

Innovasol

Rapport scientifique

Projet P1

**« Retour d'expérience :
Oxydation In Situ (ISCO) »**

Auteurs : O. Atteia

24/11/2011

InRact3a2011

Résumé opérationnel

L'oxydation in situ est une des techniques les plus utilisées pour traiter à la fois les panaches et les zones sources. Cette technique connaît encore un fort développement et fait appel à différents produits tels que le permanganate, le persulfate, le réactif de Fenton ou l'ozone. Les éléments majeurs de ce retour d'expérience sont les suivants :

- *La majorité des polluants peuvent être traités si l'oxydant adapté est choisi,*
- *il est très difficile d'atteindre une diminution des concentrations compatible avec les valeurs réglementaires dans les eaux,*
- *cependant sur certains sites les opérateurs ont réussi à éliminer plus de 98% de la pollution, même en présence de NAPL,*
- *ceci n'est possible qu'après une étude très détaillée du positionnement de la pollution, de la demande naturelle en oxydant (NOD) et des tests pilotes in situ*
- *l'effet de rebond des concentrations est courant et doit être suivi en détail, il est donc utile de réaliser plusieurs injections*
- *dans un milieu hétérogène, l'application doit être directement ciblée sur les zones peu perméables chargées en polluant,*
- *l'ISCO est compatible avec d'autres techniques (tensioactifs, bioremédiation), durant le traitement, avant ou après celui-ci.*

Objectifs

Cette partie a pour objectif de détailler la mise en œuvre sur le terrain de techniques de traitement par oxydation, communément appelées ISCO (In Situ Chemical Oxidation). A partir des données de cas tests, nous essaierons de dégager les difficultés majeures de la technique, les conditions de succès et les situations, ou mode de mise en œuvre, qui ont conduit à des échecs.

Signalons d'ores et déjà que les cas où le traitement a pu conduire à une atteinte de teneurs réglementaires dans le milieu eau sont rares.

L'analyse sera en grande partie basée sur des recherches effectuées sur des solvants chlorés car ce sont les produits qui ont été le plus traités par ISCO. Bien que les solvants chlorés ne soient pas un objectif de la fondation, nous avons retenu ces données car elles permettent de bien comprendre les mécanismes et les difficultés. Par ailleurs, si l'on considère les HAP, leur distribution verticale dans l'aquifère peut être beaucoup plus irrégulière qu'une phase flottante dans l'aquifère et présenter une distribution intermédiaire entre celle-ci et celle des solvants chlorés. Ce type de difficulté peut aussi advenir en présence d'hydrocarbures lorsque le niveau de la nappe varie notablement.

Principes

Nous ne détaillerons pas ici le comportement des polluants organiques dans le sous-sol. Il est cependant nécessaire de préciser que nous sommes concernés ici, à la fois

par DNAPL et des LNAPL qui peuvent être présents soit uniquement sous forme dissoute ou adsorbée, soit sous forme de phase organique. La présence de phase NAPL, n'est pas toujours identifiée sur le site.

L'ISCO consiste à injecter un oxydant chimique dans le sol. Cet oxydant va détruire les polluants organiques, qu'il s'agisse d'hydrocarbures, de solvants chlorés ou de HAP. Il existe différents types d'oxydants, les plus utilisés étant le permanganate de potassium (KMnO_4), le réactif de Fenton, obtenu avec de l'eau oxygénée (H_2O_2) et, d'un catalyseur (fer dissous par exemple) et l'ozone (O_3). Il existe d'autres substances (notamment le persulfate) mais elles sont bien moins utilisées.

Réactions

Permanganate (avec PCE p.ex.)



qui peut donc conduire à la précipitation d'oxyde de manganèse, notamment gênante proche du puits d'injection. Comme la totalité du manganèse ne précipite pas, selon le potentiel redox et le pH du sol, il est possible d'obtenir des niveaux élevés de Mn dissous (Mn^{2+}).

Le permanganate oxyde sans difficulté les solvants chlorés, par contre, son efficacité est variable sur les BTEX.

Le permanganate peut être sous forme de potassium à des concentrations de 3 à 4% et de sodium à 30 40%

Fenton

Le réactif de Fenton est obtenu comme suit :



Le radical $\text{OH}\bullet$ est extrêmement puissant et va pouvoir oxyder la plupart des produits organiques. Tant qu'il reste de l'eau oxygénée, le fer sert de catalyseur et peut conduire à la minéralisation des composés organiques selon la réaction générale suivante (non équilibrée) :



où X est un halogène, Cl dans le cas de solvants chlorés par exemple. Il est très difficile d'écrire correctement les réactions qui sont très nombreuses avec de nombreux intermédiaires radicalaires.

Le réactif de Fenton est assez spécifique car il nécessite donc la combinaison de deux produits et aussi parce que la réaction est fortement exothermique. D'importantes conditions de sécurité doivent être respectées pour la mise en place d'une oxydation par Fenton. Par ailleurs l'efficacité des radicaux $\text{OH}\bullet$ est très dépendante du pH, le réactif de Fenton étant efficace à partir d'un pH de 5 et en dessous. Aussi, sur certains sites, un acide est ajouté au mélange. Le réactif de

Fenton est très peu rémanent dans le sol Il existe des procédés catalytiques permettant de maintenir une activité à des pH plus élevés. Selon les conditions, le réactif restera quelques heures ou quelques jours dans le sol.

Pour le réactif de Fenton, la concentration en H_2O_2 préconisée est de l'ordre de 10% afin de limiter les effets thermiques et ne pas entraîner de réactions complexes avec les radicaux.

L'ozone

L'ozone (O_3) est un gaz, qui agit soit directement, soit par l'intermédiaire de radicaux hydroxyls comme le Fenton. La libération de radicaux dépend du pouvoir catalytique du sol. L'ozone st capable d'oxyder tous els types de contaminants organiques. Le temps de rémanence de l'ozone, comme celui du réactif de Fenton est assez faible. En général l'injection est donc conçue pour durer assez longtemps.

L'ozone est généré sur site, avec teneurs allant de 1% à partir de l'air à 5% à partir d' O_2 pur.

Tableau 1 : valeur des potentiel redox des principaux oxydants (Crimi 2011)

oxydant	Potentiel E° en V
Radica Hydroxyl	2,8
Ozone	2,1
Eau oxygénée	1,77
Permanganate	1,7
Oxygène	1,23

Même si l' H_2O_2 est bien moins cher (6 à 8 fois) que le permanganate, en tenant compte des coûts du fer ou des catalyseurs, les coûts de produits sont similaires. Le coût du Fenton est donc plus élevé en raison des précautions nécessaires à son usage. En ce qui concerne l'ozone, comme le coût provient de l'installation fixe de production, il n'est pas possible de comparer les coûts directement avec ceux d'un produit injecté.

