



23410 RM

Agence de l'eau  
Rhin-Meuse

**Grand  
Nancy**  
communauté  
urbaine



Agence de l'eau  
Rhin-Meuse



## DETECTION DES HYDROCARBURES DANS LES RESEAUX

Programme d'Etudes et de Recherche 1996-1998  
(convention du 29 mars 1996 - avenant du 16 janvier 1998)



**Confidentiel - ne pas diffuser**

## SOMMAIRE



RESUME .....	3
I. PREAMBULE.....	5
II. PRESENTATION DU PROBLEME.....	5
III. IDENTIFICATION DE SUBSTANCES FLUORESCENTES.....	7
III.1. SELECTION DE SUBSTANCES.....	7
III.2. FLUORESCENCE DES SUBSTANCES.....	8
IV. RECHERCHE DE MATERIAUX SOLIDES SOLUBLES DANS LES HYDROCARBURES.....	10
IV.1. TESTS PRELIMINAIRES.....	11
IV.2. TESTS DE REACTIVITE AUX HYDROCARBURES.....	12
V. SENSIBILITE DE DETECTION DES HYDROCARBURES .....	14
V.1. DETERMINATION DU TEMPS DE CONTACT MINIMUM .....	14
V.2. SEUILS DE DETECTION DES HYDROCARBURES.....	16
VI. MISE EN OEUVRE ET APPLICATION SUR SITE .....	17
VI.1. MISE EN OEUVRE DES ESSAIS.....	18
VI.2. PROGRAMME DES ESSAIS.....	20
VI.3. RESULTATS DES ESSAIS SUR SITE.....	21
VI.3.1. Essais en eau propre.....	23
VII. CONCLUSIONS.....	27

## RESUME

L'étude de pré-faisabilité décrite ci-après concerne la détection de produits hydrogéo-carbonés et dérivés (hydrocarbures, solvants, etc..) contenus dans les eaux (eau de surface, eaux usées, eaux industrielles etc..) en solution, ou émulsion.

L'invention consiste à utiliser une substance fortement fluorescente, conditionnée en barreau, lit granulaire etc.. immergée dans le liquide à tester.

L'apparition d'un pic de fluorescence dans le liquide indique la présence de produits ayant libéré en plus ou moins grande quantité la substance fluorescente.

Après une réflexion méthodologique et quelques tests d'orientation nous avons choisi d'étudier plus spécifiquement le comportement d'un barreau constitué d'un matériau hydrophobe dans lequel se trouve dispersé une substance fluorescente soluble en milieu aqueux.

Les tests de laboratoire ont montré que la satisfaction des contraintes à la fois techniques et économiques impliquaient la mise en oeuvre d'un barreau de paraffine dans laquelle on réalise préalablement une suspension homogène de fluorescéine.

Pour les conditions de mise en oeuvre (cylindre de paraffine immergé dans la phase aqueuse dopé au white spirit, concentration de la suspension de fluorescéine ...) et opérationnelles (degré d'agitation ...) un temps de contact de 5 minutes entre le liquide et le barreau paraît suffisant pour obtenir l'optimum de fluorescence.

Le système est suffisamment sensible pour détecter une pollution ayant pénétré un réseau d'eaux usées. Une à deux gouttes d'hydrocarbure dispersées dans un litre d'eau potable sont détectables car produisant le relargage d'environ 20 µg de fluorescéine.

Les expériences sur site ont consisté à la mise en oeuvre d'un barreau puis d'un lit granulaire dans une boucle où circulent soit de l'eau claire soit de l'eau usée dopées l'une et l'autre à différentes concentrations d'hydrocarbures.

Les essais conduits sur le barreau n'ont pas permis de retrouver le niveau de sensibilité observé au laboratoire.

Par contre, avec le lit granulaire, on observe une quantité suffisante de fluorescéine libérée ; ceci montre la faisabilité de la méthode. Il reste cependant à développer la méthodologie complète de mise en oeuvre.

## I. PREAMBULE

Le présent rapport rend compte des prestations réalisées par IRH Environnement et GEMCEA pour le compte du NANCIE et de la Communauté Urbaine du Grand Nancy, dans le cadre d'une étude portant sur la détection des hydrocarbures dans les eaux usées au moyen d'une sonde hydrogéo-carbonée fluorescente. Ce projet a fait l'objet du dépôt d'une enveloppe soleau par IRH.

## II. PRESENTATION DU PROBLEME

Plusieurs substances sont réputées polluantes pour les systèmes d'assainissement de type biologique, en provoquant des dysfonctionnements graves. Parmi celles-ci on trouve les hydrocarbures et les solvants. Ces derniers sont, par ailleurs, couramment transportés, stockés et utilisés en milieu urbain d'où les risques inhérents à un rejet accidentel ou volontaire.

