

Etude de faisabilité du traitement des solvants chlorés dans les eaux de nappe par radiations ionisantes

Application au trichloréthylène

Etude-réalisée pour le compte de l'Agence de l'eau Rhin-Meuse

Auteur : D. Aoudé-Werner

AERIAL

19, rue de St Junien

BP 23

67305 SCHILTIGHEIM

**avec la collaboration du laboratoire d'hydrologie (76, route du Rhin - 67400 ILLKIRCH) de la
faculté de pharmacie (74, route du Rhin - 67400 ILLKIRCH)**

Editeur : Agence de l'eau Rhin-Meuse

Août 1995

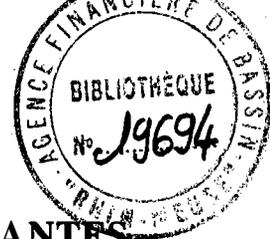
160 francs

80 exemplaires

© 1995 - Agence de l'eau Rhin-Meuse

Tous droits réservés

SOMMAIRE



ETUDE DE FAISABILITE DU TRAITEMENT DES EAUX DE NAPPE PAR LES RADIATIONS IONISANTES Application au trichloréthylène

INTRODUCTION

1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- LES TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE DECONTAMINATION

- | | |
|--|---|
| 1- Les méthodes de floculation - décantation | 2 |
| 2- Les méthodes de "stripping" (aération de l'eau) | 2 |
| 3- Le piégeage du polluant par le charbon actif | 3 |
| 4- L'élimination du polluant par adsorption sur échangeur d'ions | 3 |

II-DEGRADATION DES ORGANOCHLORES DANS L'EAU PAR IONISATION

- | | |
|--|----|
| 1- Les différents types de rayonnements | 4 |
| 2- Les techniques d'ionisation | 5 |
| 3- La radiolyse de l'eau | 7 |
| 4- La radiodégradation du trichloroéthylène | 8 |
| 5- Facteur limitant l'utilisation de l'ionisation
comme procédé de dégradation du TCE | 15 |
| 6- Le traitement combiné | 15 |

MATERIELS ET METHODES

I- CONDITIONS EXPERIMENTALES

- | | |
|------------------------|----|
| 1 - Echantillons | 18 |
| 2- Traitement ionisant | 18 |

II- METHODES D'ANALYSES

- | | |
|---|----|
| 1- Dosage des composés halogénés volatils | 24 |
| 2- Dosage des anions / cations | 24 |
| 3- Dosage du carbone organique total | 26 |
| 4- Dosage des aldéhydes, cétones et acides organiques | 27 |
| 5- Détermination de la conductivité | 27 |
| 6- Mesures du pH et de la température | 28 |
| 7- L'ozonation | 28 |

RESULTATS ET DISCUSSION

I- ETUDE DU COMPORTEMENT DU TRICHLORETHYLENE VIS-À-VIS DE L'IONISATION

- | | |
|--|----|
| 1. Radiodégradation du trichloréthylène | 30 |
| 2. Conséquences secondaires du traitement ionisant | 32 |
| 3. Le traitement combiné : ionisation et ozonation | 36 |

Conclusion

40

II- RADIODEGRADATION DU TRICHLOROETHYLÈNE PAR TRAITEMENT EN CONTINU DE L'EAU

- | | |
|------------------------|----|
| 1. Traitement de l'eau | 41 |
|------------------------|----|

III- VALIDATION DES RESULTATS SUR UNE EAU CONTAMINÉE EN TCE À 100 PPB

- | | |
|--|----|
| 1- Effet du traitement combiné sur le TCE | 44 |
| 2- Effet du traitement combiné sur le COT | 45 |
| 3- Effet du traitement combiné sur l'évolution des nitrites-nitrates | 46 |

IV- VALIDATION DES RESULTATS SUR UNE EAU SUPPLÉMENTÉE EN TCE, NO₃, et acides humiques

- | | |
|---|----|
| 1- Effet du traitement combiné sur le TCE | 48 |
| 2- Effet du traitement combiné sur le COT | 49 |
| 3- Effet du traitement combiné sur l'évolution des nitrites-nitrates | 50 |
| 4- Influence du traitement combiné sur l'évolution des acides, aldéhydes et cétones | 51 |

Conclusion

55

ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE

II- DIMENSIONNEMENT DE L'EQUIPEMENT D'IONISATION

- | | |
|-----------------------------|----|
| 1- Hypothèses | 57 |
| 2- Accélérateur d'électrons | 57 |

IV- ESTIMATION DE COÛTS D'INVESTISSEMENT ET DE FONCTIONNEMENT DE L'EQUIPEMENT D'IONISATION

63

BIBLIOGRAPHIE

72

ANNEXES

76

RESUME

Plusieurs pollutions d'eau de nappe, accidentelles ou non, ont été mises en évidence en Alsace. Dans de nombreux cas, ces polluants sont des composés organochlorés (tétrachlorure de carbone, trichloroéthylène, . . .) dont la toxicité pour l'homme n'est pas négligeable. Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux consistent le plus souvent à réaliser une adsorption ou un stripping du polluant. L'objectif de la présente étude consiste à démontrer la possibilité de dégrader complètement le trichloroéthylène par l'application d'un traitement ionisant.

A cet effet, l'efficacité du traitement ionisant a été testé sur une eau de nappe accidentellement polluée en trichloroéthylène à un taux de 100 ppb. Dans un premier temps, le traitement a été réalisé en **batch** à l'échelle expérimentale dans le but de procéder à une sélection des conditions optimales du traitement (doses, atmosphère, . . .) permettant l'obtention d'une eau conforme aux exigences spécifiées dans les normes. Ces essais ont été ensuite validés à l'échelle pilote en ionisant l'eau en système continu. Les résultats issus de ces expérimentations confirment la possibilité de dégrader le trichloroéthylène dans l'eau de nappe par l'application d'une dose de rayonnements de **0,5 kGy** (le pourcentage de dégradation est de 85 %) et de rendre ces eaux conformes aux normes en vigueur.

Cependant, l'ionisation présente un inconvénient qui est la formation des nitrites à partir des nitrates présents dans l'eau. Cette radioformation a pu être limitée en associant au traitement ionisant un traitement d'ozonation (taux d'ozone dissous dans l'eau : 1,5 ppm). En effet, l'utilisation d'ozone au cours de l'irradiation entraîne un effet de synergie du traitement en réoxydant les nitrites radioformés et en augmentant la formation des espèces radicalaires OH, améliorant ainsi le rendement de dégradation du trichloroéthylène.

Les limites de l'efficacité de l'irradiation dans la dégradation du trichloroéthylène ont été également évaluées. Pour ce faire, l'eau a été fortement contaminée par du trichloroéthylène (3 mg/l) nitrates (40 mg/l) et acides humiques (2 mg/l) puis exposée à des doses de 0,5 et 3 kGy. A la suite de ce traitement, le taux résiduel en trichloroéthylène atteint des valeurs inférieures au seuil maximum autorisé (58,9 ppb pour 0,5 kGy et 18,3 ppb pour 3 kGy). Par ailleurs, aucun produit organique de dégradation n'a pu être détecté.

La teneur en carbone organique totale ne semble pas affectée par l'irradiation aux doses appliquées. Par contre, on observe comme **précédemment** une formation des nitrites au dépens des nitrates. Le taux de nitrites radioformés. est positivement corrélé à la dose appliquée. Il demeure supérieur au seuil maximum autorisé (0,1 ppm) malgré la combinaison d'un traitement d'ozonation (taux d'ozone dissous, : 1,5 ppm).

L'élimination totale des nitrites radioformés ou la réduction de leur taux à des valeurs inférieures au seuil maximum autorisé peut être obtenue **par l'optimisation** de certains paramètres. A titre d'exemple, l'augmentation de la teneur de l'eau en ozone dissous **et/ou** la diminution de la dose appliquée en augmentant le rendement de dégradation du trichloroéthylène peuvent améliorer ou limiter le taux des nitrites radioformés.

En conclusion, l'ionisation combinée à l'ozonation constitue un traitement efficace et compétitif caractérisé par un rendement constant dans le temps et permettant la dégradation du trichloroéthylène et l'obtention d'une eau potable conforme aux exigences des normes spécifiées.

