

LES TECHNIQUES DE NON-COMBUSTION POUR LA DESTRUCTION DES DÉCHETS CONTENANT DES POPs : UN BRIEFING DE L'IPEN SUR LA GESTION ÉCOLOGIQUEMENT RATIONNELLE DES POPs

Ce document décrit d'une part des techniques éprouvées de non-combustion disponibles sur le marché pour la destruction des polluants organiques persistants (POP) qui ont été jugées appropriées pour les pays en développement par les experts des Nations Unies, et d'autre part décrit aussi les problèmes liés à l'utilisation des méthodes de combustion telles que l'incinération pour tenter de détruire les POPs. L'application des techniques de non-combustion pour la destruction des POPs n'a jamais été aussi importante. En dépit des exigences de la Convention de Stockholm de détruire ou de transformer de manière irréversible les POPs afin qu'ils ne présentent plus les caractéristiques de ceux-ci, de grands stocks des 12 POPs originaux n'ont toujours pas été détruits, en particulier les huiles et équipements contenant des PCB.¹

L'ajout de 16 nouveaux POPs depuis l'entrée en vigueur de la Convention a créé de nouveaux stocks massifs de déchets contenant les POPs nécessitant une destruction. Dans l'avenir, un plus grand nombre de ces produits chimiques dangereux devraient être répertoriés pour destruction et il y aura plus de stocks à gérer. Les stocks actuels incluent de grands volumes de plastiques contaminés par les ignifugeants bromés et des paraffines chlorées de chaînes courtes (SCCP), des produits en fin de vie contenant des taux élevés de PFAS et du polystyrène contaminé au HBCD.

De nombreux gouvernements étudient les moyens de détruire ces stocks. Les techniques disponibles peuvent être divisées en deux groupes : les *techniques de combustion* et les *techniques de non-combustion*. La plus grande différence entre ces deux techniques réside dans le fait que les processus de combustion génèrent involontairement des POPs en brûlant des déchets de POP, ce qui compromet l'objectif de la convention, tandis que *les installations de non combustion fonctionnent par des moyens chimiques ou*

mécaniques et NE PRODUISENT PAS DE POP EN PLUS.

Les technologies de combustion doivent être évitées. Elles comprennent :

- **Les incinérateurs (la combustion en masse, la pyrolyse, la gazéification, l'arc de plasma)**
- **Les fours à ciment**
- **Les usines de métallurgie**

Les principaux problèmes liés aux technologies de combustion sont la génération des POPs non intentionnels tels que les dioxines et les furannes chlorés, qui peuvent être émis dans l'air et être rejetés dans les résidus d'épuration des gaz de combustion provenant de l'installation de combustion. Les incinérateurs rejettent également des dioxines à travers leurs résidus de cendres, ce qui entraîne une contamination de la chaîne alimentaire.² Les fours à ciment sont dotés de filtres anti-émissions très basiques par rapport aux incinérateurs. Ils subissent des variations de température et un excès d'oxygène, ce qui augmente le risque de formation des POP non intentionnels et les émissions de POP. Les fours à ciment ne disposent pas de système de refroidissement rapide pour refroidir les gaz de combustion et réduire la synthèse de novo des dioxines.³ Les refroidissements sont utilisés comme une exigence de base dans les incinérateurs de déchets dangereux pour atteindre ce but. Récemment, un four à ciment moderne en Autriche brûlant des déchets contenant le HCB a contaminé la vallée de Görtschitztal à Kärnten. Le HCB a été trouvé dans le fourrage, le bétail, le lait et chez l'homme. Des centaines de bovins laitiers ont été abattus pour empêcher la production de lait contaminé et 800 tonnes de produits laitiers ont été détruits.⁴ Les usines de métallurgie sont égale-

1 83% of all PCB have not yet been destroyed despite a 2028 deadline for destruction. UNEP (2017) PCB a Forgotten Legacy? 2028: Final Elimination of PCB. <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-PCB-TOR-PEN-2017.English.pdf>

2 <https://ipen.org/documents/toxic-ash-poisons-our-food-chain>

3 Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582-3591

4 Weber, R., Schlumpf, M., Nakano, T. et al. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22: 14385. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5162-7> & <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5162-7>

ment connues comme étant une source de production de POP non intentionnels (en particulier de dioxine)⁵ et devraient être évitées pour la combustion des déchets contenant des POPs car elles ont également des limites similaires à celles des fours à ciment en termes de contrôle de la pollution. Les incinérateurs de déchets, les fours à ciment et les usines de métallurgie sont tous listés dans la boîte à outils des dioxines sur les Meilleures Techniques Disponibles / Meilleures Pratiques Environnementales (MTD/MPE)⁶ de la Convention de Stockholm en tant que sources connues d'émissions et de rejets de dioxines.

