

# DETECTION D'UN PIC D'HYDROGENE SULFURE (H<sub>2</sub>S) DANS UNE ENTREPRISE DE TRANSFORMATION DE FRUITS

24/06/2022

Agroalimentaire  
Déchets/effluents  
Fermentation  
Gaz toxiques (H<sub>2</sub>S)

## CHATEAUNEUF-SUR-ISERE (DRÔME)

### FRANCE

#### LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

##### Le site :

L'entreprise est une usine de transformation de fruits, qui emploie 220 salariés. Depuis 2010, l'ensemble des activités industrielles et administratives sont regroupées sur ce site d'une surface de 16 000 m<sup>2</sup>. L'unité de production produit plus 15 000 tonnes de purées de fruits par an.

##### L'unité impliquée :

L'événement s'est produit dans l'unité de prétraitement des effluents. Les prétraitements prévus dans le process sont :

- le recueil des effluents de nettoyage (par acide phosphorique), les purges des tours aэрoréfrigérantes, les condensats de la chaudière ;
- la neutralisation du pH des effluents de nettoyage (par injection soude ou acide sulfurique) ;
- la vidange du bassin tampon lorsque le volume atteint 350 m<sup>3</sup> (niveau haut). Cette action dure 8 h jusqu'au niveau bas (136 m<sup>3</sup>) ;
- l'air au-dessus du bassin tampon et l'air dans la salle de prétraitement sont constamment aspirés puis filtrés sur un filtre à charbon et évacués à l'atmosphère

#### L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT, SES EFFETS ET SES CONSÉQUENCES

##### L'accident :

Un pic de concentration de quelques heures dépassant les 1 000 ppm d'H<sub>2</sub>S (saturation du capteur) est détecté par le service de gestion des eaux dans une station de relevage. Cette concentration est mortelle pour l'homme. 13 jours après, la source est identifiée par le gestionnaire du réseau : il s'agit d'une usine de transformation de fruits qui se trouve en amont de ce regard. 23 jours après le premier pic, un nouveau pic de concentration au-delà des 1 000 ppm de H<sub>2</sub>S est relevé pendant 2 heures.

##### Les paramètres favorisant le développement d'H<sub>2</sub>S sont les suivants :

- ✓ température au-dessus de 15° C ;
- ✓ pH entre 5,5 et 8,5 ;
- ✓ milieu anaérobie : bras morts dans les réseaux d'assainissements... ;
- ✓ vitesse moyenne de flux liquide inférieure à 0,2 m/s ;
- ✓ présence de matières organiques dans les effluents ;
- ✓ source de soufre (tel que l'acide sulfurique utilisé comme correcteur d'acidité).

##### Les conséquences :

La production est arrêtée durant 3 jours, dès que le site a été identifié comme la source du dépassement. Les travaux sur le réseau d'assainissement du secteur sont interdits durant 1 mois par la préfecture et l'ensemble des entreprises du secteur doivent vérifier l'étanchéité de leur réseau (présence d'eau dans les bondes d'évacuation des eaux usées pour éviter les remontées gazeuses par le réseau d'assainissement). Un arrêté préfectoral d'urgence interdit les rejets par l'usine vers la station d'épuration via le réseau d'assainissement. 550 m<sup>3</sup> d'effluents non traités sont stockés dans le bassin de rétention du site. Ils seront traités à l'extérieur du site.

## Échelle européenne des accidents industriels :

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des États membre pour l'application de la directive « SEVESO » et compte tenu des informations disponibles, l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants :

	<input type="checkbox"/>	Matières dangereuses relâchées					
	<input type="checkbox"/>	Conséquences humaines et sociales					
	<input type="checkbox"/>	Conséquences environnementales					
	<input type="checkbox"/>	Conséquences économiques					

Les paramètres composant ces indices et le mode de cotation correspondant sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>

Matières dangereuses relâchées : le sulfure d'hydrogène étant une substance dangereuse au sens de la directive SEVESO, et la quantité de sulfure d'hydrogène émis étant non connue, le niveau 1 de l'échelle est retenu.

## L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT

En fin d'été 2021, la communauté d'agglomération détecte quelques pics de H<sub>2</sub>S dans son réseau d'assainissement.

En mars 2022, l'exploitant met en place un capteur température et H<sub>2</sub>S au niveau du regard de sortie vers le réseau d'assainissement. Il constate des dépassements des seuils d'alerte (50 ppm) en H<sub>2</sub>S ponctuels (à partir du mois de mai) lors des démarrages d'ateliers et en période de températures élevées. Les concentrations relevées ne dépassent pas 200 ppm et sont de courtes durées.

D'autres dépassements sont mesurés en juin et juillet 2022 sans échanges avec le service assainissement. L'exploitant émet l'hypothèse à partir de l'été 2022 que les fruits puissent être une des sources de soufre.

