

Revue bibliographique sur les techniques mises en œuvre pour le traitement des sols pollués par les isomères et les résidus de l'hexachlorocyclohexane (HCH)

Estelle Roth¹, Bernard Fabre^{1,*}, Peggy Gunkel²

¹ Université de Haute Alsace - Laboratoire Gestion des Risques et Environnement - 25 rue de Chemnitz - 68100 Mulhouse Cedex- France

² Université de Genève - Laboratoire de Chimie Analytique et Biophysique de l'Environnement - 30 quai Ernest - Ansermet 1211 GENEVE 4 - Suisse.

* Pour toute correspondance - Tel : 03 89 20 54 94- e-mail : bernard.fabre@uha.fr

Ce travail bibliographique fait le point sur les dernières techniques de traitement de sols pollués par des pesticides organochlorés et plus particulièrement par des isomères ou des résidus d'isomères de l'hexachlorocyclohexane (HCH). Les techniques les plus utilisées sont présentées : traitements thermiques (incinération, désorption thermique), extraction, traitements physico-chimiques (réduction chimique en phase gazeuse, décomposition catalytique en milieu basique, déshalogénéation par électrons solvatés), traitements biologiques et stabilisation. Un tableau récapitulatif permettant de juger les différentes techniques, leur champ d'application, leur stade de développement et les coûts de mise en œuvre est donné.

This paper presents the treatment techniques of contaminated soils by hexachlorocyclohexane (HCH) isomers. The most available techniques are presented : thermal treatment (incineration and thermal desorption), extraction, physico-chemical treatments (Gas Phase Chemical Reduction, base catalysed decomposition, solvated electrons deshalogenation), biological treatments and stabilisation. A table presenting the techniques, their application possibilities, their development state and the costs is given.

INTRODUCTION

Ce travail de synthèse bibliographique présente les dernières avancées concernant les techniques de traitement de sols pollués par des isomères de l'hexachlorocyclohexane (HCH) ou par des résidus de ces isomères. Le choix de la technique de dépollution dépend d'un certain nombre de paramètres caractérisant le site (étendue de la pollution, accessibilité...) mais aussi de facteurs extérieurs comme le coût de la dépollution, souvent limitant.

Dans cette synthèse, il est donné une description du principe de chaque technique ayant fait ses preuves ou susceptible de convenir dans le traitement de déchets de HCH ou de sols pollués. Le détail d'expériences concernant au mieux les isomères du HCH ou d'autres composés halogénés est exposé. Les techniques de traitement de sols pollués par les isomères ou des résidus d'isomères du HCH sont souvent classées en

deux catégories distinguant l'incinération par rapport à d'autres alternatives. Bien que l'incinération possède des avantages incontestés (réduction du volume aux simples cendres, utilisation de l'énergie de combustion), elle entraîne, en raison des fortes teneurs en chlore des isomères du HCH, la formation de dioxines et de furanes, sous-produits de combustion toxiques. Des normes limitent l'émission de dioxines et de furanes à 30 et 0,1 ng.Nm⁻³ pour les incinérateurs construits après 1990 et à 125 et 3 ng.Nm⁻³ en sortie des anciens incinérateurs aux USA et en Europe respectivement. De tels niveaux d'émission ne peuvent être atteints que grâce à un traitement sophistiqué des gaz de combustion. Des technologies alternatives à l'incinération se sont de ce fait développées et répondent aux critères suivants^[1] :

- permettre le traitement de gros volumes,
- offrir un coût et une consommation d'énergie raisonnables,
- générer des émissions au plus égales à celles d'une technologie existante,
- être au stade de la commercialisation.

TRAITEMENTS THERMIQUES

Incinération

L'incinération conduit à la destruction quasi totale des polluants et du support par chauffage à plus de 850°C. Il existe des incinérateurs mobiles permettant le traitement sur site après excavation, évitant ainsi la phase de transport de la terre polluée. Un incinérateur semi-mobile, équipé d'un four rotatif à pyrolyse PHEBUSTM d'une capacité de 300 kg.h⁻¹ pour le traitement de sols pollués par des pesticides, a été conçu^[2]. Le four rotatif, équipé d'un brûleur à huile, permet le chauffage et le maintien de la température d'incinération. Les fumées sont dirigées vers une chambre de mélange où de l'air secondaire est introduit. Ce mélange est ensuite partiellement brûlé dans une chambre de post-combustion et les gaz sont traités jusqu'à satisfaire aux normes de rejet. Les cendres sont recueillies et constituent un déchet ultime.

Comme alternative à l'incinération classique, Karstensen^[3] propose la destruction des pesticides dans les fours de cimenteries en les utilisant comme carburant.

