

Étude d'un procédé de désodorisation des émissions des bâtiments par l'ozone

Dominique FITAMANT (1), Nadine GUINGAND (2), A. LAPLANCHE (1), D. DELZESCAUX (3)

*(1) E.N.S.C.R., Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement
263, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes*

(2) ITP, Pôle Technique d'Élevage - B.P. 3, 35651 Le Rheu Cedex

(3) F.N.C.B.V. - 49, avenue de la Grande Armée, 75116 Paris

Avec la collaboration technique de Marguerite Lemasle (1) et du personnel de la Station d'Expérimentation Nationale Porcine de Romillé (35850)

Étude d'un procédé de désodorisation des émissions des bâtiments par l'ozone

Les nuisances olfactives en atelier porcin sont majoritairement dues à la volatilisation de composés réduits produits au sein du lisier lors du stockage sous les animaux. Cette étude présente un essai de traitement des émissions malodorantes par diffusion d'ozone dans une salle d'engraissement.

Les mesures olfactométriques et physico-chimiques réalisées nous permettent d'évaluer l'action de l'ozone sur les odeurs, tout en suivant les performances zootechniques. La comparaison des débits d'odeur mesurés sur la salle traitée et la salle témoin montre que ce gaz, aux propriétés oxydantes, présente un léger effet sur les émissions d'odeurs. Les analyses physico-chimiques permettent d'expliquer ce résultat car elles mettent en évidence un abattement de certaines molécules comme l'hydrogène sulfuré, l'indole et le scatole.

Même si l'ozone est un gaz potentiellement toxique, ce procédé semble sain pour les hommes et les animaux: en effet, les concentrations d'ozone mesurées dans l'ambiance de la porcherie restent en dessous de la Valeur Limite d'Exposition donnée par l'INRS.

Une amélioration du procédé peut être envisagée: en associant une diffusion homogène avec des concentrations d'oxydant plus élevées, les nuisances olfactives pourrait être réduites de façon plus perceptible.

A study of a procedure to deodorise emissions from piggeries with ozone

The nuisance of bad odours from piggeries is mainly due to the volatile nature of the products produced by slurry during its storage beneath the animals. The study deals with the treatment of these odours by ozone in fattening buildings.

Chemical and olfactometric analyses were performed in order to estimate the effect of ozone on the gases which produce odours and on growth performance. During the test, we compared the effect of ozone (which has oxidising properties) on the odour of used air from a treated room with used air from an identical control pig fattening room. We conclude that there was a small beneficial effect of ozone on offensive odours. Indeed, chemical results showed lower concentrations of H₂S, indole and skatole.

Although ozone is potentially dangerous, this procedure does not appear to affect the health of humans and pigs, because the ozone concentrations that were measured remained lower than the maximal acceptable limit for worker exposure and we did not observe any effects on pig growth performance or on feed consumption.

Better odour removal could be obtained by improving the diffusion of ozone in the building and by increasing the level of ozone used.

INTRODUCTION

Les producteurs de porcs sont confrontés à des plaintes de plus en plus fréquentes concernant les mauvaises odeurs émises par les porcheries et au moment de l'épandage. Ces plaintes peuvent conduire parfois au refus d'autorisation d'implantation de nouveaux bâtiments. Les déjections constituent les émetteurs principaux des nuisances olfactives. Lors des stockages, elles subissent des fermentations anaérobies génératrices des composés volatils à l'origine des mauvaises odeurs (SPOELSTRA, 1980).

Les nuisances olfactives ont suscité de nombreux travaux, et à ce jour, bien que le mécanisme de perception d'une odeur ne soit pas complètement élucidé, la très grande majorité des composés organo-volatils responsables des odeurs est connue. O'NEIL et PHILLIPS, ont réalisé en 1992 une synthèse sur les composés identifiés dans le lisier ou l'atmosphère des porcheries. Parmi les 170 molécules répertoriées, nous pouvons citer quelques familles de molécules malodorantes comme les acides gras volatils, les alcools, les dérivés carboxyliques, les composés soufrés (hydrogène sulfuré et mercaptans), les composés azotés (ammoniac et amines). En revanche, à l'intérieur de ce mélange complexe, la contribution de chacun des composés à l'odeur résiduelle et persistante n'est pas connue. Il est donc très difficile de désigner des composés cibles responsables de la nuisance à éliminer lors d'un traitement. De ce fait, les producteurs de porcs ne disposent pas de solution satisfaisante pour diminuer efficacement la gêne. De plus, le facteur économique et la facilité de gestion constituent souvent un frein à la mise en place de procédés de traitement.

Si l'on considère qu'un procédé de traitement doit répondre aux trois critères suivants: efficacité, coût et maintenance réduite, l'utilisation de l'ozone pour désodoriser l'air des porcheries semble une voie intéressante à explorer. L'objet de ce travail est donc d'étudier l'influence de l'ozone sur l'émissions d'odeurs et de composés organo-volatils provenant d'un bâtiment d'engraissement.

