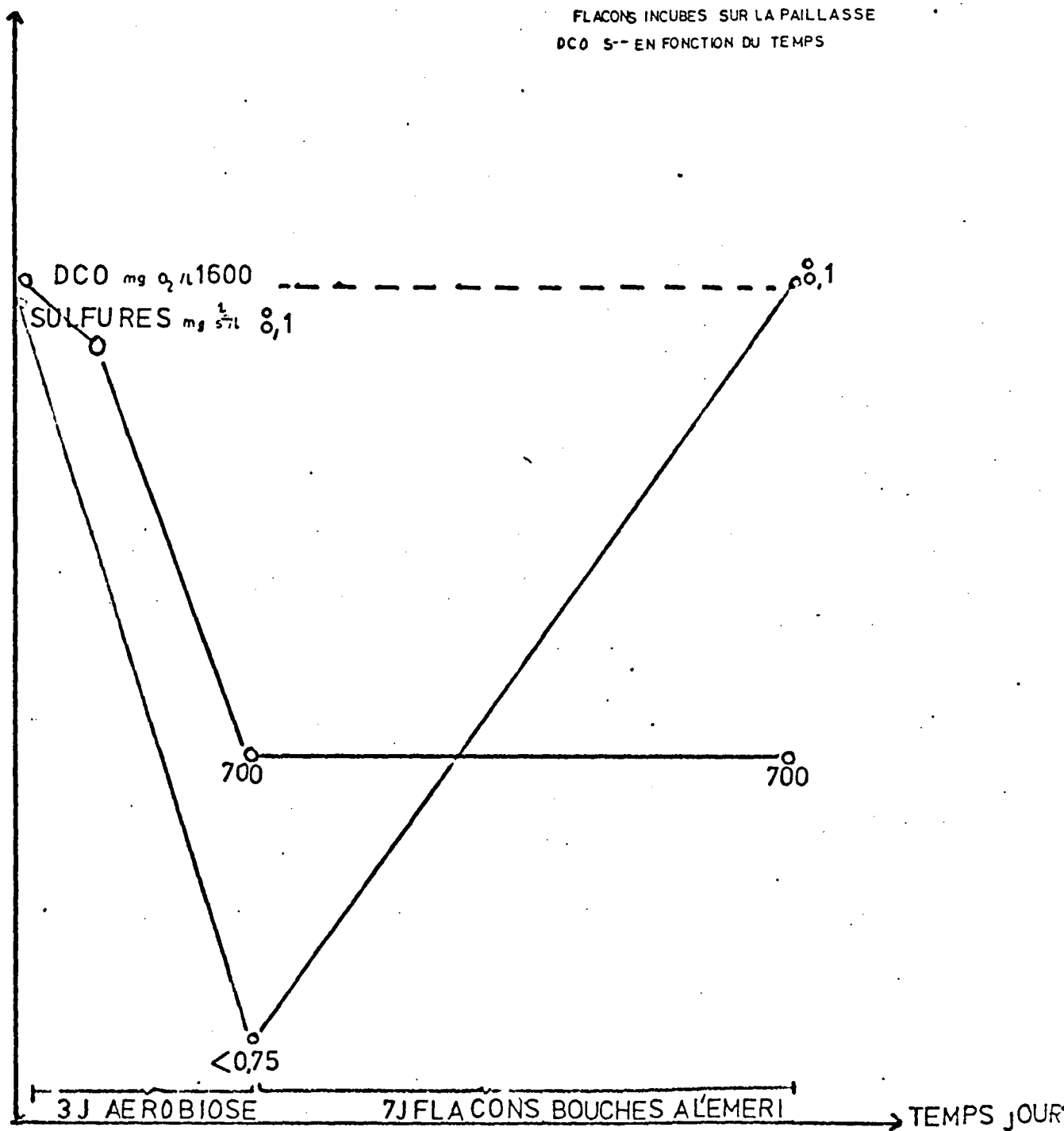
Après incubation à la température du laboratoire, d'une semaine et en milieu complètement anaérobie, nous avons relevé pour les mêmes paramètres que ci-dessus les résultats suivants (3) :

Couleur	Odeur	pH	Oxygène dissous p. p. m.	D. C. O. mg O <sub>2</sub> /l	Sulfures mg S/l
Noire	H <sub>2</sub> S, marqué au bout du 3e jour	6,6	0,7	7.00	8,1

- Tableau 3 -

## -1- LA TOXICITE DES SULFURES

FLACONS INCUBES SUR LA PAILLASSE  
DCO S-- EN FONCTION DU TEMPS



Au temps zéro de l'essai, l'oxygène dissous est suffisamment élevé pour permettre une épuration satisfaisante, donc une baisse normale de la D.C.O. et inversement, un ralentissement dans la réduction des sulfates. Cependant, en incubant l'eau en absence d'oxygène, la concentration de ce dernier diminue et on assiste à un phénomène systématiquement réversible du précédent, avec un accroissement du taux des sulfures, qui passe d'une quantité inférieure à 0,75 mg/l à 8,1 mg/l, concentration en  $S^{--}$  de l'eau, au temps zéro de l'épuration, et une valeur de D.C.O. constante 700 mg/l (voir série n° 2 du traitement : eau résiduaire naturelle aérée additionnée d'ions  $SO_4^-$ ).

L'hypothèse selon laquelle l'anaérobiose serait la seule responsable de la constance de la D.C.O. est rejetée, étant donné que la plupart des bactéries intervenant dans l'épuration biologique sont aérobie-anaérobies facultatives (Brebion G. -1968- 7). Ceci sera démontré ultérieurement.

On note également une baisse de pH comme dans l'essai A.

## 2) Eau acidifiée, neutralisée etensemencée - figure 2

(voir essais pilotes: le principe)

Si dans la mesure de l'activité sulfato-réductrice on additionnait des ions sulfates à l'eau, donc indirectement des ions sulfures, le but de ce test est l'élimination de ces derniers afin d'activer éventuellement le processus.

L'eau à clarifier est acidifiée à pH 1,3, en présence d'acide de normalité 12, afin de dégager en grande partie l'hydrogène sulfureux naissant et celui résultant de la transformation des sulfures, par simple agitation. Ceci se caractérise par une atmosphère dominée par une odeur désagréable et caractéristique d' $H_2S$ . Après quoi, on la neutralise à pH 8, avec de la soude. Les microorganismes étant inhibés par l'acide, il faut donc ajouter à cela, un ensemencement de 400 ml d'eau du témoin. Et on laisse l'eau s'auto-épurer pendant dix jours, sans l'aérer.

a) témoïn

Temps en jours	pH	O <sub>2</sub>	t°C	D.C.O	D.B.O	Flore aérobie totale /ml
au temps 0	8	-	-	<u>1200</u>	400	$6,7 \cdot 10^3$
1er jour après 24 h	7,85	1,26	22	1189	-	$4 \cdot 10^5$
2e jour	8	1,1	19,5	-	-	-
	7,9	1,54	20	<u>1062</u>	-	-
3e jour	7,8	1,57	18	<u>1062</u>	-	$5 \cdot 10^3$
	7,8	-	-	-	-	-
4e jour	7,9	1,61	17,5	-	-	-
	7,9	1,8	18	-	-	-
5e jour	-	-	-	637	68	105
9e jour	8,3	3,57	21,5	-	-	-
	8,2	4,83	22,5	-	-	-
10e jour	8,3	6,72	22,5	<u>513</u>	-	-

b) essai : eau acidifiée, neutralisée etensemencée

Temps en jours	pH	O <sub>2</sub>	t°C	D.C.O.	D.B.O	Flore aérobie totale /ml
au temps 0	8	-	-	<u>1200</u>	300	$5,2 \cdot 10^2$
2e jour	8	1,68	21,5	1000	-	$7,5 \cdot 10^4$
	7,9	1,76	19,5	-	-	-
3e jour	7,9	0,86	21	976	-	-
	7,8	1,35	18	<u>938</u>	-	$2,7 \cdot 10^3$
4e jour	7,8	-	-	-	-	-
	7,8	1,84	17,5	-	-	-
5e jour	7,8	1,15	17,5	-	-	-
	-	-	-	626	134	$2 \cdot 10^3$
9e jour	8,1	5,04	21,5	-	-	-
	8,2	4,71	23	-	-	-
10e jour	8,2	6,3	22	<u>260</u>	-	-

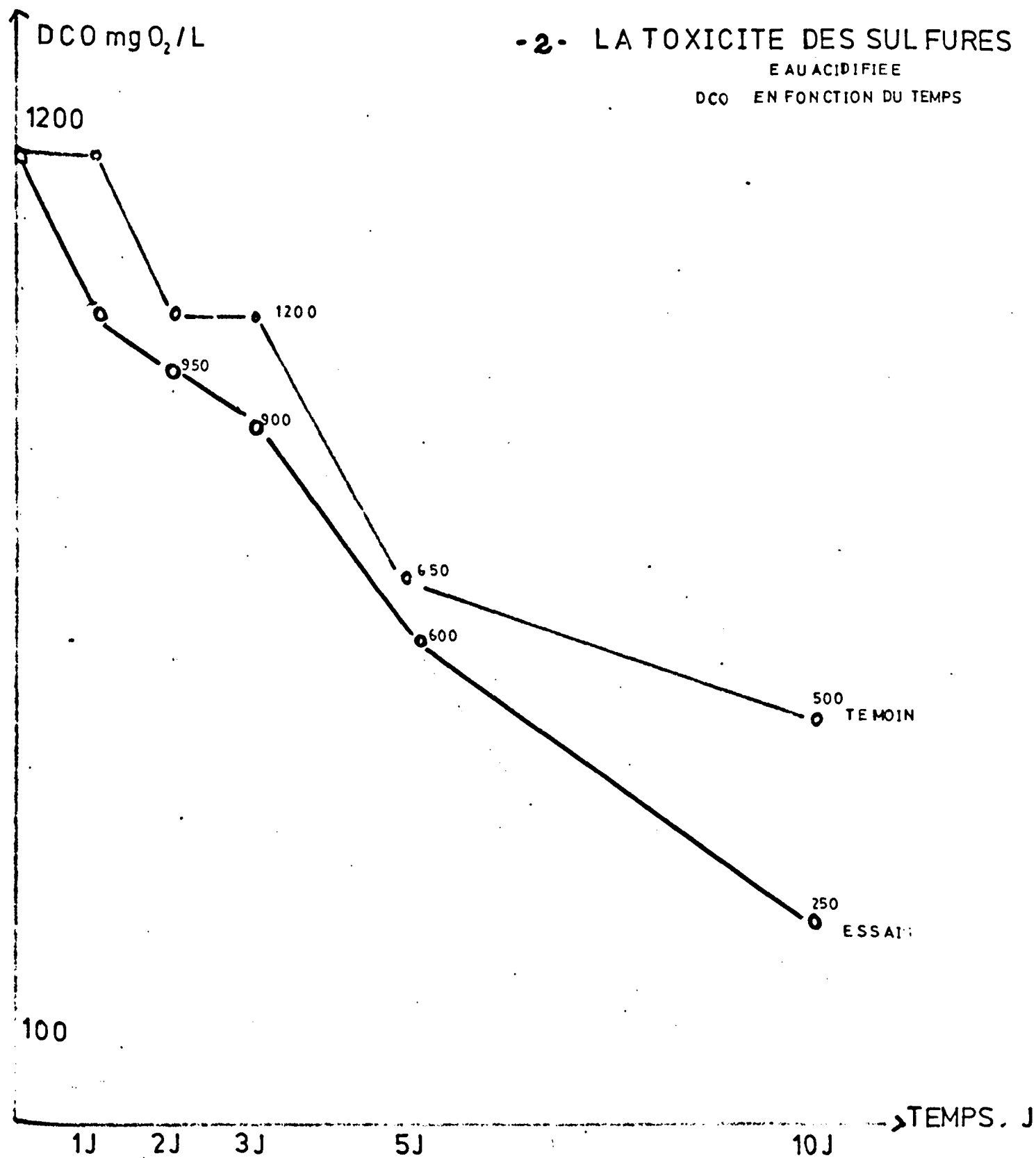
Tableaux récapitulatifs de l'essai(b)

Tableaux 4

## -2- LA TOXICITE DES SULFURES

EAU ACIDIFIEE

DCO EN FONCTION DU TEMPS





La D. C. O. de départ est de 1 200 pour le témoin et l'essai.

Au bout de 72 H, la D.C.O. de l'eau acidifiée atteint la valeur de 900 mg/l, alors que le témoin est encore à une demande chimique en oxygène supérieure à 1 000. Et après dix jours, le témoin est le double de l'essai 500 contre 260 (4).

Notons que la même manipulation est réalisée avec aération et on obtient les mêmes résultats.

3) Expérience réalisée à l'aide d'une eau polluée synthétique -  
figures 3 - 4

But de l'essai : incidence de l'oxygène sur le comportement inhibi-  
teur des sulfures.

Dans un bassin de dimension moyenne, on prépare un milieu synthétique, représenté par un volume de 20 litres environ et on l'ensemence avec 250 à 500 ml d'eau d'égoût, provenant d'un rejet urbain quelconque.

On laisse incuber en parfaite anaérobiose, pendant 15 à 20 jours, à la température du laboratoire. Notre milieu sera donc le siège d'une respiration anaérobie, avec dégagement d'odeurs nauséabondes, appelée encore fermentation.