INTRODUCTION

Plusieurs pollutions d'eau de nappe, accidentelles ou non, ont été mises en évidence en Alsace. Dans de nombreux cas, ces polluants sont des composés organochlorés dont la toxicité n'est pas négligeable pour l'homme. Une pollution par du tétrachlorure de carbone (30 à 60 µg/l) et par des traces de tétrachloroéthylène dans la nappe phréatique au niveau du captage d'Erstein a été détectée en 1990. Des pollutions par du trichloréthylène (15 à 27 µg/l), également associé au tétrachloroéthylène, ont été signalées dans les puits de captage du Stierkopf (Molsheim) en 1993, dans des puits des régions de Mommenheim et de Brumath en 1992 et 1993 et dans certains puits privés dans le Bas-Rhin. Ces produits, très persistants dans l'eau sont dotés d'une forte mutagénicité. De ce fait, il apparaît important de procéder à un traitement de dépollution de la nappe lorsque les seuils limites sont dépassés, ou même approchés.

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux consistent le plus souvent à réaliser une adsorption de la substance toxique sur du charbon actif ou un stripping du polluant. Ces méthodes ne permettent pas de résoudre le problème de l'élimination du polluant. Depuis quelques années, il existe une méthode alternative : le traitement par les rayonnements ionisants. Ce procédé permet la décomposition de ces polluants. En effet, les composés organochlorés peuvent être dégradés par les radiations de haute énergie (e^- , γ , X). Ces réactions de dégradation sont initiées par les radicaux libres issus de la radiolyse de l'eau, principalement les radicaux hydroxyles, et les électrons hydratés.

La complexité des réactions de radiolyse se déroulant en milieu aqueux implique une étude spécifique pour chaque type d'eau. En effet, la composition en éléments minéraux ou organiques contenus dans une eau peut conduire à des produits de dégradation différents de ceux observés dans de l'eau ultra pure. Les rendements et les cinétiques de décomposition peuvent également varier selon le type d'eau

Dans cette étude, nous étudierons dans un premier temps le cas d'une eau de nappe contaminée accidentellement par du trichloréthylène (TCE), afin d'évaluer les conséquences du traitement ionisant sur cette molécule. La destruction d'un polluant ne doit pas, en effet, conduire à la formation d'autres produits toxiques, sauf si ces derniers peuvent être éliminés facilement par d'autres techniques associées au traitement ionisant.

Dans un deuxième temps l'efficacité du traitement ionisant sera appréhendée sur un cas de pollution d'eau extrême.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - LES TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE DÉPOLLUTION DE L'EAU - cas du trichloroéthylène -

1- Les méthodes de floculation - décantation

Ces méthodes utilisent différents réactifs de coagulation tels que FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou FeClSO_4 qui doivent par réaction entraîner le polluant organique.

Les résultats de ces traitements sont- médiocres. En effet, les traitements de floculation éliminent très peu les organochlorés volatils. Ceux-ci sont très faiblement absorbés sur les matières en suspension [1].

2- Les méthodes de "stripping" ou d'aération de l'eau

Elles se divisent en deux catégories : le stripping actif et le stripping passif.

2.1- le stripping actif

Il consiste en un système d'aération où les bulles d'air vont extraire le polluant. Le flux d'air arrive par le bas du réservoir, où un filtre microporeux va créer des bulles d'air qui entraîneront le polluant à l'extérieur du réservoir.

Cette technique permet une dépollution satisfaisante de l'eau. Elle demeure cependant onéreuse. Elle nécessite en effet l'installation de pompes pour remplir et vidanger le réservoir et de compresseur pour créer un flux d'air. De plus, le polluant n'est pas dégradé : il ne subit qu'un transfert de phase de l'eau vers l'air ambiant.

Le rendement d'un tel système est proche de 90 %.

2.2- Le stripping passif :

Il s'agit d'un système de cascades où l'eau passe entre des chicanes : les turbulences engendrées vont permettre un dégagement du polluant volatil. Il est nécessaire de déterminer le rapport **air/eau** adéquat pour éliminer les halogénés volatils. Le rendement de ce procédé extractif est en moyenne de 80 à 85 %

L'élimination du polluant par ce procédé est en général suffisant. Cependant, comme dans le cas du stripping actif, le polluant n'est pas dégradé, il change uniquement de phase. L'air chargé de polluant peut être traité à ce stade par passage sur du charbon actif, cela aura pour effet de piéger le polluant pour ne pas l'évacuer dans l'atmosphère [2].

3- Piégeage du polluant par le charbon actif

Le charbon actif permet d'adsorber les micropolluants se trouvant dans l'eau. Le charbon actif en grain constitue en effet un lit filtrant. Les impuretés contenues dans l'eau à traiter traversant ce filtre s'y trouvent retenues. Chargé de polluant, le charbon est ensuite régénéré par la vapeur d'eau, qui va entraîner le polluant volatil. Cette vapeur d'eau est ensuite condensée et l'eau contenant le polluant va subir plusieurs décantations pour récupérer le polluant (à titre d'exemple: le trichloroéthylène). Ce polluant est ensuite brûlé dans des incinérateurs spéciaux à très hautes températures, situés hors du lieu d'utilisation.

Cette technique peut être combinée à d'autres traitements comme l'ozonation ou le stripping qui permettront d'augmenter l'efficacité de ce procédé de dépollution de l'eau et d'atteindre un rendement de 99 %

Le facteur limitant l'utilisation du charbon actif est le colmatage des filtres: En effet, une expérience d'adsorption de chloroforme sur charbon actif effectuée par MONTIEL [1] a montré qu'au bout de 4 mois le charbon était saturé d'organochlorés et qu'il y avait relargage. Ceci occasionne une diminution de l'efficacité du traitement [3].

4- Elimination du polluant par adsorption sur échangeur d'ions

Il s'agit d'un échangeur d'ions de type polystyrène partiellement calciné (AMERSORB - XE 340) qui est spécifique pour l'élimination des composés organiques non polaires ou organohalogénés. Cet échangeur d'ions est régénéré sur place avec de la vapeur basse pression, ce qui permet une installation de régénération automatique sur site [1]. Ce procédé a un rendement de dépollution voisin de celui du charbon actif mais est également sensible aux problèmes de colmatage.

II- DÉGRADATION DES ORGANOCHLORÉS DANS L'EAU PAR IONISATION

1- Les différents types de rayonnements (γ , X, e^-)

Les sources radioactives utilisées sont principalement le cobalt 60 (émetteur γ de 1,17 et 1,33 MeV) et, dans une moindre mesure, le césium 137 (émetteur γ de 0,662 MeV). Les accélérateurs peuvent être utilisés, soit directement pour le traitement par faisceau d'électrons, soit comme générateur de rayonnement X. Les rayons X sont obtenus en plaçant une cible de conversion qui aura pour effet de freiner les électrons [4].

L'énergie maximale autorisée est fixée à 5 MeV pour les rayonnements électromagnétiques (X et γ) et à 10 MeV pour le traitement ionisant par électrons accélérés afin de ne pas induire de radioactivité dans le produit traité. Pour une dose donnée, les temps de traitement dépendent de la puissance des installations d'irradiation. Ces durées sont généralement de l'ordre de l'heure pour l'ionisation aux rayonnements X et γ et de l'ordre de la seconde dans le cas des électrons.

Ces derniers sont utilisés, selon leur énergie, pour des épaisseurs de traitement variant de quelques millimètres à quelques centimètres. Le pouvoir de pénétration des rayons X et γ est plus élevé que celui des électrons accélérés. L'application des rayonnements X et γ demeure moins dépendant de la configuration et de l'épaisseur du produit traité que pour l'application des électrons accélérés.

Les installations utilisant comme sources de rayonnements des éléments radioactifs, présentent également un certain nombre d'inconvénients liés principalement à la nécessité d'avoir une grande quantité de matière radioactive dont la demi - vie est relativement importante (5,27 ans pour le cobalt 60) [5].

L'ionisation avec des faisceaux d'électrons est d'effet comparable au rayonnement γ et il est d'emploi plus pratique. En effet, ce traitement ne nécessite aucun stockage de source radioactive et peut être interrompu à la demande par simple interruption de l'alimentation électrique.

Pour le traitement de l'eau, il a été montré que les accélérateurs d'électrons d'énergie comprise entre 0,5 et 4 MeV sont les mieux adaptés [21].

2. Les techniques d'ionisation par électrons accélérés

Afin d'éviter le transfert des composés volatils de l'eau vers l'air ambiant, les traitements des eaux potables sont réalisés en circuit fermé et en absence d'air.

Dans cette optique, deux techniques d'ionisation ont été développées.

2.1. L'installation pilote de Seibersdorf

La première technique développée au centre autrichien de recherche de Seibersdorf est une installation pilote de traitement par électrons accélérés.

Le synoptique de cette installation est présentée ci-après.

L'accélérateur d'électrons de type industriel fournit un faisceau d'une énergie de 800 keV et d'une puissance maximale de 67,5 kW. L'écoulement de l'eau est perpendiculaire à la direction du rayonnement ionisant. L'irradiation est réalisée sous un régime turbulent. La hauteur d'eau traitée dans ces conditions correspondant au trajet des électrons dans le milieu est de 3 mm. La vitesse d'écoulement est de l'ordre de 10 m/s [21].

