



Ministère de
l'Environnement



agence de bassin
rhône-méditerranée-corse



2-4, Allée de Lodz
(près avenue Tony Garnier)
69363 LYON CEDEX 07
Tél. 04 72 71 26 00
Document No

010237

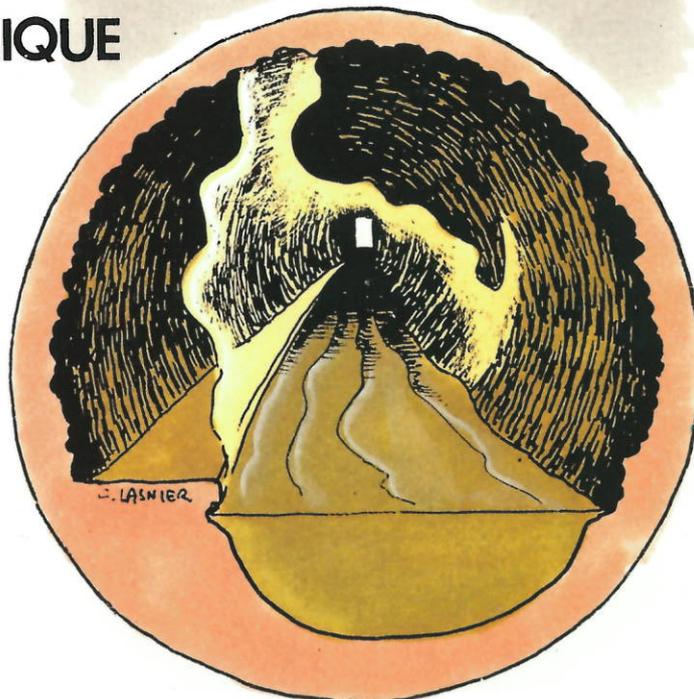
étude inter agences de bassin

FORMATION DE L'H₂S DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT CONSEQUENCES ET REMEDES



SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

MAI 1987





P R E A M B U L E

La formation d'H₂S dans les réseaux d'assainissement, et la corrosion par l'acide sulfurique qu'il engendre ne date bien sûr pas d'aujourd'hui. La prise de conscience de ces phénomènes et de leur gravité est par contre relativement récente en France. C'est après avoir constaté que des tronçons de réseaux pratiquement neufs étaient corrodés en quelques années, ou que des villes, particulièrement sensibilisées aux nuisances et dégradations engendrées par la formation d'H₂S s'opposaient à toute nouvelle implantation de poste de refoulement en zone urbaine, que l'Agence de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse a pris l'initiative d'une réflexion pour d'une part mieux connaître les lois physiques et chimiques régissant ces phénomènes et d'autre part trouver des solutions pour y remédier.

La première étape pour progresser dans cette voie était de rassembler les connaissances et les études déjà faites sur le sujet, aussi bien en France qu'à l'étranger. L'Agence R.M.C., avec le concours technique et financier des cinq autres Agences de Bassin également préoccupées par ces problèmes a confié à cet effet à l'Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy la réalisation d'une synthèse bibliographique qui fait l'objet de la présente publication.

Agence de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse

Auteurs :

F. COLIN - N. MUNK-KOEFED
INSTITUT DE RECHERCHES HYDROLOGIQUES

SOMMAIRE

I - Introduction	4
II - Importance relative de l'hydrogène sulfuré dans les ... désordres rencontrés sur les réseaux d'assainissement.	6
III - Mécanismes de la formation de l'hydrogène sulfuré dans ..	10
les réseaux d'assainissement.	
III - 1. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène ..	10
sulfuré	
III - 2. Origine des sulfures présents dans les effluents	12
III - 3. Réduction des sulfates en sulfures	13
III - 4. Etude de la cinétique de production des sulfures ..	19
en réseau d'assainissement.	
III - 4.1. Cas des conduites de refoulement ou des ..	19
conduites en charge	
III - 4.2. Cas des conduites gravitaires partiellement ..	24
remplies	
III - 5. Influence de divers paramètres sur la production ..	27
de sulfure	
IV - Corrosion des réseaux d'assainissement par l'hydrogène ..	29
sulfuré	
IV - 1. Mécanismes de la corrosion	29
IV - 2. Conséquences sur les réseaux d'assainissement	35
V - Formation d'odeurs dues à l'hydrogène sulfuré	38
V - 1. Elimination des odeurs par dilution	38
V - 2. Procédés de traitement chimique de l'air	39
V - 3. Utilisation de produits masquants	39

VI - Sécurité du personnel en présence d'hydrogène sulfuré	40
VI - 1. Effets de l'hydrogène sulfuré sur l'organisme	40
VI - 2. Réglementation	41
VI - 3. Règles de sécurité	43
VI - 4. Dispositifs de détection de l'hydrogène sulfuré	44
VII - Prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré ..	46
dans la conception d'un réseau neuf.	
VII - 1 Aspects réglementaires	46
VII - 2 Recommandations	49
VII - 2.1 Conception des sections de refoulement et ..	51
des stations de pompage.	
VII - 2.2 Conception des réseaux gravitaires	56
VIII - Prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré ..	57
dans un réseau existant.	
VIII - 1 Diagnostic	57
VIII - 2 Solutions permettant d'éviter la formation des ..	58
sulfures	
VIII - 2.1 Solutions chimiques	58
VIII - 2.1.1 Traitement des sulfures par oxygéna- ..	59
tion à l'air ou à l'oxygène pur	
VIII - 2.1.2 Traitement des sulfures par le pero- ..	64
xyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	
VIII - 2.1.3 Elimination des sulfures par traite- ..	67
ment au sulfate ferreux	
VIII - 2.1.4 Elimination des sulfures par traite- ..	70
ment avec le mélange sulfate ferri- que/nitrate	
VIII - 2.1.5 Comparaison des coûts financiers des ..	72
traitements chimiques	

VIII - 2.2 Solutions hydrauliques 72

VIII - 3 Techniques de réhabilitation 73

 VIII - 3.1 Intervention par l'extérieur 73

 VIII - 3.2 Réhabilitation par l'intérieur 74

IX - Conclusions 77

X - Listes bibliographiques 80

 X - 1. Liste bibliographique des documents possédés par .. 80
 l'IRH.

 X - 2. Liste bibliographique des documents cités en référé- .. 90
 rence dans les documents possédés par l'IRH.

Annexes 107

 Annexe 1 : Exemples d'application des différentes formules . 108
 utilisées dans cet ouvrage

 Annexe 2 : Fiches de cas 113

 Annexe 3 : Liste non exhaustive de sociétés concernées par .. 132
 le problème des sulfures

* *

*

I - INTRODUCTION

La tendance générale consistant à construire des stations d'épuration d'eaux usées de grande capacité, plutôt que de multiplier les petites unités, entraîne des transports d'eaux usées sur de grandes distances et, selon la topographie, la création de sections de refoulement.

Il en résulte une modification de la qualité des eaux qui en particulier entraîne la septicité des effluents, la production de sulfures et le dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le dégagement d'hydrogène sulfuré est la source de nuisances graves :

- production de mauvaises odeurs; c'est généralement à la suite des plaintes du voisinage que l'exploitant d'un réseau d'assainissement découvre les problèmes dus aux sulfures;
- corrosion des réseaux; l'hydrogène sulfuré a une action corrosive très importante sur les tuyaux en béton ou en fibre-ciment et si des mesures ne sont pas prises à temps, ce qui peut être le cas en milieu rural où les plaintes pour mauvaises odeurs ne jouent pas le rôle de signal d'alarme, on peut aller jusqu'à la destruction quasi complète d'une partie du réseau;
- toxicité intense; l'hydrogène sulfuré est un gaz dangereux et son inhalation peut entraîner la mort.

Les premières recherches ont été réalisées dans les pays chauds où le phénomène et ses conséquences sont augmentés par la température.

En 1959 le "South African Council for Scientific and Industrial Research" a publié un important ouvrage sur la corrosion des réseaux d'assainissement. Les Australiens ont réalisé d'importants travaux de recherches sur le problème des sulfures et en 1972 Thistlethwayte a écrit le premier ouvrage de synthèse décrivant le processus de formation des sulfures, ses conséquences et les moyens d'y remédier. Il faut aussi signaler le rapport de Pomeroy (1974), écrit pour le compte de l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) aux USA, qui fait la synthèse des recherches et est destiné aux concepteurs et exploitants des réseaux d'assainissement.

Pour la réalisation de ce rapport nous avons consulté les sources bibliographiques suivantes :

- * consultation du fichier panoramique de l'AFEE,

* consultation de l'ensemble des périodiques spécialisés, français et étrangers reçus à l'IRH et plus particulièrement de la revue bibliographique annuelle du Journal of Water Pollution Control Federation,

* consultation de banques de données scientifiques informatisées:

- . Chemical Abstract
- . Aqualine
- . Biipam-Ctif

* consultation de l'ensemble des rapports de l'Environmental Protection Agency (EPA aux USA) reçus régulièrement à l'IRH.

Ces recherches nous ont permis de dresser une liste bibliographique de 94 références différentes dont nous nous sommes procurés un exemplaire. Cette première liste bibliographique est complétée par une liste des documents cités en références dans les documents de la première liste. Cette deuxième liste rassemble 172 références différentes qui n'ont pas été commandées car provenant d'ouvrages difficiles à se procurer ou parce que leur contenu semble bien repris dans une publication plus récente.

Les points suivants sont successivement étudiés dans ce document :

- importance relative de l'hydrogène sulfuré dans les désordres rencontrés sur les réseaux d'assainissement,
- mécanismes de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les réseaux d'assainissement,
- corrosion des réseaux d'assainissement par l'hydrogène sulfuré,
- formation d'odeurs dues à l'hydrogène sulfuré,
- sécurité du personnel en présence d'hydrogène sulfuré,
- prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré dans la conception d'un réseau neuf,
- prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré dans un réseau existant.

II. Importance relative de l'hydrogène sulfuré dans les désordres rencontrés sur les réseaux d'assainissement.

La formation et l'accumulation de l'hydrogène sulfuré dans les réseaux d'assainissement sont une source de nuisances importantes :

- dégagement de mauvaises odeurs,
- danger d'intoxication pour le personnel d'entretien,
- corrosion des ouvrages,
- perturbation des stations d'épuration.

Odeurs

Le problème des mauvaises odeurs dégagées par les réseaux d'assainissement et par les stations d'épuration est très important puisque directement ressenti par le public.

Le dégagement d'odeur est généralement associé à des conditions anaérobies de l'effluent.

Carlson classe les composés odorants présents dans l'atmosphère des égouts en quatre catégories :

- les gaz inorganiques : hydrogène sulfuré et ammoniac,
- les acides : acétique, lactique et butyrique,
- les toxiques : indole, phénols, scatole et mercaptans,
- les amines : cadavérine et putrescine.

D'après Klose (1981), plus de 50 composés différents peuvent être identifiés par chromatographie dans l'atmosphère des égouts.

Les composés principaux et leur seuil de perception sont rassemblés dans le tableau suivant (Carlson, Klose (1981)).

! SUBSTANCES	! SEUIL DE PERCEPTION	!
!	! ppm	!
! Phénol	! 0,6	!
! Hydrogène sulfuré	! 0,1	!
! Méthyl Mercaptan	! 0,04	!
! Scatole	! 0,02	!
! Méthyl Sulfure	! 0,004	!
! Acide isovalérique	! 0,001	!
! Acide Butyrique	! 0,001	!
! Ethyl Mercaptan	! 0,0003	!

Il existe une corrélation étroite entre le dégagement d'odeurs et la présence d'hydrogène sulfuré bien qu'en pratique l'odeur caractéristique de celui-ci soit souvent absente. Comme le montre le tableau ci-dessus ceci est dû à la présence d'autres substances ayant une odeur très intense masquant l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

Sécurité du personnel

Plusieurs accidents récents ayant entraîné le décès d'égoutier travaillant dans des collecteurs ont rappelé les risques d'intoxication lors du travail en égout.

Une publication du National Safety News traduite par l'INRS répertorie les gaz dangereux pouvant être rencontrés dans les installations souterraines et dans les égouts :

- gaz combustibles : gaz manufacturé, gaz naturel, gaz de pétrole liquéfié ...,
- vapeurs de combustibles liquides et de solvants : essence lourde, essence, kérosène, autres hydrocarbures,
- gaz de fermentation de matières organiques : méthane, gaz carbonique, hydrogène, hydrogène sulfuré, mélange pauvre en oxygène,
- produits de combustion : gaz carbonique ou monoxyde de carbone contenu dans les gaz d'échappement,
- gaz et produits volatils provenant des écoulements industriels.

Ces différents composés présentent des risques d'explosions, d'incendies et d'intoxication. Il est évident qu'un grand nombre des composés cités ne sont présents dans les égouts qu'exceptionnellement lors de déversement accidentels ou dans les égouts industriels.

Par contre les risques potentiels d'intoxication par l'hydrogène sulfuré sont beaucoup plus importants car ce gaz se forme spontanément sous certaines conditions et sa toxicité est grande (intoxication grave pouvant avoir une issue fatale à des concentrations dans l'air de l'ordre de 500 ppm. (Caisse Nationale de l'Assurance Maladie)).

Guillon a étudié le cas de deux égoutiers intoxiqués pendant des travaux de curage dans un égout et a montré que leurs morts étaient dues à un empoisonnement par l'hydrogène sulfuré.

Il n'existe pas de statistiques disponibles sur le nombre d'empoisonnement par l'hydrogène sulfuré en égout car dans la majorité des cas la cause officielle de l'accident n'est pas prouvée. Cependant il y a eu au cours des dernières années plusieurs accidents soit sur réseau d'assainissement soit sur station d'épuration où l'hydrogène sulfuré a été mis en cause. (en juin 1983 deux morts et un blessé par asphyxie sur le réseau d'assainissement de l'aéroport de Roissy suite à des travaux de curage (Le Parisien 11 et 12 juin 1983), en 1978 un mort et huit blessés dont deux gravements au cours de travaux de nettoyage dans un collecteur de la Ville de Paris situé sur la commune de Clichy (Libération, 28 octobre 1978)).

Corrosion

L'analyse de la littérature scientifique, abondante sur le sujet de la corrosion des réseaux d'assainissement (South African Council, Thistlethwayte, Pomeroy (1974), Franquin) et nos contacts avec différentes sociétés françaises exploitant des réseaux d'assainissement montrent que l'hydrogène sulfuré est le principal facteur de corrosion mis à part le cas des réseaux véhiculant des effluents industriels particuliers.

Normalement les eaux strictement ménagères ne sont pas corrosives, mais en l'absence d'oxygène il y a un risque de production de sulfure et l'hydrogène sulfuré dégagé peut entraîner la corrosion des matériaux.

Les eaux industrielles peuvent être corrosives pour plusieurs raisons :

- du fait de leur température, il est conseillé de ne pas admettre des eaux de plus de 40°C,

- par les composés qu'elles contiennent : acide tannique, sulfate de chrome, hydrogène sulfuré dans les tanneries, sels divers constituant les saumures des conserveries, acide lactique des laiteries et fromageries...,

- par les fermentations qui aboutissent à la formation d'acide acétique, lactique, butyrique...

L'observation des réseaux d'assainissement montre le bon état de conservation du béton qui est baigné par l'eau résiduaire, par contre le béton qui est au dessus du niveau de l'eau peut-être dans le même temps partiellement ou totalement détruit; la cause des destructions se trouve donc dans l'atmosphère des conduites. L'analyse du béton corrodé révèle une teneur anormale en sulfate puisqu'elle atteint, exprimée en SO_3 , 30 % en poids du béton (Franquin). L'hydrogène sulfuré est donc le responsable des corrosions.

Traitabilité

La présence de sulfure dans les eaux usées admises dans les stations d'épuration exerce principalement une action sur les procédés biologiques.

Les sulfures sont toxiques pour des concentrations supérieures à 10-20 mg/l et favorisent le développement de bactéries filamenteuses (Thiotrix) entraînant des phénomènes de bulking. La consommation en oxygène est augmentée par l'oxydation des sulfures.

III. Mécanismes de la formation de l'hydrogène sulfuré dans les réseaux d'assainissement.

III - 1. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sulfuré

L'hydrogène sulfuré est un gaz. Sa température de liquéfaction est de -62 °C sous une pression de 1 atmosphère ou de 25 °C sous une pression de 20 atmosphères.

Ses limites d'inflammabilité sont de 4,5 et 45,5 % en volume, c'est un gaz susceptible de former avec l'air des mélanges explosibles; sa température d'auto-inflammation est de 250 °C, relativement basse ce qui peut être à l'origine d'incendies.

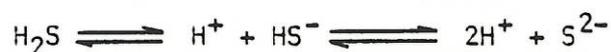
Sa densité par rapport à l'air est de 1,19. C'est donc un gaz lourd ayant tendance à s'accumuler dans les parties basses d'espaces non ventilés.

A 25 °C et sous une pression de 1 atmosphère un litre d'hydrogène sulfuré a une masse de 1,40 grammes dont 1,31 grammes de soufre.

Sa solubilité dans l'eau est relativement importante, plus grande que celle du gaz carbonique.

Le tableau page suivante établi par Pomeroy (1974) donne la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans l'eau sous une pression de 1 atmosphère et la quantité d'hydrogène dans l'air (exprimée en pression partielle et en mg de soufre par litre d'air) en équilibre avec une solution d'hydrogène sulfuré à 1 mg/l (exprimé en soufre) en fonction de la température.

En solution aqueuse l'hydrogène sulfuré se dissocie selon les relations suivantes :



Les constantes de dissociation sont de 10^{-7} et de $10^{-12,9}$ à 20°C.

Ces relations montrent qu'une augmentation de la concentration en ion H^+ , soit une diminution du pH, se traduit par un déplacement des équilibres et une augmentation de la concentration en hydrogène sulfuré moléculaire (H_2S).

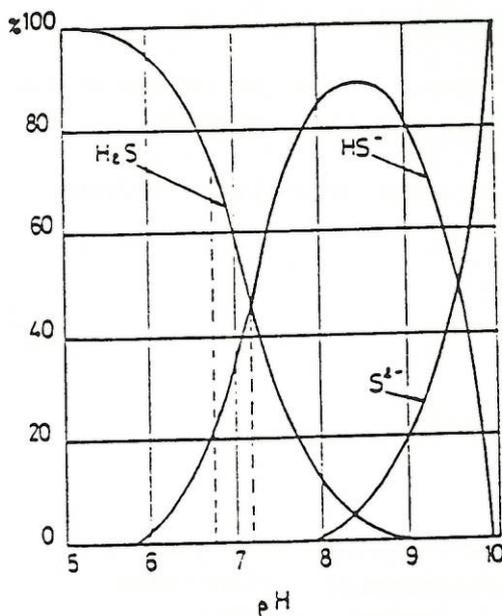
SOLUBILITE DE L'HYDROGENE SULFURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

température solubilité H ₂ S dans l'atmosphère en équilibre			
avec une solution à 1 mg/l en S			

°C	S mg/l	pression partielle ppm	S dans l'air mg/l

0	6648	150	0,214
1	6434	155	0,221
2	6227	160	0,228
3	6028	166	0,235
4	5834	171	0,242
5	5646	177	0,249
6	5465	183	0,256
7	5291	189	0,263
8	5124	195	0,271
9	4964	201	0,279
10	4810	208	0,287
11	4667	214	0,294
12	4529	221	0,302
13	4398	227	0,310
14	4271	234	0,318
15	4150	241	0,326
16	4033	248	0,334
17	3922	255	0,343
18	3816	262	0,351
19	3714	269	0,359
20	3618	276	0,368
21	3523	284	0,376
22	3432	291	0,385
23	3344	299	0,394
24	3258	307	0,403
25	3175	315	0,412
26	3095	323	0,421
27	3018	331	0,430
28	2945	340	0,440
29	2874	348	0,449
30	2806	356	0,459
35	2491	401	0,508
40	2221	450	0,560

La figure (Rigouard) et le tableau (Pomeroy (1977)) suivants donnent les pourcentages des différents formes ioniques de l'hydrogène sulfuré en fonction du pH.



pH	Proportion d'H ₂ S non ionisé	Proportion de HS ⁻
5.0	0.99	0.01
6.0	0.91	0.09
6.2	0.86	0.14
6.4	0.80	0.20
6.6	0.72	0.28
6.8	0.61	0.39
7.0	0.50	0.50
7.2	0.39	0.61
7.4	0.28	0.72
7.6	0.20	0.80
7.8	0.14	0.86
8.0	0.09	0.91
8.2	0.059	0.941
8.4	0.039	0.961
8.6	0.025	0.975
8.8	0.016	0.986
9.0	0.010	0.99

La distinction entre ces différentes formes ioniques est très importante puisque seul la forme non dissociée est strippée dans l'atmosphère et entraîne les problèmes d'odeurs, de corrosion et les risques d'intoxication.

III - 2. Origine des sulfures présents dans les effluents

L'origine des sulfures présents dans les eaux résiduaires est double :

- la plus importante est la décomposition des composés soufrés, sulfate inorganique ou molécules organiques (protéines animales ou végétales, sulfonate des détergents ...) par les bactéries. Les produits terminaux sont des sulfures, des sulfates ou des composés soufrés volatils tel que le méthylmercaptan (CH₃SH) et le diméthylsulfure (CH₃SSCH₃).

- la deuxième source de sulfure est le déversement d'eaux résiduaires industrielles contenant des sulfures directement dans les égouts : abattoirs, tanneries, industries du raffinage d'huiles et de la gazeification du charbon, teintureries ...

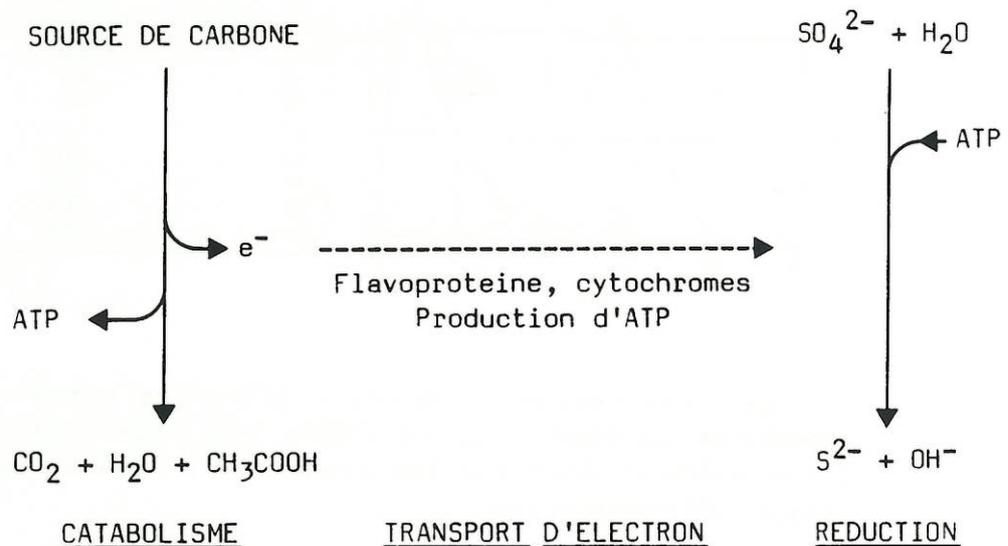
La composition typique d'une eau usée domestique est de 3-6 mg/l en soufre organique, 4 mg/l de soufre provenant des détergents et jusqu'à

20 mg/l de soufre sous la forme de sulfate (dans certaines zones cette concentration peut monter jusqu'à 60 mg/l). (Boon et Lister)

III - 3. Réduction des sulfates en sulfures

La principale source de sulfures est la réduction des sulfates par les bactéries sulfatoréductrices en milieu anaérobie.

Postgate a proposé le processus métabolique suivant :



Les substrats qui peuvent servir de sources de carbone et de donneurs d'électrons sont limités et varient suivant les souches bactériennes (acide lactique, acétique, butyrique ..., alcools : méthanol, éthanol, composés azotés : cystéine, choline).

Des cytochromes caractéristiques du métabolisme respiratoire ont été extraits des bactéries sulfatoréductrices, ils transportent les électrons du donneur organique à l'accepteur terminal. Du fait de la présence de ces transporteurs hémisés (molécule organique dont le noyau central est un atome de fer) les besoins en fer de ces bactéries sont importants.

Les bactéries sulfatoréductrices sont des bactéries anaérobies strictes, Gram négatif. Elles sont classées dans la famille des Spirillaceae; les deux genres les plus connus sont Desulfovibrio et Desulfotomaculum; il existe 8 espèces différentes (Drew, Chantereau).

Ces bactéries sont résistantes (métaux toxiques, antibiotiques, désinfectants), croissent entre pH 5 et pH 9,5, à des températures comprises entre -5 °C et +75 °C et peuvent supporter des pressions élevées (jusqu'à 10^5 KPa). Ces bactéries ne se développent que dans des milieux à bas potentiel d'oxydoréduction ($E_h < -100$ mV) et leur développement s'accompagne d'une chute de potentiel jusqu'à -250 mV, -300 mV (Postgate).

Les bactéries sulfatoréductrices sont des hôtes traditionnels des eaux d'égouts. L'importance des populations est variable : 10^3 à 10^{10} bactéries par 100ml, la valeur moyenne est de $3,6 \cdot 10^6$ bactéries /100 ml (Leclerc).

La réaction de réduction des sulfates en sulfures nécessite un milieu ne contenant pas d'oxygène dissous. Dans une conduite d'égout gravitaire non complètement remplie l'effluent n'est pas anaérobie car il est en contact avec l'air. L'oxygène de l'air diffuse dans l'effluent et réagit rapidement, sa concentration est dans la plupart des cas suffisante pour empêcher la réduction des sulfates dans l'effluent.

Sur les parois immergées des conduites d'évacuation des eaux usées se développe un biofilm constitué de biomasse et de matériaux divers. Dans des conditions "normales" l'épaisseur de ce biofilm est de l'ordre de 1 mm; pour une vitesse d'écoulement de l'effluent plus importante ou en présence de matières abrasives, l'épaisseur du biofilm peut être réduite à 0,3 mm ou moins; à des faibles vitesses d'écoulement, l'épaisseur du biofilm peut atteindre 3 mm.

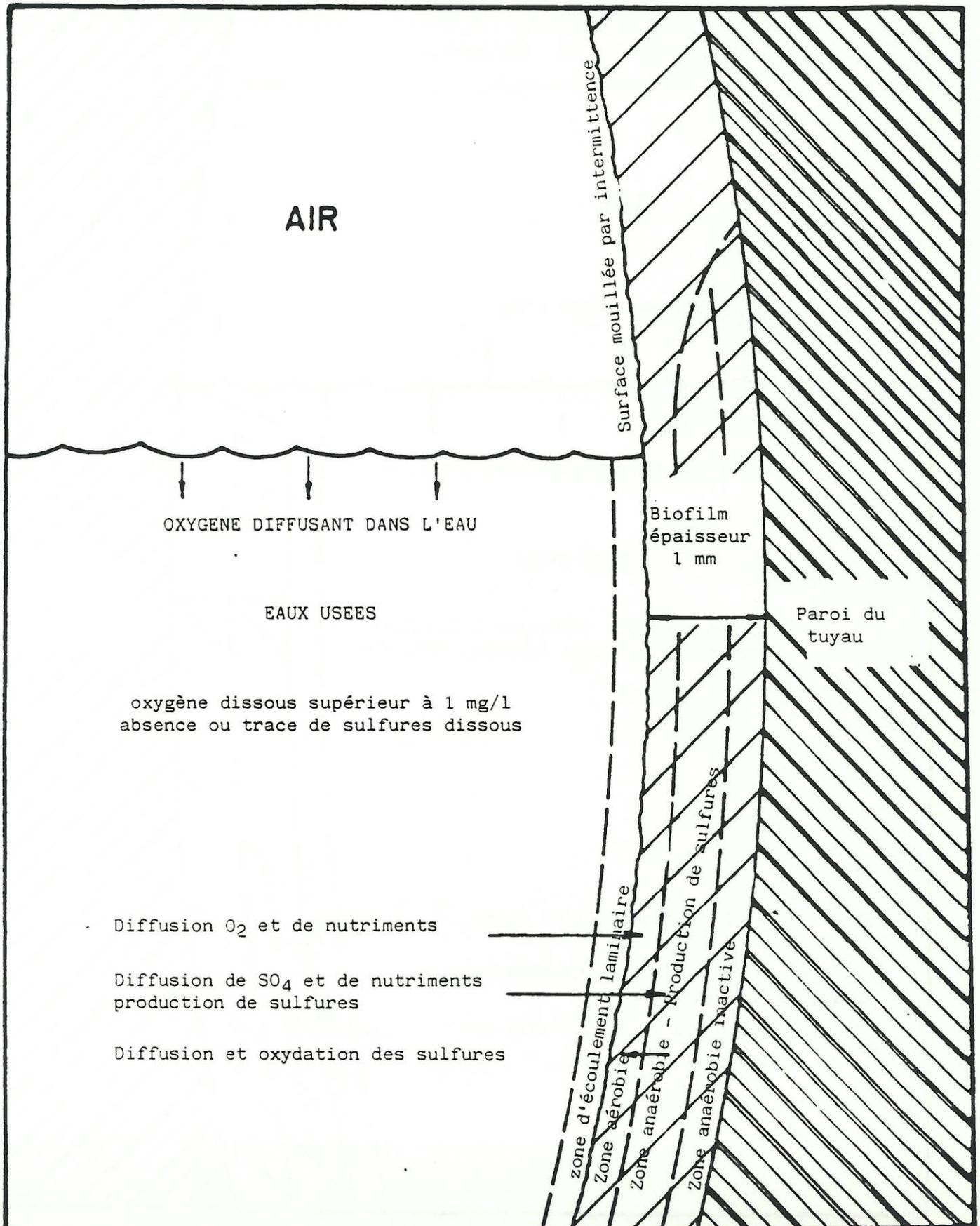
En présence d'oxygène dissous dans l'effluent, celui-ci diffuse à l'intérieur du biofilm mais il est rapidement consommé par des bactéries aérobies ce qui se traduit par une épaisseur de la zone aérobie du biofilm faible (0,3 mm); en dessous de cette couche aérobie se développe une zone anaérobie favorable au développement des bactéries sulfatoréductrices et à la formation de sulfure. Des calculs basés sur les coefficients de diffusion et les vitesses de production de sulfure ont permis de calculer que l'épaisseur de la zone anaérobie productrice de sulfure était de l'ordre de 0,3 mm ; en dessous on a une zone anaérobie inactive où il n'y a pas assez d'éléments nutritifs pour permettre une croissance bactérienne.