Déjà en 1977, une expérimentation conduite par PRIEM constate un abattement des odeurs par l'ozone sans dégradation des performances zootechniques. Toutefois, peu de mesures physico-chimiques illustrent ce travail. Notre étude présente un nouvel essai de traitement par l'ozone, où les procédures de comparaison et les mesures physico-chimiques ont été beaucoup plus poussées.

L'ozone est un gaz à l'odeur caractéristique dont le seuil de perception olfactive est de $0,02 \text{ mg.m}^{-3}$. Cette valeur est toutefois bien inférieure à la Valeur Limite d'Exposition (VLE), concentration maximale pouvant être atteinte pendant au plus 15 minutes qui est de $0,4 \text{ mg.m}^{-3}$ et à la Valeur Moyenne d'Exposition (VME), concentration maximale admissible, pondérée pour 8 h/jour et 40 h/semaine de travail qui est de $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$ [INRS, 1995]. L'ozone est un oxydant puissant en particulier sur les molécules organiques comportant des doubles liaisons, des cycles conjugués ou des hétéro-atomes (azote, soufre) [DORÉ, 1989]. Il est utilisé dans le domaine industriel pour le blanchiment de la pâte à papier et dans le traitement des fluides, au niveau des usines

de production d'eau alimentaire pour ses propriétés oxydantes et désinfectantes et dans les stations d'épuration pour le lavage oxydant des gaz odorants.

1. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Les expériences et les mesures mises en oeuvre vont avoir un double objectif: évaluer l'efficacité de l'oxydant au travers de son action sur des composés odorants (mesures olfactométriques et physico-chimiques), tout en déterminant les concentrations en ozone dans les différentes parties du bâtiment et en évaluant son impact éventuel sur les performances zootechniques.

1.1. Bâtiments expérimentaux et conduite de l'élevage

Cette étude a été mise en place dans le bâtiment pilote de la Station d'Expérimentation Nationale Porcine de Romillé (35), sur deux salles d'engraissement identiques abritant chacune 66 animaux, répartis dans 3 cases de 11 porcs et une grande case de 33 porcs. L'entrée d'air est assurée par un plafond diffuseur alors que l'extraction est dite basse avec cheminée. Le sol est de type caillebotis intégral béton et les déjections sont stockées pendant toute la période d'engraissement sous les animaux dans une préfosse vidangée avant le début de l'essai.

Les animaux ont été pesés individuellement à leur entrée en salle d'engraissement et allotés par poids et par sexe.

1.2. Production et distribution d'ozone

Lors de cette expérience, l'air ozoné a été produit (à partir de l'oxygène de l'air) tout d'abord par 3 petits ozoneurs, avec un flux total d'ozone de $0,8 \text{ g.h}^{-1}$, puis un quatrième ozoneur a permis d'atteindre une production de $2,5 \text{ g.h}^{-1}$. L'air ozoné est introduit dans un tube en PVC (\varnothing : 10 cm) qui, placé en dessous des caillebotis parcourt la salle dans sa longueur, en son milieu (figure 1). Cette canalisation est percée de part et d'autre sur toute la longueur afin de permettre une diffusion de l'ozone à la surface du lisier.

1.3. Paramètres suivis

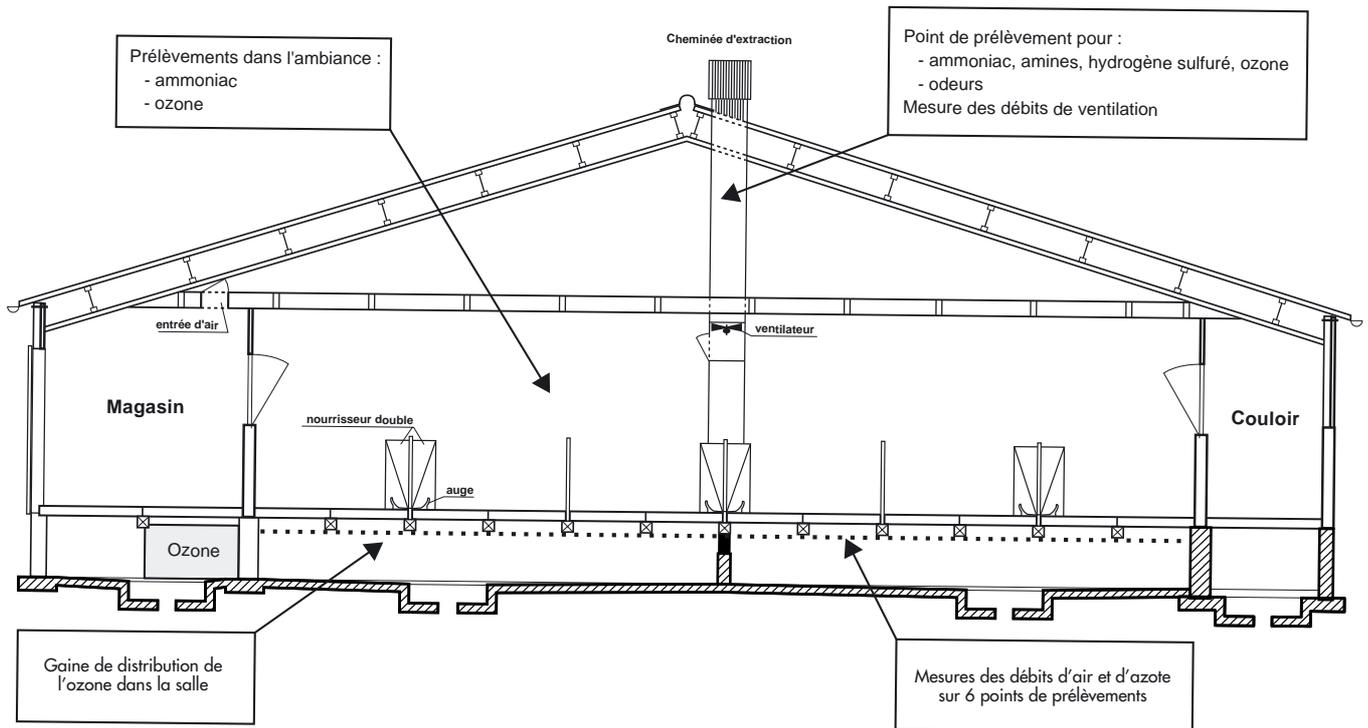
De nombreux paramètres ont été suivis: nous avons réalisé des mesures de performances zootechniques, de composés volatils et des tests olfactifs (tableau 1, p 70).