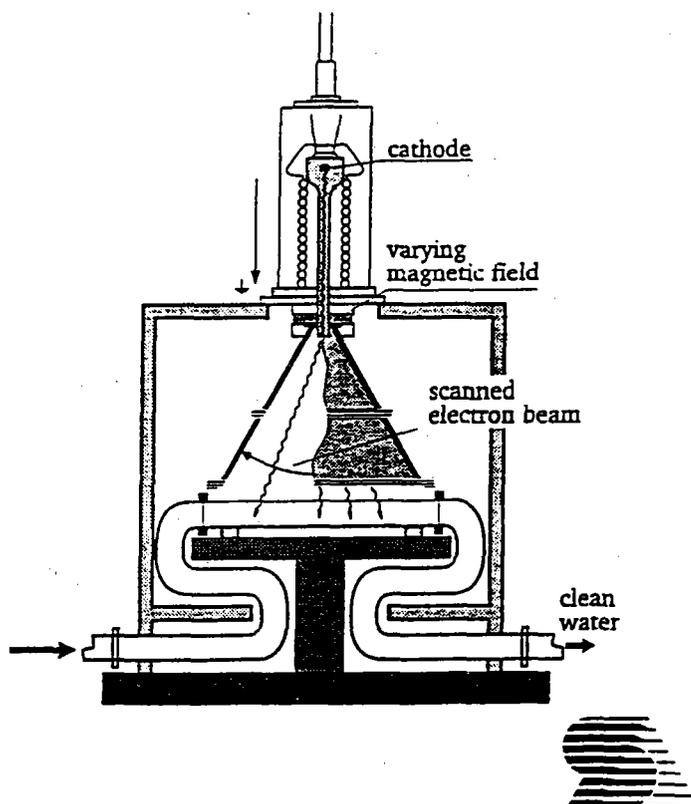


Figure 1: Vue de profil du banc d'essai de Seibersdorf -

2.2. Le banc d'essai d'AERIAL

La seconde technique a été développée par AERIAL dans le but d'améliorer la qualité du traitement ionisant.

En effet, le système est conçu de manière à ce que toutes les particules du fluide absorbent la même dose de rayonnement. Il est en forme de T (figure 2). Le liquide pénétrant par la partie inférieure de la cellule s'écoule vers le faisceau d'électrons collimaté à travers une feuille mince (diffuseur) puis est évacué de part et d'autre de la zone d'irradiation [4].

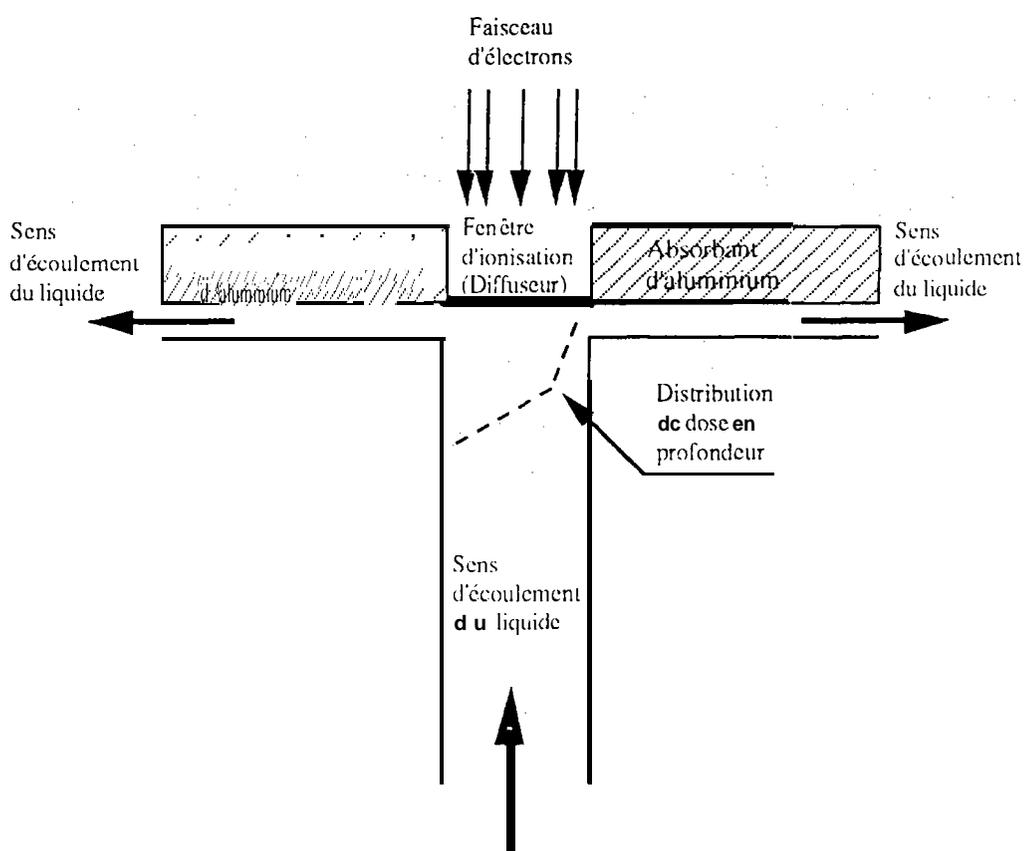


Figure 2: Vue de profil de la cellule d'ionisation d'AERIAL-

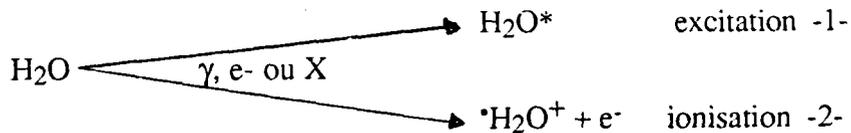
Le régime d'écoulement est laminaire pour un débit d'eau inférieur à 105 l/h. Il a été confirmé par la caractérisation anémométrique par faisceau laser.

La maquette du système d'ionisation de liquides en continu dont les dimensions et les performances sont liées à l'accélérateur d'AERIAL est aisément adaptable aux dimensions d'un accélérateur industriel.

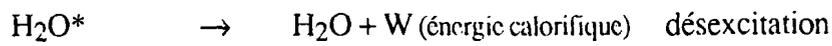
3- La radiolyse de l'eau

Les réactions de décomposition des polluants organochlorés sont initiées par les produits issus de la radiolyse de l'eau : principalement les radicaux $\cdot\text{OH}$ (oxydants puissants) et les électrons hydratés ($e^- \text{aq}$) (réducteurs) et secondairement les radicaux H (réducteurs) [6].

Les différents phénomènes de dissociation de la molécule d'eau sont les suivants :



1 - La molécule d'eau excitée (H_2O^*), pour se désexciter, va suivre deux voies différentes dont l'une entraîne la formation des produits radicalaires réactifs :



2 - Le radical eau cation ($\cdot\text{H}_2\text{O}^+$) peut subir une déprotonation ou un transfert de proton avec une autre molécule d'eau :



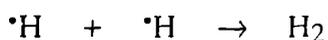
Une quantité non négligeable de produits de radiolyse de l'eau vont se recombinaison :



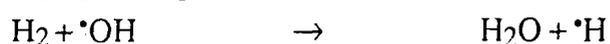
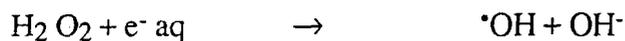
De nombreux produits seront également formés par ces réactions de terminaison :



On peut également avoir des réactions de dimérisation :



Le peroxyde d'hydrogène et l'hydrogène, produits en très faible quantité même à de fortes doses, sont des composés plus stables en regard des espèces radicalaires et participent à la réaction finale de la radiolyse de l'eau :



La radiolyse de l'eau engendre donc des espèces réactives transitoires, principalement $\cdot\text{OH}$ et $e^- \text{ aq}$, qui joueront un rôle fondamental dans la dégradation du contaminant [6].

4- La radiodégradation du trichloréthylène (TCE)

Les chlorures d'éthylène sont des solvants universellement connus et utilisés dans diverses industries essentiellement pour des traitements de surface. Ces polluants sont rejetés dans l'environnement et y persistent.

L'étude de la dégradation de ces composés par un procédé d'ionisation nécessite la connaissance des mécanismes de radiolyse conduisant à la dégradation du polluant et éventuellement à la formation des produits secondaires.

4. 1. La radiolyse du trichloréthylène (TCE) : mécanismes et produits radioformés

GEHRINGER *et al* ont montré que le TCE suit une cinétique de décomposition du premier ordre [9]. Lorsque ce composé est dissous dans de l'eau ultra pure, il peut être décomposé à 99,9% pour une dose d'irradiation de 0,55 kGy. La majeure partie du chlore organique est convertie en ions chlorures (Cl^-) non toxiques. Le carbone organique, quant à lui, est converti en CO_2 et en acides organiques (principalement en acide formique).