Demande en Oxydant naturelle (NOD)

Lors de tests ISCO il est indispensable de tenir compte de la demande naturelle en oxydant. Cette demande naturelle dépend du type de sol et surtout de la présence de substances réductrices dans celui-ci. En présence de réducteurs minéraux connus, tels que la pyrite, il est déconseillé d'entreprendre un traitement par ISCO, tout l'oxydant pouvant être consommé par ces minéraux. La source de réducteur la plus classique dans les sols est la matière organique naturelle. Cependant il n'y a pas de correspondance directe entre la teneur en matière organique naturelle et la demande en oxydant. En effet l'oxydant réagit de façon différente selon le type de le degré d'humification de la matière organique naturelle. La valeur de la NOD dépend aussi de l'oxydant utilisé.

Il est donc nécessaire de mesurer directement la NOD sur le sol en place avec l'oxydant à utiliser. Cette mesure est plus significative si elle est effectuée sur colonne. Par ailleurs, l'oxydation étant progressive, la valeur de la NOD dépend du temps d'exposition à l'oxydant. Il conviendra donc de tenir compte de celui-ci pour réaliser les mesures.

Les valeurs de NOD sont souvent supérieures aux concentrations nécessaires pour oxyder le polluant. Il est difficile de donner des valeurs selon le type de sol. Les valeurs typiques pour du permanganate varient entre 0,2 à 1,2 g/kg (Albano 2010) à 5 à 10 g/kg (Siegrist 2001) , Cha (2008) cite quand à lui 0,5 à 1 g/kg.

La Figure 1 montre une distribution de fréquence des valeurs de NOD qui est compatible avec les données citées précédemment.

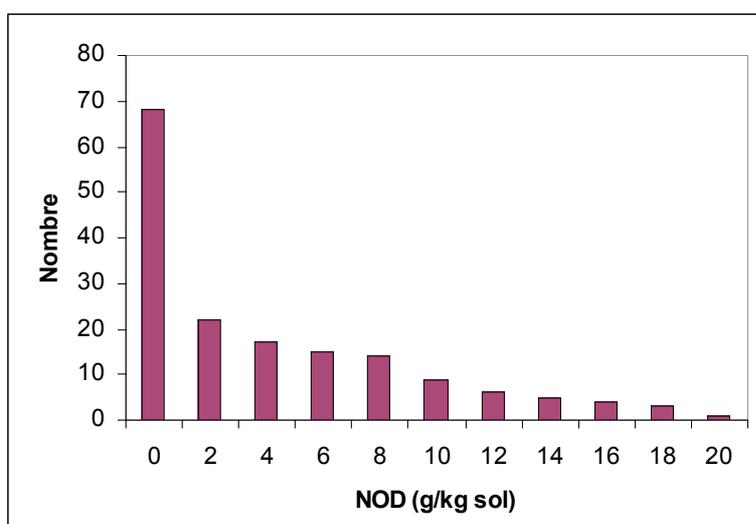


Figure 1 : Distribution des valeurs de NOD obtenues avec le permanganate sur différents sites (Siegrist 2011 p106)

Injection

L'injection de ces produits est réalisée au moyen tubes foncés (geoprobe) ou de puits (verticaux ou horizontaux) dans la zone la plus contaminée. L'injection peut être réalisée en une seule fois, ou de façon répétée, voire par recirculation d'un flux d'eau. Les quantités injectées dépendent de la quantité estimée de polluant mais aussi de la demande naturelle en oxydant, variable selon les sols.

Rebond

Après l'injection, le suivi peut montrer un phénomène de rebond des concentrations qui peut être attribué, selon les sites, à trois processus :

- L'injection a introduit dans le sol un volume important d'eau non contaminée qui a déplacé l'eau contaminée. Les écoulements naturels conduisent ensuite au retour aux concentrations ambiantes.
- Le contaminant était présent en quantité importante sous forme adsorbée et la désorption de celui-ci est assez lente. Dans ce cas, suite à la destruction du polluant dans la phase aqueuse, celle-ci est rechargée par la phase solide.

- Le contaminant est présent sous forme de phase organique et suite à l'injection et à la destruction de celui-ci dans la phase dissoute, l'eau est rechargée en polluant par la phase organique, selon le même processus que l'alinéa précédent.

Le phénomène de rebond est assez courant dans le cas d'injection d'oxydants.

Données utilisées

Contrairement aux surfactants qui ont fait l'objet de peu de tests in situ, l'ISCO est très populaire et a donné lieu à de nombreux tests. Ceux-ci sont répertoriés avec plus ou moins de précision par différents organismes (EPA, FRTR, ITRC, CLU-IN...) avec des intersections entre les documents disponibles. Malgré le grand nombre d'essais sur site, il existe relativement peu de publications scientifiques détaillant les paramètres des injections et la réussite de celle-ci.

Différentes synthèses des tests effectués in situ, ont déjà été rédigées, et ce rapport ne les remplacera pas. On citera notamment la thèse de F.Krembs avec plus de 200 sites dédiés à l'ISCO et le travail de Geosyntec avec presque autant de sites mais dont seule une partie sont dédiés à l'ISCO. Ces deux documents serviront de base à notre analyse car ils dégagent bien les grandes tendances. Cependant ils sont établis (de l'avis des auteurs) sur des données souvent très lacunaires. Par ailleurs, ces documents ne permettent pas de répondre efficacement aux questions que nous nous sommes posé, notamment vis à vis de l'origine des efficacités aussi variées. C'est pour cela que nous avons dû ré-analyser la littérature, avec nos questions comme point focal.

Analyse de l'efficacité des techniques

Il est très difficile d'analyser l'efficacité d'une technique de traitement. Il convient de séparer deux types de détermination de l'efficacité, selon l'objectif recherché :

la masse de contaminant détruite grâce à des analyses sur le solide

le flux de polluant s'écoulant de la zone source, qui est principalement déterminé par les concentrations, car les flux d'eau varient en général peu suite au traitement.

La Figure 2 montre que la relation entre la masse de polluant détruite et le flux de polluant éliminé est loin d'être linéaire. Ce genre de graphique a déjà été cité par différents auteurs. L'origine de cette différence est aisément justifiée dès que l'on est en présence d'une phase organique. En effet, dans ce cas, même après élimination de 95% de la phase organique, si il reste de celle-ci de façon dispersée, les concentrations dans l'eau peuvent rester très élevées.

