SERRES D'EVAPORATION ARETZIA (44)

CARACTERISATION OLFACTOMETRIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES EMISSIONS GAZEUSES EN SORTIE DE SERRES D'EVAPORATION D'EFFLUENTS AQUEUX

RAPPORT D'INTERVENTION

SIEGE

1 rue des Vanniers
ZA La Forge
35830 BETTON
Tel : 02 99 55 14 14 - Fax : 02 99 55 14 15
Mail : aroma@aromaconsult.fr

Accréditation N°1-1964

Portée disponible sur le site www.cofrac.fr *

N° rapport : R 2011-097

Ind	Etabli par	Approuvé par	Date	Objet de la révision
1	C.TOURNIER	S.COUGOULIC	1/07/2011	

* Note : Seules les prestations de prélèvement canalisé et d'analyse de concentration d'odeur conformément à la norme NF EN 13725 sont couvertes par notre accréditation.
Certains éléments de ce rapport ne sont pas couverts par notre accréditation : les avis et interprétations, les mesures de débit, ainsi que tout autre type de prélèvement (surfacique, physico-chimique) et d'analyse (physico-chimique…).

Titre :	Caractérisation olfactométrique et physico-chimique des émissions gazeuses en sortie de serres d'évaporation d'effluents aqueux
Référence du rapport :	R 2011-097
Version :	1
En date du :	1er Juillet 2011
Client :	Société ARETZIA
Contact :	Michel VUILLEMIN Directeur d'ARETZIA sarl tel : 06 80 11 73 53 email : tetrade@wanadoo.fr
Lieu d'intervention :	Société ARETZIA 13 rue Ferreal Prezelin 44560 PAIMBOEUF
Prestataire :	AROMA CONSULT 1 rue des Vanniers – ZA La Forge 35830 BETTON
Équipe terrain :	Charlotte TOURNIER
Rédaction :	Charlotte TOURNIER – Ingénieur Consultant ctournier@aromaconsult.fr 06.15.91.27.58
Approuvé par :	Sébastien COUGOULIC - Directeur 06.10.09.53.99 scougoulic@aromaconsult.fr

SOMMAIRE

OBJET **5**

I. PRESENTATION DU SITE **6**

II. DESCRIPTIF DE LA CAMPAGNE **8**

II.1 Conditions météorologiques 8

II.2 Techniques et conditions de prélèvements 8

II.3 Analyses en laboratoire 10

II.3.1. Analyses chimiques *10*

II.3.2. Analyses olfactométriques *10*

II.3.3. Analyse des composés organiques volatiles par GC-MS *10*

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS **11**

III.1 Debitmétrie 11

III.2 Composés inorganiques 11

III.3 Composés organiques 12

III.4 Concentrations et flux d'odeurs 14

IV. CONCLUSION **15**

ANNEXE 1 : ANALYSE OLFACTOMETRIQUE **16**

ANNEXE 2 : RESULTATS BRUTS DU SCREENING COV **18**

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Programme analytique 7
Tableau 2 : Données météorologiques– Station de Saint-Nazaire 15/06/2011 8
Tableau 3 : Conditions de prélèvement 9
Tableau 4 : Débitmètrie 11
Tableau 5 : Composés inorganiques 11
Tableau 6 : Composés organiques 13
Tableau 7 : Concentrations et flux d'odeurs 14

INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Localisation du site ARETZIA 6
Figure 2 : Localisation des points de prélèvement 6
Figure 3 : Composés organiques 13

INDEX DES PHOTOGRAPHIES

Photo 1 : Piégeage analyses olfactométriques 8
Photo 2 : Piégeage analyses chimiques 9
Photo 3 : Extracteurs des serres 9
Photo 4 : Intérieur serre 1 9

OBJET

La société ARETZIA, spécialisée dans le traitement des eaux industrielles, a sollicité AROMA Consult pour caractériser les rejets de serres d'évaporation.

Actuellement, deux serres d'évaporation de concentrats d'eaux industrielles après osmose inverse sont à l'essai. Dans le but de mettre en place de nouvelles serres et de dimensionner un système de traitement des rejet, nous avons réaliser des analyses olfactométriques et physico-chimiques.

Nous présentons dans ce rapport les résultats des analyses réalisées suite aux prélèvements sur site le 15 Juin 2011.

I. PRESENTATION DU SITE

Le site de la société ARETZIA se situe à l'Est de la commune de Paimboeuf (44).