La décomposition du TCE est principalement initiée par $\cdot\text{OH}$; l'attaque par les électrons hydratés ne joue qu'un rôle mineur dans ce processus [8].

D'après FRANK et al , le TCE est en partie minéralisé et un produit secondaire radiosensible se forme en très faible quantité : l'acide formique [10].

D'autres réactions secondaires donneront lieu à des produits radioformés tels que les acides organiques, aldéhydes qui apparaissent en quantités négligeables quand la contamination initiale en TCE est de l'ordre de 10 ppm (mg/l) [11].

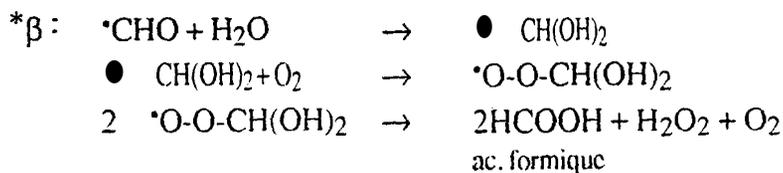
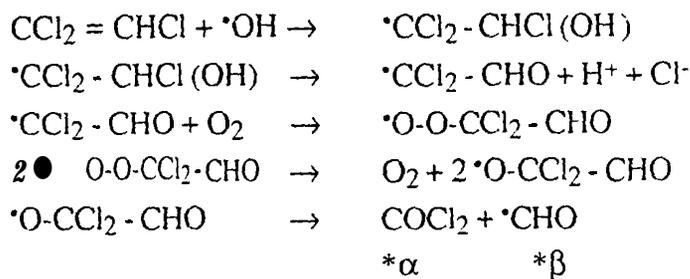
Le formaldéhyde peut être également détecté dans de l'eau contenant 10 ppm de TCE après irradiation aux rayons gamma et seulement après une conversion de 90 % du TCE à 0,35 kGy. La quantité évaluée est d'environ 0,07 % du carbone dégradé [9].

Le tableau 1 résume les quantités des produits secondaires radioformés .

Tableau 1 : Formation d'acides organiques à partir de 10 ppm de trichloroéthylène dans l'eau en fonction de la dose d'irradiation [9]

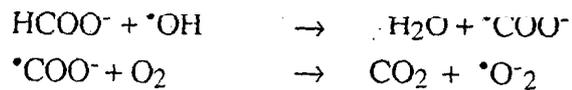
Dose (Gy)	% de conversion du trichloroéthylène	Pourcentage d'atome de carbone dégradé			
		acide formique	acide dichloro-acétique	acide glyoxylique	acide oxalique
0	0,0	26,0	9,0	6,0	< 1,0
40	28,0	24,3	8,9	5,0	< 1,0
200	76,0	25,1	6,6	5,0	2,0
320	91,0	17,3	7,1	6,0	2,0
550	99,9	4,0	3,8	2,0	6,0

a- Mécanismes principaux : action des $\cdot OH$ [9]



Suivant ce schéma, un radical OH initie la dégradation d'une molécule de TCE avec formation d'une molécule de CO₂, 3 Cl⁻, 3 H⁺ et 1 HCOOH.

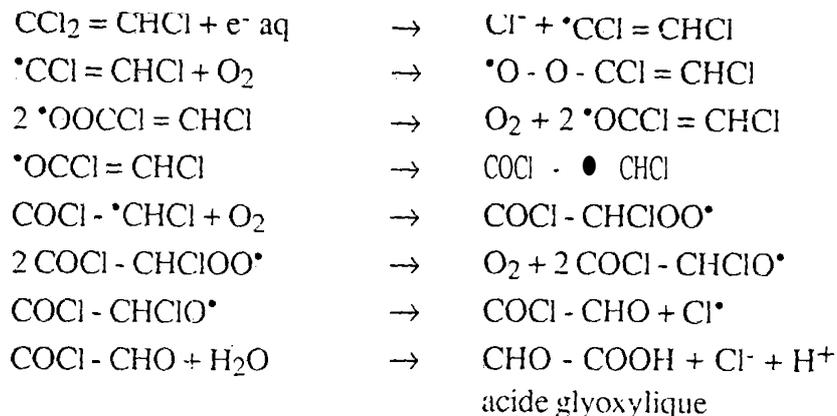
Cependant l'acide formique n'est pas stable en solution et son anion réagit pour donner :



A ce stade, l'acide formique entre en compétition avec le TCE vis à vis des radicaux OH. Des réactions de terminaison vont avoir lieu avec le radical anion superoxyde et le radical Cl[•].

b- Mécanismes secondaires : action des e⁻ aq

Ces réactions aboutissent à la formation d'acide glyoxylique selon le schéma suivant [8]:



L'acide glyoxylique n'est pas stable et se dégrade en acide oxalique.

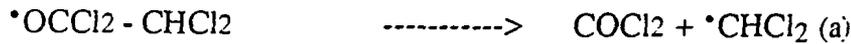
c) Les réactions d'addition

Il s'agit d'addition d'atome de chlore et d'oxygène moléculaire sur le TCE menant à la formation de CHCl₂ - CCl₂ O[•] d'après les réactions suivantes.

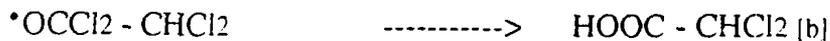


Le radical $\text{CHCl}_2 - \text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ peut ensuite subir :

- soit un clivage (réaction a) au niveau de la liaison carbone - carbone. Le $\text{CCl}_2\text{O}^\bullet$ sera hydrolysé en CO_2 et le CHCl_2 convertit en CO et Cl^\bullet [9].



- soit un clivage homolytique (réaction b) des liaisons carbone-chlore et mené à la formation d'acide dichloroacétique qui par oxydation secondaire sera transformé en CO_2 et Cl^- .



4.2-influence de la dose appliquée

Plusieurs chlorures d'éthylène dont le TCE dissous dans l'eau de consommation de Vienne et exposés aux rayonnements gamma, se dégradent suivant une cinétique de premier ordre [11] (figure 3).

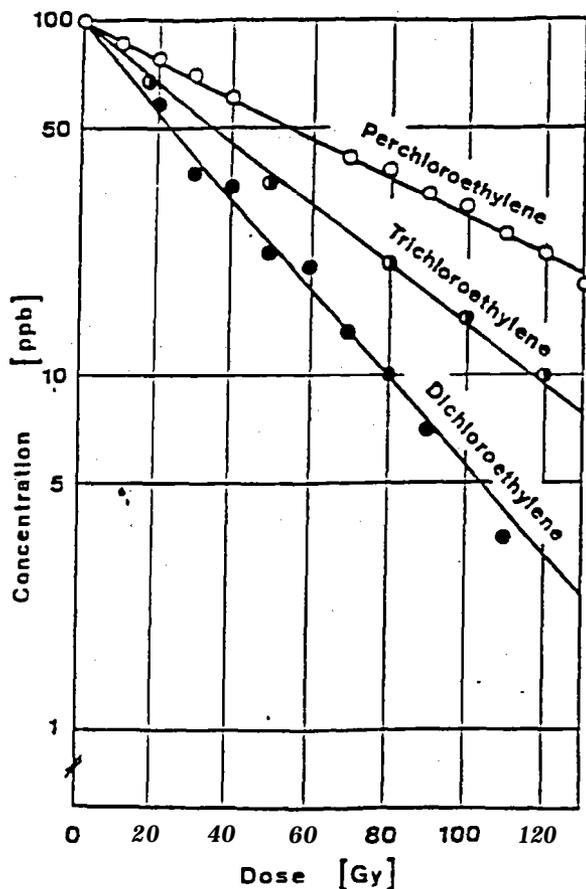


Figure 3 : Effet de la dose sur les composés chlorés - [11]

- Les D90* sont de :
- 255 Gy pour le Perchloréthylène
 - 120 Gy pour le Trichloréthylène
 - 80 Gy pour Dichloroéthylène

* Rappelons que le D90 est la dose nécessaire pour avoir une destruction de 90 % du polluant.

4.3- Influence des paramètres intrinsèques de l'eau sur la dégradation du TCE

Selon les travaux de GEHRINGER *et al.* [11], PROKSCH *et al.* (1988) [15], le traitement ionisant par rayon gamma permet une destruction du polluant . Cependant, l'efficacité de ce traitement dépend de plusieurs paramètres tels que le taux du polluant et la composition de la matrice.