Pour éviter la perpétuation de la production des POPs, il est essentiel que les pays adoptent une technologie de non combustion pour détruire les déchets de POP. Certaines des techniques de non-combustion les mieux développées et disponibles dans le commerce sont décrites ci-dessous. Cette liste n'est pas exhaustive, mais représente les technologies largement exploitées et commercialement éprouvées.

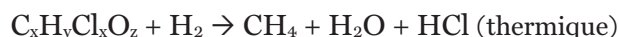
RÉDUCTION CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE (RCPG)

La RCPG a été développée initialement au Canada dans les années 1980 et était exploitée à l'échelle du laboratoire avant d'être commercialisée et exploitée à pleine échelle commerciale dans les années 1990. Une installation de la RCPG à grande échelle située à Kwinana, en Australie occidentale, a fonctionné pendant cinq ans au cours des années 90, détruisant l'ensemble du stock de PCB de cet État et une grande partie du stock de POP de l'Australie. La même technologie a été développée davantage et a été plus tard mise en place à l'échelle pilote et commerciale au Canada, aux États-Unis et au Japon et a la capacité démontrée de détruire tous les POPs à des niveaux d'efficacité de destruction élevés.

La technologie RCPG est basée sur l'utilisation d'hydrogène à des températures élevées (environ 875° C) et à basse pression pour obtenir une réduction thermo-chimique des composés organiques. Le volume de matières solides contaminées est placé dans une chambre hermétique appelée le Processeur de Réduction Thermique à fonctionnement Discontinu (TRPB), où les POPs sont désorbés thermiquement

et transportés dans le réacteur par le gaz hydrogène chauffé. Les POP liquides sont préchauffés et injectés directement dans le TRPB. Le volume des sols et des sédiments contaminés sont traités dans un Système de Réacteur TORBED, une version modifiée du TRPB permettant un débit plus élevé. Un traitement préalable de certains déchets est nécessaire et le système nécessite de l'électricité, de l'hydrogène, de l'eau et des substances caustiques pour le nettoyage. La 3^{ème} génération de la technologie (développée par Hallett Environmental & Technology Group Inc. de l'Ontario, Canada) peut également générer de l'énergie à partir d'un excès de gaz de traitement à base de méthane riche en hydrogène qui dépasse de manière significative les exigences parasites du processus⁷ et permet l'exportation d'énergie. Les réactions qui se produisent génèrent du méthane et ensuite, le méthane est converti en hydrogène dans un système de gaz de procédé à régénération automatique et à recirculation.

La chimie générale de la conversion de la structure d'un hydrocarbure contenant le chlore et éventuellement l'oxygène peut être exprimée comme suit :



Le méthane est converti en hydrogène via les réactions de reformage à vapeur et du changement gaz-eau, qui sont exprimées de la manière suivante:



Les résidus issus du processus comprennent de la liqueur d'épuration et de l'eau convenant aux rejets industriels, ainsi que des matériaux solides (fûts en métal, etc.) qui sont décontaminés et sont appropriés à la mise en décharge. Les émissions sont principalement du chlorure d'hydrogène, du méthane et d'autres hydrocarbures, y compris le benzène. Un spectromètre de masse en ligne peut analyser tous les gaz de sortie du réacteur pour garantir une déchloration complète. Les gaz, après le nettoyage du chlorure d'hydrogène, peuvent ensuite être remis en circulation ou répartis entre le réacteur et l'alimentation en combustible de la chaudière. Le système peut fonctionner en modes modulaire, transportable et fixe, y compris les TRPB transportables pour traiter la décontamination sur site des sites contaminés par les POP.