Figure 1 : Localisation du site ARETZIA

La société ARETZIA est spécialisée dans le traitement d'eaux industrielles, chargées en hydrocarbures et métaux lourds, par osmose inverse. Les eaux traitées sont ensuite redistribuées vers les industries et les concentrats sont actuellement stockés dans des serres d'évaporation. Ce système au stade pilote permet d'éliminer la partie liquide des concentrats directement sur site, la partie sèche pourra être enfouie ou recyclée en parpaing.

Au jour de notre intervention, deux serres étaient en activités. D'une surface unitaire d'environ 80 m², les serres sont munies en sortie d'un extracteur.

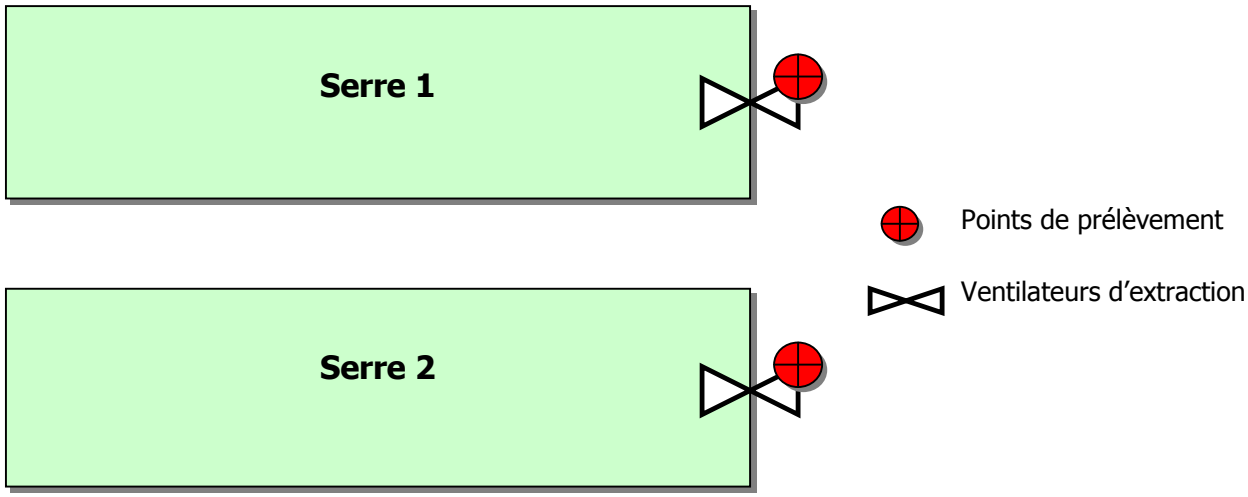

Figure 2 : Localisation des points de prélèvement

Actuellement, le rejet des serres se fait à l'atmosphère. La société ARETZIA souhaitant dimensionner un système de traitement, les paramètres suivant ont été analysés en sortie de deux serres :

	Olfactométrie	Soufrés	Ammoniac et amines	Screening par GC-MS
Serre 1	X	X	X	X
Serre 2	X	X	X	X

Tableau 1 : Programme analytique

II. DESCRIPTIF DE LA CAMPAGNE

II.1 Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques relevées à la station de Saint-Nazaire située à environ 15 km à l'Ouest du site sont présentées ci-dessous :

Date	Heure	Température (°C)	Vent		Humidité (%)	Précipitation (mm)
			Vitesse (km/h)	Provenance		
15 Juin 2011	11h00	18.5	24	SSO	56	-
	12h00	17.3	20	SSO	41	-
	13h00	17.5	24	SSO	45	-
	14h00	18.2	20	OSO	46	-

Tableau 2 : Données météorologiques– Station de Saint-Nazaire 15/06/2011

II.2 Techniques et conditions de prélèvements

Les prélèvements pour olfactométrie, sur source canalisée, sont réalisées en introduisant dans la conduite une tige en verre ou inox reliée par une ligne d'échantillonnage en Téflon® au système de piégeage.

L'échantillonnage est assuré selon « le principe poumon », le remplissage d'un sac en matériau inerte se fait par la mise en décompression du caisson rigide dans lequel il a été placé.

Photo 1 : Piégeage analyses olfactométriques

Pour les analyses chimiques, les composés sont piégés par barbotage (ammoniac, amines et dioxyde de soufre) ou en poche (soufrés et COV).