Cette option permet la revalorisation des déchets pour la société et la réduction des coûts de carburant qui entrent à hauteur de 65% dans le coût de production du ciment. Les cimenteries devant satisfaire aux normes d'émission définies par la directive sur l'incinération des déchets dangereux de la Commission européenne^[3], elles nécessitent quelques modifications concernant le dispositif d'alimentation en carburant et le dispositif de traitement des émissions. Entre 10 et 40% d'ajout de déchets au carburant, les normes de rejets sont proportionnelles aux déchets ajoutés. En dessous de 10% et au dessus de 40%, les normes d'émissions sont les mêmes qu'en incinération classique. Dans le cas de la présence d'isomères du HCH, il est nécessaire de prévoir le traitement de vapeurs d'acide chlorhydrique dans le dispositif de traitement des gaz. Les cendres provenant de la destruction du déchet sont absorbées dans le clinker, roche artificielle provenant de la cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile. Ce processus permet d'atteindre le « zéro » résidu de combustion. La quantité de chlore dans le clinker ne doit pas dépasser 0,6% sous peine de dégrader sa qualité. Goverde^[4] pense que l'utilisation des pesticides comme combustible des fours à ciment constitue une bonne opportunité, avec peu d'effets néfastes sur l'environnement si les gaz de combustion, contenant des dioxines et des furanes, sont efficacement traités.

Désorption thermique

La technique de désorption thermique consiste à chauffer une terre polluée dans une enceinte sous atmosphère oxydante ou non, à une température donnée et pendant un temps de traitement suffisant pour vaporiser les polluants présents en surface ou dans les pores de la terre, et à les extraire de cette enceinte^[5].

Les terres sont chauffées, directement ou indirectement, à des températures comprises entre 300°C et 600°C sous atmosphère inerte ou non, et les polluants volatilisés sont soit détruits par post-combustion, soit revalorisés après piégeage dans un dispositif de traitement des gaz. Une unité de traitement par désorption thermique comprend un système d'alimentation, un procédé de désorption thermique et un système de traitement des gaz. Il existe principalement trois types de procédés : le four à bande, la vis thermique et le four rotatif qui est quasi unanimement utilisé dans le traitement de sols pollués. La faisabilité de la désorption thermique de sols pollués par du lindane a été validée à l'échelle du laboratoire^[6]. Les auteurs notent néanmoins la nécessité de porter la température à 600°C et d'avoir un temps de séjour d'au moins 30 mn dans leur four rotatif.

L'usine de désorption thermique d'Ecotechniek, située à Rotterdam, possède un four rotatif chauffé à la fois de manière directe et indirecte. La première partie du four est préchauffée indirectement à 200-300°C par les gaz chauds provenant de la post-combustion^[7]. Dans la seconde partie, le sol est porté à 600°C au maximum par un brûleur. 1200 tonnes de terre polluée par 2300 mg.kg⁻¹ de matière sèche (MS) d' α -HCH, 550 mg.kg⁻¹ MS de β -HCH, moins de 1 mg.kg⁻¹ MS de γ -HCH et 15 mg.kg⁻¹ MS de δ -HCH ont été traitées.

En sortie du traitement, le sol contenait moins de 0,1 mg.kg⁻¹ de chacun des isomères. De même 60000 tonnes de sols pollués par 1500 mg.kg⁻¹ de lindane ont été traités à Rotterdam et réutilisés à l'usage de travaux publics^[7].

Le procédé mobile METTSTM (Ecotechniek) possède le même réacteur de désorption que le procédé fixe de Rotterdam (Figure 1). Les terres polluées, stockées dans des trémies, alimentent le four au moyen d'une vis sans fin, à un débit de 10 tonnes par heure (temps de séjour moyen 15 mn). L'inclinaison du four, la disposition des ailettes à l'intérieur et la vitesse de rotation du four permettent aux terres d'avancer et d'être brassées. Des gaz chauds circulent dans une double enveloppe placée autour de la première partie du four et préchauffent les terres. Dans la seconde partie du four, les gaz de combustion provenant du brûleur chauffent la terre à une température de 500°C. Avec cette méthode de chauffage, les gaz de combustion ont une teneur réduite en oxygène dans l'unité (12% en volume), les risques d'explosion des composés organiques sont ainsi réduits. Les terres traitées sont ensuite refroidies et humidifiées avant de sortir de l'unité. Les gaz de combustion circulent à contre-courant par rapport au mouvement de la terre et entraînent les polluants organiques et les fines particules. Ces gaz sont filtrés dans un filtre à manches avant d'être incinérés dans une chambre d'oxydation thermique. Les gaz incinérés passent ensuite dans un échangeur de chaleur avant de traverser la double enveloppe du four pour préchauffer la terre dans la première partie du four. Finalement, une pulvérisation d'eau refroidit brutalement les gaz (quench) avant leur épuration dans un laveur. Le laveur de gaz a pour fonction de piéger HF, HCl, SO₂ et les métaux lourds.

Les effluents gazeux, dont la teneur en composés nocifs est inférieure aux limites de rejet, sont rejetés.

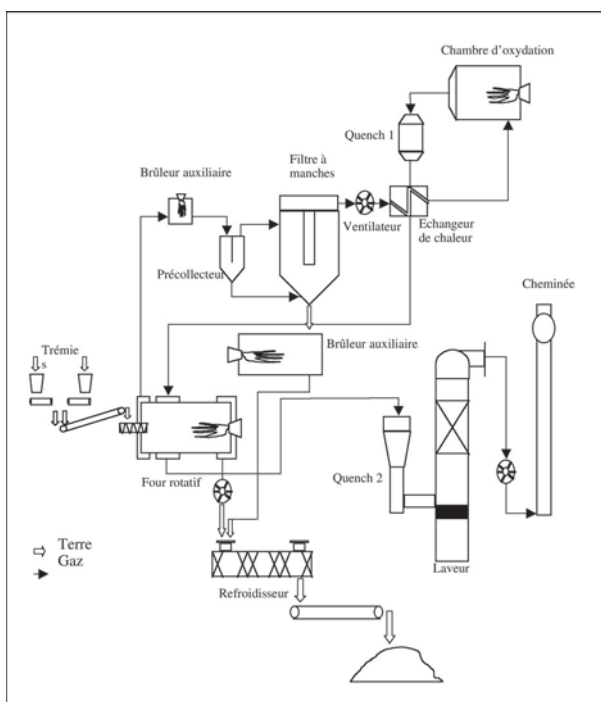


Figure 1 : Schéma du procédé de désorption thermique METTS (Ecotechniek).