5 Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5-7, February 2001, Pages 729-735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)

6 Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. http://toolkit.pops.int/Publish/Main/II_01_Waste.html

7 This refers to the energy required to run the technology.

Un double système de TRPB peut traiter environ 75 tonnes de solides par mois. Les entrées de liquide peuvent être traitées dans une capacité de 2-4 litres par minute. Un réacteur TORBED semi-mobile peut traiter environ 300 à 600 tonnes par mois. Les principaux avantages sont la destruction complète de tous les POPs, l'auto régénération du gaz de traitement de l'hydrogène, la mobilité et une faible empreinte au sol (1000 m²) pour les systèmes ayant un débit de 70 tonnes/mois pour de plus petits stocks ou des sites contaminés, de faibles quantités de résidus issus de processus solides et une longue durée historique d'utilisation commerciale réussie. Les récentes estimations de coûts pour la mise en place d'une centrale GPCR représentent environ 50 millions USD pour la construction et 1 million USD pour la formation du personnel.⁸ Cela représente environ 10% du coût d'un incinérateur de déchets moderne.

OXYDATION SUPERCRITIQUE DE L'EAU (OSCE/ SCWO)

Un certain nombre de sociétés ont mis au point à la fois les deux systèmes d'oxydation de supercritique et sous-critique de l'eau au cours des 30 dernières années, et certaines d'entre elles possèdent une vaste expérience commerciale dans la destruction des POPs tels que les PCB. Les technologies partagent les mêmes principes de destruction des matières organiques en utilisant un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène ou le nitrite. Le terme « supercritique » fait référence à l'état de l'eau juste avant son changement de phase en passant d'un liquide à un gaz sous chaleur et pression (par exemple 374° C et 218 atmosphères). L'eau sous-critique fait référence à l'état de l'eau juste en dessous de son niveau critique (par exemple 370° C et 262 atmosphères). Dans cet état, les matières organiques peuvent être rapidement oxydées et décomposées. Pour la destruction des PCB, les conditions typiques de réaction sont les suivantes : température 400 - 500°C, pression 25 MPa, avec un temps de réaction de 1 - 5 min.

Les systèmes supercritiques sont généralement injectés avec les déchets en même temps que de l'eau et de l'oxygène dans une colonne ; ils sont mélangés, chauffés et comprimés jusqu'au point de la supercriticalité. Le système est totalement fermé. Les propriétés de l'eau dans cette phase ont une énergie cinétique moléculaire élevée, hautement réactive et, combinées à l'oxygène, peuvent oxyder et détruire les déchets organiques. Les résultats de la réaction sont l'azote, l'eau

et le dioxyde de carbone. La destruction des POP chlorés entraîne une production d'acide chlorhydrique élevée. L'environnement hautement acide qui en résulte nécessite que les équipements de structure des cuves de traitement soient résistants à la corrosion, tels que des alliages de titane en combinaison avec des additifs anticorrosifs tels que le carbonate de sodium. Le procédé n'est pas approprié au traitement des déchets solides, mais il peut être utilisé pour traiter les déchets aqueux, les huiles, les solvants, les suspensions et les solides d'un diamètre inférieur à 200 µm. Les premières versions de la technologie étaient sujettes à la corrosion, mais ce problème a été résolu avec l'utilisation des matériaux résistants à la corrosion.

En 2013, il y avait 3 usines entièrement opérationnelles, 5 usines étaient construites et l'on avait prévu en construire 9 autres. Entre-temps, plusieurs de ces usines seront devenues opérationnelles. L'usine la plus ancienne se trouvant au Japon est exploitée par la Société japonaise de sécurité environnementale (JESCO ; Japan Environmental Safety Corporation) pour la destruction des PCB, avec une capacité de 2 000 kg de PCB par jour (Marrone et al 2013). Bien que les coûts puissent varier considérablement en raison de la capacité et du type de OSCE mis au point, une étude réalisée par Aki et al (1998) a montré que la destruction des déchets dangereux issus de l'industrie pétrochimique pouvait être réalisée à un coût nettement inférieur en mettant en œuvre le système OSCE plutôt qu'en recourant à l'incinération. Les coûts d'installation étaient 15% moins coûteux et les coûts de fonctionnement de l'OSCE ne représentaient que 10% environ des coûts d'incinération de liquides dangereux. L'armée américaine fait maintenant largement recours à l'OSCE pour détruire des déchets dangereux et des armes chimiques, y compris des unités mobiles basées sur des navires. Marrone, résumant un bilan complet de la situation mondiale de l'OSCE, note que « la commercialisation de la technologie de l'OSCE reste un domaine d'intérêt et d'activité très intenses ». Les principaux avantages de l'OSCE sont les suivants : de très faibles émissions, de faibles coûts, une efficacité de destruction (DE) élevée, et peu de ressources associées (catalyseurs) pour une utilisation dans des endroits éloignés.