Les sulfures produits dans le biofilm diffusent dans l'effluent et sont oxydés par l'oxygène dissous à une concentration supérieure ou égale à 1 mg/l en oxygène dissous.

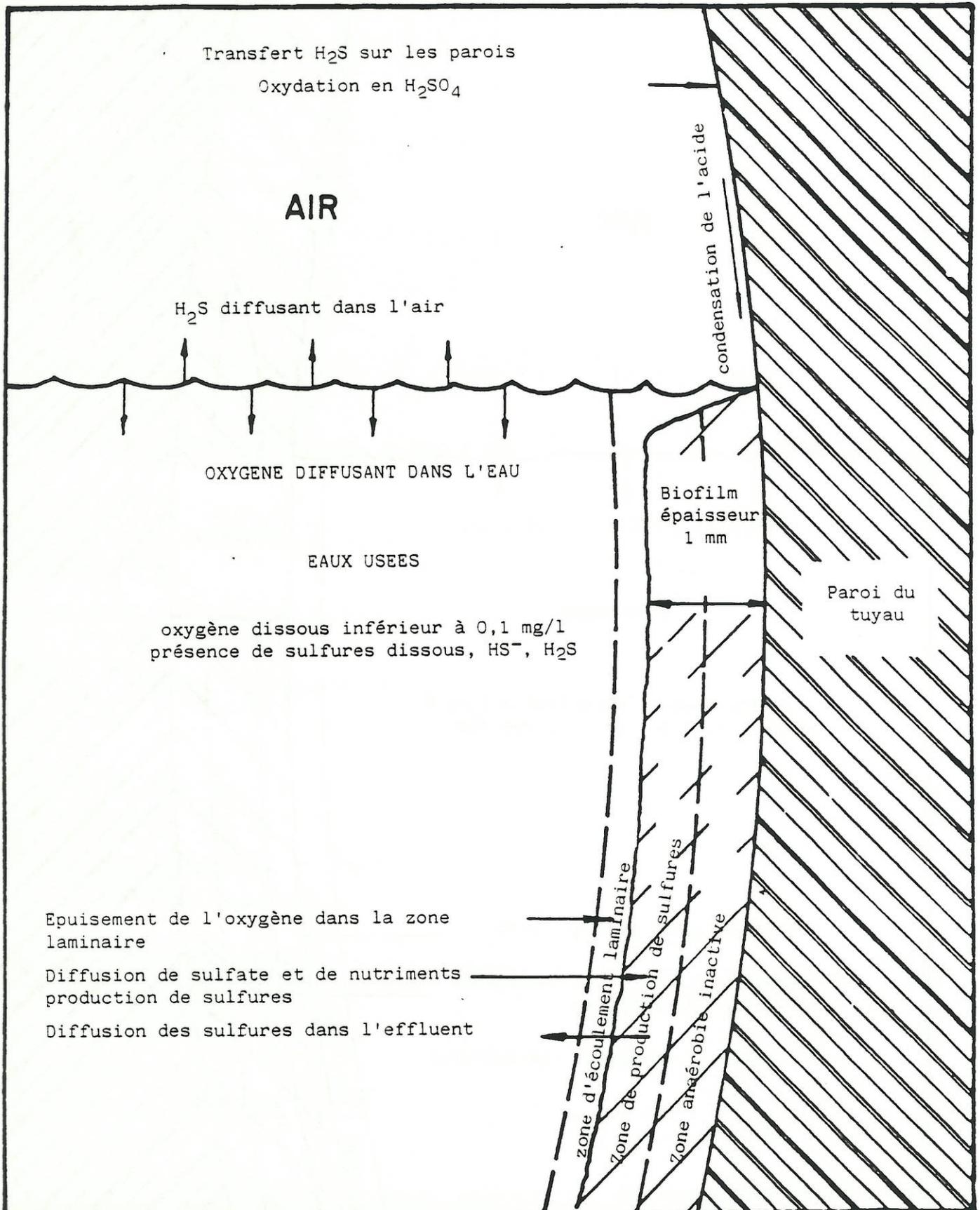
A une faible concentration en oxygène dissous, quelques dixièmes de mg/l, la totalité des sulfures n'est pas oxydée et il y a dégagement d'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère de la conduite.

Les deux figures, pages 16 et 17, dressées par Pomeroy (1974) résument ces réactions; la première schématise les réactions intervenant dans un effluent oxygéné, la deuxième les processus mis en jeu dans un effluent pauvre en oxygène dissous.

CONDITIONS DE MILIEU ET
REACTIONS INTERVENANT DANS UN EFFLUENT OXYGÈNÉ

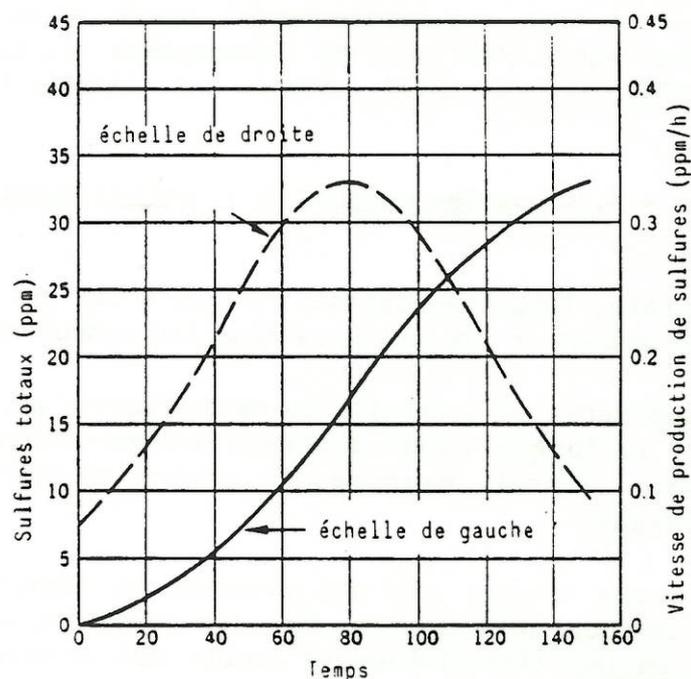


CONDITIONS DE MILIEU ET
REACTIONS INTERVENANT DANS UN EFFLUENT NON OXYGÉNÉ



Viehl cité par Thistlethwayte a mesuré la concentration de bactéries sulfatoréductrices dans le biofilm des conduites d'égout gravitaire et dans les conduites de refoulement; les populations sont équivalentes dans les deux cas : à peu près 10^8 bactéries par ml.

L'expérience montre que les sulfures peuvent aussi être produits à l'intérieur même de l'effluent si celui ci ne contient pas d'oxygène dissous. Thistlethwayte donne les résultats d'essais statiques de laboratoire réalisés en flacon avec de l'eau d'égout contenant 40 mg/l d'équivalent sulfure, principalement sous la forme de sulfate (voir figure suivante).



Dans un premier temps la production de sulfures suit une progression exponentielle puis chute rapidement, probablement à cause de la baisse de la concentration en sulfate et du manque d'éléments nutritifs.

Les comptages de bactéries sulfatoréductrices réalisés dans les eaux d'égout et dans le biofilm, mentionnés ci-dessus, montrent à l'évidence que la production de sulfure est plus importante dans le biofilm que dans les eaux d'égouts.

III - 4. Etude de la cinétique de production des sulfures en réseau d'assainissement.

Dans une conduite de refoulement ou dans une conduite en charge, la modélisation de la production de sulfure est relativement simple car il n'y a pas d'atmosphère au dessus de l'eau et donc pas d'échange gazeux : absorption d'oxygène ou diffusion d'hydrogène sulfuré.

De nombreux auteurs ont étudié les cinétiques de production de l'hydrogène sulfuré dans de telles conditions et ont proposé des méthodes de calcul permettant de prévoir la production de sulfure. (Thistlethwayte, Pomeroy (1974), Boon et Lister (1975), Holder).

Plus récemment quelques auteurs ont étudié le cas des conduites gravitaires où le tuyau est partiellement rempli et où s'établissent des échanges gazeux entre l'effluent et l'atmosphère des tuyaux. (Pomeroy et Parkhurst (1977), Pomeroy (1977), Kienow K.E. (1982), Zielinski (1983)).

III - 4.1. Cas des conduites de refoulement ou des conduites en charge

La première, l'équipe australienne de Thistlethwayte a étudié la cinétique de production des sulfures dans les conduites de refoulement.

Une étude menée en Australie et dans d'autres pays a montré que la production de sulfure en conduite de refoulement était comprise entre 0,3 g/m²/h et 1 g/m²/h, exprimée en gramme de sulfure par unité de surface de tuyaux.

Suite à ces études ils ont proposé la formule suivante pour calculer la production de sulfure dans les conduites de refoulement avec un pompage continu. (Thistlethwayte estime que la production de sulfure chute rapidement quand les pompes sont arrêtées ce qui semble en contradiction avec le paramètre temps de séjour dont l'influence semble démontrée.) (exemple de calcul en annexe 1)

$$G_S = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot V_S \cdot (DBO_5)^{0,8} \cdot (SO_4)^{0,4} \cdot 1,139^{(T-20)}$$

avec: G_S : production de sulfure par le biofilm en g/m²/h

V_S : vitesse moyenne d'écoulement en m/s

(DBO_5) et (SO_4) : exprimées en mg/l

T : température de l'effluent en °C

Cette formule empirique a été calculée pour des conduites de refoulement d'un diamètre variant de 30 cm à 130 cm avec une vitesse moyenne d'écoulement comprise entre 0,3 m/s et 0,9 m/s et une température d'effluent variant de 19 °C à 27 °C.

Les différents effluents pompés avaient une DBO_5 de 90 mg/l à 800 mg/l et une concentration en sulfate comprise entre 42 mg/l et 660 mg/l.

Cette équation suppose que la concentration en oxygène dissous est voisine de zéro et que la concentration en éléments nutritifs est proportionnelle à la DBO_5 .

Cette équation ne peut pas s'appliquer à des vitesses d'écoulement nulles ou faibles.

Pomeroy (1974,1977) a proposé une équation simplifiée en faisant les mêmes hypothèse que Thistlethwayte : oxygène dissous nul, concentration en éléments nutritifs proportionnelle à la concentration en DBO_5 , et en considérant de plus que la concentration en sulfate n'est pas un facteur limitant. Cette équation s'applique au cas d'un pompage discontinu.

Il a exprimé la production de sulfure dans une conduite de refoulement en fonction de la concentration en DBO_5 et de la température. (exemple de calcul en annexe 1)

$$\frac{dS}{dt} = M_a (DBO_5) 1,07^{t-20} r^{-1}$$

avec : dS/dt : variation de la concentration en sulfure dans l'effluent exprimée en mg/l/h

r : rayon hydraulique en m

Cette vitesse de production est à intégrer sur le temps de séjour de l'effluent dans la conduite. Avec cette équation on peut calculer la production de sulfure sur différentes périodes en utilisant le temps de séjour moyen 24 heures, le temps de séjour moyen nocturne ou diurne ou le temps de séjour calculé sur un cycle de pompage.

La distribution des valeurs de M_a étudiée sur 36 conduites de refoulement aux Etats-Unis révèle des valeurs comprises entre $0,87 \cdot 10^{-3}$ et $1,3 \cdot 10^{-3}$ avec une valeur moyenne de $1 \cdot 10^{-3}$.

Boon et Lister ont observé que les résultats obtenus avec l'équation de Pomeroy surestiment la production de sulfure et que celle-ci était mieux corrélée avec la concentration en DCO.

Ils ont modifié l'équation de Pomeroy et proposé la relation suivante : (exemple de calcul en annexe 1)

$$\frac{dS}{dt} = M_b (DCO) 1,07^{T-20} r^{-1}$$

avec une valeur de $M_b = 0,228 \cdot 10^{-3}$

Ces trois formules ne prennent en compte que la production de sulfure par le biofilm; Pomeroy (1977) donne les équations suivantes pour la production de sulfure dans l'effluent :

0,0015 (DBO₅) 1,07^{T-20}
 ou
 0,00067 (DCO) 1,07^{T-20}

En intégrant les deux modes de production de sulfure dans l'effluent, on a pu établir les trois équations suivantes :

$$\frac{dS}{dt} = 0,5 \cdot 10^{-3} V_S (DBO_5)^{0,8} (SO_4)^{0,4} 1,139^{(T-20)} r^{-1} \quad \text{Thistlethwayte}$$

$$\frac{dS}{dt} = M_a (DBO_5) 1,07^{T-20} r^{-1} (1+0,37 D) \quad \text{Pomeroy}$$

$$\frac{dS}{dt} = M_b (DCO) 1,07^{T-20} r^{-1} (1+0,37 D) \quad \text{Boon et Lister}$$

dS/dt : variation de la concentration en sulfure dans l'effluent exprimée en mg/l/h

V_S : vitesse moyenne d'écoulement en m/s

(DBO₅), (DCO) et (SO₄) : exprimées en mg/l

T : température de l'effluent en °C

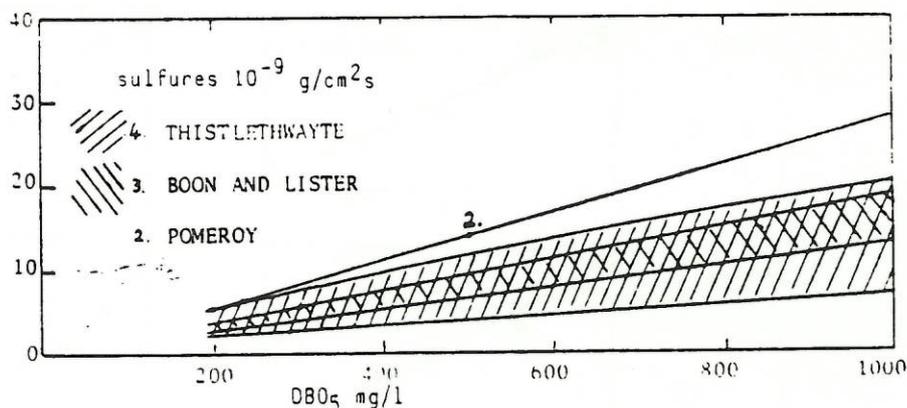
D : diamètre de la conduite en mètre

r : rayon hydraulique en mètre (pour une conduite en charge
 $r=1/4 D$)

Holder et ses collaborateurs ont comparé ces trois modèles. Les conditions étaient les suivantes :

- vitesse d'écoulement entre 0,3 m/s et 0,9 m/s
- concentration en sulfate 100 mg/l de SO_4^{2-}
- température de l'effluent 20 °C
- DCO 2 à 3 fois la concentration en DBO_5

La figure suivante extraite du document original résume les résultats obtenus.



Les trois méthodes de calcul donnent donc des résultats du même ordre de grandeur.

La méthode de Thistlethwayte est la seule à prendre en compte la concentration en sulfate et la vitesse d'écoulement mais elle a été établie pour des conditions de pompage continu. Cette méthode donne des valeurs surestimées si la vitesse d'écoulement est importante ou si la concentration en sulfate est grande.

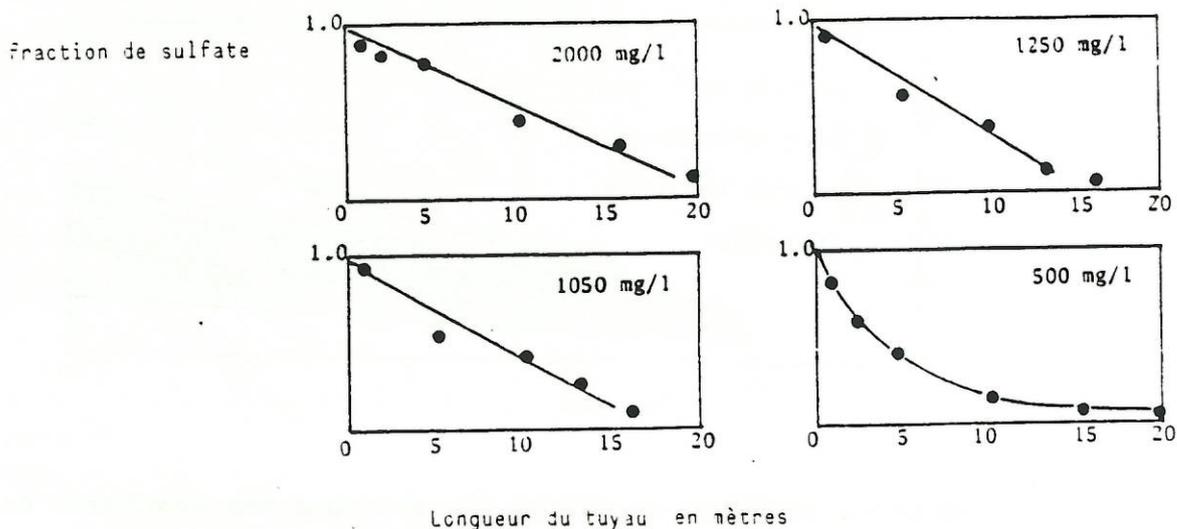
Par contre les méthodes de Pomeroy et de Boon-Lister donnent des résultats surestimés si la vitesse d'écoulement ou si la concentration en sulfate sont faibles.

Des essais pilotes en laboratoire menés par Holder et ses collaborateurs pendant une année ont permis d'étudier la cinétique de production des sulfures par le biofilm en conduite pleine.

les conditions opératoires étaient les suivantes :

- température 41 °C
- concentration en sulfate variant de 0 à 200 mg/l
- concentration en DBO_5 (lactate) choisie de façon à ne pas être limitante pour les bactéries sulfatoréductrices
- tuyaux en PVC

Les profils de concentration en sulfate en fonction de la longueur de tuyaux pour différentes concentrations initiales en sulfate (2000, 1250, 1050, 500 mg/l) sont regroupés dans les figures suivantes.



L'interprétation de ces résultats donnée par Holder est la suivante :

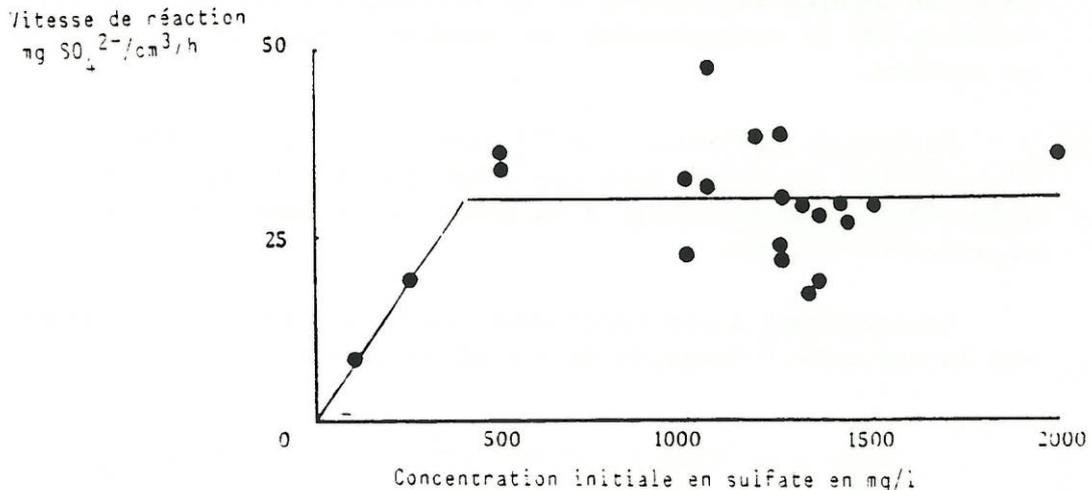
- pour une concentration initiale en sulfate supérieure à 500 mg/l la production de sulfure par le biofilm se fait à une vitesse constante et la transformation de sulfate en sulfure peut être assimilée à une réaction chimique d'ordre zéro,

- pour une concentration initiale en sulfate inférieure à 500 mg/l la vitesse de consommation du sulfate n'est pas constante, la concentration en sulfate est dans ce cas un facteur limitant.

Les auteurs ont complété cette expérimentation en refaisant 21 essais avec des concentrations initiales en sulfate variant de 100 mg/l à 2000 mg/l. Pour chaque essai la vitesse initiale de consommation du

sulfate et l'épaisseur moyenne du biofilm sont mesurés ce qui permet de calculer la vitesse de consommation de sulfate par volume de biofilm.

Les résultats sont reportés sur la figure suivante :



A partir de ces résultats Holder constate une vitesse maximum de réaction de 30 mg de $\text{SO}_4^{2-}/\text{cm}^3$ de biofilm/ heure à 41 °C.

III - 4.2. Cas des conduites gravitaires partiellement remplies

En 1977, Pomeroy et Parkhurst publient une étude sur la formation des sulfures en conduites gravitaires.

Dans les conduites partiellement remplies il y a généralement assez d'oxygène dissous pour empêcher la formation des sulfures à l'intérieur de l'effluent; une partie des sulfures produits par le biofilm est oxydée dans l'effluent et une autre partie est strippée dans l'atmosphère.

Ces auteurs proposent une formule à deux termes pour le calcul des variations de la concentration en sulfure dans l'effluent en fonction du temps : un terme positif prenant en compte la formation de sulfure dans le biofilm et un terme négatif modélisant les pertes de sulfure par oxydation et par dégagement dans l'atmosphère.

Le terme positif est identique à celui établi pour le cas des conduites pleines mais il ne tient pas compte de la formation de sulfure dans l'effluent. Le coefficient M_a est beaucoup plus faible que dans le cas des conduites de refoulement sauf pour des conduites de grand diamètre.

Il a été établi par Pomeroy (1974) que les pertes de sulfure par

oxydation ou par dégagement dans l'atmosphère sous forme d'hydrogène sulfuré sont proportionnelles à la concentration en sulfure.

Dans des conditions "normales" la concentration en oxygène dissous dans les égouts est faible et la vitesse d'oxydation des sulfures est fonction de la concentration en oxygène dissous et de la concentration en sulfure.

Parkhurst et Pomeroy (1972) cité par Pomeroy (1974) ont établi que l'absorption d'oxygène dans une conduite gravitaire est proportionnelle à la vitesse d'écoulement, à la pente de la conduite et à la profondeur moyenne hydraulique.

Conformément à ces hypothèses la formule de Parkhurst et Pomeroy est la suivante : (exemple de calcul en annexe 1)

$$\frac{dS}{dt} = M' (DBO_5) 1,07^{T-20} r^{-1} - N (s u)^{3/8} (S) d_m^{-1}$$

dS/dt : variation de la concentration en sulfure mg/l/h

(S) , (DBO_5) : concentration en sulfure et en DBO en mg/l

T : température de l'effluent en °C

s : pente de la conduite en m/m

u : vitesse de l'écoulement en m/s

r : rayon hydraulique en m

d_m : profondeur hydraulique moyenne en m

Les coefficients M' et N ont été déterminés expérimentalement; les auteurs proposent deux jeux de coefficients,

- avec le premier jeu : $M' = 0,32 \cdot 10^{-3}$ et $N = 0,64$ les concentrations en sulfure calculées seront dans tous les cas supérieures aux valeurs mesurées;

- avec le deuxième jeu : $M' = 0,32 \cdot 10^{-3}$ et $N = 0,96$ les valeurs calculées seront des moyennes des valeurs mesurées.

Ces coefficients peuvent être utilisés pour des conduites d'un diamètre inférieur à 1 mètre. Pour des tuyaux d'un diamètre de 1 à 2 mètre il est préférable d'utiliser pour M' la valeur $0,50 \cdot 10^{-3}$

Pomeroy (1977) donne la même équation mais utilisant la concentration en DCO à la place de la DBO_5 .

$$\frac{dS}{dt} = M' (DCO) 1,07^{t-20} r^{-1} - N (s u)^{3/8} (S) d_m^{-1}$$

Les jeux de coefficients sont alors :

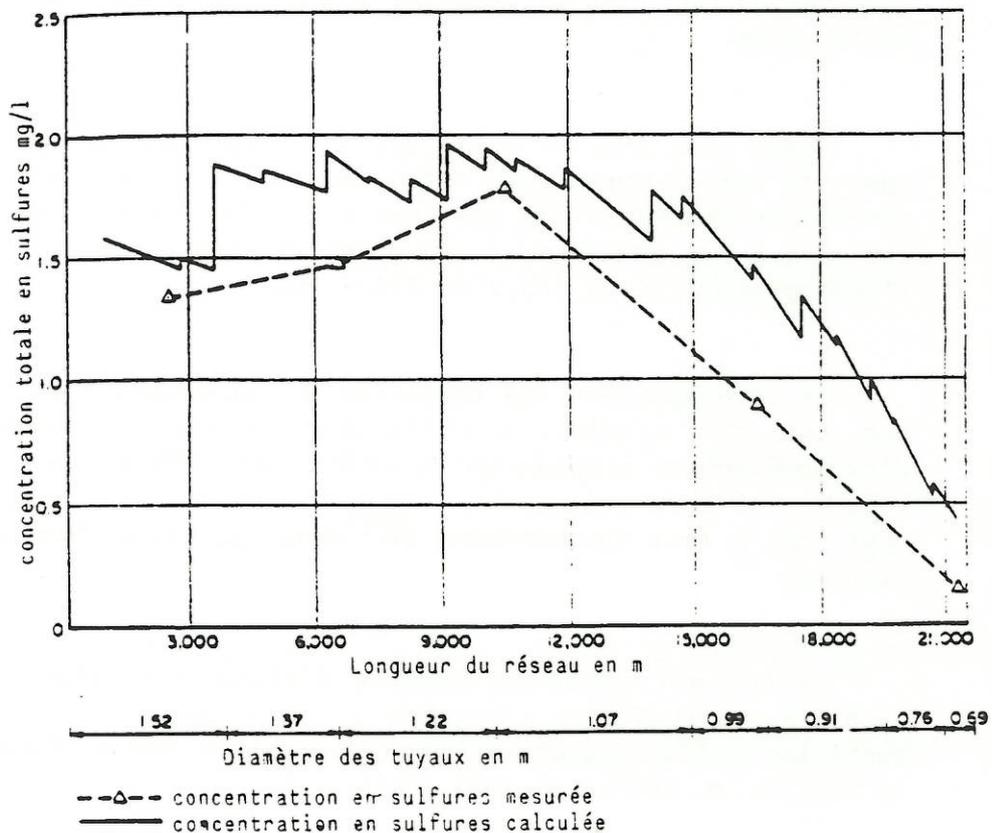
$$M' = 0,073 \cdot 10^{-3} \quad N = 0,96 \quad \text{pour des résultats moyens}$$

$$M' = 0,073 \cdot 10^{-3} \quad N = 0,64 \quad \text{pour des résultats maximaux}$$

Kienow K.E. (1978) et Kienow K.K. (1978) décrivent un programme informatique fonctionnant sur calculette et utilisant les équations ci dessus permettant de calculer la production de sulfure dans le cas des conduites gravitaires.

En 1980 Meyer a testé l'équation de Pomeroy et Parkhurst sur le réseau d'assainissement de la ville de Sacramento en Californie.

Les deux jeux de coefficients pour M' et N ont été testés. Il est apparu que la meilleure corrélation était obtenue avec $M' = 0,32 \cdot 10^{-3}$ et $N = 0,96$. (voir figure suivante).