- Influence du taux de polluant

Le taux de dégradation du polluant varie en fonction de sa teneur dans l'eau traitée (figure 4). En effet, dans le cas de solution contenant 500 ppb de polluant, la dose nécessaire pour avoir une destruction de 90 % du polluant est de l'ordre de 300 Gy, alors que cette dose se limite à 200 et 100 Gy pour des pollutions de respectivement 100 et 50 ppb (figure 4). De ce fait on peut déduire que plus la concentration est faible plus le taux de dégradation est important.

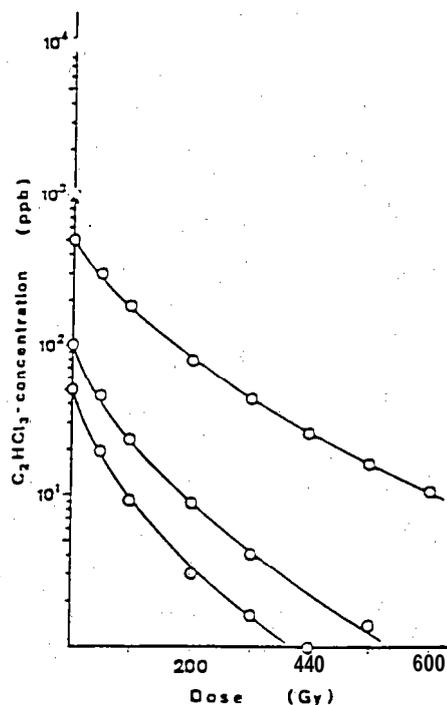


Figure 4 : Radiodégradation du TCE à différentes concentrations dans l'eau potable

[15]

Cependant, d'après GEHRINGER *et al.* dans le cas de solutions contenant quelque ppm l'effet de l'ionisation est plus important car un fort pourcentage des produits de radiolyse de l'eau réagit avec ce polluant pour le dégrader [20].

Par contre, si l'eau contient des quantités de l'ordre de 0,1 ppm en polluant, les rapports de décomposition sont plus faibles que dans le premier cas, car la charge anionique de l'eau due principalement aux HCO_3^- et NO_3^- interfère avec la décomposition du polluant. De ce fait, la décomposition est fortement dépendante de la concentration en solutés organiques [14].

-Influence de la matrice

Le taux de dégradation du polluant dépend de la qualité de l'eau. En effet, la dose nécessaire pour détruire 90 % du polluant est négativement corrélée aux concentrations en solutés organiques et inorganiques présents dans l'eau [20].

Les courbes de la figure 5 mettent en évidence la décroissance de la radiosensibilité du TCE en fonction de la teneur de ces différentes qualités d'eau [10]:

- eau de Seibersdorf : eau S : 252 ppm HCO_3^- ; 60 ppm NO_3^- (D90 = 180 Gy)
- eau de Vienne : eau V : 145 ppm HCO_3^- ; 6,5 ppm NO_3^- (D90 = 110 Gy)
- eau ultra pure : eau Q : témoin (D90 = 30 Gy)

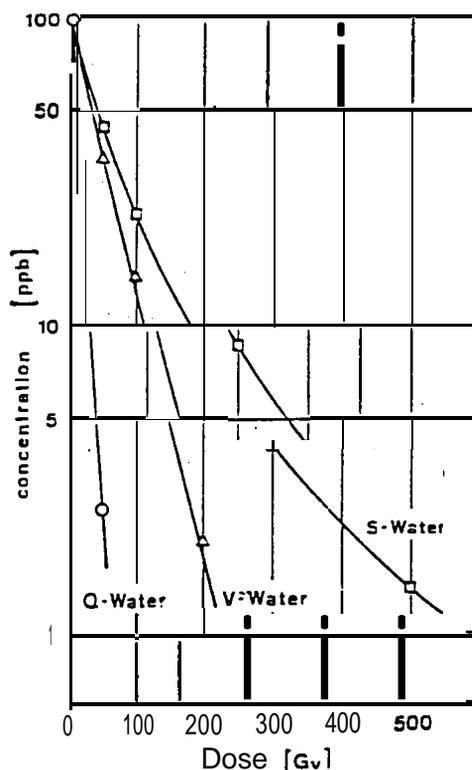


Figure 5: Radiosensibilité du Trichloréthylène dans diverses eaux [20]

La cinétique de la radiodégradation des polluants est également influencée par la présence de solutés inorganiques. Dans l'eau ultra pure, les $\cdot\text{OH}$ n'ont pour cible que le polluant, ce qui diminue la D90 considérablement en raison de l'absence de phénomène de compétition.

Cependant, c'est la concentration en bicarbonate qui semble affecter le plus la radiosensibilité du TCE comme le montre la figure 6. En effet, la D90 atteint 130 Gy dans le cas d'une eau caractérisée par une concentration en HCO_3^- de 245 ppm, alors qu'elle se limite à 60 Gy quand l'eau contient 98 ppm.

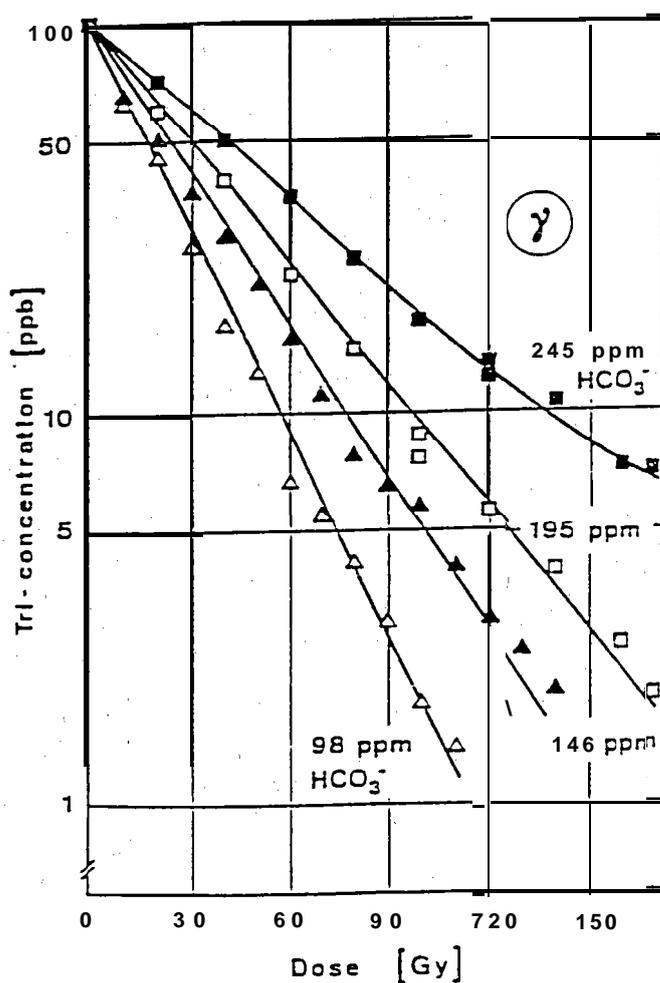


Figure 6 : influence de la concentration en bicarbonate sur la radiosensibilité du trichloroéthylène- [11]

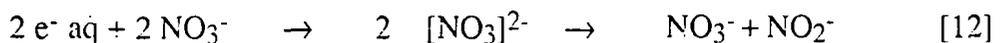
Des analyses complémentaires ont été réalisées par ces différents auteurs en supplémentant la matrice en ion sulfate, acides humiques, chlorures. Les résultats de ces analyses ont révélé que ces composés n'affectent pas la valeur de la D90 [15].

5- Facteur limitant l'utilisation de l'ionisation comme procédé de dégradation du TCE dans l'eau

L'application des rayonnements ionisants à l'eau courante entraîne la formation de nitrites. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer la formation de nitrites dans l'eau [19]

- les nitrites pourraient être dûs à l'oxydation de l'azote de l'air
- ils seraient dûs à l'oxydation des ions ammonium contenu dans l'eau
- les nitrites seraient dûs à la réduction des nitrates initialement présents dans l'eau

selon la réaction :



D'autres travaux ont été entrepris par MONTIEL (1978) pour vérifier ces hypothèses et pour évaluer l'influence des acides humiques contenus dans l'eau sur la formation des nitrites [19].

Les résultats de ces travaux ont permis de conclure que la présence de nitrites n'est due ni à l'oxydation de l'azote de l'air, ni à celle des ions NH_4 mais à la réduction des ions nitrates.

Environ 1 à 1,5 % des nitrates présents sont convertis en nitrites aux doses nécessaires pour avoir une conversion de 90 % de polluant. Cette formation de nitrites demeure le facteur limitant lors de l'utilisation de l'irradiation comme moyen de destruction du polluant présent dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Les nitrites peuvent être éliminés en associant au traitement ionisant une autre technique : l'ozonation.

