





# État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation *in situ*

Rapport final

**BRGM/RP-54096-FR**  
décembre 2005

**S. Touzé, I. Ignatiadis, A. Saada**  
Avec la collaboration de  
**H. Gaboriau**

## Vérificateur

Original signé par :

Nom : P. Menger

Date :

Signature :

## Approbateur

Original signé par :

Nom : D. Darmendrail

Date :

Signature :

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



**Mots clés** : Oxydation, *In situ*, Remédiation, Dépollution, ISCO.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H.** (2005) – État de l'art de la technologie de l'oxydation *in situ*. BRGM/RP-54096-FR, 60 p., 10 fig., 8 tabl.

© BRGM, 2006, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Cette étude est réalisée par le BRGM en partenariat avec l'ADEME, elle a pour objectif d'identifier les critères et limites d'application de la technologie d'oxydation *in situ*.

La technologie d'oxydation *in situ* est une technique de remédiation des sols et des eaux souterraines polluées. C'est un procédé qui utilise des réactifs oxydants pour dégrader chimiquement les polluants. Il s'applique au traitement de la zone saturée et de la zone insaturée. Les oxydants les plus courants sont le peroxyde d'hydrogène associé au fer (Fenton), l'ozone et le permanganate de potassium ou sodium ; ils se présentent sous la forme liquide, gazeuse ou solide.

La démarche globale conduisant à la sélection de la technique de traitement d'un site suit les étapes ci-après : caractérisation, tests de faisabilité, conception et mise en place. La phase préliminaire de reconnaissance de la pollution est déterminante. Elle est encore plus fondamentale pour les technologies *in situ* où il n'y a pas d'accès direct à la zone polluée. Cette phase doit apporter les premiers éléments de réponse permettant de juger le potentiel de l'oxydation *in situ*. Ces informations portent sur la géologie et l'hydrogéologie du site et la composition chimique du sol et des eaux souterraines. Pour compléter cette caractérisation, il est fortement conseillé de faire des tests de faisabilité, avec le sol et/ou les eaux du site. Ces tests peuvent être réalisés à petite échelle, dans un premier temps, puis à l'échelle pilote. À ce stade, plusieurs oxydants peuvent être testés. Les essais en laboratoire et les essais pilote ont pour but de confirmer le bien-fondé de cette option de traitement, de donner des éléments pour le dimensionnement et d'affiner les estimations du coût de traitement.

Ces essais peuvent aussi donner les informations suffisantes pour pouvoir établir des garanties de traitement entre le prestataire et le client et aider à l'établissement du plan de monitoring. En effet, la mise en place d'une opération de traitement doit être accompagnée d'un plan de monitoring prenant en compte la phase de traitement et la phase de post-traitement. Sur les opérations *in situ*, le monitoring est particulièrement difficile, car la zone de traitement n'est pas directement accessible. L'étape suivant les phases de sélection et de conception est celle de la mise en place. Il existe deux types de systèmes de mise en place de l'agent oxydant : l'injection ou le malaxage en surface ou en profondeur. La technique de malaxage est très peu utilisée dans le traitement par oxydation *in situ*, c'est un système de mise en place novateur. Dans la plupart des cas, le traitement est donc réalisé par injection. L'efficacité de la mise en place de l'oxydant est un point déterminant dans la réussite de l'opération de traitement. Elle dépend de la géologie, du moyen de transport de l'oxydant, du temps de demi-vie de l'oxydant...

Enfin, l'ensemble de l'opération de traitement doit prendre les précautions nécessaires au niveau de la sécurité. En effet, les oxydants utilisés dans le cadre de l'oxydation chimique *in situ* ont des propriétés explosives, corrosives et inflammables sous certaines conditions. Leur utilisation présente des risques qui doivent être identifiés et

maîtrisés par le personnel pour les réduire au maximum sur le chantier. Les mesures de sécurité strictes concernent : le transport, le stockage et la manipulation des produits et leur mise en place dans la zone à traiter.

Pour bien appréhender le marché de l'oxydation *in situ*, une analyse des études de cas américaines et européennes, a été réalisée. La technique de l'oxydation est développée depuis une dizaine d'années aux États-Unis et depuis cinq ans en Europe. L'analyse permet de mettre en avant, que cette technique est utilisée, le plus souvent, sur des pollutions aux solvants chlorés, sur des matrices sableuses. La mise en place de l'opération est souvent inférieure à deux ans, elle est, fréquemment, combinée avec d'autres technologies. Il existe un écart important entre le nombre d'études de cas recensées aux États-Unis par rapport à l'Europe. Tout d'abord, le marché américain de la remédiation est plus développé aux États-Unis qu'en Europe, puis les acteurs de l'environnement américains communiquent davantage sur leur travail. Ces nombreuses expériences ont permis de donner un grand nombre de références aux décideurs américains.

Cette situation augmente le taux de confiance pour la mise en place de cette technologie, à la différence de l'Europe, qui possède peu d'études de cas par pays et qui peine à valoriser cette technique. Malgré ce manque d'expérience, la majorité des études de cas recensées en Europe sont des opérations industrielles. Ce constat montre que cette technologie ne nécessite pas une phase de mise au point conséquente pour les professionnels de la remédiation. En effet, l'oxydation *in situ* ne fait pas appel à une technologie de pointe qui demande une très forte technicité, mais nécessite plutôt une acquisition de savoir-faire.

La technologie d'oxydation *in situ* comporte de nombreux avantages potentiels. Elle peut être mise en place, là, où des technologies plus classiques ne sont pas opérationnelles et cela à un coût raisonnable. Malgré ces nombreux avantages, le taux de réussite de la technologie d'oxydation *in situ* est très variable. Les critères clefs à prendre en compte pour la mise en œuvre d'une oxydation *in situ* sont les suivants :

- contact oxydant-polluant. Un des principaux paramètres critiques de la technologie d'oxydation *in situ* est l'efficacité du contact entre l'oxydant et le polluant. La caractérisation du site est primordiale pour limiter ce problème. Le contrôle de la distribution est géré par les hétérogénéités du sous-sol, les écoulements préférentiels et le faible temps de demi-vie de l'oxydant ;
- demande naturelle en oxydant. Les oxydants sont aussi consommés par d'autres substrats que le polluant (la matière organique (M.O.) et les espèces minérales réduites (manganèse, fer, sulfure...)). Une forte teneur en réducteurs naturels diminue le rayon d'action hydraulique de l'oxydant. La demande naturelle en oxydant est déterminée par des essais batch ou colonne, à partir du sol et/ou des eaux du site ;
- maintien du pH. Chaque oxydant a un domaine de pH dans lequel il est actif. Si le pH d'origine, de la matrice polluée n'est pas compatible avec le pH d'action de l'oxydant, il est alors nécessaire de modifier le pH ;

- migration de la pollution. Lors d'une injection, l'apport d'une quantité de liquide importante dans la zone saturée peut entraîner, par effet piston, un déplacement d'une masse d'eau équivalente à la quantité injectée, et donc décaler la pollution vers des zones non polluées ;
- modification de la mobilité des métaux. Les modifications du milieu (pH, Eh) peuvent entraîner le changement de valence de certains métaux, comme le chrome, l'arsenic, le zinc et le cadmium, ce qui entraîne une augmentation de leur mobilité ;
- libération de polluant. Lors de la première phase du traitement, il existe une dégradation de la matière organique, qui va libérer les polluants adsorbés à la surface de la matière organique, ce qui risque d'augmenter fortement et rapidement les quantités de polluant dissous ;
- production de produits toxiques. Si la réaction de dégradation des polluants n'est pas complète, les éventuelles réactions secondaires peuvent conduire à la formation d'autres polluants. Ces polluants ne sont pas toujours identifiables. Ils peuvent être classés en deux catégories : les sous-produits du polluant et les sous-produits de l'oxydant ;
- perturbation biologique du milieu naturel. Le changement géochimique de la matrice, lié à l'oxydation *in situ*, perturbe les populations microbiennes autotrophes ;
- atteinte des objectifs de la remédiation. Comme pour la plupart des technologies *in situ*, il est difficile de contrôler l'efficacité de la remédiation et de connaître l'efficacité de la réaction polluants/oxydants ;
- critères sécuritaires. Cette technique requiert l'utilisation de produits dangereux (les oxydants) qui peuvent engendrer des réactions violentes. Les opérations qui ont lieu en surface (transport, stockage, manipulation) sont des opérations routinières dont les risques sont connus et maîtrisés par les professionnels de la chimie. Les oxydants sont des produits courants, utilisés depuis de nombreuses années dans beaucoup de domaines. Par contre, la mise en place d'un oxydant puissant dans le sous-sol est une utilisation récente de ces produits, qui nécessite une gestion spécifique des risques ;
- difficultés réglementaires. En France, l'injection dans une nappe est réglementée. Pour pouvoir injecter des produits oxydants dans une nappe, les autorités doivent donner leur accord, en fonction des coûts/bénéfices environnementaux de l'opération ;
- le coût des techniques d'oxydation *in situ* est intermédiaire entre celui des techniques classiques de bioremédiation, et celui des techniques plus sophistiquées (barrière perméable réactive, techniques thermiques, etc.).

La technologie d'oxydation *in situ* est une technique de remédiation récente validée au niveau international. Les difficultés de gestion des aspects sécurité lui donnent mauvaise presse et nuisent à son développement. La sécurité n'est pas véritablement une barrière, elle peut être assurée sans difficulté par des professionnels qui possèdent de réelles compétences dans ce domaine.

## Executive summary

*In situ* oxidation, a technique for contaminated soil and groundwater remediation, uses oxidizing agents to degrade pollutants chemically. It is applicable to the treatment of saturated and unsaturated zones. The most commonly used oxidants are hydrogen peroxide combined with iron (Fenton), ozone and potassium or sodium permanganate, and are used in liquid, gas or solid form.

The overall approach to selecting the technique for treating a site takes the following steps: characterization, feasibility tests, design and installation. The preliminary pollution survey phase is vital. It is even more crucial for *in situ* technologies, which lack direct access to the contaminated zone. This phase must provide initial details for assessing the potential for *in situ* oxidation. The data include the geology and hydrogeology of the site and the chemical composition of the soil and groundwater. It is highly recommended to complete this characterization with feasibility tests, with soil and/or water from the site. These steps can be performed initially at small scale, and then at pilot scale. Many oxidants can be tested during this stage. Laboratory and pilot tests are aimed at confirming the validity of this treatment option, by providing design criteria, and refining the treatment cost estimates. These tests can also supply sufficient information for establishing treatment guarantees between the service provider and the client, and for drawing up the monitoring plan. The setting up of the treatment operation should be accompanied by a monitoring plan, which takes account of the treatment and post-treatment phases. Monitoring is particularly difficult for *in situ* operations because the treatment zone is not directly accessible. The selection and design phases are followed by the installation step. Two types of system are available for installing the oxidant: injection or mixing, at the surface or at depth. The mixing technique, which is innovative, is very little used for *in situ* oxidation. Injection is therefore applied in most cases. Effective placement of the oxidant is a determining factor for the success of the treatment operation. It depends on the geology, the means for transporting the oxidant, and the oxidant half-life.

The entire treatment must observe the necessary safety related precautions. The oxidants used for *in situ* chemical oxidation have explosive, corrosive and inflammable properties in certain conditions. Their use incurs risks that must be identified and controlled by the personnel, to minimize them on the site. Stringent safety measures are applied to the transport, storage and handling of the products and their installation in the treatment zone.

A number of American and European case studies were analyzed for a better grasp of the *in situ* oxidation market. The oxidation technique was developed some ten years ago in the United States and five years ago in Europe. The analysis demonstrates that this technique is most commonly used on pollution by chlorinated solvents on sandy matrices. Setting-up time is often less than two years, and is frequently combined with other technologies. A wide gap exists between the number of American and European case studies identified. Firstly, the overall remediation market is more developed in the United States than in Europe, and the American environmental players communicate

more freely about their work. Substantial past experience offers American decision makers a broad range of references. This situation enhances the confidence placed in this technology unlike the situation in Europe, which has few case studies per country, and where the technique has made little headway. Despite this lack of experience, most of the case studies identified in Europe are industrial operations. This finding shows that the technology does not demand a substantial development phase for remediation professionals. In fact, *in situ* oxidation does not require a cutting edge technology that implies very high technical expertise, but rather the acquisition of knowhow.

*In situ* oxidation technology has many potential advantages. It can be set up where more conventional technologies are ineffective, and at reasonable cost. Despite the many advantages, the success ratio of *in situ* oxidation technology shows wide variations. The key criteria for implementing *in situ* oxidation are:

- oxidant-pollutant contact. One of the main critical parameters of *in situ* oxidation technology is the effectiveness of the contact between oxidant and pollutant. Characterization is crucial for minimizing this problem. Monitoring the distribution is governed by subsurface heterogeneities, preferential flows, and short oxidant half-life;
- natural oxidant demand. The oxidants are also consumed by substrates other than the pollutant (organic matter (M.O)) and reduced inorganic species (manganese, iron, sulphur, etc.). A high content of natural reducing agents decreases the hydraulic range of action of the oxidant. The natural oxidant demand is determined by batch or column tests with soil and/or water from the site;
- pH maintenance. Each oxidant has a pH range in which it is active. If the original pH of the polluted matrix is incompatible with the action pH of the oxidant, the pH must be modified;
- pollution migration. During injection, the input of a large quantity of liquid into the saturated zone can displace a mass of water equivalent to the quantity injected, by a piston effect, thereby shifting the pollution to unpolluted zones;
- modification of metal mobility. Modifications of the environment (pH, Eh) can change the valency of certain metals, such as chromium, arsenic, zinc and cadmium, thereby increasing their mobility;
- pollutant release. In the first treatment phase, the degradation of the organic matter releases pollutants adsorbed on the surface of the organic matter, thus possibly considerably and rapidly increasing the quantities of dissolved pollutant;
- production of toxic products. If the pollutant degradation reaction is incomplete, side reactions can lead to the formation of other pollutants, which are not always identifiable. They can be classed into two categories: pollutant by-products and oxidant by-products;
- biological disturbance of the natural environment. The geochemical change of the matrix associated with *in situ* oxidation disturbs the microbe and autotrophic populations;

- achieving remediation targets. As with most *in situ* technologies, it is difficult to monitor the remediation efficiency and to determine the effectiveness of the pollutant/oxidant reaction;
- safety related criteria. This technique requires the use of hazardous products (oxidants) liable to cause violent reactions. Surface operations (transport, storage, handling) are routine, and their risks are known and controlled by chemistry professionals. Oxidants are common products used for the past several years in many fields. However, the installation of a powerful oxidant in the subsoil is a recent application of this product, demanding specific risk management;
- regulatory difficulties. Injection into an aquifer is regulated in France. To inject oxidants into an aquifer, the authorities must give their approval, in accordance with the environmental costs/benefits of the operation.

*In situ* oxidation is a recent and internationally validated remediation technique. Difficulties in managing the safety aspects have given it a bad press and hampered its development. Safety is not really a barrier, and can be readily guaranteed by professionals who have real expertise in this field.



## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	15
<b>2. Concept de l'oxydation <i>in situ</i></b> .....	17
2.1. CIBLES .....	17
2.1.1. Compartiments .....	17
2.1.2. Polluants .....	18
2.2. OXYDANTS ET RÉACTIONS.....	19
2.2.1. Permanganate de potassium ou de sodium .....	21
2.2.2. Fenton .....	22
2.2.3. Ozone .....	22
2.2.4. Persulfate de sodium .....	23
2.3. MISE EN PLACE D'UN TRAITEMENT PAR OXYDATION <i>IN SITU</i> .....	24
2.3.1. Mise en place de l'oxydant .....	24
2.3.2. Suivi des performances .....	27
2.3.3. Sécurité .....	28
<b>3. Démarche conduisant à l'application des technologies d'oxydation <i>in situ</i></b> ...	31
3.1. CARACTÉRISATION DU SITE.....	31
3.2. TEST DE FAISABILITÉ .....	34
3.2.1. Essais en laboratoire .....	34
3.2.2. Essai pilote .....	36
3.3. INGÉNIERIES.....	37
3.4. MAINTENANCE, SUIVI ET DÉMANTÈLEMENT.....	38
<b>4. Études de cas</b> .....	39
4.1. L'EXPÉRIENCE AMÉRICAINE.....	39
4.2. L'EXPÉRIENCE EUROPÉENNE.....	41
4.3. BILAN SUR LES ÉTUDES DE CAS .....	43
<b>5. Critères et limites d'application des technologies d'oxydation <i>in situ</i></b> .....	45

5.1. AVANTAGES DE L'OXYDATION <i>IN SITU</i> .....	45
5.2. DIFFICULTÉS DE MISE EN ŒUVRE .....	46
5.2.1. Contact oxydant-polluant .....	46
5.2.2. Demande naturelle en oxydant .....	47
5.2.3. Maintien du pH .....	47
5.3. EFFETS INDUITS DE L'OXYDATION <i>IN SITU</i> .....	48
5.3.1. Migration de la pollution .....	48
5.3.2. Modification de la mobilité d'autres polluants.....	48
5.3.3. Effet retard .....	49
5.3.4. Production de produits toxiques.....	49
5.3.5. Perturbation biologique du milieu naturel.....	50
5.3.6. Monitoring .....	51
5.4. CRITÈRES SÉCURITAIRES.....	51
5.5. DIFFICULTÉS RÉGLEMENTAIRES ET SOCIALES .....	53
<b>6. Coûts</b> .....	<b>55</b>
6.1. COÛT DE LA TECHNOLOGIE.....	55
6.2. COÛT DU RÉACTIF.....	56
<b>7. Conclusion</b> .....	<b>57</b>
<b>8. Bibliographie</b> .....	<b>59</b>

## Liste des figures

Figure 1 -	Mise en place d'un traitement par oxydation <i>in situ</i> .	24
Figure 2 -	Principe de l'injection d'un oxydant.	26
Figure 3 -	Principe du malaxage en profondeur.	28
Figure 4 -	Schéma décisionnel d'une opération de traitement d'oxydation.	32
Figure 5 -	Schéma de principe des essais en réacteur et des essais en colonne.	36
Figure 6 -	Schéma simplifié du rayon d'action hydraulique suite à une injection.	37
Figure 7 -	Répartition des oxydants et des polluants pour les sites américains sélectionnés.	39
Figure 8 -	Répartition des études de cas européennes en fonction des pays.	43
Figure 9 -	Schéma de l'effet piston.	48
Figure 10 -	Sous-produits de la dégradation complète et incomplète du trichloroéthylène.	50

## Liste des tableaux

Tableau 1 -	Principaux polluants pouvant être traités par oxydation.	18
Tableau 2 -	Potentiel d'oxydoréduction de quelques couples des oxydants les plus courants (référence : $H_2/H^+$ à pH = 0 à 25 °C).	19
Tableau 3 -	Caractéristiques sur l'utilisation du permanganate, du peroxyde et de l'ozone.	20
Tableau 4 -	Liste non exhaustive des informations nécessaires à la caractérisation d'un site en vue d'un traitement par oxydation <i>in situ</i> .	34
Tableau 5 -	Cas d'oxydation <i>in situ</i> aux États-Unis.	40
Tableau 6 -	Cas d'oxydation <i>in situ</i> en Europe.	42
Tableau 7 -	Avantages des techniques <i>in situ</i> .	46
Tableau 8 -	Prix à la tonne des principaux oxydants.	56



# 1. Introduction

Cette étude est réalisée par le BRGM en partenariat avec l'ADEME, elle a pour objectif d'identifier les critères et limites d'application de la technologie d'oxydation *in situ*.

Dans le domaine de la dépollution des sols et des eaux, les années 1980 ont été l'occasion de donner une large priorité aux techniques de traitement *ex situ*. À la fin de cette période, les techniques *in situ* ont amorcé leur développement. En effet, ces techniques de remédiation des sols et des eaux souterraines polluées sont séduisantes, car elles possèdent de nombreux avantages par rapport aux techniques plus conventionnelles : pas d'excavation ou de pompage, possibilité de traiter des volumes importants, pas de transport du matériel pollué, etc. Cependant, la complexité des procédés mis en jeu et un « manque de maturité » de ces technologies ralentissent son développement.

Le développement des technologies d'oxydation *in situ* s'inscrit dans cette évolution. C'est un procédé chimique qui utilise des réactifs oxydants pour dégrader chimiquement les polluants *in situ*. Il s'applique au traitement de la zone saturée et de la zone insaturée. Cette étude ne concerne pas les procédés d'oxydation *ex situ* ou sur site. En anglais cette technique est appelée *In situ Chemical Oxidation* (ISCO).

Ce procédé est commercialisé depuis une dizaine d'années aux États-Unis et depuis un peu moins longtemps en Europe. C'est une technologie en forte évolution qui connaît à l'heure actuelle un certain succès. Les premières réalisations industrielles datent de 1995 environ, ce qui ne permet pas d'avoir un recul important sur cette technique, mais permet d'appréhender certaines limites d'applications et les difficultés rencontrées. Malgré un principe actif simple, la mise en œuvre de la technologie est délicate. La qualité de distribution de l'oxydant au sein de la zone polluée reste un des points les plus problématiques.

Afin qu'il n'y est pas de confusion, ce rapport n'aborde que la technique d'oxydation chimique *in situ*. Il ne prend pas en compte les techniques d'injection de produits stimulants la biodégradation, comme les produits chimiques relarguant de l'oxygène (type ORC® ou percarbonate).



## 2. Concept de l'oxydation *in situ*

L'oxydation *in situ* est une technique qui peut être mise en application en combinaison avec d'autres techniques. Pour répondre à la complexité de la plupart des sites, plusieurs technologies sont utilisées en même temps ou en différé. L'oxydation peut avoir différents rôles dans le plan de traitement d'un site :

- traitement de « hot-spots » bien localisés ;
- initiateurs de dégradation pour favoriser la dégradation biologique ;
- traitement de la phase dissoute relibérée par la mise en place d'autres techniques ;
- aide à la vaporisation des produits volatils traités par extraction de vapeur ;
- polissage après un dégrossissage à l'aide d'une autre technique.

Le traitement par oxydation *in situ* est un traitement chimique, qui consiste à générer des réactions au sein de la masse polluée, afin de modifier **par oxydation** les produits toxiques, en produits acceptables pour l'environnement et la santé, soit une dégradation complète du polluant. Ce traitement peut s'appliquer à la zone non saturée (ZNS) et à la zone saturée (ZS). Il est, le plus souvent, utilisé pour le traitement de polluants organiques. Les agents oxydants les plus courants sont le permanganate, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le persulfate.

Les informations contenues dans ce chapitre, proviennent de différents ouvrages génériques sur les techniques d'oxydation *in situ* (ITRC 2005, SERDP 2004).

### 2.1. CIBLES

#### 2.1.1. Compartiments

La remédiation par oxydation peut s'appliquer au traitement des polluants en zone saturée et en zone insaturée. Cependant, l'analyse de la littérature montre qu'elle est le plus souvent utilisée pour le traitement de la nappe. Au sein de la zone saturée, le traitement peut s'effectuer sur la zone source et/ou le panache. Le traitement se fait alors par ajout d'oxydants sous forme de gaz, liquide ou solide.

Les réactions chimiques, entre les oxydants et les polluants vont s'effectuer en phase dissoute. Les oxydants conventionnels n'attaquent pas directement les poches de produits libres de type NAPL (Non Aqueous Phase Liquid : phase liquide non aqueuse). La dégradation s'opère sur les produits dissous.

Dans le cas d'injection d'oxydant gazeux, le traitement comporte une étape de dissolution du gaz dans la phase aqueuse. Lorsque le traitement s'applique à la zone saturée, une attention particulière doit être portée sur l'espace de battement du toit de la nappe. En fonction des types de pollution, cet espace peut être chargé en polluants.

Si le traitement a lieu lorsque le toit est en position basse, la zone de battement non saturée ne doit donc pas être négligée.

Dans le cas de la zone non saturée, les réactions entre oxydant et polluant doivent aussi s'effectuer en phase aqueuse. Lors de l'utilisation d'oxydant liquide, il est donc nécessaire de saturer localement la zone non saturée. Ceci peut nécessiter de mettre en place une infrastructure lourde de barrière hydraulique et/ou de barrière perméable réactive.

## 2.1.2. Polluants

L'oxydation *in situ* est généralement utilisée sur des polluants organiques de type aliphatique non saturé ou aromatique, chlorés ou non. Elle est moins efficace, par exemple, sur les hydrocarbures aliphatiques saturés (octane, hexane) et sur les alcanes chlorés (chloroforme, etc.).

Les composés organiques aliphatiques sont des hydrocarbures à « chaîne ouverte ». Les plus courants dans le domaine de la dépollution, sont les solvants chlorés (composés organo-halogénés volatils = COV).

Les composés organiques aromatiques sont des hydrocarbures contenant un ou plusieurs noyaux benzéniques ; les plus courants dans le domaine de la dépollution, sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les composés aromatiques volatils (CAV ou BTEX, pour benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes).

Le Tableau 1 présente une liste non exhaustive des polluants traités par oxydation :

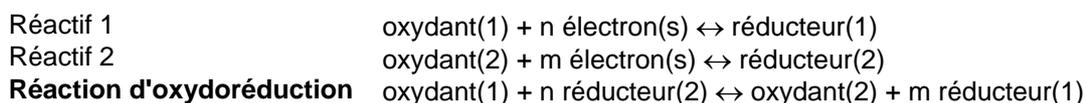
Famille	Polluants
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	Benzène, toluène, ethylbenzène et xylènes (BTEX)
Composés d'hydrocarbures oxygénés	Oxyde de tert-butyle et de méthyle (Methyl tert-butyl ether = MTBE)
Organochlorés	Solvants chlorés (TCE, PCE...)
Composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques halogénés	PolyChloroBiphényles (PCB)
Hydrocarbures aromatiques monocycliques halogénés	Chlorobenzènes (CB)
Alcools aromatiques	Phénol, naphthol...
Pesticides organiques	Insecticides, herbicides

Tableau 1 - Principaux polluants pouvant être traités par oxydation.

Dans le cas de traitement des polluants en phase liquide non aqueuse (NAPL), les réactions ont lieu entre l'oxydant et la phase dissoute du produit. La dégradation du polluant va entraîner la diminution de la concentration en polluant dissous, ce qui va favoriser la dissolution du produit à partir de la source de NAPL.

## 2.2. OXYDANTS ET RÉACTIONS

L'oxydation est une réaction électrochimique, dans laquelle un composé perd un ou plusieurs électrons. L'oxydant ou agent oxydant, est le composé accepteur d'électron(s), qui devient après réaction un composé réduit.



Le pouvoir spécifique de chaque oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur. Le potentiel standard d'oxydoréduction des oxydants les plus courants, sont exposés dans le Tableau 2 ( $H_2/H + \text{à } pH = 0$  est choisi comme référence).

Hydrogène	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,00 V
Oxygène	$O_2 + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow 2 H_2O$	+ 1,23 V
Chlore	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	+ 1,36 V
Permanganate	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	+ 1,52 V
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	+ 1,77 V
Persulfate de sodium	$S_2O_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 SO_4^{2-}$	+ 2,00 V
Ozone	$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+ 2,07 V
Radical hydroxyle	$2 OH^\bullet \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O$	+ 3,03 V

Tableau 2 - Potentiel d'oxydoréduction de quelques couples des oxydants les plus courants (référence :  $H_2/H + \text{à } pH = 0$  à 25 °C).

Les oxydants cités dans le Tableau 2 ont des potentiels d'oxydation suffisamment puissants pour oxyder une grande partie des polluants organiques.

Ces potentiels reflètent la capacité à oxyder, au sein d'un milieu contrôlé qui n'est pas directement transposable au milieu naturel, dans lequel interviennent d'autres facteurs : pH, température, composés réducteurs... De plus, sur le terrain, certaines chaînes réactionnelles ne sont pas uniquement dues au transfert d'électrons, mais aussi, à la formation de radicaux libres. C'est le cas de l'oxydation, par le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate.

Afin de mieux apprécier le potentiel du traitement par oxydation, la réaction doit être intégrée dans le temps. Les paramètres à suivre sont : la cinétique de réaction et le temps de demi-vie du produit (temps au bout duquel la masse de produit a diminué de moitié).

Les oxydants employés par cette technologie, doivent être capables de dégrader les composants organiques, en composés non nocifs. Dans le cas des solvants chlorés, les polluants peuvent être décomposés en chlore et dioxyde de carbone. Le  $CO_2$  est déjà présent dans les sols sous forme de carbonates ou bicarbonates, il va progressivement s'équilibrer avec ces composés, ce qui va modifier le pH du milieu, son passage en solution acidifie le milieu. Si des ions  $Cl^-$  sont libérés, ils peuvent être convertis en  $Cl_2$  sous l'influence des conditions très oxydantes.

	Permanganate de potassium ou de sodium	Fenton (Péroxyde d'hydrogène)	Ozone	Persulfate
<b>Mécanisme réactionnel</b>	Transfert d'électrons	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres	Chaînes de réactions faisant intervenir des radicaux libres
<b>Cinétique</b>	Rapide	Très rapide	Très rapide	Rapide
<b>Conditions pH optimales</b>	Basique - acide	Acide	Acide	Basique
<b>Sous-produits</b>	MnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , ion ferrique	O <sub>2</sub>	Sulfate
<b>Polluants récalcitrants</b>	Acide trichloracétique, chloroforme, PCBs	CHCl <sub>3</sub> , pesticides	Acide trichloracétique, tétrachlorure, CHCl <sub>3</sub> , pesticides, PCBs	PCBs
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plus stable ⇒ plus de chance de dégrader les polluants non touchés lors de la phase d'injection.</li> <li>• Large gamme de pH</li> <li>• Beaucoup de retour d'expérience</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Beaucoup de retour d'expérience</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de O<sub>2</sub>, stimule l'activité biologique et aide à la volatilisation des polluants</li> <li>• Facilité d'application dans la zone non saturée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Moins d'interaction avec la matière organique</li> <li>• Stable</li> <li>• Peut être combiné avec le permanganate</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de MnO<sub>2</sub> dans le sol ⇒ perte de perméabilité</li> <li>• Trace en métaux dans le produit industriel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non efficace dans des environnements alcalins</li> <li>• Peu stable ⇒ difficulté de mise en place</li> <li>• Peu stable ⇒ problème de sécurité</li> <li>• Emissions gazeuses en surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu stable ⇒ difficulté de mise en place</li> <li>• Peu stable ⇒ problème de sécurité</li> <li>• Émissions gazeuses en surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Localement conditions fortement acides</li> <li>• Peu de retour d'expérience</li> </ul>
<b>Catalyseurs</b>		ions ferreux		ions ferreux, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , température élevée

Tableau 3 - Caractéristiques sur l'utilisation du permanganate, du peroxyde et de l'ozone.

Le Cl<sub>2</sub> va ensuite réagir avec l'eau, pour former du HOCl, qui peut réagir avec le méthane, pour former du chlorométhane. La présence de Cl<sup>-</sup> non oxydé en Cl<sub>2</sub> va entraîner, une augmentation de la conductivité du milieu aqueux.

Le Tableau 3 donne des caractéristiques sur l'utilisation des quatre oxydants cités. Comme le montre ce tableau, pour chacun des oxydants, il existe des conditions optimales d'utilisation.