Photo 2 : Piégeage analyses chimiques

Au cours de la journée du 15 Juin 2011, les prélèvements olfactométriques et physico-chimique ont été réalisés dans les conditions habituels de fonctionnement des serres, l'extracteur réglé sur « vitesse moyenne). Notons que la bâche de la serre 1 était ouverte dans le fond.

Le tableau suivant présente les caractéristiques du gaz échantillonné ainsi que les heures auxquelles il a été prélevé.

Date	Intitulé	Temp.	Humidité	Olfactom.	Soufrés	Screening par GC-MS	Ammoniac et amines
15/06/11	Serre 1	21,4	98,3	11h08 – 11h30			10h45 – 12h45
	Serre 2	21,8	91,9	11h44 – 12h05			10h45 – 12h45

Tableau 3 : Conditions de prélèvement

Photo 3 : Extracteurs des serres

Photo 4 : Intérieur serre 1

II.3 Analyses en laboratoire

II.3.1. Analyses chimiques

- Composés azotés : L'ammoniac et les amines, piégés par barbotage dans une solution d'acide sulfurique, sont analysés respectivement par distillation et acidimétrie (NF T 90-015), et par chromatographie en phase gazeuse à détection spécifique de l'atome d'azote (NPD).
- Dioxyde de soufre : Le dioxyde de soufre, piégé par barbotage dans une solution d'eau oxygénée. Les sulfates formés sont analysés par chromatographie ionique.
- Composés soufrés : Sur les poches de gaz prélevées est réalisée une chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection électrochimique spécifique qui permet de séparer, identifier et quantifier chacun des différents composés.

II.3.2. Analyses olfactométriques

Le gaz prélevé en poche sur site est présenté à un jury de nez de 4 à 6 personnes afin de déterminer le facteur de dilution au seuil de perception. Les membres du jury sont sélectionnés selon les critères des normes NF X 43-103 et NF EN 13725.

Un olfactomètre permet de diluer le gaz à des niveaux connus et de le présenter à l'ensemble des membres du jury. La méthode utilisé, appelée « méthode choix forcé », est celle décrite dans la norme européenne NF EN 13725. Plus de détails sur cette analyse sont donnés en annexe 1.

II.3.3. Analyse des composés organiques volatiles par GC-MS

Après avoir été échantillonnés en sac en matériau inerte, l'échantillon pour l'analyse est préconcentré sur tube adsorbant Tenax®, afin que les quantités échantillonnées soient suffisantes pour être détectées. Les composés captés sont ensuite désorbés thermiquement et analysés. Les composés organiques volatils présents dans les échantillons sont séparés par chromatographie en phase gazeuse, identifiés et la quantifiés par spectrométrie de masse. Afin de pouvoir calculer les concentrations, des facteurs de réponse pour différents groupes de composés sont déterminés en injectant des quantités connues de différents composés.

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1 Débitmétrie

L'exploration du champ de vitesses en suivant la norme XP X 43-361 doit été réalisée à l'intérieur d'une conduite en 5 points par diamètre, avec une distance minimale en amont et aval du point de 5 ∅ fois le diamètre en amont et 2 ∅ en aval.

En raison de la configuration et la présence d'un filtre en sortie de l'extracteur, le débit mesuré est certainement sous-estimé. Cependant, les résultats de nos mesures étant reproductibles et la société ARETZIA ne disposant pas du débit théorique de ses extracteurs, nous poursuivrons le rendu de nos analyses en utilisant les débits mesurés sur site.

Pt	**Heure**	**Diam** (m)	**Vitesse moyenne** (m/s)	**Débit CNTP*** (Nm^3/h)	**Débit CNP** à 20°C** (m^3/h)
Serre 1	11h00	0,5	3,66	2419	**2600**
Serre 2	11h15	0,5	4,33	2862	**3070**

Tableau 4 : Débitmétrie

III.2 Composés inorganiques

Le tableau suivant présente les concentrations en composés inorganiques détectés par analyses physico-chimique :

	Sortie Serre 1	**Sortie Serre 2**
H_2S en mg/Nm^3	< 0,05	0,14
H_2S en g/h	**< 0,12**	**0,4**
NH_3 en mg/Nm^3	1,56	4,18
NH_3 en g/h	**3,77**	**11,96**

Tableau 5 : Composés inorganiques

Sur la serre 2, les quantités en composés inorganiques sont plus élevées. A ces concentrations, le sulfure d'hydrogène est une molécules très odorante tandis que l'ammoniac provoque des sensations d'irritation.