III - 5. Influence de divers paramètres sur la production de sulfure

La production de sulfure en réseau d'assainissement étant un processus essentiellement biologique, il est influencé par de nombreux facteurs comme la température, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la concentration en oxygène dissous, le temps de séjour, la vitesse de l'écoulement ou l'épaisseur du biofilm.

Au cours de notre recherche bibliographique nous n'avons pas trouvé de références étudiant chacun de ces paramètres en détail. En effet il est impossible expérimentalement d'étudier sur un réseau d'assainissement l'influence d'un paramètre pris isolément.

Par contre des seuils à partir desquels la production de sulfure peut devenir un problème sont donnés dans la littérature.

Le rôle de la température est double. Une augmentation de la température favorise le développement des bactéries sulfatoréductrices productrices de sulfure mais accélère aussi la consommation d'oxygène par les bactéries aérobies contenues dans l'effluent.

Drew donne une valeur de 41 °C pour la température optimum de croissance des bactéries sulfatoréductrices. Musquere donne un seuil de température de 7 °C au dessous duquel la production de sulfure est négligeable.

Comme nous l'avons vu en III - 3. les bactéries sulfatoréductrices sont peu sensibles au pH, entre pH 5 et 9,5; le cas des eaux d'égout proches de la neutralité est tout à fait favorable à leur métabolisme. Par contre les variations de pH conditionnent fortement le dégagement de l'hydrogène sulfuré. (voir en III - 1.).

Le développement des bactéries sulfatoréductrices ne peut se faire que dans des conditions strictement anaérobies avec un potentiel d'oxydoréduction compris entre -200 mV et -300 mV. Ces conditions peuvent ne pas être respectées au sein même de l'effluent alors qu'elles sont tout à fait favorables à la production de sulfure à l'intérieur du biofilm.

La concentration en oxygène dissous est prépondérante dans le problème des sulfures. L'oxygène a une double action : inhibition des bactéries sulfatoréductrices et réoxydation des sulfures produits dans le biofilm et diffusant dans l'effluent.

Comme nous l'avons vu précédemment, Pomeroy (1974) donne une concentration en oxygène dissous de 1 mg/l au-dessus de laquelle il n'y aura pas de problème de sulfure et une concentration en oxygène dissous de 0,1 mg/l au dessous de laquelle peut se poser le problème des sulfures.

Le rôle de paramètres comme le temps de séjour et la présence de boues et de dépôts ne sont pas étudiés dans la littérature scientifique.

D'après nos contact avec différents exploitants de réseau d'assainissement on peut estimer que la production de sulfure devient non négligeable à partir de 4 heures de temps de séjour moyen 24 heures.

D'après la littérature scientifique la production de sulfure a essentiellement lieu à l'intérieur du biofilm fixé au paroi des conduites de refoulement. Cette affirmation est contredite par plusieurs exploitants de réseaux, avec lesquels nous avons été en contact, qui pensent qu'au contraire la production de sulfure est liée à la présence de dépôts et que le paramètre le plus important est le temps de séjour des boues et des dépôts à l'intérieur de la conduite de refoulement; le temps de séjour de ces dépôts pouvant être très supérieur au temps de séjour de l'effluent. Musquere conseille de maintenir des vitesses d'écoulement comprises entre 0,6 m/s et 1m/s pour limiter ces dépôts. Ces vitesses sont du même ordre de grandeur que celles utilisées dans les sections de refoulement où pourtant on constate la formation de sulfure.

IV - Corrosion des réseaux d'assainissement par l'hydrogène sulfuréIV - 1. Mécanismes de la corrosion

Nous étudierons principalement le mécanisme de la corrosion des ciments (conduite en béton, en fibre-ciment) qui sont les matériaux les plus largement utilisés et les plus gravement corrodés dans les réseaux d'assainissement.

L'hydrogène sulfuré produit dans l'effluent est dégagé dans l'atmosphère et il est oxydé en acide sulfurique au niveau des parois de la conduite. Ce processus a été étudié par Parker (1945, 1947, 1951, 1965) cité par le South African Council et Thistlethwayte, qui a montré que l'oxydation de l'hydrogène sulfuré était réalisée par des bactéries du genre Thiobacillus, et principalement par l'espèce Th. concretivorus.

Les bactéries du genre Thiobacillus sont des bactéries en bâtonnets Gram négatif, non sporulées, mobiles par un flagelle polaire et de petite taille (0,2 à 1,3 um). (Chantereau).

Milde et Sand ont étudié la flore bactérienne présente sur les parois émergées des conduites d'assainissement de la ville de Hambourg en Allemagne. Trois espèces différentes de bacilles ont été identifiées suivant les degrés de corrosion et le pH superficiel du béton.

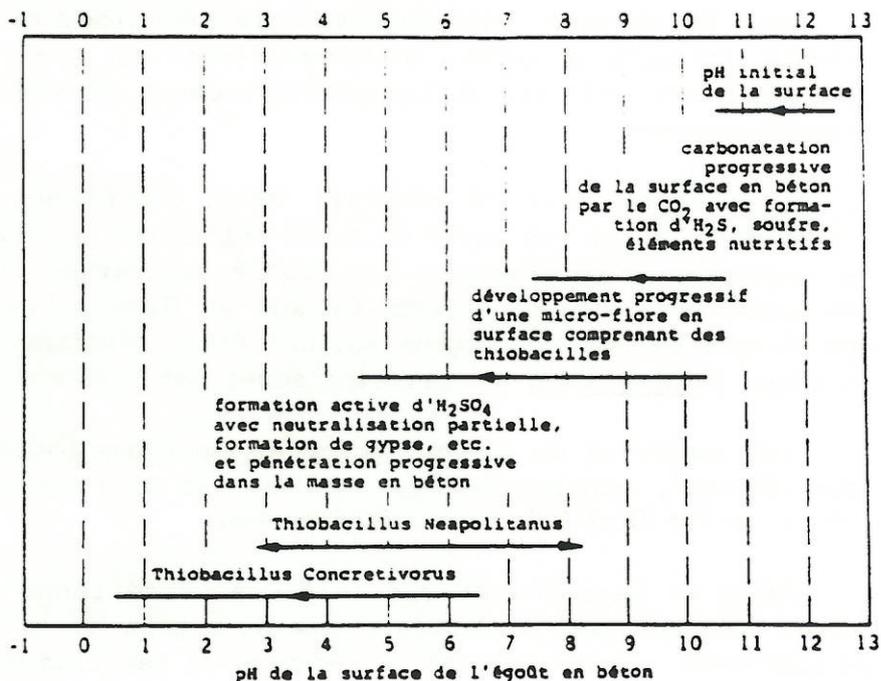
A des niveaux de corrosion importants et pour un pH superficiel du béton compris entre 1 et 2, l'espèce dominante est Th. thiooxidans (pour Milde Th. thiooxidans et Th. concretivorus forment une seule et même espèce alors que pour Chantereau ce sont deux espèces différentes),

à des niveaux de corrosion moyens et à un pH superficiel du béton compris entre 5 et 6, prédominance de Th. neapolitanus avec une faible concentration de Th. thiooxidans,

à des niveaux de corrosion faibles et pour un pH aux environs de 6, prédominance de Thiobacilles chimolithotrophes facultatifs.

La corrosion du béton commence par la baisse du pH superficiel suite au lessivage de la chaux en excès et à la carbonatation de la surface par le gaz carbonique dissous. Cette baisse de pH permet le développement de bactéries et notamment de thiobacilles qui amorcent la formation d'acide sulfurique ce qui entraîne une baisse du pH superficiel du béton. La baisse du pH permet le développement rapide de Th. neapolitanus et par la suite de Th. concretivorus et s'accompagne de la progression du processus de corrosion vers l'intérieur du béton.

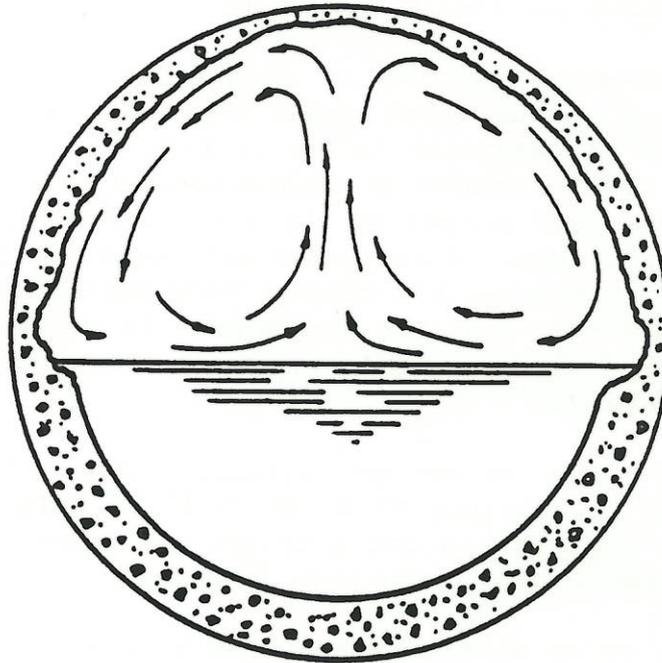
Le schéma suivant établi par Parker et repris par Thistlethwayte résume le processus de corrosion du béton.



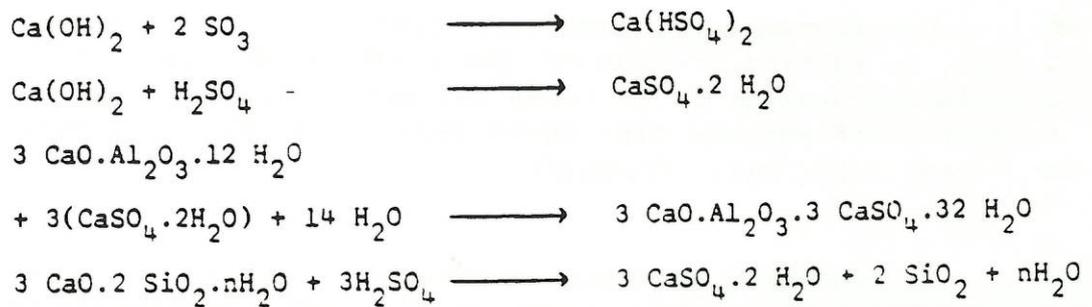
La corrosion du béton a lieu exclusivement dans la partie émergée du tuyau mais ne s'effectue pas de façon uniforme. Cette corrosion inégale du béton est due aux courants d'air dominants dans la canalisation, par lesquels l'apport d'hydrogène sulfuré gazeux vers les parois ne s'effectue pas partout uniformément. Dans une canalisation d'eaux usées, il existe normalement outre un courant d'air dirigé vers l'aval, une circulation d'air transversale due aux différences de température. La paroi du tuyau est généralement plus froide que l'eau ce qui entraîne un refroidissement de l'air et un mouvement descendant de celui-ci, tandis que l'air légèrement plus chaud subit un mouvement ascensionnel suivant l'axe du tuyau. Par conséquent, l'apport de gaz hydrogène sulfuré est le plus intense à la crête du tuyau.

Une autre cause de la corrosion inégale du béton réside dans l'écoulement de la solution acide sur la paroi du tuyau. Dans la partie de la paroi alternativement immergée ou non, les produits pâteux de réaction de l'acide sulfurique et du béton sont régulièrement emportés et la partie restante du béton est livrée à une nouvelle corrosion par l'acide qui s'égoutte à chaque niveau minimal de l'effluent. Une corrosion relativement profonde peut donc apparaître dans ces parties du tuyau.

La figure suivante donnée par Pomeroy (1974) illustre ces différents phénomènes.



Les réactions de corrosion qui interviennent sont les suivantes (Franquin, De Vriendt).



La chaux libre forme avec l'acide sulfurique du sulfate de calcium qui précipite.

Les aluminates réagissent avec le sulfate de calcium pour former des complexes sulfo-aluminates fortement hydratés; cela provoque d'abord un gonflement, une expansion et finalement un éclatement du béton.

Les silicates calciques hydratés sont détruits et perdent leurs propriétés mécaniques.

Il existe plusieurs types de ciments qui diffèrent par leur composition chimique ce qui leur confère une résistance différente face à la corrosion par l'acide sulfurique.

Les ciments Portland se caractérisent par une concentration importante en chaux libre due à l'hydratation. Ils sont donc très sensibles à la corrosion (c'est le type de ciment utilisé dans les tuyaux en béton employés en assainissement). L'addition de pouzzolanes qui fixe la chaux permet de diminuer la corrosion de ces bétons par l'acide sulfurique. La corrosion est aussi fonction de la teneur en aluminat tricalcique. Les ciments Portland les plus résistants face à la corrosion sont ceux qui contiennent le moins possible d'aluminat tricalcique (<5%). La décomposition des silicates hydratés est inévitable. (Franquin)

Les ciments riches en laitiers (>80%) n'ont pratiquement pas d'aluminat tricalcique ni de chaux libre mais ils contiennent des silicates. Ces ciments ont a priori une bonne résistance face à la corrosion par l'acide sulfurique. (Franquin)

Les ciments alumineux anhydres contiennent environ 40% d'alumine qui après hydratation conduisent à la formation d'aluminat de calcium de la forme CAH_{10} ou C_3AH_6 suivant la température. Il n'y a aucune formation de chaux ni d'aluminat tricalcique ce qui donne une excellente résistance à la corrosion acide. (Franquin) Ce type de ciments a été retenu par Pont-à-Mousson pour le revêtement intérieur de ces tuyaux en fonte.

Les ciments sursulfatés sont formés d'un mélange de laitier (80% à 85%), de sulfate de calcium (10% à 15%) et de ciment Portland (5%). Après hydratation il se forme des sulfo-aluminates de calcium. Ces ciments offrent une très bonne résistance face à la corrosion par l'acide sulfurique. (Franquin)

La vitesse de corrosion du béton par l'acide sulfurique dépend du flux d'hydrogène sulfuré dégagé par l'effluent, de l'alcalinité du béton et de l'efficacité de l'attaque acide.

Pomeroy (1974) établit une formule permettant de calculer la vitesse de corrosion : (exemple de calcul en annexe 1)

$$C = 1,14 k F_{sw} (1/A)$$

C : vitesse moyenne de corrosion en cm/an

1,14 : constante exprimée cm/an de béton, à une densité de 2,4 et une alcalinité de 1 exprimée en CaCO_3 , consommé par de l'acide produit par un flux de H_2S de $1 \text{ g/m}^2/\text{an}$

k : efficacité de la réaction acide (corrosion) déterminée par la fraction de l'acide restant sur les parois (pour une production rapide d'acide et une vitesse importante de condensation, la plus grande partie de l'acide formé peut retourner dans l'effluent et on a une valeur de $k=0,3$. Dans le cas contraire on peut avoir une valeur de $k=1$.)

F_{sw} : flux d' H_2S en $\text{g/m}^2/\text{h}$

A : alcalinité du béton en CaCO_3 (gramme d'équivalent CaCO_3 contenu dans un gramme de béton; $A=0,2$ pour un ciment classique)

Le flux d'hydrogène sulfuré arrivant sur les parois du tuyau est exprimé par la formule suivante :

$$F_{sw} = 0,69 (su)^{3/8} J (S) (b/P')$$

0,69 : coefficient expérimental

s : pente de la conduite

u : vitesse de l'écoulement en m/s

(S) : concentration en sulfure dissous en mg/l

J : fraction de sulfure dissous présents sous forme H_2S ; c'est une fonction du pH (voir II - 1.)

b/P' : rapport de la surface de l'écoulement sur le périmètre exposé à la corrosion

Meyer (1980) a testé cette formule sur le réseau d'assainissement de la ville de Sacramento en Californie.

Le tableau suivant extrait du document original rassemble les résultats des mesures de corrosion effectuées dans plusieurs conduites

et les valeurs calculées correspondantes. La période prise en compte va de 1962 à 1976.

DIAMETRE DES CONDUITES m	PROFONDEUR DE LA CORROSION cm	
	calculée k=1	mesurée
0,69	0,3	0
0,76	0,4	0,1
0,91	0,6	0,8
0,99	0,8	0,8
1,07	1,1	1,5
1,22	1,4	2,0
1,37	1,8	1,8
1,52	2,0	2,1

Les structures en béton sont très sensibles à la corrosion par l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfurique mais c'est aussi le cas des structures métalliques.

L'hydrogène sulfuré réagit directement avec beaucoup de métaux comme le cuivre ou le fer.

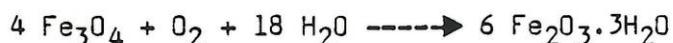
Les réactions d'attaque sur le fer et sur certains de ses composés sont les suivantes (Munger)



Le sulfure de fer, très réactif réagit avec l'oxygène pour donner de l'oxyde de fer



La réaction se poursuit et "l'oxyde de fer noir" (Fe_3O_4) est transformé en "oxyde de fer rouge"



Cette corrosion se manifeste sur les parties métalliques en contact avec l'hydrogène sulfuré : vannes des postes de relèvement, bouches

d'égout et aussi sur les échelles métalliques dans les trous d'homme ce qui peut être la source d'accidents.

L'acier inoxydable présente une bonne résistance face à la corrosion par l'hydrogène sulfuré (Rigdon).

Les composés en matières plastiques, PVC, polyéthylène sont employés largement en remplacement des matériaux conventionnels détruits par l'hydrogène sulfuré. Ces composés semblent inertes face à l'hydrogène sulfuré.

C'est aussi le cas des tuyaux en grès.

IV - 2. Conséquences sur les réseaux d'assainissement

De nombreux exemples de corrosion de réseaux d'assainissement sont mentionnés dans la littérature scientifique principalement en Afrique du Sud (South African Council) en Australie (Thistlethwayte) et dans certains états des Etats-Unis (Pomeroy (1974,1977), Sewell, Kienow K.K. (1980)). Aldred décrit les problèmes de corrosion du réseau d'assainissement de Bagdad en Irak et Walton le cas du réseau d'assainissement de Koweit.

Dans tous ces exemples la longueur des réseaux est importante, les climats sont chauds et le manque de relief nécessite de nombreux postes de refoulement. Ces conditions favorisent fortement la corrosion par l'hydrogène sulfuré. Pomeroy (1974) cite l'exemple d'un réseau où la voûte supérieure des tuyaux en béton a été totalement détruite en 3 ans.

Les conditions en Europe sont moins extrêmes cependant certaines villes connaissent des problèmes, c'est notamment le cas de Hambourg en Allemagne. (Maidl, Seyfried).

En France la liste exhaustive des cas recensés est citée en annexe 2.

La corrosion n'est pas uniforme sur l'ensemble du réseau, elle est dépendante de sa structure.

La corrosion est importante sur les collecteurs principaux et

moindre sur les collecteurs latéraux comme le montre le tableau suivant établi par Walton sur le réseau de Koweït.

	Collecteur principal					Collecteurs latéraux				
	Longueur totale	S	M	L	OK	Longueur totale	S	M	L	OK
Longueur	12 870	6713	4528	1270	359	39 185	9808	19006	5773	4598
%		52 %	35 %	10 %	3 %	-	25 %	48 %	15 %	12 %

Les longueurs sont exprimées en mètre

S : corrosion sévère
M : corrosion moyenne
L : corrosion légère
OK : pas de corrosion

Ces résultats sont spécifiques à un réseau et il est évident que dans un autre cas les pourcentages seront différents notamment en fonction de la longueur des différentes branches latérales.

Tous les auteurs s'accordent pour dire que la zone de corrosion la plus fréquente et la plus importante se trouve en aval des conduites de refoulement.

En effet dans les conduites de refoulement la concentration en oxygène dissous diminue en fonction de la longueur et peut devenir très faible ce qui favorise la production de sulfure. L'hydrogène sulfuré n'est pas dégagé dans la conduite de refoulement mais au niveau du déversement dans la conduite gravitaire favorisé en cela par les turbulences. La conduite de refoulement n'est pas attaquée par l'hydrogène sulfuré sauf aux endroits où le tuyau n'est pas totalement rempli et où il y a de l'oxygène dans l'atmosphère; c'est notamment le cas à l'extrémité aval de la conduite de refoulement pendant l'arrêt des pompes.

Les bâches de reprise des effluents sont le deuxième type d'ouvrage susceptible d'être le siège de corrosion par l'hydrogène sulfuré. Si ces ouvrages sont surdimensionnés le temps de séjour hydraulique est très long ce qui favorise l'anaérobiose et la production de sulfure. Les turbulences créées par le déversement des eaux dans la bache de reprise accentuent le dégagement d'hydrogène sulfuré et entraînent une corrosion au niveau des parois en béton.

Dans les zones d'égout gravitaire à faible pente la production de sulfure peut être importante car les faibles vitesses d'écoulement

favorisent le développement de biofilm sur les parois et diminuent les échanges gazeux notamment l'absorption d'oxygène. Dans ces zones il peut donc y avoir dégagement d'hydrogène sulfuré accentué par certains ouvrages et corrosion des conduites. En France il n'y a aucun cas recensé où la production de sulfures est liée à un réseau gravitaire.

V - Formation d'odeurs dues à l'hydrogène sulfuré

L'hydrogène sulfuré donne une odeur caractéristique "d'oeuf pourri" pouvant devenir très désagréable pour le voisinage des ouvrages d'assainissement défectueux.

Les seuils de détection dans l'air varient suivant les personnes mais aussi en fonction d'autres facteurs comme l'humidité.

Les seuils de perception de l'hydrogène sulfuré déterminés en laboratoire sont différents suivant les auteurs : 0,003 ppm à 0,03 ppm pour Pomeroy et Cruse, 0,07 ppm pour De Vriendt et 0,1 ppm pour Thistlethwayte. Ce dernier auteur estime que le seuil de perception de l'hydrogène sulfuré dans des conditions réelles (air provenant d'un égout) diminue et n'est plus que de 1,0 ppm pour la plupart des personnes.

Le problème des mauvaises odeurs peut être traité préventivement en inhibant la formation de sulfure ou en les détruisant directement dans l'effluent; ces techniques ont l'avantage d'éliminer en même temps les problèmes d'odeurs et de corrosion. Nous les étudierons dans le chapitre VIII.

Différentes techniques spécifiques de traitement de l'air sont envisageables :

- dilution de l'air pollué par de l'air frais
- traitement chimique de l'air
- utilisation de produits masquants

Ces techniques sont peu utilisées dans le domaine de l'assainissement car ce sont des solutions ponctuelles ne traitant pas les problèmes de corrosion et leurs coûts sont importants. La préférence est faite aux techniques préventives permettant de traiter à la fois les problèmes de corrosion et d'odeurs sur une grande partie du réseau.

Deux auteurs étudient sommairement ces techniques : Santry et Thistlethwayte.

V - 1. Elimination des odeurs par dilution

Le principe de cette méthode est d'abaisser la concentration en hydrogène sulfuré dans l'air pollué en dessous du seuil de perception par dilution avec de l'air frais.

Cette dilution est réalisée par des cheminées rejetant l'air pollué en hauteur ce qui permet une dispersion de l'air pollué avant qu'il ne retombe au niveau du sol. Les vents, généralement plus forts en hauteur augmentent cette dispersion. La hauteur effective des cheminées peut être augmentée par l'installation d'une ventilation forcée.

La localisation de ces cheminées doit prendre en compte les vents dominants pour éviter de rejeter l'air pollué vers des lieux publics avant complète dilution et la présence d'immeubles ou de hauteurs pouvant perturber l'efficacité de ces ouvrages.

Une deuxième technique consiste à amener mécaniquement de l'air frais, en quantité suffisante pour éliminer les odeurs au point de rejet de l'air pollué. Cette solution est plus économique que la technique consistant à faire circuler de l'air frais dans l'ensemble du réseau. Lors de la mise en oeuvre de cette technique il convient d'éviter au maximum de réaspirer l'air rejeté. Un chauffage de l'air rejeté suffisant pour établir une différence de température de quelques degrés entre l'air rejeté et l'air aspiré permet d'éliminer les risques de recirculation.

V - 2. Procédés de traitement chimique de l'air

Le principe de ces procédés est d'éliminer l'hydrogène sulfuré du gaz par oxydation chimique.

Les principaux oxydants pouvant être utilisés sont le chlore, l'ozone mais aussi le permanganate ou l'arseniate.

Pour l'ozone la dose à mettre en oeuvre est de 5 à 20 mg/m³, les temps de contact peuvent être de plusieurs minutes (Jarosz).

V - 3. Utilisation de produits masquants

Le principe de ces produits consiste à superposer une odeur plus forte censée être agréable (pins, fleurs ...) à l'odeur incriminée.

L'emploi de ces produits doit être réservé à des utilisations temporaires car leur efficacité est subjective et à long terme ils peuvent être mal ressentis par le public et devenir eux mêmes une nuisance.

VI - Sécurité du personnel en présence d'hydrogène sulfuré

VI - 1. Effets de l'hydrogène sulfuré sur l'organisme

L'hydrogène sulfuré compte parmi les gaz courants les plus toxiques et son inhalation accidentelle provoque encore souvent des intoxications graves pouvant avoir une issue fatale.

C'est un irritant oculaire, nasal et pharyngé dont la toxicité est à rapprocher de celle de l'acide cyanhydrique. L'effet de l'inhalation d'acide cyanhydrique est cependant considéré comme plus rapide.

L'hydrogène sulfuré inhalé à très faibles doses est transformé tout d'abord dans le sang en sulfures alcalins et si les quantités sont faibles l'ion S^{2-} est oxydé en sulfate; lors de l'inhalation de quantités importantes, les possibilités immédiates d'oxydation de l'organisme étant dépassées, l'action pathogène apparaît avec un effet au niveau cellulaire.

Ce n'est pas un poison cumulatif.

Les manifestations pathologiques associent une paralysie complète du système nerveux central, des troubles respiratoires essentiellement centraux et des lésions d'irritations locales des muqueuses.

L'hydrogène sulfuré a une action paralysante sur le nerf olfactif à des concentrations de l'ordre de 150 ppm; la détection du gaz par l'odorat n'est donc pas un critère de sécurité fiable.

Les effets du gaz sur l'organisme varient selon la concentration du toxique dans l'air inhalé :

- à des concentrations comprises entre 50 et 500 ppm et pour de courtes expositions, les sujets se plaignent de sensation de malaise suivie de migraines qui peuvent persister quelques jours. Les sujets atteints présentent une démarche hésitante, ont des sensations d'euphorie et se plaignent de dérobement et de douleurs des membres inférieurs.

Des phénomènes irritatifs sont présents au niveau des muqueuses oculaires (conjonctivite), respiratoires (rhinite, tracheo-bronchite, oedème pulmonaire). On a également décrit pour ce type d'exposition des pertes de connaissance brèves de quelques secondes. Ces "coups de gaz" peuvent être dangereux s'ils ne sont pas reconnus comme un avertissement.

- des concentrations plus élevées de 500 ppm à 700 ppm provoquent très rapidement, après quelques sensations de brefs malaises, une perte

de connaissance sans trouble respiratoire. Le sujet récupère assez rapidement dès la sortie de l'atmosphère toxique. Cependant des migraines, des signes d'atteinte pulmonaire et des brûlures épigastriques peuvent persister.

- lorsque les concentrations atteignent 700 ppm ou plus, les intoxications sont toujours graves même pour des durées d'exposition très brèves. La perte de connaissance est immédiate, brutale, c'est le "coup de plomb" des vidangeurs. Elle s'accompagne d'un coma profond, agité, convulsif, de dyspnée, de cyanose, puis d'arrêt respiratoire. Dans ce cas le pronostic vital est rapidement mis en jeu, le taux de survie est faible.

VI - 2. Réglementation

En France il n'existe pas de valeurs réglementaires concernant la concentration en hydrogène sulfuré dans l'atmosphère des lieux de travail.

La circulaire du Ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parue au Journal Officiel) fixe des valeurs limites d'exposition (VLE) et des valeurs moyennes d'exposition (VME) pour certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail; le cas de l'hydrogène sulfuré est abordé. (le texte de cette circulaire a été publié dans le "Cahier de Notes Documentaires", N°109, 4^{ème} trimestre 1982, ND 1401-109-82)

"La VME est la valeur admise pour la moyenne dans le temps des concentrations auxquelles un travailleur est effectivement exposé au cours d'un poste de 8 heures".

"La VLE, compte tenu des moyens de prélèvement et de mesure, n'est pas obligatoirement la valeur maximale d'une concentration instantanée, mais la durée sur laquelle cette concentration est mesurée ne saurait dépasser 15 minutes".

La circulaire précise :

"il est à noter que les valeurs admises ... n'ont pas de caractère réglementaire ... cependant, en cas de dépassement caractérisé créant une situation dangereuse, il appartiendra à l'inspecteur du travail de proposer une mise en demeure au titre de l'article L.231-5 du code du Travail".

Le tableau suivant donne les valeurs des VLE et VME fixées en France et les valeurs maximales admises aux USA et URSS pour la concentration en hydrogène sulfuré dans l'atmosphère des lieux de travail.