### 2.2.1. Permanganate de potassium ou de sodium

Le permanganate est un agent oxydant, qui agit préférentiellement sur la double liaison carbone-carbone des composés organiques. Les composés intermédiaires de la dégradation de la plupart des polluants sont instables et éphémères. La cinétique de la réaction est rapide pour la plupart des polluants. Il peut oxyder les alcènes, les composés aromatiques, les HAP, les phénols, les pesticides et les acides organiques. Il n'est pas efficace sur les polluants suivants : benzène, chlorobenzène, MTBE, tétrachlorure et chloro-éthane. La réaction d'oxydation des solvants chlorés produit du dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>), du chlore et du dioxyde de carbone. Le dioxyde de manganèse est présent naturellement dans les sols. L'enrichissement du sol en MnO<sub>2</sub> peut générer des problèmes environnementaux si les concentrations en MnO<sub>2</sub> atteignent le seuil de potabilité (50 µg/l), dans le cas d'une utilisation des eaux du site pour la consommation humaine. Par ailleurs, la formation de précipités de MnO<sub>2</sub> peut causer une perte de perméabilité de la zone traitée et réduire l'efficacité de l'injection.

Exemple de la réaction d'oxydation du trichloro-éthylène(TCE)



Le permanganate est un oxydant plus stable que le peroxyde et l'ozone, il se décompose très lentement et peut rester présent dans les sols pendant plusieurs mois. Cette propriété permet de le manipuler avec plus de facilité.

Il existe deux formes de permanganate : le permanganate de potassium et le permanganate de sodium. La production de permanganate de sodium se fait à partir du permanganate de potassium, le prix du permanganate de sodium est donc plus élevé que celui du potassium. La réactivité de ces deux composés est similaire, la principale différence provient de leur mode de conditionnement. Le permanganate de potassium se présente sous la forme de solide, tandis que le permanganate de sodium est vendu sous forme de liquide concentré. Dans les deux cas, une préparation de dissolution ou de dilution sur le site est nécessaire ; cependant une opération de dilution est beaucoup plus simple et moins coûteuse qu'une opération de dissolution.

De plus, les deux produits ne possèdent pas la même solubilité, la solution de permanganate de potassium injectée est inférieure à 2 % en masse, tandis que pour le sodium elle est inférieure à 10 % en masse ; ce qui change considérablement les quantités d'eau à injecter. Selon la société Carus, vendeur des deux types de permanganate, sur le terrain : le permanganate de potassium est utilisé sur des sites

gros consommateurs d'oxydant tandis que sur des petites opérations de traitement le permanganate de sodium est préféré.

### 2.2.2. Fenton

Le peroxyde d'hydrogène (ou l'eau oxygénée) est un oxydant, dont la cinétique n'est pas assez rapide pour que le traitement puisse se faire dans un temps raisonnable. La réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène doit être catalysée. Le catalyseur le plus courant est l'ion ferreux ( $Fe^{2+}$ ) en milieu acide, cette association est appelée agent Fenton. Dans la littérature, les appellations Fenton et peroxyde d'hydrogène sont souvent confondus. L'association permet d'atteindre une cinétique rapide. La durée d'un traitement peut être comprise entre quelques jours et une semaine. La réaction fait intervenir des radicaux libres :  $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$ .

Un radical est un fragment de molécule qui possède un électron non apparié ; cette propriété lui permet d'être très réactif mais d'avoir un temps de vie court. Le radical  $OH\bullet$  est un oxydant puissant non spécifique. Une partie du principe actif peut se décomposer de manière naturelle par dismutation de  $H_2O_2$  ( $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ ), cette réaction libère de l'oxygène dans le milieu. La décomposition du  $H_2O_2$  en  $O_2$  est favorisée par des milieux basiques. Cet apport peut favoriser les réactions biologiques naturelles et favoriser la volatilisation de certains polluants. L'apport du catalyseur peut être naturel dans un sol riche en fer, ou anthropique.

Le fer est injecté de deux manières distinctes : co-injection dans deux puits différents (un pour l'oxydant et un pour le catalyseur) ou en injection séquentielle dans le même puits.

En cas de forte alcalinité du sol, le réactif s'avère inefficace, les ions carbonates jouant le rôle de désactivateur. Pour contrecarrer cet effet, il est possible d'injecter un acide fort en même temps que le peroxyde.

La réaction d'oxydation par le peroxyde est fortement exothermique. L'augmentation de température améliore la mise en solution des NAPL, ce qui peut être aussi bien un avantage (polluant plus accessible) qu'un inconvénient (risque de migration). En cas de non contrôle de la réaction exothermique, celle-ci peut s'emballer.

### 2.2.3. Ozone

L'ozone est un des oxydants gazeux, il a un potentiel d'oxydation élevé. Cependant, comme pour le peroxyde, les réactions d'oxydation ne font pas seulement appel à des échanges d'électrons, mais aussi, à la formation de radicaux libres ; les deux voies pouvant s'effectuer simultanément avec des efficacités différentes. Les radicaux libres formés sont des hydroxyles  $OH\bullet$ . Comme pour le peroxyde, les ions carbonates sont des désactiveurs de radicaux hydroxyles.

La dégradation des polluants organiques est plus rapide par l'oxydation avec les radicaux libres, que par l'oxydation directe. La réaction d'oxydation produit aussi de

l'oxygène, ce qui peut favoriser les réactions de biodégradation aérobie des sols. De plus, le flux engendré favorise la volatilisation de polluants volatils.

L'ozone  $O_3$  est un produit peu stable fortement corrosif, il se décompose rapidement en oxygène (temps de demi-vie de 30 s dans les conditions standards). Il n'est donc pas possible de le stocker et sa fabrication doit être faite sur place. Il est introduit sous forme gazeuse dans les sols, à travers des puits. Le transfert d'ozone étant plus limité (difficultés de transfert entre la phase gazeuse et la phase aqueuse), le temps d'injection est plus long que lors de l'utilisation des autres oxydants. La réaction d'oxydation étant très rapide, le produit n'a pas le temps de migrer loin des puits d'injection.

L'oxydation par de l'ozone utilise les mêmes techniques que le « soil venting ».

#### **2.2.4. Persulfate de sodium**

Le persulfate de sodium ( $Na_2S_2O_8$ ) est un oxydant qui émerge, son utilisation est en phase de commercialisation.

Le persulfate ( $S_2O_8$ ) de sodium se présente sous forme de sel solide, il a une solubilité de 55,6 g/100 ml à 20 °C. La cinétique de l'ensemble de la chaîne réactionnelle de dégradation des polluants organiques, est plus lente que pour les autres oxydants.

Les réactions mises en jeu, varient en fonction des conditions du milieu : pH, température, présence d'autres constituants, etc. Un des produits de la réaction est un radical libre de sulfate ( $SO_4^{\cdot-}$ ) ; la présence de celui-ci augmente fortement le pouvoir oxydant du persulfate. Son temps de demi-vie est de 4 s à 40 °C. Son potentiel est identique à ceux des radicaux libres formés, lors de l'utilisation de peroxyde ou d'ozone. Les activateurs de production de radicaux sont : présence de fer, présence de  $H_2O_2$ , température élevée et pH élevé.

La stœchiométrie, nécessaire pour dégrader des polluants organiques, est plus avantageuse lorsque des radicaux libres interviennent par rapport aux réactions classiques d'oxydoréduction (échange d'électrons). De plus, la demande en oxydants de la matière organique, par oxydation au persulfate, est plus faible que lors de l'utilisation des autres oxydants. Cependant la présence d'ions chlorure, carbonate et bicarbonate, diminue l'efficacité de l'oxydation, car ces éléments jouent le rôle de piège à radicaux libres.

L'oxydation par le persulfate peut générer des conditions locales fortement acides. Cette évolution vers des pH acides peut générer une mobilisation d'autres polluants (métaux).

## 2.3. MISE EN PLACE D'UN TRAITEMENT PAR OXYDATION *IN SITU*

La mise en place d'un traitement par oxydation *in situ* demande d'organiser trois plans distincts : le plan de mise en place de l'oxydant, le plan de monitoring et le plan de sécurité.

La Figure 1 synthétise la mise en place d'un traitement par oxydation *in situ*.

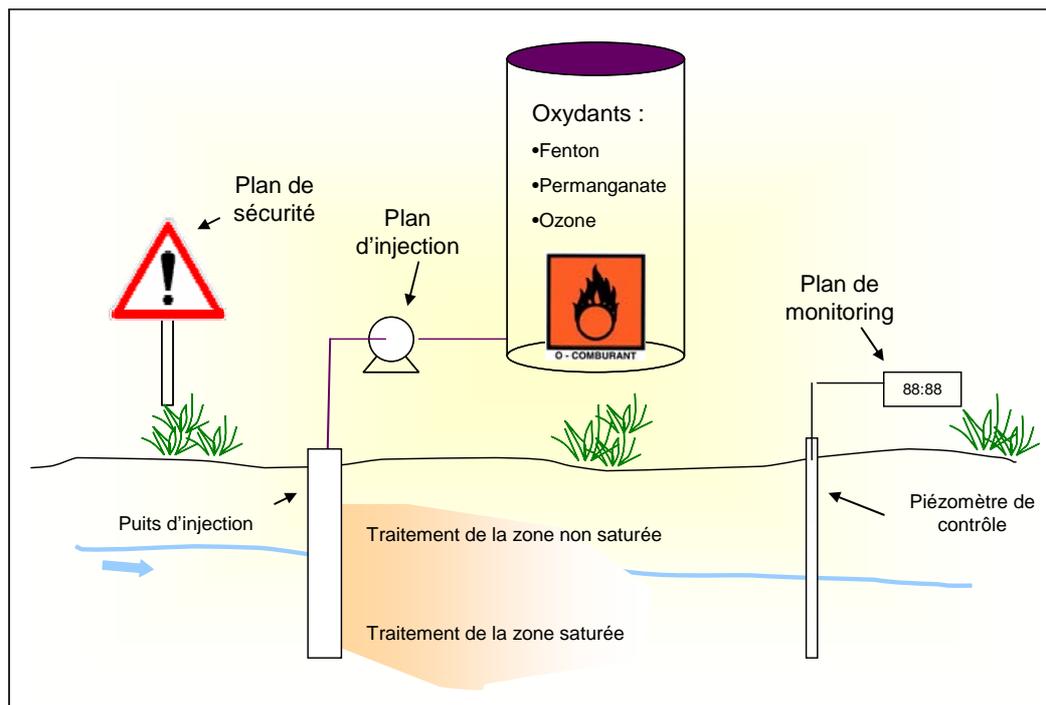


Figure 1 - Mise en place d'un traitement par oxydation *in situ*.

### 2.3.1. Mise en place de l'oxydant

Il existe deux types de systèmes de mise en place de l'agent oxydant : l'injection ou le malaxage en surface et en profondeur. La technique de malaxage est très peu utilisée dans le traitement par oxydation *in situ*, c'est une technologie novatrice. Dans la plupart des cas, le traitement est donc réalisé par injection. L'efficacité de la mise en place de l'oxydant est un point déterminant dans la réussite de l'opération de traitement. Elle dépend de la géologie, du moyen de transport de l'oxydant, du temps de 1/2 vie de l'oxydant, etc.

#### a) Puits d'injection

Le plus souvent, les oxydants liquides sont introduits dans les sols et les eaux, au moyen de puits d'injection. Le réseau de puits doit couvrir la zone à traiter, afin que le polluant soit bien en contact avec l'oxydant. Le système de distribution doit prendre en compte les hétérogénéités de la pollution. Par exemple, il est possible de caler

verticalement le profil d'injection au profil de concentration du polluant. Le réseau doit s'adapter aussi bien aux zones où se trouvent des hot spots, qu'à celles où la pollution est moindre. Une des principales difficultés de ce type de traitement est d'élaborer un réseau efficace, car les hétérogénéités du sous-sol ne permettent pas de contrôler tous les paramètres. Pour minimiser les risques, il est important de mener à bien une caractérisation poussée.

Chaque zone d'injection a un rayon d'action. Le rayon d'action de l'oxydant est plus faible que le rayon d'action hydraulique, car l'oxydant est dégradable. La décomposition de l'agent oxydant, dépend de ses cinétiques de réaction, avec les réducteurs présents dans le milieu ; plus la réaction est rapide, moins le rayon d'action est important. Les oxydants les plus courants (cf. chapitre 2.2) ont des cinétiques de décomposition rapides ; leur action est donc limitée en distance. Ce facteur est très important pour l'élaboration du réseau de distribution. L'injection fractionnée (en plusieurs temps et/ou à plusieurs concentrations) permet un meilleur contrôle de l'injection et une meilleure efficacité.

Les paramètres de réglage de l'injection sont : le débit, la pression et le mode de diffusion (taille, nombre et répartition des trous).

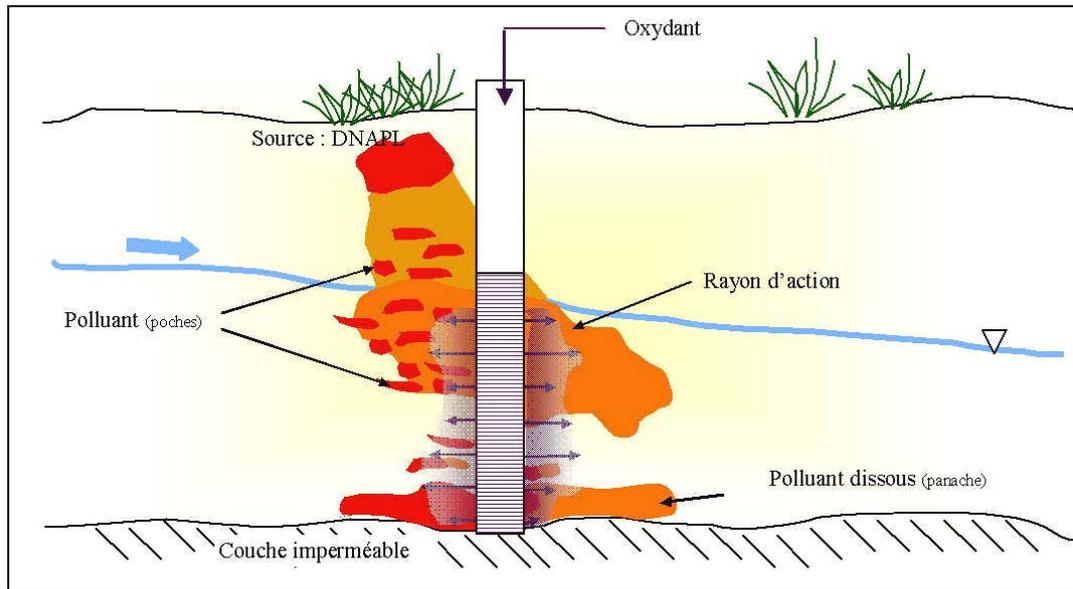
Si l'efficacité de la dégradation n'est pas satisfaisante, il est possible d'améliorer le traitement en installant des puits de pompage. Le procédé consiste à pomper les oxydants qui n'ont pas réagi en aval de la zone de traitement. Si le produit pompé contient bien une concentration importante en oxydant, sa teneur en polluant est nulle ou très faible, ce qui permet de s'affranchir d'une étape de traitement des effluents pompés avant la réinjection. Ce système a pour but d'améliorer la dispersion des oxydants et de recycler les oxydants n'ayant pas agi au contact de la pollution.

La Figure 2 est un schéma simplifié d'une opération d'injection sur un sol pollué par des DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid).