Terra Humana propose, avec son procédé TDT-3R™ (Thermal Desorption Technology Recycle-Reduce-Reuse), une revitalisation et un recyclage du sol dépollué par désorption thermique dans un four rotatif chauffé indirectement à basse température (300-350°C) dans une atmosphère réductrice (pyrolyse) pour éviter la formation de dioxines et de furanes^[9]. Les gaz sont lavés avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Le sol est ensuite revitalisé par :

- ajout d'eau après amendement de bentonite, permettant de fixer l'eau grâce à sa grande capacité d'absorption,
- mélange avec de l'humus contenant les micro-organismes naturels du sol,
- mélange à du compost inoculé d'une souche bactérienne contenant au minimum 30% de matière organique, constituant les nutriments des micro-organismes,
- ajout d'alginate qui possède une grande capacité d'adsorption d'eau et contient également un fort taux de matière organique (140 à 150 kg.t⁻¹).

Des études pilotes, menées à 150 kg.h⁻¹, ont montré qu'un sol pollué par une dizaine de HAP de concentration allant de 15 à 3500 mg.kg⁻¹ peut être dépollué à plus de 99% pour chaque contaminant^[9]. Cette technique, pour être rentable, est destinée au traitement de sols pollués à hauteur de 3 à 15 g.kg⁻¹. Le débit de traitement est de l'ordre de 1 à 2,5 m³.h⁻¹ dans les stations existantes.

Désorption thermique in-situ

La désorption thermique in-situ repose sur un chauffage du sol à l'aide soit d'une couverture chauffante (permettant de traiter à 1 m de profondeur) disposée à la surface du sol, soit d'éléments chauffants disposés en profondeur dans le sol (permettant de traiter à 300 m de profondeur). Le dispositif de chauffage est complété par la mise en place d'un système d'aspiration assurant le transport des polluants désorbés vers une station de traitement sur site. Le sol est porté jusqu'à 800°C aux alentours des éléments chauffants. Selon la température locale, les composés volatils et semi-volatils contenus dans le sol sont extraits par évaporation et transport dans le courant d'air généré par le dispositif d'aspiration ou par entraînement à la vapeur. A forte température, ils se transforment par oxydation ou pyrolyse conduisant ainsi à la production d'eau, de dioxyde de carbone et d'acide chlorhydrique dans le cas des composés organochlorés. Une grande partie des contaminants est ainsi détruite in-situ. Les effluents gazeux sont traités par oxydation thermique sans flamme à 1000°C. Un filtre à charbon actif complète l'épuration des effluents gazeux.

Dans le procédé ISTD (In Situ Thermal Decontamination), l'introduction d'éléments chauffants dans le sol permet d'opérer sous les routes ou les fondations de constructions. Le procédé est applicable à tout type de sols, humides ou non, y compris les sols argileux à faible perméabilité. Ce procédé est considéré comme une technologie propre. En effet les dioxines et les furanes seraient détruits in situ plus rapidement qu'ils ne sont formés et le traitement par oxydation thermique sans flamme garantit l'absence de produits de combustion incomplète. Plus d'une dizaine d'expériences concluantes de dépollution de sols pollués par des PCB existent.

Par exemple, le chauffage en surface a permis de ramener leur concentration de 5000 mg.kg⁻¹ à moins de 2 mg.kg⁻¹. Des problèmes de corrosion des éléments chauffants et de la conduite d'évacuation des gaz, liés à une pollution semi-liquide et à la production d'acide chlorhydrique, ont été mentionnés dans le cas du traitement d'un sol pollué par de l'hexacyclopentadiène et des pesticides. Cela nécessite le développement de matériaux résistants à la corrosion. Une expérience de dépollution d'un sol pollué par du HCH et d'autres pesticides est en cours à Commerce City (USA). Cependant aucune donnée n'est disponible.

TRAITEMENT PHYSIQUO-CHIMIQUES

Traitement par extraction

L'extraction isole le contaminant dans une phase liquide permettant un meilleur traitement ultérieur. Un grand nombre de solvants permettent une bonne extraction des isomères du HCH : méthanol, isopropanol, acétone^[9], dichlorométhane^[10]... La nature du sol, son humidité, le ratio sol/extractant, le nombre d'extractions ont une grande influence sur le rendement de l'extraction, nécessitant une étude préliminaire en laboratoire^[9]. Sur un sol sablonneux et limoneux provenant d'un ancien site de production de lindane, jusqu'à 20 % d'humidité, le rendement de l'extraction n'est pas affecté^[9] ; au-delà, il chute. Il faut un ratio sol:eau au minimum de 1:4. Trois étapes d'extraction de rendements successifs d'environ 90, 99 et 50 % permettent de passer de 2464 à 0,25 mg.kg⁻¹ de HCH aussi bien dans l'isopropanol que dans l'acétone.