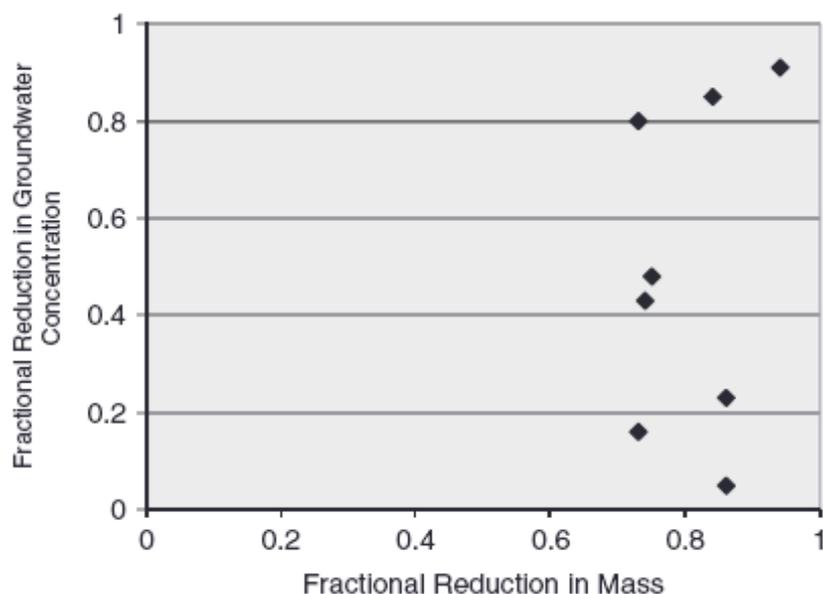


Figure 2 : relation entre réduction de la masse de la zone source et réduction des concentrations (F. Krembs 2008)

Ainsi l'objectif de destruction de 90, 95 ou 99% de la masse sera généralement plus aisé à atteindre que le même chiffre sur les concentrations ou les flux sortant de la zone source.

Par ailleurs, le chiffre définissant l'efficacité elle-même peut être sujet à discussion. En effet, si pour la masse de polluant il est logique de parler de % de la masse détruite, chiffre qui peut d'ailleurs être un objectif de dépollution. En ce qui concerne les flux ou les concentrations, ils est plus courant que l'administration fixe un seuil et non une diminution de la valeur. Et ainsi selon la valeur de départ, il faudra diminuer de 90, 95 ou 99% pour atteindre le seuil demandé, ce qui correspond à des investissements très différents.

Dans la mesure du possible, nous essaierons de dégager des efficacités en % pour la réduction massique, et des ratio entre concentrations initiales et finales pour l'analyse des flux.

Moyens mis en œuvre

Afin de déterminer l'efficacité d'une technique de traitement et de pouvoir la comparer à d'autres, il est important de tenir compte des coûts de mise en œuvre. Cependant, dans un premier temps, nous n'avons pas détaillé les coûts de mise en œuvre des techniques et ceci pour plusieurs raisons :

- en premier lieu les coûts cités ne concernent pas toujours la même prestation
- ensuite, il est assez courant que les prestataires facturent le même genre de prestation à des tarifs divers selon le contexte
- par ailleurs les études sont réalisées aux Etats-Unis et sur une période de plus de 15 ans, la conversion en euros ne serait donc pas toujours aisée

Aussi notre analyse se basera non pas sur des coûts directs, mais, lorsque cela est possible, sur des indicateurs indirects de ces coûts, c'est à dire, les quantités de produits nécessaire, le nombre, la profondeur et le type de forages, et le temps d'installation et de suivi.

Grandes tendances

Les tendances générales sur l'oxydation sont décrites de façon approfondies dans le document du NavFAC et dans la thèse et l'article de Krembs (2008 et 2010). Nous ne reprenons ici que les aspects qui nous ont semblé les plus importants, on pourra se reporter aux articles de référence pour les détails.

Les résultats de l'analyse NavFac ne permettent pas de dire si cette technologie marche mieux ou moins bien que les autres.

Krembs (2008, fig. 4.2) détaille le type d'oxydant utilisé. Il apparaît clairement (Figure 3) que sur 189 sites le permanganate et le réactif de Fenton sont les plus utilisés, l'ozone arrivant en 3^e avec beaucoup moins de sites.

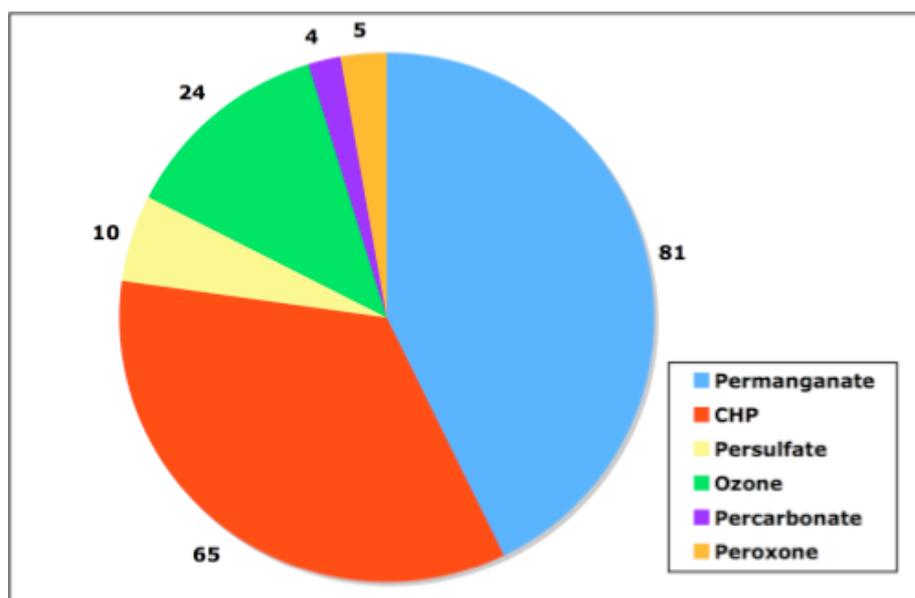
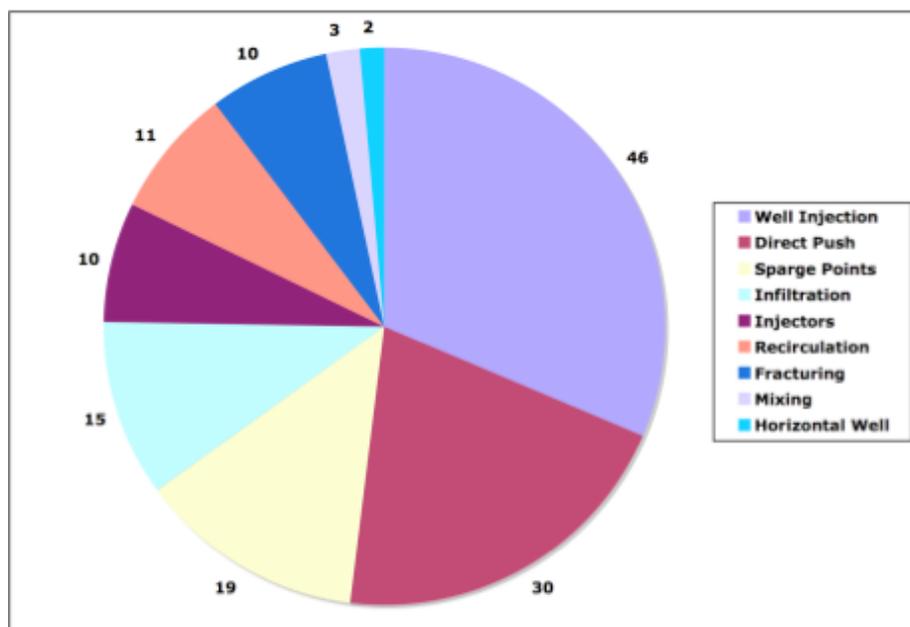


