

Suivi multiparamétrique de la première désorption thermique de PCB

Laurent Thannberger^{1,*}, Matthieu Sangely¹

(1) VALGO, 2 av Gutenberg 31120 PORTEY-sur-Garonne, France

* Auteur correspondant : laurent.thannberger@valgo.com

RÉSUMÉ

La désorption thermique a été désignée, après différents essais, comme la seule solution technique pour l'élimination de PCB dans 5000 t de terres. De nombreux paramètres ont dû être optimisés afin de porter cette masse à plus de 250°C, tout en collectant les vapeurs nocives pour assurer la sécurité environnementale de l'opération. La maîtrise de tous les paramètres a permis de mener à bien un abattement de plus de 97 % sur l'ensemble de la masse.

MOTS-CLÉS : dépollution, désorption thermique, PCB

ABSTRACT

Thermal desorption was pointed out, by several test phase, to be the only way to discard a PCBs contamination in 5000 t of soils. Many parameters were optimized to allow the whole mass of soil to be heated over 250°C, collecting in the same time all the nocuous vapors to ensure environmental safety of the works. Correct handling of all the parameters allowed driving a decay of more than 97 % in the whole mass of soil.

KEYWORDS: remediation, thermal desorption, PCBs

Suivi multiparamétrique de la première désorption thermique de PCB

Laurent Thannberger, Matthieu Sangely

Introduction

Une usine de production d'aluminium du sud-ouest de la France présentait de graves impacts des sols aux PCB. Pour convertir l'électricité des lignes à haute tension en courant à très fort ampérage pour assurer la conversion électrolytique d'alumine en aluminium (procédé Hall-Héroult), une sous-station électrique était constituée de nombreux transformateurs. Jusqu'à l'interdiction des PCB, ceux-ci furent utilisés en bains d'huile, comme isolants électriques. De nombreuses égouttures et le déversement accidentel lors d'un incendie ont impacté 3000 m³ de sols de la zone concernée de l'usine, avec des valeurs significatives. Des essais de biodégradation, éventuellement stimulée par des conditions de réduction in situ, ayant échoué, la volatilisation par augmentation de la température a été jugée seule technique pertinente pour dépolluer ces terres. La faisabilité théorique

de cette technique ayant été anticipée par certains auteurs (figure 1, Di *et al.*, 2002), cette note technique relate les étapes permettant une montée en gamme vers l'application à pleine échelle.

Ces travaux n'ont pas été réalisés dans un but d'étude scientifique, mais lors d'un contrat avec le propriétaire des déchets, avec l'objectif de traiter les sols pour éviter leur dispendieux envoi en centre d'incinération par torche à plasma, à plus de 600 km par transport routier.

A notre connaissance, il s'agit de la première application de la désorption thermique sur des PCB à cette échelle. Étant donné qu'il s'agit d'une prestation commerciale réglementée, la quantité, la fréquence et le choix des analyses est décidé par accord tripartite entre le client, l'autorité (DREAL) et le prestataire des travaux (VALGO).

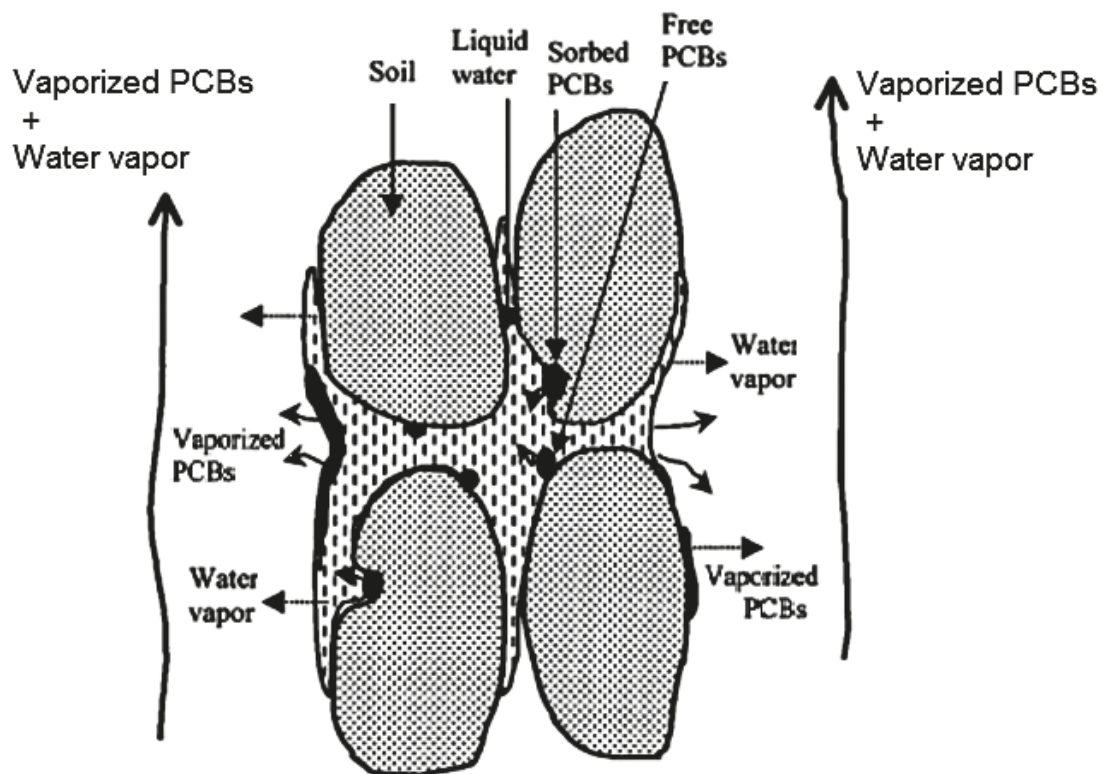


Figure 1. Modèle conceptuel d'un transfert de phase des PCB (d'après Pingkuan *et al.*, 2002).
Conceptual diagram for interphase mass transfer of PCBs. (according to Pingkuan Di & al. 2002).