Cependant, l'exploitant considère les émissions d'H<sub>2</sub>S comme un risque maîtrisé, vu les concentrations faibles et épisodiques constatées.

La période estivale est liée à une activité forte pour l'entreprise qui traite les fruits. Outre l'augmentation de la production, le process est modifié plusieurs fois par jour selon les fruits.

Cet événement est accentué par un contexte spécifique :

- restriction d'eau suite à la signature d'un arrêté préfectoral "sécheresse". Cela a nécessité une modification du process par l'exploitant. Il utilise un groupe froid (appelé aussi groupe sec) en lieu et place des TAR pour limiter la consommation en eau (les TAR représentent 30 % du volume d'eau entrant dans le prétraitement). Cela concentre les effluents et augmente le temps de séjour dans le bassin tampon du prétraitement ;
- stagnation dans les canalisations du fait de bras morts et de pentes insuffisantes favorisant la création d'un milieu anaérobie lors des cycles de tamponnage ;
- températures exceptionnellement élevées depuis plusieurs semaines ;
- surconsommation (x3 par rapport à la consommation en mode nominal) d'acide sulfurique utilisé pour la neutralisation du pH des effluents du prétraitement.

**La tour aéroréfrigérante (TAR)** est un système de refroidissement d'eau conçu pour être utilisé dans un circuit fermé. Davantage adaptée aux puissances frigorifiques élevées, la TAR permet d'acquérir une meilleure efficacité énergétique qu'avec des équipements semblables comme le condenseur à air ou encore l'aéroréfrigérant sec. La tour aéroréfrigérante est souvent utilisée seule ou en complément d'un groupe froid pour les systèmes de climatisation du secteur tertiaire comme les immeubles de bureaux, les hôpitaux, les centres commerciaux... La tour de refroidissement est également utilisée dans le secteur de l'industrie pour le refroidissement dans les cycles de production, notamment dans le secteur pharmaceutique, agroalimentaire ou encore

Lors de l'événement, le département est soumis depuis 1 mois à un arrêté sécheresse imposant une diminution de 40 % des consommations d'eau à l'ensemble des usines sans tenir compte des efforts réalisés les années précédentes. Or depuis 2017, l'exploitant a amélioré ses process afin de diminuer sa consommation en eau. Le résultat est un volume d'eau brut réduit de 30 % dans le process entre 2017 et 2022.

L'exploitant concentre toute son attention sur le respect de cet arrêté. Cette restriction entraîne une concentration supérieure des effluents alcalins dans le process et une augmentation du temps de séjour dans le bassin tampon. Cette augmentation nécessite un traitement plus important pour neutraliser les effluents. Il est constaté une présence de boues stagnantes et un manque d'aération dans le bassin de décantation.

La conséquence de cette situation est le développement important de cyanobactéries productrices de H<sub>2</sub>S. Associé aux températures élevées de l'effluent et du site, un développement important des bactéries mésophiles et thermophiles se produit. Elles sont fortement émettrices d'H<sub>2</sub>S, ce qui engendre des concentrations très importantes dans le réseau d'assainissement. La production et la détection d'H<sub>2</sub>S se produisant en dehors du site ne permet pas de réagir immédiatement. La production de H<sub>2</sub>S a été mesurée par l'exploitant par un capteur en sortie de site. L'exploitant a tout de suite fait le lien avec les causes de la production de H<sub>2</sub>S.

## LES SUITES DONNÉES

---

A la suite de l'arrêté préfectoral de mesures d'urgence, l'exploitant met en œuvre les actions suivantes :

- arrêt de la station de prétraitement avec consignation des pompes d'envoi vers la station de la ville ;
- vidange, lavage et désinfection des bassins de prétraitement et du bassin de rétention extérieur isolé ;
- consignation et balisage des regards ;
- curage et inspection des réseaux assurant l'absence de d'H<sub>2</sub>S après l'ensemble de ces actions.

Pour compléter ces mesures d'urgence et reprendre au plus tôt sa production, il est fait appel à un prestataire extérieur pour analyser la situation et mettre en place un plan d'action. Un traitement choc immédiat est réalisé avec de l'acide peracétique dans les bassins de l'installation (amont et aval et poste de relevage). Ce produit, qui est un puissant biocide, permet une oxydation de l'H<sub>2</sub>S assurant un dégagement d'oxygène et une destruction des bactéries limitant leur retour.

L'exploitant remplace également la principale source de soufre qui est l'acide sulfurique (utilisé pour neutraliser le pH élevé des solutions détergentes) par de l'acide nitrique. Cet acide, dont le coût est 35 % à 40 % plus élevé, permet également d'augmenter la teneur en nitrate de l'eau. Ce paramètre permet d'inhiber l'activité des bactéries sulfite-réductrices. De plus 3 nouvelles sondes d'H<sub>2</sub>S gazeux sont installées dans les zones suivantes : au-dessus du bac d'entrée des effluents, du bassin tampon et du bac de relevage en sortie de station de prétraitement. Ces sondes assurent une mesure et un enregistrement en continu. L'exploitant réalise des chasses au redémarrage afin de « nettoyer » les bras morts. Il ventile les canalisations avec passage sur filtre à charbon actif.