Figure 3 : proportion des différents oxydants utilisés dans la base de Krembs (2008) (CP : peroxydes en oxygénée et Fenton).

les proportions restent similaires au cours du temps, hormis le permanganate qui semble être un peu plus utilisé depuis les années 2000.

La figure 4.4 de Krembs reporte les méthodes d'injection utilisées.



On constate que les méthodes sont très variées. Malgré la facilité et le moindre coût d'injection à l'aide de direct push, les forages restent prédominants. En effet, ceux-ci permettent de réaliser plusieurs injections dans le temps, ou d'imposer des débits plus faibles. Le sparging est assez important et correspond à l'utilisation de l'ozone comme oxydant. L'infiltration est aussi un moyen spécifique, elle correspond surtout au traitement des LNAPL.

L'application de l'ISCO est effectuée principalement sur zone source

Krembs (2008) effectue aussi une comparaison assez détaillée de l'efficacité des différentes techniques utilisées

Le Tableau 2 met en évidence les différences nettes entre les oxydants. Une approche du succès du traitement peut être abordée par le biais de la fermeture des sites. Ceci ne veut pas dire que le site a atteint les critères réglementaires de qualité de l'eau. Il peut en effet y avoir accord entre les parties pour considérer un site comme traité alors que les standards de qualité ne sont pas atteints simplement parce que le régulateur considère que tous les efforts ont été entrepris et qu'il n'est pas possible d'obtenir un meilleur résultat, ou souvent, que la finalisation du traitement est laissée à l'atténuation naturelle. C'est pour cela que la fermeture d'un site est plus souvent atteinte que les critères de qualité réglementaires. Ainsi les traitements au permanganate n'ont jamais permis d'atteindre ces critères.

Les données sur le persulfate ne peuvent être interprétées car le nombre de sites est trop faible. Par contre, pour les autres techniques, il apparaît que l'ozone est plus efficace que le Fenton qui lui-même est plus efficace que le permanganate. Si la médiane du taux de réduction est similaire entre Fenton et permanganate, par contre le taux de réduction de la pollution par l'ozone est bien plus élevé. Nous analyserons les raisons de ces différences plus loin.

Par ailleurs un effet assez connu de l'oxydation in situ est le phénomène de rebond que nous avons déjà cité plus haut. Le Tableau 2 met en évidence que ce phénomène est nettement plus marqué pour le permanganate que pour les autres substances.

L'analyse des coûts doit être considérée avec beaucoup de précaution, car les coûts au m³ peuvent être très divers selon le type de polluant, la profondeur de la source et surtout la concentration du polluant par m³ qui n'est pas prise en compte ici. Cependant, en raison de la très forte différence entre ozone et les autres réactifs, il semble que l'ozone reste une des techniques les moins coûteuses.

Tableau 2 : efficacité des différents oxydants utilisés sur sites (F. Krembs 2008). Le nombre de sites considérés est entre parenthèses

	Permanganate	Fenton	Ozone	Persulfate
% sites fermés	16 (32)	27 (22)	50 (12)	0 (4)
% sites atteignant critère de qualité	0 (55)	2 (45)	31 (13)	0 (8)
% réduction médiane	51 (27)	56 (26)	96 (5)	24 (5)
coût /m ³	130 (17)	130 (10)	44 (2)	0 ()
% sites avec rebond	78 (32)	57 (21)	27 (11)	50 (2)

Ces données sont complétées par le Tableau 3, par certaines caractéristiques des essais. Le rayon d'action du permanganate est légèrement plus élevé que celui du Fenton en raison du temps de rémanence faible du réactif de Fenton. En ce qui concerne l'ozone, bien que le temps de rémanence dans le milieu soit faible, le rayon d'action moyen est important car l'ozone est injectée en continu et sous forme gazeuse.

Tableau 3 : Caractéristiques des modes d'injection (F. Krembs 2008). Le nombre de sites considérés est entre parenthèses

	Permanganate	Fenton	Ozone	Persulfate
Rayon d'action observé (m)	8 (11)	5 (6)	11 (2)	6 (3)
Dose oxydant (g/kg)	0.4 (36)	1.2 (19)	0.1 (4)	5.1 (6)
durée d'injection (j)	8 (45)	12 (42)	210 (15)	4 (7)

La dose d'oxydant est aussi assez variée entre les substances. Cette ligne permet de comprendre pourquoi le persulfate est peu utilisé : les doses nécessaires sont trop élevées. Encore une fois la dose plus importante de réactif de Fenton vis-à-vis du permanganate nécessaire provient de sa faible rémanence. L'ozone présente encore un comportement différent en raison de l'apport sous forme de gaz qui doit faciliter le contact entre le gaz et le polluant par rapport au contact entre le gaz et le substratum solide.

Les durées d'injection sont similaires entre permanganate et Fenton, par contre elles sont très longues pour l'ozone qui, étant délivré à de faibles concentrations, doit être délivré en continu sur de longues durées.