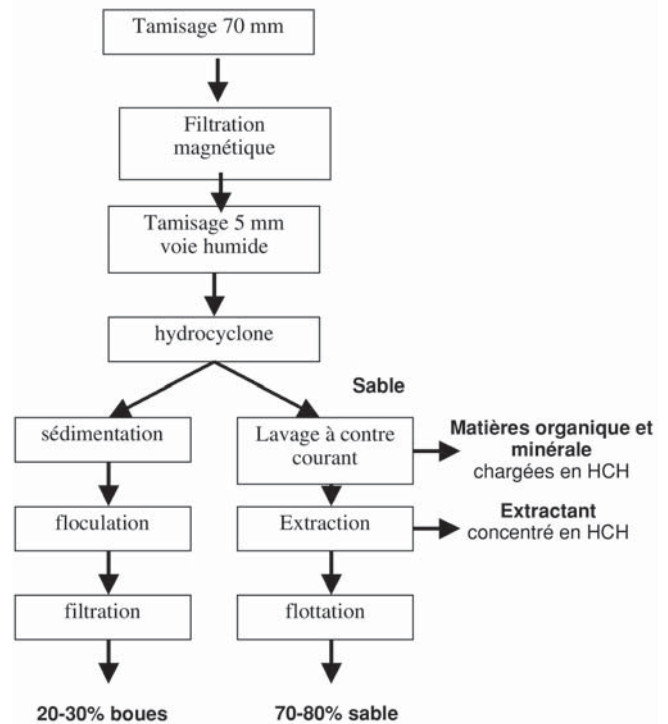


Figure 2 : Schéma du procédé de traitement physico-chimique de Rosmalen (Heijmans Milieutechniek B.V.)

L'extraction est souvent associée à un tri granulométrique du sol qui permet d'isoler le compartiment granulométrique le plus chargé en polluant. Une étape de séparation par flottation basée sur la différence de densité des particules peut parfaire la séparation^[10].

Heijmans Milieutechniek a été sollicité dans les années 90 pour élaborer un procédé physico-chimique permettant de traiter 220 000 t de sol pollué d'environ 18 mg.kg⁻¹ en HCH et 15 mg.kg⁻¹ en Hg^[12]. Dès 1992, l'usine de traitement physico-chimique de Rosmalen (NL) est modifiée pour accueillir ce genre de sol pollué (Figure 2).

Ce procédé (10 à 18 t.h⁻¹), consistant en un tri granulométrique du sol suivi d'une extraction chimique, est basé sur le fait que la majorité de la pollution en HCH est fixée sur les argiles et la matière organique. Il conduit à 20 - 30 % de boues hautement polluées à épandre dans un centre spécialisé et 70-80 % de sable dépollué utilisable dans les travaux publics. Ce procédé a permis de décontaminer quelques milliers de tonnes du sol à plus de 99,8%^[11].

ATE - GEOCLEAN SA (filiale de TERIS) possède une unité semi-mobile SOLVIS, implantée sur le centre de stockage de classe I de Jeandelaincourt (France, 54). Le sol y est transporté dans une conduite par une vis sans fin. Le solvant s'écoule à contre courant, permettant la désorption du polluant. Ensuite, le mélange de sol et de solvant est acheminé dans une vis de drainage d'où la plus grande partie du solvant est extraite et conduite vers une unité de recyclage.

Le reste du solvant est extrait du sol à la vapeur d'eau. Après ce traitement, le sol contient moins de 0,5 mg.kg⁻¹ de solvant. Après distillation, le solvant est recyclé dans le procédé d'extraction. Le résidu de distillation contenant les polluants est incinéré^[10]. Un sol sablonneux - limoneux pollué par 2300 mg.kg⁻¹ de α -HCH a été traité à raison de 6 t.h⁻¹ pour obtenir une concentration résiduelle de 12 mg.kg⁻¹. Le coût dépend de la concentration initiale en polluants, de la nature du sol (le débit augmentant quand la proportion de particules fines augmente) et il s'étale entre 60 euros.t⁻¹ et 250 euros.t⁻¹.

Réduction chimique en phase gazeuse (GPCR : Gas Phase Chemical Reduction)

Dans ce procédé, les composés chlorés sont réduits en méthane et en acide chlorhydrique en phase gazeuse à 850-900°C par réaction avec le dihydrogène. Les déchets solides sont chauffés de manière à désorber et vaporiser les polluants les plus volatils. Cette première étape constitue une désorption thermique. Un gaz de balayage achemine les vapeurs organiques vers le réacteur de réduction en phase gazeuse approprié. L'absence d'oxygène dans le milieu réactionnel réduit la formation de dioxines et de furanes. Une teneur supérieure à 50% de dihydrogène permet d'éviter la formation de HAP.

Les résidus du procédé sont faibles (pas de cendres ni de boues) et contenus dans les opérations de lavage et filtration des gaz. Périodiquement, les filtres sont dépollués dans le réacteur à désorption et réutilisés. Le procédé est stable et fiable avec quelques précautions nécessaire à l'utilisation de dihydrogène.