Une fois la période d'incubation écoulée, on en prélève 2 litres, qui seront additionnés à 8 litres d'un milieu synthétique fraîchement préparé et dont la composition est identique au précédent, ce qui fournit une D.C.O. de 2 000.

On répartit dans une première série d'erlens de 2 litres, 2 litres du mélange, favorisant ainsi l'anaérobiose et dans une deuxième série d'erlens de 1 litre, 500 ml du mélange, favorisant ainsi l'aérobiose.

Différentes concentrations de sulfure de sodium hydraté  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  ,  
sont ajoutées respectivement aux deux séries : 0, 100, 200 et 400 mg/l .

Il faut noter que 100 mg de sulfure de sodium hydraté correspondent  
à 13 mg d'ions sulfures  $\text{S}^{2-}$

Les fioles sont bouchées hermétiquement, afin d'éviter toute pénétra-  
tion d'air, faussant ainsi les résultats et incubées sur la pailleasse, pendant  
toute la durée de l'essai (10 jours).

On réalise régulièrement toutes les 48 H, en général, des mesures de  
D.C.O.

<u>Composition du milieu synthétique</u>	mg/l d'eau distillée
Phosphate monopotassique..... $\text{KH}_2 \text{PO}_4$ .....	110
Sulfate d'ammonium..... $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ .....	110
Chlorure de sodium..... $\text{Na Cl}$ .....	30
Chlorure de potassium..... $\text{KCl}$ .....	7
Sulfate de magnésium..... $\text{Mg SO}_4$ .....	50
Farine ou extrait de levure.....	440

Résultats et Discussion - (5)

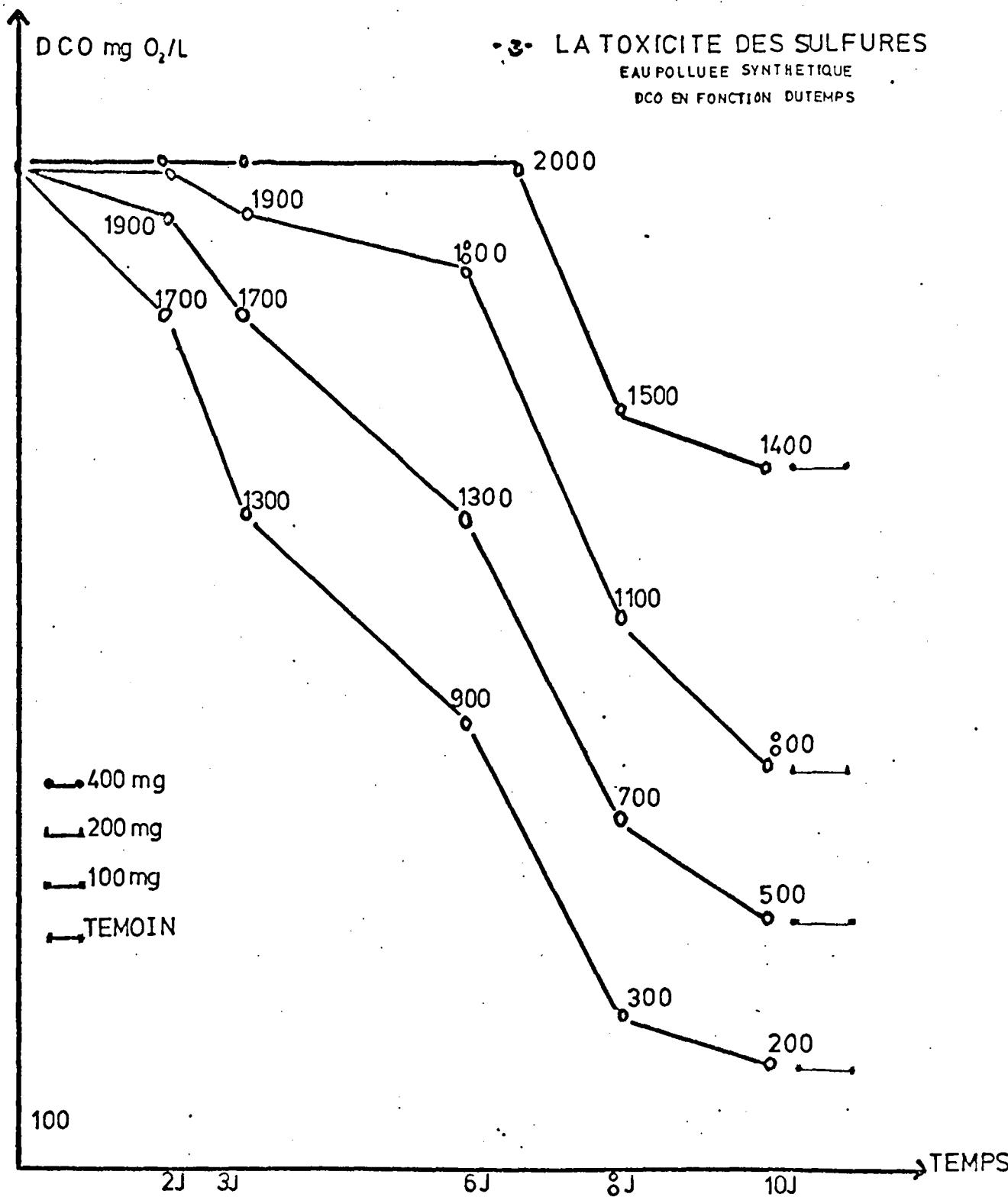
1 - Erlens de 2 l - figure 3

2 - Erlens de 1 l - figure 4

TEMPS EN JOURS	Concentrations en sulfure de sodium mg/l				Concentrations en sulfure de sodium mg/l			
	0	100	200	400	0	100	200	400
Au temps 0	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>
2e jour (après 48 h)	<u>1700</u>	<u>1900</u>	<u>2000</u> ♦♦♦	<u>2000</u> ♦	<u>1300</u>	<u>1500</u>	<u>1900</u> ♦♦♦♦	<u>1900</u> ♦
3e jour	<u>1300</u>	<u>1700</u> ♦	<u>1900</u> ~	<u>2000</u> ♦♦♦	<u>600</u>	<u>1100</u> ♦	<u>1600</u> ~	<u>1900</u> ♦♦♦
6e jour	<u>900</u> #	<u>1300</u> ♦♦♦	<u>1800</u> ♦♦♦♦	<u>2000</u> ♦♦♦	<u>200</u>	<u>300</u> ♦♦♦	<u>500</u> ♦♦♦♦	<u>1100</u> ♦♦♦
8e jour	<u>300</u> #	<u>700</u> ♦♦♦♦	<u>1100</u> ♦♦	<u>1500</u> ♦♦	<u>100</u> #	<u>200</u> ♦♦♦♦	<u>300</u> ♦♦	<u>800</u> ♦♦
10e jour	200	500	800	1400	-	-	-	-

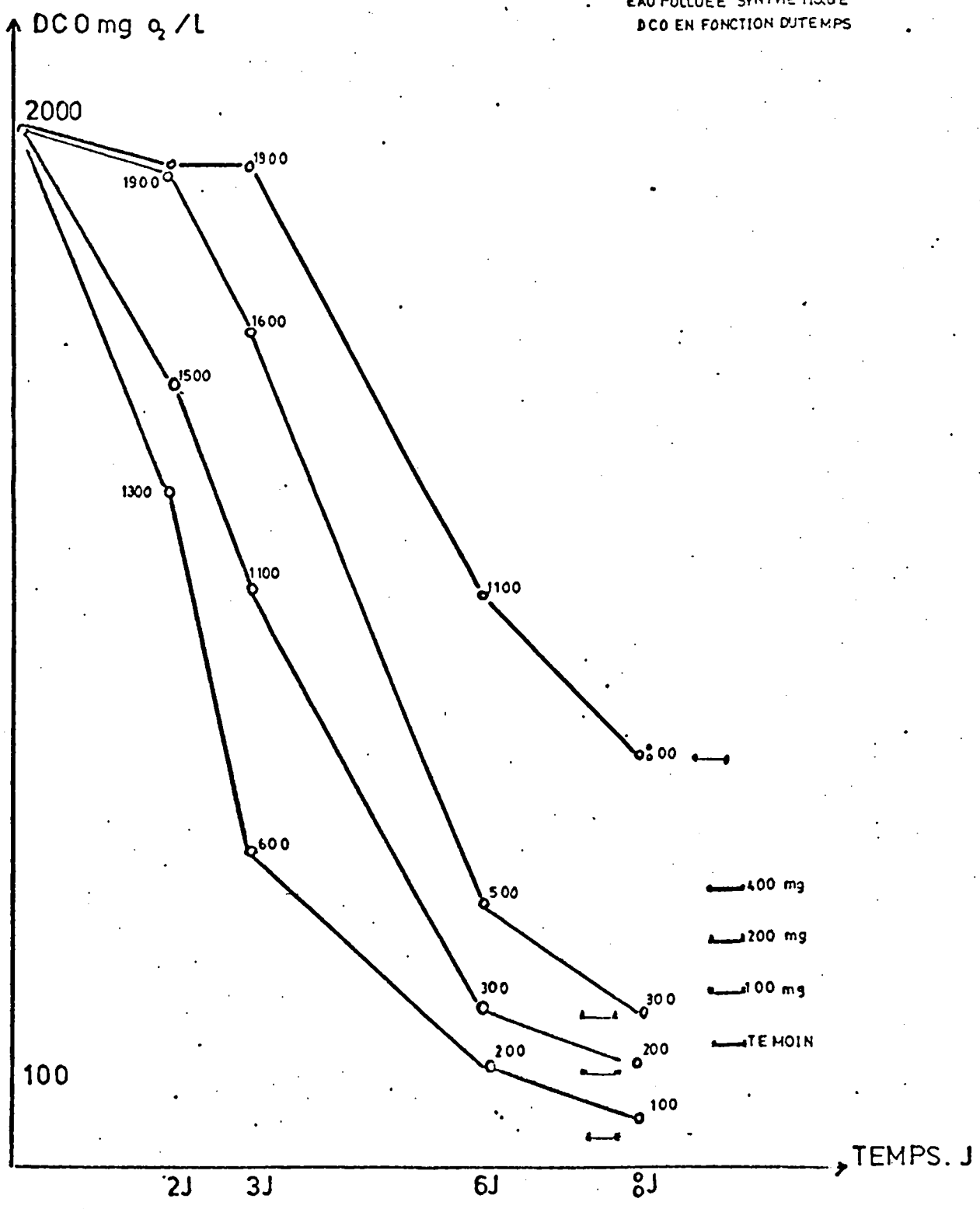
Tableau 5 : Tableau récapitulatif de l'essai (c),

- 0 mg/l : le témoin,
- 2000 mg/l : D.C.O. au temps 0, pour toutes les concentrations en sulfure de sodium.
- les chiffres de D.C.O portant le même symbole représentent la demande chimique en oxygène pour les mêmes concentrations en sulfure de sodium respectivement en milieu favorisé par l'anaérobiose (Erlens de 2 l) et en milieu favorisé par l'aérobiose (Erlens de 1 l).



### -4- LA TOXICITE DES SULFURES

EAU POLLUEE SYNTHETIQUE  
DCO EN FONCTION DU TEMPS



Les résultats obtenus pour les 2 types de manipulations, ont permis de distinguer deux phénomènes précis :

1) L'absence d'oxygène dissous dans le milieu est indispensable, non seulement à la réduction des sulfates par les sulfato-réducteurs, comme nous l'avons antérieurement interprété (paragraphe - présence de sulfato-réducteurs dans l'eau + flacons incubés au laboratoire) , mais également, à l'action des sulfures, produits du métabolisme bactérien. En d'autres termes, si la D.C.O. diminue dans une eau polluée et renfermant des sulfures, c'est parce que l'oxygène moléculaire a pénétré dans le milieu.

2) En effet, dès qu'on se place dans des conditions même légèrement aérobies et ceci pour les mêmes concentrations en sulfures de sodium, comme le montre le tableau ci-dessus, l'effet inhibiteur correspondant, décroît manifestement et devient même à des moments donnés, dérisoire.

En outre, il ne serait pas juste de dire que dans la 1ère série ( fioles de 2 litres), l'anaérobiose était la raison essentielle du ralentissement de l'épuration et ceci rien que par comparaison avec le témoin, placé dans les mêmes conditions expérimentales.

#### 4) Conclusion sur les essais.

L'importance des différents essais, qui viennent d'être décrits et discutés, est considérable car ils permettent de démontrer pratiquement et cela de différentes manières, que la présence des sulfures dans une eau destinée à être épurée biologiquement, est néfaste. En effet, le mode d'action de ces derniers longuement exposé, leur procure la possibilité de ralentir, sinon de bloquer quasi totalement, le catabolisme des germes et en premier lieu des bactéries, ce qui entraîne un comportement anormal de leur système Biochimique et Physiologique et de-là une déroute de l'auto-épuración s'impose.

Le deuxième grand point à étudier consiste à établir une relation entre ces tentatives d'essais de toxicité et l'épuration entreprise à échelle réduite ou échelle pilote, qui en fait, n'est qu'une vue d'une station amenée à des proportions moindres, si l'on excepte les conditions climatiques en particulier qui, certes, ne peuvent être imitées.