Le Tableau 4 permet de différencier l'usage des réactifs selon le groupe de polluants. Comme il a été signalé dans l'introduction, le permanganate n'est pas assez puissant pour les hydrocarbures et a donc été peu utilisé face à ce genre de pollutions. Le réactif de Fenton est utilisé sur tout types de sites. L'ozone est utilisée principalement pour les L-NAPL car il est possible de l'injecter sous la zone polluée, et avec la remontée de gaz, l'oxydant peut donc envahir toute la zone polluée.

Tableau 4 : type de réactif utilisé selon le groupe polluant (F. Krembs 2008). n nombre de sites.

	Chloroéthènes	Chloroéthanés	Chlorobenzènes	BTEX	TPH	MTBE	SVOCs
Permanganate	58	50	18	8	13	7	15
Fenton	31	33	64	50	46	20	45
Persulfate	6	28	27	13	8	13	5
Ozone	8	6	9	21	25	53	40
O3/O2	1	6	0	3	4	13	5
Percarbonate	1	6	0	11	8	0	5
n	154	18	11	38	24	15	20

La Figure 4 démontre clairement que l'efficacité du traitement varie nettement selon le type de polluant, avec une opposition principalement entre DNAPL (CVOC) et LNAPL (hydrocarbures). Celle-ci est compréhensible. En effet, les DNAPL sont difficiles à localiser ils ont généralement une distribution spatiale très hétérogène, centrée sur les zones de faibles perméabilité. Il est donc tout à fait compréhensible que le contact entre oxydant et polluant soit difficile dans ce cas par rapport aux LNAPL qui est facile à localiser et distribué de façon homogène. Même si les efficacités moyennes pour les DNAPL sont nettement plus faibles nous voyons que pour ceux-ci, il est aussi possible d'atteindre une destruction quasi-totale.

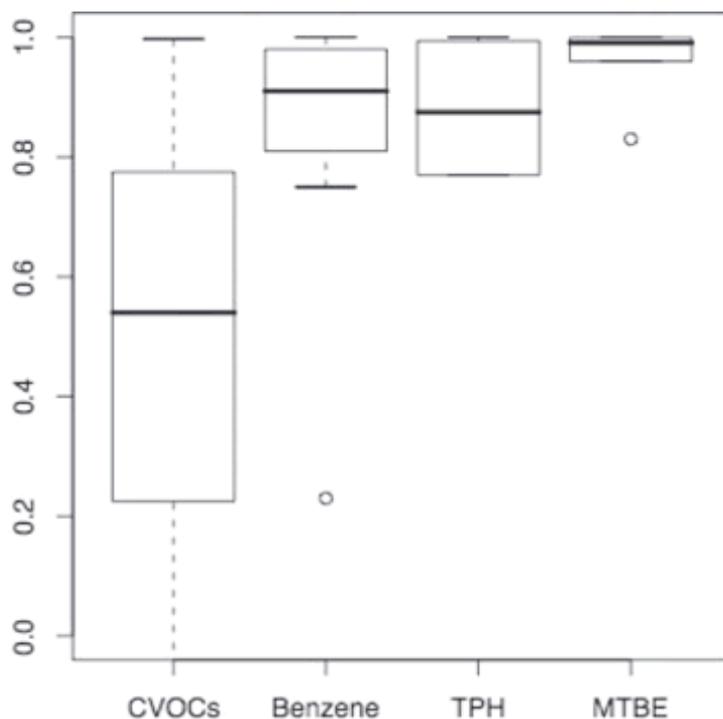


Figure 4 : efficacité du traitement (0 à 1) selon le type de polluant (F. Krembs 2008).

Les analyses effectuées par groupe de lithologie du site donnent des résultats peu probants, hormis le lien entre géologie et présence du phénomène de rebond. En effet, le rebond est nettement moins marqué sur les sites présentant une géologie homogène. Ceci peut conduire à penser que le rebond est principalement dû à la présence de polluant dans les zones peu perméables qui ne sont pas traitées par le réactif et libèreront donc par la suite du polluant.

La baisse de perméabilité due à la précipitation de manganèse est assez rare.

Analyse détaillée de certains sites

Afin de mieux comprendre l'origine de l'efficacité ou du manque d'efficacité de l'ISCO, nous avons réanalysé en profondeur plus de 50 sites et nous en avons retenu trente qui présentaient des données assez fiables. Un échange avec F. Krembs nous a confirmé que dans sa base de données, le nombre de sites avec des données fiables et suffisamment détaillées représente une minorité. Malgré une sélection, il est très difficile d'avoir une information cohérente entre les sites. Par exemple certains donnent des résultats en concentrations maximales avant et après traitement alors que d'autres donnent des moyennes ou des médianes, voire des flux ou des masses avant et après. L'information reste donc de qualité variable, nous essaierons d'en tenir compte dans notre analyse.

L'objectif premier du traitement est de détruire le polluant et donc de mesurer l'efficacité de cette action. Comme nous l'avons signalé dans les principes généraux, la mesure de réduction de masse ne donne pas le même résultat que celle de la concentration dans l'eau, voire du flux (déjà signalé plus haut).

Pour les 30 sites analysés en détail nous avons pu estimer une efficacité de traitement concernant les données sur l'eau de la nappe (Figure 5). Il apparaît clairement que sur certains sites, le traitement est peu efficace, alors que sur d'autres les concentrations peuvent diminuer de deux ordres de grandeurs.

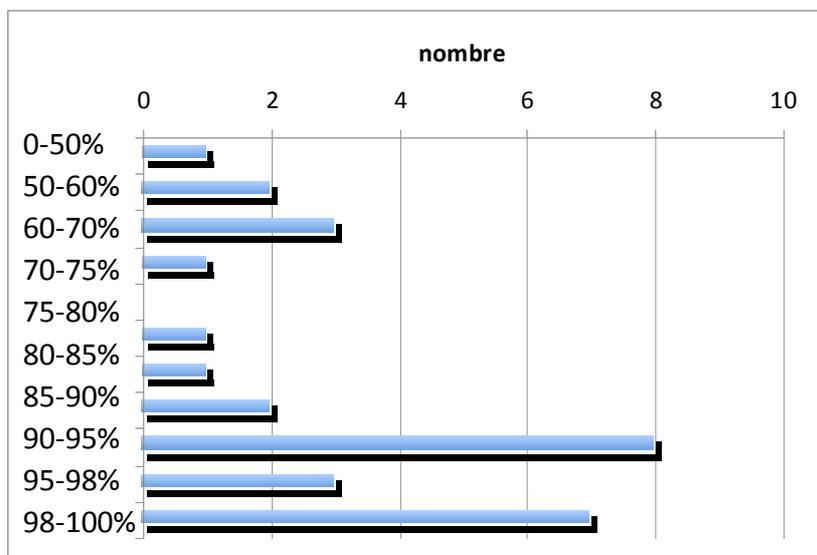


Figure 5 : efficacité du traitement calculée sur la diminution des concentrations dans l'eau sur les 30 sites sélectionnés.