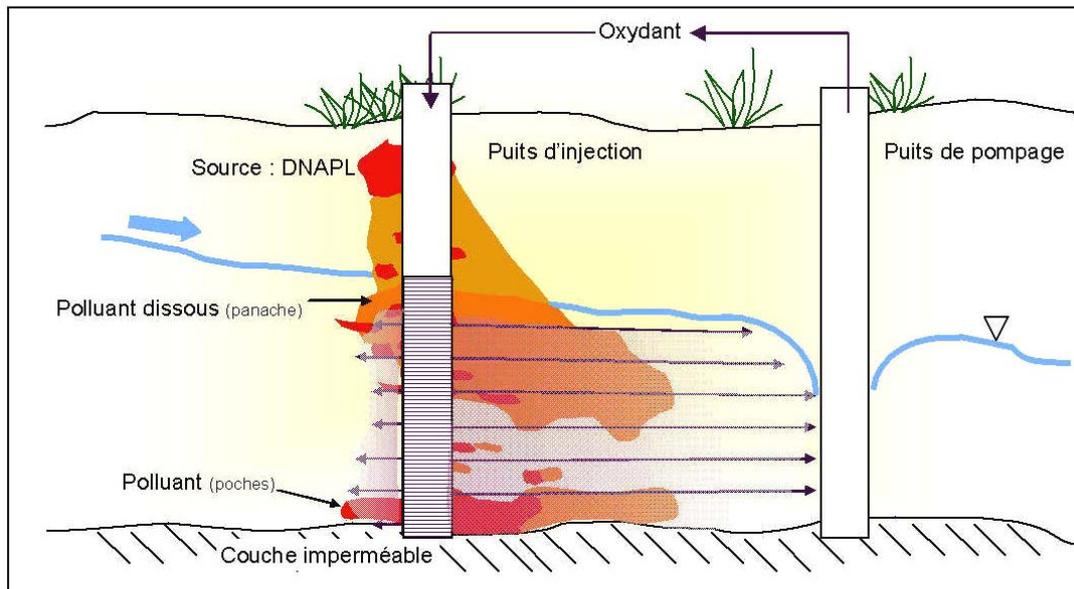
Le choix des techniques d'injection dépend de la géologie du site et de la localisation de la source à traiter. La méthode d'injection classique s'applique sans difficulté dans des sols sableux ; dans des sols riches en argile l'injection nécessite des puits de large diamètre pour augmenter les surfaces de diffusion. Enfin dans des matériaux indurés, pour atteindre des performances de transport des oxydants intéressantes, un traitement du sol par fracturation peut être réalisé. La fracturation est une technique qui crée une zone de forte perméabilité, au sein d'une zone à faible perméabilité. La fracturation peut être réalisée par pression pneumatique ou hydraulique.

### **b) Malaxage**

La mise en contact de l'oxydant et du polluant peut aussi se faire par malaxage de surface ou en profondeur (deep soil mixing). Cette technique est actuellement peu utilisée dans le cadre de l'oxydation *in situ*.



Injection



Injection/pompage

Figure 2 - Principe de l'injection d'un oxydant.

La technique de malaxage de surface s'applique à des pollutions peu profondes, inférieures à dix mètres. Le malaxage est effectué par des engins spécialisés, il est couplé avec une injection d'un agent oxydant. Son action déstructure le sol et homogénéise la zone retournée. Cette technique est peu ou pas utilisée dans le cas de l'oxydation, car son coût reste élevé par rapport aux autres techniques traitant des pollutions superficielles. En effet, à partir du moment où la pollution est accessible, une excavation pour un traitement sur site ou une mise en décharge semble plus compétitive.

La technique de malaxage en profondeur consiste à creuser la zone polluée au moyen d'une foreuse. La tarière est équipée de trous, permettant l'injection de produit en solution, ou l'injection d'une suspension tout en déstructurant et mélangeant le sol. Ce mode d'injection permet d'homogénéiser la zone, par un travail simultané de forage et malaxage. Les zones présentant une forte hétérogénéité par rapport au milieu (très faible perméabilité, poche de polluant...) sont ainsi déstructurées et mélangées plus intimement avec le principe réactif. Il existe deux schémas de mise en place différents : un quadrillage systématique de toute la zone ou un malaxage très localisé.

La première option vise à quadriller toute la zone pour que le traitement ait lieu sur la totalité du site à traiter. Les diamètres des forages vont légèrement se superposer pour s'assurer de ne pas laisser de zones vierges. Des coulis (de type bentonitique) peuvent être utilisés, pour aider le travail de malaxage. Dans ce cas, la perméabilité de la zone traitée diminue.

La seconde option vise à créer des zones de forte perméabilité qui vont faire converger les écoulements vers la colonne remplie de réactif. La disposition des colonnes doit permettre de capter tout le flux à traiter. Cette option s'applique plus particulièrement au traitement passif d'un panache.

Pour pouvoir mettre en pratique cette technique, l'oxydant doit être actif sur une période longue (plusieurs semaines à plusieurs mois). À l'heure actuelle, seuls le persulfate et le permanganate répondent à ce critère. Cette technique est peu utilisée car elle demande des équipements lourds. Elle est donc moins compétitive que l'injection.

L'illustration suivante (Figure 3) présente le schéma de principe du malaxage en profondeur.

### **2.3.2. Suivi des performances**

Dans toutes opérations de traitement *in situ*, le monitoring est une étape primordiale pour garantir que les objectifs ont été atteints. Le monitoring concerne la phase de traitement et la phase de post-traitement.

Au cours du traitement, le monitoring a pour objectif de s'assurer que les actions menées ont bien les conséquences attendues. Si en cours de traitement les résultats diffèrent de ceux espérés, des actions correctives doivent être conduites. Par exemple, s'il s'avère que le rayon d'action dans un puits n'est pas celui attendu, les paramètres

d'injection peuvent être modifiés pour atteindre l'objectif voulu. Le monitoring s'applique autant sur les polluants que sur l'oxydant.

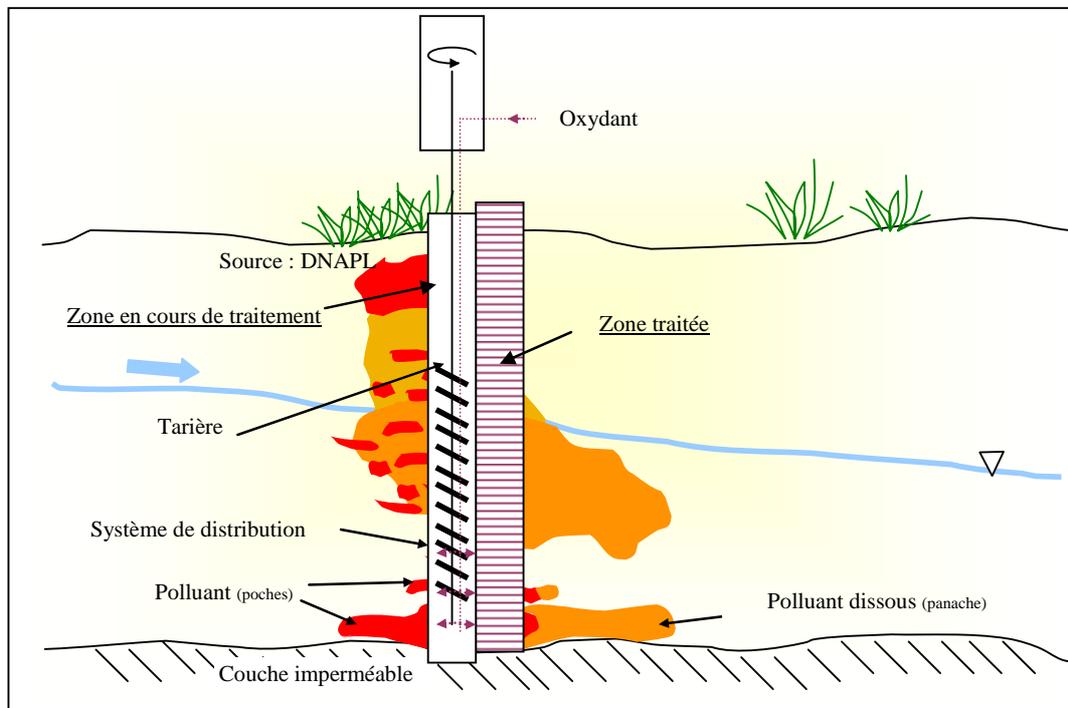


Figure 3 - Principe du malaxage en profondeur.

Les principaux paramètres suivis sont :

- pour l'oxydant : contrôler sa concentration et sa dispersion dans les trois compartiments du sol (solide, liquide et gaz) ;
- pour le polluant : contrôler les concentrations des polluants et de ses sous-produits dans les trois compartiments du sol (solide, liquide et gaz).

Le monitoring post-traitement est un contrôle qualité des résultats de l'opération de traitement. À la fin du traitement, il doit s'assurer que les polluants ont bien été dégradés. Les paramètres à suivre sont à définir avec le client, en fonction de l'oxydant choisi, de la nature du sous-sol et des objectifs de réhabilitation. Le monitoring post traitement est de courte durée (souvent inférieure ou égale à un an) comparé à d'autres technologies *in situ* passives (exemple des barrières perméables réactives).

### 2.3.3. Sécurité

Les produits oxydants cités sont classés oxydants et corrosifs, voire aussi irritants. Les critères de sécurité concernent aussi bien la partie transport, stockage et manipulation que la réaction d'oxydation *in situ*.

Les oxydants utilisés dans le cadre de l'oxydation chimique *in situ* ont des propriétés explosives, corrosives et inflammables sous certaines conditions. Leur utilisation présente des risques qui doivent être identifiés et maîtrisés par le personnel pour réduire au maximum le risque encouru sur le chantier. Leur utilisation en forte quantité doit s'accompagner de mesures de sécurité strictes.

Les mesures de sécurité du chantier concernent :

- **le transport des produits**, le transport de ces produits à forte concentration est sujet à une réglementation concernant le transport de produits dangereux ;
- **le stockage des produits**, une attention particulière doit être observée sur la séparation de l'oxydant avec tout autre produit inflammable ou agent réducteur ;
- **la manipulation des produits**, la manipulation des oxydants ne pourra se faire que par des ouvriers qualifiés et formés, ce personnel devra porter les équipements de protection respiratoire adéquats pour éviter l'inhalation de poussières ou brouillard d'oxydant ;
- **l'utilisation des produits**, la mise en œuvre de l'oxydant doit respecter certaines règles simples, comme par exemple ne pas dépasser la concentration maximale prescrite.

Le transport, le stockage et l'utilisation d'oxydants puissants sont des opérations routinières dont les risques sont connus et maîtrisés par les professionnels. Par contre, la mise en œuvre de l'oxydation *in situ* est une activité nouvelle nécessitant une gestion spécifique des risques.

Toutes ces informations sont accessibles auprès du fournisseur de l'oxydant et dans la littérature, notamment à travers les fiches de sécurité des produits (INRS, 1992 ; INRS, 1997). Une concertation entre les différents acteurs de la sécurité, le service sécurité du client (s'il existe), le prestataire et le fournisseur d'oxydant, doit permettre de mettre en place un plan de sécurité efficace.



### 3. Démarche conduisant à l'application des technologies d'oxydation *in situ*

L'application de l'oxydation *in situ* peut s'inscrire dans une approche plus globale visant à traiter un site à l'aide d'un panel de technologies. Le choix des différentes technologies suivra alors les mêmes étapes : la caractérisation, les tests de faisabilité, la conception et la mise en place.

Le schéma ci-après (Figure 4) présente l'enchaînement de ces différentes étapes, il ne doit pas être considéré comme une séquence d'étapes obligatoires pouvant servir d'outil d'aide à la décision, mais plutôt comme une liste des points importants à examiner depuis l'évaluation préliminaire, jusqu'à la fin de l'opération.

#### 3.1. CARACTÉRISATION DU SITE

La phase préliminaire de reconnaissance de la pollution est déterminante. Elle est encore plus fondamentale sur des technologies *in situ* où il n'y a pas d'accès direct à la zone polluée. Cette phase doit apporter les premiers éléments de réponse, pour connaître le potentiel de l'oxydation *in situ*.

Dans un premier temps, des données doivent être collectées pour évaluer les enjeux de la pollution et fixer les objectifs de la remédiation. En France cette première étape est réalisée lors du diagnostic du site. Ce premier jeu de données permet de sélectionner un type de technologie de traitement. La seconde étape de caractérisation, doit permettre d'acquérir les données nécessaires à l'évaluation du traitement par oxydation *in situ*. En fonction des options privilégiées (choix de l'oxydant, mise en place...), des données spécifiques doivent être réunies.

Une liste non exhaustive des paramètres spécifiques à l'oxydation est présentée dans le tableau ci-après (Tableau 4). Ces données proviennent, en partie, du document de l'ITRC 2002.

Une partie de ces données peut être obtenue à l'aide de l'analyse des sondages carottés. Pour éviter la lixiviation des polluants, il est préférable de réaliser les forages à l'air et non à l'eau.

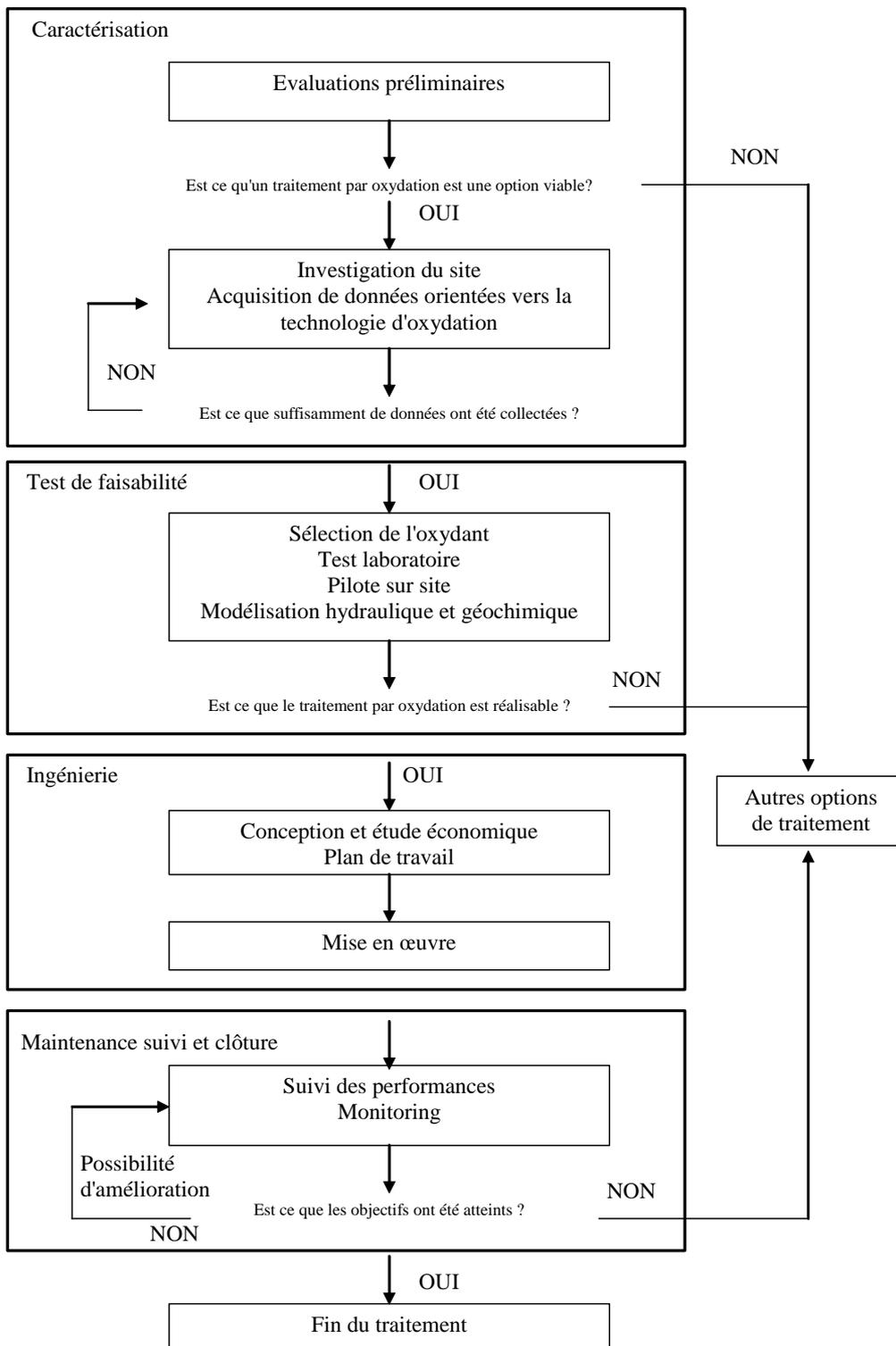


Figure 4 - Schéma décisionnel d'une opération de traitement d'oxydation.