### CHAPITRE III - LE LAGUNAGE PILOTE

---

---

L'épuration à l'échelle du laboratoire est conçue dans un but de reproduire à des dimensions inférieures, le système des bassins de la station, dont le rejet a servi à notre étude. Nous avons conservé la flore utile et nuisible, ainsi que toutes les composantes organiques et minérales, de l'eau résiduaire. Cette façon d'opérer s'est avérée primordiale, étant donné que les conclusions et résultats qu'on retiendra, concernant ce même rejet et pourraient être appliqués aux bassins grandeur nature. Certes, certains facteurs dont la température, le vent et la profondeur de l'eau n'ont pu être reproduits.

- La profondeur de l'eau au niveau des bassins grandeur nature, est en moyenne de 5 m et peut même atteindre 6 m, pour le bassin de traitement de la station d'épuration de Thumeries, sur lequel nous avons effectué nos prélèvements.

- Le vent est un facteur déterminant pour l'évolution de l'épuration, du fait qu'il favorise l'aération.

- La température de l'eau est généralement voisine de 0°C.

Par contre, au laboratoire, il est impossible de reproduire un prototype des bassins. Ce qui nous a conduit à réaliser les essais pilotes dans des récipients rectangulaires en matière plastique, dont les dimensions ont permis d'atteindre une épaisseur de 20 cm environ de liquide, en utilisant un volume d'eau résiduaire de 10 l. La température étant généralement, voisine de 20°C (voir Tableaux).



On y laisse l'eau s'épurer sans l'aérer, pendant une quinzaine de jours, durée pendant laquelle, on détermine un nombre de paramètres liés directement à l'épuration et dont les valeurs obtenues à des moments précis, nous renseignent sur le déroulement de cette dernière :

1 - Le pH : étant donné qu'il s'agit d'une transformation de métabolites initiaux en produits de dégradation, le pH sera l'un des facteurs modifiés ;

2 - L'oxygène dissous : sa détermination nous indique la teneur de l'eau en oxygène, utilisable par les microorganismes.

3 - La D.C.O. : elle évalue toutes les matières oxydables. Donc, sa valeur est proportionnelle à la vitesse de dégradation.

4 - La D.B.O.<sub>5</sub> : elle possède la même signification que la D.C.O., avec la seule distinction qu'elle dépend, uniquement, des substances biodégradables.

Par déduction, on peut mettre en évidence les produits non biodégradables.

5 - L'A.B.V.T. : paramètre qui suit la D.C.O et la D.B.O.

6) Les sulfates  $SO_4^{2-}$  : leur dosage nous permet d'apprécier l'activité sulfato-réductrice.

7) Les sulfures  $S^{2-}$  : conséquence de cette activité.

(voir matériels et méthodes)

Deux séries de manipulations sont réalisées, comprenant, chacune, trois essais pilotes :

a) Le témoin : l'eau résiduaire naturelle, c'est-à-dire l'eau des bassins ;

b) L'essai n° 1 : l'eau résiduaire naturelle, additionnée d'ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , sous la forme de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , dont la concentration est maintenue constante, pendant toute la durée de l'essai, afin d'apprécier leur incidence sur l'épuration, par suite de leur réduction en sulfures, par les sulfato-réducteurs ;

c) L'essai n° 2 : l'eau résiduaire naturelle, additionnée d'ions sulfures  $\text{S}^{2-}$ , sous la forme de sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , qui d'après les essais de toxicité et en particulier l'essai (c) (expérience réalisée à l'aide d'une eau polluée synthétique), bloqueraient l'épuration.

Le milieu n'est que relativement anaérobie, étant donné la faible épaisseur des bassins pilotes, qui favorise la pénétration de l'oxygène.

Tous les prélèvements d'eau sont effectués à partir du bassin de traitement, plus pollué que les deux autres (le bassin de décantation et le bassin de lagunage), de la station d'épuration de Thumeries.

Tableaux récapitulatifs et commentaires

A - Série n° 1 - (6) (7) (8) figure 5

a) Témoïn

Temps en jours	pH	oxygène dissous p.p.m	t° C	D.C.O. mg O <sub>2</sub> /l	D.B.O. mg O <sub>2</sub> /l	A.3.V.T. mgNH <sub>3</sub> % ml	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	S <sup>2-</sup> mg/l
au temps 0	7,9	2,05	12	1224	665	2,63	1,81	6,2
1er Jour	8,4	1,12	18,5	-	-	-	-	-
	8,4	0,92	17	-	-	-	-	-
4e Jour	7,6	1,12	18	1004	-	-	-	6
	8,15	1,35	19	-	-	-	-	-
5e Jour	7,9	1,32	20	-	-	-	-	-
	7,9	1,32	19,5	-	-	-	-	-
6e Jour	7,95	1,29	21	775	109	-	0,6	-
	7,9	2,25	19	-	-	-	-	-
7e Jour	8	1,12	18	-	-	-	-	-
	7,9	1,12	19	-	-	0,8	-	-
8e Jour	8,2	1,57	19	-	-	-	-	-
11e Jour	8,4	5,06	19,5	444	-	-	-	2,8
	8,3	4,18	19,5	-	-	-	-	-
12e Jour	8,4	6,07	18	-	-	-	-	-
13e Jour	8,4	5,4	18	-	-	-	-	-
14e Jour	8,45	7,13	17,5	158	-	-	-	-

Tableau 6

b) Essai 1 : eau résiduaire naturelle additionnée d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

La quantité de départ est de 1,81 mg/l, on additionne à l'eau 51 mg/l d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sous la forme de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 H<sub>2</sub>O. On maintient cette concentration constante à 52,81 mg/l pendant toute la durée de l'essai.

Temps en jours	pH	oxygène dissous	t° C	D.C.O.	D.B.O.	A.B.V.T.	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
au temps 0	7,9	2,05	12	1224	665	2,63	1,81 + 51	6,2
1er Jour	7,7	1,12	18,5	-	-	-	-	-
	8,3	0,92	17	-	-	-	-	-
4e Jour	7,7	0,9	19,5	1109	-	-	40,32	11,6
	7,7	1,1	19,5	-	-	-	-	-
5e Jour	7,9	1,32	20	-	-	-	-	-
	7,9	1,54	19,5	-	-	-	-	8,4
6e Jour	7,95	2,36	21	630	94	-	25	5,97
	8,05	1,35	19	-	-	-	-	-
7e Jour	8,1	1,15	17,5	-	-	-	24,48	-
	8,1	1,12	19	532	-	1,38	-	10
8e Jour	8,2	1,57	19	-	-	-	-	-
11e Jour	8,4	4,18	19,5	400	-	-	17,71	-
	8,4	3,08	19,5	-	-	-	-	-
12e Jour	8,4	5,17	19	-	-	-	-	-
13e Jour	8,5	7,42	18	-	-	-	-	-
14e Jour	8,3	5,62	18	244	-	-	-	-

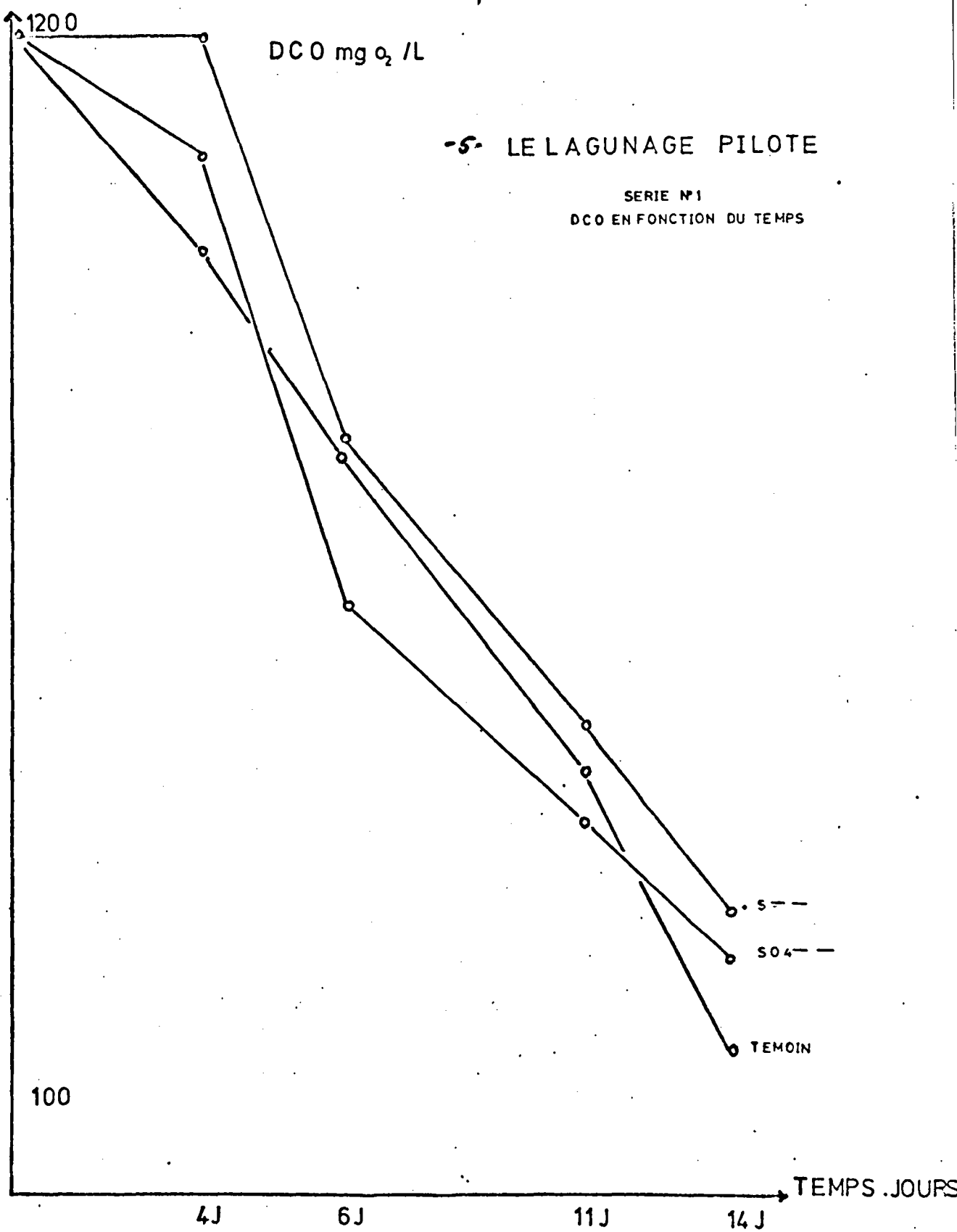
Tableau 7

c) Essai 2 : eau résiduaire naturelle, additionnée d'ions sulfures

La quantité de départ est de 6,2 mg/l, on additionne à l'eau 6,7 mg/l d'ions S<sup>2-</sup>, sous la forme de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S 9 H<sub>2</sub>O

Temps en jours	pH	oxygène dissous	t° C	D.C.O.	D.B.O.	A.B.V.T.
au temps 0	7,9	2,05	12	1224	665	2,63
1er Jour	8,5	1,1	19,5	-	-	-
	8,5	0,92	19,5	-	-	-
4e Jour	7,95	0,9	18,5	1192	-	-
	8,6	1,1	19,5	-	-	-
5e Jour	7,9	1,07	20,5	-	-	-
	7,85	1,32	19,5	-	-	-
6e Jour	8	2,31	21,5	811	141	-
	8,1	3,37	19	-	-	-
7e Jour	8	1,12	18	-	-	-
	8	1,1	19,5	545	-	1,92
8e Jour	8	1,12	19	-	-	-
	8	1,12	19	520	-	-
11e Jour	8,5	4,5	20	-	-	-
	8,4	1,76	20	-	-	-
12e Jour	8,4	4,5	18	-	-	-
13e Jour	8,3	3,15	18	-	-	-
14e Jour	8,45	6,21	17,5	311	-	-

Tableau 8



d) Discussion

Il faut remarquer, d'ores et déjà, l'évolution régulière de la concentration en oxygène dissous, qui atteint des valeurs importantes, malgré un lagunage non aéré et ceci pour les trois bassins (8 bis).

	<u>au temps 0</u>	<u>14e jour</u>
<u>-le témoin</u>	2,05	7,13
<u>-eau + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></u>	2,05	5,62
<u>-eau + S<sup>2-</sup></u>	2,05	6,21

Tableau 8 Bis

Parallèlement à cette augmentation, la demande chimique en oxygène, la demande biochimique et l'A.B.V.T., sont inversement proportionnels. Leur baisse se fait sentir dans les trois cas, avec une chute plus manifeste pour le témoin, qui apparaît surtout, les derniers jours de l'épuration, où la D.C.O. de l'eau résiduaire naturelle additionnée de sulfure de sodium, reste le double du témoin 311 contre 158 mg O<sub>2</sub>/l.

Quant au bassin renfermant l'eau résiduaire naturelle additionnée d'ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, la différence est moins marquée 244 contre 158 mg O<sub>2</sub>/l, ceci malgré une forte réduction des sulfates tout au long de l'expérience, laquelle réduction est de 25 % en 48 heures et même en 24 heures. Certes, les sulfures produits n'ont eu aucune incidence concrète sur le processus épurateur, comme c'est le cas dans les essais de toxicité. (voir la toxicité des sulfures à l'échelle du laboratoire). En effet, il faut que l'écart apparaisse net dès les premières 48 heures. Or, après 4 jours :

- le témoin = 1004 ; - eau + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 1109 ; eau + S<sup>2-</sup> = 1192.