HYDRODEC

Le système Hydrodec est une technologie mise au point en Australie par l'Organisation de Recherche Scientifique et Industrielle du Commonwealth (en anglais Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) pour la rénovation de l'huile

de transformateur et la destruction simultanée des PCB, et était à l'origine connue sous le nom d'hydrogénation catalytique. L'usine 'Hydrodec' a été créée en 2004 et a commencé ses activités en Australie. L'usine australienne traite actuellement 6,5 millions de litres de pétrole par an et l'usine américaine, 45 millions de litres par an. Un processus similaire au Japon peut traiter 2 tonnes de PCB pur par jour avec une DE de 99,9996~99,9999%. (Vijgen 2008).

Selon les développeurs australiens de la technologie,⁹ le procédé Hydrodec repose sur l'hydrogénation modérée de l'huile usée dans un réacteur catalytique à lit garni (catalyseur à base d'hydrogène et de palladium sur carbone (Pd / C) dispersés dans de l'huile de paraffine), fonctionnant à des températures et pressions modérées. Dans les conditions du procédé, l'hydrogène réagit avec les hétéroatomes de l'huile elle-même, ainsi qu'avec tous les organochlorés présents. Les catalyseurs à base de métaux nobles sont efficaces, mais l'on connaît qu'ils peuvent être facilement contaminés par des contaminants tels que le soufre dans l'huile. Les développeurs d'Hydrodec ont surmonté ce problème en utilisant un additif exclusif qui élimine le chlorure d'hydrogène et garantit que l'acide chlorhydrique produit ne conduit pas à la dégradation du catalyseur et réduit les réactions de craquage d'hydrocarbures à la surface du catalyseur. Après un programme d'optimisation des catalyseurs et des processus, il a été possible de garder la structure d'hydrocarbures de l'huile de transformateur pratiquement inchangée, tout en obtenant une destruction des PCB supérieure à 99,999% (Duffy et Fookes 1997). Bien que l'application commerciale de ce procédé soit la destruction des PCB et le rajeunissement de l'huile de transformateur sans PCB, il a été testé sur une gamme de POP (voir tableau ci-dessous) avec des résultats de DE élevés et est considéré comme applicable à la plupart des POPs sous forme liquide.

Composé	Intrant Concentration (mg/kg)	Produit Concentration (mg/kg)	Efficacité de la Destruction (%)
PCB	40,000	< 0.027	> 99.99993
DDT	40,000	< 0.004	> 99.99999
PCP	30,000	< 0.003	> 99.99999
HCB	1,340	< 0.005	> 99.9996
1,2,3,4-TCDD	46	< 0.000004	> 99.99999

9 Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15-17, 1997.

Les émissions issues du procédé Hydrodec sont constituées de gaz de purge soumis à deux étapes de lavage caustique pour éliminer les gaz acides tels que le H₂S et le HCl. Le gaz de purge est ensuite passé dans une chambre de combustion catalytique pour brûler l'hydrogène résiduel et tous les hydrocarbures non condensables (méthane, éthane) formés au cours du processus (Duffy et Fookes, 1997). Les effluents contaminés par le chlore sont lavés avec une solution caustique. Par conséquent, les déchets aqueux contenant des chlorures de métaux (résultant de la neutralisation de HCl formé) constituent un autre courant de traitement. Ces eaux usées issues du processus sont collectées et éliminées, mais dans l'immédiat, il est proposé de traiter les eaux usées dans une usine de traitement des eaux usées sur site par ozomolyse et échange d'ions, ce qui permettra de recycler les eaux traitées dans le processus (ONUDI 2007).