Par contre, dans le cas d'une pollution mixte contenant des métaux lourds volatils (arsenic, mercure), il faut adapter le traitement des effluents gazeux à la capture de ces composés^[13]. Si ce procédé a largement fait ses preuves concernant les PCB, peu de données existent concernant le HCH. Néanmoins, pour une destruction de 1 à 2 kg de lindane pur, on trouverait moins de 0,3 ppm (limite de détection) de lindane dans les effluents gazeux en sortie du réacteur de GPCR.

Cette technique conviendrait à la dépollution de sols pollués par du HCH.

Décomposition catalytique en milieu basique (BCD : Base Catalyzed Decomposition)

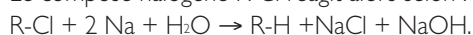
La BCD remplace la chambre de post-combustion proposée lors de la désorption thermique classique. Les déchets liquides ou solides, qui peuvent être des résidus de pesticides, sont mélangés à un hydrocarbure à forte température d'ébullition, à de la soude et à un catalyseur. Chauffé à 300°C le milieu réactionnel produit de l'hydrogène, très réactif, qui génère la décomposition totale en carbone et sels de sodium. Après réaction, les excédents d'hydrocarbure et de catalyseur sont séparés par gravité ou centrifugation et recyclés vers le milieu réactionnel. Le carbone est séparé des sels par simple lavage à l'eau. Le résidu carbone ne contient aucun hétéroatome et peut être stocké en décharge non classée^[14]. Dans le cas d'un média pollué (sol, sédiment...), il faut réaliser préalablement une désorption thermique puis condenser les contaminants.

Ce procédé est largement développé à l'échelle industrielle sur des sols pollués par des PCB, des dioxines, des furanes, du chlorobenzène. 3500 t de résidus d'isomères du HCH ont été détruits selon ce procédé sur le site de l'ancien producteur de lindane Bilbao Chemical, à Bilbao (Espagne). Cependant, Barquin^[15] note la formation de tétrachlorobenzène comme sous-produit de la BCD.

Déshalogénéation par des électrons solvatés

La SETTM (Solvated Electron Technology, développée par Commodore Applied Technologies Inc.) produit des électrons solvatés à fort caractère réducteur à partir de la dissolution d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Na, Ca, Li) dans de l'ammoniac liquide anhydre. Par exemple : $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ en présence de NH_3 .

Le composé halogéné R-Cl réagit alors selon :



Cette réaction totale a lieu à température ambiante. La SETTM produit donc le composé parent déshalogéné et des sels métalliques. Dans le cas du HCH, il s'agirait de l'hexachlorocyclohexane. Pour une teneur en eau supérieure à 40% du média à traiter, il faut réaliser un séchage préalable. Après l'étape de SETTM, l'ammoniac est distillé et recyclé. Compte tenu de la maintenance, ce procédé est disponible à 80% du temps.

Au maximum, le modèle S-10 permet de traiter 10 t.j⁻¹^[16]. La SETTM bénéficie d'un grand nombre d'expériences de remédiation de sols ou d'huiles pollués par des PCB, des HAP, des solvants chlorés, des dioxines, des furanes et des pesticides (DDD, DDT, DDE, Dieldrin).

La pollution de sédiments de rivière comportant 32800 mg.kg⁻¹ de PCB, 47 mg.kg⁻¹ de dioxines et de furanes et 73 mg.kg⁻¹ de plomb a été réduite à respectivement 1,3 mg.kg⁻¹, 0,012 et 0,2 mg.kg⁻¹ après application du traitement SETTM.

TRAITEMENTS BIOLOGIQUES DE SOLS POLLUÉS

La bioremédiation consiste à minéraliser le HCH en stimulant l'activité microbienne indigène ou inoculée du sol en contrôlant l'apport de nutriment et les conditions physico-chimiques du milieu (digestion aérobie ou anaérobie). La bioremédiation peut se pratiquer in-situ comme hors site. La majorité des dépollutions biologiques de sols pollués par des isomères du HCH est réalisée en conditions anaérobies qui favorisent la biodégradation pour certains isomères (γ -HCH, α -HCH ...) et sont indispensables pour la dégradation de l'isomère β -HCH. Dans un premier temps, un amendement en matière organique permet de stimuler l'activité microbienne indigène et offre des sites d'adsorption non toxiques vers lesquels micro-organismes et polluants pourront diffuser. L'augmentation de la capacité d'adsorption d'eau du sol favorise également le contact entre micro-organisme et contaminant. Cependant, il est nécessaire de bien contrôler l'amendement afin d'éviter un appauvrissement du sol en oxygène, dû au développement excessif des bactéries, ce qui conduirait à créer des conditions anaérobies dans le sol à l'inverse du résultat escompté lors de cette première étape. Dans un deuxième temps, des conditions anaérobies sont générées par ajout^[17]:

- de métal multivalent en poudre (ex : Fe) pour piéger l'oxygène en formant de l'oxyde de fer (procédé DARAMEND);
- d'eau afin de saturer les pores. Cet ajout a un but double : préserver les conditions anaérobies en diminuant au maximum la diffusion et le remplacement de l'oxygène, et favoriser le contact entre le micro-organisme et le contaminant.

Le faible potentiel redox, atteignant dans ces conditions entre -500 mV et -800 mV, permet la déchloration des composés organochlorés. Les intermédiaires formés (benzène, monochlorobenzène et chlorophénol) sont dégradés en CO₂ ou CH₄ pendant une phase aérobie générée suite à la digestion anaérobie, obtenue par séchage passif ou brassage mécanique de la terre.