Remarque

Dans l'essai n° 2, les sulfures ne sont pas dosés, car le but de ce dernier est d'apprécier leur incidence sur l'évolution de la D.C.O, par addition au temps 0 d'une quantité définie d'ions  $S^{2-}$ .

B - Série n° 2 - (9) (10) (11) figure 6a) Témoin

Temps en jours	pH	oxygène dissous	t° C	D.C.O.	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>
au temps 0	7,6	-	-	1625	4,11	3
1er Jour	7,8	1,1	20,2	-	-	-
	7,7	1,76	20,2	-	-	-
2e Jour	7,6	1,07	20,5	1323	0,5	1,4
5e Jour	7,5	1,54	20	998	0,25	5
	7,6	1,5	20,5	-	-	-
6e Jour	7,5	1,72	20,5	-	-	-
7e Jour	7,5	1,89	22	-	-	-
	7,5	1,64	23,5	851	-	6
8e Jour	7,5	1,43	23	-	-	-
9e Jour	7,5	1,23	23,5	700	-	4,65
12e Jour	7,85	1,14	27,5	468	-	-
13e Jour	8,1	1,25	25,5	-	-	-

Tableau 9b) Essai 1 : eau résiduaire naturelle, additionnée d'ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

La quantité de départ est de 4,11mg, on additionne à l'eau 25 mg/l d'ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, sous la forme de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O. On maintient cette concentration constante à 29,11 mg/l, pendant toute la durée de l'essai.

Temps en jours	pH	oxygène dissous	t° C	D.C.O.	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>
au temps 0	7,6	-	-	1625	4,11+25	3
1er Jour	7,6	1,76	20,2	-	-	-
	7,6	1,54	20	-	-	-
2e Jour	7,65	1,29	20,5	1281	11,52	2,85
5e Jour	7,5	1,32	20	945	7,00	13,44
	7,5	1,34	20	-	-	-
6e Jour	7,55	1,29	20,5	-	-	-
7e Jour	7,55	1,26	22	-	-	-
	7,5	1,02	23,5	-	-	-
8e Jour	7,6	1,26	22,5	702	25	20,8
9e Jour	7,5	0,82	23,5	-	-	-
12e Jour	7,95	0,95	27,5	600	-	14,24
13e Jour	8,1	1,45	25,5	400	-	-

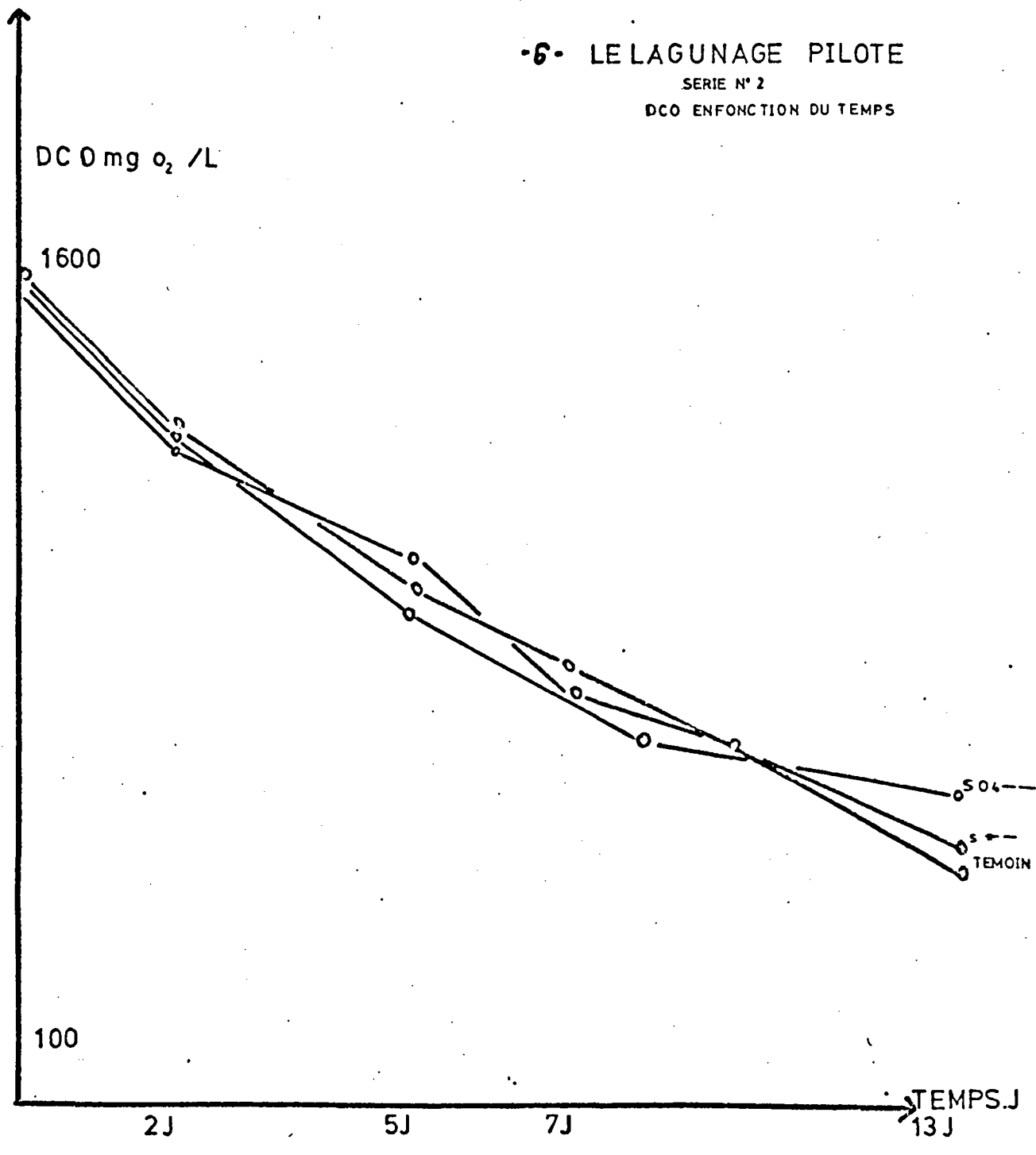
Tableau 10c) Essai 2 : eau résiduaire naturelle, additionnée d'ions sulfures

La quantité de départ est de 3 mg, on additionne à l'eau 7 mg/l d'ions S<sup>-</sup>, sous la forme de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S, 9 H<sub>2</sub>O.

Temps en jours	pH	oxygène dissous	t° C	D.C.O.
au temps 0	7,6	-	-	1625
1er Jour	7,8	1,32	20,2	-
	7,8	1,32	20,2	-
2e Jour	7,6	1,5	21	1334
5e Jour	7,6	1,32	20	1050
	7,65	1,29	20,5	-
6e Jour	7,6	1,29	20	-
7e Jour	7,6	1,05	22	-
	7,6	1,43	23,5	776
8e Jour	7,6	1,23	23	-
9e Jour	7,7	0,84	23,5	680
12e Jour	7,8	0,95	27,5	510
13e Jour	7,9	1,25	25,5	-

Tableau 11

-6- LE LAGUNAGE PILOTE  
SERIE N° 2  
DCO EN FONCTION DU TEMPS





d) Discussion

Par comparaison à la série précédente, la concentration en oxygène dissous se limite à des valeurs basses, qui ne dépassent pas 1,5 p.p.m.

Certes, ceci a suffi pour une diminution normale de la D.C.O dans les trois cas, sans que les sulfures produits, à partir des sulfates (essai n° 1), et les sulfures additionnés (essai n° 2), n'aient pu l'entraver concrètement.

Remarque

La seule détermination de la demande chimique en oxygène a suffi pour apprécier la progression de l'épuration, car, en fonction de la série n° 1, la demande biochimique ainsi que l'azote basique volatil total, suivent la D.C.O.

## C - CONCLUSION

Les essais pilotes n'ont que peu appuyé l'hypothèse selon laquelle les sulfures représentent un obstacle pour l'épuration des eaux résiduaires de sucreries, lors de leur lagunage. Et ceci s'est reproduit au cours des deux séries (série n° 1 - série n° 2).

Un rappel de l'essai de toxicité, utilisant une eau polluée synthétique, nous permet de distinguer deux cas :

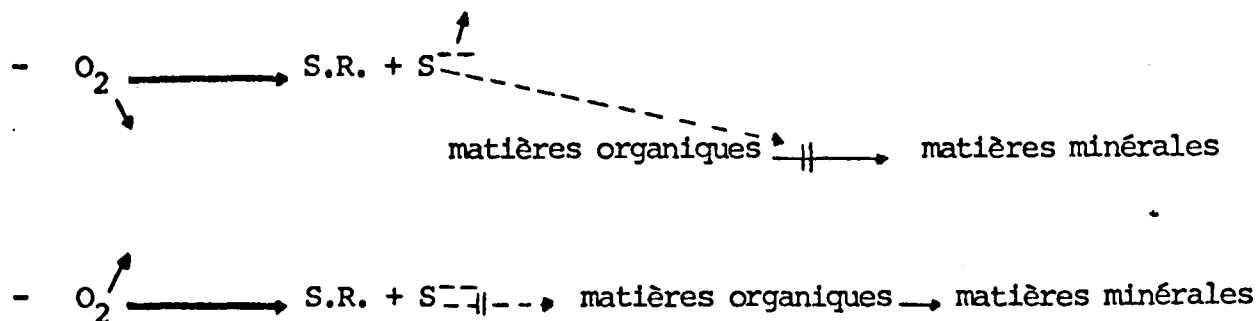
1) l'anaérobiose totale, où l'effet inhibiteur des sulfures est flagrant (erlens de 2 l).

2) l'anaérobiose partielle, où ce même effet est inhibé par le faible apport d'oxygène dans le milieu, favorisée par la réduction du volume (erlens de 1 l).

Malgré cette difficulté de reproduction des bassins, nous pouvons distinguer deux phases dans l'épuration d'une eau renfermant, soit des sulfates et des sulfato-réducteurs, soit dès le départ, des sulfures et de l'hydrogène sulfureux :

1) Dans les premiers jours de l'épuration, le taux d'oxygène dissous dans le milieu est faible. Ceci représente un privilège pour les sulfato-réducteurs, qui sont des bactéries anaérobies strictes et pour les sulfures, qui persistent dans l'eau, grâce à leur pouvoir réducteur, assurant l'anaérobiose du milieu. Les germes épurateurs aéro-anaérobies et surtout aérobie stricts, sont intoxiqués, d'où une stagnation dans la minéralisation et une demande chimique en oxygène élevée (15).

2) Au fur et à mesure que l'épuration avance, le taux d'oxygène dissous dans le milieu s'accroît. Cet accroissement s'accompagne d'une baisse de l'activité sulfato-réductrice et d'un dégagement d'hydrogène sulfureux dont la conséquence, est une revivification des microorganismes et une mise en selle de l'auto-oxydation (15).



- Schéma 15 : les deux phases de l'épuration.

Ce n'est donc pas une question de seuil maximum ou minimum puisque, pour ces mêmes concentrations et même inférieures et ceci au niveau des bassins, les sulfures ont eu leur effet. La plus petite quantité agirait positivement tant que l'anaérobiose est assurée.

Si la concentration en oxygène dissous augmente, c'est vraisemblablement à cause de la faible épaisseur, qui n'est que de 20 cm, alors que les bassins de la station dépassent la profondeur de 5 m ; ce qui peut être représenté respectivement par le second cas et le premier, mentionnés ci-dessus.

## CHAPITRE IV - LE TRAITEMENT

---

Notre but était de mettre au point un procédé de traitement permettant l'élimination des sulfures et l'activation de l'épuration.

Pour cela, nous avons envisagé les possibilités suivantes :

### A - PAR VOIE BIOLOGIQUE

Ceci nécessite l'intervention de microorganismes autotrophes, appartenant au genre Thiobacillus, qui, en présence d'oxygène, transforment les sulfures en sulfates. Cependant, ce moyen n'est possible que pour une eau renfermant de faibles quantités de matières organiques, ce qui n'est pas le cas.

### B - PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE

#### 1 - La précipitation

a - précipitation des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  : elle s'effectue, en présence de chlorure de baryum  $\text{Cl}_2 \text{Ba}$ .

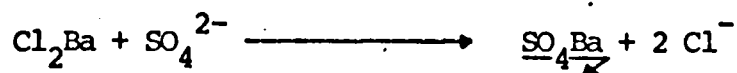


Schéma 17

A la lumière des essais effectués au laboratoire, ce moyen de traitement n'est applicable qu'au niveau des bassins de la station.

b - Précipitation des ions sulfures  $\text{S}^{2-}$  : elle s'effectue en présence de sulfate de fer  $\text{SO}_4\text{Fe}$ .

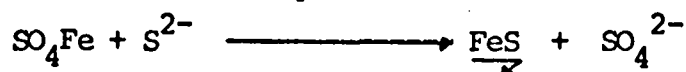


Schéma 18

2 - L'oxydation de l'hydrogène sulfureux par le chlore Cl<sub>2</sub>



Schéma 19

Inconvénients de cette méthode :

- a - le chlore est un bactéricide,
- b - il y a naissance d'acide sulfurique.