FRANCE									
VLE					VME				
USA		URSS		USA		URSS		URSS	
ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
H ₂ S	10	14	5	7	10	14	10	10	

(extrait du "Cahier de Notes Documentaires", N°121, 4^{ème} trimestre 1985, ND 1555-121-85)

En condition normale la concentration en hydrogène sulfuré dans l'air d'égout est nulle. Le seuils de détection de l'hydrogène sulfuré dans l'air est compris entre 0,1 et 10 ppm et n'est plus décelable à des concentrations supérieures à 150 ppm.

En France l'objectif à terme pour la VME est de 2ppm.

Les valeurs limites d'exposition fixées aux USA par l' ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) et en URSS dans la norme GOST 12.1.005-76 du 1^{er} janvier 1977 sont des valeurs "plafonds" qui ne doivent pas être dépassées même de façon instantanée.

Les seuls textes réglementaires traitant des risques d'intoxication lors de travail en égout sont les décrets N° 84-1093 et 84-1094 du 7 décembre 1984 promulgués par le Ministère du Travail. (Journal Officiel du 8 décembre 1984 et circulaire du Ministère du Travail du 1^{er} mai 1985 (non parue au Journal Officiel). Les textes des décrets et de la circulaire sont parus dans le "Cahier de Notes Documentaires", N°121, 4^{ème} trimestre 1985, ND 1559-121-85).

L'article R.232-2 du décret 84-1093 stipule :

"Dans les puits, conduites de gaz , carneaux, conduits de fumée, cuves, réservoirs, citernes, fosses, galeries et dans les lieux où il n'est pas possible d'assurer de manière permanente le respect de la présente sous-section", (c'est-à-dire maintenir un état de pureté de l'atmosphère propre à préserver la santé des travailleurs), "les travaux ne doivent être entrepris qu'après vérification de l'absence de risque pour l'hygiène et la sécurité des travailleurs et le cas échéant après assainissement de l'atmosphère."

Ces décrets sont applicables depuis le 1^{er} décembre 1986.

En plus de ces textes existent plusieurs recommandations de la Caisse Nationale d'Assurance Maladie traitant des risques du travail en galeries souterraines :

- recommandation R.220 "Risques d'intoxication présentés par l'hydrogène sulfuré",
- recommandation R.160 "Prévention des risques au cours des interventions sur et dans les cuves réservoirs et autres volumes creux",
- recommandation R.119 "Travaux dans les cuves et réservoirs".

VI - 3 Règles de sécurité

De l'ensemble de la littérature et à partir des contacts que nous avons eus avec différentes sociétés exploitant des réseaux nous pouvons recenser les règles de sécurité suivantes :

- avant chaque descente dans un regard ou un égout et au cours du travail il convient de vérifier que la concentration en hydrogène sulfuré est inférieure aux limites de sécurité, (cf VI - 4)
- les regards de visite situés en amont et en aval doivent être ouverts plusieurs minutes avant la descente de façon à établir une bonne ventilation de la conduite,
- aucune personne ne doit circuler seule dans un égout,
- un homme de garde doit rester en permanence à la surface près du regard et garder le contact avec l'équipe au travail,
- dès les premiers symptômes de migraines, d'étourdissements, de nausées ..., le personnel doit évacuer la conduite et des mesures doivent être réalisées pour déterminer la concentration en polluant avant de reprendre le travail,
- en cas de problème de l'équipe dans la conduite, l'homme de garde doit tout d'abord donner l'alerte et en aucun cas descendre dans la conduite sans moyens de détection ou de protection.

VI - 4. Dispositifs de détection de l'hydrogène sulfuré dans l'air

On peut distinguer deux types différents d'appareil de détection de l'hydrogène sulfuré pouvant être utilisés par le personnel travaillant en égout.

Le premier type d'appareil est fondé sur le principe des cellules électrochimiques polarographiques.

L'échantillon d'air à analyser est amené en continu jusqu'à la cellule de mesure par diffusion à travers une membrane poreuse au gaz. La cellule électro-oxyde l'hydrogène sulfuré et il en résulte un signal électrique, proportionnel à la teneur en hydrogène sulfuré dans l'air, qui est alors amplifié pour aller solliciter l'indicateur.

Ces appareils sont réglés en usine et déclenchent un avertisseur sonore et/ou lumineux quand la concentration en hydrogène sulfuré atteint le seuil d'alarme.

Ces appareils existent avec ou sans affichage de la concentration en hydrogène sulfuré; les exploitants de réseaux semblent préférer les appareils possédant seulement une alarme sonore, l'affichage de la concentration en hydrogène sulfuré pouvant entraîner des interprétations dangereuses de la part du personnel.

Ce type d'appareil existe en détection d'hydrogène sulfuré seule ou combinant la détection de l'hydrogène sulfuré, le risque d'explosion et le manque d'oxygène.

En fonctionnement normal ces appareils sont portés par l'utilisateur mais ils peuvent être utilisés accrochés à une corde pour tester l'atmosphère d'un égout à l'ouverture d'un tampon.

Les avantages de ce type d'appareil sont qu'ils permettent un fonctionnement en continu porté directement accroché à une poche de l'utilisateur, qu'ils sont d'une taille réduite et ils sont autonomes (alimentation par piles ou par chargeur).

Le prix de l'appareil pour la détection de l'hydrogène sulfuré seul est de l'ordre de 5000 francs et de 12.000 francs pour l'appareil intégrant les trois fonctions.

Le deuxième type d'appareil utilise des tubes colorimétriques contenant un réactif très stable et une substance porteuse. Pour une mesure il suffit de casser les deux extrémités d'un tube colorimétrique et de le placer sur un appareil de prélèvement constitué par une poire d'un volume fixe. En comprimant la poire et en la relâchant un volume

fixe de gaz traverse le tube colorimétrique. La lecture de la concentration en hydrogène sulfuré se fait directement sur l'échelle du tube colorimétrique.

Les gammes de concentration mesurée sont de 1-200 ppm et de 100-4000 ppm suivant les tubes utilisés.

Ces appareils permettent de doser un grand nombre de gaz différents en utilisant les tubes colorimétriques adéquats.

Il existe en accessoire un tuyau de prélèvement permettant le contrôle de l'atmosphère d'une conduite sans être obligé d'y descendre.

Le principal avantage de ce système est son prix : 900 francs pour la poire d'échantillonnage et le tuyau de prélèvement plus 112 francs par boîte de dix tubes colorimétriques (1-200 ppm).

Les inconvénients de ce système sont : son mode de fonctionnement discontinu et le risque d'erreur ou d'interprétation lors de la lecture.

VII - Prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré dans la conception d'un réseau neuf

VII - 1. Aspects réglementaires

La circulaire n° 77.284/INT du Ministère de l'Intérieur du 22 juin 1977 : "Instruction relative aux réseaux d'assainissement des agglomérations" est le seul texte officiel définissant les mesures permettant de limiter les problèmes dus à l'hydrogène sulfuré. Trois points sont abordés :

- limitation des dépôts par autocurage des réseaux gravitaires,
- ventilation des réseaux,
- conception des sections de refoulement et des stations de pompage.

Au chapitre V de la circulaire il est précisé :

pour les systèmes unitaires :

"En vue de la réalisation de réseaux "auto-cureurs" et satisfaisant aux préoccupations hygiéniques qui impliquent l'évacuation rapide et continue de tous les déchets fermentescibles, la pente des ouvrages devrait permettre pour des débits pluviaux atteints assez fréquemment, l'entraînement des sables, et pour le débit moyen des eaux usées, celui des vases organiques fermentescibles. On tend vers la satisfaction de ces conditions dans les ouvrages calculés pour l'évacuation du ruissellement de fréquence décennale en y réalisant des vitesses de l'ordre de 0,60 m par seconde pour 1/10 du débit à pleine section et de 0,30 m par seconde pour 1/100 de ce même débit. Ces limites sont respectées toutes deux avec des vitesses à pleine section de l'ordre de 1 m par seconde dans des canalisations circulaires et de 0,90 m par seconde dans les ouvrages ovoïdes."

pour les systèmes séparatifs :

"En raison de la régularisation progressive des débits sur le parcours du réseau, c'est dans les portions amont que les conditions d'autocurage sont les plus délicates à réaliser. On est ainsi conduit dans ces portions à rechercher des pentes de l'ordre de 4 à 5/1000, pour des canalisations élémentaires afin d'améliorer le régime des vitesses... On reconnaîtra aisément, par une étude rapide, si le calcul systématique des pentes sur ces bases permet étant donné la topographie du terrain, l'établissement d'un réseau gravitaire. Si cette condition n'était pas remplie, il y aurait lieu d'abaisser la pente des canalisations de tête à 3/1000. Si le gain ainsi réalisé n'était pas

encore suffisant, il faudrait recourir au minimum de 2/1000".

"Une attention particulière est à apporter au choix des pentes dans le cas d'agglomérations à population fortement variable avec les saisons; il se peut, dans ces conditions, que les débits moyens en basse saison à considérer soient très faibles par rapport aux débit maxima de haute saison. Il sera alors nécessaire de s'assurer que la réduction des pentes admise pour les canalisations de diamètre supérieure à 0,20 m ne risque pas de compromettre l'autocurage en basse saison et d'entraîner en conséquence les phénomènes de fermentations génératrices d'odeurs et de corrosion... Sinon, à défaut de curages réguliers des canalisations, on sera contraint à avoir recours à des réservoirs de chasse. On évitera à cet effet de prendre des marges de sécurité trop importantes pour les débits d'avenir, entraînant des dimensions surabondantes des canalisations. Lorsqu'on pourra prévoir que l'importance des réseaux ne justifiera pas d'emplois de moyens modernes de curage, des réservoirs de chasse pourront être admis dans les cas suivants:

- réseaux séparatifs ou pseudo-séparatifs :
 - en tête des antennes lorsque la pente est inférieure à 2%;
- réseaux unitaires :
 - lorsqu'il n'y a pas de bouche d'égout avant le premier déversement d'eaux usées;
 - dans les régions où l'absence de pluie est constante pendant plusieurs mois."

A l'heure actuelle on a plutôt tendance à supprimer ces réservoirs de chasse qui sont des sources d'eaux parasites entraînant la surcharge hydraulique des réseaux et des stations de traitement (fuites fréquentes, blocages). De nombreuses collectivités suppriment les chasses et font appel à des entreprises de curage.

Le chapitre VI de la même circulaire insiste sur la nécessité des dispositifs de ventilation :

"Ces dispositifs sont destinés à assurer en toutes circonstances une aération suffisante de l'égout afin d'éviter le développement des fermentations anaérobies nauséabondes pouvant conduire à des dégagements de méthane dans les ouvrages et à assurer la sécurité du personnel. A cet égard, ils doivent donc être généralisés sur les réseaux... En particulier, une ventilation efficace devra être obtenue au voisinage des installations électriques (stations de relèvement, de refoulement, bassins de décantation, etc...) et toutes les fois que le risque de

stagnation des eaux peut favoriser la formation de méthane et autres gaz ... Dans tous les cas, les concepteurs devront tenir compte du temps de parcours des eaux usées qui peut atteindre plusieurs heures dans les réseaux de grand développement."

Mais l'opportunité de concevoir un réseau ventilé ou non est laissée à l'appréciation du concepteur. En France on compte 10% de réseau ventilé tandis qu'en RFA cette proportion atteint 90%. Par ventilation il faut entendre ici utilisation de tampon avec trou, alors qu'aux Etats-Unis et en Australie on entend par réseau ventilé l'installation de cheminée d'aspiration ou de ventilation forcée. La ventilation des réseaux fait craindre le dégagement de mauvaises odeurs pour les uns tandis que pour d'autres au contraire elle est indispensable.

La norme Française NF P 98-312 de décembre 1985 correspondant à la norme européenne EN 124 précise les dispositifs d'aération devant équiper les dispositifs de fermeture des réseaux. (la norme souligne "qu'il convient à l'acheteur ou au prescripteur de préciser dans la consultation ou à la commande au fabricant si les dispositifs de fermeture doivent avoir des orifices d'aération ou non et si des dégrassoirs sont exigés ou non").

Dans le cas de dispositifs de fermeture avec orifices d'aération, la surface minimale d'aération doit être conforme aux chiffres suivants:

! cote de passage !	surface minimale d'aération	!
! < 600 mm !	! 5% de la surface du cercle ayant pour !	!
	! diamètre la cote de passage !	!
! > 600 mm !	! 140 cm ² !	!

Les orifices d'aération des dispositifs de fermeture doivent avoir les dimensions suivantes :

- fentes :

longueur < 170 mm

largeur > 18 mm à 25 mm pour classes A 15 et B 15

> 18 mm à 32 mm pour classes C 250 à F 900

- trous : diamètre 30 mm à 38 mm.

Le chapitre VI de la circulaire définit les précautions à prendre dans la conception des postes de refoulement :

"Les concepteurs devront, en particulier ... tenir compte du temps de séjour des eaux dans la conduite de refoulement. En cas de variation saisonnière importante du débit, ils pourront le cas échéant, être conduits à envisager le doublement de la conduite pour tenir compte notamment des temps de séjour suivant les hypothèses de fonctionnement envisagées. La conception de la bêche de reprise devra permettre d'éviter au maximum la décantation des effluents."

Nous avons montré aux chapitres précédents que le problème des sulfures était lié principalement aux sections de refoulement mais cette circulaire ne donne pas de directives précises permettant d'éviter la formation de sulfures et les nuisances qui en découlent.

VII - 2. Recommandations

Lors de la conception d'un réseau il s'agit d'estimer les risques de formation de sulfure.

Dans une note technique la Société Lyonnaise des Eaux retient quatre paramètres principaux à prendre en compte :

le temps de séjour; c'est une notion très théorique qui peut subir de larges variations par rapport à une moyenne, suivant que l'on considère le régime hydraulique diurne ou nocturne.

la vitesse du flux; cette donnée est très importante car elle permet de présager de la formation de dépôts. Ainsi lorsque la vitesse moyenne de l'effluent dans une canalisation de refoulement est inférieure à 0,5 m/s, le risque de formation de dépôts est important. Mais il faut cependant considérer les vitesses instantanées qui, lorsqu'elles sont >1,5 m/s permettent un autocurage de la canalisation.

la température; plus elle est élevée, plus les risques de production de sulfures sont élevés (période chaude) d'où interférence avec le temps de séjour.

l'historique de l'effluent (potentiel redox); suivant l'état de fraîcheur de l'effluent, la cinétique de production d'hydrogène sulfuré varie énormément. Il faut donc savoir prendre en compte le passé de l'effluent; savoir s'il provient d'un refoulement ou d'un réseau gravitaire où il a séjourné longuement. N'oublions pas dans ce cas que l'effet de contamination est très important et que le mélange, même d'une faible partie d'effluent septique à un effluent "frais" augmente de façon importante le taux de risque.

Nous pouvons remarquer que ces quatres paramètres sont indissociables et représentent la difficulté d'exprimer des valeurs limites.

Le tableau suivant, extrait de la note technique précédente, essaye d'exprimer les interactions entre ces quatres paramètres.

Tableau d'évaluation des risques

! température	!	5°	!	10°	!	15°	!	20°	!	>20°	!
! note	!	0	!	2	!	4	!	10	!	20	!
!-----!											
! temps de séjour moyen 24 h	!	1 h	!	3 h	!	6 h	!	12 h	!	24 h	!
! note	!	0	!	1	!	4	!	6	!	15	!
!-----!											
! vitesse moyenne du flux m/s	!	1	!	0,8	!	0,6	!	0,4	!	0,2	!
! note	!		!		!		!		!		!
! vitesse instantanée <1 m/s	!	0	!	1	!	2	!	6	!	10	!
! vitesse instantanée >1,5 m/s	!	0	!	0	!	0	!	2	!	6	!
!-----!											
! historique de l'effluent mV	!	+ 200	!	+100	!	0	!	- 100	!	- 200	!
! note	!	0	!	3	!	15	!	30	!	30	!
!-----!											

si la somme des points est :

- 0 - 5 : risque nul
- 5 - 10 : risque faible
- 10 - 20 : risque important
- 20 - 30 : risque certain

nota : pour le choix des paramètres il faut prendre le maximum possible pour la température et le temps de séjour et le minimum pour la vitesse moyenne.

Le potentiel redox de l'effluent ne peut être pris en compte que dans le cas d'un réseau existant où une mesure de ce potentiel est possible. Dans le cas de la conception d'un réseau neuf on pourrait estimer suivant le nombre de sections de refoulement précédant le risque de recevoir un effluent septique en utilisant les équations de production de sulfure en conduite de refoulement ou en conduite gravitaire (voir III - 4.1 et III - 4.2).

Ce tableau d'évaluation des risques ne prétend pas, en l'état actuel des connaissances, à une rigueur scientifique inattaquable. Il peut toutefois être utilisé pour prévenir les concepteurs où les exploitants d'un risque de formation de sulfure.

VII - 2.1. Conception des sections de refoulement et des stations de pompage.

Ce sont les points de production de sulfure les plus importants et pour chaque section de refoulement il sera nécessaire d'étudier la probabilité d'apparition de problèmes dus aux sulfures. On pourra dans certains cas préférer la solution relèvement suivi d'un réseau gravitaire à la solution refoulement.

La production de sulfure dans la section de refoulement est dépendante de la "fraicheur" de l'effluent arrivant à la station de pompage. La concentration en oxygène dissous de l'effluent arrivant à la station de pompage ne devrait pas être inférieure à 0,5 mg/l et la concentration en sulfure dans la bache de stockage supérieure à 0,25 mg/l (Thistlethwayte, Klose). On peut calculer ces concentrations à l'aide des équations développées en III - 4.1 et III - 4.2.

Le volume de la capacité de stockage doit être défini avec précision et les niveaux de démarrage des pompes ajustés périodiquement en fonction des débits.

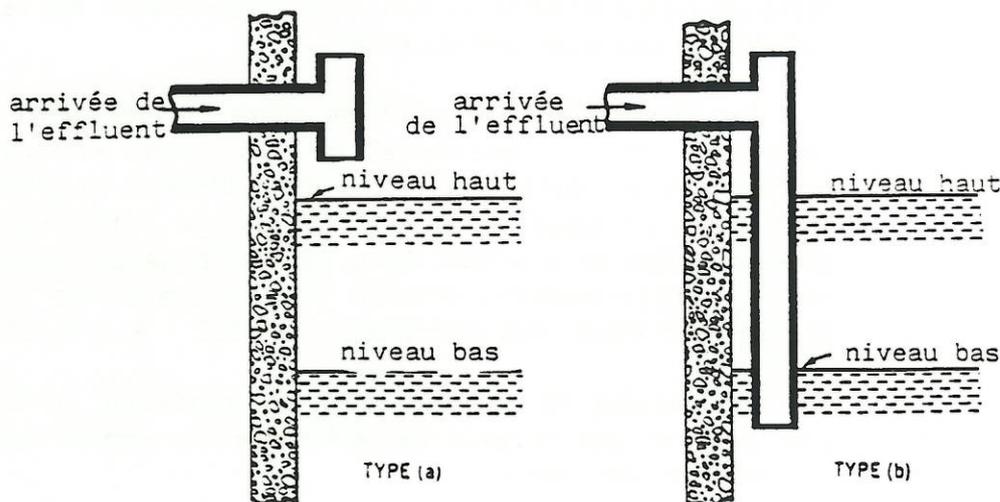
La meilleure forme pour la bache de stockage est celle qui permet d'avoir une surface libre maximum (adsorption d'oxygène) et une surface minimum de mur ou de sol permettant le développement de biofilm. La conception de la bache doit permettre un autocurage et le pompage régulier des dépôts.

Thistlethwayte a comparé différentes formes possibles de capacité de stockage et a défini un ratio comme étant le rapport entre la surface libre et la surface de mur; ce ratio doit être le plus grand possible pour limiter la production de sulfure.

Par exemple pour une bache rectangulaire le ratio est compris entre 0,24 et 0,47 et pour une bache de stockage ayant la forme d'une pyramide inversée il est compris entre 0,7 et 0,8.

Les turbulences créées lors de la décharge du gravitaire dans la bache de stockage augmentent l'adsorption d'oxygène mais aussi le dégagement d'hydrogène sulfuré.

Thistlethwayte propose deux types de déversement suivant la concentration en sulfure.



Le type (a) permet une adsorption d'oxygène et doit être réservé au cas où le risque de dégagement d'hydrogène sulfuré est faible. Le type (b) limite les turbulences en déversant l'effluent en dessous du niveau le plus bas dans la bache de stockage et le dégagement d'hydrogène sulfuré est minimum.

Selon Pomeroy et Thistlethwayte la production de sulfure a lieu essentiellement à l'intérieur du biofilm fixé aux parois de la conduite de refoulement. Thistlethwayte a déterminé expérimentalement que pour des tensions unitaires de frottement à la paroi, supérieures à 3,8 N/m², le biofilm est décroché et la production de sulfure est stoppée. A partir de cette observation il propose les équations suivantes pour déterminer la vitesse et le débit à partir desquels il y a élimination du biofilm.

(Système d'unité Anglo-Saxon)

$$\text{Equation de Manning : } V_S = \frac{1,486}{n} * r^{2/3} * S^{1/2}$$

Calcul du débit correspondant

$$Q_S = \pi * \frac{D^2}{4} * \frac{1,486}{n} * r^{2/3} * S^{1/2}$$

Tension unitaire de frottement

$$l_{om} = 62,32 * S * D/4 \quad \text{soit} \quad S = \frac{0,30}{62,32D}$$

avec $l_{om} = 0,08$ p.s.f (soit $3,8 \text{ N/m}^2$)

en substituant S dans le calcul du débit

$$Q_S = \pi * \frac{D^2}{4} * \frac{1,486}{n} * (D/4)^{2/3} * (0,30/62,32D)^{1/2}$$

Klose a exprimé cette équation dans le système d'unité international

$$Q_S = \pi * D^2/4 * K_{ST} * (D/4)^{2/3} * (0,0016/D)^{1/2}$$

soit

$$Q_S = 1,25 * 10^{-2} * K_{ST} * D^{2,167}$$

Q_S : débit en m^3/s pour lequel il y a élimination du biofilm

K_{ST} : coefficient de Manning-Strickler

D : diamètre de la conduite en m

Cette équation est calculée à partir de la relation de Manning établie pour les écoulements à ciel ouvert ce qui n'est pas le cas des conduites de refoulement, ce qui nous a conduit à tester une relation définie à partir d'équations employées dans le calcul des conduites en charge et nous avons utilisé l'équation de Colebrook :

$$Q_S = \pi * D^2/4 * (l/w)^{1/2} * 1/(\lambda/8)^{1/2}$$

l : tension unitaire de frottement par unité de surface

w : masse volumique du liquide kg/m^3

λ : coefficient de résistance déterminé par la relation de Colebrook (Carlier)

$$1/(\lambda)^{1/2} = -2 \log(k/3,7D + 2,51/Re * (\lambda)^{1/2})$$

k : hauteur des aspérités en m

D : diamètre de la conduite en m

Re : nombre de Reynolds

Le calcul de λ peut être réalisé numériquement ou à l'aide d'abaques. L'avantage de cette méthode est d'utiliser directement une équation caractéristique des tuyauteries en charge et permet de calculer les données hydrauliques du système (puissance de pompage, perte de charge, gradient de vitesse ...)

Nous avons comparé les résultats des deux méthodes de calcul; les résultats sont résumés dans le tableau suivant. Pour les calculs nous avons supposé une hauteur équivalente d'aspérité $k=2$ mm; le coefficient de Manning K_{ST} a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$K_{ST} = 19,8 * \log 915/k \quad \text{avec } k=0,2 \text{ cm}$$

! diamètre de la ! canalisation ! mm	! vitesse minimum d'arrachement !	
	! calculée par la méthode ! de Manning (m/s)	! calculée par la méthode ! de Colebrook (m/s)
! 200	! 0,88	! 0,89
! 400	! 0,99	! 0,99
! 600	! 1,06	! 1,05
! 800	! 1,11	! 1,10
! 1000	! 1,16	! 1,14

L'observation de ce tableau montre que les deux méthodes donnent les mêmes résultats pour le calcul de la vitesse limite à partir de laquelle il y a arrachement du biofilm. On peut expliquer ce phénomène de plusieurs façons :

- le coefficient de Manning (K_{ST}) a été déterminé à partir de la rugosité (k) utilisée dans la relation de Colebrook,

- les vitesses sont faibles ainsi que les nombres de Reynolds (de l'ordre de 40 000) ce qui peut expliquer les faibles écarts entre les deux méthodes.

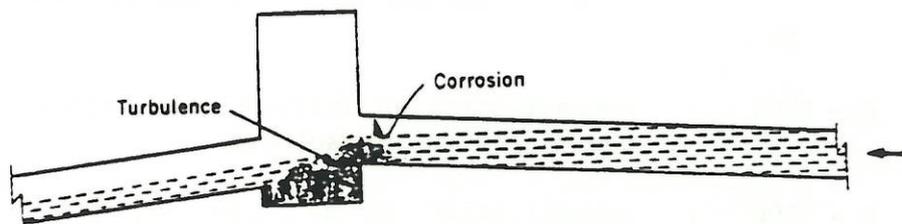
L'amplitude des vitesses ainsi calculées est du même ordre de grandeur que celles utilisées dans les sections de refoulement où pourtant on constate la formation de sulfure. Cette divergence peut être expliquée par plusieurs facteurs :

- le choix des coefficients de rugosité a été arbitraire et ne traduit pas la réalité,

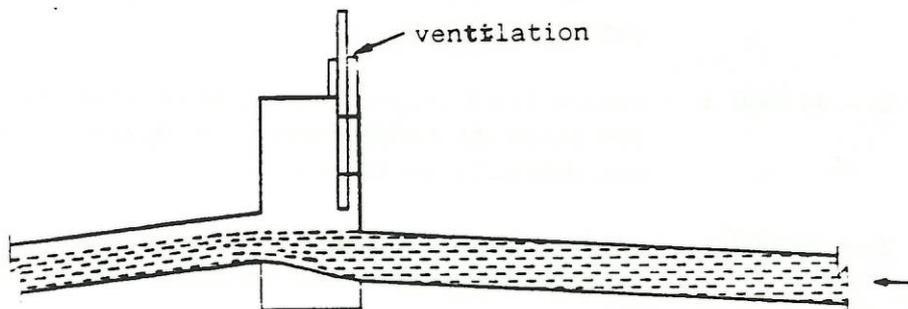
- la tension unitaire de frottement pour laquelle il y a arrachement du biofilm, $\tau_{om}=3,8 \text{ N/m}^2$ déterminée par Thistlethwayte, qui est à la base de ce calcul est sous estimée et doit être très variable en fonction de la qualité du support,

- cette méthode est fondée sur le principe que la production de sulfure est liée au biofilm, ce qui est mis en doute par plusieurs exploitants de réseau d'assainissement qui supposent que les boues et les dépôts sont les principaux producteurs de sulfure.

Le dégagement d'hydrogène sulfuré commence au point de décharge du refoulement dans la conduite gravitaire. Les deux schémas suivants établis par Thistlethwayte montrent deux conceptions différentes des fins de refoulement.



incorrect : turbulence importante, corrosion de la fin des conduites de refoulement



correct : pas de turbulence, pas de corrosion des tuyaux de refoulement qui restent totalement immergés

Dans le premier cas la décharge de l'effluent entraîne une turbulence importante qui favorise le dégagement d'hydrogène sulfuré et les tuyaux de la conduite de refoulement ne sont pas totalement immergés ce qui permet leur corrosion.

VII - 2.2. Conception des réseaux gravitaires

La formule suivante établie par Davy et Pomeroy permet de prévoir les risques de dégagement d'hydrogène sulfuré dans un réseau gravitaire. (Pomeroy (1970, 1977), Oakley, Klose, Kienow et Masce). (exemple de calcul en annexe 1)

$$Z = \frac{3 * (DBO_5) * 1,07^{T-20}}{S^{1/2} * Q^{1/3}} * (P/b)$$

(DBO₅) : concentration en mg/l
 T : température de l'effluent en °C
 S : pente de la conduite
 Q : débit en l/s
 P : périmètre mouillé en m
 b : largeur de la surface libre en m

Si :

- Z - 5000 : concentration en sulfure très faible, pas de problèmes dus à l'hydrogène sulfuré,
- Z - 7500 : concentration en sulfure faible, de 0 à 0,1 mg/l, corrosion légère surtout dans les zones de turbulences;
- Z - 10.000 : concentration en sulfure suffisante pour donner des problèmes d'odeur dans les zones de fortes turbulences, corrosion légère,
- Z - 15.000 : odeurs très importantes, corrosion rapide surtout dans les zones de turbulences; une épaisseur de 25 mm de béton est détruite en 25 ans,
- Z - 25.000 : sulfure dissous présent partout, les tuyaux en béton de faibles épaisseur sont détruits en 5 - 10 ans.