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1. Résultats zootechniques (tableau 2, p 71)

Les performances zootechniques des animaux des deux salles ne présentent pas de différence statistiquement significative. On peut toutefois noter que le taux de pertes durant cette étude de 13 % est lié à la présence de M.A.P. (Maladie d'Amalgissement du Porcelet).

Figure 1 - Vue de côté d'une salle



L'examen des poumons nous indique une moyenne des notations de 0,4 pour les deux lots, ce qui correspond à une très bonne qualité de poumons et à l'absence de pneumonie exprimée.

2.2. Caractérisation du lisier en fin de bande

Le tableau 3 (p 71) donne les résultats des analyses de lisiers réalisées en fin de bande, après la sortie des animaux. L'échantillon moyen est le résultat de plusieurs prélèvements réalisés sur toute la surface de la salle.

Le pH du lisier soumis à l'ozone est légèrement inférieur à celui du lisier témoin. La teneur en Matière Sèche ainsi que la fraction d'azote ammoniacal par rapport à l'azote total sont identiques pour les deux lisiers. La concentration en azote total du lisier ozone est inférieure de 6 % à celle du lisier témoin. On ne peut cependant considérer que l'ozone a une action sur la concentration en azote totale du lisier.

2.3. Résultats olfactométriques

Le tableau 4 (p 71) donne les flux d'odeurs de chacune des salles mises en expérimentation. Le débit d'odeurs est le résultat du produit de la concentration en odeurs (en unités d'odeurs par mètre cube) par le débit de ventilation (en mètre cube par heure). Le débit d'odeurs s'exprime donc en unités odeurs par heure.

En moyenne sur les quatre campagnes, le débit d'odeurs a été réduit de 16,3 % avec le traitement à l'ozone par rapport à la salle témoin. A l'exception de la troisième campagne, le débit d'odeur de la salle traitée est toujours légèrement inférieur à celui de la salle témoin.

2.4. Résultats physico-chimiques

Les mesures physico-chimiques effectuées ont porté sur des analyses d'ozone à l'extraction et sous les caillebotis, ainsi que sur la détermination des composés odorants à l'extraction. Seuls l'ammoniac (composé majoritaire en porcherie), les amines (en particulier l'indole et le scatole) et l'hydrogène sulfuré ont été suivis au cours de l'expérimentation. En revanche, les acides gras volatils, souvent cités comme composés issus de la fermentation du lisier, n'ont pas été mesurés car leur réactivité vis-à-vis de l'ozone est quasiment nulle.

2.4.1. Production, rejets et répartition de l'ozone

- Bilan sur l'ozone : production et rejet d'ozone (figure 2)

Figure 2 - Flux d'ozone à l'entrée (production) et à la sortie (rejet) de la salle

