

Gis Biostep

Traitement des sulfures dans les réseaux

Rédacteurs :

Lynne Bouchy (Cirsee Suez Environnement)

Jean Pierre Canler (Cemagref)

Anne Cauchi (Véolia Eau)

Philippe Ginestet (Cirsee Suez Environnement)

Laure Gravelleau (Cemagref)

Nathalie Hyvrard (Saur)

André Larigaudrie (Saur)

Jens Meinhold (Anjou Recherche)

Roger Pujol (Lyonnaise des Eaux)

Octobre 2006

Table des matières

INTRODUCTION	4
ORIGINES ET EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES DE COMPOSES SOUFRES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT	4
LE SOUFRE EN SOLUTION AQUEUSE	5
LE SOUFRE DANS LES RESEAUX D'EAUX USEES	7
<i>Influence de divers paramètres sur la production de sulfures</i>	8
IDENTIFICATION DU PROBLEME ET CAMPAGNE DE MESURES	8
LOCALISATION DE LA PRODUCTION ET DU DEGAZAGE DE SULFURES	9
DIAGNOSTIC ET MISE EN ŒUVRE D'UNE CAMPAGNE DE MESURES	9
<i>Indicateur du niveau de risque</i>	10
<i>Estimation de la quantité théorique de sulfures</i>	10
<i>Identification des points de prélèvements</i>	11
<i>Mise en œuvre de la campagne de mesures</i>	12
MISE EN ŒUVRE DES TRAITEMENTS	14
DISPOSITIONS CONSTRUCTIVES	15
MESURES PREVENTIVES D'EXPLOITATION	16
TRAITEMENT CURATIF EN EXPLOITATION	16
<i>Traitement par injection d'air comprimé</i>	16
<i>Traitement par injection d'oxygène pur</i>	17
<i>Traitement par injection de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)</i>	18
<i>Traitement par injection de sels de nitrates</i>	18
<i>Traitement par injection de sels de fer</i>	18
<i>Traitement par injection de nitrate ferrique</i>	19
CHOIX DE LA TECHNIQUE DE TRAITEMENT	19
METHODES D'ANALYSE ET CAPTEURS	20
DOSAGE COLORIMETRIQUE DES SULFURES	20
<i>Dosage colorimétrique de laboratoire</i>	20
<i>Méthode Dräger</i>	21
CAPTEURS	21
<i>Domaine d'utilisation</i>	21
<i>Principe</i>	21
<i>Caractéristiques et limites d'utilisation</i>	22
SECURITE	22
REGLEMENTATION RELATIVE A LA SECURITE DU PERSONNEL ET AUX ODEURS	22
<i>Sécurité du personnel</i>	22
<i>Odeurs</i>	22
RISQUES POUR LE PERSONNEL	23
CONCLUSION	24

Liste des annexes

Annexe 1 : le cycle du soufre en solution aqueuse

Annexe 2 : relation entre la concentration en sulfures dans l'air et celle de l'eau

Annexe 3 : modèles de prédiction de la formation des sulfures en réseau

Annexe 4 : action des principales techniques de traitement des sulfures en réseau

Annexe 5 : dosages des produits de traitement

Annexe 6 : méthode de dosage par colorimétrie des sulfures dans les eaux

Annexe 7 : mesure instantanée des sulfures par la méthode Dräger

Annexe 8 : fiche sécurité - matériel nécessaire et procédure d'intervention

Le Gis Biostep dont l'objectif est la compréhension des dysfonctionnements d'ordre biologique sur les stations de traitement des eaux usées s'est intéressé au problème de l'excès de sulfures à l'entrée des stations d'épuration, élément favorable au développement de certaines bactéries filamenteuses.

Ce document présente les méthodes de diagnostic et de réduction de la concentration en sulfures dans les réseaux pour limiter leur concentration en entrée de station d'épuration. Ce n'est pourtant pas le premier objectif de l'exploitant, bien souvent son intervention sur les sulfures est due à des problèmes d'odeurs et/ou de corrosion. Quel que soit l'objectif poursuivi, les traitements mis en œuvre seront les mêmes.

Cette fiche réactualise les connaissances de nature essentiellement bibliographique, sur la thématique des sulfures en réseau d'assainissement. Elle sera enrichie ultérieurement par des fiches pratiques de mise en œuvre des traitements.

INTRODUCTION

Les sulfures générés dans les réseaux d'assainissement sont à l'origine de multiples désordres aussi bien au niveau du réseau :

- ◆ génération d'odeurs désagréables occasionnant des plaintes,
- ◆ dégradation prématurée des réseaux nécessitant des interventions curatives onéreuses (en cas de casse en particulier),
- ◆ toxicité induisant différents risques sanitaires notamment respiratoires voire mortels pour le personnel exploitant en cas d'exposition à des doses létales (nombreux décès liés au non-respect des procédures de sécurité),

Qu'au niveau de la station de traitement :

- ◆ génération de problèmes biologiques (prolifération de bactéries filamenteuses de type *Thiothrix* entre autre) entraînant une faible décantabilité des boues avec un risque de pertes de boue dans le milieu récepteur (voire un moussage biologique stable) et une difficulté d'épaississement nécessitant aussi une augmentation des réactifs pour le conditionnement des boues,
- ◆ sur-aération des boues activées à cause du faible potentiel rédox des eaux à traiter,
- ◆ génération de sulfures de fer en cas d'ajouts de réactifs contenant du fer (formation de sulfures de fer : particules fines, noires et décantant très mal).

Le présent document rappelle les éléments de base qu'il faut connaître pour faire face à un problème de sulfures et préconise des solutions qui ont fait leur preuve sur le terrain.

ORIGINES ET EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES DE COMPOSES SOUFRES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Cette partie vise à apporter quelques éléments d'information sur les différentes formes du soufre en solution aqueuse observées dans les eaux usées et à préciser les paramètres importants régissant la formation de sulfures en réseau. Le cycle du soufre en solution est présenté en annexe 1.

Le soufre en solution aqueuse

Le soufre est présent à l'état naturel sous forme de sulfate (SO_4^{2-}), dans les réservoirs naturels que constituent les océans et les roches.

Les concentrations en sulfates des eaux de distribution (et donc des eaux usées) varient selon les régions, en fonction de la nature géologique du sol (ex: le gypse est composé de sulfate de calcium hydraté).

A titre d'exemple la gamme de variation est très importante pour les différentes régions françaises, allant de quelques mg SO_4^{2-} par litre à 250 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (à l'exception des régions gypseuses où des valeurs supérieures peuvent être atteintes).

Les valeurs moyennes en France, à l'exception des cas particuliers se situent autour des 100 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou 33 mg de S- $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$).

Eaux de distribution			
Grenoble	50 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$	Corbeil Essonne	120 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$
Meaux	230 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$	Lorient	25 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$

Eau de mer			
2700 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$			

Eaux minérales			
Contrexéville	1187 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$	Vittel	336 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$
Evian	10 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$		

Pour l'eau potable, la valeur limite recherchée à ne pas dépasser est fixée à 400 mg $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou 133 mg de S- $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$).

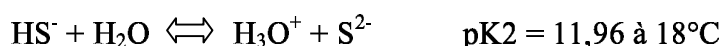
Remarque : dans le cas d'un bilan en soufre, il est préférable d'exprimer la concentration en sulfates en S- $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui demande de diviser par 3 la concentration en SO_4^{2-} .

La chimie du soufre est assez complexe, avec l'existence de nombreux composés plus ou moins stables en solution. D'un point de vue thermodynamique, on ne devrait trouver en solution que les sulfures (H_2S , HS^- , S^{2-}), le soufre colloïdal (S) et les sulfates (HSO_4^- , SO_4^{2-}). La température a moins d'influence sur la stabilité des équilibres chimiques que le potentiel rédox ou le pH.

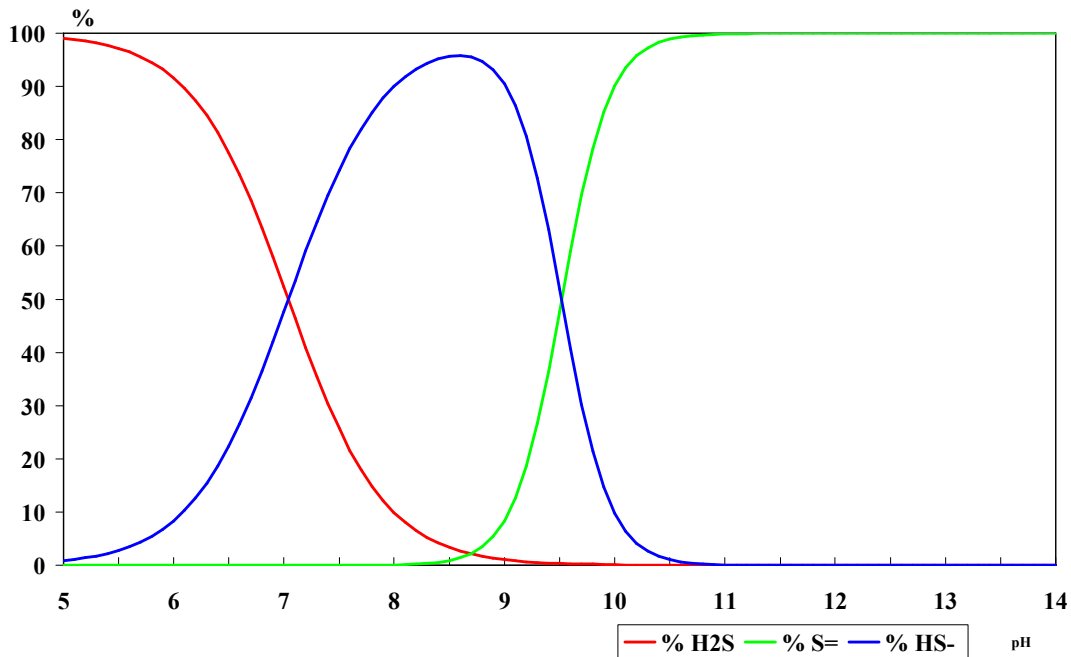
Sous certaines conditions (potentiel rédox, pH), le soufre peut être soit réduit en sulfures (H_2S) soit oxydé en sulfates (HSO_4^- et SO_4^{2-}).

Les sulfates (SO_4^{2-}) sont des composés stables en solution aqueuse pour tout pH.

L'hydrogène sulfuré (H_2S) est un acide faible, il donne en solution aqueuse les équilibres suivants :



La figure ci-dessous présente l'équilibre des espèces sulfurées en fonction du pH.



Gamme usuelle des pH de l'eau usée

Figure 1 : Equilibre des formes de l'hydrogène sulfuré en solution, en fonction du pH

On remarque que pour les pH usuels d'une eau usée (pH 7,5 – 8,5), la forme majoritaire est l'ion hydrogénosulfure (HS⁻).

En application de la loi de Henry sur les équilibres entre phase gazeuse et phase liquide, il est en théorie possible de prévoir la concentration en H₂S dans l'eau en fonction de la concentration dans l'air à pH fixe (cf. annexe 2).

L'hydrogène sulfuré (H₂S) est la forme volatile. A pH bas, la proportion d'H₂S est plus élevée d'où un dégagement en phase gazeuse plus important.

Les deux figures suivantes illustrent la relation entre la quantité d'H₂S mesurée dans l'eau et celle obtenue dans l'air.

Solubilité de l'H₂S à pH 6 en fonction de la température

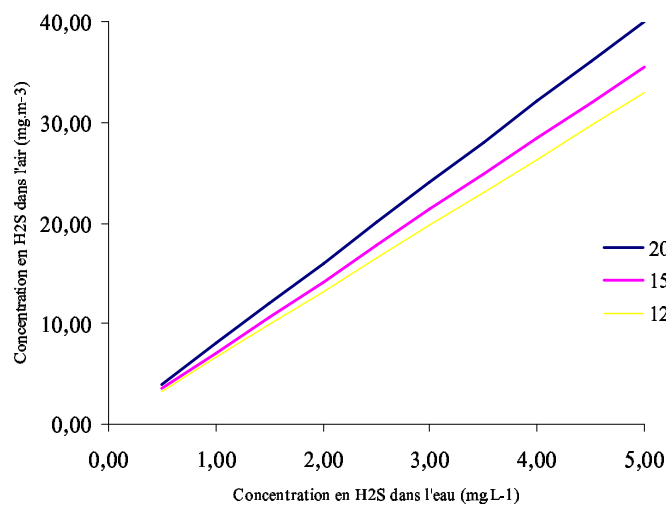


Figure 2 : Représentation graphique de la relation entre la concentration en solution et en gaz de l'hydrogène sulfuré à pH 6.

De la même manière on peut représenter la concentration en H₂S dans l'air et dans l'eau à différents pH.

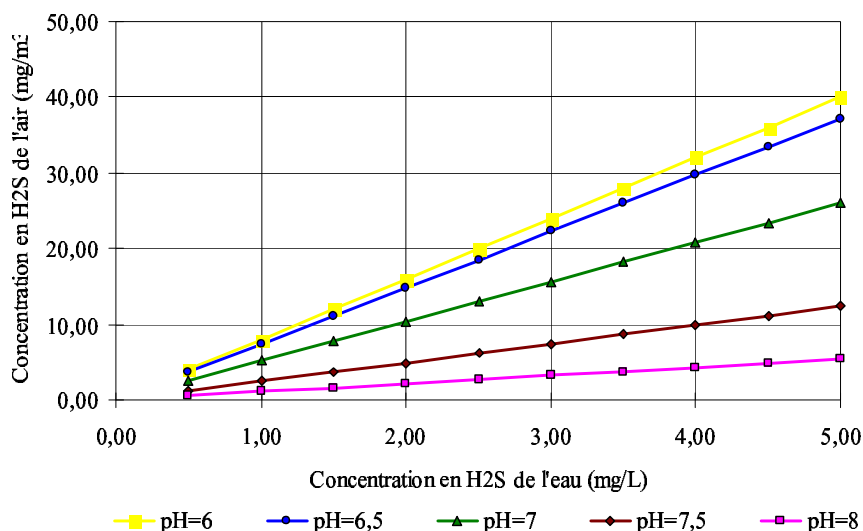


Figure 3: Représentation graphique de la relation entre la concentration en solution et en gaz de l'hydrogène sulfuré à 20°C.