Nous avons analysé plus en détail ces efficacités à l'aide de la Figure 6. Cette figure présente directement les concentrations mesurées avant et après le traitement. Il s'agit à chaque fois du même type de mesure (concentration dans l'eau). Malheureusement nous n'avons pas pu obtenir sur chaque site la même statistique : il peut s'agir de la teneur maximale ou de la moyenne. Lorsque nous avons les données précises, nous avons recalculé la médiane (paramètre statistique le plus significatif) des concentrations dans la zone source. Cette représentation permet de bien faire apparaître un fait primordial : pour une même efficacité les concentrations résultantes dépendent évidemment de la concentration de départ. Ainsi un bon rendement de 98% avec une concentration de 100 mg/L au départ, conduit à une concentration finale de 2 mg/L ce qui reste très largement en dessus de la norme acceptable dans l'eau. Hormis un site traité à l'ozone (diminution d'un facteur 1000), il n'y a pas de sites sur lesquels on part de concentrations très élevées pour atteindre une concentration très faible.

Cette figure justifie la position selon laquelle le traitement d'un site peut être considéré comme acceptable avec des concentrations résiduelles importantes, car plus de 98% de la pollution a été éliminée ;

Il semble qu'il n'y ait pas de relation directe entre la concentration de départ et l'efficacité, le traitement élimine généralement un pourcentage de la pollution.

Les différences d'efficacité entre techniques telles que le permanganate et le fenton ne sont pas très marquées sur ce graphique. L'ozone semble plus efficace que les autres, confirmant les données de Krembs (2010), cependant le trop faible nombre de sites ne permet pas de trancher vraiment.

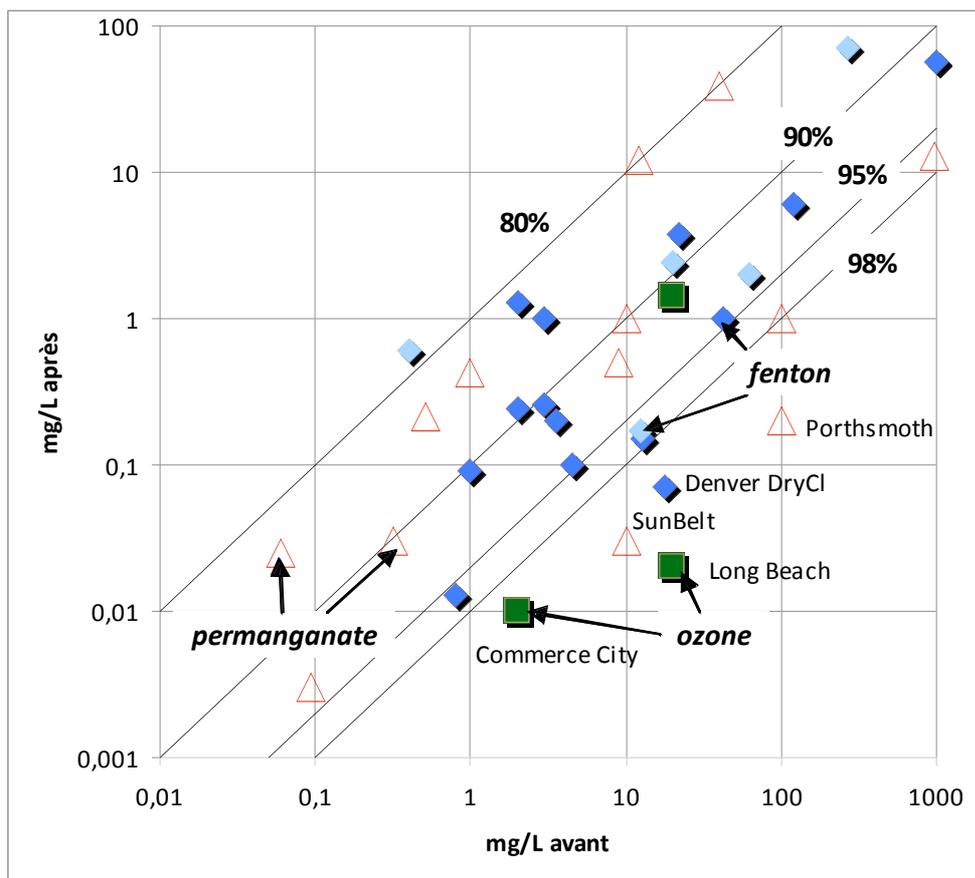


Figure 6 : concentrations avant et après traitement selon les techniques. Les lignes montrent l'efficacité des techniques de traitement.

La quantité d'oxydant utilisée par m^3 de sol traité est très variable (Figure 7). Elle varie de moins de 1 kg à presque 90 kg par m^3 de sol. Ces chiffres comportent certainement de fortes incertitudes car le volume traité est souvent assez approximatif. Il n'y a aucune relation entre dose injectée et le rendement du traitement. Si pour des doses de plus de $10\text{kg}/\text{m}^3$ le rendement dépasse 80%, et qu'il peut être très faible pour des doses injectées de moins de $1\text{kg}/\text{m}^3$, il peut aussi être très élevé pour ces mêmes doses.