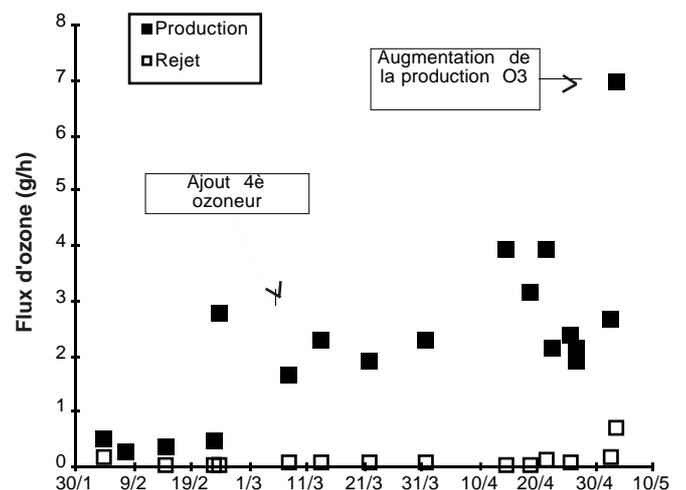


Tableau 1 - Paramètres mesurés

	Mesures	Techniques/normes	Fréquence/date	Unités
Mesures sur les animaux	<i>Gain Moyen Quotidien (GMQ)</i>	Pesées individuelles et régulières	Entrée et tous les 14 jours jusqu'à l'abattage	g/jour
	<i>Indice de Consommation (IC)</i>	Pesées des aliments consommés par case	Quotidien	kg/kg
	<i>Eau</i>	Relevé des compteurs d'eau de chaque salle	15 jours	m ³
	<i>pH du lisier</i>	NFT 90-008	À la sortie des animaux	-
	<i>Matière Sèche du) lisier (MS</i>	NFT 90-029	À la sortie des animaux	%
	<i>Azote total du lisier (NT)</i>	NFT 90-110	À la sortie des animaux	mg N/l
	<i>Azote ammoniacal du lisier (N-NH₄⁺)</i>	NFT 90-015	À la sortie des animaux	mg N/l
	<i>Poids chaud carcasse</i>	Poids de la carcasse sans panne, sans rognon, sans diaphragme	À l'abattage	kg
	<i>Taux de viande maigre (TVM)</i>	Mesure au Capteur Gras Maigre	À l'abattage	%
	<i>Notations poumons de 0 à 10</i>	Notation sur une échelle	À l'abattage	-
Mesures dans l'ambiance	<i>Concentration en ammoniac [NH₃]</i>	Tube diffuseur	15 jours	ppm
	<i>Concentration en ozone [O₃]</i>	Dosage à l'iodure de potassium ou au carmin indigo		mg/m ³
	<i>Température</i>	Sonde de température	h	°C
Mesures à l'extraction	<i>Débits de ventilation</i>	Débitmètre couplé au ventilateur	h	m ³ /h
	<i>Concentration en odeurs (olfactométrie)</i>	Méthode de la dilution au seuil de perception NFX43-101 NFX43-104		unités d'odeur
	<i>Ammoniac</i>	Piégeage de l'ammoniac dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl), puis dosage par colorimétrie		mg/m ³ g/h
	<i>Amines, dont l'indole et le scatole</i>	Piégeage dans une solution d'HCl puis séparation et analyse par chromatographie phase gaz, suivie d'un détecteur spécifique aux éléments azotés et phosphorés		µg/m ³ g/h
	<i>Hydrogène sulfuré H₂S</i>	Mesure moyenne: piégeage dans une solution de chlorure mercurique, analyse par gravimétrie Mesure ponctuelle : chromatographie phase gaz		mg/m ³ g/h
	<i>Ozone</i>	Dosage à l'iodure de potassium ou au carmin indigo		mg/m ³ g/h

Tableau 2 - Comparaison des mesures de performances zootechniques des deux salles

Mesures		Salle ozonée	Salle témoin
GMQ (g.j ⁻¹)	GMQ croissance	654,4	648,2
	GMQ finition	826,9	868,8
	GMQ global	743,1	780,7
IC (kg/kg)	IC croissance	2,47	2,51
	IC finition	3,11	3,21
	IC global	2,86	2,92
Poids chaud (kg)	Femelles	83,4±5,0	85,0±4,9
	Mâles	84,5±5,2	85,5±4,2
	Global	83,9±5,1	85,2±4,5
TVM (%)	Femelles	62,7±1,7	62,1±1,6
	Mâles	60,0±3,3	58,8±2,9
	Global	61,4±2,9	60,6±2,8

Tableau 3 - Caractérisation des lisiers en fin de bande de chacune des deux salles

	Ozone	Témoin
pH	6,55	7,25
Matière sèche (en %)	7,35	7,19
Azote total (en mg N/l)	6403	6800
Azote ammoniacal (en mg N/l)	5182 (81%) (1)	5414 (80%) (1)

(1) % d'azote ammoniacal par rapport à l'azote total

Tableau 4 - Débits d'odeurs par traitement (en unités odeurs par heure)

Date de campagne	Débit d'odeurs (10 ⁻³ u.o./h)	Débit d'odeurs (10 ⁻³ u.o./h)
	Salle ozonée	Salle témoin
04/03/99	409,3	437,5
17/03/99	353,9	565,8
15/04/99	482,3	437,7
26/04/99	457,0	592,5
Moyenne	425,6	508,4

Tableau 5 - Concentrations en ozone aux différents points de prélèvement sous les caillebotis