D'une façon générale, une concentration en H₂S dans l'air de 10 mg de H₂S/m³ est un indicateur à risque pour le traitement biologique.

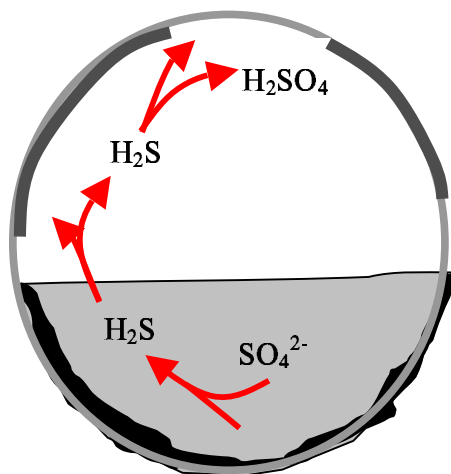
Le soufre dans les réseaux d'eaux usées

La présence de soufre dans les eaux résiduaires a deux origines principales : industrielle (industries chimiques, minières principalement) et biologique (dégradation de la matière organique ou réduction de composés inorganiques tels que les sulfates apportés par l'eau potable).

Les concentrations en sulfures doivent être inférieures à 1 mg d'H₂S /L (domaine de traitement de garantie) mais peuvent atteindre des valeurs de 30 mg d'H₂S /L, voire plus en conditions extrêmement défavorables.

Dans un réseau d'assainissement, ce sont principalement les conduites de refoulement qui réunissent toutes les conditions favorables à la formation des sulfures (H₂S, HS⁻, S₂⁻). Ces conduites étant en charge, il n'y a pas de circulation d'air lors du transfert des effluents ce qui favorise le maintien prolongé (plus de trois heures) d'un milieu anaérobie favorable à la croissance de bactéries sulfato-réductrices, responsables de la réduction des sulfates en sulfures.

Les conséquences olfactives et de corrosion sont localisées le plus souvent au niveau des sections gravitaires à l'aval des refoulements où a lieu le dégazage de l'H₂S.



L'hydrogène sulfuré (H_2S) en atmosphère humide et chaude, à l'intérieur d'un réseau ou d'un regard va être oxydé en acide sulfurique par des bactéries du genre *Thiobacillus*, au niveau des parois de la conduite. L'acide sulfurique dissout l'hydroxyde de calcium et les carbonates de calcium contenus dans les mortiers de ciment, entraînant la corrosion et compromettant l'intégrité de la structure du tuyau. La corrosion a lieu principalement dans la partie émergée du tuyau, de manière inégale en fonction des courants d'air à l'intérieur de la canalisation.

En présence d'eaux de mer associées à des sulfures, il se forme de l'acide chlorhydrique (acide fort) occasionnant une corrosion des équipements et une dégradation des bétons.

Influence de divers paramètres sur la production de sulfures

La production de sulfures en réseau d'assainissement est influencée par de nombreux facteurs dépendants les uns des autres :

- ◆ la présence de sulfates et de matière organique,
- ◆ le potentiel d'oxydo réduction : la réduction des sulfates par les bactéries sulfato réductrices a lieu dans un domaine de potentiel redox compris entre -200 et -300 mV/EHN. A noter que dans la pratique, les dégagements de mauvaises odeurs liées à la présence d'hydrogène sulfuré et de sulfures organiques ont lieu à partir d'un potentiel redox inférieur à -50 mV/EHN.
- ◆ la concentration en oxygène dissous : une concentration supérieure à $1 \text{ mg d'O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ inhibe les bactéries sulfato - réductrices.
- ◆ la température : une augmentation de la température favorise le développement des bactéries sulfato-réductrices avec une croissance optimale à 41°C selon le modèle de Drew et accélère la consommation d'oxygène dissous par les bactéries aérobies.
- ◆ le temps de séjour : un temps de séjour supérieur à trois heures est favorable à la réduction des sulfates, le milieu s'appauvrissant en oxygène pour devenir très réducteur. Ce temps maximal est plus court si l'effluent est déjà septique.
- ◆ la vitesse d'écoulement de l'effluent : une vitesse inférieure à $0,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ favorise la formation des sulfures, avec l'apparition de dépôts dans les conduites et de biofilms.

La production de sulfures a lieu lorsque ces conditions sont réunies. C'est le cas en particulier, en été, en zone d'activité touristique, ayant des réseaux longs, à faible vitesse d'écoulement et comportant de nombreux postes de refoulement en cascade.

IDENTIFICATION DU PROBLEME ET CAMPAGNE DE MESURES

Cette partie a pour but de décrire la démarche de localisation de la production de sulfures et d'estimation de la quantité produite sur un réseau d'assainissement en refoulement, suite à des plaintes de mauvaises odeurs ou de corrosions de canalisations.

Localisation de la production et du dégazage de sulfures

Le phénomène se manifeste par des odeurs fortes d'œuf pourri et/ou une dégradation prématurée des canalisations en béton et des équipements. Bien souvent, la zone de dégazage des sulfures (zone où l'odeur est importante) et la zone de production (réduction des sulfates) ne sont pas les mêmes. Il est important de bien identifier ces différentes zones.

La représentation ci dessous illustre les zones de production et de dégazage des sulfures sur un réseau en refoulement.

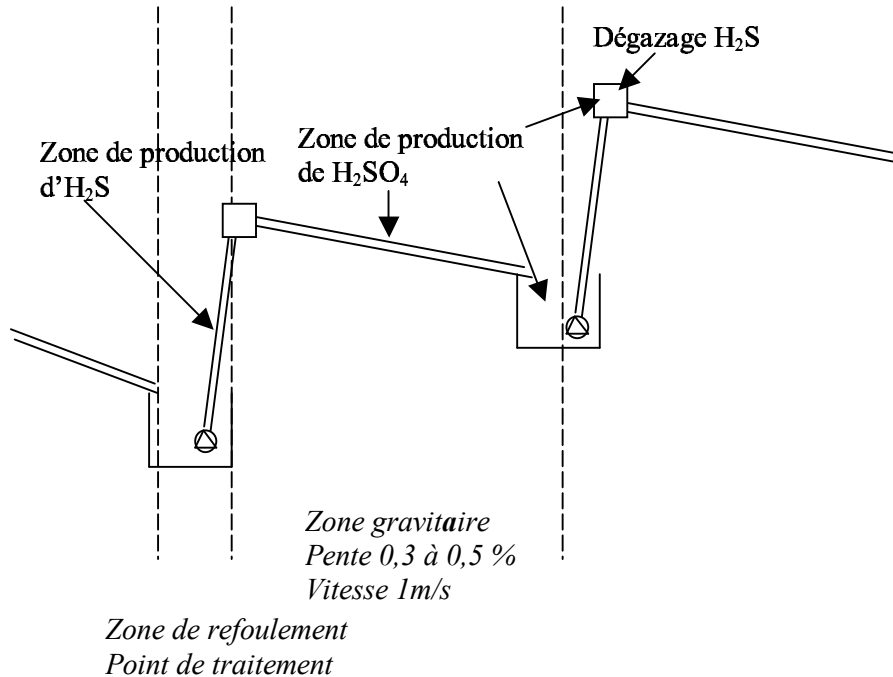


Figure 4 : zone de production et de dégazage des sulfures sur un réseau en refoulement

Avec :

- ◆ **Zone de production d' H_2S** ; partie anaérobie donc absence de contact avec l'air
- ◆ **Zone de production d' H_2SO_4** ; partie où l' H_2S formé est en contact avec l' O_2 de l'air
- ◆ **Dégazage de l' H_2S** : zone de turbulences.

Diagnostic et mise en œuvre d'une campagne de mesures

Avant de mettre en œuvre tout traitement, il est nécessaire d'estimer le niveau de risque. Deux approches de quantification sont possibles :

- ◆ un dosage chimique des sulfures dans l'eau et/ou dans l'air. A noter que ces deux dosages sont complémentaires, mais que le dosage dans l'air est plus rapide et plus facile à mettre en œuvre (Annexe 8).
- ◆ Ou une estimation de la quantité théorique des sulfures, basée sur la modélisation (Annexe 3) essentiellement utilisée pour les projets de conception de réseaux.

Indicateur du niveau de risque

Le tableau suivant (Fayoux¹) permet en fonction des principaux paramètres influençant la formation des sulfures d'estimer le niveau de risque auquel on peut s'attendre.

Température (°C)	5	10	15	20	>20
Indicateur de risque	0	2	4	10	20
Temps de séjour (h)	1	3	6	12	24
Indicateur de risque	0	1	4	6	15
Vitesse (moy 24h) (m.s ⁻¹)	1	0,8	0,6	0,4	0,2
Indicateur de risque	0	1	2	6	10
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	<50	50-300	>300		
Indicateur de risque	2	5	10		
SO ₄ (mg.L ⁻¹)	<50	100-200	>200		
Indicateur de risque	1	10	20		
Potentiel rédox effluent EHN (mV – électrode à hydrogène)	+100	+50	0	-100	-200
Indicateur de risque	1	3	15	30	>30

Interprétation:

Somme des indicateurs de risque	Niveau de risque
0-5	Risque nul
5-15	Risque faible
15-25	Risque important
>25	Risque très important

Cette approche permet d'identifier un niveau de risque justifiant des démarches complémentaires (modélisation, suivi analytique,...).

Estimation de la quantité théorique de sulfures

De nombreux auteurs ont étudié les cinétiques de production de l'hydrogène sulfuré en conduite de refoulement ou en conduite gravitaire et ont proposé des modèles de calcul permettant de prévoir la production de sulfures (Pomeroy, Holder, Zielinski, Thistlethwayte et Boon et Lister). Ces modèles sont joints en annexe 3.

A noter que cette estimation est faite à partir des paramètres de fonctionnement du réseau au niveau du poste de refoulement.

¹ TSM N° 815, Vol 6, 1991

Les principaux facteurs pris en compte par les différents modèles sont le plus souvent :

- ◆ La température
- ◆ Le temps de séjour,
- ◆ Les concentrations en matière organique (DCO ou DBO₅),
- ◆ Le diamètre intérieur hydraulique de la conduite,
- ◆ La vitesse de passage
- ◆ Les concentrations en sulfates.

Ces modèles permettent de déterminer un niveau de risque de la formation des sulfures. Ils sont détaillés en annexe 3.

Les données d'une campagne de mesures peuvent être comparées aux formules de prédiction de formation de sulfures.

Remarque : en trois heures environ, pour un effluent « classique » bien oxygéné, à une température moyenne (20°C), l'oxygène libre disparaît totalement et la fermentation peut commencer avec la production inévitable de sulfures (en général, la concentration en sulfates initiale est largement suffisante pour produire les quelques mg de sulfures qui vont créer les problèmes).

Les principales questions à se poser sont donc :

- ◆ Quel est l'état de fraîcheur de l'effluent à l'entrée du poste de refoulement ? S'il est déjà septique, il faut en rechercher plus en amont les causes.
- ◆ Quelle est la concentration attendue en sulfures ? Les modèles peuvent prédire, mais en général sont assez optimistes car ils ne tiennent pas compte des inévitables variations des tranches d'eau et tranches horaires. C'est pourquoi il vaut toujours mieux analyser et connaître le fonctionnement du réseau (ou du tronçon concerné).

Identification des points de prélèvements

Suite à cette première évaluation théorique du risque, on peut être amené à devoir valider par des mesures *in situ* la concentration réelle en sulfures. Pour cela et avant de mettre en œuvre les prélèvements, il est nécessaire de rassembler les caractéristiques du réseau et son fonctionnement hydraulique afin d'identifier les zones de production.

Données descriptives du réseau

Les éléments suivants sont pris en compte pour cette description :

- ◆ Schéma du réseau avec les principaux postes,
- ◆ Caractéristiques des conduites :
- ◆ Section gravitaire ou en refoulement, Longueur et diamètre interne, Pente.
- ◆ Nature de l'effluent, (urbain, industriel ou mixte – type d'industries),
- ◆ Incidents sur le réseau (intrusions d'eaux de mer, présence d'eau parasites),
- ◆ Caractéristiques des postes (nombre et débit des pompes – volume utile – volume de marnage, temps de fonctionnement des pompes, nombre de démarrage en 24 heures),
- ◆ Présence de traitements curatifs ou préventifs,
- ◆ Opérations de curage du réseau (fréquence des curages, points noirs identifiés).

Paramètres de fonctionnement hydraulique du réseau

Le diagnostic est à effectuer pour différentes périodes : par temps sec, par temps de pluie, en fonction d'une variation saisonnière possible (basse et haute saison) et sur chacun des ouvrages de relèvement (refoulement), les points suivants seront étudiés :

- ◆ les débits des différents postes : Q instantané, Q moyen journalier, Q diurne et Q nocturne,
- ◆ les vitesses d'écoulement dans les refoulements : V instantanée, V moyen journalier, V diurne et V nocturne
- ◆ les temps de séjour : Ts moyen journalier, Ts moyen diurne et Ts moyen nocturne (A noter que le Ts moyen n'est pas très significatif).

C'est à partir de ces données que seront définis les points de mesure.

Mise en œuvre de la campagne de mesures

La campagne devra être conduite de manière à couvrir les périodes les plus favorables à la présence d' H_2S (période de temps sec et faible débit). Il est préférable de prévoir au moins deux jours de mesures par période identifiée. Il est nécessaire d'utiliser des préleveurs multi-flacons pour identifier les variations de concentrations au cours de la journée (liées au temps de séjour de l'effluent dans le réseau).