Donc, risque d'élimination de la flore utile .-

C - PAR VOIE PHYSIQUE

L'aération

Nous avons voulu faire pénétrer dans l'eau le maximum d'oxygène, qui dégagerait l'hydrogène sulfureux en quasi totalité.

Pour cela, nous avons adopté le même système que pour le lagunage pilote, avec installation d'une pompe, qui aspire l'eau et la refoule dans le bassin, réalisant ainsi son recyclage.

Les essais entrepris sont les suivants :

série n° 1 : le but de cet essai est d'expérimenter le système et d'étudier l'influence de l'oxygène sur l'épuration.

*Le prélèvement a été réalisé exceptionnellement à partir de la station d'épuration des eaux résiduaires de Pont d'Ardres.*

série n° 2 :

a) le témoin : eau résiduaire naturelle aérée,

b) l'essai : eau résiduaire naturelle additionnée d'ions  $\text{SO}_4^{--}$ .

Nous avons procédé à la détermination des mêmes paramètres que pour le lagunage pilote. Quant à l'oxygène dissous, étant donné qu'il s'agit d'une aération, sa mesure est déterminée au niveau :

- de l'eau, dans les bassins,
- du recyclage, c'est-à-dire à hauteur de pompe.

Tableaux récapitulatifs et commentaires

A - Série n° 1

a) Essai : eau résiduaire naturelle aérée (12)

figures 7 8 9 10

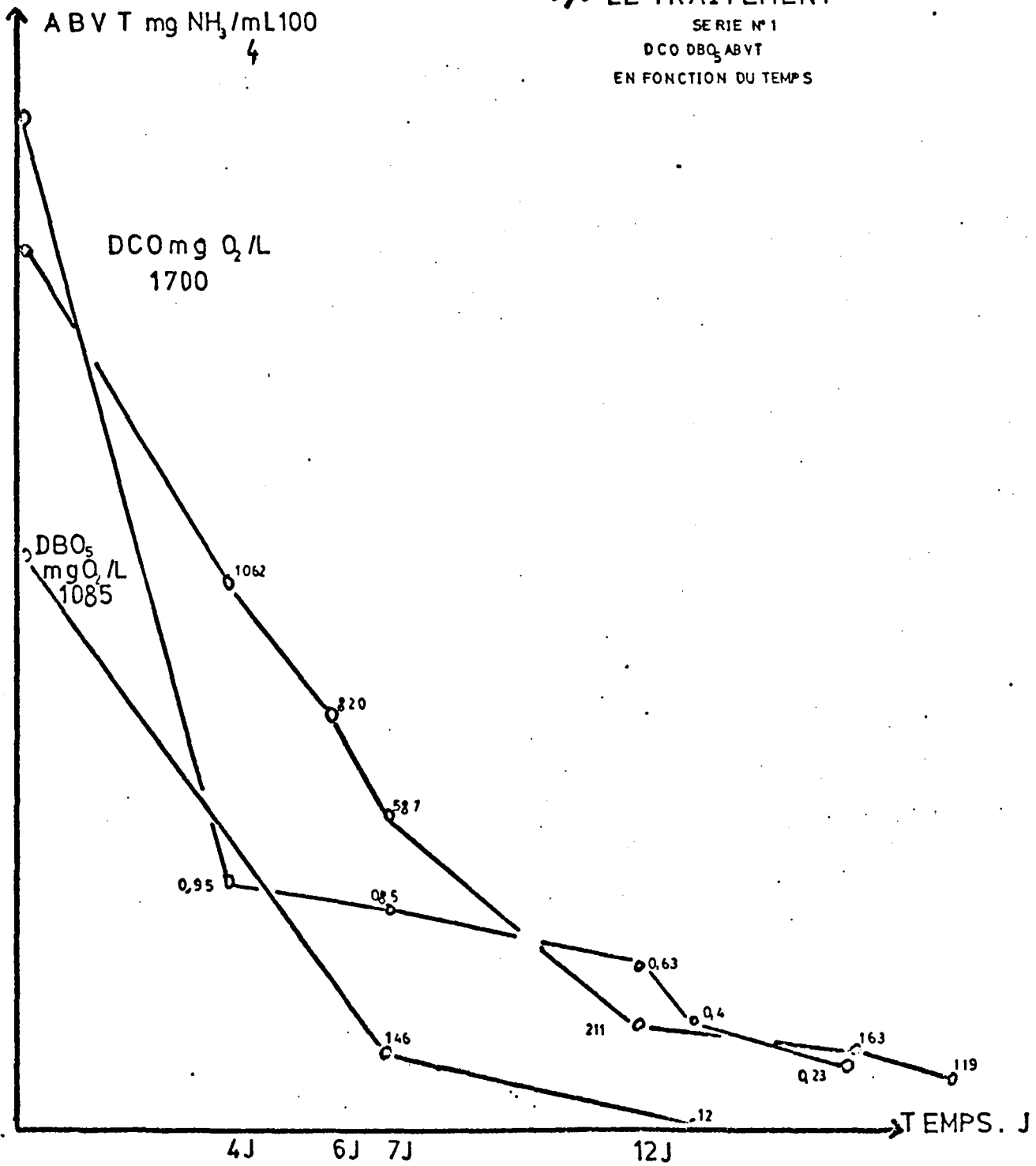
Son but est non pas de dégager les sulfures et en particulier l' $H_2S$ , mais dans un premier temps, d'expérimenter le système et d'étudier l'influence de l'oxygène sur l'Épuration biologique.

Temps en jours	pH	oxygène dissous dans l'eau	oxygène dissous au niveau du recyclage	t° C	D.C.O.	D.B.O.	A.B.V.T.
au temps 0	7,5	0,25	0,25	19	1708	1085	3,91
1er Jour	7,5	1,1	1,76	19,5	-	-	-
	7,5	1,29	3,22	20	-	-	-
	7,5	1,29	2,58	20	-	-	-
4e Jour	7,55	1,29	2	21	1062	-	0,95
	7,8	0,86	1,05	21	-	-	-
	7,7	1,07	1,26	21	-	-	-
5e Jour	7,7	3,22	4,62	21	-	-	-
	7,7	4,51	5,67	21,5	-	-	-
	7,7	5,46	5,88	21,5	-	-	-
6e Jour	7,8	5,88	6,66		820	-	-
	7,8	5,46	6,3	21,5	-	-	-
7e Jour	7,8	4,5	4,95	21	587	146	0,85
	7,8	5,04	5,67	21,5	-	-	-
	7,8	5,67	6,51	21,5	-	-	-
8e Jour	8	6,37	5,59	20	-	-	-
	7,95	6,02	6,09	21	-	-	-
9e Jour	8,2	7,31	7,52	21	-	-	-
12e Jour	8,2	8,38	8,6	20,5	211	-	0,63
	8,2	8,38	8,6	21	-	-	-
	8,2	7,7	7,7	21,5	-	-	-
13e Jour	8,3	7,95	7,95	21	199	12	0,41
	8,3	7,98	7,98	21,5	-	-	-
14e Jour	8,35	7,56	7,35	22	-	-	-
	8,25	8,17	7,98	21,5	184	-	-
15e Jour	8,3	9,17	8,17	20	-	-	-
	8,35	7,92	7,52	20	-	-	-
	8,35	7,92	7,74	20	-	-	-
16e Jour	8,4	8,36	8,36	20	163	-	0,23
	8,4	8,36	8,36	20	-	-	-
18e Jour	8,55	7,7	7,7	20	119	-	-