Date	Concentration en ozone [O ₃] (mg/m ³)					
	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5	Point 6
4 février	0,10	0,09	nm	0,40	0,22	0,13
23 février	0,03	0,07	0,29	nm	0,13	0,08
24 février	0,06	0,10	0,92	nm	1,13	0,54
27 avril	0,18	0,21	0,66	1,04	0,75	0,48
4 mai	0,59	1,07	1,20	7,70	5,61	3,84

(nm: non mesurée)

La production d'ozone n'est pas constante sur la totalité du temps de l'expérience: en effet, à partir du 24 février, un 4^{ème} ozoneur a été rajouté afin d'augmenter la quantité d'ozone produit pour passer de 0,8 g.h⁻¹ à 2,5 g.h⁻¹. La dernière manipulation consistait à examiner l'effet d'une forte production d'ozone (alimentation de l'ozoneur avec de l'oxygène et production de 6,7 g.h⁻¹).

Nous notons que les rejets ozone sont faibles car les concentrations mesurées dans la gaine d'extraction n'excèdent pas

0,07 mg.m⁻³. Par ailleurs, la quasi totalité de l'ozone (environ 98 %) est consommée dans la salle, résultat attendu du fait de la très grande réactivité de l'ozone.

- Mesures d'ozone sous les caillebotis

Ces mesures sont réalisées à l'aide de 6 cannes de verre de prélèvement, placées sous les caillebotis, dont la disposition est représentée sur la figure 1 (p 69).

La répartition de l'ozone à la surface du lisier est donnée par le tableau 5.

Pour tous les points de prélèvements, la concentration en ozone sous les caillebotis augmente au cours de la phase d'engraissement des animaux. Nous observons des valeurs plus élevées le 24 février ainsi que le 4 mai. Ces deux dates correspondent aux augmentations volontaires de la production d'ozone par la mise en place d'un quatrième ozoneur (le 24/02/99) et par le remplacement de l'air par de l'oxygène pour alimenter l'ozoneur (le 04/05) (cf § précédent).

Les données du tableau 5 mettent en évidence une hétérogénéité des concentrations mesurées. Les points 1 et 2 présentent globalement des niveaux de concentrations inférieures aux quatre autres sites de mesures dans la salle. Pour chaque date de mesures, la concentration en ozone augmente du point 1 au point 4 en atteignant un maximum, puis redescend du point 5 au point 6.

La concentration élevée en ozone autour des points 3 et 4 correspondrait à une accumulation de l'oxydant du fait du positionnement de la gaine d'extraction entre ces deux points de mesures. Les points 1 et 2 étant en début de salle, on peut considérer que l'ozone est aspiré de cette zone vers les points 3 et 4. Pour les points 5 et 6, la puissance du ventilateur installé pour l'injection de l'ozone dans la gaine de diffusion serait insuffisante pour permettre un acheminement correct de l'ozone après la gaine d'extraction.

Enfin, les mesures de concentrations en ozone réalisées dans

la salle à 1,50 mètre du sol, au milieu de la salle varient de 0,02 à 0,2 mg.m⁻³ avec une moyenne de 0,08 mg.m⁻³. Cette valeur est inférieure à celle de la VME qui est de 0,2 mg.m⁻³. L'utilisation de l'ozone dans nos conditions expérimentales ne présente donc pas d'inconvénients.

La valeur la plus élevée (0,2 mg.m⁻³) est celle de la campagne à forte production d'ozone. Ce résultat nous incite à limiter la quantité d'ozone produit à 6,7 g/h avec ce système de diffusion afin que la concentration dans l'air ambiant reste conforme aux directives de l'INRS.

2.4.2. L'ammoniac (NH₃)

Des essais préliminaires menés au laboratoire permettent de conclure, dans nos gammes de concentrations, à l'absence d'interférence lors des dosages d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré en présence d'ozone.

Les émissions d'ammoniac de chacune des salles sont le produit de la concentration en ammoniac par le débit de ventilation, elles s'expriment en g/h. Les prélèvements (aussi bien de composés azotés que de composés soufrés) sont effectués en continu pendant au moins 48 h, excepté certaines mesures où les prélèvements sont réalisés en continu sur 3 h.

Nous observons que les émissions d'ammoniac sont

Tableau 6 : Émissions en ammoniac pour chaque salle (en g./h)

Date du prélèvement	Salle ozonée (g/h)	Salle témoin (g/h)
8 au 10/02/99	11,1 12,8	nv
12 au 15/02/99	17,8 16,0	nv
15 au 18/02/99	25,5 24,7	35,2
22 au 24/02/99	16,6	13,4
01 au 03/03/99	19,7	nv
03 au 05/03/99	28,8	nv
<i>04/03/99</i>	29,9	35,9
05 au 08/03/99	20,2 24,6	34,6
08 au 11/03/99	24,8	nv
15 au 18/03/99	24,4 26,2	32,4
<i>17/03/99</i>	27,6	44,0
22 au 25/03/99	29,6	41,6
12 au 15/04/99	22,6	34,1
<i>15/04/99</i>	25,5	30,6
19 au 22/04/99	27,8	36,1
23 au 26/04/99	26,4	28,9
30/04 au 03/05/99	34,6	nv
04 au 06/05/99	38,4	30,9

(1) : les prélèvements sur 3 h sont représentés en italique)

(2) : nv: non valide. Plusieurs mesures n'ont pas été validées suite aux colmatages des filtres à poussières lors des prélèvements. Pour parer à ces difficultés, une ligne de prélèvements supplémentaire a été installée dans la salle ozonée)

généralement plus faibles dans la salle ozonée que dans la salle témoin, à l'exception des mesures du 22 au 24/02/99 et du 04 au 06/05/99 qui rappellent le correspond à la manipulation à forte production d'ozone.

Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la diminution de flux d'ammoniac entre la salle témoin et la salle ozonée.

La première serait une oxydation de l'ammoniac par l'ozone. Cependant, cette explication semble peu vraisemblable. En effet, en phase gaz, la vitesse de réaction est extrêmement lente, et dans nos conditions de concentrations et de ventilation, il faudrait 2 heures de temps de contact pour éliminer 50 % de l'ammoniac. (HILL ET BARTH, 1976) En phase liquide, la réaction n'est possible qu'à pH basique, supérieur à 10, ce qui n'est pas le cas du pH du lisier.

La deuxième hypothèse serait due à l'abaissement du pH du lisier dans la salle ozonée. L'équilibre gaz - liquide serait ainsi déplacé par la valeur du pH (salle ozonée: 6,55, salle témoin: 7,25). En effet, la teneur d'ammoniac libre dans la solution de lisier serait de 4,35 mmol/l contre 0,88 mmol/l pour la salle ozonée. Toutefois les mesures de concentration dans l'ambiance (mesures ponctuelles par tube diffuseur) ne permettent pas de confirmer totalement cette hypothèse.

La troisième explication résiderait dans le rôle de la ventilation qui est sensiblement plus élevée (en moyenne + 25 %) dans la salle témoin que dans la salle ozonée. Un volume extrait supérieur déplace l'équilibre complexe gaz - liquide et entraîne des flux sortants plus importants. Cette hypothèse semble être confirmée par les données du 04/05/99 car, sur ce prélèvement le débit de ventilation de la salle témoin est, à cette date, plus faible que dans la salle ozonée. Nous constatons effectivement un flux plus faible dans la salle témoin par rapport à la salle ozonée lors de l'analyse de ce prélèvement.

2.4.3. Les amines

Les amines aliphatiques en particulier la tri méthyl amine, qui est le composé majoritaire, ne sont pas abattues par le traitement à l'ozone (flux moyen de tri méthyl amine:

150 mg.h⁻¹). En revanche, pour l'indole et le scatole, les histogrammes suivants nous permettent de conclure que l'ozone a un réel effet sur ces deux composés. Conformément à l'hypothèse avancée par PRIEM en 1977, mais qui n'était pas étayée par des mesures.

Ces deux amines lourdes sont des composés dont l'odeur caractéristique est celle des matières fécales. Leurs seuils olfactifs sont très bas et, pour l'indole par exemple, il est donné à 0,0006 mg.m⁻³ par O'NEIL et PHILLIPS (1992) ou 0,00016 mg.m⁻³ par DEVOS et al. (1990). L'action de l'O₃ sur ces deux amines cycliques n'a jamais été étudiée en milieu aqueux. En milieu organique, BANNISTER (1981) a montré que la réaction est possible.

Le fait que les amines aliphatiques ne soient pratiquement pas touchées par l'action de l'oxydant, nous permet de conclure que la vitesse de réaction de l'oxydant vis-à-vis de ces deux composés est très rapide, avec une valeur au moins égale à celle sur l'hydrogène sulfuré. Le rôle des vitesses de réaction sera discuté au paragraphe 2.4.5.

Par ailleurs, les analyses réalisées sur l'ensemble des amines nous indiquent la formation de deux composés azotés dans la salle ozonée. Ces deux métabolites d'ozonation n'ont malheureusement pu être identifiés par chromatographie phase gaz-détection par spectrométrie de masse du fait de leur très faible concentration.

2.4.4. L'hydrogène sulfuré (H₂S)

L'hydrogène sulfuré est un gaz issu des fermentations engendrées par les bactéries sulfato-réductrices. Son odeur d'œuf pourri est perceptible à faible concentration (de 0,0001 à 0,27 mg/m³ selon O'NEIL et PHILLIPS (1992) ou 0,012 mg/m³ selon DEVOS et al. (1990).