Thistlethwayte a développé à partir de cette relation une équation plus complète permettant à partir d'abaque de dimensionner un réseau gravitaire et d'éviter les problèmes de sulfure. Paintal (1972, 1977) a lui aussi présenté une méthode de calcul des réseaux gravitaires.

Nous ne développeront pas ici ces travaux car en France la production de sulfure en réseau gravitaire semble négligeable.

VIII - Prise en compte des nuisances dues à l'hydrogène sulfuré dans un réseau existant.

VIII - 1. Diagnostic.

L'exploitant d'un réseau d'assainissement qui se trouve confronté à des problèmes d'odeurs et/ou de corrosion est amené à réaliser un diagnostic du réseau lui permettant de localiser les principales sources de production de sulfure et de déterminer l'importance et l'étendue de la corrosion.

La méthode de diagnostic que nous proposons est basée sur le principe que dans nos régions les sections de refoulement sont les principales sources de sulfure et sont à l'origine des problèmes de mauvaises odeurs et de corrosion.

Une première étape est de rassembler le maximum de données sur les stations de pompage et les sections de refoulement :

- longueur de refoulement,
- diamètre de la conduite,
- volume de la capacité de stockage,
- débit d'effluent,
- temps de séjour dans la conduite,
- évolution des débits et des temps de séjour sur une journée et suivant les saisons.

La collecte de ces données permet de déterminer suivant la longueur du refoulement et le temps de séjour, les sections de refoulement qui présentent un risque en utilisant les méthodes précédentes.

Dans une deuxième étape il s'agit de localiser précisément par une campagne de mesure les sources de sulfure et d'étudier les caractéristiques de l'effluent permettant de mettre en oeuvre des solutions préventives ou curatives.

Les mesures seront effectuées en aval et en amont de chaque section de refoulement. Les paramètres à mesurer sont les suivants :

- débit,
- pH, température, potentiel redox,

- concentration en DBO_5 , DCO, sulfure et oxygène dissous,
- concentration en hydrogène sulfuré dans l'air.

A partir des résultats de la campagne de mesure et de la localisation des principales sources de sulfure on pourra déterminer les sections de conduites gravitaires devant être inspectées pour juger de l'ampleur de la corrosion.

S'il doit y avoir corrosion, elle sera maximum au niveau de la décharge de la conduite de refoulement dans le gravitaire car le dégagement d'hydrogène sulfuré est augmenté par les turbulences.

L'inspection doit donc démarrer au niveau de la décharge de la conduite de refoulement dans le gravitaire. Si la corrosion est inexistante à ce niveau il est superflu de continuer l'inspection jusqu'à la fin du gravitaire car la production de sulfure en conduites gravitaires est négligeable dans nos régions. On pourra le vérifier en comparant la concentration en sulfure au début et à la fin du gravitaire. Cela permettra de révéler l'existence éventuelle d'une branche latérale déversant des effluents fortement chargés en sulfure.

VIII - 2. Solutions permettant d'éviter la formation des sulfures

Nous pouvons distinguer deux types différents de solution:

- les solutions chimiques dont le but est d'inhiber la formation des sulfures ou de les éliminer au fur et à mesure de leur formation,
- les solutions hydrauliques : modification des parties de réseaux productrices de sulfure.

VIII - 2.1. Solutions chimiques

En France les principaux produits utilisés sont l'oxygène, l'eau oxygénée et le sulfate ferreux.

Dans la littérature sont cités de nombreux autres produits mais le plus souvent leur efficacité et leur coût d'exploitation ne sont pas précisés :

- la soude ou la chaux (Thistlethwayte, Pomeroy (1974, 1977), Oakley, Musquere); le principe est d'augmenter périodiquement le pH de l'effluent jusqu'à 12 pendant 1/2 heure et de détruire ainsi le biofilm; la fréquence des chocs est variable suivant les réseaux et les saisons.

La mise en oeuvre d'un tel traitement n'est pas évidente et le coût financier est le plus souvent très important.

- le chlore et ses dérivés (Thistlethwayte, Pomeroy (1974, 1977), Oakley, Musquere, Holmstrom); c'est l'un des plus anciens procédés de traitement et d'après Pomeroy il est largement utilisé aux USA. Le chlore agit comme oxydant et comme bactéricide. La quantité de chlore à utiliser est de 3 à 15 fois la concentration en sulfure. De nombreux sous-produits de réaction sont créés (chloramines ...) et l'action du chlore est ponctuelle.

- les nitrates (Thistlethwayte, Pomeroy (1974, 1977), Griffiths, Musquere, Holmstrom); c'est une méthode préventive qui a été très longtemps utilisée pour son faible coût de traitement. Le rôle des nitrates est celui d'accepteurs d'électrons préférentiellement aux sulfates. Au cours de la dégradation des matières organiques, l'oxygène joue d'abord ce rôle puis les nitrates et enfin les sulfates. Les consommations sont très variables selon les expériences déjà réalisées, mais on doit au minimum injecter 10 g de NaNO_3 (exprimé en nitrate) par gramme de sulfures.

- les sels de métaux (Thistlethwayte, Pomeroy (1974)); les sels de fer sont largement employés et feront l'objet d'un développement approfondi, mais des sels de zinc et de cuivre ont aussi été testés aux USA.

VIII - 2.1.1. Traitement des sulfures par oxygénation à l'air ou à l'oxygène pur

Le principe de cette méthode est d'éviter l'anaérobiose de l'effluent transporté par une conduite de refoulement par injection d'air ou d'oxygène.

Cette technique a été largement étudiée à travers le monde; en France on peut citer les travaux de l'Air Liquide (Rigouard, Torrès), en Angleterre les travaux du Water Research Center sur l'élimination des sulfures et le traitement en conduites (Boon (1975, 1977), Newcombe, Carne), et aux USA par Pomeroy (1974) et par Sewell.

En France l'oxygène pur est utilisé pour traiter le réseau de la ville de Toulon. (Rigouard)

Boon (1975) a montré que la quantité d'oxygène consommée dans une conduite est fonction de la demande en oxygène de l'effluent et de la surface de la conduite; il propose l'équation suivante pour calculer les besoins en oxygène pour éviter l'anaérobiose dans une conduite de

refoulement en prenant les hypothèses suivantes :

- DCO de l'effluent 700 mg/l
- consommation d'oxygène dans l'effluent 14 mg/l/h
- consommation d'oxygène par le biofilm 700 mg/m²/h

$$C_0 = \left(r + \frac{280}{D} \right) \frac{\pi * D^2 * l}{4 * F * 10^4}$$

C_0 : concentration en oxygène dissous exprimée en mg/l nécessaire pour éviter l'anaérobiose

r : coefficient de respiration de l'effluent à 15°C en mg/l/h (en moyenne 14 mg/l/h . Boon et Lister)

D : diamètre de la conduite en cm

l : longueur de la conduite en m

F : débit en m³/h

la quantité d'oxygène nécessaire par jour peut être calculée à l'aide de l'équation suivante (W_0 en kg/j) :

$$W_0 = \left(r + \frac{280}{D} \right) \frac{6 \pi * D^2 * l}{10^7}$$

la quantité d'oxygène nécessaire par jour pour maintenir une concentration en oxygène de 0,5 mg/l W_{t0} en kg/j :

$$W_{t0} = \left(r + \frac{280}{D} \right) \frac{6 \pi * D^2 * l}{10^7} - 24 F \frac{(C_i - 0,5)}{10^3}$$

C_i concentration initiale en oxygène dissous

On peut estimer que le coefficient de respiration double pour une augmentation de la température de l'effluent de 10°C, on peut tenir compte de cette augmentation en multipliant W_0 par $1,07^{t-15}$. (Newcombe)

L'agence pour la protection de l'environnement aux USA a réalisé une importante étude en 1969-70 sur le réseau d'assainissement de la ville de Port-Arthur au Texas, pour déterminer l'efficacité de

l'oxygénation des sections de refoulement, comparer l'air et l'oxygène pur et différentes méthodes d'injection. (Sewell)

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- l'injection d'air ou d'oxygène pur dans une conduite de refoulement permet dans les deux cas une réduction de la concentration en sulfure à des niveaux acceptables,

- dans les conditions des essais les coûts d'injection d'air étaient inférieurs aux coûts d'injection d'oxygène pur,

- les techniques d'injection d'air ou d'oxygène pur directement dans la conduite ou par oxygénation dans un tube en U sont les techniques d'oxygénation les plus efficaces,

- l'oxygénation par tube en U est la technique la plus économique,

- l'oxygénation par pressurisation est efficace mais entraîne des surcoûts financiers très importants.

A notre connaissance il n'y a pas eu en France d'essais d'oxygénation à l'air.

En 1980, l'Air Liquide a réalisé des essais de désodorisation du réseau d'assainissement de Toulon par injection d'oxygène pur. (Rigouard).

La partie du réseau concernée par l'opération est constituée de canalisations gravitaires et de canalisations de refoulement se déversant dans un émissaire au lieu dit Les Moulières. Cet émissaire se jette dans la mer au cap Sicié. Les deux antennes intéressées par l'opération sont, d'une part celle raccordant l'agglomération de Six-Fours (55 000 habitants en période estivale), d'autre part celle du quartier des plages de La Seyne (45 000 habitants en période estivale). Elles comprennent quatre stations de refoulement (Rayon de soleil, Pont du Brusq, Pas du Loup, les Sablettes). La longueur totale du réseau est de 7 844 mètres.

Description de deux des quatres stations où a été effectuée l'oxygénation :

!	!	station	!	station	!
!	!	des Sablottes	!	Rayon de Soleil	!
!	!	Débit moyen	!	127 m ³ /h	!
!	!	Débit maximum	!	509 m ³ /h	!
!	!	Diamètre	!	350 mm	!
!	!	Longueur en charge	!	1.134 m	!
!	!	Vitesse d'écoulement	!	1,45 m/s	!
!	!	Temps de séjour	!	39 à 97 mn	!
!	!	Pression	!	2,4 bars	!

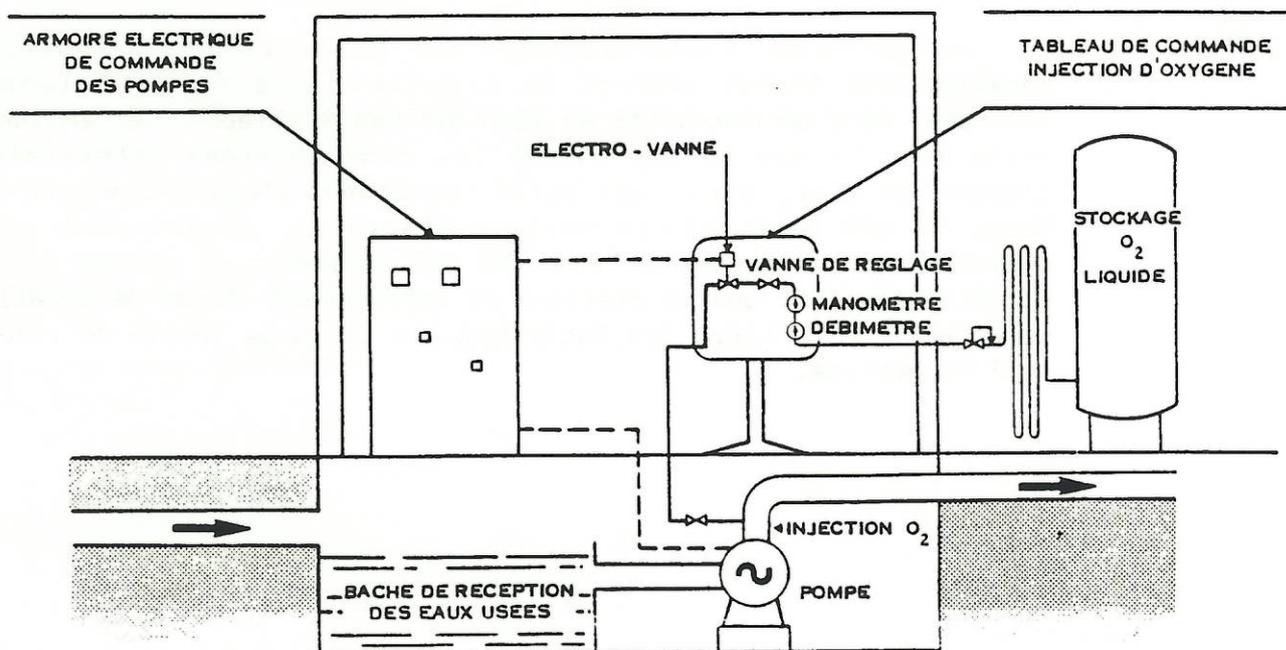
- la pollution des effluents se situe aux niveaux suivants :

$$400 < DCO < 700 \text{ mg/l}$$

$$130 < DBO_5 < 270 \text{ mg/l}$$

- la température des effluents varie de 20°C à 25°C,

- l'injection de l'oxygène pur a été réalisée directement au niveau des deux stations en aval des pompes comme le montre le schéma suivant:



le tableau suivant donne les résultats des essais :

	Station des Sablottes	Station Rayon de Soleil
Quantité d'O ₂ injecté	30 kg/h	33,1 kg/h
Conc. O ₂ dissous (arrivée station)	2,5 à 5,8 mg/l	2,3 à 4,6 mg/l
Conc. O ₂ dissous (sortie station après oxygénation)	67 mg/l	90,8 mg/l
Conc. O ₂ dissous (fin de canalisation en charge avec oxygé- nation à la station)	4,2 à 10 mg/l	4,2 à 8,2 mg/l
Conc. en S ^m (arrivée station)	2,5 à 8,8 mg/l	0,8 à 5,3 mg/l
Conc. en S ^m (fin de canalisation en charge, avec oxygé- nation à la station)	0 à 1,7 mg/l	0 à 1,7 mg/l

Ces essais ont permis d'éliminer le problème des mauvaises odeurs sur le réseau mais n'ont pas permis d'éliminer totalement les sulfures. Suite à ces essais le réseau de Toulon est actuellement traité à l'oxygène pur mais nous n'avons pas pu avoir de données permettant de connaître les coûts d'exploitation.

L'utilisation d'oxygène se heurte aux contraintes suivantes :

- la dose d'oxygène que l'on peut mettre en oeuvre est fonction de la pression à l'endroit de l'injection. Il se peut que cette pression soit inférieure à la pression nécessaire pour atteindre la concentration voulue,

- l'oxygène étant injecté sous forme de gaz, les conditions du mélange doivent être telles qu'une bonne mise en suspension des bulles ait lieu. L'accumulation des bulles dans des endroits où la conduite change de niveau fait augmenter les pertes de charge,

- l'utilisation de l'oxygène est conseillée pour des conduites rectilignes avec pente. Dans le cas de conduites horizontales, il est important de supprimer toute variation de niveau au passage de tout accident,

- l'installation de l'évaporateur demande une zone de sécurité autour de la station de pompage.

Les investissements à réaliser pour l'injection d'oxygène pur sont :

- mise en place d'un stockage d'oxygène liquide et d'un évaporateur installés dans une enceinte de sécurité,
- réalisation d'un système de régulation de l'injection d'oxygène connecté à l'armoire de commande des pompes de refoulement et de l'ensemble des canalisations nécessaires.

Les frais de fonctionnement comprennent la fourniture en oxygène et la surveillance de l'installation (main d'oeuvre et déplacement); le premier poste étant le plus important.

VIII - 2.1.2 Traitement des sulfures par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

En France le peroxyde d'hydrogène est utilisé sur plusieurs réseaux d'assainissement pour traiter les problèmes de mauvaises odeurs et de corrosion : Saint Jean de Monts, La Baule, Bormes les Lavandou.

Le peroxyde d'hydrogène est un liquide vendu dans le commerce à différentes concentrations dont les plus usuelles sont 35% et 50% en poids.

Deux mécanismes d'action sont possibles :

- action préventive

Elle consiste à éviter que le milieu ne devienne septique. Par décomposition enzymatique (catalase) le peroxyde d'hydrogène constitue une source d'oxygène qui permet d'éviter la septicité du milieu.



Dans ce cas l'injection du réactif est faite en amont des zones de formation de sulfures, c'est à dire essentiellement dans les bâches des stations de pompage; les sulfures seront alors oxydés au fur et à mesure de leur formation.

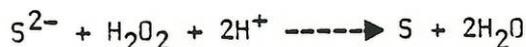
- action curative

Si l'hydrogène sulfuré est déjà présent dans le milieu c'est le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène qui assure sa destruction selon les réactions :

- à pH > 9



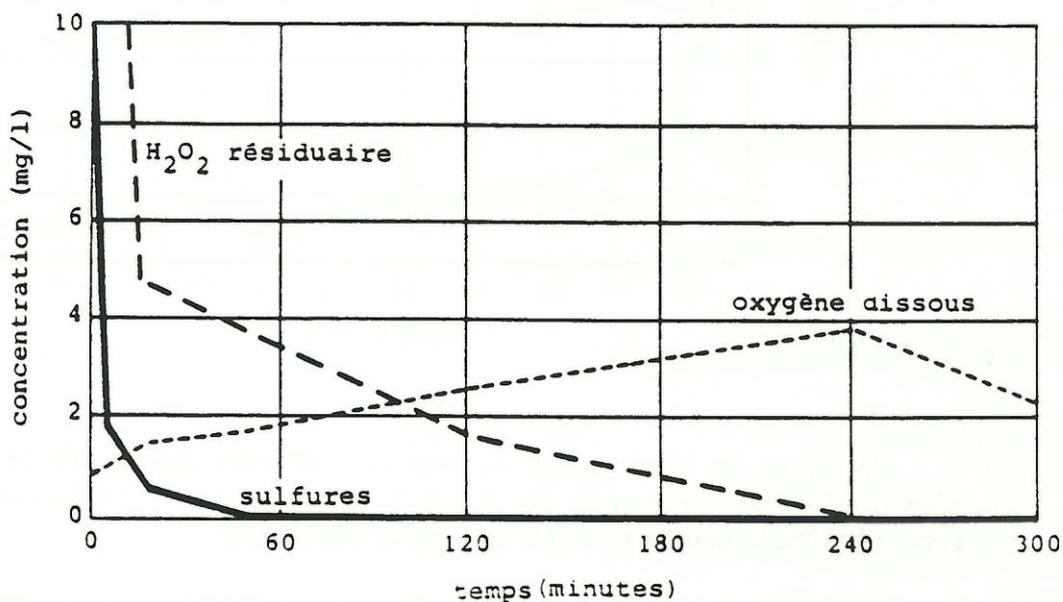
- à pH < 9



La première réaction conduit à des sulfates et l'effluent reste limpide. La deuxième réaction, aux pH des eaux usées, consomme quatre fois moins de réactif et donne essentiellement du soufre colloïdal et de l'eau.

Dans ce cas la dose de réactif est proportionnelle à la concentration de sulfure dans l'eau et elle est plus faible que pour un traitement préventif. On considère que le temps de réaction est de 30 mn, le point d'injection du peroxyde d'hydrogène est choisi en conséquence.

Le graphique suivant donne la cinétique de réaction (De Vriendt)

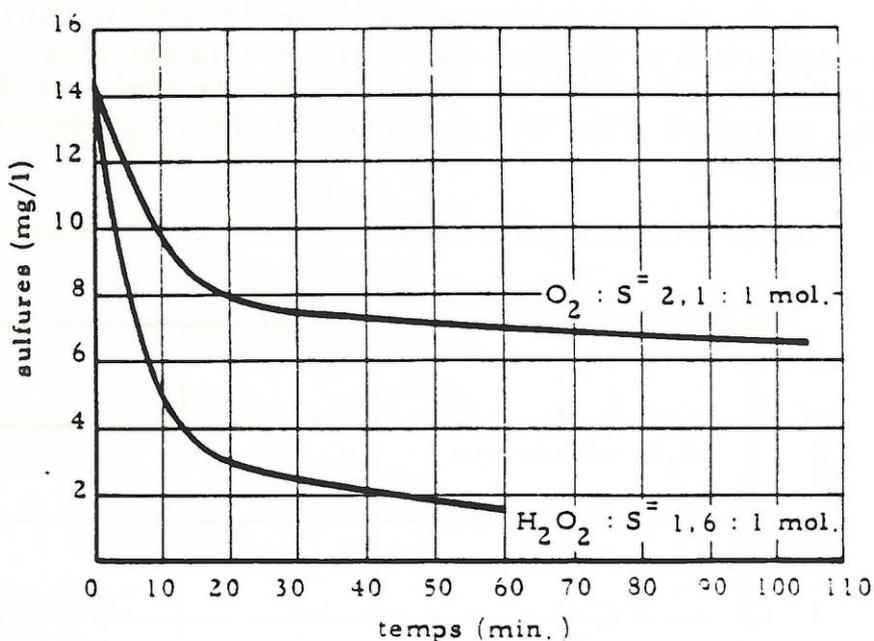


La réaction est relativement sélective. En théorie on utilise une part de peroxyde d'hydrogène par part de sulfure. En pratique, aux pH usuels des eaux usées on consomme environ 1,5 part de peroxyde d'hydrogène par part de sulfure. (exprimé en mole/l)

Interox a étudié de façon approfondie, la réaction des sulfures avec le peroxyde d'hydrogène en comparaison avec l'oxygène. Il est apparu qu'à concentration molaire égale, la cinétique de réaction du peroxyde d'hydrogène avec les sulfures est 2,5 à 3 fois plus rapide que celle de l'oxygène.

La vitesse de réaction est influencée par la nature et la composition des eaux usées et, en particulier, par la présence d'impuretés catalytiques.

Le graphique suivant montre que le peroxyde d'hydrogène agit très rapidement et de façon totale. (De Vriendt)



Un essai de traitement au peroxyde d'hydrogène a été réalisé sur le réseau d'assainissement du S.I.V.O.M. de Bormes le Lavandou par la société SOBEA pendant l'été de 1978. (Bernard)

Le peroxyde d'hydrogène était injecté sur cinq postes de refoulement par pompes doseuses asservies aux pompes de refoulement.

Le taux moyen global de traitement a été de 4,54 fois à 7,85 fois la stoechiométrie et a permis d'obtenir une concentration moyenne en sulfures de 0,1 mg/l à l'entrée de la station d'épuration et une élimination des mauvaises odeurs malgré les variations importantes des taux de traitement.

Le coût du traitement est de 0,88 francs par m³ d'effluent traité.

Pendant le traitement au peroxyde d'hydrogène l'efficacité du traitement biologique de la station d'épuration a été améliorée notablement.

L'avantage du traitement au peroxyde d'hydrogène est une mise en oeuvre facile grâce à sa solubilité complète dans l'eau et des installations d'injection très légères. Il est cependant nécessaire de prendre des précautions lors du stockage et de la manipulation car c'est un oxydant fort dont la manutention comporte des dangers.

Le matériel nécessaire pour le traitement au peroxyde d'hydrogène comprend :

- un stockage de H_2O_2 (cuve ou container),
- une pompe doseuse asservie aux pompes de refoulement,
- des clapets, vannes, électrovannes, débitmètres, canalisations.

Les frais de fonctionnement comprennent la fourniture en peroxyde d'hydrogène et la surveillance de l'installation (main d'oeuvre et déplacement).

VIII - 2.1.3. Elimination des sulfures par traitement au sulfate ferreux

Les sels de fer piègent les sulfures selon la réaction :



La faible valeur du produit de solubilité du sulfure ferreux conduit à sa précipitation sous forme de colloïde de couleur noire.

En France plusieurs réseaux d'assainissement sont traités avec le sulfate ferreux : La Baule, le réseau du syndicat d'assainissement du Bassin d'Arcachon, celui du SIVOM de la presqu'île d'Arvert ...

La Société Lyonnaise des Eaux a réalisé de nombreux essais et a montré (Musquere) :

- la consommation de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ est de l'ordre de 10 mg pour 1 mg de sulfure, c'est à dire sensiblement la stoechiométrie,
- il n'est pas nécessaire d'ajuster le pH pour que la réaction se fasse,

- la précipitation des sulfures se fait directement et rapidement,
- il n'y a pas de floculation suffisamment importante pour créer des gênes d'écoulement dans les collecteurs. Le précipité formé n'est pas en effet décantable au sens traditionnel (décantation statique de 2 heures).

La société Hydratec a réalisé un essai de traitement au sulfate ferreux sur le réseau d'assainissement de la ville d'Hyères. (Valls)

Les essais ont été entrepris pendant l'été 1984 sur une conduite de refoulement de 930 mètres de longueur et d'un diamètre de 250 mm; les débits sont compris entre 300 m³/j et 340 m³/j, les temps de séjour dans la conduite varient de 1,6 à 9,6 heures, la température de l'effluent est de 25°C.

Les concentrations en sulfure dissous mesurées à la fin du refoulement en l'absence de traitement sont comprises entre 8 et 12 mg/l. Le sulfate ferreux est injecté au niveau des pompes de refoulement par pompes doseuses asservies aux pompes de refoulement.

La dose maximale appliquée est de 80 mg/l (FeSO₄.7H₂O), légèrement inférieure à la dose préconisée par Musquere, mais le débit de la pompe doseuse ne permettait pas un dosage plus fort. Ce traitement a permis de baisser la concentration en sulfure dissous à la fin de la conduite de refoulement à des concentrations voisines de 1 mg/l.

Le coût moyen annuel du traitement serait de 0,46 francs par m³ d'effluent traité.

Il est apparu lors de cet essai que le sulfate ferreux avait un effet rémanent très important qui pouvait être mis à profit pour tamponner les variations de production de sulfure lors d'une journée et éviter un surdosage de sulfate ferreux.

La Compagnie des Eaux de Royan et le Satese de La Rochelle ont effectué pendant l'été 1982 un essai de traitement au sulfate ferreux sur le réseau de Semussac et ont étudié l'influence de ce traitement sur la station d'épuration des eaux usées de S^t Georges de Didonne (boues activées faible charge). Les constatations sont les suivantes :

- réduction importante des odeurs,
- les valeurs de la DCO et MES en sortie station sont constantes quelque soit le flux polluant à traiter, ce qui n'était pas le cas sans traitement,

- la clarification a été améliorée par l'emploi de sulfate ferreux; la transparence au disque de Secchi est passée de 0,60 à plus de 1,50 m,

- l'indice de Molhman, reflet de la décantabilité des boues biologiques, est amélioré et reste voisin de 100 alors que sans traitement il variait de 100 à 210,

- la déshydratation mécano-chimique des boues fraîches traitées au sulfate ferreux conduit à obtenir de meilleurs rendements de la siccité des boues et à une réduction de 22% de la quantité de flocculant.

La Société Lyonnaise des Eaux exploitant le réseau du syndicat du Bassin d'Arcachon nous a communiqué les coûts d'exploitation du traitement au sulfate ferreux.

La longueur du réseau est supérieure à 100 km avec 15 postes de refoulement traités au sulfate ferreux pendant 4 à 5 mois par an :

- le dosage de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est de 100 g/m^3 ,

- le volume d'effluent traité est de $1.500.000 \text{ m}^3$,

- la consommation de sulfate ferreux est de 150 tonnes à 400 francs la tonne en sac de 50 kg,

- la préparation du sulfate ferreux et l'entretien des points d'injection ont demandé 1400 heures de main d'oeuvre et 7000 km en voiture ou en fourgon.

Le coût total est de 400.000 francs par an ce qui correspond à 27 centimes par m^3 d'effluent traités dont seulement 4 centimes de réactif.

L'agence régionale de la Société Lyonnaise des Eaux exploitant le réseau du Syndicat du Bassin de la Thève et de L'Ysieux a mis en oeuvre un système original permettant de limiter le temps nécessaire à la préparation du réactif. Le principe consiste à stocker le sulfate ferreux solide dans une bache dont le fond est garni d'un lit de sable et à faire percoler de l'eau à travers. La solution saturée de sulfate ferreux est pompée directement en dessous du lit de sable et injectée dans la conduite de refoulement.

Les principales contraintes du traitement au sulfate ferreux sont :

- sa mise en oeuvre demandant beaucoup de personnel,

- l'obligation d'avoir un bac de dissolution et un bac de stockage,

- le risque de rejeter à la sortie de la station d'épuration un effluent de couleur noire suite à la formation de sulfure de fer. Ce risque est plus important dans le cas d'un traitement physicochimique la vitesse ascensionnelle étant trop importante pour permettre la décantation des précipités de sulfure de fer; dans le cas d'un traitement biologique on peut s'attendre à ce que ces précipités soient entraînés avec le floc biologique. Dans tous les cas il sera nécessaire de réaliser des essais de traitement pour juger du risque de rejet d'un effluent coloré.

Les investissements à prévoir sont les suivants :

- cuve de préparation et de stockage du sulfate ferreux,
- pompe doseuse asservie aux pompes de refoulement,
- canalisations, vannes, clapets.

Les frais d'exploitation sont principalement dus à l'entretien des postes d'injection (préparation du réactif, débouchage des pompes doseuses) le coût du réactif lui même étant faible.