Lieux de prélèvement

Les prélèvements sont effectués (cf. schéma ci-dessous) :

- ◆ dans la bache des postes de refoulement (point A),
- ◆ dans les regards au débouché des refoulements (points B2 et B3),
- ◆ dans les regards réceptionnant les réseaux gravitaires (point B1).

Le schéma suivant présente des exemples de points de prélèvement sur un réseau en refoulement.

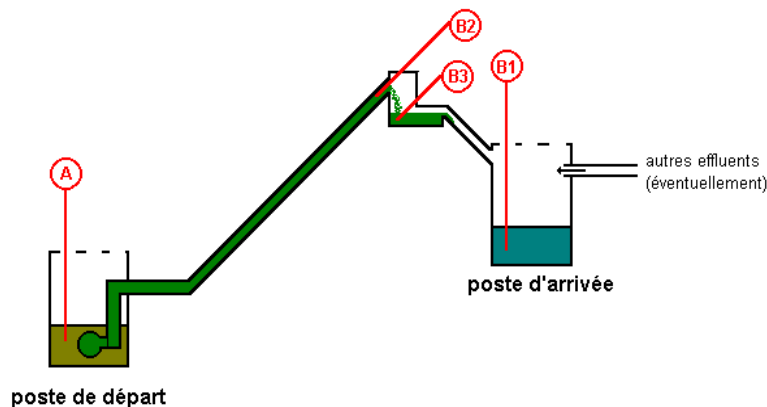


Figure 5 : schéma des points de prélèvement sur un réseau en refoulement

Point A (dans la bache du poste avant refoulement), pour obtenir la concentration initiale en sulfures et l'état de « fraîcheur » de l'effluent. Ensuite, on privilégie les points de prélèvements, dans l'ordre suivant :

Point B2 avec tuyau plongeant dans la conduite de refoulement s'il y a une chute au passage en gravitaire pour éviter de perdre une partie de l' H_2S par stripping.

Ou point B3 s'il n'y a pas de chute au passage en gravitaire, mais il reste une possibilité de dégazage en aval, ou encore de dilution dans le poste aval avec d'autres effluents.

Ou point B1 (point de prélèvement aval), s'il n'y a ni chute, ni turbulence susceptibles de provoquer une perte de sulfures par dégazage, ni dilution avec d'autres effluents dans le poste. A ce niveau, on sous-estime en général la concentration en sulfures.

Type de prélèvement

Il est préférable de réaliser un profil sur 24 heures à l'aide d'un préleveur 24 flacons (soit un prélèvement par heure et donc 24 analyses d'H₂S). Le traitement des données tiendra compte du décalage entre les échantillons amont/aval, du temps de séjour réel.

Mettre dans chaque flacon, au préalable, la solution de blocage (pour la précipitation des sulfures et donc moins de pertes par volatilisation). Le profil 24 heures permet de visualiser les périodes critiques de production d'H₂S sur la journée.

Exemple de courbe obtenue sur un réseau de type unitaire mais dans des conditions météorologiques différentes (temps sec en bleu, temps de pluie en rouge)

Exemple de point de Prélèvement

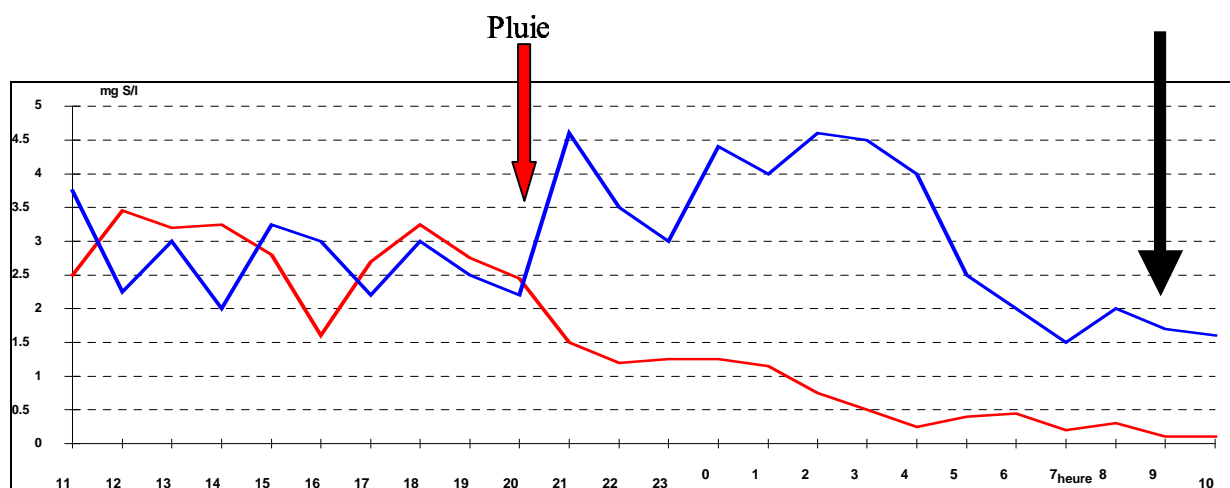


Figure 6 : profils moyens horaires sur 24 heures des mesures du H₂S sur deux réseaux

La courbe bleue est représentative d'une situation générant des sulfures en période nocturne. La courbe rouge est observée sur le même réseau avec un épisode pluvieux en soirée.

On remarque que selon la période de prélèvement, le diagnostic qui pourra être fait sera différent. Ainsi, si un prélèvement ponctuel est réalisé à 9h00 du matin, après une période de pluie (courbe rouge), on passe à côté du problème.

Les profils horaires en sulfures permettent de quantifier la production de sulfures ; ce qui est nécessaire car les traitements curatifs se dosent par g de sulfures formés (voir partie Traitement).

Type d'analyses

Les analyses réalisées en laboratoire portent sur les paramètres suivants : les sulfures, la DCO, les MES, les sulfates (SO₄²⁻), les ortho-phosphates² et les chlorures³ (cf. paragraphe Méthodes d'analyses et capteur).

² A doser pour estimer les concentrations en chlorures ferriques à ajouter compte tenu de la précipitation des ortho-phosphates avec les sels métalliques.

Le terme sulfures représente les sulfures totaux (le blocage au Zn aura précipité les différentes formes de soufre réduit) : ceci conduira à surestimer les sulfures dissous qui seuls, sont susceptibles de dégazer et de générer soit des odeurs, soit de l'acide sulfurique.

Des précautions sont à prendre lors de la prise d'échantillon pour éviter tout dégazage des sulfures; un blocage (à l'acétate de zinc et au carbonate de sodium par exemple) est indispensable pour les conserver sous forme non volatile (non strippable).

Certaines analyses sont à réaliser in situ à l'aide d'appareils de mesures portables disposant de système d'acquisition de données pour suivre l'évolution des paramètres dans le temps. C'est le cas :

- ◆ sur les effluents : du pH, du potentiel rédox, de la température et de l'oxygène dissous,
- ◆ dans l'air : de la teneur en hydrogène sulfuré. Elle sera mesurée dans le ciel gazeux du poste et au débouché des conduites, dans les regards.

Remarque : Si l'on doit résoudre un problème d'odeur⁴, il peut être nécessaire de faire également une mesure des autres composés odorants (tels que les mercaptans, les composés organiques volatils, l'ammoniac), ce qui déterminera par ailleurs, le type de traitement à mettre en œuvre.

Exemple de profil de température, potentiel redox et oxygène dissous sur un réseau d'assainissement.

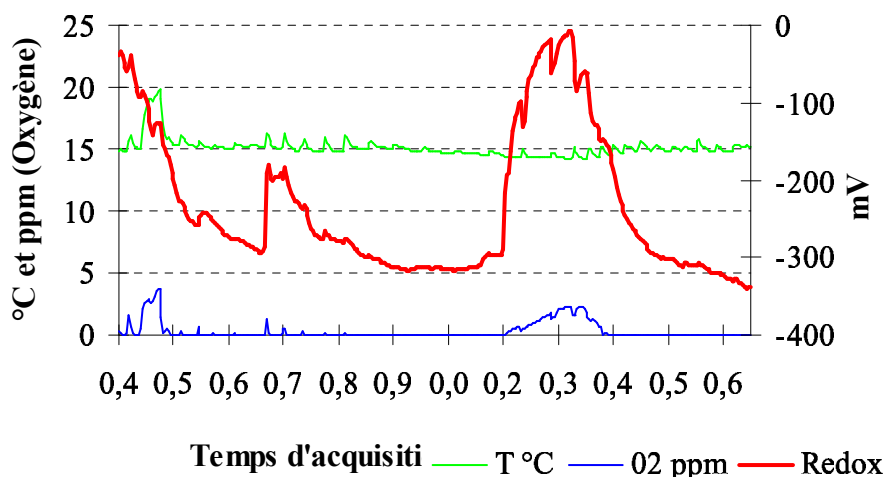


Figure 7 : Variation du potentiel redox sur 24 heures – mise en évidence d'une présence sporadique d'oxygène dissous (mesure en mV AgCl)⁵

En pré diagnostic, l'enregistrement de ces paramètres est très riche d'enseignements pour identifier les parties du réseau pouvant poser des problèmes.

MISE EN ŒUVRE DES TRAITEMENTS

La démarche concernant le choix d'une technique de traitement est explicitée à l'annexe 5.

³ Les chlorures ont un impact sur la corrosion des ouvrages et des équipements

⁴ Il est par ailleurs possible de quantifier la concentration d'odeur (olfactométrie).

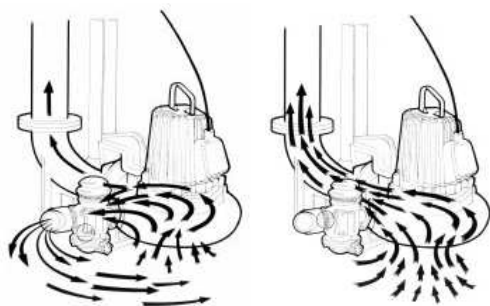
⁵ Selon le type d'électrode utilisée (cf. caractéristique fournisseur) la conversion AgCl/ENH est de l'ordre de +180/200

Des traitements ou précautions sont à prendre pour limiter la production de sulfures sur les réseaux. On distingue les dispositions constructives et les actions préventives de celles strictement curatives (Annexe 6).

Dispositions constructives

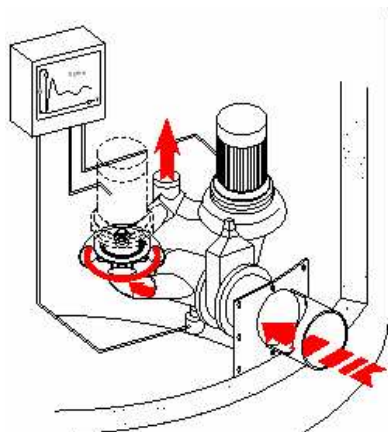
Les recommandations suivantes sont à respecter :

- ◆ Réaliser une pente du réseau supérieure à 0,3% (cf. coll. technique FNDAE n°33) et une vitesse d'écoulement de l'ordre de 1m.s^{-1} .
- ◆ Eviter de sur dimensionner le réseau, ce qui occasionne des temps de séjour importants des refolements : si la topographie le permet, maintenir des zones gravitaires même si cela implique des pompages intermédiaires. On peut être amené à prévoir un double réseau en cas de forte variation saisonnière (petit diamètre - rarement mis en place). Ce peut être également le retubage d'une conduite trop grande pour diminuer le volume en refolement.
- ◆ Diminuer les dépôts qui fermentent et génèrent les sulfures dans les bâches de pompage : on peut prévoir des agitateurs, une pompe d'une vanne de brassage ou des postes du type DIP "Pompage en ligne".



Principe de fonctionnement de la valve Flush (Flygt)

Au démarrage de la pompe (image de gauche), le flux passant à travers la valve ouverte, crée une dépression et augmente les mouvements tourbillonnaires dans la valve, ce qui permet une remise en suspension des matières décantées. Après quelques dizaines de seconde (image de droite), un système de clapet permet la fermeture de la valve et le passage direct du flux à travers la conduite.



Principe du "pompage en ligne" (Principe DIP)

Le pompage en ligne est assuré par deux pompes munies d'un variateur de vitesse. Un dispositif de mesure de niveau dans le collecteur fournit les données pour l'automate de régulation hydraulique. Les pompes fonctionnent en ligne, au débouché de la canalisation. Le matériel utilisé est adapté aux eaux résiduaires chargées, insensible aux bouchages.

L'entretien est simplifié, les interventions de maintenance facilitées puisque les organes de pompages sont accessibles en fosse sèche.

- ◆ Eviter le dégazage des sulfures en sortie du refolement en cas de chute d'eau : accompagner la chute par un tube plongeur ou un aménagement de la cunette).

- ◆ Prévoir la place pour des équipements spécifiques dans les postes en cas de production prévisible et incontournable de sulfures ou composés odorants (injection d'air ou de réactif, traitement de l'air du poste, etc.).

A noter que le changement du débit des pompes pour accroître la vitesse ne change pas grand-chose (pour un volume entrant constant) puisque ce n'est pas le temps de séjour moyen qui compte, mais bien le temps de séjour instantané qui est important (pour cela, il est nécessaire de connaître les profils journaliers).

Mesures préventives d'exploitation

L'entretien du réseau est un facteur fondamental de prévention de la formation de sulfures.

Sur un réseau à faible pente : augmenter les vitesses d'écoulement dans le réseau (par l'augmentation du débit des pompes) et mettre en œuvre une politique préventive de curage des réseaux et des postes (définition des points noirs / actions ciblées et entretien courant – jusqu'à une fois par trimestre sur des points noirs).

Maintenir l'effluent en aérobiose (injection d'air, d'oxygène, de peroxyde) ou en anoxie (injection de sels de nitrates).

Traitement curatif en exploitation

Les recommandations présentées ci-dessous sont issues principalement du TSM (n° 815 vol 6, 1991). De nombreuses applications ont été réalisées par ailleurs et permettent de dresser un bilan.