L'exploitant réfléchit à la mise en place de solutions de captage du soufre dans ses effluents avant rejet afin de supprimer le risque de produire des H<sub>2</sub>S en sortie de site.

Pour cela, il mène une réflexion sur différentes solutions techniques comme les filtres presse, les centrifugeuses, l'évapo-concentration.

## LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

---

L'exploitant a mis en œuvre des actions préventives. La principale est le traitement de l'effluent par dosage en continu à l'entrée du prétraitement par du nitrate de calcium. Cette action a permis, 36 h après sa mise en place, de supprimer la production d'H<sub>2</sub>S dans les effluents. Malgré les nombreuses actions réalisées citées précédemment, des pics de production d'H<sub>2</sub>S sont encore détectés dans le bassin d'aération. L'arrêté préfectoral de juillet 2022 impose à l'exploitant une émission nulle d'H<sub>2</sub>S. L'exploitant met en œuvre une procédure d'urgence à partir du seuil de 2 ppm. En cas de détection, il réalise un arrêt des pompes du bassin tampon puis injecte du chlorite de sodium. Si le process fonctionne et que la concentration est nulle, le rejet est possible dans le réseau d'assainissement. Une des actions toujours en cours par l'exploitant est la caractérisation la plus précise possible du terme source à l'origine de l'H<sub>2</sub>S. Dans la maîtrise du risque H<sub>2</sub>S, l'analyse précise et exhaustive des sources de soufre est l'élément le plus difficile à réaliser.

Dans le cas présent, l'exploitant a identifié comme sources de soufre :

- les fruits ;
- l'acide sulfurique (remplacé depuis) ;
- un produit utilisé pour le conditionnement des circuits des chaudières.

Les hypothèses de départ sur le dimensionnement du dosage en continu du nitrate de calcium sont basées sur une DBO<sub>5</sub> de 800 mg/l. Le prestataire n'a pas explicité le lien entre la concentration en soufre des effluents et la DBO<sub>5</sub>. L'exploitant réalise une mesure hebdomadaire de la DBO<sub>5</sub> moyenne de ses effluents. Néanmoins, il n'est pas possible d'automatiser le dosage du nitrate de calcium en fonction des variations de DCO/DBO<sub>5</sub> non mesurées en instantané. L'exploitant a enregistré des concentrations de l'ordre de 600 mg/l en été et de 1200 mg/l en hiver.

L'exploitant souhaite poursuivre sa politique de remplacement des TAR par des groupes froids. Cela entraînera la suppression de la contribution des effluents de purge des TAR dans les effluents entrants dans le bassin de prétraitement. Cela entraînera mécaniquement une augmentation de la concentration en soufre et de la DBO<sub>5</sub> des effluents.

Le H<sub>2</sub>S gazeux est mesuré en continu. La question de la mesure du H<sub>2</sub>S dissous en ligne se pose. Actuellement, l'exploitant réalise une mesure par semaine sur un échantillon de 24h, avec des résultats a posteriori qui compliquent les analyses de causes. En effet, la production d'H<sub>2</sub>S gazeux est issue de la décomposition des matières organiques dans les effluents. L'H<sub>2</sub>S peut se trouver sous forme dissoute dans les eaux peu aérées. De ce fait ces eaux deviennent une source d'H<sub>2</sub>S à neutraliser. L'identification du risque H<sub>2</sub>S nécessite donc un réseau de mesures tant du ciel gazeux que dans les effluents afin de maîtriser au mieux le pilotage d'injection de réactifs anti-H<sub>2</sub>S dans les réseaux d'assainissement.

On constate à partir de ces nombreux facteurs la complexité que représente la maîtrise du risque H<sub>2</sub>S. Dans le cas présent la difficulté d'analyser et quantifier ce risque a engendré un délai important dans la prise en compte des actions à mettre en œuvre. Pour autant depuis la prise en compte du risque par l'exploitant est conséquente. Il a mis en œuvre de nombreuses actions et poursuit sa recherche d'amélioration de ces process et de gestion du risque H<sub>2</sub>S.

Il a intégré ce risque à l'ensemble des risques du site. Les alertes de détection d'H<sub>2</sub>S sur les 4 sondes sont directement reportées dans la salle de contrôle au même titre que l'alerte incendie, ammoniac ou intrusion. Cela permet d'une part une détection plus rapide limitant le risque et d'autre part de collaborer plus régulièrement avec les services partenaires, en particulier de l'assainissement, pour limiter l'impact en dehors du site.