Tableau 1. Détail des paramètres de classification GTR du sol des essais.

Désignation de l'essai	Norme	Résultats	Unité
Dmax	NF P94-056	50	mm
Passant à 50 mm	NF P94-056	100	%
Passant à 2 mm (fraction 0/50 mm)	NF P94-056	68,1	%
Passant à 80 µm (fraction 0/50 mm)	NF P94-056	41,3	%
Passant à 2 µm	NF P94-057	13	%
Limite de liquidité -W_L	NF P94-052-1	36	%
Limite de plasticité -W_p	NF P94-051	29	%
Indice de plasticité -I_p	W _L - W _p	7	
VBS	NF P94-068	0,49	g de bleu pour 100 g

L'atteinte des objectifs et l'importance de cette avancée en tant que technique de dépollution des sols motivent cette publication.

I. Matériel et méthodes

Lors d'une prestation de dépollution, il est d'usage de faire réaliser les analyses par un tiers expert, généralement laboratoire accrédité COFRAC. Dans le présent rapport les analyses ont été confiées au laboratoire Alcontrol B.V. (aujourd'hui Synlab).

a) Mesure des teneurs en PCB (7 congénères)

Les méthodes utilisées pour analyser les différentes phases (solide, liquide, gaz) sont les suivantes :

- dans les eaux, par une méthode interne (LVI GCMS) du laboratoire Alcontrol B.V.,
- dans les sols et autres solides, par une méthode interne, par extraction acétone/hexane, analyse GCMS,
- dans l'air, après fixation sur tube de charbon actif calibré, par désorption sur filtre quartz et tube florasil (désorption chimique - NIOSH 5503) puis analyse par GC/MS.

b) Mesure des teneurs en dioxines et furannes

Les analyses des dioxines et furannes ont été sous-traitées au laboratoire spécialisé SAL à Manchester, qui réalise les analyses, par une méthode GC/MS fondée sur la méthode US EPA#23.

c) Mesure de la teneur en matière sèche

La mesure de la teneur en matière sèche dans les sols a été réalisée selon une méthode équivalente à NEN-ISO 11465 et conforme à la norme OVAM CMA 2/II/A.1

d) Sol étudié

Pour les essais en laboratoire, le sol concerné, provenait de la même zone que le pilote in situ ou la désorption thermique en pile. Sa classification GTR (guide pour les terrassements routiers), par le laboratoire de Ginger CEBTP était A1, avec une description comme « argile graveleuse et sableuse rougeâtre à débris végétaux » (tableau 1).

Hormis les PCB, le sol présentait des traces d'hydrocarbures, à des concentrations ne nécessitant pas une intervention de dépollution et ce paramètre n'a pas été suivi.

e) Prélèvement

Les échantillons de sol pollué ont été prélevés au carottier battu ; 3 carottages sur 5 m de profondeur ont été réalisés dans la zone la plus impactée de la sous-station électrique (emplacement du déversement accidentel, qui deviendra la zone de l'essai pilote sur site). Après un mélange par quartage classique, des fractions aliquotes de ces prélèvements ont été envoyées au laboratoire.

f) Dispositifs de chauffe

Les terres à désorber sont chauffées par des brûleurs à gaz de chauffages radiants tubulaires, qui produisent une flamme très allongée. Les tubes ont été adaptés pour fonctionner principalement en conduction et non par rayonnement. Leur puissance nominale de 40 kW, est réglée à 23 pour avoir une chauffe homogène.

g) Traitement des vapeurs

Les vapeurs désorbées lors des pilotes et de la réalisation à pleine échelle passent successivement par :

- un échangeur thermique à eau froide, pour refroidir les vapeurs à 50°C, ce qui a pour effet de recondenser l'eau et la majorité des polluants (résine de PCB sous-nageante),

- un dévésiculateur, piégeant par coalescence les gouttelettes de condensats en suspension dans le flux d'air,
- un filtre à charbon actif spécifique pour les composés chlorés,
- les condensats sont également traités sur filtre à charbon actif, spécial milieu aqueux, pour retenir les polluants dissous ou en suspension dans l'eau,
- après analyse libératoire par un laboratoire accrédité, les eaux stockées en citerne souple sont renvoyées dans le bassin de stockage de l'ancienne usine.

2. Essais pilotes

La spécificité des pollutions par les PCB nécessitait de valider un certain nombre d'options techniques par des étapes préliminaires car aucune réalisation de cette ampleur n'avait jamais été réalisée dans ces conditions. La stratégie de la société VALGO comporte plusieurs étapes d'acquisition de données, portées au dimensionnement final des installations de dépollution.

2.1 En laboratoire – température de consigne

À réception des échantillons, des fractions aliquotes ont été réparties dans des béchers d'1 L, dans des étuves ou un four, ventilés, à différentes températures stabilisées, et des échantillons ont été prélevés périodiquement.