Tableau 12

## -7- LE TRAITEMENT

SERIE N°1  
DCO DBO<sub>5</sub> ABVT  
EN FONCTION DU TEMPS

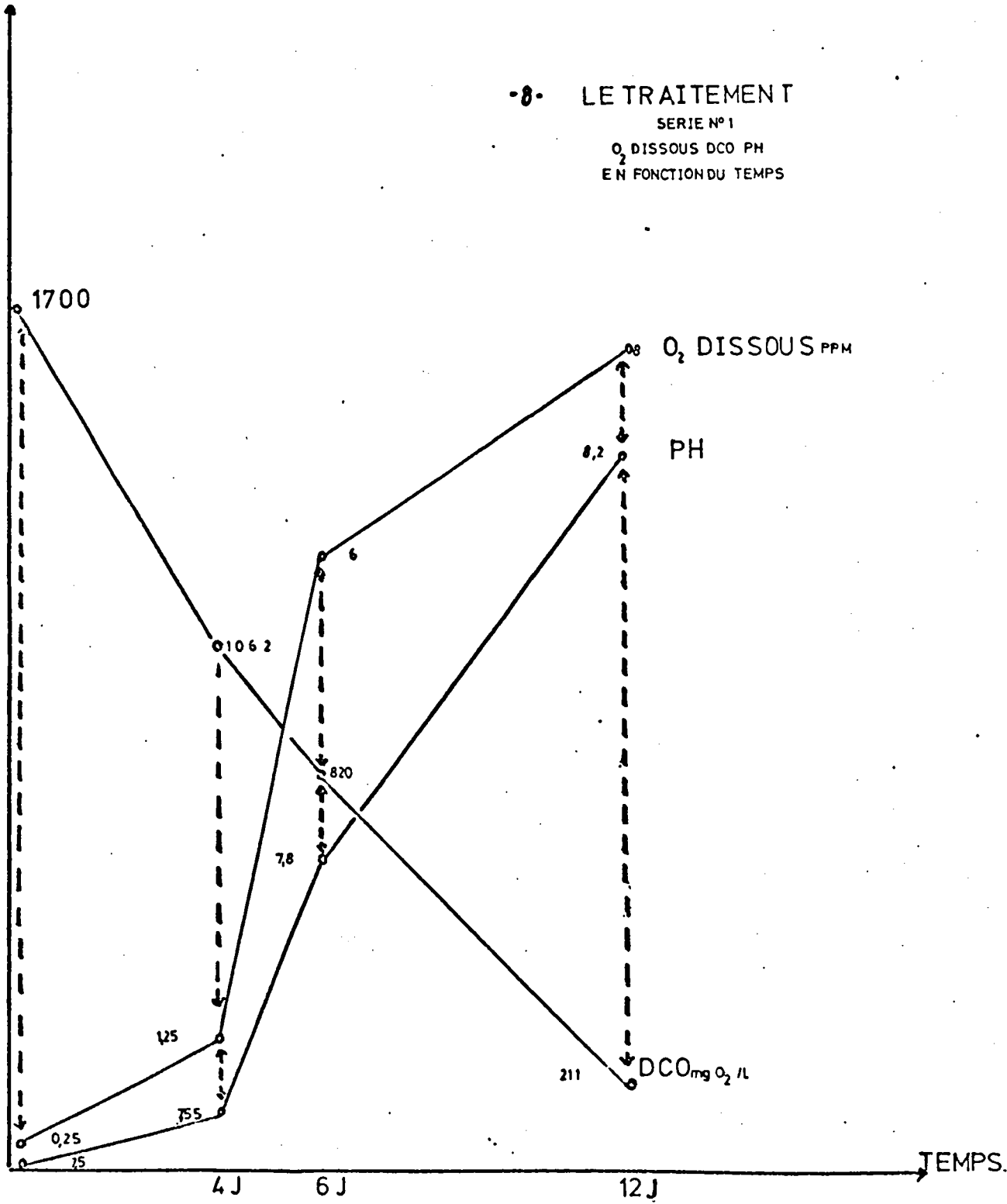




-8- LE TRAITEMENT

SERIE N°1

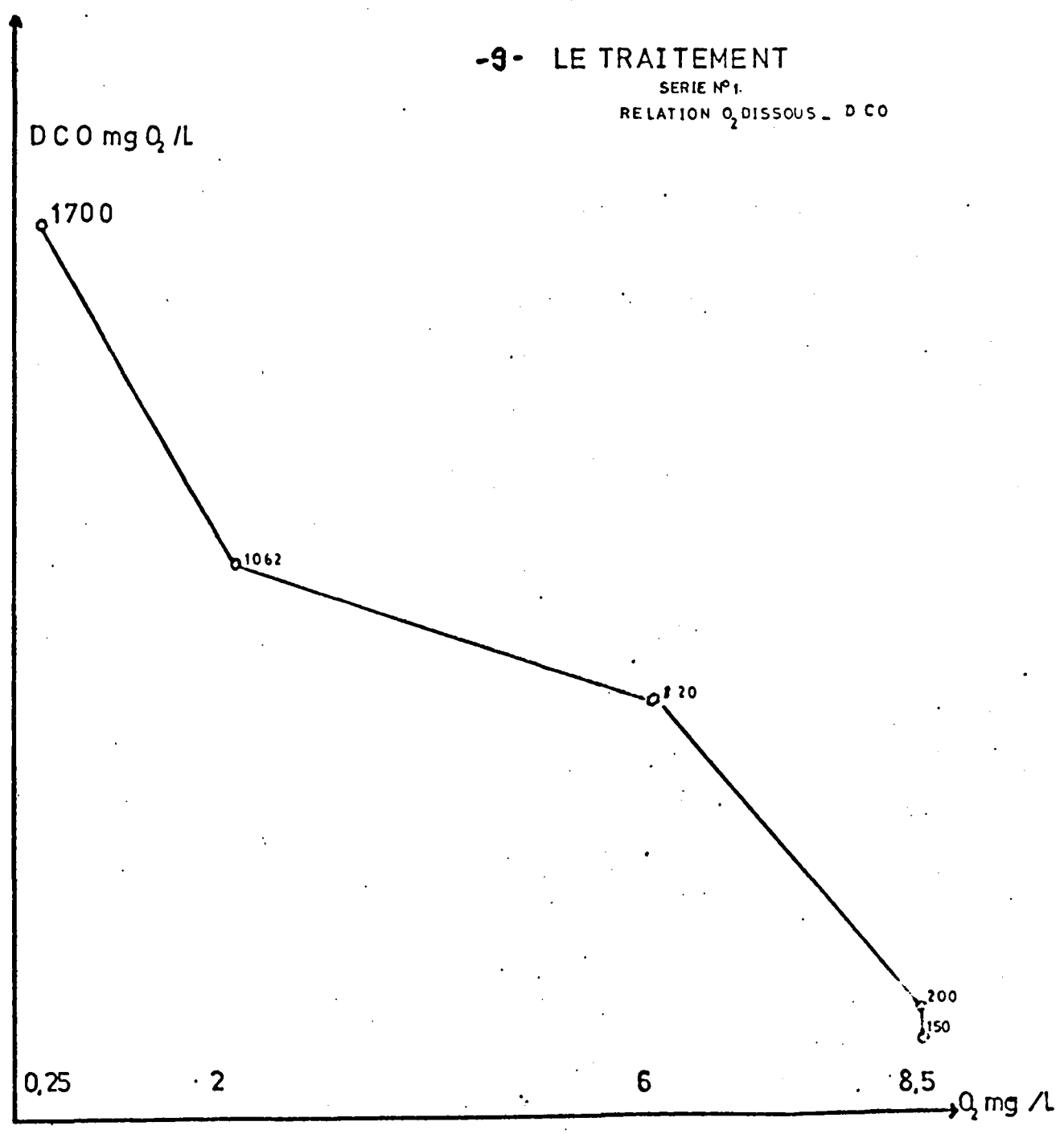
O<sub>2</sub> DISSOUS DCO PH  
EN FONCTION DU TEMPS

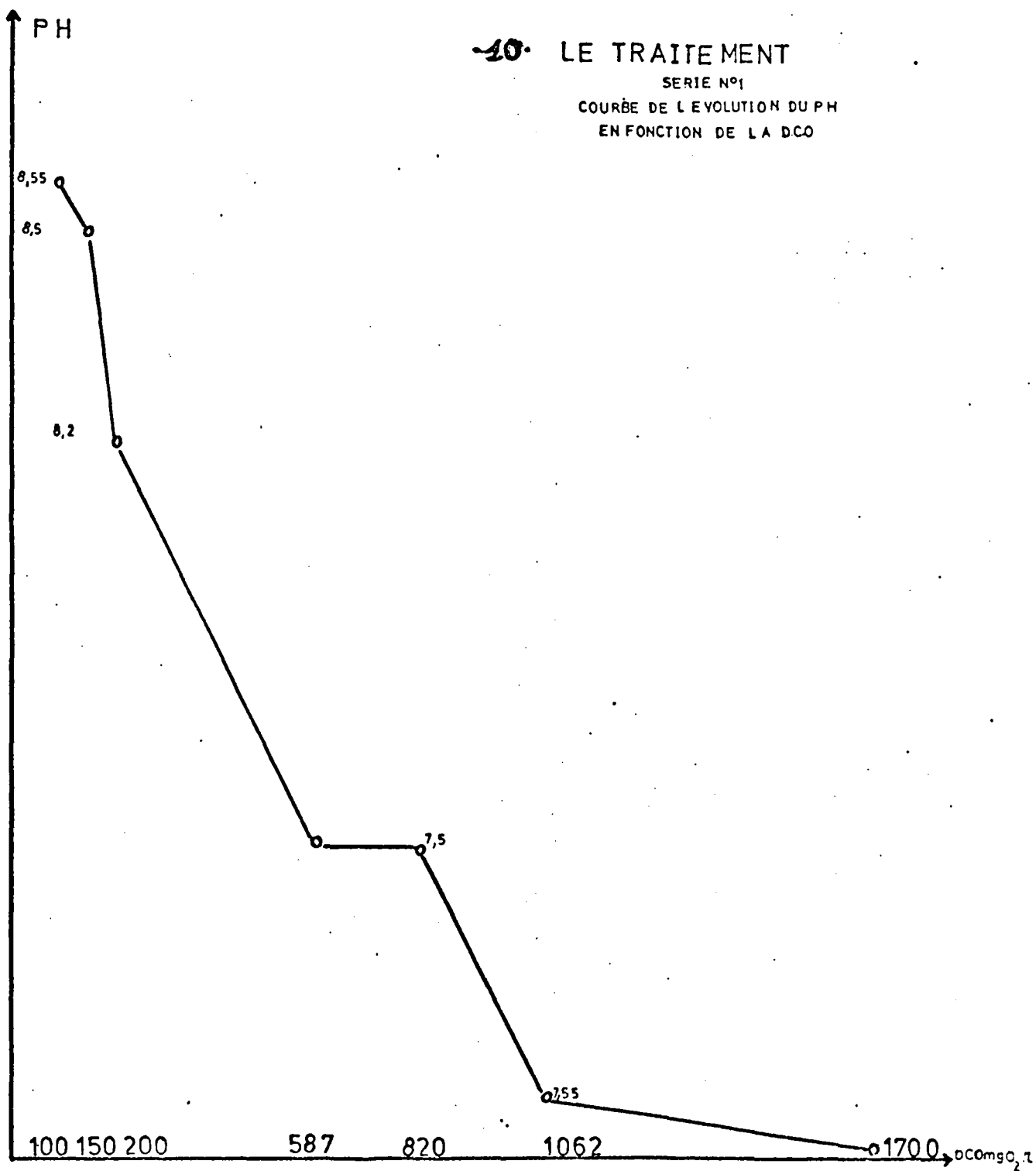


### -9- LE TRAITEMENT

SERIE N°1.

RELATION O<sub>2</sub> DISSOUS - DCO





### b) Discussion

Au temps 0 de l'essai, la D.C.O. est de 1708 . Après une semaine, elle chute à 820 . Parallèlement, la concentration en oxygène dissous passe de 0,25 à 5,88.

Ceci nous amène à dire que la chute rapide de la D.C.O. est directement liée à une bonne aération.

L'A.B.V.T. et la D.B.O<sub>5</sub> suivent la D.C.O

Un autre phénomène important est constaté : le pH . En effet, plus la D.C.O diminue et plus l'eau s'alcalinise et passe d'un pH neutre 7,5 à un pH franchement basique 8,55 . Ce fait n'est pas accidentel, puisqu'il était et sera perpétué, au niveau de tous les essais (13).

A la fin de notre exposé, une explication lui sera réservée.

Temps en jours	oxygène dissous	D.C.O.	pH
au temps 0	0,25	1708	7,5
après 7 j.	5,88	820	7,8

Tableau 13 : Relation  $\dot{O}_2$  dissous - D.C.O. pH.

a) Témoin

Temps en jours	pH	oxygène dissous dans l'eau	oxygène dissous au niveau du recyclage	t°C	D.C.O.	D.B.O.	A.B.V.T	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
au temps 0	7,5	3,44	5,16	21	1593	944	5,1	34,56	8
1er Jour	7,55	0,63	0,63	22	-	-	-	-	-
	7,55	0,64	0,64	22	-	-	-	-	-
	7,6	0,66	0,88	20	-	-	-	-	-
2e Jour	7,6	0,44	0,64	20	-	-	-	-	-
	7,65	0,66	0,64	20	-	-	-	-	-
	7,6	0,66	1,57	19	1264	-	3,4	-	-
3e Jour	7,8	3,52	4,84	19,5	-	-	-	-	-
	7,85	3,52	4,18	20	725	-	-	27,5	-
6e Jour	7,9	4,3	6,6	20	-	-	-	-	-
	8	7,26	7,48	20	640	-	-	26,8	<0,61
7e Jour	8	6,38	6,38	20	-	-	-	-	-
	8,1	8,74	8,74	17,5	580	-	2,7	20,6	-
8e Jour	8,05	8,74	8,51	17	-	-	-	-	-
	8,1	7,77	7,98	22,5	495	11,14	-	-	-
9e Jour	8,2	5,18	6,8	25	-	-	-	-	-
	8,3	6,6	6,6	25	-	-	-	-	-
12e Jour	8,2	5,19	5,19	22	-	-	-	-	-
	8,5	6,4	6,4	24	437	-	0,6	-	-
13e Jour	8,25	7,17	7,17	23,5	286	2,88	-	13,2	-
14e Jour	8	9,67	9,46	19	-	-	-	-	-
15e Jour	8,15	7,98	7,98	21,5	255	-	-	-	-

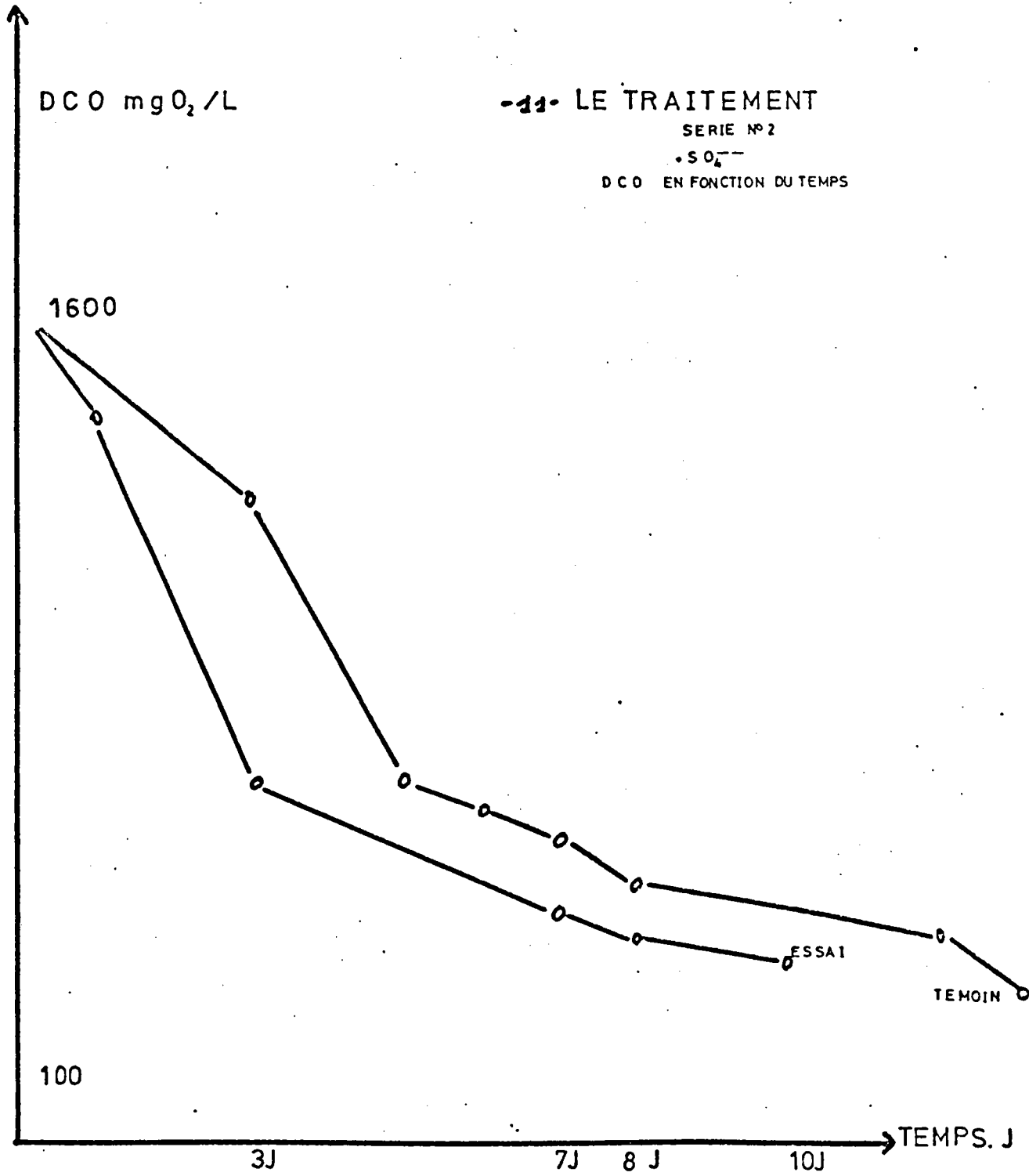
Tableau 14

b) Essai : eau résiduaire naturelle aérée, additionnéed'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