VIII - 2.1.4. Elimination des sulfures par traitement avec le mélange sulfate ferrique/nitrate

Ce produit est commercialisé par la société Anglaise E & A West sous le nom de "Sewage Conditionner A", SCA.

D'après cette société c'est le produit chimique le plus utilisé en Grande-Bretagne pour le traitement des sulfures en réseau d'assainissement et il est largement employé au Moyen-Orient; il existe dans le monde plus de 600 postes de refoulement traités avec ce produit.

Le SCA se présente sous forme liquide ce qui permet une mise en oeuvre simple. Dans sa formule originale il était composé d'un mélange de sulfate ferrique et d'acide nitrique; dans la formulation actuelle du SCA il n'y a plus d'acide nitrique libre.

Le SCA est un traitement préventif et il doit être injecté au début des zones de formation de sulfure.

D'après E & A West l'action du SCA est de modifier l'écologie du biofilm de telle sorte que le produit de réduction des sulfates ne soit plus des sulfures mais du soufre élémentaire et du sulfure de fer.

La consommation de SCA est indépendante de la DBO_5 et de la DCO de l'effluent et n'est qu'indirectement influencée par la concentration en

sulfure. En revanche elle est directement proportionnelle à la surface du biofilm et à la température de l'eau; elle peut être calculée par la formule suivante (Griffiths, Scindery) :

$$C = S * 1,07^{T-20} * 3 * 10^{-3}$$

C : consommation de SCA en l/h de pompage,

S : surface intérieure de la conduite en m²,

T : température de l'effluent.

Griffiths a calculé que l'emploi de SCA était 12 fois moins cher que le traitement au peroxyde d'hydrogène sur une conduite de refoulement de 1205 m de long et d'un diamètre de 152 mm.

Le SCA a été testé pendant la saison estivale 1984 sur la branche nord (Salins-L'Aiguade) du réseau d'Hyères (Scindery). Les essais n'ont pas permis d'éliminer totalement les sulfures et les odeurs car le SCA n'était injecté que sur 3 stations de pompage sur 6.

Crook et Harbott décrivent une méthode de traitement des sulfures où l'injection de SCA est contrôlée par une mesure du potentiel redox.

Ce produit a fait preuve de son efficacité en Grande-Bretagne et dans d'autres pays. Il reste à prouver qu'il convient bien au type de problèmes rencontrés en France qui à priori ne sont pas fondamentalement différents des problèmes rencontrés en Grande-Bretagne, mais aussi qu'il permet un net gain financier.

Les investissements à prévoir sont les suivants :

- cuve de stockage du réactif,
- pompe doseuse asservie aux pompes de refoulement,
- canalisations, vannes, clapets.

Les frais d'exploitation sont partagés entre l'achat du réactif et les coûts de la surveillance des postes d'injection.

VIII - 2.1.5. Comparaison des coûts financiers des traitements chimiques

La meilleure comparaison que l'on puisse faire entre les différentes méthodes est celle basée sur des essais de terrain réalisés dans des conditions identiques. Il n'existe pas à notre connaissance de tels essais.

Hydratec, sur le site d'Hyères, a calculé les coûts financiers des traitements à l'oxygène pur, au peroxyde d'hydrogène et au sulfate ferreux; leurs conclusions sont les suivantes :

- l'utilisation du sulfate ferreux est la moins onéreuse des solutions chimiques étudiées,

- le traitement curatif au peroxyde d'hydrogène est toujours plus avantageux que le traitement préventif,

- le traitement curatif au peroxyde d'hydrogène est plus avantageux que le traitement à l'oxygène pur pour de faibles débits d'effluent,

- le traitement à l'oxygène pur est plus avantageux que le traitement préventif au peroxyde d'hydrogène sur des tronçons avec des débits élevés.

VIII - 2.2 Solutions hydrauliques

La production de sulfure étant essentiellement liée aux sections de refoulement il peut être envisagé de modifier ces parties du réseau pour réduire la production de sulfure.

Les modifications envisageables sont fonction de la nature du réseau et chaque cas doit être étudié séparément et comparé avec les solutions de traitement chimique.

Plusieurs modifications sont envisageables :

- le raccourcissement des temps de séjour dans les conduites de refoulement. On a vu l'importance du temps de séjour dans les conduites de refoulement dans le processus de formation des sulfures. Il s'agit soit d'ajuster au mieux le diamètre de la conduite, soit de prévoir, sur les sites ayant de fortes variations saisonnières de population, un fonctionnement distinct été-hiver en mettant en parallèle deux conduites, une seule fonctionnant en hiver et les deux fonctionnant en été. Cette technique n'a jamais été testée réellement dans ces conditions.

- la transformation des conduites de refoulement en conduite gravitaire. Cette démarche se justifie par le constat que la formation des sulfures a essentiellement lieu dans les conduites de refoulement. L'opportunité de la transformation d'une conduite de refoulement en gravitaire doit être étudiée cas par cas en tenant compte du profil du terrain, des coûts de construction d'une conduite gravitaire et éventuellement d'une ou plusieurs stations de relèvement et doit être comparée avec les solutions de traitement chimique. La société Hydratec a proposé sur le réseau d'Hyères, la transformation de trois sections de refoulement en gravitaire ce qui nécessiterait la construction de 5 stations de relèvement; les coûts de transformation sont cependant plus élevés que la solution traitement au sulfate ferreux.

- l'augmentation de la vitesse de passage dans les conduites de refoulement doit permettre, selon Thistlethwayte, d'arracher le biofilm formé est de stopper ainsi la production de sulfure. Nous avons vu précédemment (en VII - 2.1.) que l'efficacité de cette méthode était discutable.

VIII - 3 Techniques de réhabilitation

Les résultats du diagnostic réalisé sur le réseau permettent à l'exploitant de situer les tronçons détériorés et d'établir un plan de réhabilitation.

Les techniques de réhabilitation ont fait l'objet de deux documents de synthèse très importants. (Colin et Le Guillou, CREATE)

Les techniques de réhabilitation ne traitent que l'aspect corrosion et ne devraient être entreprises qu'après traitement des sulfures pour éliminer les problèmes de sécurité, d'odeurs et de traitabilité.

Les techniques de réhabilitation sont traditionnellement classées en deux catégories :

- intervention par l'extérieur,
- réhabilitation par l'intérieur.

VIII - 3.1 Intervention par l'extérieur

C'est la méthode traditionnelle qui consiste à ouvrir une fouille et à remplacer les tuyaux défectueux par des éléments neufs. L'opération peut être ponctuelle ou, dans le cas d'une corrosion importante, intéresser l'ensemble d'un tronçon ce qui revient à la construction d'un réseau neuf.

Dans certains cas particuliers, il sera peut être intéressant de profiter de la nécessité de rénover un réseau gravitaire pour modifier le réseau et supprimer des sections de refoulement.

Le choix des tuyaux de remplacement dépend de l'élimination des sources de sulfure par traitement chimique ou hydraulique. Si des mesures efficaces d'élimination des sulfures sont prises, des tuyaux de qualité courante peuvent être utilisés. Dans le cas contraire il faut employer des tuyaux résistants à la corrosion par l'acide sulfurique.

Les tuyaux en grès vitrifiés sont absolument inertes aux bases et aux acides à la seule exception de l'acide fluorhydrique. (Document commercial de la Société Grès des Fontainettes).

Les tuyaux en PVC et en matières plastiques présentent une très bonne résistance à la corrosion et ce sont les matériaux les plus utilisés en France dans les secteurs où les risques de corrosion par hydrogène sulfuré sont importants.

Les tuyaux en fonte ductile sont revêtus d'une couche en ciment alumineux qui leur confère une bonne résistance à la corrosion par l'hydrogène sulfuré.

Il existe de nombreux revêtements pour protéger les tuyaux en béton et en amiante-ciment, d'après Munger des centaines mais aucun ne présentent une réelle résistance à la corrosion par l'acide sulfurique. Les échecs tiennent à trois particularités des tuyaux en béton et des revêtements qui sont :

- la porosité du béton,
- la fragilité des revêtements qui sont décollés par les chocs et les mouvements du sol,
- le décollement des revêtements au niveau des joints,

Ces imperfections permettent une initiation de l'attaque du béton et il s'ensuit un décollement complet du revêtement.

VIII - 3.2 Réhabilitation par l'intérieur

L'augmentation des coûts des travaux et les difficultés d'intervention surtout en milieu urbain (encombrement du sous-sol gêne des usagers) et l'utilisation des nouveaux moyens d'inspection ont contribué au développement de nouvelles techniques de réhabilitation par l'intérieur même des ouvrages.

Parmi ces techniques on peut citer :

- l'injection de produits colmatants (résines, mortiers spéciaux),
- le tubage par éléments à l'intérieur de la canalisation défectueuse,
- le gainage intérieur d'un tronçon de canalisation.

Injection

Le procédé d'injection de produits colmatants consiste à appliquer sur la surface interne de la canalisation un enduit à base de ciment ou de produits synthétiques. Cette technique ne traitant pas l'ensemble de la surface du tuyau mais que les parties corrodées ne peut être utilisée qu'après élimination des sulfures.

Les principaux produits utilisés sont :

- les ciments, certains ciments sont très sensible à la corrosion chimique mais les ciments alumineux peuvent être utilisés.

- les résines polyester renforcées par de la fibre de verre. Ces produits possèdent une excellente adhésion sur la plupart des surfaces, une excellente résistance chimique et mécanique, et assurent une étanchéité complète. Par contre, ils sont relativement rigides et cassants et se rétractent au moment de la polymérisation.

- les revêtements epoxy.

- * les epoxy ou mélange brai-epoxy adhèrent aux parois humides et forment un film souple qui possède une excellente résistance à l'élongation,

- * les mortiers epoxy, assurent par rapport aux revêtements ciments classiques une meilleure résistance à l'abrasion et à l'attaque chimique.

- il existe de très nombreux autres produits qui s'utilisent dans des cas plus ou moins spécifiques, citons les polyuréthanes très souples, les mélanges de résine epoxy-bauxite calcinée.

Tubage

La technique du tubage consiste à chemiser la canalisation défectueuse par un tuyau formé d'éléments assemblés au fur et à mesure

de son introduction au niveau d'un regard de visite ou d'un puit d'accès. La mise en place à l'intérieur de la conduite se fait par poussée ou par tractage du tube.

Les matériaux utilisés sont :

- le polyéthylène,
- le polypropylène.
- le mélange mortier-résine polyester renforcée avec de la fibre de verre. Ce matériau confère à la canalisation une bonne résistance aux actions chimiques et à la corrosion.

Gainage

La technique de gainage consiste en la mise en oeuvre d'une gaine souple préalablement enduite de résine thermodurcissable et introduite à l'intérieur des tronçons de canalisations à réhabiliter soit par tractage, soit sous l'effet de la pression d'une colonne d'eau (méthode dite d'inversion). Une fois la gaine mise en place, elle est plaquée sur les parois de la canalisation par la pression de l'air ou de l'eau. Il reste ensuite à chauffer l'ensemble pour permettre la polymérisation de la résine. Cette technique relativement récente a été mise en oeuvre pour la première fois en Angleterre au début des années 1970, son prix de revient reste néanmoins relativement élevé.

Les matériaux utilisés sont les suivants :

- gaine de PVC,
- gaine de polyuréthane,
- gaine de polyéthylène.

La résistance chimique des composés plastiques et des élastomères est donnée dans le "Handbook of Plastics and Elastomers" de Harper.

Le polyéthylène, le polypropylène et le PVC présentent une excellente résistance face aux solutions diluées et concentrées d'acide sulfurique. Le polyuréthane et les epoxy sont résistants face aux solutions diluées d'acide sulfurique mais sont attaqués par des solutions concentrées d'acide.

Tous ces composés sont très résistants à l'hydrogène sulfuré.

IX - Conclusions

Au terme de cette étude bibliographique les conclusions suivantes peuvent être formulées :

- la présence de mauvaises odeurs près des réseaux d'assainissement et la corrosion des canalisations sont les conséquences du dégagement d'hydrogène sulfuré.

- les mécanismes de la formation des sulfures, du dégagement d'hydrogène sulfuré et de la corrosion des canalisations sont bien connus. Pour plusieurs auteurs les sulfures sont formés principalement par le biofilm fixé sur les conduites de refoulement mais d'autres estiment qu'ils sont formés à l'intérieur des boues et des dépôts. La réponse à cette question permettrait de mettre au point une stratégie de lutte contre les sulfures.

- Il est démontré que les sulfures sont formés principalement, en l'absence d'oxygène, dans les conduites de refoulement et que la production de sulfure en réseau gravitaire est négligeable dans nos régions.

- la production de sulfure est fonction de plusieurs paramètres : la concentration en oxygène dissous doit être inférieure à 0,1 mg/l et le potentiel redox compris entre -200 mv et -300 mv; la production de sulfure augmente avec la température de l'effluent mais devient négligeable en dessous de 7°C; il semble qu'au dessus de 4 heures de temps de séjour de l'effluent dans la conduite de refoulement, le risque de production de sulfure soit important.

- la corrosion des canalisations en béton et en amiante-ciment est due à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique par des bactéries aérobies. Seules les parties hors d'eau des conduites gravitaires sont attaquées et principalement à l'aval des conduites de refoulement où le dégagement de l'hydrogène sulfuré est le plus important.

- lors de la conception d'un réseau il est impératif d'étudier avec soin les sections de refoulement projetées. Le dimensionnement du refoulement doit être réalisé de façon à limiter au maximum le temps de séjour de l'effluent et des dépôts dans la conduite.

- dans tous les cas recensés l'étude des problèmes dus au sulfure sur un réseau n'a été entrepris qu'à la suite des plaintes pour mauvaises odeurs ou suite à la mise en évidence de la corrosion lors de travaux ou de l'effondrement d'un collecteur. Les plaintes pour mauvaises odeurs ne jouent le rôle de signal d'alarme que dans les zones urbanisées.

- les procédés de traitement des odeurs ne sont pas efficaces et ne suppriment pas les phénomènes de corrosion.

- l'avantage des procédés de traitement chimique de l'effluent est d'éliminer en même temps les problèmes de mauvaises odeurs et de corrosion. Le plus efficace et le plus économique semble être le traitement au sulfate ferreux dont la mise en oeuvre peut être simplifiée. L'avantage principal du traitement au peroxyde d'hydrogène est le peu de place nécessaire à sa mise en oeuvre. Le traitement à l'oxygène pur est un autre procédé efficace, quelque fois pénalisé par son coût et par la place nécessaire à sa mise en oeuvre.

- plusieurs études ont montré que la production de sulfure n'est pas arrêtée en hiver et qu'en conséquence les traitements doivent être effectués toute l'année.

- le nombre d'accidents consécutifs à une intoxication à l'hydrogène sulfuré est faible mais il ne faut cependant pas oublier que les risques existent et plus particulièrement dans les sections gravitaires situées juste après une section de refoulement.

- il est souhaitable que les exploitants de réseau d'assainissement analysent les risques de production de sulfure sur chacune des sections de refoulement pour qu'ils puissent mettre en évidence les risques potentiels de corrosion et prévenir leur personnel des dangers correspondants. Il est possible d'estimer les sections de refoulement présentant un risque de production de sulfure à partir de leurs paramètres de fonctionnement (temps de séjour, vitesses d'écoulement, température de l'effluent ...).

Les mécanismes de formation des sulfures et de corrosion des conduites sont bien connus mais plusieurs points sont peu étudiés et méritent des études complémentaires. Ce sont notamment :

- les principaux facteurs dont dépend la formation de sulfure et les valeurs à partir desquelles la production de sulfure devient un problème. Il serait possible à l'aide d'outil statistiques, (notamment l'analyse multifactorielle des données) d'analyser ce problème est de déterminer les facteurs principaux conditionnant la formation de sulfure et des valeurs limites à ne pas dépasser. Il est bien entendu qu'une telle étude nécessite d'avoir le maximum de renseignement sur des sections de refoulement où il y a production de sulfure mais aussi sur des sections de refoulement où il n'y a pas de production de sulfure.

- à notre connaissance la validité des formules de calcul de la production de sulfure en conduite pleine n'a été testée qu'une fois en France. Il serait intéressant de tester ces formules sur plusieurs sites et de définir plus précisément sur quel temps de séjour il est le plus

judicieux d'intégrer la vitesse de production de sulfure calculée à l'aide de ces formules.

- les formules de calcul de la production de sulfure en conduite ne tiennent pas compte des dépôts formés dans les conduites de refoulement dont le temps de séjour peut être très supérieur au temps de séjour hydraulique. La connaissance du rôle des dépôts dans la production de sulfure devrait permettre de définir des vitesses optimales d'écoulement et de dimensionner plus précisément les conduites de refoulement.

- dans les zones à forte variation saisonnière de population la diminution des débits d'eaux usées conduit à l'augmentation des temps de séjour dans les conduites de refoulement et donc à l'augmentation de la production de sulfure. Il serait intéressant de tester dans ce cas une section de refoulement constituée par deux conduites, une seule conduite étant utilisée lors des périodes de faibles débits, la seconde étant vidée pour éviter la production de sulfure, les deux conduites étant utilisées pendant les périodes de gros débits. Une telle installation nécessite de connaître avec précision les variations des débits au cours de l'année.

- plusieurs procédés de traitement chimique des sulfures sont utilisés en France mais il est très difficile de les comparer entre eux du point de vue de leur efficacité ou de leur coût d'un site à un autre. Il serait souhaitable de comparer, sur un même site, les traitements au sulfate ferreux, à l'oxygène pur et au peroxyde d'hydrogène et aussi de tester le SCA qui est très employé en Grande Bretagne.

- l'efficacité avancée par certains auteurs de l'arrachage du bio-film et des dépôts dans les conduites de refoulement en modulant les vitesses de passage mériterait d'être étudiée plus précisément.

X - Listes bibliographiquesX - 1. Liste bibliographique des documents possédés par l'IRH

ALDRED M.I., EAGLES B.G., 1982

Hydrogen sulphide corrosion of the Baghdad trunk sewerage system
Water Pollution Control, 81, (1), 80 - 96

ALMEY F., 1979

La corrosion chimique du béton par les eaux résiduaires
Béton, 50, (4), 44 - 59

BAILEY H.H., 1973

Design of air compressor installations in sewage
Water and Sewage Works, May, 106 - 108

BERNARD C., 1978

Traitement des odeurs sur un réseau d'assainissement. Utilisation
du peroxyde d'hydrogène.
Agence Financière de Bassin Rhone-Méditerranée-Corse. Compte-rendu
des essais réalisés au SIVM de Bormes le Lavandou., 33 p

BHRA Fluid Engineering, 1976

Internal and external protection of pipes
Industrial Finishing and Surface Coatings, 28, (338), 7 - 15

BILLMEIER E., 1984

Ursachen der Beanspruchung von Rohrleitungen in Abwasseranlagen
Wasserwirtschaft, 74, (2), 54 - 58

BOHNKE B., BOUJONG K., 1983

Biogene Schwefelsaure-Korrosion in teilgefüllten Abwasserkanälen
aus zementgebundenen Baustoffen
Korresp. Abwasser, 30, (8), 537 - 545

BOON A.G., LISTER A.R., 1975

Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by
injection of oxygen
Progress in Water Technology, 7, (2), 289 - 300

BOON A.G., SKELLETT C.F., NEWCOMBE S., JONES J.G., FORSTER C.F., 1977

The use of oxygen to treat sewage in a rising main
Water Pollution Control, 76, (1), 98 - 112

- BOCK E., MILDE K., SAND W., EBERT A., 1982**
Die Bedeutung der Thiobacillen bei der Schwefelsaurekorrosion in
Abwasserkanale
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
25 - 40
- Building Research Establishment, 1981**
Concrete in sulphate-bearing soils and groundwaters
Digest 250, 4 p
- C.R.E.A.T.E.**
Diagnostic et réhabilitation de réseaux d'eaux usées
Agence Financière de Bassin Seine Normandie,
- CAISSE NATIONAL DE L'ASSURANCE MALADIE, 1983**
Risques d'intoxication présentés par l'hydrogène sulfuré.
Recommandation 220
Cahiers de Notes Documentaires, 112, 403 - 405
- CARLIER M., 1980**
Hydraulique générale et appliquée
Edition Eyrolles, 565 p,
- CARLSON D.A., LEISER C.P., 1966**
Soil beds for the control of sewage odors
J. Water Pollution Control Federation, 38, (5), 829 - 840
- CARNE R., CLOUGH C.F., NEWCOMBE S., 1980**
Oxygen injection in a rising main - Its effect on pumping
Water Pollution Control, 1 - 31
- CHANTEREAU J., 1977**
Corrosion bactérienne. Bactéries de la corrosion
Techniques et Documentation, Lavoisier, 61 - 110
- COLIN F., 1977**
Possibilités d'épuration biologique sous pression dans les
canalisations de collecte des eaux usées urbaines
Institut de Recherches Hydrologiques, RH 77-76 bis,
- COLIN F., 1979**
Épuration biologique en canalisations sous pression. Synthèse des
connaissances actuelles
Institut de Recherches Hydrologiques, RH 79-161,

COLIN F., LE GUILLOU J.F., 1980

Etude des procédés de réhabilitation des réseaux d'assainissement : inventaire, conditions de mise en oeuvre, contraintes techniques et économiques.

Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie, Institut de Recherches Hydrologiques RH 80.149, 198 p

COMPAGNIE DES EAUX DE ROYAN, 1982

Essais de désodorisation des eaux usées sur le réseau de Semussac. SIVOM de la Presqu'Ile d'Arvert.,

CRENNAN J.M., SIMPSON J., PARKER C.D., 1978

Influence of cement composition on the resistance of asbestos cement sewer pipes to H₂S corrosion

Conf. Australas Corros. Ass., 18, 1 - 10

DE VRIENDT G., 1978

Aspects pratiques de la lutte contre les sulfures par le peroxyde d'hydrogène

Conférence donnée en mars 1978 - INTEROX - CHIMIE Paris,

DREW W.M., HOLDER G.H.A., 1984

Microbial sulphate reduction

Stud. Environ. Sci., 23, (2-3), 537 - 551

DUCHAYNE A., 1980

Utilisation d'oxygène pur ou d'air enrichi - Quelques exemples d'utilisations

La Tribune du Cebedeau, 445, (33), 555 - 559

FANGMAN S.A., 1984

Odor control at wastewater treatment plant

Public Works, 4, 65

FRANQUIN J., 1975

Erosion et corrosion chimique dans les canalisations en béton

T.S.M. l'Eau, 70, (3), 93 - 104

FUHRBOTER A., 1982

Korrosion in abwasseranlagen

Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982, 61 - 79

GARBER W.F., NAGANO J., WADA F.F., 1970

Instrumentation for sulphide measurement

J. Water Pollution Control Federation, R214

GRIFFITHS I.W., 1981

Sulphide control in rising mains
Water Pollution Control, 80, (5), 644 - 647

GUILLOIN F., MIGNEE Ch., GIRARD WALLON C., DURIGON M., 1983

A propos de cinq intoxications aiguës mortelles mettant en cause l'hydrogène sulfuré.
Arch. Mal. Prof., 44, (7), 483 - 488

HARBOTT B.J., PEARSON M.J., MATTHEWS P.J., 1984

Septicity control by redox measurement
Effluent and Water treatment Journal, (1), 24 - 25

HARPER C.A., 1975

Handbook of plastics and elastomers
Mc Graw-Hill Book Company,

HEDLEY G., LOCKLEY J.C., 1977

Use of retention tanks on sewerage systems: a five-year assessment
Wat. Pollut. Control., 77, (2), 178

HOLDER G.A., VAUGHAN G., DREW W., 1985

Kinetic studies of the microbiological conversion of sulphate to hydrogen sulphide and their relevance to sulphide generation within sewers
Wat. Sci. Tech., 17, (2-3), 183 - 196

HOLMSTROM H., HULTMANS B., 1978

Practical experiences of hydrogen sulfide formation and sulfuric acid corrosion in Sweden.
Tech. Wiss. Schriften, 7, 85 - 91

HYDRATEC, 1984

Etude du réseau d'assainissement de la ville d'Hyères pour l'élimination des sulfures.
Syndicat intercommunal Hyères-Carqueiranne,

JAROSZS J., 1979

Identification et destruction par l'ozone des odeurs dans les stations d'épuration
Water Research, 13, 745 - 749

KEATING E.J., 1978

Regular testing can control hydrogen sulfide
Water and Sewage Works, 125, (7), 68 - 70

- KIENOW K.E., POMEROY R.D., KIENOW K.K., 1982**
Predicting of sulfide buildup in sanitary sewers
J. Environ. Eng. Div., 108, (5), 941 - 956
- KIENOW K.E., KIENOW K.K., 1978**
Predicting sulfide in force mains
Water and Sewage Works, 125, (12), 48 - 49
- KIENOW K.K., 1975**
Protecting reinforced concrete
Water and Sewage Works, 122, (10), 94 - 97
- KIENOW K.K., 1980**
The San-Diego West Point Loma 114 inch interceptor failure
Water and Sewage Works, 44 - 72
- KIENOW K.K., KIENOW K.E., 1978**
Computer predicts pipe corrosion
Water and Sewage Works, 125, (9), 78 - 98
- KIENOW K.K., MASCE P.E., 1979**
Concrete interceptor sewer corrosion protection - A state of the art report
Third International Conference on the Internal and External Protection of Pipes, September 5th - 7th, 139 - 155
- KIENOW K.K., POMEROY R.D., 1979**
Corrosion resistant design of sanitary sewer pipe
Water and Sewage Works, R-8 - R-13
- KLOSE N., 1981**
Preventives measures against the development of a critical level of sulphides in sewerage systems
Betonwerk+Fertigteile-Technik, 47, (5), 256 - 265
- KLOSE N., 1982**
Sulfidprobleme und deren Vermeidung in Abwasseranlagen
Wasser und Boden, 34, (5), 215 - 219
- KONIG W.A., RINKEN M., SIEVERS S., AIDIN M., 1982**
Schwefelverbindungen - Verursacher von Betonkorrosion ?
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
13 - 25
- LAWRANCE C.H., 1965**
Sewer corrosion potential
J. Water Pollution Control Federation, 37, (8), 1067 - 1091

LECLERC H., OGER C., BEERENS H., 1980

Occurrence of sulphate reducing bacteria in the human intestinal flora and in the aquatic environment
Water Research, 14, (3), 253 - 256

LEWIN V.H., 1974

La corrosion dans les stations d'épuration des eaux d'égout
La Tribune du Cebedeau, 369, 379 - 381

LUDWIG A.C., 1980

Impregnation of concrete pipe for corrosion resistance and strength improvement
E.P.A.-600/2-80-009, 60 p

MAIDL B., STEIN B., 1982

Bauverfahrenstechnische Aspekte zur Herstellung Korrosions-sicherer Abwasserkanäle
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
81 - 101

MEYER W.J., 1980

Case study of prediction of sulfide generation in sewers
Journal Water Pollution Control Federation, 52, (11), 2666 - 2674

MIDDLETON A.C., LAWRENCE A.W., 1977

Kinetics of microbial sulfate reduction
J. Water Pollution Control Federation, 49, (7), 1659 - 1670

MILDE K., SAND W., WOLFF W., BOCK E., 1983

Thiobacilli of the corroded concrete walls of the Hamburg sewer system
Journal of General Microbiology, 129, 1327 - 1333

MINER S., 1969

Air pollution aspects of hydrogen sulfide
NTIS PB-188 068,

MUNGER C.G., 1978

Sulfides - Their effect on coating and substrates
Materials Performance, 70, (1), 20 - 23

MUSQUERE P., REINBOLD M., JARASSIER A., 1983

H₂S dans les réseaux d'assainissement: une source de nuisances graves qu'il faut combattre efficacement
La Technique de l'Eau et de l'Assainissement, 437, (5), 9 - 16

- NEWCOMBE S., SKELLETT C.F., BOON A.G., 1979**
An appraisal of the use of oxygen to treat sewage in a rising main
Water Pollution Control, 474 - 504
- OAKLEY H.R., PRESTON J.R., 1979**
Development of septicity in sewerage system
Effluent and Water Treatment Journal, 19, (12), 607 - 617
- PAINTAL A.S., 1972**
Hydraulic design of self cleaning circular sanitary sewers
Water and Sewage Works, 119, (RN), R52 - R60
- PAINTAL A.S., 1977**
Design sewers to be self-cleaning
Water & Wastes Engineering, 14, (1), 32 - 44-45
- POMEROY R.D., 1960**
Protection of concrete sewers in the presence of hydrogen sulfide
Water and Sewage Works, 107, 400
- POMEROY R.D., 1967**
Flow velocities in small sewers
J. Water Pollution Control Federation, 39, (9), 1525 - 1548
- POMEROY R.D., 1969**
Calcareous pipe for sewers
Journal Water Pollution Control Federation, 41, (8), 1491 - 1493
- POMEROY R.D., 1974**
Process design manuel for sulfide control in sanitary sewerage systems
EPA 625/1-74-005, 123 p
- POMEROY R.D., 1977**
The problem of hydrogen sulphide in sewers
Presented by the Clay Pipe Development Association Ltd, 24 p
- POMEROY R.D., 1970**
Sanitary sewer design for hydrogen sulfide control
Public Works, Oct., 93 - 130
- POMEROY R.D., CRUSE H., 1969**
Hydrogen sulfide odor threshold
J. American Water Works Association, 61, (12), 677
- POMEROY R.D., PARKHURST J.D., 1977**
The forecasting of sulfide build-up rates in sewers
Prog. Wat. Tech., 9, 621 - 628