Dans chaque prélèvement, une analyse de la teneur en PCB a été réalisée afin d'établir des cinétiques de désorption aux différentes températures. Cet essai a permis de déterminer qu'une température d'au moins 200°C permettait d'obtenir un abattement supérieur à 95 % en 4 j ; étant données

les dimensions réduites de l'échantillon, il a été décidé, par sécurité, de choisir une température de consigne de 250°C, qui présentait un abattement plus franc (figure 2).

2.2 Pilote semi-industriel sur site

Une maille de 5 m x 5 m x 5 m a été choisie sur site pour valider les choix techniques déterminés lors du dimensionnement, comme la température de consigne, mais surtout que les mesures prises permettaient d'assurer la sécurité environnementale et des travailleurs. Pour lever le doute sur les émissions atmosphériques de PCB et produits d'oxydation (dioxines et furannes, Sato *et al*, 2010), il a été convenu avec les autorités de réaliser ce pilote sous une tente de confinement et d'en analyser l'atmosphère intérieure.

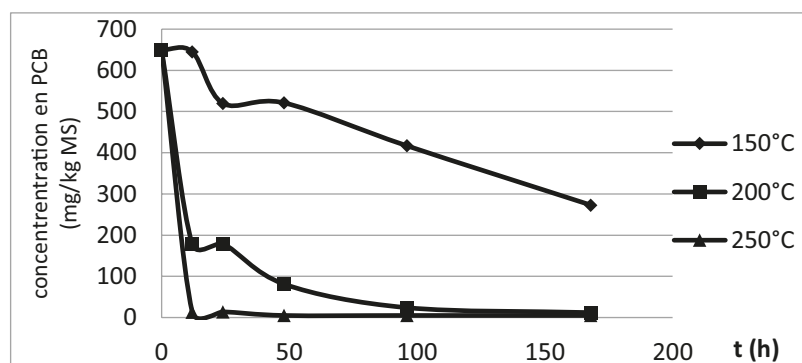
Le premier enseignement de ce pilote a été de constater l'impossibilité de pratiquer la désorption à plus de 2 m de profondeur, à cause du comportement hydrogéologique particulier de ce site : les thermocouples à 3 m ont tous présenté un plateau à 100°C, lié à la présence d'eau (figure 3).

La chaîne de traitement des vapeurs extraites, comprenant une étape de condensation, puis de filtration, a permis de contrôler les émissions du procédé (figure 4, sur le suivi des PCB)

Une recherche exhaustive des produits de dégradation des PCB a été menée. Pour quantifier la part détruite en anoxie (pyrolyse notamment), les émissions d'acide chlorhydrique ont été suivies dans différents compartiments de l'essai (dans et hors de la tente, ainsi qu'au point de rejet des vapeurs traitées) (figure 5)

Le focus particulier sur les dioxines et furannes étant justifié par l'impact sanitaire qu'ils représentent, un programme analytique spécifique a concerné ces produits d'oxydation des PCB.

Figure 2. Cinétiques de désorption thermique de PCB dans les sols à plusieurs températures.



Thermo couple T15(-3m)-T16(-1,5m)