Les perspectives de recherche d'amélioration par l'exploitant s'orientent sur les trois axes suivants :

### **1-La caractérisation du terme source :**

La caractérisation du terme source et les nombreux paramètres influant la production d'H<sub>2</sub>S sont autant d'enjeux à prendre en compte pour adapter la réponse. La réduction imposée de la consommation en eau a exposé l'entreprise à un risque non identifié initialement. La multiplicité des sources de soufre (fruits, produits de nettoyage...) et les conditions variables des process sont des éléments à analyser pour assurer une définition précise du terme source. L'exploitant continue de définir son terme source et réalise des recherches exhaustives de source de soufre dans ses process.

### **2- Continuer à analyser les paramètres des effluents pour améliorer les actions :**

Afin de s'assurer de l'efficacité de la solution en cours de développement et de connaître le risque résiduel, il est nécessaire de réaliser une mesure du soufre total (soufre dissous + soufre gaz) dans les effluents entrants et sortants du prétraitement. La différence entre le soufre total avant et après traitement représentant le risque résiduel d'émission d'H<sub>2</sub>S et permet de s'assurer de l'efficacité du traitement actuel. L'exploitant réfléchit à la mise en œuvre de nouvelles mesures afin de « capter » le soufre avant rejet comme des filtres presses ou des charbons actifs.

### 3- Conserver la logique d'amélioration continue sur le risque H<sub>2</sub>S :

L'enseignement principal de cet événement est la mise en lumière d'un risque méconnu, complexe à analyser et à maîtriser malgré ses multiples dangers. La prise en compte globale de ce risque par les exploitants doit permettre d'améliorer ce risque pour les autres acteurs concernés. L'exigence de préservation de la ressource en eau au niveau national va exposer de plus en plus d'industriels à des réductions imposées de consommation d'eau. Il est impératif de mener une analyse de risques prenant en compte cette situation afin de mettre en place des mesures adaptées limitant la production et le rejet d'H<sub>2</sub>S. Le partage d'expérience permettra d'éviter des situations dangereuses. Suite à cet événement, l'industriel a mis en œuvre une démarche d'analyse des process pour anticiper des phénomènes non souhaités lors d'évolution de process.

Afin de continuer à maîtriser les risques inhérents à tout process industriel, il est important d'insister sur deux notions essentielles dans les systèmes de gestion de la sécurité :

#### 1- Vérifier régulièrement les hypothèses des études :

Dans l'ensemble des process, des hypothèses sont émises quant aux réactions produites et aux résultats induits. La situation décrite dans ce document présente une particularité car le dimensionnement du traitement préventif est basé sur des hypothèses de concentration en H<sub>2</sub>S. Il convient de vérifier régulièrement le respect de ces hypothèses. Cela permet d'éviter la surconsommation de produit ou la moindre efficacité du traitement pouvant amener à des dépassements. Il convient également de comprendre la logique de traitement proposé par le prestataire. Dans le cas présent :

- quel est le lien entre soufre dans les effluents et H<sub>2</sub>S ?
- le traitement n'est-il pas juste un retardateur de production d'H<sub>2</sub>S ?

Toutes ces questions nécessitent des réponses qui doivent être enregistrées dans le temps pour permettre de valider les hypothèses et en conséquence, les process mis en œuvre. Cette modalité d'action s'inscrit dans une logique d'amélioration continue.

#### 2- Maîtriser les conséquences du changement dans le process :

Le management du changement est un processus que l'on peut décrire en 5 étapes :

- a- Définir la situation (le problème, l'évolution nécessaire...);
- b- Planifier les actions (modélisation des processus, rédaction des hypothèses);
- c- Mettre en œuvre les actions (mesurer les résultats, confronter les hypothèses et les indicateurs);
- d- Renforcer les processus (ajuster les actions et les processus en fonction des résultats et mettre à jour les hypothèses).

Le changement d'un acide par un autre, la réduction des consommations d'eau... sont autant d'exemples de changements qui doivent faire l'objet d'une analyse de risques afin de quantifier les conséquences : ici, sur les réactions chimiques possibles, sur les concentrations des effluents, sur les temps de séjour dans le bassin, sur les dosages des produits de traitement...

Cet événement permet d'illustrer la complexité de nos processus et l'importance de définir des hypothèses mais également de mesurer dans la durée des résultats. Chaque signal faible détecté permettra de maîtriser au plus tôt les risques et d'améliorer la qualité et la sécurité des processus.

Annexe : Modélisation de l'événement

Lors de l'analyse d'un événement la mise en relation des perturbations et causes profondes permet d'identifier les actions de prévention et protection à mettre en œuvre. Dans le cas présent, nous constatons que les actions d'analyse des risques et de maîtrise des processus sont des axes de travail majeurs pour l'exploitant.