Le procédé DARAMEND est applicable jusqu'à 60 cm de profondeur. Sur un ancien site de production de lindane au Kentucky (USA), la mise en œuvre du procédé a permis la réduction de 92% des 4,122 g.kg⁻¹ du mélange des isomères du HCH. Le lindane présent à 95 mg.kg⁻¹ a été réduit à 5 mg.kg⁻¹ après 15 cycles effectués en 251 jours^[17]. Le coût s'élève à 20 - 50 \$.t⁻¹ in-situ au minimum et peut aller jusqu'à 190 \$.t⁻¹^[18].

STABILISATION

La technique de stabilisation la plus commune, concernant les sols pollués, est la vitrification qui permet d'obtenir une matrice vitreuse imperméable, dure et quasiment non poreuse dans laquelle les déchets sont piégés.

Le média à vitrifier est chauffé à des températures de l'ordre de 1500°C pour le faire fusionner. Plusieurs types de fours permettant de traiter les déchets ex-situ existent (fours à arc, four à plasma...). La vitrification de sols pollués par des pesticides est actuellement réalisée in-situ entre des électrodes en graphite insérées dans le sol^[17].

Le procédé GeomeltTM consiste à faire fusionner le média compris entre des paires d'électrodes insérées dans le sol. Initialement, la conduction du courant entre les deux électrodes est initiée grâce à un canal de relativement haute conductivité inséré dans la matrice.

La chaleur dissipée dans ce canal est transférée dans le sol et permet sa fusion. Une fois fondu, le sol devient suffisamment conducteur pour entretenir et propager la fusion. Les gaz générés sont collectés par aspiration et traités ex-situ par un dispositif de filtrations, de lavages et de traitements thermiques. Quand le courant est arrêté, la masse en fusion refroidit pour former une masse vitreuse. Les composés organiques semi-volatils (dioxines, pesticides, PCB) sont détruits par pyrolyse in-situ. Les métaux lourds ou les composés organiques non volatils sont piégés dans la masse^[19, 20].

Le vitrifiant peut être disposé dans une décharge classée ou recyclé comme matériau de remblayage. La vitrification in-situ est applicable sur tout type de sols à condition qu'ils contiennent une concentration suffisante de silice et d'alumine (substances vitrifiables) et d'oxydes alcalins permettant la conduction du courant. Une trop grande humidité du sol (>70%) n'est pas favorable à ce type de procédé. Il faut préalablement enlever l'excès d'humidité par pompage ou séchage. Il peut également être nécessaire de disposer une barrière pour rediriger le flux d'eau souterraine dans le cas où la vitesse de recharge de la nappe est excessive (> 10⁻⁴ m.s⁻¹)^[20].

Depuis les années 90, ce procédé a permis de vitrifier des sols pollués à moins de 10% en poids par notamment du DDT, du pentachlorophénol et des PCB. Il permet de vitrifier des volumes allant jusqu'à 1400 tonnes^[21]. La perte de volume suite à la vitrification est de l'ordre de 30 à 50%. La capacité de traitement est de 90t.j⁻¹^[20].

CONCLUSION

Afin d'avoir une vision d'ensemble synthétique des différentes techniques envisageables dans le traitement des sols pollués en HCH ou des résidus de HCH, le tableau I résume :

- l'état de développement d'une technique et précise s'il existe une expérience concernant le HCH,
- son champ d'application,
- les principaux avantages et inconvénients de la technique,
- les entreprises concernées par la technique,
- les principales expériences et performances,
- le coût indicatif.

Un grand nombre de techniques sont applicables au traitement des sols pollués par des isomères du HCH. Le choix de la technique va dépendre de l'étendue, de la profondeur et de la concentration et du temps que l'on accorde à la réhabilitation du site. Le coût de l'opération va arbitrer la décision finale.

Dans son énumération des techniques de remédiation des sols pollués ("*treatment technologies screening matrix*"), la Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR) donne la faisabilité de chaque procédé de traitement de sols pollués concernant la classe des composés semi-volatils halogénés, avec classement des isomères du HCH. Seraient applicables sans conditions :

- les traitements thermiques hors ou sur site : incinération, pyrolyse, désorption thermique,
- la désorption thermique in-situ,
- les traitements physico-chimiques hors site : extraction chimique, déshalogénéation.

La bioremédiation hors site ou in-situ, la vitrification in-situ seraient à examiner au cas par cas. En effet, le traitement biologique paraît séduisant comme étant une technique douce de dépollution. Cependant, la dépollution est longue, se comptant en années, le contrôle de son homogénéité difficile et enfin son efficacité reste moyenne. Le traitement par extraction chimique, bien qu'efficace, pose indirectement la question du post-traitement des solutions d'extraction, qui conduit souvent à l'incinération...

La désorption thermique in-situ, bien qu'ayant fait ses preuves, pose encore la question de la corrosion des éléments chauffants et des conduites dans le cas de forte concentration en contaminants chlorés.

Il apparaît donc effectivement que la désorption thermique a fait ses preuves. La désorption thermique sous-entend néanmoins la post-combustion des effluents gazeux avec risque de production de dioxines et de furanes. La réduction en phase gazeuse (GPCR) propose la réduction des contaminants gazeux par du dihydrogène, minimisant ainsi la formation de dioxines et de furanes. Mais persiste alors pour cette dernière technique le problème de la manipulation du dihydrogène. Après ces traitements, les sols sont généralement réutilisables dans les travaux publics.