Deux types de traitement peuvent être mis en œuvre :

- ◆ L'oxydation des sulfures présents (Peroxyde, Oxygène pur, par exemple)
- ◆ La précipitation des sulfures présents (Sels de fer, de zinc, par exemple). La précipitation par des sels ferriques est la technique la plus usuelle.

Les différentes techniques de traitement pour des actions préventives et /ou curatives sont les suivantes :

Traitement par injection d'air comprimé

La présence d'oxygène inhibe le développement des bactéries sulfato-réductrices et donc la formation des composés soufrés odorants (sulfures, mercaptans). Il s'agit donc d'une action préventive puisque l'air injecté ne permet pas une oxydation en sulfates des sulfures déjà présents dans l'effluent. Si celui-ci est déjà septique à l'arrivée dans le poste de refoulement, l'air comprimé pourra même augmenter la part strippable et donc la concentration en H₂S dans l'air.

Le principe est d'injecter périodiquement un certain volume d'air dans la canalisation en refoulement (préférer une injection sur horloge plutôt qu'une injection couplée à la marche des pompes, pour éviter une sous aération la nuit lorsqu'il n'y a pas de débit). Le volume injecté dépend du diamètre de la conduite mais ne s'applique qu'à des petits diamètres.

Les cycles sont calculés en fonction des caractéristiques des compresseurs. Globalement, la durée d'injection d'air est de quelques minutes, toutes les 15 à 20 minutes.

Une partie de l'air injecté se dissout dans l'effluent (de l'ordre de 2% d'air par unité de volume à 20°C et à pression atmosphérique). Des poches d'air restent dans la conduite et se déplacent avec l'eau si la vitesse d'écoulement est suffisante. S'il y a des points hauts (cf. topographie le long du réseau) des poches d'air peuvent se former. Veiller à ce qu'elles ne

gênent pas l'écoulement en provoquant des pertes de charge (ouvrir les ventouses, si nécessaire). Cette technique n'est pas adaptée en cas de conduite présentant de forts dénivelés et les diamètres supérieurs à 300 mm.

A titre d'exemple, des résultats positifs ont été obtenus dans les conditions suivantes :

Diamètre interne du réseau	Volume d'air injecté
< 150 mm	10 % soit 100 L d'air par m ³ de canalisation
Compris entre 150 et 300 mm	15 % soit 150 L d'air par m ³ de canalisation

Figure 8 : volume d'air à injecter en fonction du diamètre interne de la conduite

Application du calcul du temps de fonctionnement théorique d'un compresseur par heure

$$\text{Temps de fonctionnement du compresseur en minutes} = \frac{\text{volume d'air théorique (L)}}{\text{capacité du compresseur (L.min}^{-1}\text{)}}$$

Avec,

$$\text{Volume d'air théorique (L)} = \text{volume canalisation (m}^3\text{)} \times 100 \text{ (ou 150 selon } \phi \text{)}$$

$$\text{Volume canalisation (m}^3\text{)} = \frac{\text{Longueur canalisation} \times \pi \times (\text{Diamètre}_{\text{int}} \text{ canalisation})^2}{4}$$

Traitement par injection d'oxygène pur

L'oxygène pur gazeux permet une double action :

- ◆ préventive, en maintenant l'effluent en aérobiose, comme pour l'air. Ceci nécessite de grandes quantités de réactifs car l'O₂ réagit avec la matière organique (abattement partiel de DBO₅).
- ◆ curative, car l'oxygène pur permet d'obtenir de concentrations élevées en O₂ qui permet d'accélérer les cinétiques d'oxydation.

Le débit d'oxygène est réglé de façon à avoir un résiduel d'oxygène en sortie de refoulement, et l'injection est asservie au fonctionnement des pompes de refoulement.

Le taux de traitement curatif théorique est de 8,5 g d'O₂ par g de sulfures sans tenir compte du transfert d'oxygène qui est variable selon le dispositif (de l'ordre de 50 à 80 %) (TSM n°815 Vol 6 1991). A titre d'exemple pour une concentration de 15 mg.L⁻¹ de sulfures, le dosage sera de 130 g O₂.m⁻³ d'effluent à traiter.

Il est préférable de réserver cette technique à des conduites ayant un profil régulièrement ascendant, pour des raisons de coût (fuite d'oxygène aux points hauts). Ce type de traitement étant très onéreux, il est rarement utilisé.

Attention, le stockage d'oxygène liquide est soumis à la nomenclature des ICPE, et selon la quantité totale stockée, à déclaration entre 2 et 200 T, à autorisation entre 200 et 2 000 T, et en plus à servitude d'utilité publique à partir de 2 000 Tonnes.

Traitement par injection de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'eau oxygénée peut être utilisée en traitement préventif comme en traitement curatif.

En préventif, l'injection de peroxyde se fait en amont des zones de formation des sulfures (poste de refoulement), et il constitue une source d'oxygène qui permet le maintien en aérobiose de l'effluent. Ce traitement nécessite de grandes quantités de réactif car le peroxyde d'hydrogène oxyde facilement la matière organique.

En curatif (plus économique), le peroxyde d'hydrogène oxyde les sulfures déjà formés. Les doses théoriques sont de 1,5 moles de peroxyde par mole de sulfures à traiter.

Dans la pratique, pour tenir compte des réactions parasites, pour un objectif de sulfures résiduels de 0,1 mg.L⁻¹ dans l'exutoire, la dose doit être de 4 à 8 g d'H₂O₂ 35% par gramme de S²⁻, et même parfois jusqu'à 10g.

L'oxydation des sulfures n'est pas immédiate, il faudra déterminer le temps de contact minimal pour que la réaction soit accomplie (entre 30 min et 5 h selon les conditions locales, et la dose d'attaque). Le point d'injection sera alors choisi, de telle sorte que le temps de contact soit vérifié pour le débit maximal transitant dans la canalisation de refoulement.

Le peroxyde commercial se présente sous forme liquide, et la concentration la plus courante est de 35%.

Cette solution se révèle onéreuse mais son efficacité est reconnue, notamment pour traiter les composés odorants.

Attention : il s'agit d'une substance corrosive et comburante, dont le stockage est soumis à déclaration pour 2 à 100 T, à autorisation entre 100 T et 200 T, et en plus à servitude d'utilité publique à partir de 200 Tonnes.

Traitement par injection de sels de nitrates

L'objectif est de maintenir l'effluent en anoxie (pas d'oxygène libre, mais l'oxygène est fixé sur les nitrates), et donc d'empêcher les bactéries sulfato-réductrices, anaérobies strictes, de produire des sulfures. Il s'agit d'une action préventive.

Une action curative est mise en avant par le principal fournisseur : les bactéries *Thiobacillus* dénitrifiantes oxydèrent les sulfures en soufre.

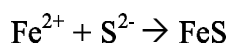
A noter que la quantité de DCO facilement assimilable consommée lors de l'injection des sels de nitrate peut avoir un impact sur le fonctionnement de la station (en particulier sur le traitement de l'azote) ; cet impact est à étudier au cas par cas. Il est fonction de la teneur en sulfures et en DCO dans le collecteur et du procédé mis en œuvre sur la station.

A titre d'exemple, le nitrate de calcium est injecté dans l'effluent au poste de refoulement, à raison d'environ 10 à 20 g de nitrate de calcium par g de sulfure pour un objectif de 5 ppm d'H₂S dans le ciel gazeux à l'exutoire du refoulement.

On peut utiliser un contrôleur de dosage qui optimise celui-ci en fonction du débit, du temps de séjour, de la température de l'effluent afin d'éviter tout surdosage.

Traitement par injection de sels de fer

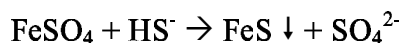
Le fer soluble agit sur les sulfures déjà présents, en les précipitant sous forme de sulfures de fer insoluble (colloïdes noirs et produit des boues dans le réseau). Il s'agit donc d'une action exclusivement curative.



Quelle que soit sa nature, le sel de fer sera injecté dans la bêche du poste de refoulement ou dans la conduite, avec un asservissement au fonctionnement des pompes de refoulement.

Le sulfate ferreux (FeSO₄) est dosé à environ 10 mg.mg⁻¹ de sulfure. Il se présente en poudre, et doit donc être solubilisé au préalable. Il a un effet rémanent important qui peut tamponner les variations de production de sulfures lors d'une journée.

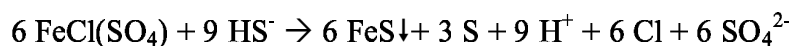
L'utilisation de produits contenant du sulfate est une solution économique mais augmente la concentration en sulfate des eaux résiduaires entrant dans la station. Sur une station, présentant des risques d'anaérobioses, on reformera des sulfures.



Le chlorure ferrique (FeCl₃) est dosé à environ 8 - 10 mg.mg⁻¹ de sulfure.



Le chloro-sulfate ferrique⁶ (FeCl(SO₄)) est dosé à environ 25 - 30 mg/mg de sulfures. C'est un réactif corrosif.



Traitement par injection de nitrate ferrique

Ce produit, peu utilisé en France, est largement utilisé en Angleterre. Le principe est de combiner l'action préventive des nitrates (inhibition de la production des sulfures) et de l'action curative du fer (précipitation des sulfures présents).

En France, son utilisation reste expérimentale, mais certainement prometteuse.

Choix de la technique de traitement

En parallèle à la mise en œuvre de techniques spécifiques de traitement des sulfures, il convient d'optimiser les opérations de maintenance et de curage du réseau notamment dans les zones à risques (faible pente en particulier). Un tableau en annexe 7 rassemble les caractéristiques et le dosage des principaux produits chimiques utilisés pour le traitement préventif et/ou curatif des sulfures.

Le tableau comparatif ci dessous rappelle les principaux avantages et inconvénients des traitements les plus usuels.

Produit	Avantages	Inconvénients	Précautions
<u>Action curative sur l'H₂S (Précipitation des sulfures sous forme FeS)</u>			
Chlorure ferrique (le plus courant)	Coût faible	Augmentation du volume des boues Coloration des effluents Mauvaise décantabilité (sulfure de fer)	Eviter le sulfate ferreux, le chloro-sulfate ferrique, PH acide Réactif très acide et corrosif Précaution de stockage

⁶ Sulfate ferreux à bannir en raison de l'apport de sulfate.

Action préventive sur la formation des sulfures (évite l'anaérobiose)

Ca(NO ₃)	Mise en œuvre facile	Coût élevé Ne traite pas l'H ₂ S Consomme du carbone Dégazage de dénitrification en tête de station	Peu adapté pour des faibles quantités
Eau oxygénée	Très efficace sur l'ensemble des composés soufrés	Coût très élevé	Réactif corrosif et dangereux
<hr/> Action combinée <hr/>			
Nitrate de zinc		Risque de déclassage des boues	
Nitrate ferrique		Peu de recul	Réactif corrosif, pH acide

Figure 9 : caractéristiques des principaux traitements chimiques

METHODES D'ANALYSE ET CAPTEURS

Différentes techniques existent pour doser les sulfures en solution. Elles reposent sur un dosage colorimétrique des sulfures précipités sous forme de sulfure de zinc ou sulfure de plomb, ou peuvent être réalisées à l'aide de capteurs spécifiques.

Dosage colorimétrique des sulfures

Deux protocoles sont détaillés en annexe :

- ◆ un dosage des sulfures en solution par la méthode colorimétrique au violet de Lauth. Cette méthode précise (limite de quantification de 0,02 mg.L⁻¹) nécessite des précautions particulières lors du prélèvement afin de limiter la volatilisation de l'hydrogène sulfuré.
- ◆ un dosage par la méthode Dräger, méthode simple à mettre en œuvre mais dépendante du pH de la solution (facteur correctif à appliquer).

Dosage colorimétrique de laboratoire.

La méthode est applicable directement aux échantillons d'eau dont la concentration en sulfures exprimée en hydrogène sulfuré est inférieure à 1 mg.L⁻¹. Les échantillons de concentration supérieure seront dilués. La limite de quantification est de 0,02 mg.L⁻¹

Cette méthode est applicable aux eaux limpides et légèrement troubles, peu ou pas colorées, moyennant une correction de turbidité ou de coloration (méthode détaillée en annexe).

Le prélèvement de l'hydrogène sulfuré (H₂S) est délicat car c'est une forme très volatile. Le prélèvement doit être effectué dans un flacon en polyéthylène ou en verre, en évitant toute entrée d'air (prélèvement par immersion du flacon). L'échantillon est bloqué par ajout de 1% d'acétate de zinc (8%) et 5% de tampon borate. Les sulfures sont précipités en sulfure de zinc: il est stable une semaine à 4°C.

Principe :

L'hydrogène sulfuré provenant des sulfures hydrolysés par un acide fort (acide chlorhydrique), réagit sur la paraphénylène diamine qui en présence de fer ferrique donne un complexe coloré (violet de Lauth) quantifiable par colorimétrie (longueur d'onde 595 nm).

A partir de la courbe d'étalonnage élaborée avec une solution mère de sulfure de sodium, on détermine la concentration en sulfures de l'échantillon.

Méthode Dräger.

A l'origine, cette méthode a été développée pour déterminer les concentrations de substances nocives, comme l'hydrogène sulfuré, dans l'air ambiant au niveau des postes de travail. Aujourd'hui, cette méthode a été adaptée à l'analyse de ces mêmes composés dans l'eau. Le procédé est constitué d'une étape d'extraction de la substance à doser, puis de mesure. Aucune précaution particulière de prélèvement n'est nécessaire, seul un contrôle du pH est important (pH compris entre 7,3 et 7,4).

La pompe aspire un volume connu à travers le tube Dräger, provoquant l'aération de la solution et le dégazage de la substance volatile à doser (H_2S). Cette dernière est alors mise en contact avec le réactif du tube contenant un sel de plomb (II), qui en présence de sulfure forme un sulfure de plomb. La longueur colorée du tube par le sulfure peut être reliée à la quantité de substance présente dans le flux d'air.