6- Le traitement combiné : Influence de l'ozone

L'utilisation d'ozone au cours de l'irradiation, entraîne un effet de synergie de traitement en oxydant les nitrites radioformés et en augmentant les espèces radicalaires OH.

L'ozone permet en effet la conversion d'espèces comme $\cdot O_2^-$ et $\cdot O_2H$ en $\cdot OH$. Cette dernière espèce est essentielle dans l'attaque du polluant [12]. L'ozonation permet également d'éliminer le peroxyde d'hydrogène formé [13]. La figure 7 résume l'action de l'ozone sur les produits issus de l'irradiation (e^-_{aq} et H^\bullet) et montre de quelle façon cela conduit à une augmentation de la concentration en radicaux OH et à une oxydation des ions nitrites en ions nitrates.

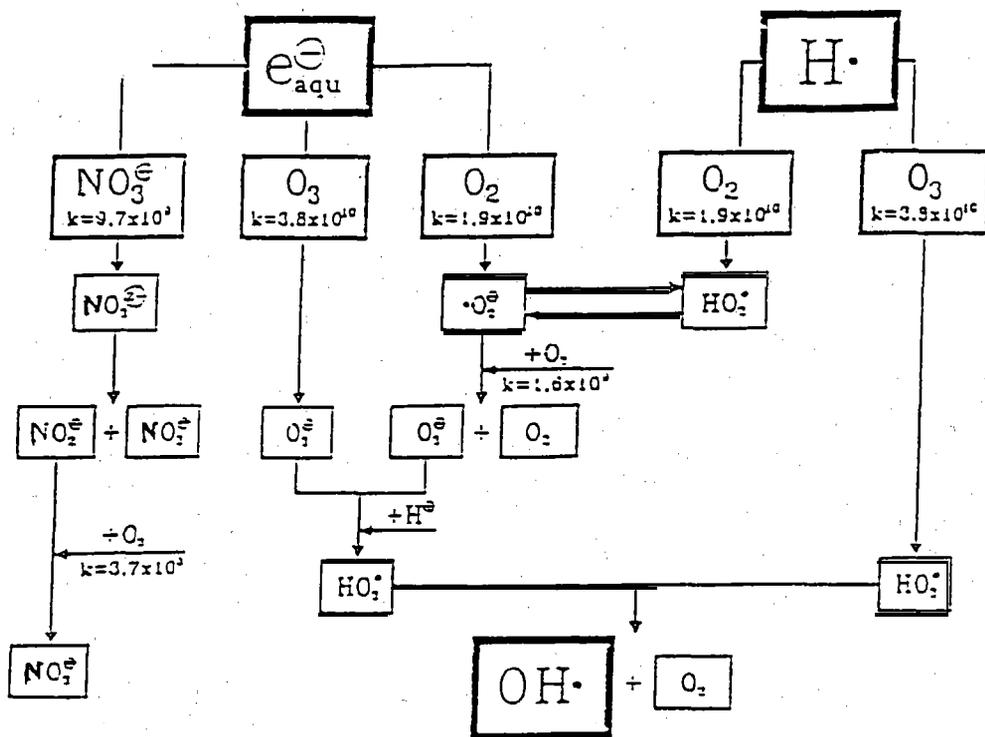


Figure 7: Principales réactions radicalaires dans l'eau en présence d'ozone [13]

GEHRINGER *et al.*, [14] ont testé l'addition de 3 ppm d'O₃ dans l'eau de Vienne (Autriche) supplémentée à 100 ppb (µg/l) de TCE et ionisée de 10 à 40 Gy (figure 8). La potabilité de l'eau n'a pas été remise en cause et aucune trace de nitrites n'a pu être mise en évidence. Par ailleurs la D90 (dose nécessaire pour avoir une destruction de 90% du polluant) diminue d'un facteur 10.

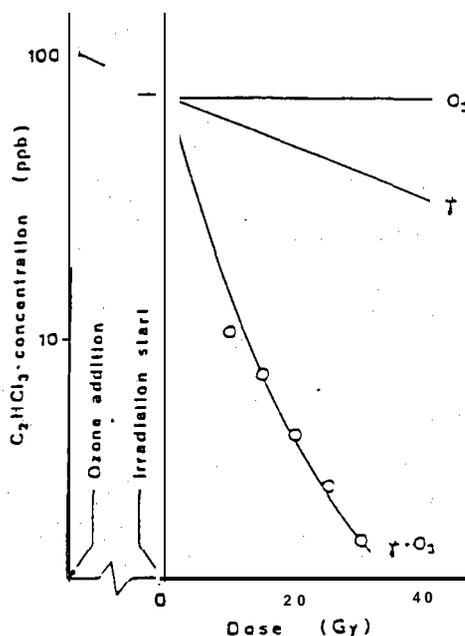


Figure 8: Radiodégradation du trichloroéthylène dans l'eau en présence d'ozone (3 ppm) -[14]

D'après PROKSCH et *al* [15], les effets des électrons accélérés combinés à l'ozone (5 ppm) sur la dégradation du TCE sont voisins de ceux obtenus par les rayonnements γ avec concentration d'ozone de 3 ppm [9] (figure 9).

Du fait de la pénétration limitée des électrons dans la matière, l'ionisation aux électrons accélérés ne permet pas de traiter de fortes épaisseurs. Ceci pose un problème pour ioniser un grand volume d'eau. Un système de chicane créé par un fil de fer qui a pour but de générer des turbulences dans le flux d'eau et avec un débit moyen de 50 l/h, permet d'avoir une meilleure radiolyse du polluant [11]. Dans ces conditions l'irradiation de l'eau par faisceaux d'électrons a permis d'obtenir les mêmes rendements de décomposition que ceux obtenus par les rayons gamma.

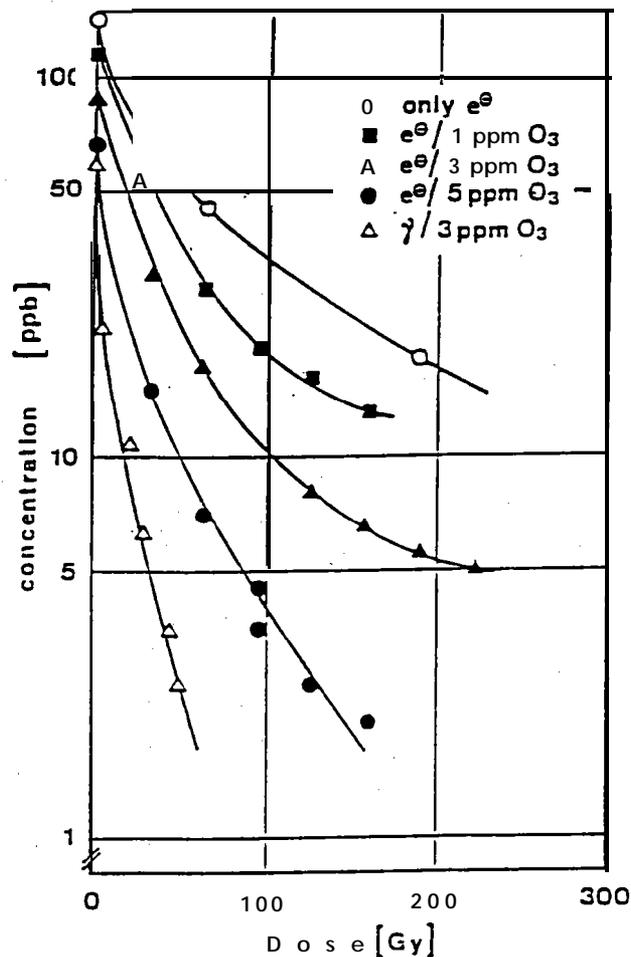


Figure 9 : Décomposition du trichloroéthylène dans l'eau par des traitements variés-
D'après [11]

Les différents radicaux issus de la radiolyse de l'eau prennent part à la réaction de décomposition du polluant. Le chlore organique se retrouve sous forme d'ions chlorures non toxiques. Quant au carbone organique, on le rencontre principalement sous forme de CO_2 .

MATERIEL ET METHODES,

I- CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1- Echantillons

Les eaux utilisées dans ces expérimentations sont de nature et de composition différentes.

- Eau ultra pure (milli Q. Waters)
- Eau de nappe du Bas-Rhin contaminée accidentellement par du trichloréthylène.
- Eau de nappe du Bas-Rhin supplémentée en :
 - trichloréthylène : 3 mg/L.
 - nitrates : 40 mg/l
 - acides humiques : 2 mg de carbone /l

2- Le traitement ionisant

La technique mise en oeuvre a été identique pour toutes les eaux

2.1- source de rayonnements

Il s'agit d'un accélérateur d'électrons de type Van de Graaff commercialisé par VIVIRAD High-Voltage (Handsruheim, France).