DÉCHLORINATION CATALYTIQUE DE BASE (DCB)

La DCB a été développée conjointement par la US Navy et la US Environmental Protection Authority (US EPA) pour décontaminer les liquides, les sols, les boues et les sédiments contaminés par des composés organiques chlorés, en particulier les PCB, les dioxines et les furannes. Le processus de la DCB a été approuvé par le Bureau des substances toxiques de l'EPA en vertu de la TSCA¹⁰ pour le traitement des PCB (ONUDI, 2007). Le brevet technologique a ensuite été transmis aux développeurs et est détenu par le BCD Group USA. Il est autorisé à opérer aux États-Unis, en Australie, en Nouvelle-Zélande, au Mexique, au Japon, en Espagne et en République Tchèque.

La technologie de déchloration catalytique de base est un processus en deux étapes. La première étape consiste à utiliser la désorption thermique indirecte (la désorption thermique directe entraîne un excès de gaz contaminés coûteux à traiter) pour extraire les POP de la matrice qu'elle contamine, tels que des gravats, le sol ou les sédiments en utilisant un processus continu. La deuxième étape consiste à prélever les POP concentrés ou purs désorbés au cours de la première étape et à les traiter en discontinu, en les détruisant dans un récipient réactionnel chauffé et agité. Cette étape implique une réaction de transfert d'hydrogène. Une huile de support agit en tant que donneur d'hydrogène et milieu de suspension pour l'hydroxyde de sodium. L'huile est chauffée à 326° C (point de fusion de NaOH) et la NaOH, un réactif et

10 The Toxic Substances Control Act is a United States law, passed by the United States Congress in 1976 and administered by the United States Environmental Protection Agency, that regulates the introduction of new or already existing chemicals.

le concentré de POP provenant de la désorption sont ajoutés. Dans des conditions exothermiques, l'hydrogène se sépare de l'huile du donneur et s'attache au chlore lié des POP (en supposant les POP chlorés). En combinaison avec un réactif exclusif, la réaction produit de la vapeur d'eau et du chlorure de sodium. Après évaluation de la réaction, l'huile et les boues sont rejetées du réacteur et l'huile peut être recyclée dans le prochain lot de procédé. Les boues peuvent être neutralisées pour la mise en décharge ou utilisées pour le traitement des eaux usées acides (ONUDI, 2007).

Des installations pour la DCB modulaires, transportables et fixes ont été construites. La capacité de débit pour la phase de désorption varie en fonction de l'application et se situe entre 100 kg/h et 20 tonnes/h (STAP GEF 2004). Les réacteurs DCB sont limités par le contenu solide dans les déchets du réacteur et traitent généralement 1 à 3 tonnes par lot et 2 à 4 lots par jour. Des rendements de destruction élevés (4-6 neufs ou 99,9999%) ont été démontrés pour le DDT, les PCB, le PCP, le HCB, le HCH et les dioxines (PCDD / F). Les émissions sont très faibles, comme pour la plupart des réacteurs discontinus et des unités de désorption indirecte. La masse totale des gaz émis est un ordre de grandeur inférieur à celui des incinérateurs ou des unités de désorption similaires à combustion directe (STAP GEF 2004). Il a été prouvé que cette technologie traitait à la fois les POPs à haute résistance et les débits importants de sols contaminés, y compris des sols fortement contaminés par la dioxine à Spolana, en République Tchèque.¹¹ Les coûts relativement bas des additifs (l'hydroxyde de sodium étant le principal coût des intrants) en font une technologie appropriée pour une application dans la plupart des pays en développement.

BROYAGE À BILLES

Cette technologie est une application mécano-chimique qui combine un impact mécanique avec des réactifs chimiques pour créer une réaction de réduction des substrats chlorés tels que les PCB ou les pesticides. L'objectif est de parvenir à une déshalogénéation réductrice des déchets de POP. Les déchets contaminés par des POP sont placés dans le broyeur à billes avec un composé de métal alcalin qui agit en tant que donneur d'hydrogène et vibre vigoureusement pour permettre l'agitation des billes d'acier, du réactif et du mélange de déchets. Le processus est conduit à tempé-

rature ambiante, dans des récipients fermés, et aucun chauffage n'est requis. Il n'y a pas de gaz de procédé à gérer, évitant ainsi le rejet des composés organiques dangereux. Le chlore contenu dans les déchets de POP est converti en composés inorganiques appelés CaCl_2 ou $\text{Ca}(\text{ClOH})$.