Les procédés thermiques en général, bien que coûteux, représentent ainsi une bonne solution dans le traitement des sols pollués par des isomères du HCH à la condition expresse que les effluents rejetés satisfassent aux normes en vigueur.

Références

- [1] Vijgen J. (2002). Evaluation of demonstrated and emerging remedial action technologies for the treatment of contaminated land and groundwater (Phase III). www.clu-in.org/download/techdrct/vijgen/vijgentext.pdf, consulté le 01/10/03.
- [2] Stobiecki S., Siłowiecki A., Włodarczyk A., Waleczek K. (2001). Semi-mobile installation for the destruction of toxic waste - Safe disposal of obsolete pesticides, 6th International HCH and Pesticides Forum, 20-22 mars 2001, Pologne, 267-269.
- [3] Karstensen K. H. (1998). Disposal of obsolete pesticides in cement kilns an alternative to dedicated incinerators, 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 185-190.
- [4] Goverde T. W. J. (1998). Disposal of obsolete pesticides by AVR, 5th International HCH and pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 175-177.
- [5] Troxler W. L. (1998). Thermal desorption. Pesticide remediation in soils and water; In Kearney P, Roberts T. (EDS), UK : Wiley, 105-128.
- [6] Silcox G. D., Larsen F. S., Owens W. D., Choroszy-Marshall M. (1995). Kinetics of hydrocarbon and pesticide removal from clay soils during thermal treatment in a pilot-scale rotary kiln. Waste Management, 15, 5/6, 339-349.
- [7] Agassi E., Krijger P., Vis P. (1998). Thermal desorption, a definite solution for the elimination of HCH, 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 145-151. <http://www.ihobe.es/publicaciones/descarga/ForumBook/An.pdf>
- [8] Soméus E. (2003). Thermal desorption technology treatment of obsolete pesticides followed by integrated revitalisation, <http://www.terrenum.net/Cleansoil.htm>, consulté le 08/01/04.
- [9] Salas O., Gascon J.A., Suaeta I. (1998). Treatability studies on solvent extraction technologies : bench scale evaluation, 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 153-158. <http://www.ihobe.net/Publicaciones/descarga/ForumBook/A4.pdf>
- [10] Pruijn M., Groenendijk E. (1998). Full-scale soil washing of HCH contaminated soil ; 5th International HCH and pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 159-162. <http://www.ihobe.net/Publicaciones/descarga/ForumBook/A4.pdf>
- [11] Cuyten J. (1998). Cleaning of soil contaminated with HCH, from laboratory tests to commercial practical application, 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 169-172.
- [12] Modolo R., Villemagne J. (1998). Decontamination of soils contaminated by chlorobenzene, chloroaniline, PCB and HCH compounds using the soil solvent extraction unit « ULIS », 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 163-168.
- [13] Gas Phase Chemical Reduction, Pesticides treatment technology factsheet (2002). http://stapgef.unep.org/documents/Wshop_docs/POPs%101003/Annex%203.pdf, consulté le 01/12/03.
- [14] Base Catalyzed Decomposition, Pesticides treatment technology factsheet (2002). www.cluin.org/download/techdrct/vigen/NATO_BCDFactSheet_1.pdf, consulté le 08/01/04. http://stapgef.unep.org/documents/Wshop_docs/POPs%202003/Annex1.pdf, consulté le 08/01/04.
- [15] Barquin M. (1998). Strategy and present status of RID projects and infrastructures for solving the problem of HCH, 5th International HCH and Pesticides Forum, Bilbao, June 1998, Forum Book, Ed. Ihobe, 89-97.
- [16] SET™, Pesticides treatment technology factsheet, (2002). www.cluin.org/download/techdrct/vigen/NATO_SetFactSheet_9.pdf
- [17] Phillips T., Bell G., Raymond D., Shaw K., Seeh A. (2001). DARAMEND technology for in situ bioremediation of soil containing organochlorine pesticides, 6th International HCH and Pesticides Forum, Forum Book, Poznan, Poland, 20-22 march 2001, Ed. John Vijgen, 487-490.
- [18] New Remediation Technologies, (2003). <http://www.cluin.org/products/site/complete/democomp/grace.htm>, consulté le 08/01/04.
- [19] CMPS&F Environment Australia (1997). http://oztoxics.org/research/3000...b/library/gov_fed/appteck/in_situ.html, consulté le 01/12/03.
- [20] GeoMelt™, Pesticides treatment technology factsheet (2002). www.cluin.org/download/techdrct/vigen/NATO_GeomeltFactSheet_4.pdf, consulté le 01/12/03.
- [21] In situ vitrification, Geosafe corporation (1999). <http://www.epa.gov/ORD/SITE/reports/027.htm>, consulté le 01/12/03.