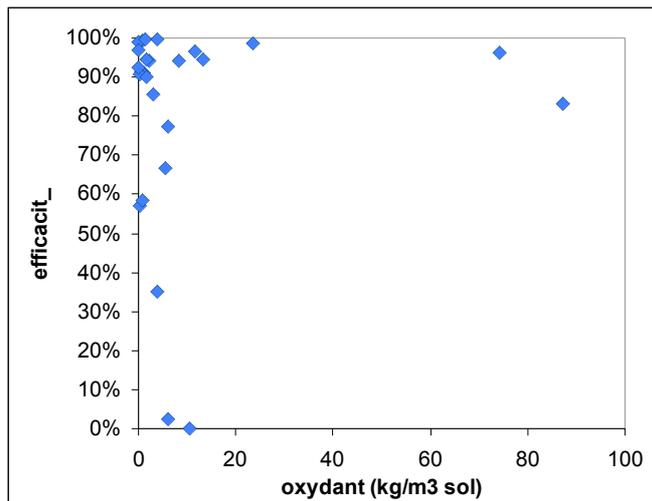


Figure 7 : relation entre quantité d'oxydant utilisé et efficacité du traitement

Comme les sites contiennent des teneurs en polluants très différentes, il est difficile d'utiliser uniquement la quantité d'oxydant par m³ injecté. Aussi, à partir de notre base de données nous avons déterminé le ratio entre quantité d'oxydant utilisé et quantité de polluant estimée, cette dernière variable étant sujette à de fortes erreurs d'estimation. La Figure 8 montre bien que le ratio oxydant/polluant varie de façon très importante, allant de 10 à plus de 2000. Cette gamme est très surprenante. Il semble que sur certains sites les opérateurs injectent des quantités élevées par pure précaution, sans tenir compte de l'efficacité réelle. Les valeurs faibles peuvent correspondre à des tests pilotes. De plus, il est clair qu'il n'y a pas de corrélation simple entre le ratio oxydant/polluant et l'efficacité du traitement. Pour les sites ayant montré une efficacité de traitement élevée (>98%), un ratio de 100 ou de 1000 peut montrer des efficacités similaires. A l'inverse, même pour un ratio élevé il est possible d'obtenir une efficacité très faible. De même que la quantité totale d'oxydant injecté pour un volume de terre donné, la quantité injectée en tenant compte de la quantité de polluant n'a pas l'air de contraindre l'efficacité du traitement.

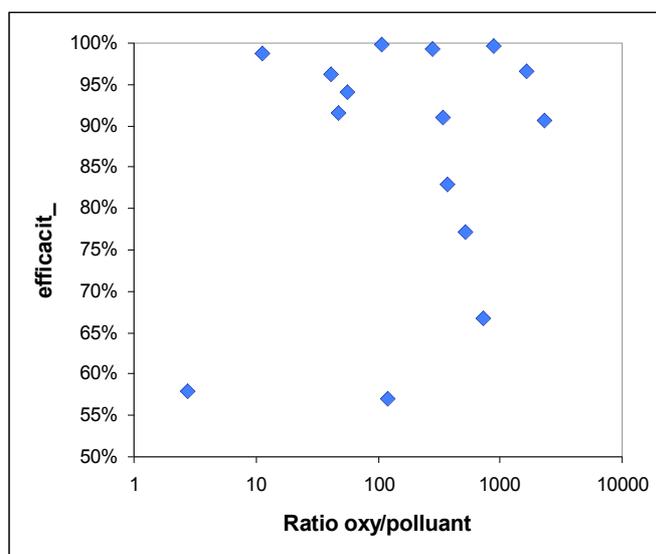


Figure 8 : relation entre le ratio oxydant/polluant et l'efficacité de traitement

Ces analyses montrent qu'il n'existe pas de relation simple permettant de déterminer, a priori l'efficacité d'un traitement par la méthode ISCO. Il semble que le succès soit lié à un nombre important de facteurs, faisant que l'opérateur a pris en compte tous les aspects importants du site. C'est aussi une des remarques majeures de Siegrist et al. (2011)

Exemples de sites

Comme il est très difficile d'identifier des relations simples entre les paramètres du site et l'efficacité du traitement nous avons choisi de donner des indications sur les sites sur lesquels le traitement a été le plus efficace.

Sur le site de Portsmouth (DOE 2000), l'injection de permanganate est effectuée par recirculation entre deux forages horizontaux, avec réinjection du permanganate qui n'a pas réagi. Les niveaux de concentration de TCE au départ sont très élevés (proche de la solubilité) avec présence de NAPL. Le traitement est effectué dans le cadre d'un projet de démonstration. L'épaisseur de la zone polluée est située entre 1 et 2 m, la zone polluée est très bien identifiée (carottage tous les 30 cm). Le test montre clairement des zones que le permanganate n'a pas atteintes, le rendement est calculé sur la zone influencée par le traitement.

Le deuxième site est celui de Denver Dry Cleaners (FRTR 2004), avec des concentrations en PCE et TCE élevées (15 -20 mg/L). Le document contient peu d'information sur le site, on sait que la pollution se situe entre 3 et 4 m de profondeur environ. Le site est traité au Fenton, avec injection « direct push » effectué en deux séries sur 244 points. Le rayon d'influence a été déterminé à l'aide d'un test pilote.

Le site de SunBelt (ITRC 2005) présente une contamination au TCE principalement qui est située à une profondeur non négligeable : 20 m, sur une épaisseur importante avec notamment 6 m de présence possible de DNAPL. L'injection de permanganate est réalisée en plusieurs profondeurs qui ont été définies à partir de mesures des teneurs sur carotte. Une injection complémentaire est réalisée après la stabilisation des teneurs suivies après la 1^{ère} injection. Les quantités de permanganate injectées sont importantes (ratio oxydant/polluant ~900)

Le site de LongBeach (ITRC 2001), peu documenté, est fortement contaminé aux HAP, avec notamment des concentrations de naphthalène dans l'eau de 20 mg/L. Le traitement est effectué avec de l'ozone injectée à partir d'un forage horizontal et de 316 points d'injections verticales et des puits d'aspiration de vapeurs dans le sol.

Le site de Commerce City (US-EPA 1998) est contaminé avec des BTEX et des hydrocarbures, les concentrations en BTEX pouvant atteindre plusieurs mg/L dans l'eau et plus dizaines de mg/kg dans le solide. L'injection est une succession d'oxygène et d'ozone, pulsée dans des puits spécifiques (nombre inconnu).

Finalement, il est aussi important de citer au moins un exemple d'échec total. Celui-ci est tiré de l'expérience que nous avons eu sur un site pollué aux solvants chlorés ou

nous avons comparé plusieurs techniques de traitement, y.c. l'ISCO réalisée par un bureau d'étude. En raison des délais liés au projet l'injection a été réalisée avant d'avoir une distribution verticale précise du polluant. Il s'est avéré que celui-ci était présent dans une couche peu perméable. Dans cette situation la quasi-totalité du permanganate injecté s'est dispersé dans les parties perméables de l'aquifère sans oxyder les polluants. Le rendement de l'opération a été quasiment nul.