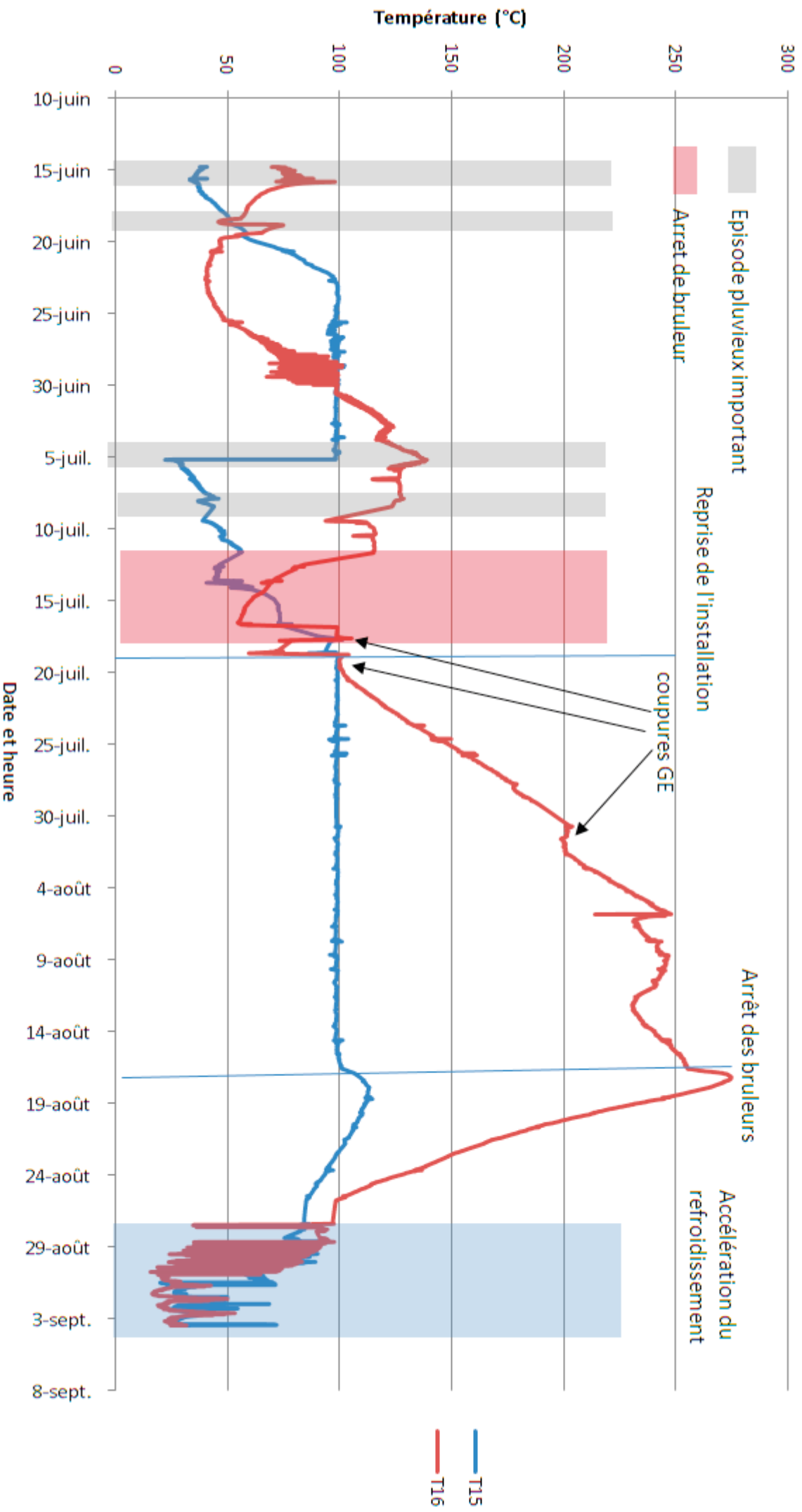


Figure 3. Suivi des températures du pilote de chauffe in situ à 2 profondeurs.

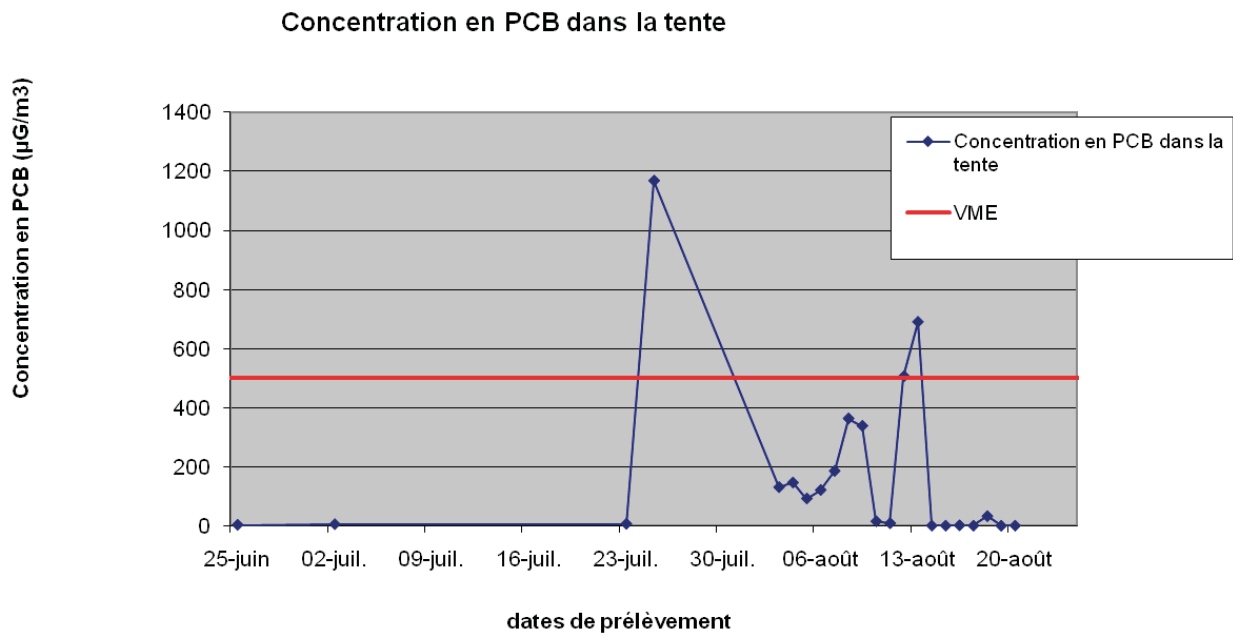


Figure 4. Suivi des concentrations en PCB.

(VME : valeur maximale d'exposition ; out CA : concentration en sortie de filtre à charbons actifs).

Dans les gaz rejetés, la valeur de référence retenue est celle de la Réglementation rejet incinérateur (directive européenne 2000/76/CE), soit 0,1 ng/m³ en équivalent toxique (ITEQ).

Avant charbon actif (avant CA) il apparaît des traces de furannes qui sont captées par les charbons actifs et, en conséquence, les rejets dans l'air sont très inférieurs à cette valeur de référence.

Dans l'air ambiant, la valeur de référence retenue est celle d'inhalation de l'Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération, soit 38 µg équivalent toxique/m³. Les mesures faites montrent la présence de traces de furannes très largement inférieures à cette valeur de référence (tableau 2).

3. Application à l'échelle industrielle

Une pile thermique de 80 m x 12 m x 3,5 m a été construite en intercalant 47 tubes de chauffe en U, répartis sur 2 nappes.