Les courbes suivantes (figure 5, p. 74) montrent que ce composé est oxydé par l'ozone. En partant de l'espèce dissoute majoritaire, on a la réaction (LE SAUZE, 1990):



À côté des sulfates, cette production de protons est un des facteurs qui permet d'expliquer l'acidification du lisier de la

Figure 3 - Flux d'indole à l'extraction (en µg/h)
(Salle T: Salle témoin, Salle O₃: Salle ozonée)

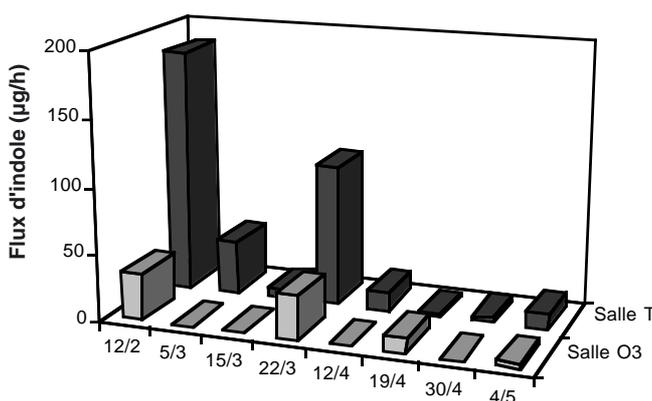


Figure 4 - Flux de scatole à l'extraction (en µg/h)
(Salle T: Salle témoin, Salle O₃: Salle ozonée)

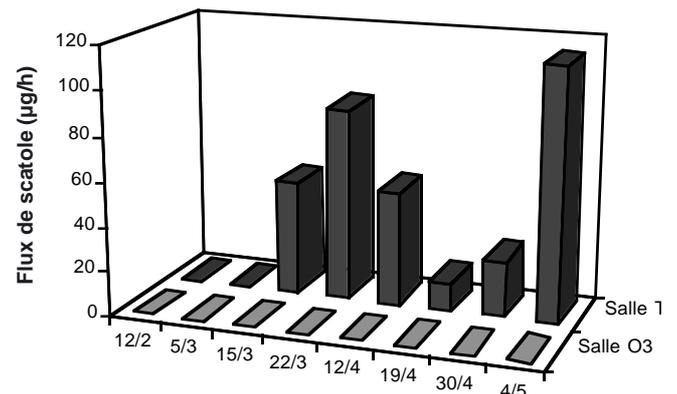
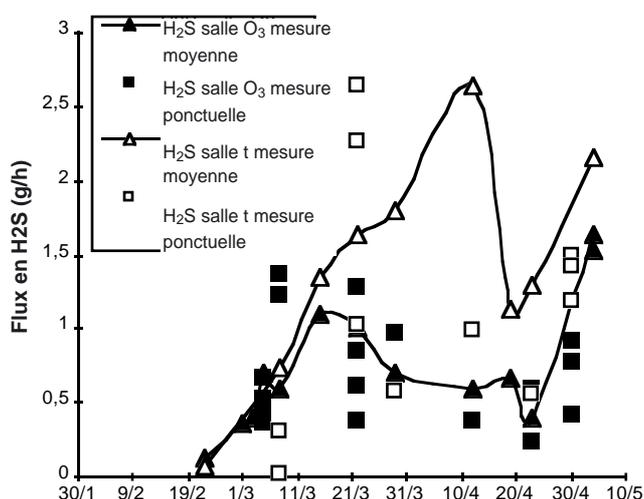


Tableau 7 - Constantes de réactions et temps de demi - vie en phase gaz et en phase liquide pour quelques molécules

Composé	Constante de vitesse en phase gaz (cm ³ /molécule/s)	Constante de vitesse en phase liquide (pH=8) (l/mole/s)	Temps de ½vie en phase gaz (s)	Temps de ½vie en phase liquide (s)
Triméthylamine	9,73.10 ⁻¹⁸	339	5,7.10 ³	300.10 ³
phénol	6.10 ⁻¹⁹	17,6.10 ⁶	92.10 ³	6,3
hydrogène sulfuré	2.10 ⁻²⁰	3.10 ⁹	2760.10 ³	0,04
acétaldéhyde	3,4.10 ⁻²⁰	1,5	1626.10 ³	73,9.10 ⁶

salle ozonée, par rapport à la salle témoin (pH = 6,55 contre pH = 7,25).

Figure 5 - Évolution des flux en hydrogène sulfuré à l'extraction pour chacune des deux salles (salle O₃: salle ozonée, salle T: salle témoin)



2.4.5. Mode d'action de l'ozone

Dans le procédé de traitement mis en oeuvre, l'ozone est diffusé sous forme gazeuse au dessus du lisier stocké dans la préfosse. Deux modes d'action peuvent être envisagés: soit cet oxydant réagit sur les molécules volatilisées qui se trouvent dans l'atmosphère de la porcherie (phase gaz), soit il agit en phase aqueuse à la surface du lisier après son transfert de la phase gaz à la phase liquide.

Les composés oxydés identifiés par les mesures physico - chimiques réalisées montrent une réactivité des amines cycliques et de l'hydrogène sulfuré (cf § 2.4.3. et 2.4.4.). D'autres composés odorants tels que les phénols et les aldéhydes seraient susceptibles de réagir avec l'ozone.