Sa tension nominale est de 2,5 MV et son courant maximal est de 150 μ A. La tension et l'intensité peuvent varier de 0,5 à 2,5 MV et de 0,01 à 150 μ A respectivement. L'énergie optimale de fonctionnement est de 2,2 MeV et la puissance maximale de 300 W. La longueur de balayage est de 30 cm avec une fréquence d'environ 20 Hz.

2.2- traitement de l'eau :

- traitement discontinu

Dans un premier temps l'eau a été conditionnée dans des poches en aluminium et traitée en simple face et en discontinu. Les échantillons sont transportés sous le faisceau d'électrons par un système de convoyage approprié. L'épaisseur maximale de traitement est de 5 mm; elle est conditionnée par l'énergie de l'accélérateur. La dose communiquée au produit doit se répartir de manière homogène et constante sur une certaine épaisseur. On assure cette homogénéité par l'utilisation d'un diffuseur en cuivre de 100 μm [4]. Ce diffuseur permet d'obtenir un palier dans la distribution de dose simple face et assure un traitement homogène (+/- 6%) sur une épaisseur de 5 mm [16].

- Traitement continu

Les ionisations en continu sont réalisées sur des lots de 60 litres d'eau. La technique développée par AERIAL (voir 2.2 page 6).

Par l'intermédiaire d'une pompe, l'eau à ioniser alimente la cellule d'irradiation en T. Après passage dans la zone de traitement, l'eau ionisée se mélange à l'eau ozonée et est récupérée dans le bac de récupération.

Les moyens de contrôle du traitement ionisant sont :

- les paramètres de contrôle de l'accélérateur (énergie, courant)
- les indications débitométriques sur l'eau polluée et l'eau ozonée.

Ces contrôles permettent d'estimer la dose d'ionisation *a priori*. La dosimétrie confirme *a posteriori* la qualité du traitement ionisant.

Le synoptique ci-après décrit l'ensemble de l'expérimentation

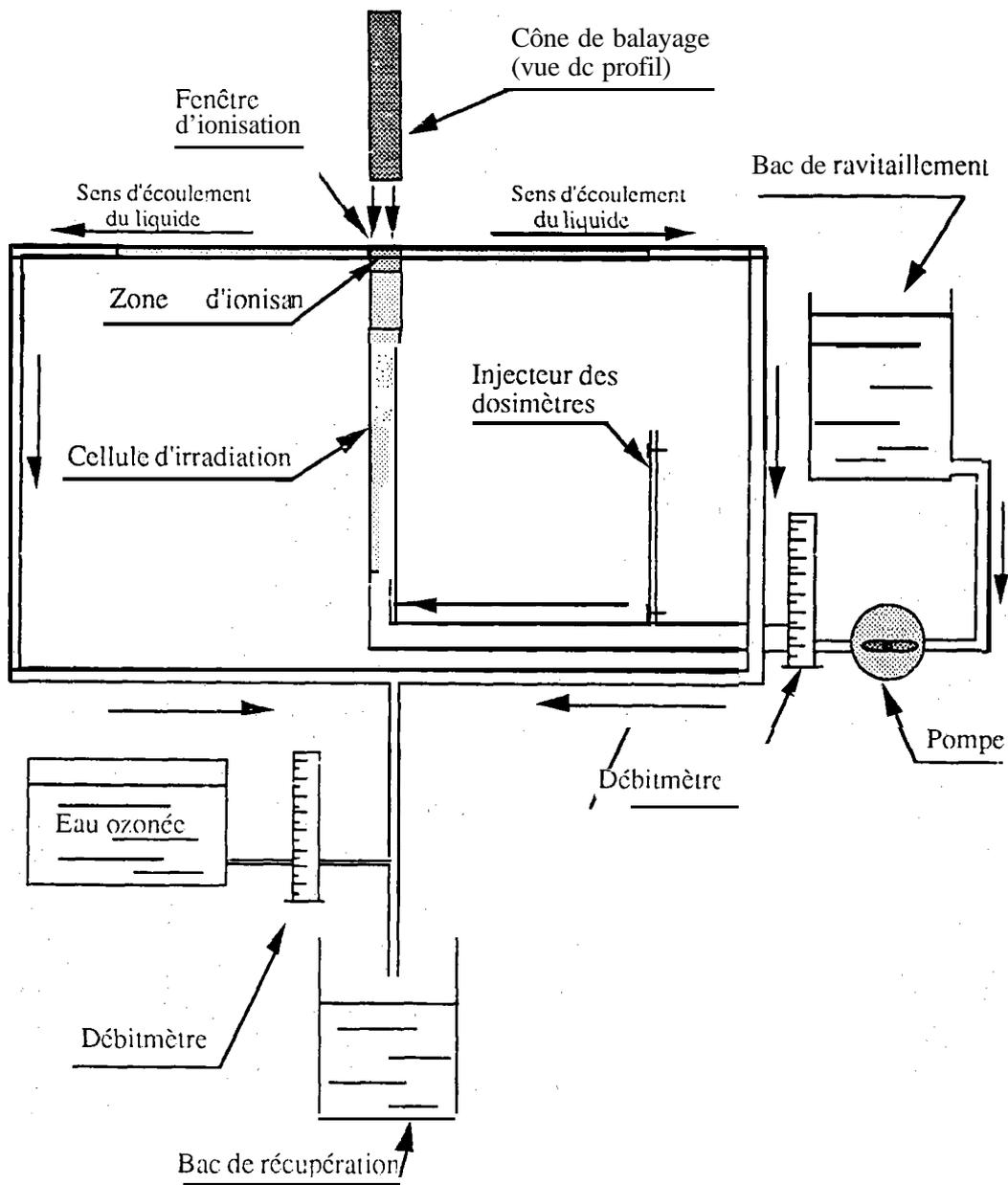


Figure 10 :
Synoptique d'eau polluée du traitement en continu -

2.3- La dosimétrie

La dosimétrie consiste à mesurer une variation d'une grandeur physique, chimique, électrique etc..., avec la dose de rayonnement absorbée par le dosimètre.

Pour le traitement de l'eau, nous avons utilisé deux techniques de dosimétrie afin de contrôler l'ionisation.

La dosimétrie par calorimétrie :

La calorimétrie permet dans nos conditions de travail d'estimer la dose absorbée par l'eau. En effet, lors de l'ionisation d'un milieu, l'énergie du rayonnement électronique est transformée en chaleur. La température du milieu croît alors linéairement en fonction de la quantité de rayonnements absorbée par ce milieu.

Dans des conditions d'isolation thermique parfaites (conditions adiabatique) la dose absorbée est équivalente à :

$$D = C_p \cdot \Delta T$$

C_p = chaleur spécifique du milieu = 4,18 J/g/K° pour l'eau

ΔT = augmentation de la température du milieu

La mesure de la dose consiste alors à mesurer la variation de la température du milieu ionisé.

Cependant, dans les conditions d'ionisation de l'eau en continu, le milieu ionisé n'est pas isolé thermiquement du milieu extérieur. De ce fait, la mesure de la dose réalisée par calorimétrie n'est qu'une estimation. L'incertitude sur la mesure est estimée à $\pm 30\%$.

La courbe qui trace l'évolution de la température du milieu ionisé révèle un accroissement de la température durant les 25 premières secondes (figure 11). Au delà, les échanges thermiques avec le milieu extérieur donnent une allure asymptotique à la courbe d'accroissement de la température de l'eau ionisée.

L'augmentation de la température d'eau est de 0,7° C. La dose absorbée est ainsi évaluée à :

$$0,7 \cdot 4,18 = 2,9 \pm 0,6 \text{ kGy}$$

Ceci pour un courant de faisceau de 150 μA et un débit d'eau de 0,76 l/mn.