- POSTGATE J.R.**, 1979
The sulphate reducing bacteria
Cambridge University Press, 151p
- RIGDON J.H.**, 1984
Corrosion above the water surface in wastewater facilities
Materials Performance, 23, (2), 18 - 20
- RIGOUARD A.**, HALGAND P., FANTIN J., 1980
Désodorisation de réseaux d'assainissement par injection directe
d'oxygène pur - Exemple du réseau de Toulon-Ouest
L'Eau et l'Industrie, 47, 51 - 59
- RUDOLPH K.U.**, 1981
Beluftung von Druckleitungen zur Vermeidung von Korrosion und
Abwassergeruchen
Korrespondenz Abwasser, 28, (11), 789 - 794
- SAND W.**, MILDE K., BOCK E., 1983
Simulation of concrete corrosion in a strictly controlled H₂S -
breeding chamber
International Symposium on Biohydrometallurgy, in Recent Progress
in Biohydrometallurgy, G Rossi and A.E. Torma (eds), Associazione
Mineralia Sarda, 667 - 679
- SEWELL R.J.**, 1975
Controlling sulfides in sanitary sewers using air and oxygen
EPA-670/2-75-060, PB 243894, 124 p
- SEYFRIED C.F.**, LOHSE M., 1982
Das Milieu in Korrosionsgefährdeten Abwasserammlern
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
101 - 126
- SHAPIRO J.**, THIFFAULT Y., 1978
L'emploi du peroxyde d'hydrogène
Eau du Québec, 11, (2), 113 - 117
- SHEPHERD J.A.**, SHREVE E.C., 1973
Odor control with hydrogen peroxide
Deeds and Data, (may), 5 - 8
- SHIVELY J.M.**, 1982
Inhibition of the thiobacilli
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
127 - 135

- SINDERY C.**, 1984
Compte-rendu de la campagne estivale de traitement antisoufre sur le réseau cotier est de la ville d'Hyères. Traitement par SCA
Document interne de Sindery C. Eng.,
- SOUTH AFRICAN COUNCIL FOR SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH**, 1959
Corrosion of concrete sewers
236 p
- THISTLETHWAYTE D.K.B.**, 1972
Control of sulphides in sewerage systems
Ann Arbor Science Publishers Inc., 173 p
- TOMS R.G.**, **BOOTH M.G.**, 1982
The use of oxygen in sewage treatment
Water Pollution Control, 151 - 165
- TORRES J.P.**, **BOUCHEZ J.P.**, 1976
Oxygénation de l'effluent de la station de relevage du Prohibé
Marseille
La Technique de l'Eau, 11 - 22
- VALLS G.**, **VOLLE A.**, **IWEMA A.**, **HOYAUX B.**, 1986
Etude de la formation des sulfures dans un réseau d'assainissement du littoral. Application au cas de la ville d'Hyères.
TSM-l'Eau, 81, (5), 231 - 244
- WALTON E.**, **DENNER J.M.**, **GAY J.**, 1984
Assessing a sewer network in the middle east
International Conference on the Planning, Construction, Maintenance and Operation of Sewerage Systems, held at the University of Reading, England, 451 - 468
- WATER RESEARCH CENTER**, 1976
Oxygen injection experiment. Totton - July 1975 - March 1976
Rapport, 9 p
- WATERS D.M.**, **MORIBER N.J.**, 1985
Corrosion control design for sewage pump stations
Materials Performance, (9), 39 - 42
- WIERIG H.J.**, **NELSKAMP H.**, 1982
Betontechnologische Untersuchungen in Abwasseranlagen
Séminaire International de l'EWPCA à Hambourg, 28-29 Janvier 1982,
41 - 59

YAO K.M., 1976

Functional design of sanitary sewers
JWPCF, 48, (7), 1772 - 1778

ZIELINSKI P.B., FAY L.E., 1983

A study of the occurrence of hydrogen sulfide in sewers in the
Piedmont area of South Carolina.
E.P.A. PB83-243 105, 49 pp

X - 2. Liste bibliographique des documents cités en référence dans les documents possédés par l'IRH

ACKERS P., CRUMP E.S., 1960

The vortex drop

J. Inst. Civ. Eng. Paper N° 6430, Aug., 433

ADENEY W.E., 1928

The principles and practice of the dilution method of sewage disposal
Cambridge University Press

ALMEY F., 1977

La corrosion chimique du béton par des eaux et des sols contenant des matières agressives

Béton, 8, (43), 52 - 67

ANGLIAN WATER AUTHORITY, 1982

The control of septicity by the measurement of oxydation-reduction potentials

Regional Research Team, Cambridge

ANON, 1981

Redox refreshes Tyneside's sewage

New Civil Engrn.

APPLETON B., 1976

Acid test for Middle East drains brains

New Civil Engrn, 181, 20

BACKMEYER D.P., 1960

Water and Wastes Engineering, Sept., 84

BARNARD J.L., 1967

Corrosion of sewers

C.S.I.R., Research Report Bulletin 45, South Africa

BARNES R.E., 1978

Sulfide control and design of concrete pipe sanitary sewerage systems

9 th International Congress of the Precast Concrete Industry,
Report CP 30-CP 36

BAUMGARTNER W.H., 1934

Effect of temperature and seeding on hydrogen sulphide formation in sewage

Sewage Works J., 6, 399 - 412

BEER A.D.D.

Influence of sewer air conditions on corrosion (of sewer concrete)
Melbourne and Metropolitan Board of Works, Technical Paper N°A8,
Part 7

BICZOCK I., 1968

Betonkorrosion
Betonschutz. 6th ed. Bauverlag, Berlin,

BIELECKI R., 1979

Saubere Gewässer erfordern Milliarden
Sonderdruck aus der Festschrift 125 Jahre Wasserwirtschaft und
Kulturtechnik in Suderburg, Mai

BIELECKI R., MAHGNUM W., 1981

Stahlfaser-Pumpbeton - ein Baustoff für den Tunnelbau
Beton- und Stahlbetonbau, 2, 42 - 46

BINNIE A.M., HOOKINGS G.A., 1948

Laboratory experiments on Rhipools
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 194, 398

BRUNNER P.G., 1971

Bemessung und Konstruktion von Sandfangen
2. Abwassertechnisches Seminar, Berichte aus dem Institut für
Wasserwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, München, 5, 1

BRUNNER P.G., 1979

Massnahmen zur Verminderung der Gewässerbelastung durch
Regenabflüsse
Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Stuttgart, 6.4,
147

BUDD W.E., LAMBETH G.F., 1957

High purity oxygen in biological sewage treatment
Sewage and Industrial Wastes, 29, 237

BUTLER R.G., 1975

Pyruvate inhibition of the carbon dioxide fixation of the strict
chemolithotroph Thiobacillus thiooxydans
Can. J. Microbiol., 21, 2089 - 2093

BUTLIN K.R. POSTGATE J.R., 1953

Microbiological formation of sulphide and sulphur
Symposium on Microbiological Metabolism, Instituto Superior di
Sanita, Rome, 126 - 143

- BUTLIN K.R. POSTGATE J.R.**, 1954
The economic importance of autotrophic microorganisms
4th Symposium, Society of General Microbiology, 271 - 305
- BUTTERY**, 1976
J. Agric. Food Chem., 24, 829
- CALVERT J.T., ROBERTS D.G.M.**, 1970
Proc. Instn. Civ. Engrs., 47,
- CHURCHILL M.A., ELMORE H.L., BUCKINGHAM R.A.**
The Prediction of stream re-aeration
- COLEMAN R.G.**, 1956
Corrosion problems on sewage works
J. Inst. S.P., 1, 75
- COLEMAN R.G.**, 1956
Corrosion problems on sewage works
J. Inst. S.P., 4, 379
- DAVY W.J.**, 1950
Influence of velocity on sulfide generation in sewers
Sewage and Industrial Wastes, 22, (9), 1132 - 1137
- DAVY W.J., BIRD A.W.**, 1961
Functional design of the Brooklyn sewerage project
Civ. Eng. transactions of the Institution of Engineers (Australia),
Sept.
- ELIASSEN R., HELLRE A.N., KISCH G.**, 1949
The effect of chlorinated hydrocarbons on hydrogen sulphide
production
Sewage Works J., 21, 457 - 474
- ERTEL H.**, 1966
Kinematic und Dynamik formbestaendig wanderner Transversalduenen.
Monatsbericht der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
10, (8)
- EVANS U.R.**, 1946
Metallic corrosion
Passivity and Protection, Edward Arnold, London, 336

EWERT G.D., BIFLECKI R., 1983

Biogene Schwefelsäure - Korrosion in teilgefüllten Abwasserkanälen aus zementgebundenen Baustoffen - Katalog der Hinflussmöglichkeiten
Korrespondenz Abwasser, 8.5, (30)

F.M.C.

FMC report on hydrogen peroxide for control of odor, corrosion and filamentous bulking
Bulletin technique de la Compagnie FMC Corporation

FJERDINGSTAD, 1968

Bacterial corrosion of concrete in water
Water Research, 3, 21 - 30

FORRESTER J.A., 1959

Concrete corrosion induced by sulfur bacteria in a sewer
Surveyor, London, 118, 880 - 884

FUHRBOTER A., 1967

Zur Mechanik der Strömungsriffel - ein Ansatz zur Berechnung der Höhe der Transportkörper und ihres Einflusses auf den Feststofftransport
Mitt. Franzius-Institut der TU Hannover, 29

FUHRBOTER A., 1979

Strombänke (Grossriffel) und Dünen als Stabilisierungsformen
Mitt. Leichtweiss-Institut der TU Braunschweig, 67

FUHRBOTER A., 1970

Discussion on HAYASHI, formation of dunes and antidunes in open channels
Proc. Hydraulics, Division ASCE HY 11

FUHRBOTER A., 1979

Ein elektrischer Mikrogeber zur Erfassung der wandnahen Strömungsvorgänge bei Wasser-Feststoff-Strömungen in Rohrleitungen
Mitt. Leichtweiss-Institut der TU Braunschweig, 67

FUHRBOTER A., MITTELSTAEDT M., FROELICH G., 1981

Funktionstest Spülvagen
Versuchsbericht des Leichtweiss-Instituts der TU Braunschweig (unveröffentlicht)

FUHRBOTER A., MITTELSTAEDT M., FROELICH G., MACKE E., 1981

Untersuchungsberichte des Leichtweiss-Instituts der TU Braunschweig (unveröffentlicht), 487

- FUHRBOTER A., MITTELSTAEDT M., FROELICH G., MACKE E., 1981**
Untersuchungsberichte des Leichtweiss-Instituts der TU Braunschweig
(unveroeffentlich), 488
- FUHRBOTER A., MITTELSTAEDT M., FROELICH G., MACKE E., 1981**
Untersuchungsberichte des Leichtweiss-Instituts der TU Braunschweig
(unveroeffentlich), 489
- GAGE S.D.M., 1925**
Methods for determining the origin prevalence and effect of
obnoxious odors
Amer. Soc. Civ. Engrs., 51, 820
- GAMESON, 1957**
Weirs and the aeration of rivers
T. Inst. Wat. Engrs., Oct., 477 - 490
- GEBHARDT K., 1982**
Korrosionsschutz im Abwassersammlerbau
Taschenbuch fuer den Tunnelbau, Verlag Glueckauf Essen,
- GOTAAS H.B., 1948**
Effect of temperature on biochemical oxidation of sewage
Sewage Works J., 22, 441
- GRAHAM R.E., 1965**
First year of operation of the San-Diego metropolitan sewerage
system
CWPCA Bulletin, July
- GROUDEVA V.I., GROUDEV S.N., MARKOV K.I., 1981**
Selection of Thiobacillus ferroxidans mutants tolerant to high
concentration of copper ions
Compte Rendus Acad. Sci. Bulgaria, 34, 375 - 378
- GUSTAFFSON B., WESTBERG N., 1964**
Oxygen consumption and re-aeration in sewers
Proc. 2nd Int. Conf. Wat. Poll. Res. Tokyo, 1, 221
- HAGENGUTH H., TEICHMAN H., ZEMAN A., 1981**
GWF -Wasser/Abwasser, 122, 263
- HALL G.H., Mc LAREN F., HYDE W.S., 1981**
Analysis and design for sulfide and corrosion control in the
Sacramento regional wastewater collection system
Bulletin California Water Pollution Control Federation, 17, (3)

HARDWICK B., 1972

The deodorization of sewer air by chemical and biological techniques
Conference Chemical Engineering in the Service of Mankind, Paris,
Sept. 1972, Société de Chimie Industrielle

HOFFMAN L.E., HENDRIX J.L., 1976

Inhibition of Thiobacillus ferroxidans by soluble silver
Biotech. Bioeng., 18, 1161 - 1165

HUENERBERG K., 1968

Handbuch fuer Asbestzementrohre
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg

HUTCHINSON M., JOHNSTONE K.I., WHITE D., 1965

The taxonomy of certain Thiobacilli
Journal of General Microbiology, 41, 357 - 366

HUTCHINSON M., JOHNSTONE K.I., WHITE D., 1967

Taxonomy of anaerobic Thiobacilli
Journal of General Microbiology, 47, 17 - 23

HUTCHINSON M., JOHNSTONE K.I., WHITE D., 1969

Taxonomy of the genus Thiobacillus: the outcome of numerical
taxonomy applied to the group as a whole.
Journal of General Microbiology, 57, 397 - 410

IMHOFF K., MUELLER W.J., THISTLETHWAYTE D.K.B., 1971

Disposal of sewage and other water-borne
2nd ed., Butterworths, London

JACK T.R., SULLIVAN E.A., ZAJIC J.E., 1980

Growth inhibition of Thiobacillus thiooxidans by metals and
reductive detoxification of vanadium (V)
Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech., 9, 21 - 30

KADOTA H., ISHIDA Y., 1972

Production of volatil sulphur compounds by microorganisms
Annual Review of Microbiology, 26, 127 - 138

KALBSKOPF K.H., 1977

Entfernung, Aufbereitung und Beseitigung von Rechengut, Sandfanggut
und Schwimmstoffen
ATV Fortbildungskurs fur Wasserguetewirtschaft, Abwasser und
Abfalltechnik, A/2

KASSNER W., 1983

Regenbecken beeinflussen den Klärbetrieb
Korrespondenz Abwasser, 3, (30), 160

JACKSON J.F., **MORIARTY D.J.W.**, **NICHOLAS D.J.**, 1968

Deoxyribonucleic acid base composition and taxonomy of thiobacilli
and some nitrifying bacteria
Journal of General Microbiology ., 53, 53 - 60

KELLY D.P., 1967

Influence of amino acids and organics antimetabolites on the growth
and biosynthesis of the chemoautotroph Thiobacillus neapolitanus
Arch. Microbiol., 56, 97 - 105

KELLY D.P., 1968

Fluoroacetate toxicity in Thiobacillus neapolitanus and its
relevance to the problem of obligate chemoautotrophy.
Arch Microbiol., 61, 59 - 76

KELLY D.P., 1969

Regulation of chemoautotrophic metabolism. I. Toxicity of
phenylalanine to Thiobacillus.
Arch. Microbiol., 69, 330 - 342

KELLY D.P., **SYRETT P.J.**, 1964

The effect of uncoupling agents on carbon dioxide fixation by a
Thiobacillus.
J. Gen. Microbiol., 34, 307 - 317

KELLY D.P., **SYRETT P.J.**, 1964

The effect of uncoupling agents on carbon dioxide fixation by a
Thiobacillus.
J. Gen. Microbiol., 56, 97 - 105

KIENOW K., 1977

Procedures for sanitary sewer design: sulfide studies, prediction
methods and life factor pipe design.
California Water Pollution Control Assn. Conference, Anaheim,
Calif. April 1977.

KIENOW K., 1978

CP info, life factor design of RCP sewers.
American Concrete Pipe Association, Vienna, Va.

KIGMA Jr J.G., **SILVER M.**, 1979

Autotrophic growth of Thiobacillus acidophilus in the presence of a
surface active agent, Tween 80
Appl. Environ. Microbiol., 38, 795 - 799

- KINNEEN C.W.**, 1956
Hydrogen sulphide generation in pressure mains.
Thesis submitted to the University of Melbourne, Australia
- KLOSE N.**, 1978
Beton in Abwasseranlagen - Chemischer Angriff und Schutzmassnahmen
Beton, 5, 209 - 213
- KLOSE N.**, 1978
Schwefelwassertoff-Korrosion
Beton, 7, 265 - 266
- KNOCH J.**, 1977
Messungen un Ueberlegungen zum Wasserhaushalt von AbfalldPONien
Wasser und Boden, 11, 315
- KOEBIG**, 1970
Special study of San Diego metropolitan interceptor and Point-Loma
wastewater treatment plant
March 1970
- KOENIG W.A.**, LUDWIG K., SIEVERS S., RINKEN M., STOELTING K.H., 1980
Identification of volatile organic sulphur compounds in municipal
sewage systems by GC/MS.
J. High Res. Chromatog. and Chromatogr. Commun., 3, 415 - 416
- KOENIG W.A.**, STOELTING K.H., 1978
Dokumentation "Schwefelwasserstoff-Korrosion bei zementgebundenen
Werkstoffen"
Technisch-wissenschaftliche Schriftenreihe der ATV, GFA, St
Augustin, 9
- KRAUTH K.**, 1979
Der Regenabfluss und seine Behandlung beim Mischverfahren
Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. Stuttgart, 66
- KRENKEL**, ORLOB, 1962
Turbulent diffusion and the reaeration coefficient
Proc. Am. Soc. Civ. Engrs., J. Sanitary Engineering Division, 88
(SA2), March, partl, paper N°. 3079
- LAUGHLIN J.E.**, 1964
Studies in force main aeration
J. Sanitary Engineering Division,, 90, 13 - 24
- LAUTRICH R.**, 1980
Der Abwasserkanal
Verlag Paul Parey, 4 Auflage, Hamburg

- LEWIN V.H.**, 1974
Corrosion and its costs in sewage treatment
J. Inst. W.P.C., 11
- LONDON J.**, 1963
Thiobacillus intermedius novo. sp. A novel type of facultative autotroph.
Arch Mikrobiol., 46, 329 - 337
- LOVELOCK J.E.**, **MAGGS R.J.**, **RASMUSSEN R.A.**, 1972
Nature, (237), 452
- LYSNE D.K.**, 1967
Hydraulics design of self-cleaning sewer tunnels
J. San. Engrs. Div., 95, 17
- MACKE E.**, 1980
Vergleichende Betrachtungen zum Feststofftransport im Hinblick auf ablagerungsfreie Stromungszustände in Regen- und Schmutzwasserkanälen
Mitt. Leichtweiss-Institut der TU Braunschweig, 69,
- MACKE E.**, 1982
Ueber den Feststofftransport bei niedrigen Konzentrationen in teilgefüllten Rohrleitungen.
Dissertation, TU Braunschweig
- MAIDL B.**, **NIEDEREHE W.**, **STEIN D.**, **BIELECKI R.**, 1982
Anierungsverfahren fuer unterirdische Rohrquerschnitte mit nichtbegehbarem Querschnitt
Taschenbuch fuer den Tunnelbau, 267 - 307
- MAIDL B.**, **STEIN D.**, **NIEDEREHE W.**, 1979
Stand und Entwicklungstendenzen der Technologien und Baumaterialien des Abwasserleitungsbaus.
Unveroeffentlichter Forschungsbericht, Lehrstuhl fuer Bauverfahrenstechnik und Baubetrieb, Ruhr-Universitaet Bochum
- MATTHEWS P.J.**, 1979
Odours in sewerage and sewage treatment systems: control and cures
Proc. IWPC Symp. "Septic Sewage: Problem and Solutions",
Bournemouth, May
- MEYER W.J.**, **HALL G.H.**, 1979
Prediction of sulfide generation and corrosion in concrete gravity sewers, a case study
J. B. Gilbert & Assoc., a Division of Brown and Caldwell,
Sacramento, Calif., April

- MILDE K.**, 1978
Isolierung und charakterisierung von Thiobacillen aus korrodierten Abwasserammlarm
Diplomarbeit Fachbereich Biologie. Universitaet, Hamburg
- MILLER D.G.**, **MANSON P.W.**, 1933
Laboratory and field tests of concrete exposed to the action of sulphates waters
US Dept. of Agriculture Tech. Bull., 358
- MITCHELL I.G.**
Concrete sewer corrosion by hydrogen sulphide
Melbourne and Metropolitan Board of Works Technical Paper N°. A.8-Part 3, Influence of Oxygen solution on Sulphide Content
- MORRIS S.S.**, 1940
The deterioration of concrete in contact with sewage
J. Inst. Civ. Engrs., 13, 337
- MUELLER W.J.**, 1961
Schwefelwasserstoff in Abwasseranlagen
GWf Wasser-Abwasser., 102, 986
- NADARAJAH A.**, **RICHARDSON J.**, 1977
Prevention and protection of sewerage systems against sulphide attack with reference to experience in Singapore
Prog. Wat. Tech., 9, 585 - 598
- NEWCOMBE S.**, 1973
Future policy for sewage treatment at Bath
Inst. Mun. Engr. June
- NOGUCHI A.**, **TAKAMA M.**, **SEDIGUCHI T.**, **NOSOH Y.**, 1977
Effects of uncouplers on the acidostability of Thiobacillus thiooxidans
Agric. Biol. Chem., 41, 451 - 454
- OAKLEY H.R.**, 1963
The operation and design of a partial-treatment activated-sludge plant
J. Proc. Inst. Sew. Purif., (4), 331
- OLMSTEAD W.M.**, **HAMLIN H.**, 1900
Converting portions of the Los-Angeles outfall sewers into a septic tank
Engineering News, 44, 317 - 318

OSTERMANN G., 1967

Neuere Erkenntnisse ueber wirkungsweisen und Leistungen von Tangential und Quersandfaegen
Dissertation Technische Universitaet Dresden

OWENS M., EDWARDS R.W., GIBBS J.W., 1964

Some re-aeration studies in streamseisen und leistungen von Tangential und Quersandfaegen
Int. J. Air Pollut., 8, 469

PARKER C.D., 1945

Isolation of a species of bacteria associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphides
Austr. J. Expti. Biol. and Med. Sci., 23, 81

PARKER C.D., 1947

Species of sulphur bacteria associated with the corrosion of concrete
Nature, 159, 439 - 440

PARKER C.D., 1951

Mechanics of corrosion of concrete sewers by hydrogen sulphide.
Sewage Ind. Wastes, 239, 1477 - 1485

PARKER C.D., JACKSON E., 1965

The microbial flora of concrete surface
Hydrogen Sulphide Corrosion of Concrete Sewers. Melbourne and Metropolitan Board of Works technical Paper N° A.8, part 6, Bacteriology of Corrosion Process

PARKER C.D., PRISK J., 1953

The oxidation of inorganic compounds of sulphur by various sulphur bacteria
J. Gen. Microbiol., 8, 344 - 364

PARKHURST J.D., POMEROY R.D., 1972

Oxygen absorption in streams
Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, 98, SAI, 8701, 101 - 124

PERKINS J.A., GARDINER I.M., 1977

The effects of slime growth on the roughness of sewers
Int. Ass. Bor. Hyd. Res.

POHL M., 1983

Untersuchung Ueber die Mikrobielle Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Sulfiden
Thesis, Hamburg

POMEROY R.D., 1941

Hydrogen sulphide in sewage
Sewage Works J., 13, (3), 485 - 505

POMEROY R.D., 1951

Experience with up-sewer Chloroben treatment in southern California
Sewage Ind. Wastes, 23, 465 - 477

POMEROY R.D., 1959

Generation and control of sulfide in filled pipes
Sewage and Industrial Wastes, 31, (9), 1082 - 1095

POMEROY R.D., 1957

Deodorizing of gas stream by the use of microbial growths
US Patent 2,793,096 of 21.5.57

POMEROY R.D., 1957

Sewer maintenance in Long Beach, California
Sewage and Industrial Wastes, 29, 320 - 325

POMEROY R.D., 1956

Control of hydrogen sulphide generation in sewers
Water and Sewage Works, 103, 133

POMEROY R.D., 1963

A study of sulfide conditions and concrete corrosion in sewers of
city of Memphis, Tennessee
Report to American Concrete Pipe Association, August 26

POMEROY R.D., 1945

Corrosion of iron by sulphide
Water Works and Sewerage, 133 - 138

POMEROY R.D., BOWLUS F.D., 1946

Progress report on sulphide control research
Sewage Works J., 18, (4), 597 - 640

POMEROY R.D., BOWLUS F.D., 1959

Stay alive in that sewer
American City, May, 123

POMEROY R.D., LOFY R.J., 1972

Feasibility study of in-sewer treatment methods
Report to the US Environmental Protection Agency under Contract N°.
14-12-944

- POMEROY R.D., PARKHURST J.D., 1972**
Self purification in sewers.
Proceedings of the 6th International Conference on Water Pollution Control Research, Jerusalem, June, pergamon Press
- RAND, 1957**
Surface reaeration of water affected by domestic sewage
Public Works, Dec., 93 - 94
- REES J.T., SKELLETT C.F., 1974**
Performance of a Passavant Mammoth aeration
Water Pollution Control, 73, 608
- REID, TIEN-CHIENG YANG, 1959**
Sewer slimes cause odours
Waste engineering, Sept.
- ROBERTSON W.J., 1969**
Controlling hydrogen sulfide corrosion in sewers
Australian Civ. Engineering 5-6-69., 41
- ROBERTSON W.J., 1970**
Hydrogen sulfide corrosion
University of Melbourne, Department of civil engineering
- ROGERS E.H., 1978**
West Fresno Herndon avenue inteceptor sulfide build-up tests
California Precast Concrete Pipe Association, San Rafael, Calif., Oct.
- SAXENA J., VISHNIAC W., 1970**
Influence of organic acids on the growth of Thiobacillus neapolitanus
Antonie van Leeuwenhoek, 36, 109 - 118
- SCHLEGEL H.G., 1981**
Allgemeine mikrobiologie
5. Auflage. Georg Thieme Verlag Stuttgart / New-York
- SCHOELLER F., OLLRAM F., 1981**
Die Zusammensetzungen von Abwaessern und ihre Auswirkung auf zementgebunden Werkstoffe
Oestreichische Wasserwirtschaft, 33, 214
- SCHREMMER H., 1972**
Betonangriffe durch Schwefelwasserstoff in Abwasseranlagen
GWf Wasser-Abwasserwirtschaft, 12, 591

SCHREMMER H., 1978

Bildung der Schwefelsaeure in Abhaengigkeit vom H₂S-Gehalt und von der Temperatur in Abwasseranlagen.