A noter qu'une recherche d'amine a également été réalisé suite aux barbotages mais aucun composé n'a été détecté au-dessus de notre seuil de détection (0,05 mg/L).

III.3 Composés organiques

Le tableau suivant présente la concentration en composés organiques détectés par GC-MS. Les résultats sont donnés par grande famille de composés, le détail est donné en annexe 2.

	Sortie Serre 1	Sortie Serre 2
Débit moyen d'émission (m^3/h à 20°C)	3072	2596
Concentration (µg/m^3) Hydrocarbure aromatique	5	55
Flux (g/h) Hydrocarbure aromatique	0,014	0,142
Concentration (µg/m^3) Hydrocarbure aliphatique	3	0
Flux (g/h) Hydrocarbure aliphatique	0,009	0
Concentration (µg/m^3) Alcools	116	458
Flux (g/h) Alcools	0,356	1,189
Concentration (µg/m^3) Esters	8	33
Flux (g/h) Esters	0,023	0,085
Concentration (µg/m^3) Cétones	1261	2495
Flux (g/h) Cétones	3,873	6,476
Concentration (µg/m^3) Aldéhydes	147	119
Flux (g/h) Aldéhydes	0,452	0,310
Concentration (µg/m^3) Chlorés	0	9
Flux (g/h) Chlorés	0,000	0,024
Concentration (µg/m^3) Composés sulfurés (hors H_2S)	19	8
Flux (g/h) Composés sulfurés (hors H_2S)	0,058	0,020
Concentration (µg/m^3) Composés azotés (hors NH_3)	32	43
Flux (g/h) Composés azotés (hors NH_3)	0,100	0,112
Concentration (µg/m^3) Acides organiques	26	30

Flux (g/h) **Acides organiques**	0,079	0,077
Concentration (µg/m³) **Ethers**	193	978
Flux (g/h) **Ethers**	0,594	2,538
Concentration totale (µg/m³)	1 809	4 227
Flux total (g/h)	5,558	10,973