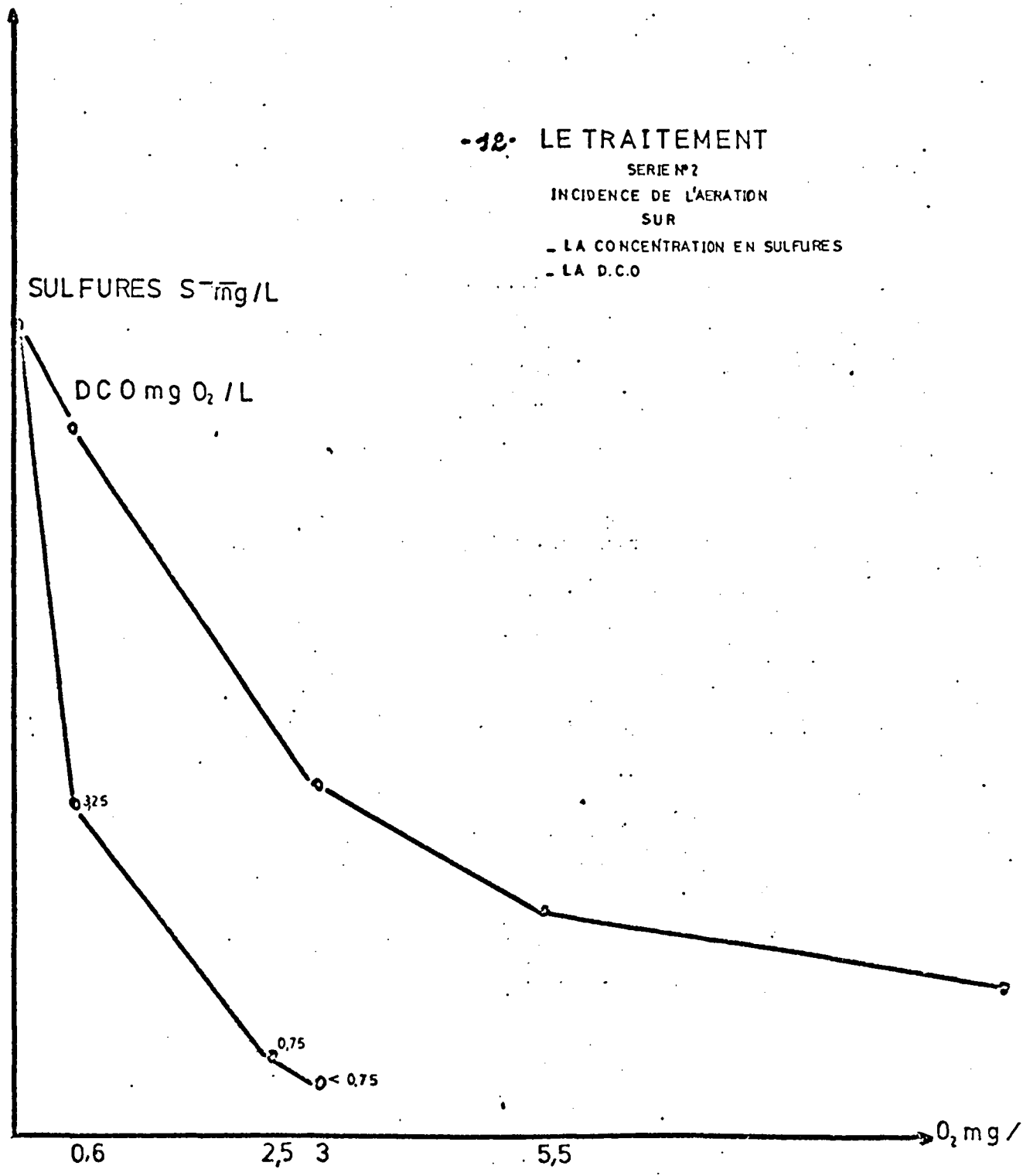
La quantité de départ est de 34,56 mg/l, on additionne à l'eau 30 mg/l d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sous la forme de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 H<sub>2</sub>O. On maintient cette concentration constante à 64 mg/l, pendant toute la durée de l'essai.

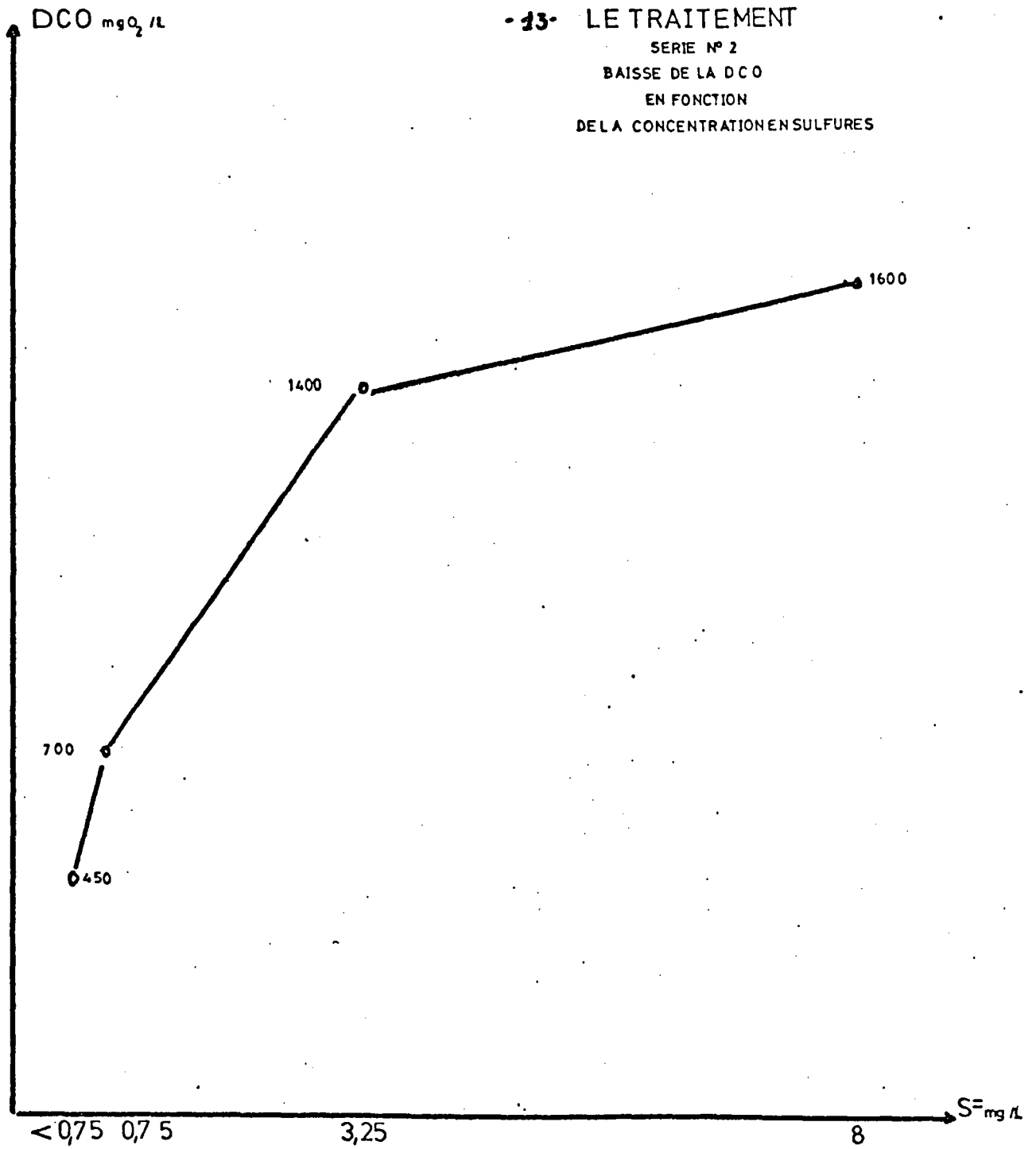
tableau 15

Temps en jours	pH	oxygène dissous dans l'eau	oxygène dissous au niveau du recyclage	t°C	D.C.O.	D.B.O.	A.B.V.T	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
au temps 0	7,5	3,39	-	15	1593	944	5,1	34,5 +	8
1er Jour	7,55	0,66	0,88	20	1393	-	-	30	3,25
	7,65	0,64	0,64	21	-	-	-	30,9	-
2e Jour	7,6	0,67	0,67	18	-	-	-	-	-
	7,6	2,53	3,91	17,5	-	-	3,31	44,8	0,75
	7,75	2,94	3,38	22	-	-	-	-	<0,75
4e Jour	7,75	1,23	1,43	23	680	151	-	-	-
	7,8	1,8	3,4	25	-	-	-	-	-
7e Jour	7,8	5,88	6,93	21	-	-	-	-	-
	8	8,58	5,5	25	446	-	2,17	-	-
8e Jour	8,25	7	7,2	24	419	12,3	-	41,4	-
	8,25	7,56	7,98	21	-	-	-	-	-
9e Jour	7,8	9,46	9,46	19,5	-	-	-	-	-
10e Jour	8,2	7,98	7,98	21,5	351	-	0,61	-	-



-12- LE TRAITEMENT  
SERIE N°2  
INCIDENCE DE L'AERATION  
SUR  
- LA CONCENTRATION EN SULFURES  
- LA D.C.O







c) Discussion

Malgré une aération manifeste, les sulfato-réducteurs continuent à réduire les sulfates, seulement, les sulfures produits se dégagent au fur et à mesure de l'eau. Ceci entraîne, en comparaison avec le témoin, une situation neutre, avec une baisse normale de la D.C.O., débouchant sur les conséquences enregistrées à l'essai n° 1 (16), c'est-à-dire l'eau résiduaire naturelle aérée.

temps en jours	oxygène dissous	D.C.O.	sulfures
au temps 0	—	1600	8
1er jour	0,66	1400	3,25
2e jour	2,5	680	0,75
7e jour	8,58	450	< 0,75

Tableau 16 : incidence de l'aération sur la concentration en sulfures et l'évolution de la D.C.O.

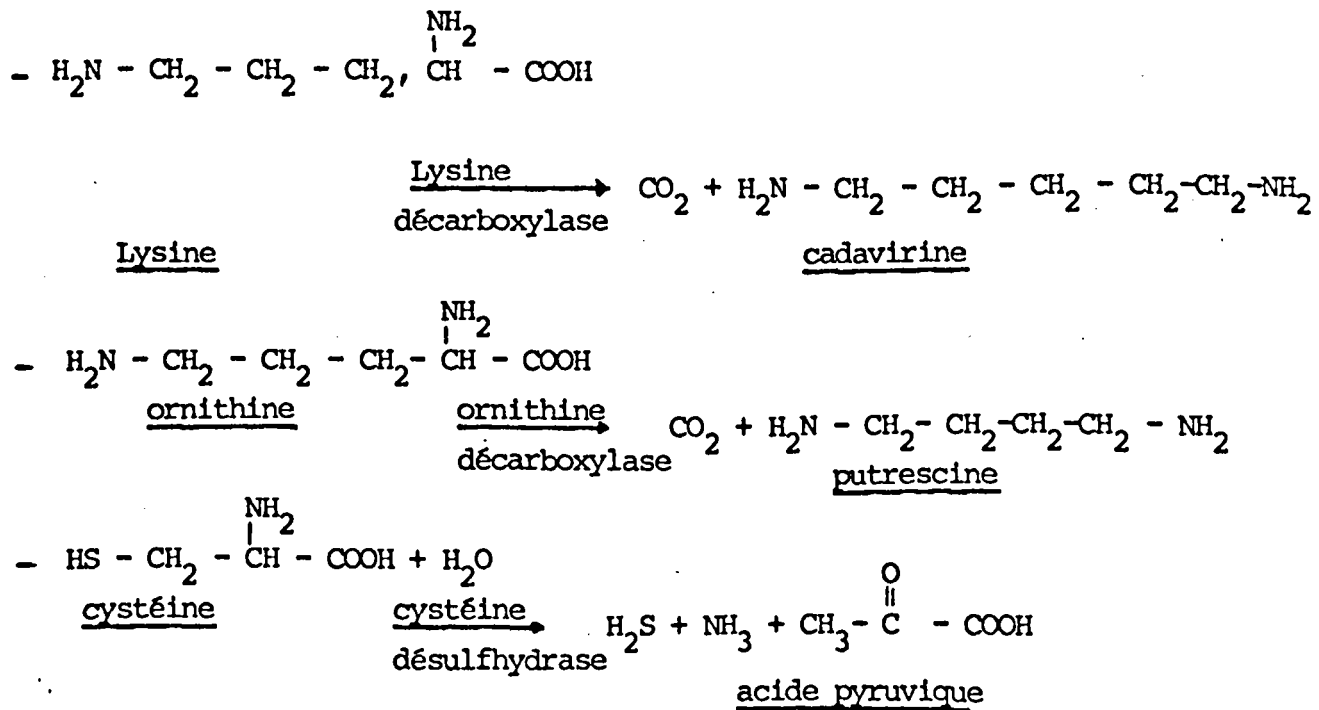
## C - CONCLUSION

L'aération proposée comme remède pour une eau renfermant de l'hydrogène sulfureux et des sulfures, présente un double intérêt pratique :

- 1) Une oxydation totale des matières organiques ;
- 2) Un dégagement rapide de l'hydrogène sulfureux.

### I. L'oxydation totale des matières organiques

Si l'épuration biologique est réalisable en milieu anaérobie, parce que les microorganismes peuvent consommer la matière organique même en absence d'oxygène, certes, elle est nettement plus lente vu qu'il s'agit d'une fermentation et qu'il n'y aura jamais une minéralisation parfaite, en l'occurrence (16).



- Schéma 16 -

Donc, nous remarquons qu'il s'agit toujours d'une oxydation incomplète.

## II. Un dégagement rapide de l'hydrogène sulfureux

Cette élimination elle-même active l'épuration.