L'utilisation d'un second tube à charbon actif au niveau de l'air aspiré par la pompe permet d'éviter l'influence d'éventuelles substances présentes dans l'air.

L'évaluation de la concentration est fortement dépendante du pH ce qui nécessite d'appliquer un facteur correctif.

Avantages et inconvénients

Cette méthode d'analyse de terrain est peu précise en raison du poids du facteur de correction lié au pH. Elle est toutefois simple à mettre en œuvre et peut constituer une première approche pour estimer la production de sulfures d'un réseau.

Capteurs

Domaine d'utilisation

Pour les atmosphères d'air vicié, on distingue deux types de capteurs :

- ◆ ceux utilisés pour la protection personnelle,
- ◆ ceux utilisés pour des mesures en continu dans le cadre des campagnes de mesure H_2S de durée déterminée (quelques jours à quelques mois).

Dans le cas présent, ce sont ces derniers qui nous concernent.

Ces capteurs mesurent en continu la teneur en H_2S en réseau d'assainissement ou sur station d'épuration. Ils sont utilisables dans différentes gammes jusqu'à environ 200 ppm de H_2S et 90% d'humidité. Les données peuvent être récupérées sur ordinateur via un modem ou un câble de liaison.

Principe

La mesure d' H_2S est effectuée dans la phase gazeuse, par une cellule électrochimique et conservée avec un enregistreur intégré. Il n'existe pas à l'heure actuelle d'analyseur phase liquide.

Caractéristiques et limites d'utilisation

Les petits appareils sont légers et faciles à implanter en site fixe. Ils sont utilisables pour le suivi et l'asservissement d'un traitement et pour une étude de diagnostic. Les plages de mesures sont bien souvent de 0 à 100 voire 200 ppm d'H₂S. La limite de détection de l'appareil est un critère important à prendre en compte lors de l'acquisition.

Le cout de l'appareil seul est de l'ordre de 1000 € (année 2005) pour un appareil de mesure, alors qu'un appareil de détection vaut de l'ordre de 200 €. Les appareils des marques Oldham et Odalog (société Hydreka) semblent donner satisfaction.

En utilisation normale, il convient néanmoins de procéder à un étalonnage régulier et tous les six mois, en cas de défaut non corrigé, de remplacer la cellule électrochimique. Pour éviter ce type de limitation, il faut travailler sur air séché (ce qui représente une autre contrainte).

En atmosphère très humide, leur temps d'utilisation est limité à quelques jours.

Il est également important de vérifier la fiabilité des équipements périphériques : batterie, logiciel, mémoire, gaz étalon,...

SECURITE

Réglementation relative à la sécurité du personnel et aux odeurs

Sécurité du personnel

En France, le Ministère du Travail a fixé pour l'hydrogène sulfuré la valeur limite d'exposition (VLE*) et la valeur moyenne d'exposition (VME*) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent respectivement à 10 ppm (14 mg.m⁻³) et 5 ppm (7 mg.m⁻³). En France, l'objectif à terme pour la VME est de 2 ppm. Les textes réglementaires relatifs à la sécurité du personnel sont les suivants:

- ◆ Décret n° 2003-1254 du 23 décembre 2003 relatif à la prévention du risque chimique et modifiant le code du travail.
- ◆ Arrêté du 19 mars 1993 fixant, en application de l'article R.237-8 du Code du travail, la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention. Travaux exposant à des substances et préparations explosives, comburantes, extrêmement inflammables, facilement inflammables, très toxiques, toxiques, nocives, cancérigènes, mutagènes, toxiques vis-à-vis de la reproduction, au sens de l'article R.231-51 du Code du travail.
- ◆ Article R.231-54-15 du Code du travail. Fiche d'exposition.
- ◆ Décret 3/06/1994 relatif à la collecte et au traitement des eaux usées mentionnées aux articles L.372-1 et L.372-3 du Code des communes
- ◆ Arrêté du 22/12/1994 fixant les prescriptions techniques relatives aux ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées (>2000 EH)

Odeurs

Les principaux textes relatifs aux odeurs sont les suivants:

- ◆ Loi N°61-842 du 2 août 1961 relative à la pollution atmosphérique et aux odeurs.
- ◆ Décret N° 77.1133 du 21 septembre 1977 et l'arrêté du 2 février 1998 relatifs notamment aux émissions de toute nature. (Pris pour application de la loi 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées Pour l'Environnement)

- ◆ Loi N°90-1130 du 19 décembre 1990 relative à la création de l'ADEME qui fixe les moyens techniques et financiers de la lutte contre la pollution de l'air donc contre les odeurs.

Risques pour le personnel

Les lieux à risques sont ceux dans lesquels l'atmosphère est confinée. Sur une station d'épuration on peut citer :

- ◆ La chambre d'alimentation des digesteurs,
- ◆ Les postes de relevage et les égouts,
- ◆ Les ateliers de traitements des boues,
- ◆ Les zones de stockage des boues,
- ◆ Les épaisseurs et autres ouvrages couverts,
- ◆ Les fosses de réception des matières de vidange et de curage

Les risques encourus vont de la simple nuisance olfactive à la détresse respiratoire pouvant entraîner la mort. Le tableau ci-dessous rappelle en fonction de la durée d'exposition tolérée et de la concentration en sulfures dans l'air, les risques sanitaires (source INRS).

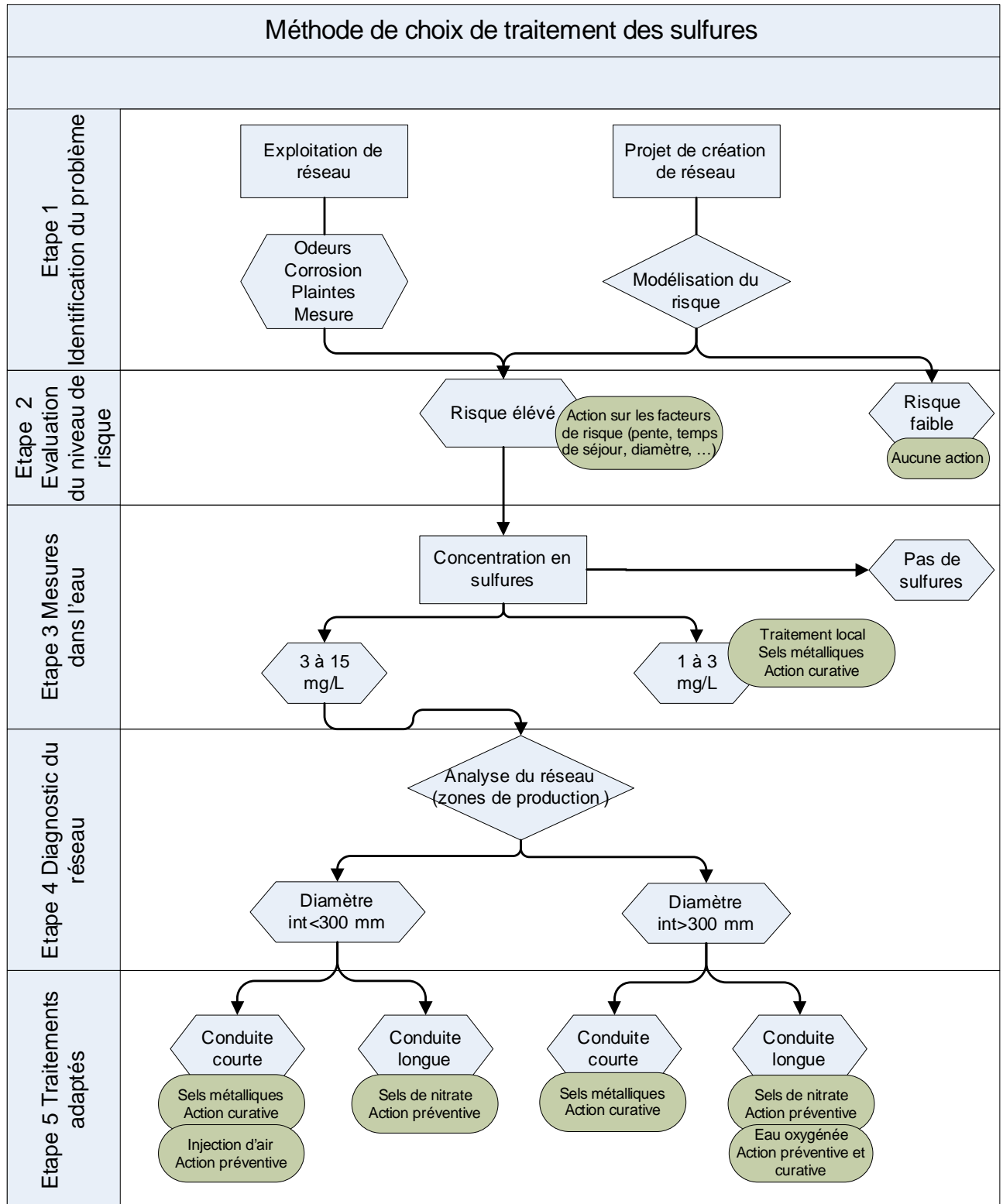
L'H₂S à forte concentration est un gaz toxique, voire mortelle, d'où le strict respect des règles de sécurité.

Concentration en H ₂ S ppm	Durée d'exposition				Commentaire
	¼ h	¼ h à 1 h	1 h à 4 h	4 h à 8 h	
10				Irritation oculaire	Concentration maximale pour une exposition prolongée
50-100	Perte de l'odorat	Irritation oculaire		Danger en cas d'exposition continue	Conditions de travail exigeant des mesures de protection
150-200	Perte de l'odorat	Irritation oculaire et respiratoire	Détresse respiratoire et asthénie		
300-400	Perte de l'odorat Irritation oculaire et respiratoire asthénie	Détresse respiratoire grave et asthénie	œdème pulmonaire et risque de mort		Risque de mort en l'absence de prise de mesures adaptées
500-1000	Perte de conscience, détresse pulmonaire	œdème pulmonaire et risque de mort			
>1000	Perte de conscience immédiate et détresse pulmonaire				

Figure 10 : Risques sanitaires pour l'homme en fonction de la durée d'exposition et de la concentration en sulfures

CONCLUSION

La fiche ci-dessous présente en conclusion, la démarche à suivre pour diagnostiquer et résoudre tout problème de sulfures sur réseau ou en entrée de station.



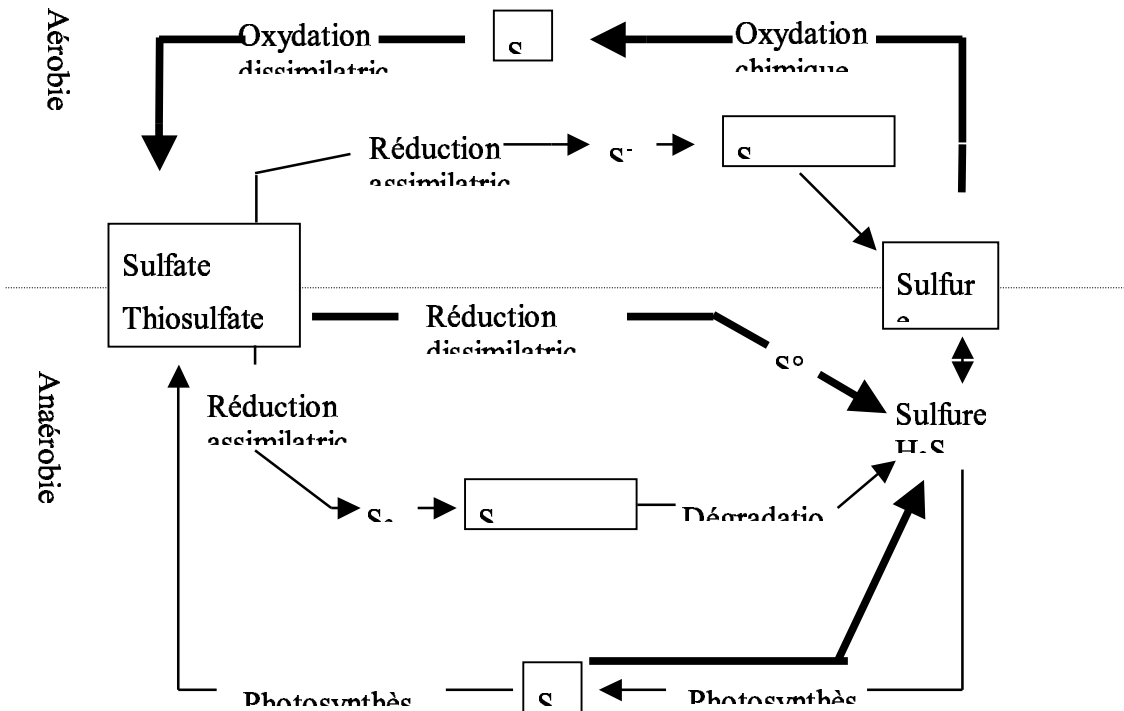
	Injection d'air	Sels de nitrate	Sels métalliques	Eau oxygénée
Conditions de stockage			Spécifiques problèmes localisation	– Spécifiques de
Durée d'action du réactif	Fonction de la longueur de réseau traitée	Asservissement du traitement – fonction de la concentration en sulfures		Action de courte durée Action sur les odeurs également (mercaptans)
Lieu du traitement	Conduite en refoulement	Avant la conduite en refoulement (action préventive)	En aval du refoulement	du Temps de contact minimum nécessaire (ie conduite assez longue)
Impact sur la station		Risque d'excès en nitrate – consommation d'une fraction de DCO assimilable	Formation de précipités et risque de coloration de l'effluent Augmentation du volume des boues – formation de fines difficilement décantables	
Nbre de points à traiter	Plusieurs points de traitement	Plusieurs points de traitement	Plusieurs points de traitement	Point unique de traitement

Annexes

ANNEXE 1 : LE CYCLE DU SOUFRE EN SOLUTION AQUEUSE.....	27
ANNEXE 2 : RELATION ENTRE LA CONCENTRATION EN SULFURES DANS L’AIR ET CELLE DE L’EAU	28
ANNEXE 3 : MODELES DE PREDICTION DE LA FORMATION DES SULFURES EN RESEAU.....	29
ANNEXE 4 : ACTION DES PRINCIPALES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES SULFURES EN RESEAU.....	32
ANNEXE 5 : DOSAGES DES PRODUITS DE TRAITEMENT	33
ANNEXE 6 : METHODE DE DOSAGE PAR COLORIMETRIQUE DES SULFURES DANS LES EAUX	34
ANNEXE 7 : MESURE INSTANTANEE DES SULFURES PAR LA METHODE DRÄGER.....	39
ANNEXE 8 : FICHE SECURITE - MATERIEL NECESSAIRE ET PROCEDURE D'INTERVENTION	42

ANNEXE 1 : LE CYCLE DU SOUFRE EN SOLUTION AQUEUSE

Le cycle du soufre est représenté de manière simplifiée dans la figure ci-dessous.