Les réactifs peuvent inclure l'oxyde de calcium (CaO), le magnésium (Mg), le sodium et d'autres métaux, y compris leurs oxydes. Le matériau contaminé est placé dans le broyeur à billes, qui est essentiellement un récipient en métal pouvant fonctionner comme un réacteur discontinu ou même comme un réacteur continu avec le réactif et les roulements à billes. En plus des PCB et des pesticides, il a également été appliqué avec succès sur des sols contaminés par les dioxines. Trois applications commerciales sont bien développées et reposent sur les mêmes principes : la déshalogénéation par réaction mécano-chimique de Tribochem (DRMC), la destruction mécano-chimique (DMC) d'EDL et le Radicalplanet (Research Institute Pty Ltd). Des expériences en laboratoire utilisant le broyage à billes se sont également révélées efficaces pour détruire l'hexabromocyclododécane (Zhang et al 2014a) et les éthers diphényles polybromés (Zhang et al 2014b).

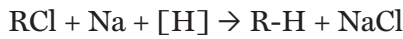
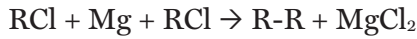
Un fournisseur de technologie (EDL Europe) décrit son processus de destruction mécano-chimique (DMC) :

« ... les points de collision boule à boule et boule-à-surface sont les principales régions d'initiation de la rupture/fracture et de la réaction chimique. Les réactions induites au point de fracture incluent la formation de radicaux et le transfert d'électrons entraînant la destruction des liaisons chimiques. EDL exploite ce phénomène chimique pour détruire même les contaminants les plus persistants qui constituent une menace pour la santé humaine et l'environnement. »

EDL utilise une version de cette technologie brevetée connue sous le nom de destruction mécano-chimique (DMC) pour assainir les sols et les pesticides. Dans leur version de la technologie, un arbre de filature central supplémentaire équipé de rotors est inclus avec la cuve principale du réacteur. Lorsque l'arbre tourne, il agite les roulements à billes à grande vitesse, ce qui entraîne un taux beaucoup plus élevé d'impacts balle à boule et balle à la surface. La chimie est très complexe et repose sur des transformations radicales impliquant des espèces radicalaires organométal-

¹¹ http://www.recetox.muni.cz/coe/sources/workshop_1_rba_pts/V11-Fairweather.pdf

liques. Les versions simplifiées des réactions sont présentées ci-dessous (ONUUDI, 2007).



Plus récemment, EDL Europe a mené un essai de remédiation, conjointement financé par le PNUD et le FEM, d'une ancienne base aérienne américaine située à Bien Hoa (Vietnam), traitant 150 tonnes de sols contaminés par les dioxines et les PCB de type dioxine. La technologie a atteint une DE élevée pour la dioxine, ramenant ses taux dans le sol à 1000 ppt (1 ppb). Un certain nombre d'autres technologies ont été testées sur le site de Bien Hoa afin d'évaluer l'adéquation de la réhabilitation à grande échelle du site. La DMC a été retenue parmi les critères de sélection et les estimations de coûts par rapport à l'incinération des déchets contenant les dioxines étaient d'environ 60 millions USD moins chères pour le processus de la DMC, qui ne génère pas de POP non intentionnels. L'on a également mené à bien des projets de traitement des pesticides, des PCB et des dioxines pour les forces armées américaines en Alaska et en Californie, ainsi que pour le gouvernement japonais et de nombreux projets privés. Les premiers travaux d'assainissement majeurs ont eu lieu à Mapua, en Nouvelle-Zélande, dans un site fortement contaminé par le lindane, le DDT, la dieldrine et l'aldrine. Le site sert maintenant comme un lieu résidentiel mixte et récréatif.

RÉDUCTION AU SODIUM (RS)

Ce processus implique la réduction des PCB en utilisant du sodium métallique dispersé dans un support d'huile minérale. Son application principale est l'élimination in situ des PCB issus des transformateurs actifs, permettant aux transformateurs de continuer à fonctionner à l'état décontaminé sans perte de capacité diélectrique de l'huile minérale. Les produits de ce procédé comprennent le chlorure de sodium, les

huiles de pétrole, l'eau alcaline et les polybiphényles qui ne sont plus halogénés. Des unités fixes et mobiles sont disponibles, avec des unités mobiles capables de traiter 15 000 litres d'huile de transformateur par jour. De nombreux fournisseurs exploitent des systèmes RS et la plupart des huiles à PCB contenant des taux supérieurs à 50 ppm (limite réglementaire pour les déchets de POP contenant des PCB) en Amérique du Nord, en France et en Allemagne ont été traitées à l'aide de cette technologie.