	Données	Application
<b>Données nécessaires pour tous les oxydants</b>		
Composés organiques volatils	Estimation de la quantité de COV avant traitement	Contrôle des émissions de gaz pendant le traitement
Masse de polluant	Estimation de la masse de polluant sous toutes ses formes (dissoute ou libre) dans les différents compartiments du sol	Estimation de la quantité d'oxydant à utiliser et de son réseau de distribution
Matière organique naturelle	Estimation de la Matière Organique Naturelle (MON) pouvant consommer l'oxydant	Ajustement du dosage de l'oxydant
Demande naturelle en oxygène	Estimation de la demande naturelle en oxydant	Ajustement du dosage de l'oxydant
pH du sol ou/et des eaux	Information sur le pouvoir d'oxydoréduction de l'oxydant, l'efficacité des oxydants dépend, en partie, des conditions pH	Choix de l'oxydant
Conductivité hydraulique et gradient hydraulique	Estimation de la zone d'influence des polluants	Dimensionnement du réseau d'injection
Caractérisation chimique du sol	Influence du sol sur l'efficacité du traitement (porosité, hétérogénéité) Présence d'éléments pouvant être mobilisés lors de l'oxydation	Dimensionnement du réseau d'injection Potentiel de re-mobilisation d'autres éléments polluants (Cr <sup>3</sup> , etc.)
Potentiel d'oxydoréduction naturel et teneur en oxygène dissous	Estimation de l'impact d'un changement des conditions d'oxydoréduction	Potentiel de re-mobilisation d'autres éléments polluants
<b>Données nécessaires lors de l'utilisation du permanganate</b>		
Concentration en manganèse soluble	Estimation de la quantité de manganèse initialement présent dans la zone à traiter	Contrôle de la qualité de l'eau, surtout s'il existe un pompage d'eau pour la consommation humaine à proximité
Perméabilité de la zone non saturée	Estimation de la quantité nécessaire pour saturer la zone dans le cas d'oxydant aqueux	Dimensionnement du réseau d'injection
Impuretés du permanganate utilisé	Estimation de la quantité d'impuretés présentes dans le manganèse industriel	Contrôle de la qualité de l'eau, surtout s'il existe un pompage d'eau pour la consommation humaine à proximité
<b>Données nécessaires lors de l'utilisation du Fenton</b>		
Limite inférieure d'explosivité, et concentration en CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>	Estimation de la quantité de COV avant traitement	Contrôle des émissions de gaz pendant le traitement
Teneur en fer du sol et/ou de l'eau	Estimation de la quantité de fer présent dans la zone à traiter	Ajustement du dosage de fer

Alcalinité du sol et/ou de l'eau	Estimation de la quantité de carbonate et/ou bicarbonate dans le sol, éléments perturbateurs de la réaction avec le fenton	Ajustement du dosage de l'oxydant
<b>Données nécessaires lors de l'utilisation de l'ozone</b>		
Limite inférieure d'explosivité, et concentration en CO <sub>2</sub> et O <sub>2</sub>	Estimation de la quantité de COV avant traitement	Contrôle des émissions de gaz pendant le traitement
Alcalinité du sol et/ou de l'eau	Estimation de la quantité de carbonate et/ou bicarbonate dans le sol, éléments perturbateurs de la réaction avec le fenton	Ajustement du dosage de l'oxydant
Humidité de la zone non saturée	Estimation de la « porosité réelle » du milieu, l'efficacité de l'ozone diminue avec l'augmentation de l'humidité (l'humidité diminue la porosité)	Dimensionnement du réseau d'injection

Tableau 4 - Liste non exhaustive des informations nécessaires à la caractérisation d'un site en vue d'un traitement par oxydation *in situ*.

### 3.2. TEST DE FAISABILITÉ

Pour compléter cette caractérisation, il est fortement conseillé de faire des tests de faisabilité, avec le sol et/ou les eaux du site. Ces tests peuvent être réalisés à petite échelle, dans un premier temps, puis à l'échelle pilote. À ce stade, plusieurs oxydants peuvent être testés. En effet, une des finalités de la caractérisation et des tests de faisabilité est de fixer le choix de l'oxydant. Chaque oxydant a ses caractéristiques et ne nécessite pas tout à fait les mêmes investigations. Leur efficacité dépend des spécificités du site et des objectifs finaux de traitement.

Dans tous les cas, ils doivent répondre aux critères suivants :

- avoir une forme réduite compatible avec les objectifs environnementaux du projet ;
- ne pas induire des réactions secondaires entraînant la formation de produits toxiques ;
- avoir un coût compatible avec les exigences économiques du projet.

Les essais en laboratoire et pilote ont aussi pour but de confirmer le bien-fondé de cette option de traitement, de donner des éléments pour le dimensionnement et d'affiner les estimations du coût de traitement. Ces essais peuvent aussi donner les informations suffisantes pour pouvoir établir des garanties de traitement entre le prestataire et le client.

#### 3.2.1. Essais en laboratoire

Les essais en laboratoire sont réalisés à partir d'un échantillon de la matrice polluée. L'échantillonnage de la zone à traiter doit être fait soigneusement pour que les essais

soient représentatifs et donc exploitables. Ils permettent de mesurer les paramètres physiques et chimiques qui contrôlent l'efficacité de la réaction.

Les expériences en laboratoire ont pour objectif de connaître :

- la compatibilité chimique entre l'oxydant et le polluant ;
- le dosage de l'oxydant ;
- la cinétique de la dégradation du polluant ;
- l'efficacité de la dégradation du polluant ;
- les intermédiaires produits et leur toxicité ;
- le potentiel de volatilisation ;
- les impacts biogéochimiques ;
- les impacts des modifications des conditions (pH et Eh) sur la mobilité des métaux.

Le paramètre majeur mesuré pendant ces tests est la demande naturelle en oxydant (NOD, Natural Oxidant Demand). Il est important de rappeler que ces essais ne peuvent pas prendre en compte la complexité des caractéristiques hydrauliques du sous-sol. Il n'existe pas, actuellement, de méthode normalisée pour évaluer la demande naturelle en oxydant. Dans un premier temps le sol et/ou l'eau sont traités afin d'éliminer les polluants ; pour des polluants volatils, le traitement peut être fait par chauffage et/ou bullage. Ensuite le matériau est mis en contact avec l'oxydant à une concentration connue. La consommation de l'oxydant est enfin déterminée par dosage de la quantité d'oxydant restante. La demande en oxydant varie dans une large gamme de valeur, approximativement entre 1 et 10 g/kg.

Dans la pratique, ils sont réalisés dans des réacteurs ou des colonnes sur une masse allant de la centaine de grammes à quelques kilogrammes. Les essais en réacteur représentent des essais en batch tandis que les essais en colonne sont des essais dynamiques (présence d'un flux d'eau traversant la colonne). La Figure 5 présente les deux types d'essais.

Les essais en colonne sont moins pratiqués car ils apportent peu d'informations supplémentaires par rapport aux essais batch et sont plus compliqués et chers à mettre en place. Ils sont le plus souvent utilisés pour observer des pertes de perméabilité et/ou l'adsorption de l'oxydant sur la matrice du sol. Les essais colonnes ne sont pas extrapolables à la situation sur le terrain.

Il est important de tester la mobilité des métaux par des essais en laboratoire. L'analyse des eaux du site ne reflète pas forcément les quantités de métaux mobilisables, car les mécanismes entraînant cette mobilité sont multiples (changement de valence, désorption de la matière organique, etc.).

Ces essais ne sont pas directement extrapolables à des essais grandeur nature. Cependant, l'analyse des résultats permet de conclure sur la pertinence « *a priori* » de l'oxydation *in situ* et de donner des indications de coûts (consommation d'oxydants,

etc.). Si l'essai s'avère positif, les résultats peuvent servir à la mise en place d'un essai pilote.

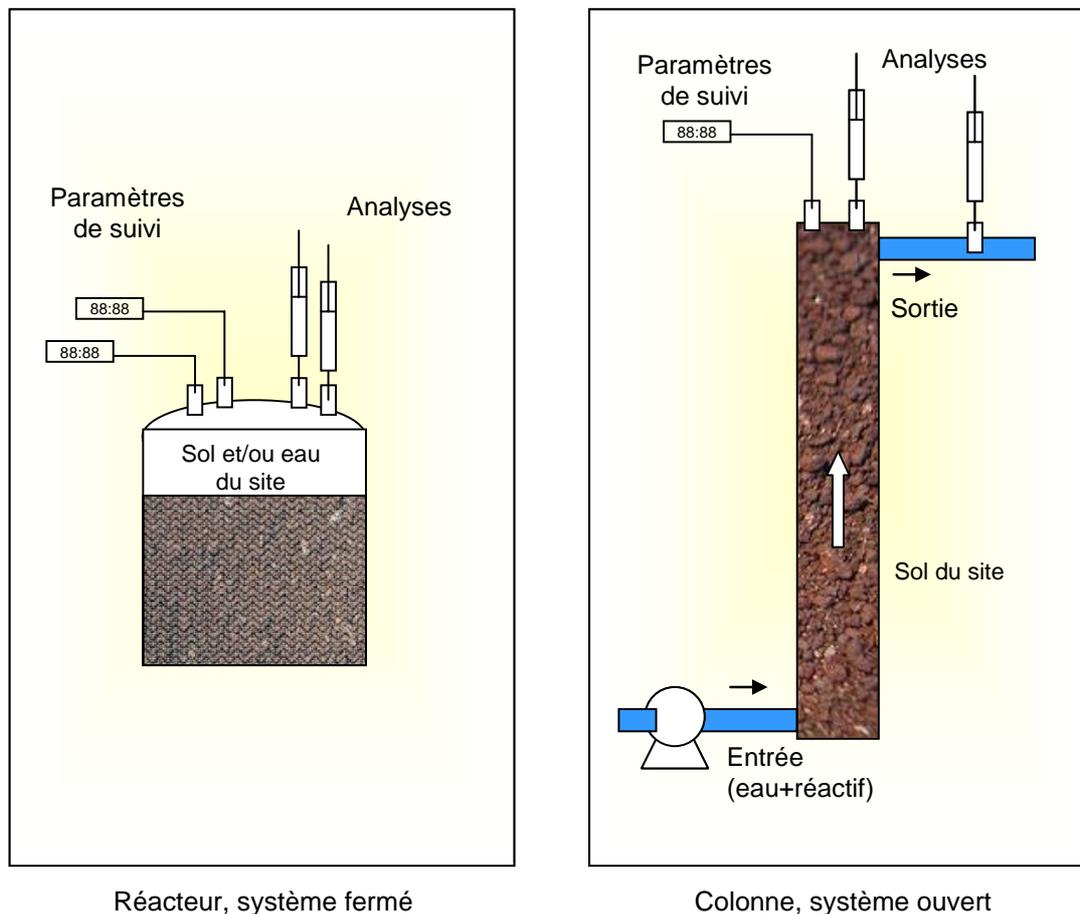


Figure 5 - Schéma de principe des essais en réacteur et des essais en colonne.

### 3.2.2. Essai pilote

Chaque site à traiter étant unique, l'essai pilote est une phase importante pour mieux appréhender les spécificités du site dans le cas de traitement *in situ*. Il a pour objectif de démontrer l'efficacité de la technologie pour traiter le site et d'optimiser le procédé.

Ces tests vont prendre en compte plus de paramètres que les essais en laboratoire, pour permettre une meilleure compréhension du système. Dans la majorité des cas, ils sont réalisés sur le site, au moyen de puits d'injection témoin. Le choix des puits d'injection est déterminant pour la qualité de l'essai, ils doivent être représentatifs des caractéristiques du sous-sol et de la pollution.

Ces essais apportent des informations déterminantes sur les aspects hydrauliques : rayon d'action de l'oxydant, influence de l'injection fractionnée... Ces essais d'injection ne sont pas forcément effectués avec un oxydant, l'opération peut se faire seulement

en présence d'eau. Dans ce cas, seules des données d'hydrauliques sont collectées. La Figure 6 schématise le rayon d'action hydraulique vertical et horizontal.

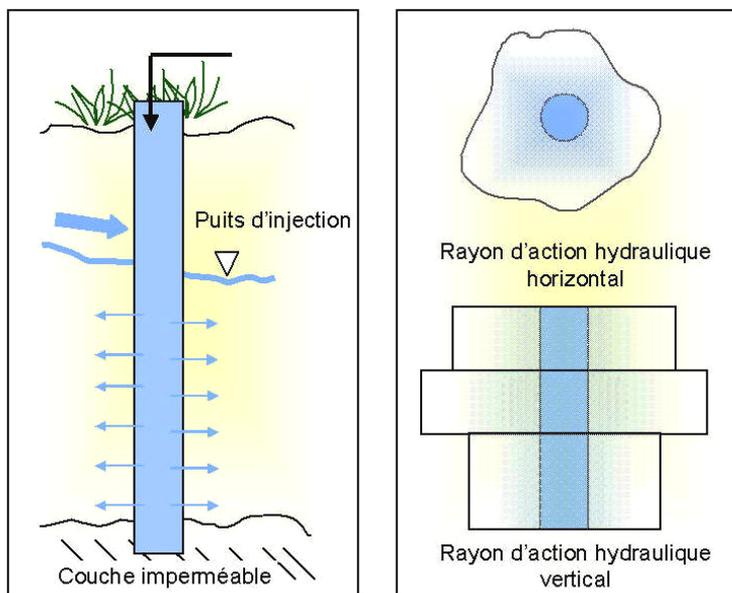


Figure 6 - Schéma simplifié du rayon d'action hydraulique suite à une injection.

La configuration des tests pilotes peut être multiple. La configuration la plus simple consiste à injecter dans un ou plusieurs puits de l'eau ou de l'oxydant puis à suivre les paramètres de contrôle dans un piézomètre. Dans le cas d'une injection d'oxydant, les paramètres peuvent être la teneur en polluant et la teneur en oxydant. En fonction du nombre de points, le système est plus ou moins représentatif de la zone à traiter. Une seconde option consiste à effectuer une injection puis un pompage. L'analyse a alors lieu sur les produits pompés.

### 3.3. INGÉNIERIES

Les essais en laboratoire et pilotes sont des outils conseillés pour évaluer la quantité d'oxydant nécessaire pour traiter la masse de polluant et la durée de traitement. Ces informations vont permettre de dimensionner le traitement.

Les différents points dimensionnés sont :

- réseau d'injection : nombre, taille, localisation des puits ;
- paramètre d'injection : distribution verticale, débit, pression ;
- plan d'injection : définition de phases d'injection fractionnée ;
- préparation de la solution oxydante ;
- quantité et concentration d'oxydant à injecter ;
- équipements et dispositif de sécurité ;
- plan de monitoring.

La modélisation hydrogéologique peut aider à la conception du réseau d'injection lorsque le traitement s'applique à la zone saturée.

### **3.4. MAINTENANCE, SUIVI ET DÉMANTÈLEMENT**

La phase d'ingénierie est suivie de la réalisation de l'opération de traitement. La mise en œuvre de l'oxydation s'accompagne d'un service de maintenance, d'un plan de suivi des performances et du démantèlement de l'opération.

La maintenance sur le site est réalisée au cours de l'opération, elle vise à s'assurer du bon fonctionnement de tous les équipements sur le site. Elle doit prendre en compte le plan de sécurité (développé dans le chapitre 2.3.3.). Le suivi de performance est à planifier avant l'opération en fonction des objectifs de remédiation (développé dans le chapitre 2.3.2.). Les essais en laboratoire et les essais pilote aident à la conception du plan de monitoring. Enfin, le démantèlement consiste à démonter les équipements en surface (pompes, conteneurs, etc.) et à sécuriser les puits d'injection.

## 4. Études de cas

Pour bien appréhender le marché de l'oxydation *in situ*, ainsi que les critères et limites d'application, une analyse des réalisations américaines et européennes est présentée dans ce chapitre. La technique de l'oxydation est développée depuis une dizaine d'années aux États-Unis et depuis un peu moins longtemps en Europe, plusieurs centaines de cas sont répertoriées aux États-Unis.