En aérobie, de nombreuses bactéries utilisent le sulfate comme source de soufre pour leur synthèse organique. La dégradation de la matière organique libère, en outre, des sulfures qui peuvent pour une part être réutilisés pour la synthèse cellulaire et pour une autre part, être oxydés et produire du soufre, des thiosulfates, du sulfite ou du sulfate. Cette oxydation peut être biologique et être assurée par des bactéries chimiolithotrophes, sulfo-oxydantes.

En anaérobie, les sulfates peuvent être utilisés pour la synthèse de soufre organique par les bactéries sulfato-réductrices. Les sulfures quant à eux peuvent être employés comme donneurs d'électrons dans les réactions de photosynthèse ou être intégrés au processus d'assimilation.

ANNEXE 2 : RELATION ENTRE LA CONCENTRATION EN SULFURES DANS L'AIR ET CELLE DE L'EAU

Application de la loi de Henry aux différentes formes du soufre

Connaissant la concentration en H_2S_{eau} , il est possible de prévoir la concentration en H_2S_{air} , par rapport à l'équilibre, en application de la loi de Henry :

$$y = H * x$$

avec :

y = concentration H_2S en phase gaz (fraction molaire)

x = concentration H_2S en phase liquide (fraction molaire)

$$H = \text{constante de Henry} : H = e\left(\frac{-2035,2}{T} + 13,094\right)$$

T = température en degré Kelvin ($0^\circ\text{C} = 273 \text{ }^\circ\text{K}$)

Le résultat nous donne la concentration théorique maximale à l'équilibre, c'est à dire en cas de dégazage total.

Or, dans la réalité, il semble que l'on n'ait jamais plus de 60 % de la valeur théorique. En effet, selon les auteurs, la concentration réelle d' H_2S mesurée dans l'air oscille entre 1 et 60 % de la concentration théorique, selon les conditions hydrauliques et le pH.

En combinant les deux facteurs influençant le dégazage, et connaissant la concentration initiale en sulfures dissous, nous pouvons établir des tableaux de façon à rapidement estimer les concentrations maximales prévisibles pour un site donné. Un exemple est donné ci après pour la température de 27°C et un pH de 7.

Eau mg/l Hydrogène sulfuré (HS^- , S^{2-} , H_2S)	Air mg.m ³ H_2S théorie	Air mg.m ³ H_2S max du 60% théorique
0,50	5,1	3,1
1	10,2	6,1
2	20,4	12,2
5	50,9	30,6
7	71,4	42,8
8	81,5	48,9
10	101,9	61,1
15	152,9	91,3
20	203,8	122,3
50	509,6	305,8

Tableau 1 : estimation des concentrations en H_2S_{air} pour un pH de 7 et une température de 27°C

ANNEXE 3 : MODELES DE PREDICTION DE LA FORMATION DES SULFURES EN RESEAU.

Le tableau ci-dessous présente les principaux modèles utilisés, des applications ont été réalisées. On note une grande dispersion des résultats obtenus selon les modèles.

Modèle	Auteurs	Conditions d'obtention	Milieu considéré	Unité
Conduite de refoulement				
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 0,5.10^{-3} \times Um \times DBO_5^{0,8} \times (SO_4^{2-})^{0,4} \times 1.139^{(T-20)}$		Pompage continu 0.3<D<1.30 m 19<T°C<27 90<DBO ₅ <800 mgO ₂ /l 42<SO ₄ ²⁻ <660 mg/L	Biofilm	g.m ⁻² .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 0,5.10^{-3} \times Um \times DBO_5^{0,8} \times (SO_4^{2-})^{0,4} \times 1.139^{(T-20)} \times r_h^{-1}$	Thistlewayte Modifié par Colin (1987)	Pompage discontinu	Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx M \times \pi \times D \times L \times DBO_5$			Biofilm	
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx N \times \frac{\pi D^2}{4} \times DBO_5$			Effluent	
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 9 \times DBO_5 \times \left(\frac{1 + 0.01D}{D} \right)$		Pompage discontinu 2.03<D<3.66 m 5.97<L<17.08 12<T<29 °C 3.7 min<Ts<6.8 h 109<DBO ₅ <274 mgO ₂ /L 0<dS ²⁻ <14.8 mg/L	Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 1,5.10^{-3} \times DBO_5 \times 1.07^{(T-20)}$			Effluent	
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 6.7.10^{-4} \times DCO \times 1.07^{(T-20)}$			Biofilm	

	Pomeroiy (1977)	(1974, rapport $\frac{DCO}{DBO_5} \approx 2.23$)	Pompage discontinu		mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx Ma \times DBO_5 \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h-1}$	Pomeroiy (1977)	(1974, $0.87.10^{-3} < Ma < 1.3.10^{-3}$ Ma moyen = 1.10^{-3})	Pompage discontinu		mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 1.10^{-3} \times DBO_5 \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h-1} \times (1 + 0.37D)$	Pomeroiy modifié par Colin (1987)		Pompage discontinu	Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx Mb \times DCO \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h-1}$	Boon et Lister (1974)		Pompage discontinu Mb=0.228.10 ⁻³	Biofilm	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 2,28.10^{-4} \times DCO \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h-1} \times (1 + 0.735D)$	Boon et Lister modifié par Colin (1987)		Pompage discontinu	Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$dS^{2-} \approx 2,28.10^{-4} \times DCO \times 1.07^{(T-20)} \times r_h^{-1} \times LnTs$ $dS^{2-} \approx 2,28.10^{-4} \times DCO \times 1.07^{(T-20)} \times r_h^{-1} \times LnTs^{1/2}$	Boon et Lister modifié par Bertin (1988)		Pompage discontinu	Biofilm	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx Kd \times DCO \times \left(\frac{1+0.04D}{D}\right) \times 1.07^{(T-20)}$	Cité par Devriendt (1977)		Pompage discontinu Avec Kd : 0.000575 si Ts = 0-10 min 0.000115 si Ts=10-60 min 0.000152 si Ts=60-300min	Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 0,137 \times (DBO_5 \times 1,07^{(T-20)})^{0,496}$	Davy (1950)		Pompage discontinu	Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹

$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx 4,1744.10^{-8} \times 1,0882^{(T-20)} \times DCO_i^{1,5062} \times \pi \times D \times L \times \sqrt{\frac{D}{U_i}}$					
	Olivier Le Goallec (1994)	Pompage discontinu DCO < 1000 mgO ₂ /L Ts < 15 heures		Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
Conduite gravitaire					
1)	$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx M' \times DBO_5 \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h^{-1}}$			Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
	Parkhurst et Pomeroy (1977)				
2)	$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx N \times (\rho U)^{3/8} \times S^{2-} \times dm^{-1}$				mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
	Parkhurst et Pomeroy (1977)	Absorption d'oxygène			
3)	$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx M' \times DBO_5 \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h^{-1}} - N \times (\rho U)^{3/8} \times S^{2-} \times dm^{-1}$				
	Parkhurst et Pomeroy (1977)	D < 1 m M' = 0,32.10 ⁻³ N = 0.64 : valeur max M' = 0,32.10 ⁻³ N = 0.96 : valeur min ou valeur moy Si D > 1 m → M' = 0,50.10 ⁻³		Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹
4)	$\frac{dS^{2-}}{dT_s} \approx M' \times DCO \times 1.07^{(T-20)} \times r_{h^{-1}} - N \times (\rho U)^{3/8} \times S^{2-} \times dm^{-1}$				
	Parkhurst et Pomeroy (1977) Modification de la formule 2	D < 1 m M' = 7,3.10 ⁻⁵ N = 0.64 : valeur max M' = 7,3.10 ⁻⁵ N = 0.96 : valeur min ou valeur moy		Biofilm, Effluent	mg.L ⁻¹ .h ⁻¹

Annexe 4 : action des principales techniques de traitement des sulfures en réseau

	Type d'action (Préventif - Curatif)	Mode d'action
Action sur l'hydraulique		
Diminuer le diamètre de la canalisation en refoulement	P	Diminuer temps de séjour, augmenter vitesse instantanée
Diminuer sa longueur	P	Diminuer le temps de séjour
Poser une seconde conduite (ou retuber)	P	Diminuer temps de séjour, augmenter vitesse instantanée
adapter le débit des pompes	P	Augmenter la vitesse instantanée
Accompagner l'effluent à l'exutoire	P	Eviter le dégazage
Action de maintenance		
Curage des conduites	P	Elimination du biofilm, des dépôts
Entretien du poste (Cl ₂ , NaOCl)	P	Elimination des dépôts et chapeaux
Aération du réseau		Dilution H ₂ S gazeux et limiter la formation des sulfates
Traitement de l'air des exutoires (Charbon actif, lavage chimique)	C	Evite les odeurs, ne traite pas les sulfures
Maintien de l'aérobie ou l'anoxie		
Injection d'air comprimé/surpressé (O ₂)	P	Augmentation redox, maintien en aérobiose
Injection d'oxygène pur (O ₂)	P et C	Augmentation du redox, maintien en aérobiose, oxydation des sulfures
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	P et C	Augmentation du redox, oxydation des sulfures, maintien en aérobiose
Sels de nitrates (NO ₃)	P et C (surtout P)	Maintien en anoxie
Précipitation des sulfures		
Sulfate ferreux (FeSO ₄)	C	Précipitation sous forme de FeS
Chlorure ferrique (FeCl ₃)	C	Précipitation sous forme de FeS
Chlorosulfate ferrique (FeCl(SO ₄))	C	Précipitation sous forme de FeS
Autres solutions non évaluées		
Soude		
Chaux		
Peroxyde/acide peracétique		
Permanganate de potassium		
Chlore et dérivés		
Ozone		
Produits bactéricides		
Bactéries spécifiques	Non	

ANNEXE 5 : DOSAGES DES PRODUITS DE TRAITEMENT

Dénomination	Caractéristiques physiques et chimiques	Dose théorique et calculée sur H_2S	Dose pratique (en matière active)	Mise en oeuvre
Clairtan (chlorosulfate ferrique)	$FeClSO_4 = aq$ - liquide $d=1,5$	7,2 g par g S^{2-}	11 g par g S^{2-}	Pompe doseuse
Chlorure ferrique	$FeCl_3, 6H_2O$ - liquide - $d=1,46$ - 41%	6,8 g par g S^{2-}	10 g par g S^{2-}	Pompe doseuse
Sulfate ferreux	$FeSO_4, 7H_2O$ - Poudre en vrac	8,7 g par g S^{2-}	10 g par g S^{2-}	Bac préparation + pompe doseuse ou filtre percolateur
Eau de Javel	$d=1,1$ 35% NaOCl à 48° Chlorométrique	2,85 g par g S^{2-}	~ 5,7 g par g S^{2-}	Pompe doseuse
Chlore		8,8 g Cl_2 par g S^{2-}	5 à 15 g Cl_2 par g S^{2-}	Pompe doseuse
Permanganate potassium	de $KMnO_4$ - Poudre	13,2 g par g S^{2-}	13,5 g par g S^{2-}	Bac préparation + pompe doseuse
Oxygène liquide	O_2 liquide sous pression	2 g par g S^{2-}	15 g O_2 par $m^3 \cdot h$ de temps de séjour ($45 g \cdot m^{-3}$)	Détendeur + diffuseur
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 liquide - 35% $d=1,1$	2,85 g par g S^{2-}	8,5 g par g S^{2-}	Pompe doseuse
Aération	Air comprimé	2 g O_2 par g S^{2-}	180 à 200 $L \cdot m^{-3}$	Compresseur + diffuseur
Sels de nitrate				Bac préparation + pompe doseuse
Nitrate de sodium	$NaNO_3$ poudre -		10 g par g S^{2-} -	
Nitrate de calcium	$Ca(NO_3)_2$ liquide		12 à 20 g par g S^{2-}	Injection dans bache de refoulement
Nitrate ferrique	$Fe(NO_3)_3$ liquide		5 à 10 g par g S^{2-}	

Bases de calcul pour oxygène liquide et l'aération : conditions de temps de séjour du réseau de 3 heures en moyenne (12 heures au maximum)

ANNEXE 6 : METHODE DE DOSAGE PAR COLORIMETRIQUE DES SULFURES DANS LES EAUX

Dosage des sulfures dans les eaux par spectrométrie d'absorption moléculaire après hydrolyse en milieu acide.

DOMAINE D'APPLICATION

La méthode est applicable directement aux échantillons d'eau dont la concentration en sulfures exprimés en hydrogène sulfuré est inférieure à 1 mg/l. Les échantillons de concentration plus élevée devront être dilués. La limite de quantification est de 0,02 mg/l.

REFERENCES

Département Fédéral Helvétique de l'Intérieur. Suisse (1983). Directives concernant l'analyse des eaux usées et des eaux de surface (indications générales et méthodes d'analyses) :

1^{ère} partie : eaux usées - 52 p.

PRINCIPE

L'hydrogène sulfuré provenant des sulfures hydrolysés par un acide fort, réagit sur de la paraphénylène diamine qui en présence de fer ferrique donne un complexe coloré (violet de Lauth) quantifiable par colorimétrie.