96 tubes perforés ont été mis en place pour extraire les vapeurs, sous l'effet d'une dépression de 10 à 15 kPa, variant en fonction de l'évolution de la perméabilité des terres. Chaque tube de chauffe était équipé d'un brûleur délivrant 23 kW, pour une puissance totale en fonctionnement de 1081 kW.

L'évolution de la température est présentée en figure 6. Quelques incidents de production ont nécessité des arrêts momentanés de la chauffe, puis, quand plus de 50 % des points ont atteint ou dépassé la température de consigne, les circuits de chauffe ont été redistribués, pour concentrer la dépense énergétique sur les zones restant à traiter. Dans les zones ayant atteint cette température, le maintien en température a été fait en connectant un brûleur sur plusieurs tubes de chauffe.

Cette augmentation des températures s'est accompagnée, notamment pendant la période de palier à 100°C, d'une forte extraction de vapeur d'eau, recondensée dans les 2 filières de traitement, jusqu'à plus de 10 m³/j (figure 7).

Tableau 2. Concentrations en dioxines et furannes dans les gaz extraits et l'air ambiant

Echantillon	Débit en L/min	Temps de prélèvement (min)	Volume d'air en L	ITEQ (ng)	Concentration en ng TEQ/m ³	Val. Ref (ng TEQ/m ³)
Avant CA	2,378	1426	3391,028	2,3	0,67	0,1
Après CA	2,324	1607	3734,668	0,1	0,02	0,1
Extérieur	2,993	1423	4256,039	0,065	0,000015	38
Tente	2,247	1444	3244,668	6,9	0,00212	38

Evolution de la concentration en amont de l'unité de traitement

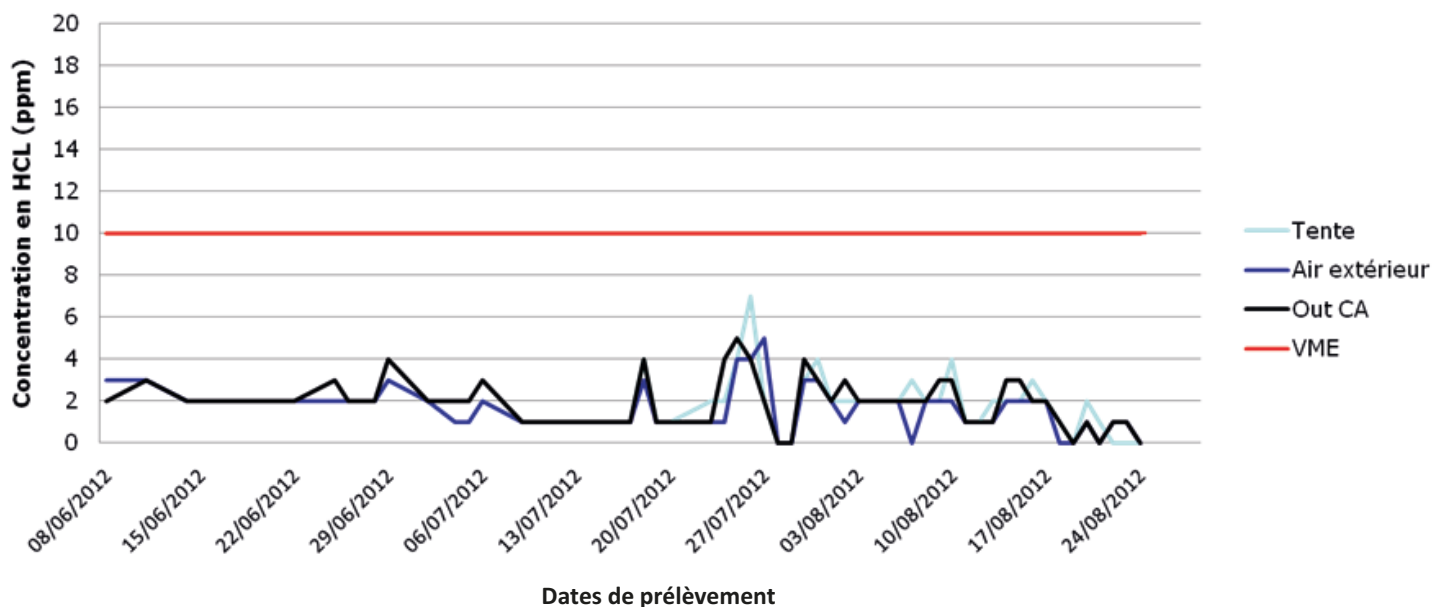
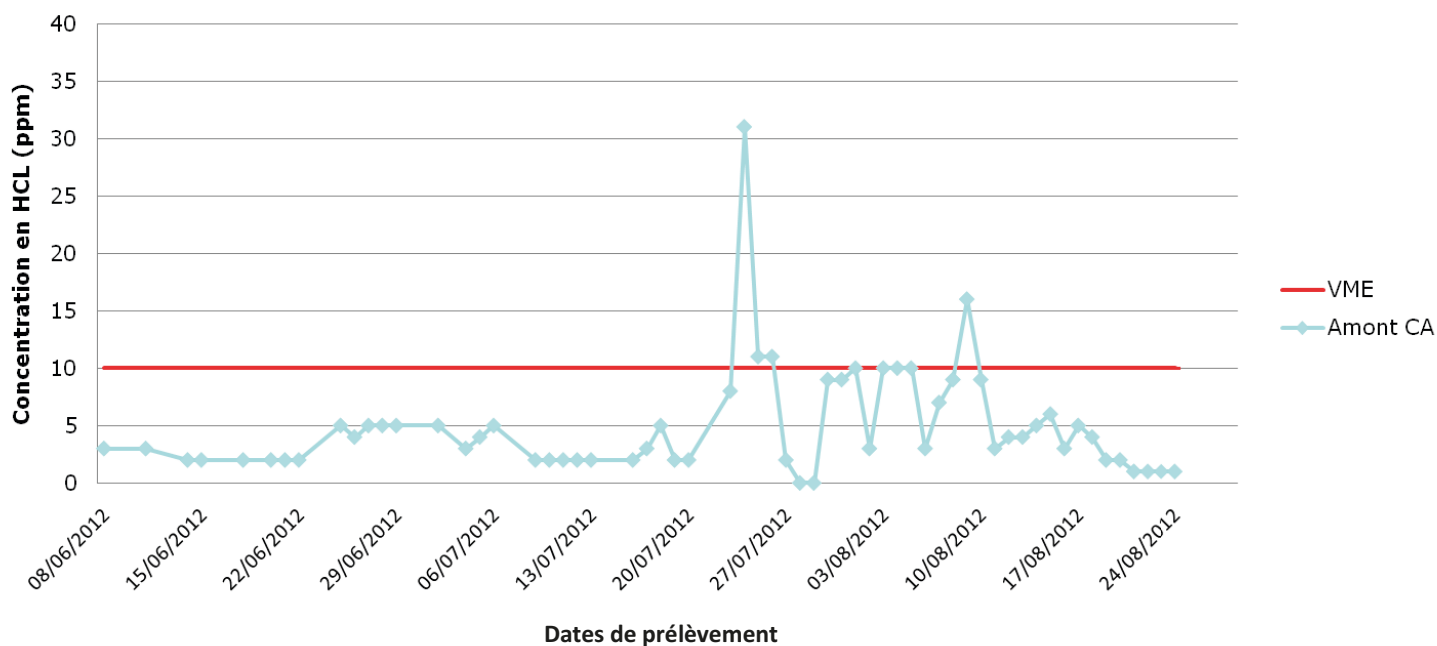