### 4.1. L'EXPÉRIENCE AMÉRICAINE

Les réalisations américaines proviennent de documents de synthèse de l'EPA (agence de l'environnement des États-Unis), de l'ITRC (réseau nord américain dans le domaine de la remédiation) et du SCRCD (réseau pour la remédiation des unités de nettoyage à sec). Elles sont présentées dans le Tableau 5, cette liste n'est pas exhaustive mais permet d'avoir déjà une première idée du contexte dans lequel est faite l'oxydation *in situ*.

Ce tableau met en avant les points suivants :

- l'oxydation est utilisée depuis une dizaine d'années aux États-Unis ;
- dans la plupart des études exposées dans ces rapports, elle est mise en place pour des sites de l'État ;
- elle est peu réalisée pour le traitement de la zone insaturée seule ;
- elle a plutôt lieu sur des sols sableux ;
- les durées de traitements sont rarement supérieures à 2 ans.

Les camemberts suivants (Figure 7) illustrent la répartition des polluants traités et des oxydants utilisés.

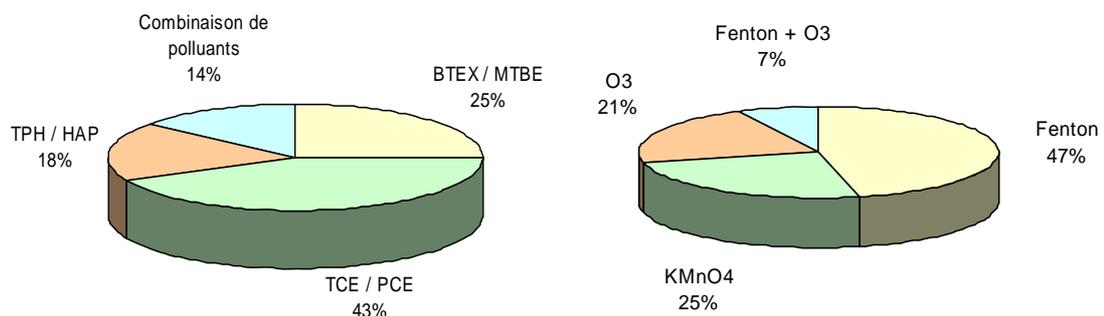


Figure 7 - Répartition des oxydants et des polluants pour les sites américains sélectionnés.

Référence	Début du projet	Client	Matrice	Type de sol	Polluant(s)	Oxydant	Durée du traitement (mois)	Durée du chantier (mois)
EPA 1998	1996	Privé	Eaux	Sable, gravier	BTEX	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2	9
EPA 1998	1995	Public	Eaux	Sable??	MTBE, BTEX	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	11
EPA 1998	1996	Privé	Eaux	Sable argileux	TCA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.3	1
EPA 1998	1996	Privé	Eaux	NA	TCA, COV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5	12
EPA 1998	1996	Public	Eaux et Sol	Argile	TCE	KMnO <sub>4</sub>	NA	NA
EPA 1998	1997	Public	Eaux et Sol	Sable, argile	TCE, PCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NA	NA
EPA 1998	1997	Privé	Sol	Argileux	TCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	NA
EPA 1998	1997	Public	Eaux	Sable	TCE, PCE	KMnO <sub>4</sub>	NA	500
EPA 1998	1997	Public	Eaux et Sol	Sable, gravier	TCE	KMnO <sub>4</sub>	NA	NA
EPA 1998	1997	Public	Eaux	Sable fin	TCE, BTEX	O <sub>3</sub>	0.3	0.3
EPA 1998	1997	Privé	Eaux et Sol	Sable	BTEX	O <sub>3</sub>	8	13
EPA 2004	1998	Public	Eaux et Sol	NA	TCE, PCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12	38
EPA 2004	1998	Public	Eaux et Sol	NA	TCE, PCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49	60
EPA 2004	1998	Public	Eaux et Sol	Sableux	HAP, TPH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	49	60
ITRC 2005	1998	Public	Eaux et Sol	Sable	BTEX, MTBE	O <sub>3</sub>	8	32
ITRC 2005	2000	Public	Eaux et Sol	Sableux	TPH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	9
ITRC 2005	2000	Public	Eaux	NA	TCE	KMnO <sub>4</sub>	30	56
ITRC 2005	2000	Public	Eaux	Sable, argile	HAP	NaMnO <sub>4</sub>	7	15
ITRC 2005	2000	Public	Eaux et Sol	Sable, Argile	HAP	O <sub>3</sub>	15	NA
SCRD	2001	Public	Eaux et Sol	Sable, Argile	TCE, PCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16	48
EPA 2004	2001	Public	Eaux et Sol	Sable, argile	PCE	KMnO <sub>4</sub>	5	11
ITRC 2005	2001	Public	Sol	Sable, Argile	HAP	O <sub>3</sub>	2	2
SCRD	2002	Privé	Eaux et Sol	Sable	TCE, PCE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (+cat)	2	4
ITRC 2005	2002	Public	Eaux	NA	BTEX	O <sub>3</sub>	2	4
ITRC 2005	2003	Public	Eaux et Sol	NA	BTEX, MTBE	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	10
ITRC 2005	2003	Public	Eaux	NA	BTEX	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	12
ITRC 2005	NA	Public	Eaux et Sol	Sable, Argile	BTEX, TBA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	9	19
SCRD	NA	Public	Eaux	Sable, Argile	TCE, PCE	KMnO <sub>4</sub>	NA	NA

NA = information Non Accessible

Tableau 5 - Cas d'oxydation *in situ* aux États-Unis.

La totalité des polluants traités de cette liste sont des polluants organiques. La majorité des traitements s'applique sur des solvants chlorés (TCE/PCE) avec comme oxydant du peroxyde et du permanganate. L'ozone est plutôt utilisé pour traiter les BTEX et MTBE.

Suite à des discussions avec des professionnels, il semble que plus de 50 % des réalisations aux États-Unis sont réalisées pour traiter directement le terme source.

## 4.2. L'EXPÉRIENCE EUROPÉENNE

Malgré une recherche bibliographique intensive (Internet, congrès, presse et contacts français et européen avec des professionnels), il s'avère que très peu de données publiques sont disponibles sur les études de R & D ou la commercialisation de cette technique en Europe.

Selon le rapport de Vik *et al.* (2002) sur les techniques de remédiation en Europe, les différents acteurs européens de l'oxydation *in situ* sont :

- R & D : Danemark, Allemagne et Suisse ;
- Pilote : France, Italie et Irlande ;
- Démonstration : Danemark et Suède ;
- Commercialisé : Danemark, Allemagne, Irlande, Norvège et Royaume-Uni.

Ces informations sont très incomplètes et reflètent bien le manque d'accessibilité aux données, qu'elles soient de R & D ou industrielle.

Comme il a été dit précédemment, très peu d'exemples européens sont accessibles dans la littérature. Les premiers exemples cités sont présents dans le congrès, Consoil 2003 et sur les sites de quelques entreprises.

Les études de cas recensés sont exposées dans le Tableau 6. Une partie des références de ce tableau proviennent de contact direct avec les professionnels, ces études de cas n'ont donc pas de référence bibliographique. L'analyse réalisée est à prendre avec précaution car cette liste n'est pas exhaustive. Cependant, elle reflète les tendances du marché :

- les expériences européennes ont moins de cinq ans ;
- plus de 60 % des opérations sont des opérations industrielles ;
- la technologie dans 50 % des cas est utilisée en combinaison avec d'autres technologies ;
- elle n'est pas réalisée pour le traitement de la zone insaturée seule ;
- elle a plutôt lieu sur des sols sableux ;
- 50 % des cas concernent des solvants chlorés ;
- la quasi-totalité des études de cas utilise du permanganate ou du fenton ;
- la totalité des polluants traités sont des polluants organiques.

Référence	Début du projet	Client	Echelle (pilote/industrielle)	Combinaison avec d'autres techniques	Matrice	Type de sol	Polluant(s)	Oxydant	Durée du traitement (mois)	Durée du chantier (mois)
Unité industrielle, Belgique	2001	Privé	Indus.	NA	ZS	NA	TCE, PCE	KMnO <sub>4</sub> (4%)	2	NA
Usine à gaz, Rotterdam, Pays Bas	2001	Public	Pilote	Oui	ZS, ZNS	Sable	HAP, TPH	Fenton	7	NA
Ancien garage, ouest de Londres, Royaume Uni	2001	Privé	Indus.	Non	ZS	NA	DCE, VC	Fenton	2	36
				Attenuation naturelle monitorisée	NA	Sable limoneux	TCA	Fenton	NA	NA
Veendam, Pays Bas	2001	NA	Indus.	Excavation et pompage	NA	Sable	HAP	NA	NA	2
Usine à gaz, Sappemeer, Pays Bas	2001	NA	Indus.	Excavation et pompage	NA	Sable	TPH	NA	NA	12
Ermelo, Pays Bas	2001	NA	Indus.	Non	ZS, ZNS	Sable	PCE	KMnO <sub>4</sub>	NA	NA
Unité de lavage à sec, Odense, Danemark	2002	Public	Pilote	Non	ZS, ZNS	Argile	PCE	NA	NA	NA
Station essence, Brorup, Danemark	2002	Public	Pilote	Non	NA	Sable, argile	TCE	NaMnO <sub>4</sub>	NA	6
Permis, Pays Bas	2002	NA	Indus.	Non	NA	NA	NA	NA	NA	6
Bladel, Pays Bas	2002	NA	Pilote	Extraction gaz	NA	NA	TCE	NA	NA	2
Abbeville, France	2002	NA	Indus.	Sparging, venting	ZS, ZNS	NA	TCE	Fenton	NA	2
Sita remediation	2002	NA	Indus.	NA	NA	Sable	PCE	NaMnO <sub>4</sub>	NA	2
Veendaal, Pays Bas	2003	NA	Pilote	Non	NA	NA	mono-aromatique	H2O2	NA	7
Sita remediation	2003	NA	Indus.	Pompage/écrémage	NA	NA	Hydrocarbures libres	Fenton	NA	3
Boulogne, France	2003	NA	Indus.	Non	NA	NA	NA	NA	NA	7
Lomme, France	2003	NA	Indus.	Non	NA	NA	NA	NA	NA	3
Senones, France	2003	NA	Indus.	Non	NA	NA	TCE	Fenton, KMnO <sub>4</sub>	NA	12
East midland, Royaume Uni	2004	NA	Indus.	Non	NA	Graviers, argile	Solvants chlorés	NaMnO <sub>4</sub>	5	5
Rivierenbuurt Ijmuiden, Pays-Bas	2005	NA	Pilote	Non	ZS	NA	Solvants chlorés	KMnO <sub>4</sub>	NA	NA
Unité de lavage à sec, Belgique	2005	NA	Indus.	Non	NA	Sable	Solvants chlorés	NaMnO <sub>4</sub>	NA	NA
Unité de lavage à sec, Pays Bas	2005	NA	Indus.	Excavation, P&T et injection de melasse	NA	Sable	Solvants chlorés	NaMnO <sub>4</sub>	NA	NA
Traitement d'un sol alcalin, Mer du Nord, Pays Bas	NA	Privé	Indus.	Non	ZS, ZNS	Sable, argile	Benzene	Fenton	2	NA
Station essence, Brorup, Danemark	NA	Mixte	Pilote	Extraction gaz	ZS, ZNS	Sable	TPH	Fenton	NA	NA
Usine chimique, Sandarne, Suède	NA	Mixte	Pilote	Extraction gaz	ZS, ZNS	Sable	TPH	Fenton	NA	NA

Tableau 6 - Cas d'oxydation *in situ* en Europe.

La Figure 8 illustre la répartition des opérations recensées en Europe.

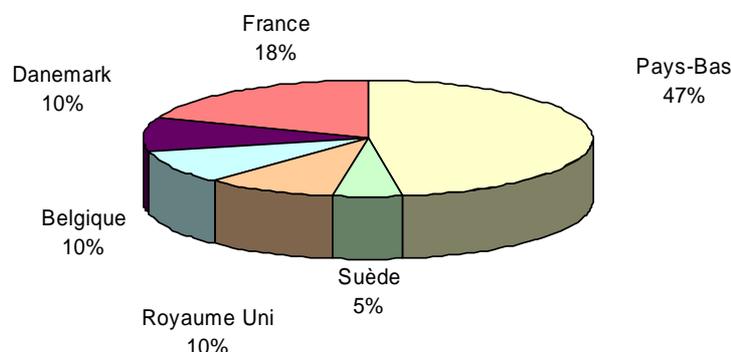


Figure 8 - Répartition des études de cas européennes en fonction des pays.

Cette illustration montre bien, même si elle est biaisée par un recensement non complet, que la technologie est plus développée dans les pays du nord de l'Europe que ceux du sud.

Les Pays-Bas se détachent des autres pays par le nombre important d'applications malgré la taille du pays. Cela s'explique en partie, par une configuration géologique de ce pays très favorable aux systèmes de traitement par injection. Les Pays-Bas sont principalement constitués de formations sableuses propres (fraction argileuse faible). Cette caractéristique permet une injection plus aisée et une mise en contact de l'oxydant avec le polluant plus efficace. De plus, les facilités d'injection permettent à la technique d'être financièrement très attractive.

### 4.3. BILAN SUR LES ÉTUDES DE CAS

Il existe un écart important entre le nombre d'études de cas américaines exposées dans ce chapitre et le nombre d'études européennes. Cette différence provient du fait que le marché de la remédiation en Amérique du Nord est plus développé que celui européen, mais aussi que les acteurs de l'environnement américains communiquent davantage sur leur travail. Plusieurs centaines d'opérations industrielles utilisant l'oxydation chimique sont répertoriées aux États-Unis depuis 1995, contre à peine une centaine en Europe. En outre, les données pratiques accessibles sont souvent très disparates, ce qui ne facilite pas les comparaisons. Lors de la phase de l'élaboration de cette analyse, toutes les données techniques disponibles ont été récoltées (nombre de puits, teneur initiale et finale en polluants, etc.), mais la comparaison de ces paramètres s'est avérée hasardeuse. En effet, la qualité et la quantité des données sont le plus souvent très inégales d'une étude de cas à une autre. C'est pourquoi le Tableau 5 et le Tableau 6 ne présentent que des généralités.

Les nombreuses études de cas américaines ont permis de capitaliser de l'expérience dans ce domaine depuis 1995 environ. Les professionnels américains proposant cette technologie ont ainsi des références solides à montrer aux clients potentiels et aux

autorités. Cela a pour conséquence d'augmenter le taux de confiance des décideurs pour l'application de cette technique de remédiation. En Europe, le nombre de référence fait encore défaut. Ce manque ne crée pas toujours les conditions favorables pour le développement de l'oxydation en Europe.

Malgré ce manque d'expérience, la majorité des études de cas recensées sont des opérations industrielles (7 pilotes sur 21 cas européens recensés). Cela montre bien que de nombreuses entreprises se lancent dans l'oxydation sans avoir une phase de mise au point de la technique conséquente, comme cela peut être le cas pour des technologies plus lourdes de type BPR (Barrière Perméable Réactive). Cette technique ne fait pas appel à une technologie de pointe qui demande une très forte technicité, mais nécessite plutôt une acquisition de savoir-faire.

Dans tous les cas, il manque des retours d'expériences sur les échecs de traitement par oxydation *in situ*. Le manque d'étude de cas ne permet pas d'avoir une bonne représentativité de la technique, néanmoins les informations recueillies apportent une vision globale du marché.

Les grandes tendances observées en Europe et aux États-Unis sont identiques :

- l'oxydation est peu réalisée pour le traitement de la zone insaturée seule ;
- l'oxydation a lieu majoritairement dans des sols sableux ;
- les durées de traitements sont rarement supérieures à 2 ans ;
- la majorité des applications sont des opérations industrielles ;
- la totalité des polluants traités sont des polluants organiques ;
- la quasi-majorité des applications concernent des pollutions aux solvants chlorés ;
- la quasi-totalité des études de cas utilisent du permanganate ou du fenton.