REACTIFS

Produits utilisés

Eau ultra-pure ou eau déminéralisée.

Sulfure de sodium nonahydraté.

Acide borique, pur pour analyse.

Hydroxyde de soude à 35%.

Acétate de zinc dihydraté, pur pour analyse.

Iodate de potassium, pur pour analyse.

Iodure de potassium, pur pour analyse.

Acide acétique glacial.

Soude en pastilles.

Thiosulfate de sodium pentahydraté, pur pour analyse.

Acide chlorhydrique 37%,

1,4-phénylène diamine, pure pour analyse.

Chlorure ferrique hexahydraté, pur pour analyse.

Thiodène, pur pour analyse.

Solutions préparées

Solution étalon mère de sulfure de sodium à environ 500 mg/l en H₂S

Dissoudre dans environ 70 mL d'eau ultra-pure environ 375 mg de sulfure de sodium. Transvaser la solution obtenue dans une fiole de 100 mL Introduire alors 1 mL d'acétate de zinc à 8% et 5 mL de

tampon borate pH 10,5. Ajuster à 100 mL et mélanger. Cette solution mère est à préparer au moment de l'étalonnage.

Solution étalon intermédiaire de sulfure de sodium à environ 10 mg.L^{-1} en H_2S

Dans une fiole jaugée de 500 mL introduire environ 400 mL d'eau ultra-pure, 25 mL de tampon borate pH 10,5 et 5 mL d'acétate de zinc à 8%. Mélanger et introduire avec précision 10,0 mL de la solution mère de sulfure de sodium préalablement homogénéisée. Ajuster à 500 mL et mélanger. Cette solution à environ $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$, est à préparer au moment de l'étalonnage.

Solution étalon intermédiaire de sulfure de sodium à environ 1 mg.L^{-1} en H_2S

Dans une fiole jaugée de 200 mL introduire environ 100 mL d'eau ultra-pure, 10 mL de tampon borate pH 10,5 et 2 mL d'acétate de zinc à 8%. Mélanger et introduire avec précision 20,0 mL de la solution de sulfure de sodium précédente préalablement bien homogénéisée. Ajuster à 200 mL et mélanger. Cette solution à environ $1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$ est à préparer au moment de l'étalonnage.

Solution d'acétate de zinc à 8%

Dans environ 70 mL d'eau ultra-pure contenant 1 goutte d'acide acétique glacial, dissoudre 8 g d'acétate de zinc di hydraté. Transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL et ajuster au volume de la fiole. Conserver en flacon brun cette solution est valable un an.

Tampon borate pH $10,5 \pm 0,2$

Dans un bécher de 250 mL introduire 10,6 g d'acide borique et environ 200 mL d'eau ultra-pure. Sous agitation ajouter 10 mL de soude à 35%. Quand l'acide borique est dissous transvaser dans une fiole jaugée de 250 mL, ajuster et mélanger. Conservée en flacon de polyéthylène cette solution est stable un an.

Solution de thiosulfate de sodium N/10

Dissoudre dans environ 300 mL d'eau ultra-pure fraîchement bouillie 12,41 g de thiosulfate de sodium pentahydraté et 0,4 g de soude. Ajuster à 500 mL et mélanger. Conservée en flacon de verre brun, cette solution est stable un an.

Solution étalon d'iodate de potassium N/20

Dissoudre dans environ 300 mL d'eau ultra-pure 891,7 mg d'iodate de potassium préalablement séché à $105^\circ\text{C} \pm 5$ durant une heure et refroidi au dessiccateur. Dans une fiole jaugée ajuster à 500 mL et mélanger. Conservée en flacon de verre brun cette solution est stable un an.

Solution de chlorure ferrique à 1% dans l'acide chlorhydrique 0,06 M

Dans une fiole jaugée de 500 mL introduire environ 400 mL d'eau ultra-pure, 8,3 g de chlorure ferrique et 2,5 mL d'acide chlorhydrique à 37%. Ajuster au volume de la fiole. Conserver en flacon de verre, cette solution est stable un an.

Solution de paraphénylène diamine à 1%

Dans une fiole jaugée de 20 mL introduire 200 mg de paraphénylène diamine et compléter au volume de la fiole avec de l'eau ultra-pure. Par agitation magnétique dissoudre ce produit. Ce réactif est à préparer au moment du dosage.

APPAREILLAGE

Verrerie courante de laboratoire.

Balance de précision.

Spectrophotomètre UV-Visble équipé de cuves en verre à trajet optique de 10 mm.

En cas de panne, un colorimètre peut être utilisé.

ECHANTILLONS

Après prélèvement et décantation de 5 minutes, les échantillons sont conservés de la façon qui suit : dans un flacon en verre de volume de 100 ml et possédant un bouchon rodé, introduire en volume 1% d'acétate de zinc à 8%, 5 % de tampon borate et délicatement le surnageant de l'échantillon préalablement décanté ;

- fermer le flacon rempli au moyen de son bouchon rodé de manière à ne pas laisser de bulle d'air et agiter pour homogénéiser. L'échantillon ainsi traité est stable durant une semaine au réfrigérateur.

MODE OPERATOIRE

Mise en service de l'appareil

Se référer au mode d'utilisation de l'appareil référencé.

Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage, valable pour des cuves de trajet optique de 10 mm est archivée dans le classeur spécifique aux résultats du spectrophotomètre UV-Visible, à la section dosage des sulfures.

Contrôle de la solution de thiosulfate environ N/10

Dans un Erlenmeyer introduire :

environ 25 mL d'eau ultra-pure,

environ 1 g d'iodure de potassium et dissoudre,

20 mL d'iodate de potassium N/20 et mélanger,

2 mL d'acide acétique glacial et mélanger.

La solution de thiosulfate de sodium à contrôler et contenue dans une burette de précision est alors dosée de la façon suivante par l'iode formé dans l'Erlenmeyer :

Au moyen d'une burette à $\pm 0,05$ mL près, verser le thiosulfate à contrôler dans l'iode sous agitation jusqu'à décoloration au jaune pâle. Introduire alors environ 50 mg de thiodène et continuer à ajouter goutte à goutte le thiosulfate jusqu'à décoloration. Soit V1 le volume en ml de thiosulfate versé et V2 (20 mL) la prise d'essai en ml d'iodate de potassium N/20 (N₂).

Le titre en normalité du thiosulfate est égal à :

$$N1 = \frac{N2 \times V2}{V1} = \frac{0,05 \times 20}{V1}$$

Ce contrôle est à effectuer une fois par mois si essais.

Dosage de la solution mère de sulfure de sodium

Dans un Erlenmeyer introduire :

environ 25 mL d'eau ultra-pure,

environ 1 g d'iodure de potassium et dissoudre,

20 mL d'iodate de potassium N/20 et mélanger,

2 mL d'acide acétique glacial et mélanger.

Sous agitation introduire avec précision 20,0 mL de la solution de sulfure à contrôler, bien homogénéisée dans l'iode formé.

Doser l'iode restant à $\pm 0,05$ mL par le thiosulfate préalablement contrôlé sous agitation jusqu'à décoloration au jaune pâle. Introduire alors environ 50 mg de thiodène et continuer à ajouter goutte à goutte le thiosulfate jusqu'à décoloration.

Soit V'_1 en mL le volume versé de la solution de thiosulfate de titre N_1 et V'_2 (20 mL) la prise d'essai en mL d'iodate de potassium de titre N_2 ($N/20$).

La concentration en mg par litre exprimée en H_2S de la solution mère sera égale à :

$$C = 17000 \times \frac{(N_2 \times V'_2) - (N_1 \times V'_1)}{20}$$

$$C = 17000 \times \frac{(0,05 \times 20) - (N_1 \times V'_1)}{20}$$

Etablissement de la courbe d'étalonnage.

Introduire dans une série de fioles jaugées de 25 mL dans l'ordre le tampon borate, l'acétate de zinc et avec précision les quantités croissantes de la solution de sulfure à environ 1 mg.L^{-1} en H_2S bien homogénéisée et dosée précédemment.

Les volumes à introduire de ces trois constituants sont indiqués dans le tableau suivant :

$H_2S \text{ mg.L}^{-1}$	V Tampon borate (mL)	V Acétate de Zinc (mL)	V Sulfure à 1 mg.L^{-1} (mL)
0	1,25	0,25	0
0,04	1,20	0,24	1,0
0,08	1,15	0,23	2,0
0,20	1,0	0,20	5,0
0,40	0,75	0,15	10,0
0,80	0,25	0,05	20,0
1,00	0	0	25,0

Compléter à 25 mL au moyen d'eau ultra-pure et mélanger. Les concentrations réelles seront calculées en fonction du titre de la solution mère.

Introduire au moyen d'une pipette automatique :

0,6 mL d'acide chlorhydrique,

0,3 mL de paraphénylène diamine, mélanger et attendre une minute,

0,3 mL de chlorure ferrique à 1%.

Bien mélanger et laisser reposer 20 minutes. Agiter de temps en temps. Lire à la longueur d'onde de 595 nm par rapport à de l'eau ultra-pure dans une cuve de 10 mm de trajet optique.

Dosage

Introduire dans une fiole de 25 mL comme précisé dans le tableau précédent:

la prise d'essai de l'échantillon à analyser bien homogénéisé de façon à ce que la concentration de H₂S soit comprise dans la courbe d'étalonnage ;

les volumes complémentaires d'acétate de zinc et de tampon borate

Compléter au volume de chaque fiole au moyen d'eau ultra-pure, mélanger et introduire au moyen d'une pipette automatique :

0,6 mL d'acide chlorhydrique,

0,3 mL de paraphénylène diamine, mélanger et attendre une minute,

0,3 mL de chlorure ferrique à 1%.

Bien mélanger et laisser reposer 20 minutes. Agiter de temps en temps.

Lire à la longueur d'onde de 595 nm.

Correction de la couleur et de la turbidité

Si la coloration ou la turbidité de la prise d'essai est telle qu'elle est susceptible d'interférer lors de la mesure de la densité optique, traiter une seconde prise d'essai comme en en remplaçant la paraphénylène diamine par 0,3 mL d'eau ultra- pure.

EXPRESSION ET ENREGISTREMENTS DES RESULTATS

Calcul

La densité optique corrigée DO essai de l'échantillon à analyser est donnée par la formule :

DO essai = DO échantillon - DO blanc

Ou, si l'on procède à une correction de couleur et de turbidité:

DO essai = DO échantillon - DO blanc - DO témoin

Avec : DO *échantillon* : Densité optique de la solution colorée lue au spectrophotomètre

DO *blanc* : Densité optique du terme zéro de la gamme étalon.

DO *témoin* : Densité optique de l'échantillon préparé pour la correction de couleur et de turbidité.

La concentration en sulfures, exprimée en mg de H₂S par litre d'échantillon, est déduite de la courbe d'étalonnage, à partir de DO *essai*.

ANNEXE 7 : MESURE INSTANTANEE DES SULFURES PAR LA METHODE DRÄGER

Avant chaque série de mesures :

Contrôler l'étanchéité de la pompe :

Comprimer la pompe avec un tube fermé

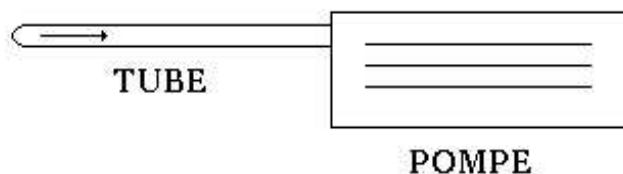
Après relâchement, la position du soufflet doit rester inchangée pendant une minute.

Evaluer la capacité d'aspiration de la pompe :

Après compression de la pompe, le soufflet doit s'ouvrir d'un seul coup.

Après chaque mesure, purger la pompe en pompant plusieurs fois de l'air « propre », sans utiliser de tube.

Recyclage : garder les tubes usagés, Dräger se charge de les retraiter.