Conclusion

L'analyse de la bibliographie, de notre base de données et de certains exemples détaillés nous permettent de dégager les éléments majeurs du succès pour un traitement par ISCO :

- les règles simples de calcul en fonction de la taille de la zone à traiter, ou des concentrations de polluants nécessaires pour dimensionner le traitement, ne garantissent absolument pas une efficacité significative
- les sédiments et les polluants doivent être caractérisés, et il est nécessaire de déterminer la NOD
- la présence de tests pilote semble être une des conditions d'une efficacité supérieure à 95%. Il semble que l'efficacité en vraie grandeur soit plus importante que sur pilote en raison des effets de bord sur celui-ci.
- Dans un milieu hétérogène une caractérisation très détaillée des zones peu perméables est indispensable
- Afin d'obtenir une distribution optimale de l'oxydant un contrôle de l'injection à l'aide de prélèvements est très utile
- Les traitements effectués en plusieurs étapes avec contrôle intermédiaire de l'efficacité du traitement sont les seuls à pouvoir assurer une efficacité élevée.

Cette analyse est corroborée par les recommandations du début d'ouvrage de Siegrist et al. (2011), mais aussi par une analyse effectuée par l'administration de la région de San Francisco sur le retour d'expérience de 5 sites sur lesquels les traitements par ISCO avaient été effectués, donnant de faibles résultats, que ce soit pour des pollutions aux hydrocarbures ou aux solvants chlorés. Sur 5 sites, 4 n'ont pas donné de résultats significatifs et le 5^{ème} a montré une efficacité moyenne. Les raisons invoquées par les relecteurs est la présence de milieux relativement peu perméables avec une utilisation peu précise d'injection avec la technique direct push qui a conduit à la perte de l'oxydant dans les canaux les plus perméables. L'injection n'a donc pas été réalisée au bon endroit car la caractérisation des sites n'était pas assez pertinente.

bibliographie

Ki Young Cha et Robert C. Borden, « Impact of Injection System Design on ISCO Performance with Permanganate – Mathematical Modeling Results », Journal of Contaminant

- Hydrology, no. 0 (s. d.),
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772211001136>.
- Cha, Mathematical Modeling of In Situ Chemical Oxidation with Permanganate -Model Development and Sensitivity Analyses, 2008.
- Francis H. Chapelle, Paul M. Bradley, et Clifton C. Casey, « Behavior of a chlorinated ethene plume following source-area treatment with Fenton's reagent », *Ground Water Monitoring & Remediation* 25, no. 2 (2005): 131–141.
- Michelle Crimi, Mark Quickel, et Saebom Ko, « Enhanced permanganate in situ chemical oxidation through MnO₂ particle stabilization: Evaluation in 1-D transport systems », *Journal of Contaminant Hydrology* 105, no. 1-2 (2009): 69 - 79.
- Richard S. Greenberg et al., « In-Situ Fenton-Like Oxidation of Volatile Organics: Laboratory, Pilot, and Full-Scale Demonstrations », *Remediation Journal* 8, no. 2 (1998): 29-42.
- Todd Halihan et al., « Electrical Resistivity Imaging of a Permanganate Injection During In Situ Treatment of RDX-Contaminated Groundwater », *Ground Water Monitoring & Remediation* (2011): no–no.
- John S. Haselow et al., « Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design », *Remediation Journal* 13, no. 4 (2003): 5–16.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- Heiderscheidt, dnapl source zone depletion during in situ chemical oxidation (isco): experimental and modeling studies (PhD Dissertation, Colorado School of Mines, 2005).
- Thomas H. Henderson et al., « Three-dimensional density-dependent flow and multicomponent reactive transport modeling of chlorinated solvent oxidation by potassium permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 106, no. 3-4 (2009): 195 - 211.
- E. D Hood, Permanganate flushing of DNAPL source zones : experimental and numerical investigation, 2000.
- Laura Jones, « The Impact of NOD Reaction Kinetics on Treatment Efficiency », 2007.
- Friedrich J. Krembs et al., « ISCO for Groundwater Remediation: Analysis of Field Applications and Performance », *Ground Water Monitoring & Remediation* 30, no. 4 (2010): 42–53.
- Byung Sun Lee et al., « Efficacy of controlled-release KMnO₄ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study », *Chemosphere* 74, no. 6 (février 2009): 745-750.
- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- Byung Sun Lee et al., « Efficacy of controlled-release KMnO₄ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study », *Chemosphere* 74, no. 6 (février 2009): 745-750.
- S Reitsma et Q.L Dai, « Reaction-enhanced mass transfer and transport from non-aqueous phase liquid source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 49, no. 1-2 (mai 2001): 49-66.

- M. Schnarr et al., « Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media », *Journal of Contaminant Hydrology* 29, no. 3 (février 1998): 205-224.
- E.S. Lee, Y.C. Seol, Y. Fang, et F.W. Schwartz, « Destruction Efficiencies and Dynamics of Reaction Fronts Associated with the Permanganate Oxidation of Trichloroethylene », *EST* 37 (2003): 2540-2546.
- Joan Siegal et al., « In situ chemical oxidation of residual LNAPL and dissolved-phase fuel hydrocarbons and chlorinated alkenes in groundwater using activated persulfate », *Remediation Journal* 19, no. 2 (2009): 19–35.
- B. A. Smith, Amy L. Teel, et Richard J. Watts, « Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent », *Journal of Contaminant Hydrology* 85(3-4) (2006): 229-246.
- N.R. Thomson et al., « Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 154 - 171.
- E. D Hood, *Permanganate flushing of DNAPL source zones: experimental and numerical investigation*, 2000.
- N.R. Thomson et al., « Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 154 - 171.
- Michael A. Urynowicz, Balamurali Balu, et Umamaheshwari Udayasankar, « Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids », *Journal of Contaminant Hydrology* 96, no. 1-4 (février 2008): 187–194.
- Michael A. Urynowicz, Balamurali Balu, et Umamaheshwari Udayasankar, « Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids », *Journal of Contaminant Hydrology* 96, no. 1-4 (février 2008): 187–194.
- J.L. Heiderscheidt, R.L. Siegrist, et T.H. Illangasekare, « Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones », *Journal of Contaminant Hydrology* 102, no. 1-2 (2008): 3 - 16.
- R. H. Waldemer et P. G. Tratnyek, « Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate », *Environ. Sci. Technol* 40(3) (2006): 1055-1061.
- R. H. Waldemer et P. G. Tratnyek, « Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate », *Environ. Sci. Technol* 40(3) (2006): 1055-1061.
- C.K. J. Yeh, H.M. Wu, et T.C. Chen, « Chemical oxidation of chlorinated non aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems », *Journal of Hazardous Materials* B96 (2003): 29-51.
- Yun Zou, Guo H. Huang, et Imran Maqsood, « Time-varying optimal design for groundwater bioremediation: The pilot-scale study of a western Canadian site », *Ecological Engineering* 35, no. 8 (août 2009): 1138-1151.