## 5. Critères et limites d'application des technologies d'oxydation *in situ*

Malgré ces nombreux avantages, le taux de réussite de la technologie d'oxydation *in situ* est très variable. Il existe notamment des problèmes de compréhension sur des paramètres majeurs comme la cinétique, les mécanismes réactionnels, la génération de sous-produits ou encore la qualité des eaux traitées.

### 5.1. AVANTAGES DE L'OXYDATION *IN SITU*

La technologie d'oxydation *in situ* comporte de nombreux avantages. Elle peut être mise en place là où des technologies plus classiques ne sont pas opérationnelles (Pump & Treat, excavation, etc.) et cela avec un coût raisonnable.

Tout d'abord elle s'applique à des sites sur lesquels des contraintes immobilières sont importantes : habitation à proximité, site encore en activité... Les installations en surface sont limitées, dans le cas de l'injection, aux procédés de fabrication de l'oxydant (mélangeur ou réacteur) au compresseur et au point d'injection. Avant la phase de traitement, le site doit être accessible à des engins de forage. L'opération de traitement ne demande pas une déstructuration en surface, le site n'est donc pas immobilisé.

L'oxydation peut traiter avec efficacité des pollutions de tailles conséquentes en profondeur comme en surface. Les puits de forages peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres. Théoriquement, il n'y a pas de limite de surface à traiter, le dimensionnement du réseau de mise en place de l'oxydant peut s'adapter à toutes les géométries.

Le faible temps de traitement est aussi un avantage souvent mis en avant par les professionnels de l'oxydation *in situ*. Les réactions d'oxydation sont rapides et ne sont pas un facteur limitant. Dans le cas de l'injection, pour mieux gérer la dégradation des produits, l'injection se fait en plusieurs temps, ce qui allonge le temps de traitement. L'analyse des études de cas montre que la plupart des projets sont menés à bien en un an.

Le tableau suivant résume les avantages des techniques *in situ* :

Coût	Pas d'excavation des sols ou d'extraction des eaux
	Peu d'entretien d'installation en surface
Techniques	Possibilité de traiter l'eau et les sols en même temps
	Possibilité de traiter des volumes très importants
	Possibilité de traiter des pollutions sur lesquelles il n'est pas possible d'excaver ou de confiner
	Possibilité de traiter des pollutions profondes
Sanitaire	Limite l'exposition au temps des travaux (sauf dans le cas de volatilisation des polluants)
Pratiques	Pas de transport des sols pollués
	Peu de contraintes en surface
Perception du public	Technique qui semble moins perturber le milieu

Tableau 7 - Avantages des techniques *in situ*.

## 5.2. DIFFICULTÉS DE MISE EN ŒUVRE

Les freins de la mise en œuvre d'une opération d'oxydation *in situ* peuvent être d'ordre technique, mais aussi réglementaire et social.

### 5.2.1. Contact oxydant-polluant

Un des principaux paramètres critiques de la technologie d'oxydation *in situ* est l'efficacité du contact entre l'oxydant et le polluant. Ce paramètre est difficile à maîtriser car il dépend de nombreux facteurs : nature du polluant, nature de l'oxydant et géologie, hydrologie et géochimie du site.

Le plus souvent, les polluants, de type NAPL, sont dispersés dans la matrice et ne se présentent pas sous la forme d'une poche bien délimitée. Ce type de polluant se présente plutôt sous la forme d'une multitude de poches disséminées, difficiles à localiser. De plus, dans le cas de traitement de NAPL, les réactions ont lieu entre l'oxydant et la phase dissoute du produit. La réaction est donc limitée par la cinétique de dissolution du NAPL dans la nappe. La surface de contact entre les poches de polluant et l'eau conditionne en partie ce paramètre. C'est pour cela qu'il est important de déterminer la présence et la taille des poches de NAPL résiduelles.

Chaque oxydant a des propriétés spécifiques qui conditionnent ses conditions optimales d'utilisation. Ces conditions dépendent essentiellement de la géochimie du site : pH, teneur en fer pour le Fenton, teneur en réducteur. En ce qui concerne le contact entre oxydant et polluant, le principal paramètre sensible est la stabilité de l'oxydant. Une faible stabilité du produit induit une perte de principe actif rapide dans le temps. Cette perte entraîne une diminution de la quantité de produit actif avant son contact avec le polluant ; ce déficit est une perte nette en oxydant. Cela a pour effet de diminuer le rayon d'action autour du point d'injection. Pour les oxydants les plus courants, l'ordre de persistance est le suivant :

permanganate > persulfate > peroxyde d'hydrogène > ozone.

Pour le permanganate, la persistance est de l'ordre du mois, tandis que pour l'ozone elle est de l'ordre de la minute. La conséquence de ces différences est que les produits les moins stables demandent plus de technicité pour la conception du plan d'injection du réseau d'injection et pour la manipulation avant injection. Au niveau de la réaction, ce point négatif est contrebalancé par le fait que les produits les moins stables ont des cinétiques de dégradation du polluant plus rapide. En résumé, ils se dégradent vite mais dégradent vite le polluant.

Enfin, le facteur déterminant de l'efficacité du contact polluant/oxydant est la géologie et l'hydrogéologie du site. En fonction du type de sol, l'injection va être plus ou moins facilitée et efficace. En ce qui concerne la géologie, il est plus facile d'injecter des produits quels qu'ils soient dans des sols sableux pauvres en argile que dans des sols argileux. La perméabilité des sols sableux étant faible, la dispersion des produits est beaucoup plus efficace. À propos de l'hydrogéologie, plus le système sera simple, moins il existera de risque d'écoulements préférentiels et de by-pass de la zone.

### **5.2.2. Demande naturelle en oxydant**

Les oxydants sont aussi consommés par d'autres substrats que le polluant. Ce paramètre est appelé « demande naturelle en oxydant ». Au niveau du rayon d'injection de l'oxydant, les réducteurs naturels et le polluant vont être en compétition. Une forte teneur en réducteurs naturels diminue le rayon d'action hydraulique de l'oxydant. Les substrats consommateurs d'oxydant les plus courants sont la matière organique (M.O.) et les espèces minérales réduites (manganèse, fer, sulfure...).

Plus le sol est riche en M.O. (sol riche en tourbe, par exemple), plus la consommation d'oxydant va être importante. Ces observations sont vérifiées par l'analyse des études de cas qui montrent que la majorité des traitements a lieu sur des sols sableux (sols pauvres en matières organiques).

### **5.2.3. Maintien du pH**

Chaque oxydant a un domaine de pH dans lequel il est actif. Si le pH d'origine de la matrice polluée n'est pas compatible avec le pH d'action de l'oxydant, il est alors nécessaire de modifier le pH. Par exemple, la mise en place de Fenton peut s'accompagner de l'ajout d'acide citrique permettant d'atteindre des pH inférieurs à 6. Cependant, il n'est pas toujours possible de modifier le pH de la matrice car celle-ci peut avoir un pouvoir tampon trop important, c'est le cas des sols calcaires. Ce type de sol n'est pas toujours un handicap pour l'utilisation du fenton. En fonction du milieu et des cinétiques des différentes réactions, les conditions du sol peuvent favoriser la régénération de fer.

### 5.3. EFFETS INDUITS DE L'OXYDATION *IN SITU*

#### 5.3.1. Migration de la pollution

Lors d'une injection, l'apport d'une quantité importante de liquide dans la zone saturée peut entraîner, par effet piston, un déplacement d'une masse d'eau équivalente à la quantité injectée, et donc décaler la pollution vers des zones non polluées. La procédure d'injection doit être conçue de telle manière à éviter ce type de problème. L'effet piston est schématisé dans la Figure 9.

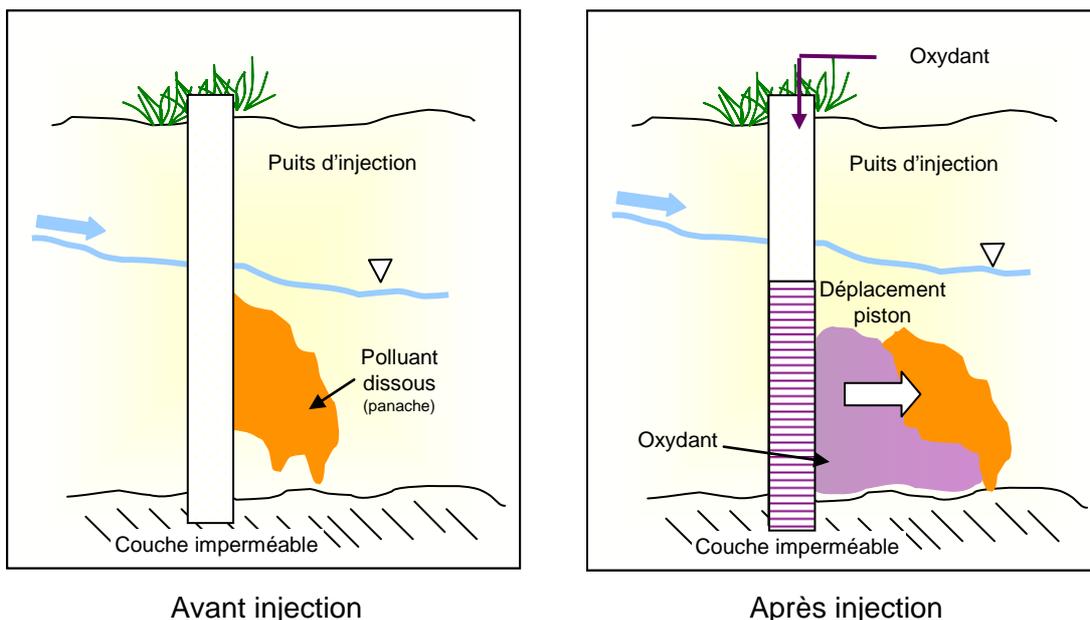


Figure 9 - Schéma de l'effet piston.

#### 5.3.2. Modification de la mobilité d'autres polluants

Les réactions d'oxydation peuvent modifier les conditions géochimiques du milieu et induire une augmentation de la mobilité d'autres polluants.

La dégradation des solvants chlorés entraîne un abaissement du pH et une augmentation du Eh dans la zone traitée. La chute du pH provient de la formation et la transformation des principaux produits de la réaction : HCl et CO<sub>2</sub>. Cette modification du milieu peut entraîner le changement de valence de certains métaux, comme le chrome, l'arsenic, l'uranium, le sélénium, etc. Ces changements entraînent une modification de mobilité et/ou de toxicité. Par exemple, sous sa forme oxydée, le chrome (Cr(VI)) est plus mobile et toxique que sous sa forme réduite (Cr(III)). La mobilité des polluants métalliques, d'origine naturelle ou anthropique, doit donc être prise en compte lors de l'étude de faisabilité.

Théoriquement, pour pallier ce problème, un pompage des eaux polluées par la remobilisation des métaux peut être mis en place. L'eau pompée doit ensuite être

traitée sur le site. Le système doit être suffisamment performant pour capter l'intégralité de l'eau concernée. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'une très bonne connaissance hydrogéologique pour éviter les pertes (by-pass, faille, ancienne tranchée...).

### 5.3.3. Effet retard

Dans certains cas, il est possible d'observer une nouvelle augmentation des concentrations en polluant consécutive à une phase de baisse lors de l'injection. Cet effet retard peut avoir plusieurs explications :

- autre source de polluant non identifiée ;
- oxydant en défaut ;
- traitement incomplet de la zone supérieure au toit de la nappe ;
- libération de polluant initialement adsorbé sur la matière organique.

Il est important de déterminer la cause de cet effet pour pouvoir agir en conséquence.

Les trois premiers points reflètent un défaut de caractérisation, calcul et/ou conception, tandis que le dernier n'est pas nécessairement prévisible.

Lors de la première phase du traitement, il existe une compétition entre les réactions d'oxydation de la matière organique et celles des polluants. Le plus souvent, la cinétique de dégradation de la matière organique est plus rapide. Cette dégradation va libérer les polluants adsorbés à la surface de la matière organique, ce qui risque d'augmenter fortement et rapidement les quantités de polluant dissous. La désorption peut concerner les polluants à traiter et/ou les autres polluants du milieu. Ces cinétiques de dégradation sont dépendantes de la matrice. Les conditions chimiques induites par l'oxydation ne peuvent pas être reproduites intégralement par des essais au laboratoire, ces phénomènes ne sont donc pas systématiquement observés en laboratoire.

### 5.3.4. Production de produits toxiques

Si la réaction de dégradation des polluants n'est pas complète, les éventuelles réactions secondaires peuvent conduire à la formation d'autres polluants. Ces polluants ne sont pas toujours identifiables. Ils peuvent être classés en deux catégories : les sous-produits du polluant et les sous-produits de l'oxydant.

Lors de la dégradation du polluant, des réactions parasites peuvent entraîner la formation de polluants de la même famille que le polluant initial (métabolites). Cela peut être le cas, par exemple, pour les solvants chlorés. La réaction classique d'oxydation de ces produits agit directement sur la liaison carbone-carbone, ce qui aboutit à la formation de CO<sub>2</sub> et Cl<sup>-</sup>. Si la réaction n'est pas complète, la dégradation du produit initial peut former des « produits filles ». Ci-dessous l'exemple de la dégradation du trichloréthylène.

### Dégradation du trichloréthylène

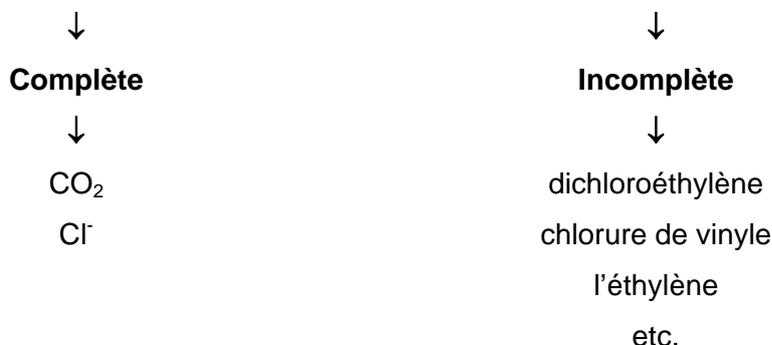


Figure 10 - Sous-produits de la dégradation complète et incomplète du trichloroéthylène.

Ces phénomènes doivent être pris en compte dans la phase de faisabilité et dans le plan de monitoring, l'important étant de connaître la toxicité de ces produits et leurs persistances.

La réduction du permanganate de sodium ou potassium va entraîner la formation de particules de type MnO<sub>2</sub>. Ces particules peuvent avoir un rôle positif ou négatif en fonction du milieu :

- adsorber les métaux lourds et donc les immobiliser ;
- entraîner un colmatage de la zone et donc diminuer la perméabilité de la zone ;
- diminuer l'accessibilité au polluant en se développant à l'interface entre l'eau et les poches de NAPL ;
- polluer la nappe : à forte concentration (50 µg/l), le Mn<sup>2+</sup> est considéré comme un polluant dans les eaux pour la consommation humaine.

L'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant entraîne la production d'oxygène. La présence de ce gaz modifie la conductivité de l'aquifère. Par ailleurs, les réactions d'oxydation sont exothermiques et dans certains cas la chaleur dégagée peut être très importante. Les deux facteurs réunis (présence de gaz plus chaleur) peuvent aboutir à des émissions fugitives en surface. Si le polluant est volatil, ces émissions vont favoriser sa volatilisation. Ce paramètre doit être pris en compte pour les aspects traitement et sécurité.

La masse de produit formé peut réagir avec le milieu longtemps après la phase de traitement. Il n'existe pas actuellement de donnée sur le devenir de ces produits à long terme et leur impact sur l'environnement.

#### 5.3.5. Perturbation biologique du milieu naturel

L'oxydation *in situ* modifie les conditions géochimiques de la matrice, ce qui perturbe les populations microbiennes ambiantes : changement des concentrations en

accepteurs d'électrons, de la disponibilité du substrat, de la température, du pH. À l'heure actuelle, il existe peu d'études sur l'influence de ces changements sur les populations. Ces modifications peuvent favoriser ou non les mécanismes d'atténuation naturelle déjà en place.