Figure 5 : mesures des teneurs en HCl, dans les différents compartiments de l'essai.

En haut : avant traitement ; en bas dans les rejets et espaces extérieurs (VME : valeur maximale d'exposition ; out CA : concentration en sortie de filtre à charbons actifs). Analyse par Analyseur multigaz ATI.

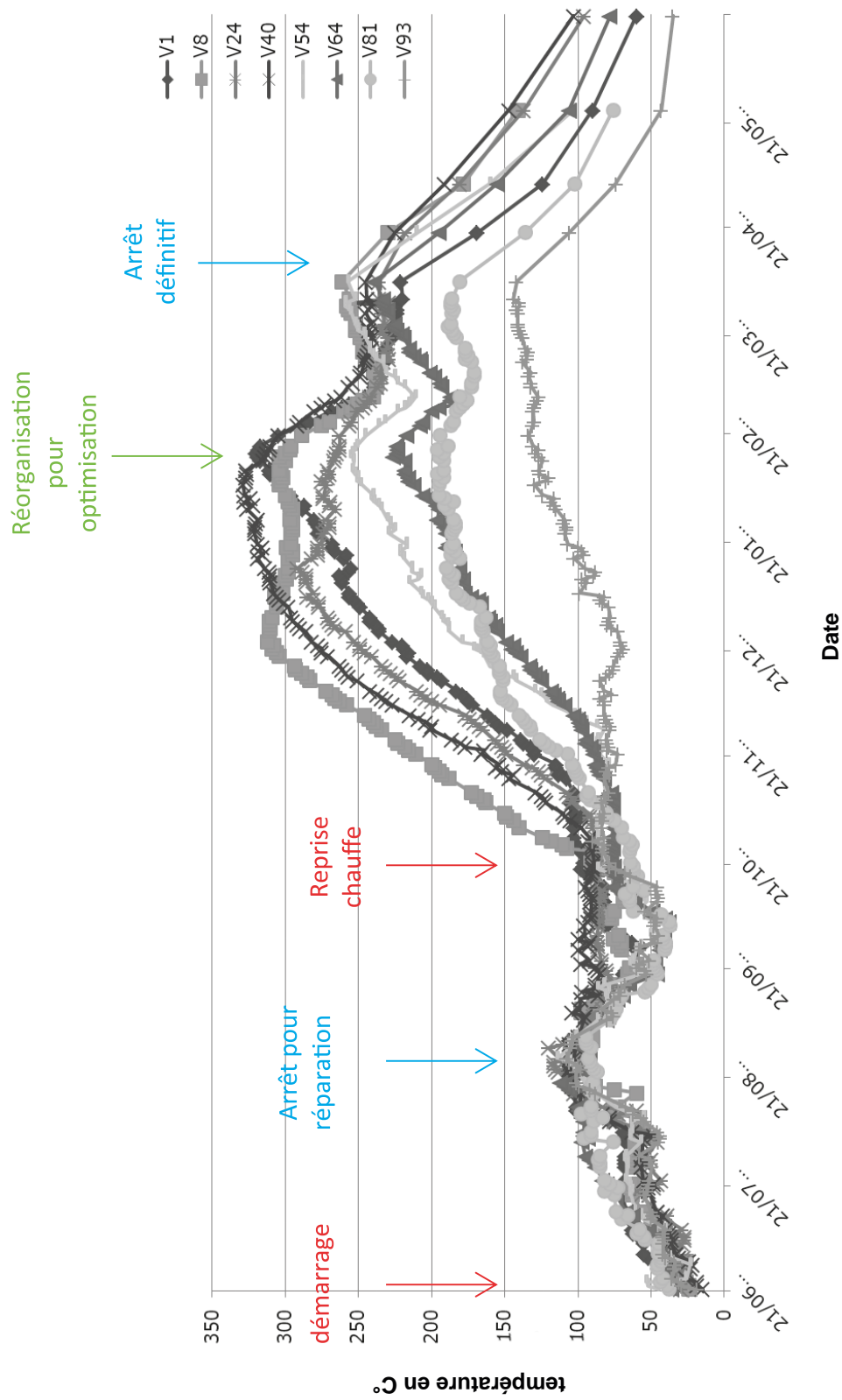


Figure 6. Évolution des températures aux points d'aspiration, dits points froids.

V1 à V93 : lignes d'aspiration

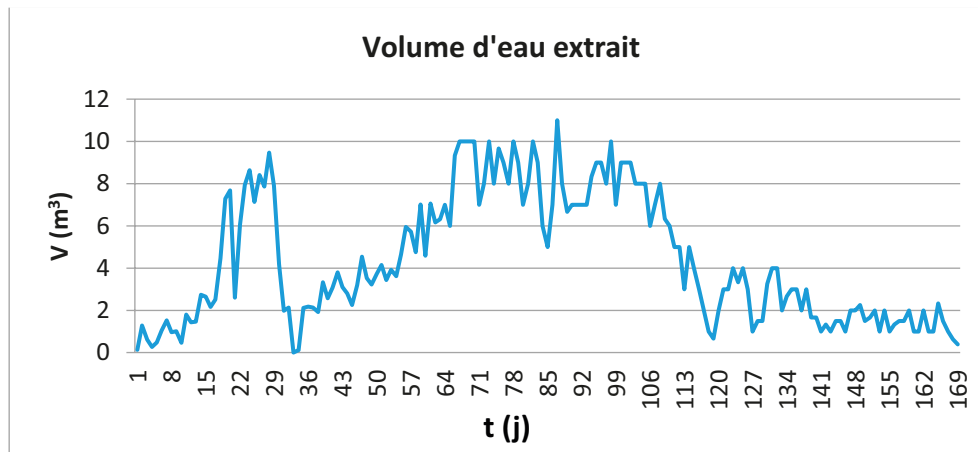


Figure 7. Quantités d'eau extraites en m³/j.

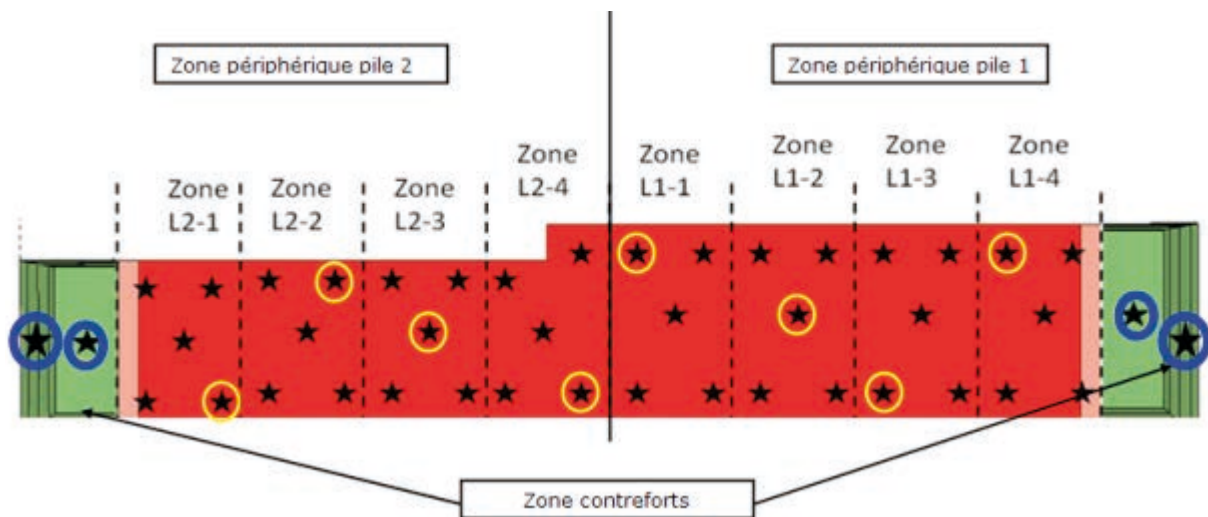


Figure 8. Positionnement des points de contrôle retenus.

Résultats - Conclusion

Lorsque les conditions de température, déterminées par notre modèle, ont été atteintes dans la majorité des points de contrôle de la pile, la réception des travaux a été effectuée. Une sélection contradictoire de 8 points à échantillonner a été déterminée avec le bureau de contrôle et l'autorité compétente (figure 8).

Cet ensemble de travaux a permis d'atteindre les objectifs (inférieur à 10 mg de PCB par kg de sol), sur l'ensemble des mailles testées, comme détaillé dans le tableau 2, et de réceptionner le chantier.