Tableau 6 : Composés organiques

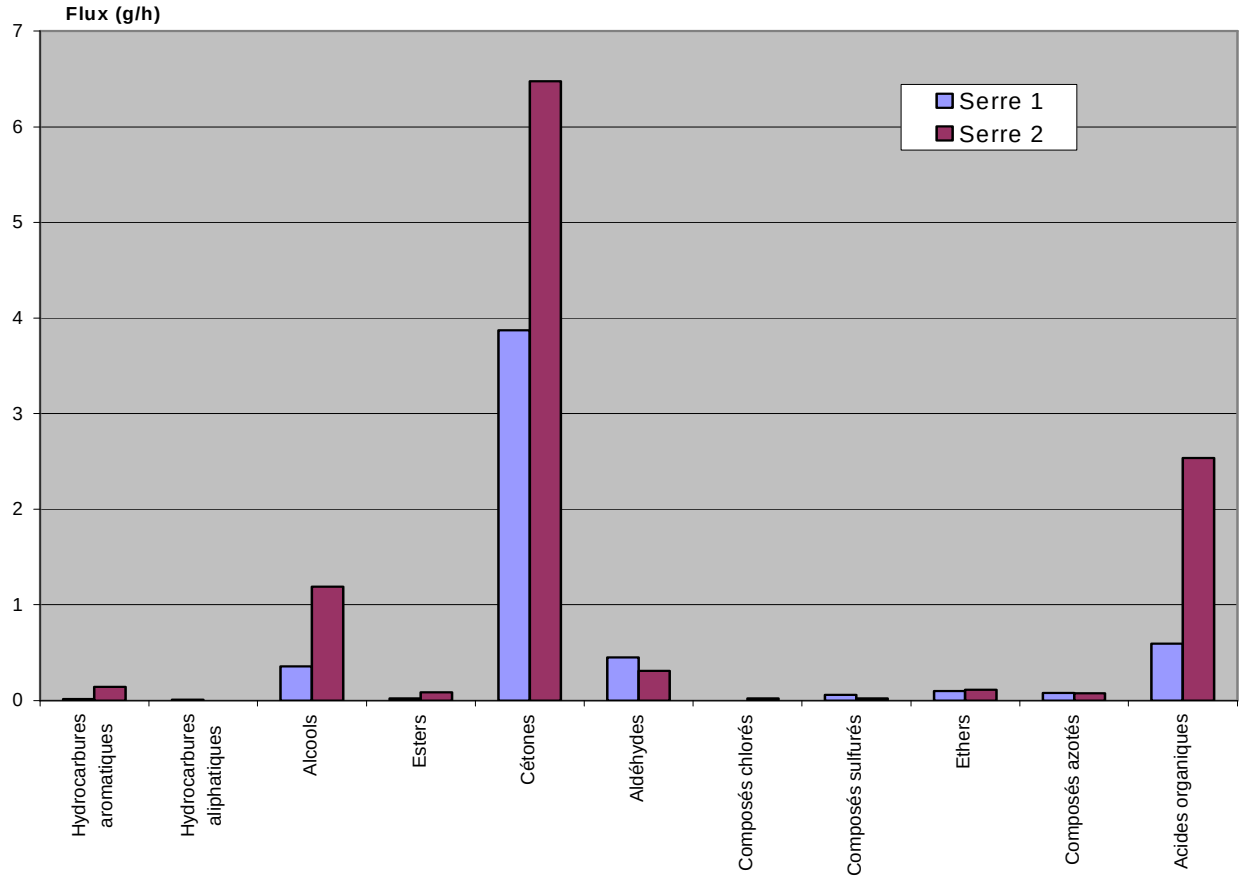

Figure 3 : Composés organiques

Les composés organiques majoritairement présents en sortie de serre sont de la famille des carbonylés et des alcools. Ces composés sont largement utilisés dans l'industrie, d'où leur présence dans les concentrats d'eaux industrielles. Les aldéhydes (Acétaldéhyde, hexanal, heptanal, octanal, nonanal et décanal) sont en quantité supérieure à leurs valeurs de détection olfactive et sont donc très certainement à l'origine des odeurs engendrées.

III.4 Concentrations et flux d'odeurs

Le tableau suivant présente les concentrations d'odeurs mesurées en sortie d'extracteur, sur la serre 1 et 2 :

	Sortie Serre 1	**Sortie Serre 2**
C° odeurs (uo_E/m^3)	670	1290
Débit d'émission (m^3/h à 20°C)	2 600	3 070
Flux d'odeurs moyen ($uo_E/h \times 10^6$)	2,06	3,35

Tableau 7 : Concentrations et flux d'odeurs

La concentration d'odeur de la sortie serre 2, logiquement plus élevée, corrobore bien la présence en quantité plus importante de composés carbonylés et de sulfure d'hydrogène.

La différence de concentrations en composé carbonylés et en odeurs entre les serres est certainement liée à l'ouverture de la serre 1 en fond, impliquant un effet de dilution sur cette serre.

Les concentrations d'odeurs et les flux d'odeurs globaux mesurés (environ 5 $uo_E/h \times 10^6$) lors de notre intervention restent toutefois faibles et ne devraient pas avoir dans la configuration du 15 Juin 2011 (2 serres en service de $80m^2$) d'impact notable dans le voisinage.

IV. CONCLUSION

AROMA Consult est intervenu sur le site d'ARETZIA, à Paimboeuf (44), pour caractériser le rejet de serres d'évaporation pilotes et ainsi dimensionner une unité de traitement.

Pour ce faire, en sortie d'extracteur de deux serres contenant des concentrats d'eaux industrielles, les paramètres suivant ont été analysés :

- H_2S
- Ammoniac et amines
- Composés organiques
- Concentration d'odeurs

Il en résulte les observations suivantes :

- L'ensemble des concentrations sont plus élevées sur la serre 2. La serre 1 n'étant pas fermé dans le fond un effet de dilution s'est certainement produit.
- Les flux d'odeur relevés sont de l'ordre de 3x 10^6 uo_E/h. (2,06x 10^6 uo_E/h pour la serre 1 et 3,35 pour la serre 2)
- Les composés à l'origine des odeurs sont l'hydrogène sulfuré et les composés carbonylés tels que les aldéhydes.

Les concentrations d'odeurs et les flux d'odeurs globaux mesurés (environ 5 uo_E/h x 10^6) lors de notre intervention restent toutefois faibles et ne devraient pas avoir dans la configuration de notre intervention d'impact notable dans le voisinage.

ANNEXE 1 : ANALYSE OLFACTOMETRIQUE

Le paramètre analysé est le **facteur de dilution** au seuil de perception olfactive, autrement appelé **concentration d'odeur**. Cette grandeur représente la **persistance** de l'odeur, c'est-à-dire sa résistance à la dilution : plus cette valeur est élevée, plus l'odeur se dissipe difficilement. Le seuil de détection d'une odeur est défini à 1 uo_E/m^3.