### 5.3.6. Monitoring

Comme la plupart des technologies *in situ*, il est difficile de contrôler et connaître l'efficacité de la réaction polluants/oxydants. En effet, la zone polluée n'étant pas directement accessible, la mise en place du plan de monitoring doit être bien réfléchi et concertée. Le plan doit être établi en fonction du polluant, de l'oxydant, des exigences réglementaires et des objectifs de traitement. La littérature n'est pas abondante sur ce sujet, et il est difficile de fixer les paramètres.

Le plan de monitoring doit répondre aux questions suivantes :

- Sur quel(s) produit(s) faut-il faire un suivi (polluant, oxydant, sous-produits...) ?
- À quel endroit géographique faut-il faire un suivi (lieu des puits, profondeur des prélèvements, ...) ?
- À quelle fréquence faut-il faire le suivi (suivi ponctuel ou continu) ?
- Combien de points de mesure faut-il faire ?

Dans tous les cas, les concentrations en polluants sont suivies en aval du site. Pour l'oxydant, le suivi n'est pas systématique, tout dépend de sa nature. Pour les oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, les produits de dégradation de ses agents ne sont pas toxiques (eau et oxygène) et sont donc peu suivis. Par contre, l'utilisation du permanganate nécessite plus de suivi à cause de la production de  $MnO_2$ .

Un des paramètres de suivi le plus problématique est le suivi des produits intermédiaires. Comme il a été signalé précédemment, des réactions parasites peuvent conduire à la formation d'autres polluants, ceux-ci peuvent avoir une toxicité, une mobilité et une persistance dommageable pour l'environnement. La difficulté première réside dans leur identification, la famille de polluants pouvant être très large.

## 5.4. CRITÈRES SÉCURITAIRES

La maîtrise de la sécurité est une composante déterminante pour la conduite de cette technologie.

Cette technique requiert l'utilisation de produits potentiellement dangereux (les oxydants) et peut engendrer des réactions violentes. Une opération de traitement par oxydation *in situ* nécessite l'utilisation d'une quantité d'oxydants importante, de l'ordre de la tonne. Manipuler de telles quantités demande un savoir faire et une maîtrise des conditions de sécurité. Le transport, le stockage et la manipulation sont des opérations de routine dont les aspects sécurité sont connus et maîtrisés par les professionnels du marché. Ces opérations sont bien encadrées par les réglementations en vigueur. Par contre, l'utilisation de ces oxydants dans le sous-sol n'est pas une activité courante

pour les professionnels des produits oxydants, sur ce poste une gestion spécifique des risques doit être menée. La capacité de l'entreprise à maîtriser les contraintes de sécurité doit être un élément important dans la sélection de l'entreprise.

Une mauvaise connaissance de ces règles peut aboutir à un risque pour l'homme qu'il soit direct (intoxication) ou indirecte (réaction vive incontrôlée). Le risque de toxicité sur l'homme provient d'un contact entre la personne et le produit. Les oxydants puissants comme ceux utilisés pour cette technologie ne doivent pas être mis en contact avec la peau, ou être inhalés lorsqu'ils sont conditionnés sous forme de poudre. Par exemple, l'inhalation de poussière de permanganate peut aboutir à un œdème pulmonaire. Le risque de feu ou d'explosion en surface provient de la mise en contact de l'oxydant avec un produit inflammable ou un réducteur. Le risque de feu ou d'explosion peut être augmenté par la dégradation de certains oxydants en oxygène. Un geste simple, comme essuyer du permanganate concentré avec une feuille de papier, peut aboutir à une inflammation du papier et donc à un risque de feu.

Le manque de maîtrise de cet aspect peut conduire à des accidents. Différents accidents sont relatés dans la littérature. Par exemple, à Cherry Point en Californie (États-Unis) le traitement d'un stockage souterrain de produits pétroliers a généré une explosion qui semble due à l'utilisation d'une trop forte teneur en peroxyde d'hydrogène (ITRC, 2002). Un autre exemple nous a été communiqué sur les conséquences d'une teneur en peroxyde d'hydrogène trop importante ; la réaction d'oxydation s'est emballée, ce qui a fait monter la pression, qui a poussé la masse d'eau vers la surface provoquant une inondation en surface. Enfin un accident de personne a eu lieu à Piketon dans l'Ohio, où un employé a été brûlé suite à la manipulation de permanganate (ITRC, 2002). Ces accidents sont dus à une mauvaise utilisation des produits.

*In situ*, les réactions d'oxydation avec les oxydants classiques sont rapides et très exothermiques, ce qui entraîne une montée en température de la zone traitée. Cette augmentation conduit à une volatilisation des polluants. Suivant les polluants, les gaz produits peuvent être inflammables et/ou toxiques. Il existe alors des risques d'intoxication par inhalation des vapeurs et des risques d'emballage de la réaction pouvant aboutir à une explosion.

Aucune autre technique conventionnelle ne fait appel à des réactions aussi vives. De ce point de vue, cette technologie est plus difficile à contrôler que les autres techniques. Les réactions les plus vives ont lieu avec le peroxyde d'hydrogène ; pour éviter tous problèmes, il est fortement conseillé de travailler avec des concentrations faibles en peroxyde, inférieures à 11 % (ITRC, 2002). Les émissions des polluants volatils doivent aussi être prises en compte pour éviter l'intoxication des personnes en surface. Un système d'extraction des gaz peut être mis en place si cela est nécessaire.

## **5.5. DIFFICULTÉS RÉGLEMENTAIRES ET SOCIALES**

Le principe de l'oxydation est d'injecter un produit dans un sol pollué pour détruire un polluant. L'injection du produit peut poser différents problèmes d'ordres réglementaires ou sociaux.

En France, l'injection dans une nappe est réglementée, dans le but de protéger la qualité des eaux souterraines (loi sur l'eau, 1992). Lors d'une opération de traitement, cette réglementation n'est pas directement applicable car elle ne concerne plus la protection d'une nappe mais son traitement. Dans ce cas, les autorités doivent donner leur accord en fonction des coûts/bénéfices environnementaux de l'opération.

Dans le cas d'un traitement par oxydation, il est important de montrer aux acteurs non spécialistes de la remédiation que l'opération ne consiste pas à injecter un polluant pour en éliminer un autre. Ce problème s'applique surtout pour l'utilisation du permanganate ou du sulfate. Dans le cas de l'eau oxygénée et de l'ozone, la réticence est beaucoup moins importante car les produits semblent moins « chimiques », donc moins « toxiques ».



## 6. Coûts

Dans le domaine de la remédiation, faire un comparatif des coûts absolus pour une technologie s'avère souvent difficile. Le prix d'une opération dépend de très nombreux paramètres techniques, financiers ou organisationnels. Les conditions de réalisation et donc le coût sont dépendants du site traité. De plus, les données recueillies au cours de la bibliographie recensent très peu de coûts. Le plus souvent, lorsque l'information est disponible elle est souvent incomplète, ce qui rend toutes comparaisons hasardeuses. Les informations pratiques les plus facilement disponibles sont celles des coûts des oxydants.

### 6.1. COÛT DE LA TECHNOLOGIE

Les seules données économiques accessibles sont celles de la littérature américaine, et concernent principalement des sites publics. A titre d'exemple, les données suivantes sont fournies sur deux études de cas américaines bien documentées (présentées dans le Tableau 5) :

**Residential Fuel Oil Release, Connecticut (ITRC, 2005)** : 5 000 \$ pour le forage des puits, 30 000 \$ pour la phase d'injection de l'oxydant et 20 000 \$ pour l'installation de la barrière servant à protéger une zone résidentielle. Soit un total de 55 000 \$.

**Active Industrial Facility, Clifton, NJ (EPA, 1998)** : 235 000 \$ pour l'ensemble de l'opération, pilote, dimensionnement, forage des puits, injection de l'oxydant, achat des produits et service de maintenance et monitoring.

Pour le premier site, au vu des informations fournies, le prix ne comprend pas la phase pilote, le dimensionnement et le service de maintenance et monitoring ; par contre, une information est donnée sur la réalisation d'une barrière hydraulique. Dans la seconde étude, le prix englobe la totalité des frais hors caractérisation. Il paraît difficile de comparer ces données.

En plus de ces problèmes d'accès à l'information, il semble ardu de normaliser ces coûts par rapport aux spécificités du site, celles-ci étant trop nombreuses :

- spécificités techniques : configuration (accessibilité, nécessité de surveillance, etc.), polluants et masses de polluants, profondeur de la source de pollution, perméabilité (plus elle est faible plus le coup de l'injection est important), nombre de puits, etc. ;
- spécificités autres : propriétaire publique ou privé, participation d'un établissement public de recherche, état de développement de la technique l'année de réalisation de l'opération, etc.

## 6.2. COÛT DU RÉACTIF

Les principaux oxydants sont le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone. Ces produits sont des produits chimiques courants. Les prix de ces produits sont présentés dans le Tableau 8, ces données proviennent de fournisseurs.

Produit	Prix (€/tonne)
Fenton	1 500 à 2 000
Permanganate	3 000 à 4 000
Ozone (production <i>in situ</i> d'une tonne)	6 000
Persulfate	2 000 à 3 000

Tableau 8 - Prix à la tonne des principaux oxydants.

Les informations obtenues auprès de professionnels, sur la part du coût de l'oxydant par rapport à l'opération globale, varient entre 5 et 40 %. Cet écart montre bien l'hétérogénéité de la répartition des coûts d'un site à un autre.

La comparaison de ces prix est délicate, car il faut les rapporter aux spécificités de chacun des produits :

- consommation réelle qui est liée à la stoechiométrie des polluants visés mais également à la consommation par d'autres réducteurs que le polluant, la stabilité de l'oxydant (temps de demi-vie) dans la matrice ;
- installations de surface nécessaires à l'injection : dans le cas de produit solide comme le permanganate de potassium, le site doit être équipé d'un mélangeur pour la solubilisation du produit ;
- solubilité du produit : plus la solubilité est faible, plus la quantité à injecter va être importante ce qui entraîne une augmentation des coûts de l'opération d'injection ;
- caractéristiques géochimiques du sol.

En conclusion, même si une comparaison des coûts recensés dans la littérature ne semble pas pertinente, les professionnels de la remédiation classent l'oxydation *in situ* de la manière suivante : le coût de cette technique est intermédiaire entre celui des techniques classiques de bioremédiation, et celui des techniques plus sophistiquées (barrière perméable réactive, techniques thermiques, etc.).

## 7. Conclusion

L'oxydation *in situ* est une technique de traitement validée au niveau international. Elle est mise en œuvre depuis une dizaine d'années aux États-Unis et depuis cinq ans en Europe. Les nombreuses études de cas, surtout en Amérique du nord, confirment le potentiel de l'oxydation *in situ* pour traiter efficacement les zones polluées par des polluants organiques. La moitié des opérations américaines et européennes listées est effectuée sur des pollutions par des solvants chlorés et dure moins de deux ans. À l'heure actuelle, beaucoup de pays européens ne possèdent pas suffisamment de références pour défendre cette technologie face à celles plus conventionnelles. L'oxydation est plus présente dans les pays du Nord de l'Europe, et plus particulièrement aux Pays-Bas où le sous-sol sableux facilite les technologies d'injection. L'analyse des études de cas pilotes et industrielles montre que cette technologie ne nécessite pas une phase de mise au point conséquente pour les professionnels de la remédiation. En effet, l'oxydation *in situ* ne fait pas appel à une technologie de pointe qui demande une très forte technicité, mais nécessite plutôt une acquisition de savoir-faire.

Malgré les nombreux avantages qu'elle présente (pas de déstructuration en surface, temps de traitement rapide...) elle est peu appliquée par rapport aux technologies conventionnelles. Les facteurs limitants sont principalement techniques et sécuritaires. La principale difficulté technique est d'obtenir un contact polluant/oxydant efficace. Dans la majorité des cas, l'oxydant est introduit par injection ; le malaxage est une technologie très anecdotique. Pour que l'injection soit efficace, il faut avoir une très bonne connaissance du milieu souterrain, géologie, hydrogéologie et géochimie.

Cette technique requiert l'utilisation de produits dangereux (les oxydants) qui peuvent engendrer des réactions violentes. Les opérations qui ont lieu en surface (transport, stockage, manipulation) sont des opérations routinières dont les risques sont connus et maîtrisés par les professionnels de la chimie. Les oxydants sont des produits courants utilisés depuis de nombreuses années dans beaucoup de domaines. Par contre, la mise en place d'un oxydant puissant dans le sous-sol est une utilisation récente de ces produits, qui nécessite une gestion spécifique des risques.

Actuellement, le développement technique de l'oxydation *in situ* se concentre principalement sur l'optimisation du contact oxydant/polluant à travers l'optimisation des techniques de mise en œuvre (injection et malaxage) et par la production de nouveaux oxydants capables de dégrader directement les poches de DNAPL et pas seulement les produits dissous.

Le traitement d'un site peut nécessiter la combinaison de plusieurs technologies. Ainsi, la technologie d'oxydation chimique est de plus en plus associée avec d'autres technologies. Dans certains exemples, l'oxydation traite le terme source, tandis que le panache est traité par un autre procédé.



## 8. Bibliographie

**Dijkshoom P.** (2003) - *In situ* chemical oxidation of chlorinated solvents with potassium permanganate on a site in Belgium. Consoil 2003.

**EPA** (1998) - Field Applications of *In situ* Remediation technologies. EPA-542-R-98-008. Disponible sur : <http://www.clu-in.org/download/remed/chemox.pdf>.

**EPA** (2004) - DNAPL remediation: selected projects approaching regulatory closure. EPA 542-R-04-016, 2004. Disponible sur : <http://clu-in.org/download/remed/542r04016.pdf>.

**Heron T.** (2003) - Permanganate oxidation of PCE in Moraine Clay at a dry Cleaning Facility. Part 1. Choice of oxidant, laboratory testing & design considerations. Consoil 2003.

**In Situ Technieken BV.** Disponible sur : <http://www.insitu.nl/index.php>.

**INRS** (1992) - Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses. Fiche toxicologique N° 123. Disponible sur : <http://www.inrs.fr/>.

**INRS** (1997) - Ozone. Fiche toxicologique N° 43. Disponible sur : <http://www.inrs.fr/>.

**ITRC** (2001) - Technical and regulatory guidance for *in situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, First edition. 25p. Disponible sur : <http://www.itrcweb.org/Documents/ISCO-1.pdf>.

**ITRC** (2005) - Technical and regulatory guidance for *in situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, Second edition. 71p. Disponible sur : <http://www.itrcweb.org/Documents/ISCO-2.pdf>.

**Larsen** (2004) - Injection of Fentons reagent *in situ*; case studies. Renare Mark. Disponible sur : [http://www.renaremark.se/filarkiv/hm2004/lars\\_larsen.pdf](http://www.renaremark.se/filarkiv/hm2004/lars_larsen.pdf).

**Pancras T.A.** (2005) - Fenton oxidation of a benzene contamination in alkaline soil. Consoil 2005.

**Plaisier W.** (2003) - Performing *in situ* chemical oxidation with fenton's reagent at a former gas work in Rotterdam. Consoil 2003.

**QDS.** Disponible sur : <http://www.qdsltd.com>

**SCRD** - State Coalition for Remediation of Drycleaners( SCR D). Disponible sur : <http://www.drycleancoalition.org/>

**SERDP** (2004) - Annual report, *In situ* chemical oxidation initiative. 10 p. Disponible sur : <http://www.serdp.org>.

**Vik E.A., Bardos P.** (2002) - Remediation of contaminated land technology implementation in Europe, CLARINET p. 70. Disponible sur : [http://www.clarinet.at/library/WG7\\_Final\\_Report.pdf](http://www.clarinet.at/library/WG7_Final_Report.pdf)

**Volkering F.** (2005) - Monitoring *in situ* permanganate oxidation of chlorinated using stable isotope analysis. Consoil 2005.



**Centre scientifique et technique**  
**Service environnement et procédés innovants**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34