En se basant sur les données cinétiques de la littérature (ATKINSON et CARTER, 1984, DORÉ, 1989, LANGLAIS et al, 1991, PIETSCH et al. 1999), il est possible de calculer les temps de demi - vie (temps nécessaire à l'élimination de 50 % du composé) de quelques composés soit en phase gaz (concentration mesurée en ozone de 1 mg.m⁻³), soit en phase liquide à l'interface (concentration calculée à l'équilibre

0,3 mg.m⁻³). L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau 7.

Quelque soit le composé, les vitesses de réaction en phase gaz sont extrêmement lentes (> 1 heure) et ne peuvent expliquer une diminution des concentrations mesurées pour H₂S, l'indole et le scatole. En revanche, l'exemple de l'hydrogène sulfuré montre la potentialité de l'ozone de réagir avec ce composé dans le film liquide proche de l'interface. Ces calculs donnent à penser que la vitesse de réaction de l'ozone sur l'indole et le scatole en phase aqueuse est particulièrement rapide.

Pour être efficace, l'ozone doit être transféré dans le milieu liquide. Nous avons montré que la quasi totalité de l'ozone était consommée, donc transférée. L'existence de réactions rapides (H₂S, amines cycliques...) en phase liquide permet d'expliquer ce transfert. En effet, les réactions rapides initient une accélération du transfert de l'oxydant de la phase gaz à la phase liquide. En prenant une concentration en réactif de 10⁻³ mol.l⁻¹, le nombre de Hatta (nombre sans dimension qui permet de quantifier le coefficient E d'accélération de transfert de masse, VILLERMAUX, 1995) est 630 et comme on se trouve dans le cas où $E \approx \text{Hatta}$, le coefficient de transfert de masse global est 630 fois plus élevé que si on avait de l'eau seule. La surface d'échange à prendre en compte ne se limite pas au simple interface lisier stocké - atmosphère, mais également les surfaces souillées et même certainement des poussières chargées en composés réactifs.

CONCLUSION

Cette étude permet de conclure que l'ozone a un effet sur la réduction des odeurs de bâtiment. Toutefois, d'après les mesures olfactométriques l'abattement des odeurs est un peu limité car une réduction de 16 % seulement a été observée. Les mesures physico-chimiques sont en accord avec cette réduction d'odeurs: elles montrent effectivement un abattement de l'hydrogène sulfuré, de l'indole et surtout du scatole.

D'un point de vu économique, sur la base du prix de l'ozoneur et des doses mises en jeu dans cette étude, le coût d'investissement est de 9 centimes/kg produit.

Le fait d'une part, d'injecter l'ozone sous les caillebotis et d'autre part de le transférer rapidement permet de concevoir

ce type de procédé en ayant des faibles teneurs dans l'ambiance (en dessous de la valeur limite d'exposition) acceptables pour les hommes et les animaux.

Cependant, au vu de l'expérience, il est tout à fait possible de concevoir une amélioration des conditions de mises en œuvre de l'ozone par rapport aux composés odorants. Néanmoins, en plus d'une distribution bien homogène à la surface du lisier, il est nécessaire d'augmenter les doses

mises en jeu pour arriver à une réduction très significative des composés soufrés, des amines et de certains phénols, et donc atteindre un abattement plus perceptible du niveau d'odeur.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la région Bretagne, l'ADEME et l'OFIVAL pour leur aide financière.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ATKINSON R., CARTER W.P.L., 1984. Chem. Rev., 84, 437-470.
- BANNISTER D.W., 1981. In "Encyclopedia of chemical technology", vol 13, Kirk Othmer Wiley Interscience edition. New York, U.S.A.
- DEVOS M., PATTE F., ROUAULT J., LAFFORT P., VAN GEMERT L.J., 1990. Standardized human olfactory thresholds, IRL press. Oxford University Press, U.K.
- DORÉ M., 1989. In "Chimie des oxydants et traitement des eaux". Ed. Technique et Documentation Lavoisier, Paris.
- HILL D.T., BARTH C.L., 1976. Transactions of ASAE, 19, 935-938.
- INRS, 1995. Fiche toxicologique n°43. Cahiers de notes documentaires n°160.
- LANGLAIS B., RECHKOW D.A., BRINK D.R., 1991. In "Ozone in Water Treatment, Application and Engineering". Lewis publishers. Chelsea (Michigan) U.S.A.
- LE SAUZE N., 1990. Étude du transfert de l'ozone dans les colonnes à bulles. Modélisation, application au traitement des eaux potables et à la désodorisation des gaz soufrés. Thèse de l'Université de Rennes 1, n° 458
- O'NEIL D.N., PHILLIPS V.R., 1992. J. Agric. Engng. Res. 53, 23-50.
- PIETSCH J., SCHMIDT W., BRAUCH H.J., WORCH E., 1999. Ozone Science and Engineering, 21, 23-37.
- PRIEM R., 1977. Agriculture and Environment. 3, 227-237.
- SPOELSTRA S.F., 1980. Agriculture and Environment. 5, 241-260.
- VILLERMAUX, 1995. In "Génie de la Réaction Chimique". Ed. Technique et Documentation Lavoisier, Paris.