Techniques	Champ d'application	Stade de développement	Avantages / Inconvénients	Entreprises	Expérience / Performances	Coûts indicatifs
------------	---------------------	------------------------	---------------------------	-------------	---------------------------	------------------

MÉTHODES THERMIQUES

INCINÉRATION	S, R	Com. Hors et sur site	- Formation dioxines et furanes : traitement des gaz complexe - Réduction déchets au maximum	Seiler Hochtemperatur (D)	Incinérateur mobile : résultats à venir	90-900 €/t
DÉSORPTION THERMIQUE (haute température)	S R ¹	Com. Exp. HCH Hors et sur site	- Sol réutilisable en travaux publics - Formation dioxines et furanes si traitement thermique des contaminants désorbés	Ecotechniek (NL) ATM Moerdijk (NL)	1200 t polluées à 2 870 mg.kg ⁻¹ HCH < 0,4 mg.kg ⁻¹ : TD > 99,99% Exp. sols pollués par HAP, PCB	100-350 €/t
DÉSORPTION THERMIQUE (basse température)	S	Pilote + Hors et sur site	- Revitalisation du sol possible - Moins coûteux que la désorption haute température - Nécessité de travailler à très faible pression pour désorber les composés halogénés - Formation dioxines et furanes en post-combustion des contaminants désorbés	Terrenum (H)	TD > 99 % HAP entre 15 et 3 500 mg.kg ⁻¹	100-180 €/t (désorption) 30-75 €/t (revitalisation)
DÉSORPTION THERMIQUE IN SITU	S	Com. Pilote HCH	- Permet de décontaminer sous des ouvrages (routes, constructions...) - Formation dioxines et furanes en post-combustion des contaminants désorbés	Terratherm Inc. (USA)	Expériences concluantes pour les PCB. Echec dans le traitement de l'hexacyclopentadiène car corrosion des éléments chauffants => développement de nouveaux matériaux en cours.	100-300 €/t

MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

EXTRACTION	S	Com. Hors et sur site Exp. HCH	- Adapté à des pollutions mixtes : organiques / métaux lourds - Eaux de lavages, boues à traiter - Possible pollution résiduelle de la terre par le solvant d'extraction ou les agents nettoyants	ATE-Geoclean (F) Heijmans Milieutechniek B.V. (NL) ARCADIS (NL) Stade laboratoire	α -HCH : 2 300 ppm => 12 ppm à 6th ⁻¹ TD > 99,4 % HCH : 18mg/kg => < 0,036 ppm à 10-18 th ⁻¹ TD > 99,8 % HCH : 47,7 mg/kg => 0,1 ppm HCH : 0,4 mg/kg => < 0,01 ppm	60-250 €/t
BCD	S, R	Com. (depuis 1990) Exp. HCH Hors et sur site	- Dans le cas d'un sol pollué, la BCD remplace la post-combustion suite à une désorption thermique - Résidus « propres » : stockables en décharge non classée - Formation de tétrachlorobenzène comme sous-produit de la réaction de destruction du HCH	Thermal and Chemical Soil Remediation LTD (Cz)	Procédé utilisé par IHOBE S.A. pour le traitement de 3500 t de résidus de HCH à Bilbao.	
GPCR	S, R	Com. Hors et sur site	- L'atmosphère réductrice empêche théoriquement la formation de dioxines et furanes et HAP - Peu de résidus (ni cendres, ni boues) : les filtres sont eux-mêmes nettoyés périodiquement par GPCR. - Manipulation du dihydrogène	ELI Eco Logic International Inc. (Ca)	Exp. sur résidus de PCB, DDT, HCB : TD > 99,9999 % à 0.1-3t.h ⁻¹ Unité fixe en Australie, semi-mobile au Japon. Projet en Slovaquie pour 2004.	
SET™	S, R	Com. Sur site	- Sous-produits (hydrocarbure parent) à traiter, recycler ou stocker - Compatibilité avec pollution par éléments traces métalliques	Commodore Solution Technologies (USA)	Exp. de sols ou huiles polluées par des PCB, HAP, dioxines, furanes et pesticides. TD > 99%	

MÉTHODES BIOLOGIQUES

BIO-REMIEDIATION	S, R	Com. Exp. HCH Hors et sur site	- Respect du biotope - Temps de dépollution in-situ long (1-3 ans) - Contrôle pollution résiduelle difficile	Grace bioremediation Technologies (Ca) TNO Environment (NL)	Bioremédiation d'un ancien site de production de lindane : TD=92% sur une concentration initiale de 4,122 g.kg ⁻¹ 2001-2003 : bioremédiation d'un ancien site de production de lindane	75 €/t hors site 20-110 €/t in-situ
-------------------------	------	--------------------------------------	--	--	--	--

STABILISATION

VITRIFICATION	S	Com.	- Traitement rapide - Humidité du sol doit être < 70%, contaminant < 10% en poids - Cher	Earth & Environmental Inc. (UK)	Exp. sols pollués DDT, PCB...	500-750 €/t
----------------------	---	------	--	---------------------------------	-------------------------------	-------------

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques des techniques de dépollution des résidus de pesticides ou de sols pollués.

Com. signifie que la technique est commercialisée et utilisée en routine mais pas forcément pour des pollutions au HCH.

Exp. : Technique en cours de développement, pilote ;

S : adapté aux sols et R aux résidus de pesticides purs

¹ La désorption thermique des résidus de pesticide est certes réalisée mais suivie d'un autre procédé de traitement des effluents gazeux que la post-combustion ou la pyrolyse. En effet, elle précède la BCD ou la réduction en phase gazeuse (GPCR), mieux adaptée aux concentrations résultant de l'évaporation du résidu de pesticide.