Le facteur de dilution au seuil de perception est déterminé à partir des résultats obtenus des membres d'un jury de 4 à 6 personnes. Ces personnes ont été sélectionnées par nos soins, de façon à détecter des défauts de perception olfactive, et peuvent être considérées comme un échantillon représentatif d'une population. La sélection du jury est effectuée selon les critères des normes **NF X 43-103** et **NF EN 13725**.

L'olfactomètre permet de diluer le gaz à des niveaux connus et de le présenter simultanément à l'ensemble des membres du jury.

Chaque membre du jury est ainsi invité à sentir l'air en sortie des deux cornets mis à sa disposition : échantillon dilué sur l'une des sorties et air inodore (référence) sur l'autre, le tout changeant de façon aléatoire à chaque dilution. Il doit ensuite reporter le résultat de sa mesure sur un palm pilot où il lui est demandé de désigner le cornet « odeurs » et le niveau de certitude associé (au hasard, avec un doute, avec certitude).

Vue sur 3 postes de mesure : 2 cornets et un pocket PC par poste

Jury au cours d'une session de mesures

Les réponses individuelles de chaque membre sont ainsi instantanément et automatiquement traitées par informatique. Le passage d'une dilution à l'autre est également géré par ordinateur. Par approches successives, on détermine ainsi le taux de dilution à appliquer pour que l'individu ne perçoive plus l'odeur. Le traitement statistique des résultats individuels permet alors de déterminer la valeur moyenne du jury, acceptée comme représentative d'une population. La méthode, appelée "méthode choix forcé" est celle décrite dans la norme **NF EN 13725**, qui a remplacé la norme **NF X 43-101**.

Olfactomètre et poche Tedlar®

Gestion automatisée des analyses : dilution et traitement des résultats

Enfin, notons que ces analyses sont réalisées dans **un laboratoire répondant aux critères de la norme NF EN 13725**, notamment sur les paramètres **température** (pas de fluctuation de plus de 3°C au cours des mesures) et **taux de renouvellement** (fraction volumique de CO_2 inférieure à 0,15 %). De même, la **fuite des composantes odorantes** à mesurer vers la salle d'analyse a été évitée par la construction d'un sas, dans lequel se trouve l'opérateur et qui reste en permanence fermé lors des mesures.

cofrac ESSAIS

Accréditation N°1-1964

Portée disponible sur le site www.cofrac.fr

Vue sur le sas opérateur et les deux bouches de ventilation assurant le renouvellement d'air et la climatisation de la pièce

ANNEXE 2 : RESULTATS BRUTS DU SCREENING COV

Code de l'échantillon	AROM11G_A	AROM11G_B
Description	Serre 1	Serre 2
Composé	**Concentration (µg/m³)(1)**	
Hydrocarbures aromatiques		
benzène		6
toluène	5	19
styrène		20
o-xylène		8
1,2,4-triméthylbenzène		2
Totale	*5*	*55*
Hydrocarbures aliphatiques		
dodécane	3	
Totale	*3*	*0*
Alcools		
éthanol		28
2-méthyl-2-propanol	34	42
2-méthyl-1-propanol		35
1-méthoxy-2-propanol	31	
1-butoxy-2-propanol	7	9
1-butanol		128
2-butanol	13	112
4-méthyl-2-pentanol	9	50
2-éthyl-1-hexanol	14	44
cyclohexanol	7	10
Totale	*116*	*458*
Esters		
acétate de 1-méthoxy-2-propyle	8	33
Totale	*8*	*33*
Cétones		
acétone	1101	2216
2-butanone	144	230
4-méthyl-2-pentanone	16	17
4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone		12
cyclohexanone		12
acétophénone		9
Totale	*1261*	*2495*

Aldéhydes		
acetaldéhyde	57	35
hexanal	7	4
heptanal	6	7
octanal	12	9
nonanal	23	19
décanal	33	31
benzaldéhyde	9	14
Totale	*147*	*119*
Composés chlorés		
dichlorométhane		9
Totale	*0*	*9*
Composés sulfurés		
sulfure de carbon	19	8
Totale	*19*	*8*
Ethers		
2-éthoxy-2-méthylpropane	193	978
Totale	*193*	*978*
Composés azotés		
3-méthylbenzènamine	22	16
N-butyl-N-méthyl-1-butanamine		15
benzothiazole	10	12
Totale	*32*	*43*
Acides organiques		
acide acétique	26	30
Totale	*26*	*30*
Totale	**1809**	**4227**