Les méthodes actuelles de détection des hydrocarbures sont principalement de 3 types et reposent sur des principes physiques d'analyse différents :

- Extraction par un solvant des hydrocarbures contenus dans l'eau et analyse par spectroscopie infrarouge.
- Solubilisation de membranes fusibles par les hydrocarbures provoquant la libération d'un contact électrique.
- Systèmes optiques :
  1. mesure de la réflexion d'un faisceau lumineux sur les irisations formées par les hydrocarbures,
  2. mesure de la fluorescence émise par certaines coupes pétrolières lorsqu'elles sont excitées par des rayons ultraviolets.

Ces méthodes présentent des limites liées :

- à l'utilisation de solvants toxiques ou en cours de réglementation pour la méthode par extraction,
- au vieillissement des membranes fusibles pour les systèmes à membranes fusibles.
- à l'influence du positionnement de la sonde et du marnage du plan d'eau pour les systèmes optiques de détection de nappes.

C'est pourquoi, on s'est attaché dans le cadre de cette étude, à évaluer les performances d'un système de détection n'impliquant pas l'utilisation de solvants et pouvant être adapté aux différentes classes de produits hydrogéné-carbonés et dérivés à détecter.

Ainsi, le système proposé est basé sur la détection dans l'eau d'une substance fluorescente, substance libérée par une substance liposoluble.

Cette technique peut s'appliquer à la surveillance de différents rejets (exutoires d'aéroport etc..) mais également au cas des réseaux d'eaux usées afin d'y détecter le passage d'une pollution par hydrocarbures ou solvants.

Durant cette étude de préfaisabilité, on s'est attaché à :

- identifier les substances fluorescentes intéressantes,
- identifier des substances liposolubles pouvant servir de support aux substances fluorescentes,
- réaliser quelques tests d'orientation sur la meilleure façon de mettre en oeuvre ces substances : sous forme de barreau, de lit granulaire recouvert de substance active, etc..
- effectuer des tests de laboratoire visant à déterminer la sensibilité de détection du système dans des mélanges eau/hydrocarbures (eau pure et eaux usées),
- réaliser la mise en application du système de détection sur les eaux de la station d'épuration de Maxéville (tests en eau claire et en eaux usées sur la boucle d'évaluation du GEMCEA).

Après avoir mené une réflexion méthodologique et après quelques tests d'orientation réalisés en laboratoire, il est apparu que la meilleure voie consistait à utiliser un produit fluorescent soluble dans l'eau incorporé à un matériau solide insoluble dans l'eau mais soluble dans les hydrocarbures :

- optimisation de la surface du matériau support en contact avec l'eau à tester,
- la solubilisation même faible du matériau conduit à une fluorescence homogène répartie dans toute la masse de liquide (produit fluorescent soluble dans l'eau),
- choix d'un marqueur fluorescent plutôt que d'un marqueur coloré pour éviter autant que faire se peut les interférences et accroître la sensibilité de détection.

## VII. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus en laboratoire montrent que le concept développé permet d'identifier assez précocement une pollution aux hydrocarbures légers puisque la " fluoprobe " détecte des quantités équivalentes à 25 à 50 mg/l d'effluent.

L'utilisation de la fluorescence permet, pour les capteurs équipés, de travailler sur plusieurs longueurs d'onde. Ainsi la fluoprobe permettra la détection des hydrocarbures légers, l'analyse directe de la fluorescence du liquide à d'autre longueur d'onde permettra la prise en compte des coupes pétrolières plus lourdes.

Les essais conduits sur eau claire et en circuit fermé ont montré que le principe testé était efficace. Nous observons une excellente sensibilité sur le lit granulaire en présence de white spirit. Cette sensibilité est moindre pour l'essence et le gaz oil, mais reste suffisante pour obtenir une détection de ces substances. L'utilisation d'un barreau ne conduit pas à des sensibilités exploitables. Nous n'avons pas testé le principe en circuit ouvert ; ceci implique de régler le débit de circulation de telle façon que le temps de contact soit suffisant entre le polluant et le lit granulaire pour conduire à une quantité détectable de fluoresceïne libérée. Un compromis devrait être trouvé entre la quantité de substance active (lit granulaire) et temps de contact. Les paramètres sont donc :

- le débit du liquide à observer
- la géométrie de la cellule
- le mode de détection

Pour la géométrie de la cellule, nous pouvons recommander de conserver le principe du bol à circulation avec en partie inférieure un compartiment formé d'une grille de maille 5 mm retenant les granulés de taille supérieure à 8 mm.

Pour le mode de détection, nous pouvons recommander l'utilisation d'un fluorimètre immergeable semblable à celui utilisé pour la mesure en continu des hydrocarbures contenant des HPA.

Enfin, nous pouvons supposer que les essais conduits sur eaux usées donneront des résultats équivalents à ceux obtenus sur eau claire. Seul le problème de la matière en suspension peut conduire à des modifications de comportement :

- colmatage du système
- abrasion de la substance active (paraffine + fluoresceïne)
- développement bactérien ou organique en général recouvrant la substance active

Les résultats obtenus sont encourageants et militent en faveur d'une poursuite de la recherche.