Technisch-Wissenschaftliche Schriftenreihe der ATV, 7, 15

SCHREMMER H., 1980

Die Schwefelwasserstoff-Korrosion in Abwasseranlagen

Tiefbau, Ingenieurbau, Strassenbau, 22, 786 - 796

SEYFRIED C.F., 1978

Untersuchungen von Korrosionsschaeden in einem Abwasserammler, Dokumentation Schwefelwasserstoff-Korrosion bei zementgebundenen Werkstoffen

Technisch-Wissenschaftliche Schriftenreihe der ATV, Band 7, St Augustin

SEYFRIED C.F., 1981

Korrosions und Geruchsprobleme bei Kanalisationsanlagen

ATV-Fortbildungskurs fuer Wasserguetewirtschaft, Abwasser- und Abfalltechnik, C/1

SEYFRIED C.F., ROFFER H., ROSENWINKEL K.H., 1977

Gutachten ueber Rohrschaeden am Nebensammler Nord des Abwasser-Zweckverbandes Pinneberg im Gebiet Elmshorn-Uetersen (non publié), Hannovre

SHIVELY J.M., DECKER G.L., GREENAWALT J.W., 1970

Comparative ultrastructure of the thiobacilli

J. Bacteriology, 101, 618 - 627

SIERP F., FRAENSEMEIER F., 1931

Fortschritte in der Kenntnis des biochemischen Sauerstoffbedarfs
Tech. Gemeindebl, 34, 233 - 313

SIVELA S., SUNDMAN V., 1975

Demonstration of Thiobacillus type bacteria which utilize methyl sulfides

Archives of Microbiology, 103, 303 - 304

SKELLETT C.F., 1977

Operational experience with a Passavant Mammoth aeration plant
Report available to WRC members, Sept

STEIN D., 1982

Bauverfahrenstechnische Aspekte beim unterirdischen Auffahren und Herstellen von Ver- und Entsorgungsleitungen mit nichtbegehbarem Querschnitt

TIS, 3 & 4

- STEIN D., NIEDEREHE W., 1981**
Rohrwerkstoff im Abwasserleitungsbau. Teil I
Taschenbuch fuer den Tunnelbau, Verlag Glueckauf Essen, 474 - 489
- STEIN D., NIEDEREHE W., 1982**
Rohrwerkstoff im Abwasserleitungsbau. Teil 2
Taschenbuch fuer den Tunnelbau, Verlag Glueckauf Essen, 365 - 406
- STUTTERHEIM N., VAN AARDT J.H.P., 1953**
The corrosion of concrete sewer and some possible remedies
South African Industrial Chemist, 7
- SUMMER W., 1963**
Methods of air deodorization
Elsevier Publishing Company
- SWAB B.H., 1961**
Effect of hydrogen sulphide on concrete structures
Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs., San. Div., 1
- TABASARAN O., VOLKMANN U., 1981**
Biologische Sickerwasserreinigung am Beispiel der Deponie Moscheim
Muell und Abfall, 13, (12), 341
- TAYLOR G., 1968**
Sewage treatment in Baghdad, initial operating experiences at the
Rustimivah treatment plant
Water Pollution Control, 67, (6), 682
- THISTLETHWAYTE D.K.B., GOLEB E.E., 1972**
The composition of sewer air
Presented as part of the proceedings, 6th International Conference
on Water Pollution Research, Jerusalem
- TIDSWELL M.A., 1967**
Further developments in sewage treatment at Burton-on-Trent
Water Pollution Control, 6, 543
- TOMLINSON T.C., SNADDON D.H.M., 1966**
Biological oxidation of sewage by films of microorganisms
Air Wat. Pollut. Inst., 10, 865 - 881
- TRUNDINGER P.A., 1965**
Effect of thiol-binding reagents on the metabolism of thiosulfate
and tetrathionate by Thiobacillus neapolitanus
J. Bacteriol., 89, 617 - 625

TRUNDINGER P.A., 1967

Metabolism of thiosulfate and tetrathionate by heterotrophic bacteria from soils

J. Bacteriol., 93, 550 - 559

TUOVINEN O.M., KELLY D.P., 1974

Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans. III. Influence of uranium, other metal ions, and 2-4 dinitrophenol on ferrous iron oxidation and carbon dioxide fixation by cell suspensions

Arch. Microbiol., 95, 165 - 180

TUOVINEN O.M., NIEMELA S.I., GYLLENBERG M.G., 1971

Tolerance of Thiobacillus ferrooxidans to some metals

Antonie van Leeuwenhoek, 37, 489 - 496

TUTTLE J.H., DUGAN P.R., 1976

Inhibition of growth, iron and sulfur oxidation in Thiobacillus ferrooxidans by simple organic compounds

Can. J. Microbiol., 22, 719 - 730

VIEHL K., 1947

About the reasons for hydrogen generation in sewage.

Gesundheits Ingenieur, Original in German Translation available in library of Melbourne and Metropolitan Board of Works, 2, 41 - 44

WARREN II G.D., TCHOBANOGLOUS G., 1976

A study of the use of concrete pipe for trunk sewers in the city of Delano, California

Department of Civil Engineering, University of California at Davis, California

WATER POLLUTION RESEARCH LABORATORY, 1966

Formation of sulphide in sewers

Notes on Water Pollution, 32

WATER POLLUTION RESEARCH LABORATORY, 1974

Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen

IAWPR 7th Conference, Paris, Sept.

WOLF H., 1976

Schwefelwasserstoff-Korrosion an zementgebundenen Werkstoffen

Betonwerk+Fertigteil-Technik, 10, 609 - 611

WOLF H., 1981

Identifizierung von facultativ chemolithotrophen Thiobacillen

Diplomarbeit. Fachbereich Biologie. Universitaet Hamburg

YAO K.M., 1974

Sewer line design based on critical shear stress

J. Environ. Eng. Div., Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 100, 507

A N N E X E S

ANNEXE 1

EXEMPLES D'APPLICATION DES DIFFERENTES FORMULES

UTILISEES DANS CET OUVRAGE

1 Formules de calcul de la production de sulfure en conduite de refoulement

Formule de Thistelthwayte

$$\frac{dS}{dt} = 0,5 \cdot 10^{-3} * V_S * (DBO_5)^{0,8} * (SO_4)^{0,4} * 1,139^{T-20} * r^{-1}$$

Cette formule n'est applicable que dans le cas de pompage continu.

- diamètre 300 mm
- vitesse moyenne 0,8 m/s
- DBO 300 mg/l; DCO 750 mg/l
- SO_4 10 mg/l
- T^o 20°C

. calcul de la vitesse de production de sulfure

$$\frac{dS}{dt} = 0,5 \cdot 10^{-3} * 0,8 * (300)^{0,8} * (10)^{0,4} * 1,139^{20-20} * (0,3/4)^{-1}$$

$$\frac{dS}{dt} = 1,3 \text{ mg/l/h}$$

. calcul de la concentration finale en sulfure

la vitesse moyenne est de 0.8 m/s, le diamètre de la conduite de 300 mm, le débit moyen est donc de 203.62 m³/h

la longueur de la conduite est de 4000 m soit un volume de conduite de 282.74 m³

soit un temps de séjour moyen de 0.72 heure

en supposant une concentration initiale en sulfure nulle, la concentration moyenne en sulfure à la fin de la conduite est égale à :

$$1,3 * 0.72 = 0,9 \text{ mg/l}$$

Formule de Pomeroy

. calcul de la vitesse de production de sulfure

$$\frac{dS}{dt} = 1,0 \cdot 10^{-3} (DBO_5) 1,07^{T-20} r^{-1} (1+0,37D)$$

$$\frac{dS}{dt} = 1,0 \cdot 10^{-3} (300) 1,07^{20-20} (0,3/4)^{-1} (1+0,37*0,3)$$

$$\frac{dS}{dt} = 4,4 \text{ mg/l/h}$$

. calcul de la concentration finale en sulfure

- longueur de la conduite : 4000 m (volume de la conduite 282,74 m³)
- débit moyen : 5000 m³/24 heures (soit 208,33 m³/h)

soit un temps de séjour moyen calculé sur un cycle de 24 heures égal à 0,74 heure

en supposant une concentration initiale en sulfure nulle, la concentration moyenne en sulfure à la fin de la conduite calculée sur un cycle de 24 heure est égale à :

$$4,4 * 0,74 = 3,3 \text{ mg/l}$$

Formule de Boon et Lister

. calcul de la vitesse de production de sulfure

$$\frac{dS}{dt} = 0,228 \cdot 10^{-3} (DCO) 1,07^{T-20} r^{-1} (1+0,37D)$$

$$\frac{dS}{dt} = 0,228 \cdot 10^{-3} (750) 1,07^{20-20} (0,3/4)^{-1} (1+0,37*0,3)$$

$$\frac{dS}{dt} = 2,5 \text{ mg/l/h}$$

. calcul de la concentration finale en sulfure

- longueur de la conduite : 4000 m (volume de la conduite 282,74 m³)
- débit moyen : 5000 m³/24 heures (soit 208,33 m³/h)

soit un temps de séjour moyen de 0,74 heure

en supposant une concentration initiale en sulfure nulle, la concentration moyenne en sulfure à la fin de la conduite, calculée sur un cycle de 24 heure est égale à :

$$2,5 * 0,74 = 1,9 \text{ mg/l}$$

Dans ces exemples nous avons calculé la concentration finale moyenne en sulfure sur un cycle de 24 heure mais il est tout à fait possible de calculer les concentration en sulfure sur des cycles diurnes, nocturnes, horaires, ou autres en utilisant les temps de séjour moyens correspondants.

2 Formule de calcul de la production de sulfure en conduite gravitaire

formule de Pomeroy et Parkhurst

$$\frac{dS}{dt} = 0,32 \cdot 10^{-3} (\text{DBO}_5) \cdot 1,07^{T-20} r^{-1} - 0,96 (\text{su})^{3/8} d_m^{-1}$$

- DBO 350 mg/l
- T 22°C
- diamètre 350 mm
- pente s 0,0015
- vitesse u 0,60 m/s
- conduite à moitié pleine (r=D/4)
- d_m : profondeur hydraulique moyenne en m (surface de l'écoulement sur la largeur de la surface libre)

$$\frac{dS}{dt} = 0,32 \cdot 10^{-3} \cdot (350) \cdot 1,07^{22-20} \cdot (0,0875)^{-1} - 0,96 \cdot (0,0015 \cdot 0,60)^{3/8} \cdot 0,137^{-1}$$

$$\frac{dS}{dt} = 1,47 - 0,51 = 1,0 \text{ mg/l/h}$$

3 Formule de calcul de la vitesse de corrosion

$$C = 1,14 k F_{SW} (1/A)$$

$$\text{avec : } F_{SW} = 0,69 (su)^{3/8} J (S) (b/p')$$

- diamètre : 450 mm
- pente s : 0,0015
- conduite à moitié pleine
- vitesse d'écoulement u : 0,60 m/s
- pH : 7,2 donc J=0,39 (voir tableau en III - 1.)
- concentration en sulfure : 1 mg/l
- alcalinité du béton A : 0,2
- b/p' : rapport de la surface de l'écoulement sur le périmètre exposé à la corrosion

$$F_{SW} = 0,69 * (0,0015 * 0,6)^{3/8} * 0,39 * 1 * 0,64$$

$$F_{SW} = 0,0126 \text{ g/m}^2/\text{h}$$

$$C = 1,14 * 0,8 * 0,0126 * (1/0,2)$$

$$C = 0,0575 \text{ cm/an}$$

4 "Formule Z" établie par Davy et Pomeroy

$$Z = \frac{3 * (DBO_5) * 1,07^{T-20}}{S^{1/2} * Q^{1/3}} * (P/b)$$

- DBO_5 : 500 mg/l
- T : 20°C
- S : 0,005
- Q : 60 l/s
- conduite à moitié pleine P/b = 1,57
- P : périmètre mouillé en m
- b : surface mouillée en m

Z = 8500 concentration en sulfure faible, corrosion légère dans les zones de turbulences.

ANNEXE 2

FICHES DE CAS

- 1 Agde
- 2 Le Lavandou
- 3 Toulon
- 4 Hyères
- 5 La Baule
- 6 Royan
- 7 Arcachon
- 8 SICTEUB de la Théve et de l'Ysieux

Autres cas recensés en France

FICHE 1

Présentation du site

AGDE (Hérault); réseau général d'assainissement

Désordres observés

Lors de travaux de doublement d'un collecteur en béton d'eaux usées (diamètre 600) il a été constaté un état de corrosion très avancé de ce dernier.

Etudes entreprises

Devant la gravité de ce phénomène une campagne de contrôle télévisé des collecteurs principaux a montré qu'une importante partie du réseau était en mauvais état. (1985)

Dans de nombreux cas la canalisation était entièrement attaquée et le ferrailage apparent. Sur les canalisations en amiante ciment la corrosion par l'acide sulfurique est difficilement décelable car elle provoque un ramollissement de la surface du tuyau, les fibres d'amiante sont arrachées par l'effluent et une nouvelle surface plane apparait.

Une étude générale diagnostic du réseau d'assainissement a été demandée au BCEOM et à la SLEE mais n'est pas encore engagée.

Réalisation

La réhabilitation de 3000 m de conduite en béton, diamètre 700, a été réalisée par la société GISOL'VIT. La réhabilitation a été effectuée par l'application manuelle d'elastomère de polyuréthane. (1985)

Résultats

La réhabilitation est trop récente pour permettre d'en tirer des conclusions.

Coût

Le coût de l'étude diagnostique est évalué à la somme de 700.000 francs.

Le coût de la réhabilitation a été de 280 francs par mètre linéaire.

Conclusion

L'exploitant n'a pris conscience du problème des sulfures qu' à la suite de travaux effectués sur un collecteur. Une observation de l'ensemble du réseau a montré que les dégâts causés par les sulfures étaient étendus sur un grand nombre de tronçons.

Maitre d'Ouvrage :

Mairie d'Agde
34300 agde
67.94.86.22

Exploitant :

Direction des Services Techniques
Mairie d'Agde
34300 agde
67.94.86.22

FICHE 2

Présentation du site

SIVM DE BORMES LE LAVANDOU (Var)

La station d'épuration du SIVM de Bormes Le Lavandou est alimentée par deux conduites de refoulement : une en provenance du poste de refoulement des Catalanes, l'autre venant du poste du Batailler.

On compte 9 sections de refoulement d'une longueur variant de 1870 m à 44m.

Désordres rencontrés

- corrosion du réseau
- dégagement d'odeurs nauséabondes
- diminution du rendement d'épuration en traitement biologique

Etudes entreprises

En Juin et Juillet 1977 la société SOBEA a testé le traitement des effluents par l'eau oxygénée pour éliminer les sulfures sur un seul poste de refoulement. Pendant la période estivale de 1978 les essais ont été poursuivis et l'injection de peroxyde d'hydrogène effectuée sur plusieurs poste de refoulement. (entre 2 et 5).

Réalisations

Depuis 1984 le réseau est traité à l'eau oxygénée pendant la saison estivale sur plusieurs points du réseau.

Résultats

Les résultats des deux études ont montré l'efficacité du traitement à l'eau oxygénée aussi bien du point de vue de la réduction du problème des odeurs, la diminution de la concentration en sulfure dans l'effluent (en moyenne 0,1 mg/l de S^{2-}) et l'augmentation de l'efficacité du traitement biologique.

Coût

Le coût du traitement a été estimé à 510 francs par jour pour le mois d'Août. (5800 m³/j d'effluent)

Conclusion

Ces deux études montrent l'efficacité du traitement à l'eau oxygénée. Nous n'avons pas obtenu de résultats sur l'efficacité du traitement mis en place depuis 1984.

Maitre d'Ouvrage :

SIVOM de Bormes le Lavandou
Mairie de Bormes
83230 Bormes les Mimosas

Exploitant:

SOGEA Agence du LAVANDOU
BP 99
83980 Le Lavandou
94.71.00.19

FICHE 3

Présentation du site

TOULON (Var)

Le réseau concerné est d'une longueur de 7844 mètres et comprend 4 stations de pompage.

Désordres observés

Problèmes d'odeurs et de corrosion

Etudes entreprises

En 1979 la société Air-Liquide a réalisé des essais d'injection d'oxygène, sur deux des quatre postes de refoulement, directement dans la canalisation en aval des groupes de pompage.

Réalisations

Depuis 1983 injection d'oxygène pendant toute l'année sur deux postes de refoulement.

Résultats

Les résultats de l'étude de l'Air-Liquide montrent une élimination des odeurs sur les parties de tronçon traitées mais l'ensemble du réseau n'ayant pas été traité il subsiste des sulfures au niveau de l'émissaire.

Coût

Une évaluation des coûts du traitement n'est pas donnée dans le compte rendu d'étude à notre disposition.

Conclusion

L'efficacité du traitement à l'oxygène est démontrée mais en l'absence de données économiques précises il est impossible de conclure sur la rentabilité de ce mode de traitement.

Maitre d'Ouvrage :

Syndicat Intercommunal de la Région toulonnaise pour l'Evacuation
en Mer des Eaux Usées
Mairie de la Seyne
83500 la Seyne sur Mer

Exploitant :

Service Techniques de la Ville de Six Fours
Mairie de Six Fours
83140 Six Fours les Plages

Service Techniques de la Ville de la Seyne
Mairie de la Seyne
83500 la Seyne sur Mer

FICHE 4

Présentation du site

HYERES (Var)

Le réseau d'assainissement de la région d'Hyères est divisé en deux branches. La branche nord d'une longueur totale de 9 km comporte 6 stations de refoulement, la branche sud a une longueur de 11 km avec 10 stations de refoulement; environ 60% du réseau est en refoulement.

Désordres rencontrés

- nuisances dues aux émanations de mauvaises odeurs
- corrosion des bâches des stations de refoulement et sections gravitaires en aval des sections de refoulement.

Etudes entreprises

Réalisées par la Société Hydratec au cours des années 1983-84 :

- * Etude diagnostic de l'ensemble du réseau
- * Comparaison des traitements à l'eau oxygénée et au sulfate ferreux
- * Etude des solutions hydrauliques permettant la suppression des problèmes dus aux sulfures.

En Octobre 1983 et de Juin à Octobre 1984 essais du produit SCA réalisés par G.Sindery C.Eng.

Réalisations

Transformation de section de refoulement en section gravitaire,
Traitement au sulfate ferreux

Résultats

Les résultats de l'étude diagnostic ont montré que la production de sulfure est négligeable dans les sections gravitaires et que les sulfures sont formés dans les sections de refoulement. Il a aussi été montré que la production de sulfure est un phénomène permanent, été comme hiver (la baisse de la température étant compensée par l'augmentation du temps de séjour), et qu'en conséquence la lutte contre les sulfures doit être menée sur toute l'année.

Les essais de traitement ont révélé un effet rémanent important du sulfate ferreux ce qui a perturbé l'essai réalisé avec l'eau oxygénée.

Les essais de traitement réalisés avec du SCA n'ont pas permis d'éliminer les sulfures sur l'ensemble des tronçons traités le nombre des points traités étant insuffisant.

Coûts

Le coût du dosage à l'eau oxygénée s'élève à 0,64 francs/m³ et à 0,46 francs/m³ pour le traitement au sulfate ferreux. La comparaison des coûts d'exploitation sur une année montre que le traitement au sulfate est deux fois moins cher.

Pour certaines sections de refoulement la solution de leur remplacement par une section gravitaire s'est avérée la plus économique.

Conclusions

Le rôle des sections de refoulement dans la production des sulfures est démontré.

L'emploi du sulfate ferreux est plus économique que l'emploi d'eau oxygénée pour éliminer les sulfures.

Le SCA est un produit très employé dans le monde est une nouvelle expérimentation mériterait d'être engagée.

Maitre d'Ouvrage :

Commune d'Hyères
83400 Hyères

Exploitant :

Service Techniques de la Ville d'Hyères
Mairie d'Hyères
83400 Hyères
94.65.12.07

Bureau d'Etudes :

HYDRATEC
Tour GAMMA D
58 Quai de la Rapée
75583 Paris Cedex 12

FICHE 5

Présentation du site

LA BAULE (Loire-Atlantique)

Le réseau de La Baule a une longueur totale de 250 km avec 75 postes de refoulement et à certains endroits le temps de séjour est supérieur à 3 jours.

Désordres rencontrés

- problèmes d'odeurs
- corrosion

Etudes entreprisesRéalisations

Remplacement de tuyaux :

- * fonte pour les sections de refoulement
- * amiante-ciment pour les parties gravitaires

Traitement au sulfate ferreux sur un poste principal et par manque de place à l'eau oxygénée sur deux postes situés en ville.

Résultats

Les problèmes ont été éliminés avec des doses de 50 à 100 mg/l de sulfate ferreux et de 50 à 100 mg/l d'eau oxygénée.

CoûtsConclusions

Nous possédons très peu de données sur ce cas mais il est surprenant de voir que le traitement de 3 sections de refoulement, sur un total de 75, a permis d'éliminer les problèmes.

Maitre d'Ouvrage :

SIVOM de la Région Bauloise
Mairie de la Baule
44500 la Baule

Exploitant :

SOGEA Agence de la Baule
Avenue des Noelles
44500 la Baule
40.24.36.03

FICHE 6

Présentation du site

SIVOM DE LA PRESQU'ILE D'ARVERT. ROYAN. (Charente Maritime)

Désordres rencontrés

- problèmes d'odeurs
- corrosion

Etudes entreprises

Essais de traitement par l'oxygène, l'eau oxygénée, le sulfate ferreux, le chlorosulfate ferrique et la chaux, pendant les étés 1983 et 1984.

Réalisation

Remplacement de tuyaux en béton par des tuyaux en PVC.
Mise en place d'un traitement au sulfate ferreux.

Résultats

Les essais ont montré l'inefficacité des traitements à la chaux ou au chlorosulfate ferrique.

Le traitement au sulfate ferreux (400 g/m^3) permet d'éliminer les problèmes d'odeurs et d'améliorer le fonctionnement de la station d'épuration biologique.

Les traitements à l'oxygène pur et à l'eau oxygénée n'ont pas permis d'obtenir une bonne efficacité dans le temps.

CoûtsConclusions

Encore une fois le traitement au sulfate ferreux est le plus efficace.

Maitre d'Ouvrage:

SIVOM de la Presque Ile d'Arvert
17 rue de l'Electricité
17200 Royan
46.05.37.42

Exploitant:

Compagnie des Eaux de Royan
1 Avenue de Valombre
17200 Royan

SATESE DDASS
2 avenue de Féttilly
17021 La Rochelle

FICHE 7

Présentation du site

SYNDICAT INTERCOMMUNAL DU BASSIN D'ARCACHON (Gironde)

Le réseau est d'une longueur supérieure à 100 km : diamètre 200 mm à 1500 mm.

Désordres rencontrés

- corrosion importante des tuyaux en béton et en amiante ciment. Des mesures ont montré que la concentration en hydrogène sulfuré pouvaient atteindre 300 ppm.

Etudes entreprisesRéalisation

Traitement au sulfate ferreux 4 à 5 mois par an depuis deux ans sur 15 postes de refoulement.

Résultats

Le dosage appliquée est de 100 g/m³ exprimé en sulfate ferreux. Ce traitement paraît efficace bien qu'aucune étude systématique n'ait été réalisée.

Coûts

Le coût total du traitement est de 400.000 francs par an pour 1.500.000 m³ d'effluent traité, soit 0,27 francs/m³. Le coût du réactif est de 60.000 francs (150 tonnes de sulfate ferreux à 400 francs la tonne) et les coûts d'exploitation sont de 340.000 francs.

Conclusions

Cet exemple montre que le coût du traitement au sulfate ferreux est dans sa grande majorité dû aux difficultés de mise en oeuvre de ce réactif.

Maitre d'Ouvrage :

Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon
16 Allée Corrigan
33120 Arcachon

Exploitant :

Société Lyonnaise des Eaux
53 rue Laharpe
33110 Le Bouscat
56.08.88.24

FICHE 8

Présentation du site

SICTEUB de la Thève et de l'Ysieux (Oise)

Ce réseau d'assainissement est caractérisé par un surdimensionnement très important; en effet il a été prévu, sur des bases de population de 1970, 40.000 habitants en 1985 et il y en avait à peine 10.000. La principale conséquence de ce surdimensionnement est que les temps de séjour dans les sections de refoulement sont très importants. (22 heures par exemple sur la conduite de refoulement de Mortefontaine)

Désordres observés

Le problème des sulfures a été mis en évidence suite aux plaintes des riverains pour mauvaises odeurs au voisinage de l'émissaire de la conduite de refoulement de Mortefontaine. La concentration en hydrogène sulfuré dans l'atmosphère de la conduite a pu atteindre jusqu'à 55 ppm !

Par la suite ont été mis en évidence des phénomènes de corrosion sur la conduite gravitaire située en aval, mais aussi sur d'autres sections gravitaires situées en aval de conduites de refoulement ne posant pas a priori de problème. (car situées en milieu rural le dégagement de mauvaises odeurs ne jouant pas alors son rôle de signal d'alarme)

Etudes entreprises

Les premières études ont consisté à étudier les procédés de traitement des odeurs.

Depuis peu l'exploitant a étudié toutes les sections de refoulement dont il a la charge ce qui lui a permis de mettre en évidence plusieurs sections où la production de sulfures est non négligeable.

Réalisation

Devant l'impossibilité d'éliminer les mauvaises odeurs le tracé de la conduite de refoulement a été modifié de telle sorte que l'émissaire soit situé dans une zone non urbanisée.

Depuis 1985 a été mis en place un traitement au sulfate ferreux. Le sulfate ferreux est injecté à la dose de 15 mg/l. Un système original a été mis en oeuvre pour limiter les problèmes de stockage, manutention et dissolution du sulfate ferreux. Le sulfate ferreux solide est livré en vrac et stocké dans une bache dont le fond est garni d'un lit de sable;

il suffit alors de faire percoler de l'eau à travers le lit de sulfate ferreux et à pomper la solution saturée de sulfate ferreux directement sous le lit de sable.

Résultats

Le traitement au sulfate ferreux a permis d'éliminer les dégagements d'hydrogène sulfuré. Suite à la mise en place de ce traitement le rendement de la décantation primaire de la station d'épuration a été augmenté de 70 à 90 %. Dans ce cas particulier l'augmentation de la production de boue n'a pas été problématique car la station est à 50 % de sa charge, mais on peut craindre que sur une station fonctionnant à sa charge nominale cette augmentation de la production de boue ne dépasse les capacités de la partie traitement des boues.

Conclusions

Cet exemple montre les erreurs de jugement qui peuvent être prises quand le problème des sulfures est mal compris : déplacement d'une conduite, focalisation sur le problème des odeurs sans tenir compte des problèmes de corrosion.

Cet exemple montre l'efficacité du traitement au sulfate ferreux mais aussi qu'un système simple permet de s'affranchir de ses difficultés de mise en oeuvre. Le sulfate ferreux est un coagulant très largement employé en traitement physico-chimique ce qui explique l'amélioration de la décantation primaire. Ceci pourrait poser un problème dans le cas d'une station où le traitement des boues est à sa charge nominale

Maitre d'Ouvrage :

Syndicat InterCommunal pour le Transport
des Eaux Usées des Bassins
de la Théve et de L'Ysieux
Mairie de Vemars
95 Vemars

Exploitant :

Société Lyonnaise des Eaux
rue Buhl
60100 Creil
44.25.25.22

CONCLUSIONS

L'ensemble de ces exemples montre que le problème des sulfures est lié à la présence de section de refoulement.

Il n'est pas possible, par manque de données, de comparer les différents traitements, testés et mis en place, entre eux mais il semble que les traitements au sulfate ferreux et à l'eau oxygénée soient les plus efficaces.

Les essais entrepris sur les différents réseaux montrent qu'il est nécessaire de bien choisir les postes devant être traités.

AUTRES CAS RESENCES EN FRANCE

- SIVOM DU canton de VILLEFRANCHE SUR MER : étude diagnostic du réseau, étude comparative des différentes méthodes de lutte contre les sulfures,
- CONCARNEAU : corrosion d'une conduite raccordée à des usines alimentaires (conserverie de poissons),
- CHANTONNAY (Vendée) : corrosion de canalisations en fibres ciments,
- POMEROLS (Hérault) corrosion d'une canalisation en amiante-ciment,
- SAINTE-MAXIME, PORT PAOLO (Corse), BONIFACIO, PALAVAS, problème de sulfure en été, injection d'eau oxygénée,
- VANNES : traitement au sulfate ferreux,
- NIMES : essais comparatif oxygène pur/eau oxygénée,
- SAINT-CYR SUR MER, SANARY : traitement à l'eau oxygénée en été,
- CARRIERE SOUS POISSY : corrosion d'un collecteur gravitaire
- CARCASSONNE : problème d'odeurs et de corrosion
- THIL et VILLERUPT (MEURTHE et MOSELLE) : problèmes d'odeurs à l'exutoire d'une conduite de refoulement.
- AJACCIO, SAINT-TROPEZ, SETE ...

ANNEXE 3

LISTE NON EXHAUSTIVE DE SOCIETES CONCERNEES PAR

LE PROBLEME DES SULFURES

Produits Masquants

- * Lautier-Florasynt, 4 avenue Alphonse Morel,
06332 Grasse

Appareil de Détection de H₂S

- * MSA, BP 617, 95004 Cergy Pontoise
- * RECOMAT, 11 rue du Renard, La Garenne Colombes
- * STI, 5 place d'Alleray, 75015 Paris
- * Sensidyne, 12345 Starkey Road, Suite E, Largo, Florida 33543

Traitement à l'oxygène pur

- * L'Air Liquide, 75 quai d'Orsay, 75321 Paris CEDEX 07
- * Carboxique Française, 91 rue du Faubourg Saint Honoré,
75008 Paris
- * Airco Cryoplants, Murray Hill, New Providence, New Jersey 07974
- * BOC Environmental, Deer Park Road, London SW19 3 UF
- * Messer Griesheim, Hoberger Strasse 12, Postfach 47 09,
4000 Dusseldorf 1

Traitement à l'eau oxygénée

- * L'Air Liquide, 75 quai d'Orsay, 75321 Paris CEDEX 07
- * Atochem, C.A.L., 95 rue Danton, BP 108, 92303 Levallois-Perret
- * Interox, 12 Cours Albert 1^{er}, 75383 Paris CEDEX 08

Traitement avec le "SCA"

- * E & A West, Parcel Terrace, Derby DE1 1NA, Grande Bretagne

Le sulfate ferreux est un sous produit de l'industrie (métallurgie, traitement de surface, ...) et il convient dans chaque cas de chercher le fournisseur le plus proche.