Pour éviter de contaminer des terres propres, pour la mise en forme aux extrémités et en couverture isolante, des terres moyennement contaminées du site ont été utilisées. Les objectifs de dépollution consistaient à traiter toutes les terres ayant une concentration supérieure à 50 mg de PCB/kg de MS et à en abaisser la teneur à moins de 10 mg/kg. Les terres de mise en forme et de couverture sont donc comprises entre 10 et 50 mg/kg ; leur analyse vise à y montrer l'absence d'accumulation de PCB par recondensation. (tableau 3, ligne du bas)

Tableau 3. Concentrations résiduelles en PCB à la fin du traitement

Maille	L2-1	L2-2	L2-3	L2-4	L1-1	L1-2	L1-3	L1-4	Valeurs initiales moyennes
[PCB] mg/kg	3,10	8,78	2,31	2,76	1,79	0,84	2,25	5,10	300
Zones périphériques et contreforts	41				27.7		27.1		35

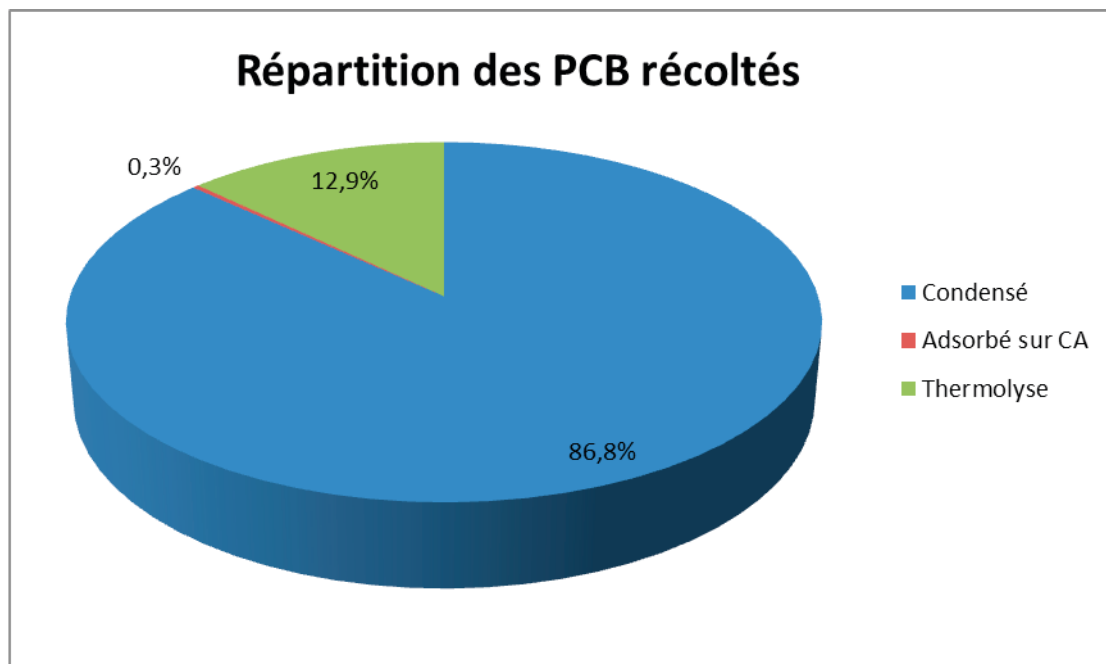


Figure 9. Répartition des PCB quantifiés à l'issue du traitement.

La pesée des résines de PCB purs récoltées dans les condenseurs, l'estimation par pesée des dépôts dans l'ensemble des tuyauteries, l'analyse de la fixation dans les charbons actifs et le calcul de la dégradation sous forme d'acide chlorhydrique ont permis d'établir un bilan de masse faisant ressortir que plus de 86 % des PCB avaient été récoltés dans les condenseurs à eau froide. (figure 9). Le rapprochement avec les estimations de quantités initiales montrent que ce bilan de masse retrouve 80 % des PCB estimés au départ.

Références bibliographiques

ADEME/Ernst & Young, (2014). Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et eaux souterraines pollués en France – Synthèse des données 2012. <https://www.ademe.fr/taux-dutilisation-coouts-differentes-techniques-filieres-traitement-sols-eaux-souterraines-pollues-france>

Arrêté du 20/09/02 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux ; NOR : DEV0210352A

Ballerini D., (1999). Traitements biologiques des sols. Techniques de l'ingénieur. n° ref. article g2620. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-des-sites-et-sols-pollues-42440210/traitements-biologiques-des-sols-g2620/>

Colombano S., Saada A., Guerin V., Bataillard P., Bellenfant G., Beranger S., Hube D., Blanc C., Zornig C., Girardeau I., (2010). Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts- bénéfices. Rapport final BRGM/RP-58609-FR, 399 p. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf>

DGPR, (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Ministère de la transition écologique et solidaire, 128 p.

Di P., Chang D.P.Y., Dwyer H.A., (2002). Modeling of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using steam. *Environmental Science & Technology*, 36(8), p. 1845-1850. <https://doi.org/10.1021/es010739o>

EPA, (2016). How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites. A guide for corrective action plan reviewers. EPA 510-B-16-005.

Sangely M., Manse S., (2017). Traitement de sols impactés par des PCB par désorption thermique. Rapport de fin de travaux. Version 2. Affaire n° I1B31-00490.VALGO, agence Sud-Ouest, 63 p.

Sato T., Todoroki T., Shimoda K., Terada A., Hosomi M., (2010). Behavior of PCDDs/PCDFs in remediation of PCBs-contaminated sediments by thermal desorption. *Chemosphere*, 80(2), p. 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.055>