En outre, avec une turbine rapide et en insufflant de l'air, on peut obtenir l'oxydation complète des sulfures en thiosulfates (en présence de micro-organismes).

(Brebion G., 1968 - 7).

### Remarque :

Il est à conseiller d'aérer à pH 8,5, car en dessous de ce pH et en particulier à pH acide, l'hydrogène sulfureux se dégage abondamment, ce qui peut être la cause d'accidents très graves.

S'il s'agit de dégager l' $H_2S$  uniquement, on aère modérément et s'il s'agit en plus d'activer l'épuration, on agit de la même manière de façon à ce que les aérobies prennent le dessus.

Remarque- Le pH

Nous constatons, au niveau de tous les essais pilotes, une valeur de pH qui tend vers l'alcalinité, au fur et à mesure que la D.C.O diminue.

Il ne s'agit pas uniquement, d'une simple hydrolyse des sulfures conduisant à la formation d' $H_2S$ , qui se dégage et à la libération d'ions  $OH^-$ , puisque l'essai n° 1 du traitement a été réalisé sur une eau ne renfermant ni de l' $H_2S$ , ni des ions  $S^{2-}$ .

1) en milieu aérobie : la chaîne de dégradation aboutit à des produits alcalins ;

2) en milieu anaérobie : deux phénomènes s'installent :

a) le processus de fermentation, au cours duquel il y a formation de produits acides et baisse du pH ;

b) le processus de putréfaction, qui ne peut s'installer que lorsque le pH est neutre ou neutre-alcalin.

## CHAPITRE V - CONCLUSIONS GENERALES

---

---

Dans ce travail, nous avons voulu étudier le rôle des sulfures dans l'épuration des eaux résiduaires. Le problème essentiel est la lenteur de l'auto-épuration et le dégagement d'hydrogène sulfureux, lors du lagunage des eaux de sucreries.

Dans les bassins, il y a formation de sulfures et d' $H_2S$  à partir des sulfates, qui provenaient très probablement du sol.

Dans un premier temps, nous avons montré que les sulfures entravent expérimentalement, l'épuration des eaux résiduaires. Ceci est en accord avec les différents travaux, signalés dans l'étude bibliographique, ayant montré leur toxicité, vis-à-vis des microorganismes auto-épurateurs et en premier lieu des bactéries, à l'image de leur pouvoir réducteur et de leur pouvoir précipitant des éléments essentiels : les oligo-éléments.

Ensuite, nous avons effectué des essais de lagunage au laboratoire, dont les résultats confirment les premiers ; cependant, les conditions expérimentales à ce niveau, ne permettent pas de reproduire les phénomènes naturels, ce qui rend difficile cette étape d'expérimentation.

Enfin, abordant les moyens de traitement, nous avons essayé de précipiter les sulfates, qui sont réduits en sulfures, mais, l'efficacité de ce test ne peut être appréciée que sur bassins en vraie grandeur.

De même, nous avons voulu précipiter directement les ions  $S^{2-}$ , pratiquer la chloration de l'eau et enfin, faire intervenir une élimination biologique des sulfates, par l'intermédiaire des Thiobacillus.

Tous ces moyens étaient finalement éliminés au profit de l'aération, qui permettait un traitement rapide et efficace . En effet, elle favorisait :

- a) le dégagement rapide de l' $H_2S$ ,
- b) le blocage de l'activité sulfato-réductrice,
- c) la croissance rapide des bactéries aérobies et de-là, l'augmentation de la vitesse d'épuration.

Cependant, de part son efficacité, l'aération ou oxygénation, est un moyen de traitement occasionnant des dépenses trop élevées.

## LEXIQUE DES TERMES TECHNIQUES

-----

- Biodégradabilité : on dit qu'un produit est biodégradable, quand, dans des conditions définies de milieu, il peut être dégradé par voie biologique.

Ex. : par des bactéries, des champignons inférieurs, des protozoaires.

Ne pas confondre biodégradabilité et biodégradation.

- Enzyme adaptive : enzyme, qui ne fait pas partie de la constitution cellulaire de la bactérie, mais synthétisée, en présence du métabolite correspondant.

Au contraire, une enzyme, qui fait partie de la constitution cellulaire du micro-organisme, est appelée enzyme constitutive.

Ex. d'enzymes adaptives : certaines enzymes du métabolisme des glucides.

- Eau résiduaire : rejet provenant d'industries ou de déchets urbains.

Ex. : eau résiduaire de laiterie.

A ne pas confondre avec eau résiduelle.

- Contrat de Branche : contrat signé entre une industrie bien déterminée et l'Etat.

- Les sulfato-réducteurs : groupe de bactéries capables de libérer l'hydrogène sulfureux du radical  $SO_4$  des sulfates. Ils se divisent en deux genres selon

Postgate et Campbell :

. le genre *Desulfatomaculum*

. le genre *Desulfovibrio*.

- métabolisme bactérien : ensemble de réactions réalisées au niveau de la cellule bactérienne.

Ex. : la glycolyse.

- catabolisme bactérien : ensemble de réactions du métabolisme ayant pour but la dégradation des macromolécules et la production d'énergie.

Ex. : assimilation de l'amidon.

- anabolisme bactérien : ensemble de réactions du métabolisme ayant pour but la synthèse et la constitution cellulaires.

Ex. : la synthèse de la paroi.

-oligo-éléments : éléments minéraux indispensables à la bactérie en très faible concentration.

Ex. : le fer, le cuivre.

- bactérie aérobie stricte : bactérie ne pouvant se multiplier qu'en présence d'oxygène, à partir du cycle de Krebs et de la chaîne d'oxydation cellulaire.

Ex. : Pseudomonas.

- bactérie anaérobie stricte : bactérie qui est tuée par l'oxygène. Elle tire son énergie des réactions de fermentations.

Ex. Clostridium.

- commensalisme : on dit que deux espèces bactériennes vivent en commensalisme lorsque l'une synthétise un élément nécessaire à l'autre ; c'est une sorte de symbiose.

Ex. : les sulfato-réducteurs et les bactéries du méthane.



- bactérie autotrophe : bactérie, qui utilise le carbone minéral sous la forme de gaz carbonique, pour sa constitution cellulaire.
- bactérie hétérotrophe : bactérie, qui tire son énergie de substances chimiques diverses.
- bactéricide : un agent est dit bactéricide lorsqu'il tue la bactérie.  
Ex. : la stérilisation, le chlore.
- bactériostatique : un agent est dit bactériostatique lorsqu'il empêche la croissance de la bactérie sans la tuer.  
Ex. : le froid.
- système à N.A.D. : coenzyme synthétisée à partir de la vitamine P.P.
- système à F.A.D. : coenzyme synthétisée à partir de la vitamine B<sub>2</sub>.
- assimilatory réduction : voir anabolisme.
- dissimilatory réduction : voir catabolisme.
- rétro-inhibition : on dit qu'il y a phénomène de rétro-inhibition lorsque le produit final de synthèse bloque le produit de départ.  
Ex. : la synthèse de la lysine.
- anaérobie : dans notre travail, lorsqu'on parle d'anaérobiose, on fait allusion à un milieu, où l'oxygène dissous est limité.

- oxygène absorbé du permanganate : le principe du dosage est identique à celui de la D.C.O à la seule différence que le bichromate est remplacé par le permanganate.

- le milieu liquide de Postgate : il sert comme le milieu solide, au dénombrement des sulfato-réducteurs, à l'aide de la table M.P.N. (Most probable number).

D.C.O. : demande chimique en oxygène,

D.B.O.<sub>5</sub> : demande biochimique en oxygène, pendant 5 jours,

A.B.V.T. : azote basique volatil total .

[ ] : concentration

## B I B L I O G R A P H I E

- 1 - FOUNOUN KTARI et CHAKROUN

Etude physico-chimique et Microbiologique du Lac de Tunis  
Bulletin Institut national scientifique et technique d'Océanographie  
et de pêche, Salammbô, Tunisie. 1972, 2 - 3 - 417-444.

- 2 - LAWRENCE, A. W. and Mc CARTY, P.L.

The Effects of sulfides On Anaérobie Treatment  
Air and Water pollution. G.B., 1966, 10 - 3 - 207-221.

- 3 - CAPPENBERG, Th. E.

A Study Mixed, Continuous Cultures of Sulfate-Reducing and Methane-  
Producing Bacteria.  
Microbial Ecology, U.S.A., 1975, 2 - 1 - 60-72.

- 4 - CAPPENBERG, Th. E.

Relationships Between Sulfate-Reducing and Methane-Producing Bacteria.  
Plant and Soil - Netherlands, 1975, 43 - 1 - 125-139.  
(Symposium on the sulphur Cycle, Wageningen May 1974)

- 5 - ABD - EL - MALEK, Y. and RIZK

Bacterial sulphate Reduction and the Development of Alkalinity  
J. Appl. Bact. G.B., 1963, 26 - 1 - 7-13.

- 6 - BICK, H.

Autokologische and saprobiologische Untersuchungen an Süßwasserciliaten.  
Hydrobiologia, Pays-Bas, 1968, 31 - 1 - 17-36.

- 7 - BREBION, G.

Possibilités d'élimination de certains polluants toxiques d'origine  
chimique des eaux résiduaires industrielles. Elimination par épuration  
biologique des toxiques cyanures, phénols, sulfites, sulfures d'une eau  
résiduaire industrielle.  
Terres et Eaux, France, 1968, 21 - 55 - 9-17.

.../...

- 8 - ASHMORE, A.G., CATCHPOLE, J.R. and COOPER, R.L.  
The Biological Treatment of carbonization Effluents - I - investigation into treatment by the activated Sludge Process (II, III, IV).  
Water Research, G.B., 1967, 1 - 8-9 - 605-624.
- 9 - BICK, H. and KUNZE, S.  
Eine Zusammenstellung von autökologischen und saprobiologischen Befunden and Süßwasser ciliaen.  
Hydrobiologia, Pays-Bas, 1971, 56 - 3 - 337-384.
- 10 - SCHIMMAN, E.P.  
History of water Treatment in The United States.  
Effluent and Water Treatment Manual by Thunderbird Enterprises L.T.D.  
48-58.
- 11 - MAREZ, A. et LECLERC H.  
Mise en évidence des Vibrions Sulfato-Réducteurs au cours des phénomènes de corrosion.  
Bulletin de l'Association des Diplômés de Microbiologie de la Faculté de Pharmacie de Nancy, 1971, n° 123.
- 12 - MAREZ, A. TELLIER E. et LECLERC H.  
Vibrions Sulfato-Réducteurs et Corrosions Biologiques.  
Ann. Inst. Pasteur, Lille, 1971, XXII - 137-176.
- 13 - LECLERC, H.  
Mécanismes microbiologiques de la corrosion et ses conséquences dans la distribution des eaux sur le plan des nuisances et des risques épidémiologiques, 1-23.
- 14 - GUYOT, C.  
L'hydrologie.  
Collection "Que Sais-je ?" 884.

.../...

- 15 - Normes expérimentales AFNOR - T90 - 103 - 1971 -  $DBO_5$ .
- 16 - Normes expérimentales AFNOR - T90 - 101 - 1971 - DCO.
- 17 - Plaquette de l'Association vétérinaire d'hygiène alimentaire rédigée par J. PANTALEON et R. ROSSET - ABVT.
- 18 - MIDDLETON, A.C.  
Microbiololy mediated dissimilatory.  
Sulfate reduction - Kinetics and environmental significance  
Dissertation abstrat, 36 - 6 - 2983-B.
- 19 - LONDENOT, M.  
L'épuration biologique des eaux résiduaires en deux phases.  
Information - chimie n° 112 - 1972.
- 20 - DURNER, G., RÖMER, R. und SCHWARTZ, W.  
Untersuchungen über die Lebensgemeinschaften des Sulfuretums.  
Z. allg. Mikrobiol. Allemagne, 1965, 5 - 3 - 206-221.
- 21 - DUGAN, P.R.  
Biochemical Ecology of Water Pollutions, Plenum Press, 1972.
- 22 - LECLERC, H.  
Microbiologie appliquée tome 1 & 2, 1969, Doin Ed.
- 23 - SCHNEIDER HANOVER, F., 68.
- 24 - STADTMAN, T.C.  
Energy Yield reactions of anaerobic bacteria in V Fredette (ed.),  
the anaerobic bacteria, Proc. Int. Workshop, Laval- des Rapides,  
Canada, 1967, 25-39.
- 25 - FUHS, G.W.  
Der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen Arch. Mikrobiol., 1961, 39,  
374-422.
- 26 - SENEZ, J.C.  
Rôle écologique des bactéries sulfato-réductrices.  
Publ. Staz. Zoo Napoli, 1962, 32, 427-441.
- 27 - DRAKE, H.L.
- ... / ...

28 - DUBOURG, J.

Les eaux industrielles usées dans l'industrie sucrière : régime, épuration, recyclage.

Journ. Et. Pollut. industrie, Eaux Paris, 1964.

PLANCHE I : LA STATION D'EPURATION DES EAUX RESIDUAIRES DE THUMERIES

Figure 1 : Le bassin de décantation



Figure 2 : Le bassin de traitement



Figure 3 : Le bassin de lagunage









=====

Figure 1 :

a) le lagunage

b) le traitement par l'aération,  
en utilisant un système de pompe.



Figure 2 : Le traitement par l'aé-  
ration, en utilisant un système de pompe.





b

a