Dans la plupart des procédés RS, le liquide organique contenant de l'huile à PCB est mélangé avec une fine dispersion de sodium dans de l'huile hydrocarbonée. Généralement, la réaction est conduite dans un récipient réactionnel discontinu sous agitation standard, sauf si un traitement in situ est appliqué (généralement dans des transformateurs électriques). La technologie fonctionne sous pression atmosphérique et à des températures modérées, normalement entre 80 et 180 ° C. Les produits de réaction basiques comprennent principalement divers hydrocarbures déshalogénés de poids moléculaires élevés (polyphényles), des halogénures de sodium et de petites quantités d'hydrogène (ONUUDI, 2007). Les produits pétroliers peuvent être réutilisés et les boues inorganiques éliminées. Dans certains cas, l'extraction par solvant peut être utilisée comme prétraitement pour éliminer les PCB des enveloppes de transformateur poreuses et des autres matrices d'adsorbant avant le traitement RS. Les PCB qui sont à l'état solide doivent être dissous et retirés des solides avant le traitement RS et doivent être déshydratés. L'élimination de l'eau est essentielle en raison de la forte réactivité du sodium dispersé avec de l'eau, de la génération ultérieure d'hydrogène et du risque d'explosion. Le RS est une technologie relativement simple, à faibles émissions et à faible coût, avec une DE élevée, lorsqu'elle est appliquée à des huiles PCB diluées. La disponibilité et la commercialisation sont élevées et l'huile PCB traitée peut être réutilisée avec des économies considérables pour les opérateurs de services publics et les autres propriétaires de transformateurs.

REFERENCES

- Aki, S.N.V.K, (1998) An Economic Evaluation of Catalytic Supercritical Water Oxidation: Comparison with Alternative Waste Treatment. *Technologies Environmental Progress* (Vo1.17, No.4)
- Marrone, P.A. (2013) Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. of Supercritical Fluids* 79 (2013) 283–288
- Ming-Xiu Zhan, Shuping Pan, Ivan Deviatkin, Tong Chen and Xiao-Dong Lid Thermal reaction characteristics of dioxins on cement kiln dust. *RSC Adv.*, 2018, 8, 3582–3591
- Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. and Segers, P. (2001) Dioxins from thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry. *Chemosphere* Volume 42, Issues 5–7, February 2001, Pages 729–735 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00247-2)
- Duffy, G.J. and C.J.R. Fookes, 1997. Development of a Catalytic Process for the Regeneration of Transformer Oils and the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons. *Presented at the I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Pittsburgh, Pennsylvania, September 15–17, 1997.*
- STAP GEF (2004) Review of emerging, innovative technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries. *The Scientific and Technical Advisory Panel of the GEF United Nations Environment Programme*. Final – GF/8000-02-02-2205
- Vijgen, J. and McDowall R, (2008) Catalytic Hydro-Dechlorination Method (CHD). *Basel Convention technical fact sheet* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/pops/june2009/sbc_chdfactsheet_111108_prov_sbclgo.pdf
- UNIDO (2007) Non-combustion Technologies for POPs Destruction Review and Evaluation. *United Nations Industrial Development Organization* (eds Sergey Zinoviev, Paolo Fornasiero, Andrea Lodolo, Stanislav Miertus)
- Zhang K, Huang J, Wang H, Liu K, Yu G, Deng S, Wang B. (2014a) Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. *Chemosphere*. 2014 Dec;116 40–45. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.006. PMID: 24613442.
- Zhang K, Huang J, Wang H, Yu G, Wang B, Deng S, Kanoband J, Zhang Q. (2014b) Mechanochemical destruction of decabromodiphenylether into visible light photocatalyst BiOBr. *RSC Advances* 4(28):14719–1472 DOI: 10.1039/c3ra47738j



a toxics-free future

www.ipen.org • ipen@ipen.org • @ToxicsFree