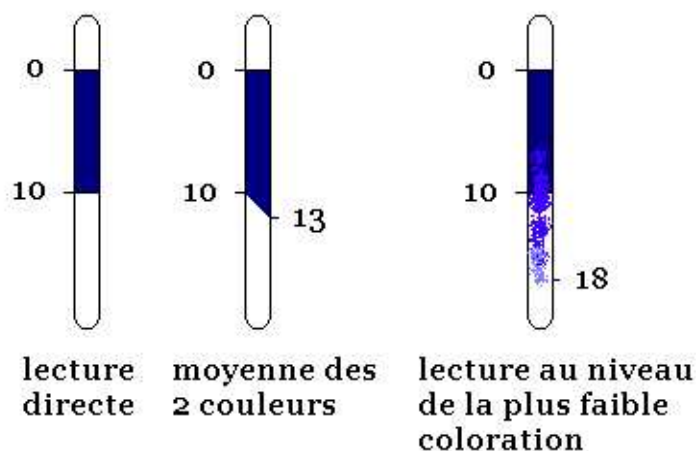
MESURES DANS L'AIR

Casser les extrémités du tube,

Bien positionner le tube dans le sens de la flèche,

Le nombre de coup de pompe est indiqué sur chaque tube : $n = 10$ par exemple,

Lecture directe sur le tube :

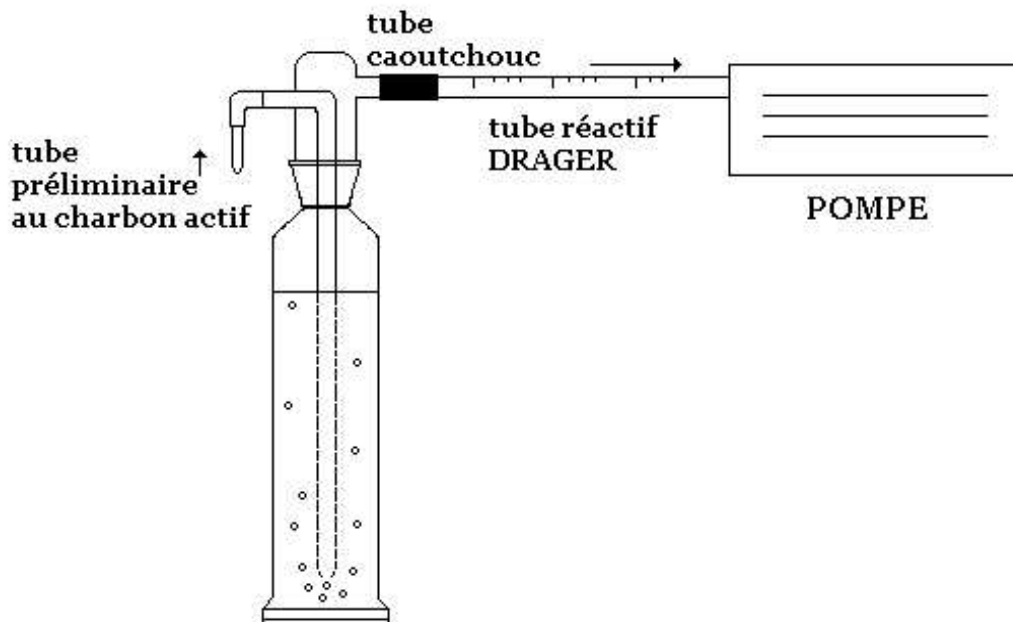


Mesures dans l'eau des sulfures

200 mL d'échantillon

noter la température

pH < 2 en ajoutant HCl à 37% (environ 20 gouttes)



Nous utilisons 3 gammes de tube qui peuvent être utilisés aussi bien dans l'air que dans l'eau :

0,2 à 0,5 ppm

5 à 60 ppm

1 à 200 ppm

Les résultats ne sont pas directs, ils sont issus d'un calcul dépendant du pH, de la température, et du récipient utilisé (voir « rapport de mesure »)

En effet, le constructeur préconise de fixer le pH entre 7,3 et 7,4 dans ce cas le facteur correctif est égal à 1, ce qui simplifie les calculs. Cependant, la variation du facteur correctif lié au pH (relation exponentielle) se fait pour des pH allant de 7 à 8. Une erreur sur la valeur du pH de 0,2 unité modifie le résultat d'un coefficient 2.

De plus, pour dégazer le maximum d'hydrogène sulfuré, le pH doit être plutôt inférieur à 6.

L'idée serait de travailler à pH acide, par exemple pH 3, puisque la totalité des sulfures dissous sont sous la forme d'hydrogène sulfuré et que les variations du facteur correctif en fonction du pH sont plus négligeables. Cependant, à pH 3, l'hydrogène sulfuré est très volatil, et toute manipulation de l'échantillon doit être faite avec précaution.

Le pH recherché est obtenu par ajouts d'acide chlorhydrique ou de soude. Par conséquent, il paraît important de procéder à un test préliminaire pour connaître les proportions d'acide ou de soude à ajouter pour éviter son stripping et/ou sa dilution.

RAPPORT DE MESURE

Substance toxique	Date											
Tube Dräger utilisé												
Lieu de prélèvement												
Nombre de coup de pompe	Température de l'eau											
Constante théorique B	Constante théorique C											
Constante de calibrage A	Facteur K(dépend du pH)											
RESULTATS DE MESURE (indication en ppm)												
<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>	<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>	<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>	<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>	<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>								
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)								
X =				<input style="width: 80px; height: 25px;" type="text"/>								
(moyenne arithmétique)				(6)								
Evaluation : Respecter impérativement les prescriptions de mesure propres au système DLE ainsi que le mode d'emploi se trouvant dans la boîte de tubes réactifs												
$\mu\text{g/l}$ <input style="width: 80px;" type="text"/>	=	<input style="width: 80px;" type="text"/>	X	<input style="width: 80px;" type="text"/>	X	(<input style="width: 80px;" type="text"/>	x	<input style="width: 80px;" type="text"/>	+	<input style="width: 80px;" type="text"/>)
Y		A		B		K		X		C		
Observations :												
T°C	B											
3 - 7	72											
8 - 13	63											
14 - 30	57											

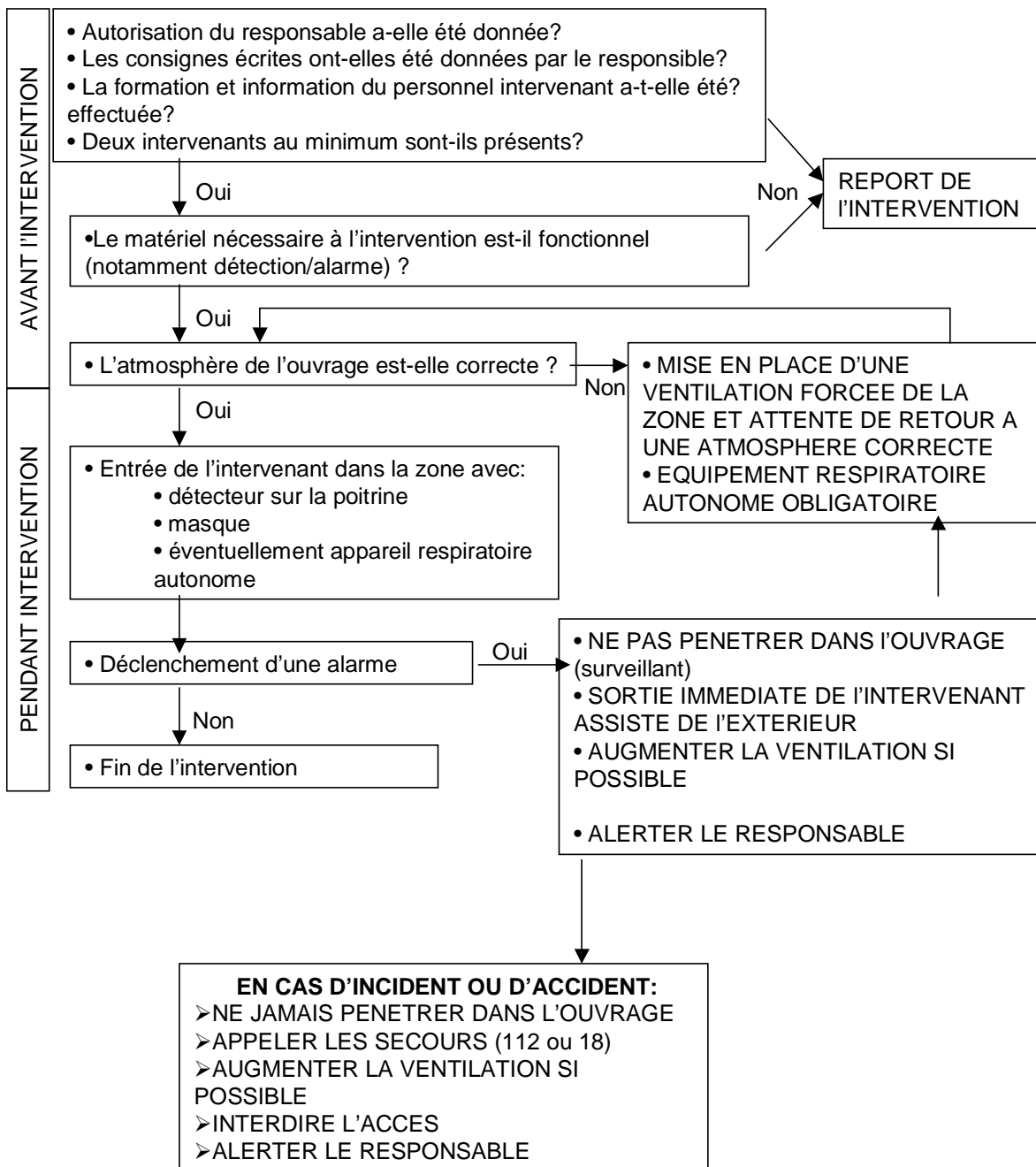
ANNEXE 8 : FICHE SECURITE - MATERIEL NECESSAIRE ET PROCEDURE D'INTERVENTION

Les tableaux ci-dessous présentent le matériel obligatoire pour mener une intervention dans un espace confiné. Il est important de vérifier régulièrement ce matériel.






Procédure d'intervention dans un lieu à risque

Deux personnes minimum formées à l'intervention en espace confiné doivent être mobilisées: un intervenant et un surveillant. Le surveillant reste à l'extérieur de la zone confinée et en contact permanent (visuel, audio, radio, physique) avec l'intervenant.





A titre d'exemple, les diagrammes ci-dessous présentent les points importants à respecter lors toute intervention.











Matériel obligatoire a priori pour toute intervention en espace confiné

Type d'équipement		Remarques	Vérification
Détecteur de gaz		Homologation CE + Homologation européenne des performances ATEX / possibilité 4 gaz (O ₂ , CO, H ₂ S, CH ₄) Remarques : Le matériel tri-fonction (O ₂ , H ₂ S, CH ₄) reste utilisable jusqu'à son renouvellement	Semestrielle / A chaque utilisation
Longe de sécurité		Drisse	Annuelle / A chaque utilisation
Hamais de sécurité		Homologation CE / EN 361 / point	Annuelle / A chaque utilisation
Auto-sauveteur		Homologation CE / NF EN 401	Annuelle / A chaque utilisation
Lampe frontale ou portative		Homologation CE + Homologation européenne des performances ATEX Adaptée au casque s'il s'agit d'une lampe frontale	A chaque utilisation
Ventilation mécanique mobile		Homologation CE / Possibilité de Ventilation d'aspiration / Homologation CE + Homologation européenne des performances ATEX	A chaque utilisation

Matériel habituellement à la disposition des opérateurs

Type d'équipement		Caractéristiques	Vérification
Casque		Homologation CE / EN 397 (absorption des chocs, forme poids masse, hauteur et angle de choc, force maxi, résistance à la pénétration)	A chaque utilisation
Lunettes de protection ou écran facial		Homologation CE / NF EN 166	
Chaussures de sécurité / Bottes de sécurité		Homologation CE / EN 345-1 ; SB, WRU ; P ; ENV 13287...	A chaque utilisation
Gants		Homologation CE / NF EN 374-1	A chaque utilisation
Trousse de secours			A chaque utilisation
Sac à matériel		Contenant pour matériel / Imperméable	

Matériel associé obligatoirement à certaines conditions d'intervention

Conditions d'intervention	Type d'équipement	Caractéristiques	Vérification	
Travaux en hauteur	Tripode + dispositif antichute (stop-chute à drisse ou à enrouleur) + dispositif de récupération (treuil à personnel)		Homologation CE / EN 795 / EN 360 / EN 696 et EN 353-2 pour antichute mobile	Annuelle / A chaque utilisation
Accès non réglementé ou situé sur le domaine public	Panneaux de signalisation / Barrière de chantier		Panneau "interdit aux personnes non autorisées" / "Flammes nues interdites" /	A chaque utilisation
L'intervenant ne peut pas être vu directement le surveillant d'intervention	Talkie-Walkie		Homologation CE + Homologation européenne des performances ATEX	A chaque utilisation
Aucun appareil téléphonique fixe n'est à portée du surveillant d'intervention	Téléphone (portable) / A disposition hors zone de travail		Homologation CE	
L'accès à la zone confinée est situé sur le domaine public	Gilet fluorescent		Homologation CE / NF EN 471 Classe 2	
Lorsque des projections de substances agressives (ou le contact avec) sont envisageables	Combinaison étanche aux produits chimiques		Homologation CE / EN 340 ; EN 466 et prEN1511, EN 465 et prEN1512 ; Type 3 et 4 classe	A chaque utilisation
Intervention collecteurs, risque de noyade	Gilet de sauvetage			
Uniquement lorsqu'il n'est pas possible de garantir l'assainissement de la zone d'intervention (notamment : le réseau. L'opération est alors à traiter de manière spécifique	Appareil Respiratoire Autonome		Homologation CE / EN 136 / EN 137 / NF EN 402...	Annuelle / A chaque utilisation

Sécurité - procédure d'intervention en cas d'alarme, d'incident ou d'accident

CONSIGNE EN CAS D'ALARME, D'INCIDENT OU D'ACCIDENT

ALARME Avant Intervention	<p>NE JAMAIS PENETRER dans l'ouvrage REFERMER l'accès à l'ouvrage ALERTER votre supérieur hiérarchique ATTENDRE les nouvelles instructions</p>	
ALARME Pendant l'Intervention	<u>Surveillant</u>	<p>NE JAMAIS PENETRER dans l'ouvrage ALERTER immédiatement le responsable d'intervention ou votre supérieur hiérarchique AUGMENTER LA VENTILATION si possible AIDER L'INTERVENANT à évacuer.</p>
	<u>Intervenant</u>	<p>UTILISER L'AUTO-SAUVETEUR EVACUER l'ouvrage REFERMER l'accès à l'ouvrage</p>
INCIDENT ou ACCIDENT	<p>NE JAMAIS PENETRER dans l'ouvrage</p> <p>ALERTER LES SECOURS</p> <p>Téléphoner 112 (avec un portable) sinon 18 et dites :</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <p>AEn face de..... Préciser la nature de l'accident Signaler le nombre de blessé et leur état Fixer un point de rendez-vous</p> </div> <p style="text-align: center;">NE JAMAIS RACCROCHER LE PREMIER</p> <p>AUGMENTER LA VENTILATION si possible </p> <p>INTERDIRE L'ACCES </p> <p>AIDER L'INTERVENANT à évacuer s'il est conscient. OU TRACTER L'INTERVENANT hors de la zone de danger à l'aide du dispositif mis en place SAUF SI l'on a acquis la CERTITUDE que ce GESTE est MORTEL (longe bouclée autour du cou par exemple)</p> <p>ALERTER votre supérieur hiérarchique</p>	

Dans tous les cas, le responsable de l'intervention doit spécifier ces faits dans le compte-rendu d'intervention espace confiné (GPS 5.3 M5)