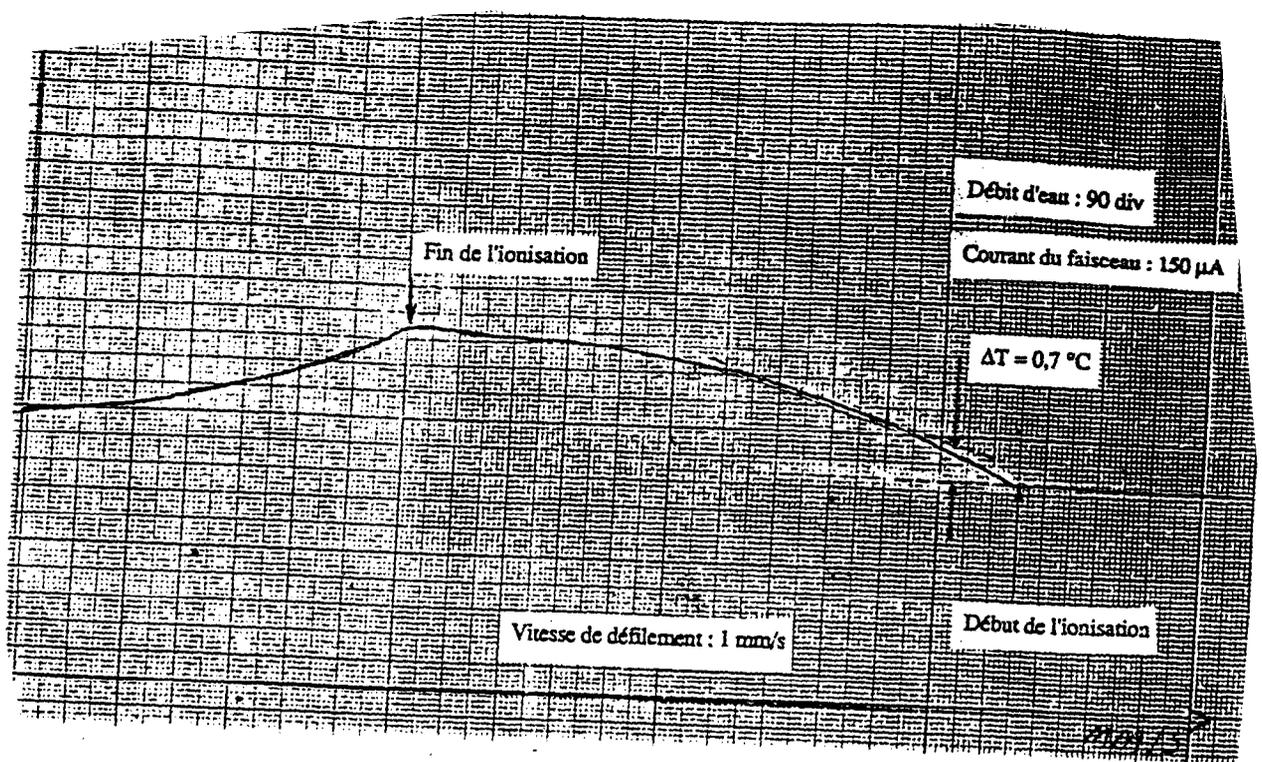
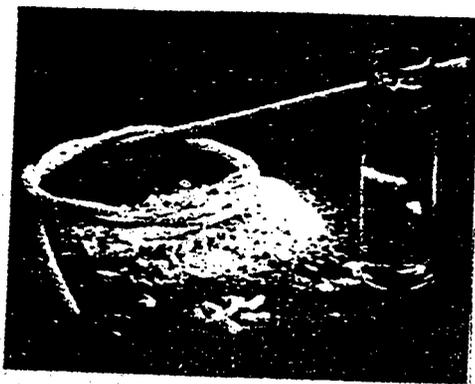


Figure 11 :

Evolution de la température de l'eau ionisée en fonction du temps d'exposition
(courant faisceau = $150 \mu\text{A}$, débit d'eau = $0,76\text{l/mn}$)

- La dosimétrie par RPE (*Résonance Paramagnétique Electronique*)

Afin d'améliorer la précision sur la mesure de la dose absorbée nous avons mis au point un nouveau dosimètre à base d'un polymère chargé d'un élément minéral. Il est confectionné sous forme de jong puis débité en cylindre de 2,5 mm de long et 2 mm de diamètre (voir photo ci-après). Il est étalonné sur la référence française, le laboratoire de métrologie des rayonnements ionisants.



Ce dosimètre peut être véhiculé avec l'eau dans le circuit du système d'irradiation. Sa densité volumique étant proche de 1, sa vitesse d'écoulement étant équivalente à celle de l'eau, ce dosimètre permet de déterminer d'une façon précise la dose absorbée par l'eau.

la dose absorbée par l'échantillon est mesurée par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). En effet, lors de l'irradiation de ce dosimètre, il y a production d'espèces radicalaires stables ayant des propriétés paramagnétiques. A l'aide d'une mesure par résonance paramagnétique électronique, on observe un signal d'absorption hyperfréquence, dont l'intensité est fonction de la dose absorbée.

Avant de procéder à l'ionisation de l'eau un étalonnage dosimétrique a été réalisé dans les conditions réelles de traitement. Celui-ci consiste à déterminer une relation mathématique entre la dose absorbée par les dosimètres et le signal RPE détecté.

la courbe représentée dans la figure 12 met en évidence une relation polynomiale d'ordre 3 entre les deux grandeurs.

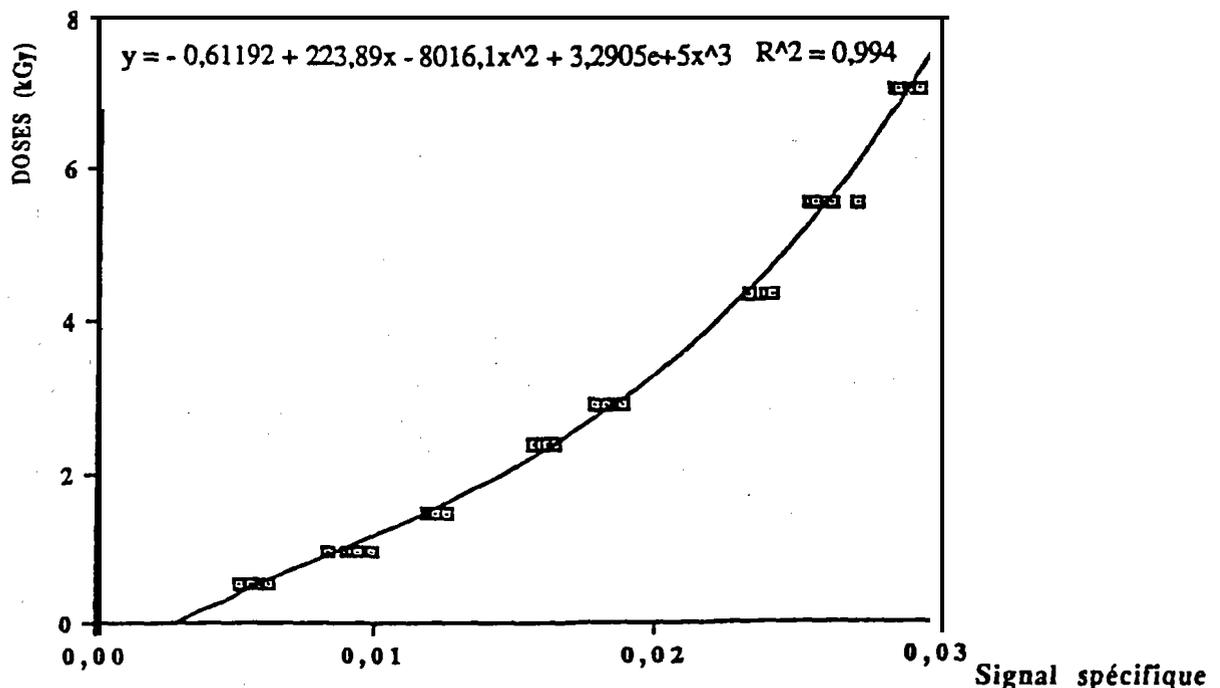


Figure 12 :
Courbe d'étalonnage des dosimètres à base de polymère chargé

Ainsi, compte-tenu de la qualité de l'étalonnage, la RPE permet d'évaluer les doses absorbées par l'eau avec une précision de l'ordre de $\pm 10\%$.

II- METHODES D'ANALYSES

1- Dosage des composés halogénés volatils

Les composés halogénés volatils ont été analysés par CPG-head space dynamique et détecteur à capture d'électrons.

5 ml d'eau sont placés dans des flacons fermés hermétiquement. Ces derniers sont ensuite placés dans le bloc chauffant de l'injecteur automatique du chromatographe en phase gazeuse afin d'être analysés.

- Appareillage

Carlo ERBA GC 600 II + injecteur automatique HS 500 chauffant à 60°C pendant 20 min

- Conditions chromatographiques

- colonne JW-DB 624, longueur 30 m, diamètre 0,32 mm
- gradient de température : 35°C pendant 10 min, puis 3°C/min jusqu'à 90°C stabilisé 3 min, puis 20°C/min jusqu'à 150°C stabilisé 2 min, puis 30°C/min jusqu'à 200°C stabilisé 2 min puis retour à la température de départ (durée totale du cycle: 38 min).
- gaz vecteur : hélium, débit 1,5 ml / min
- détecteur ECD Carlo ERBA Ni 63 370 MBq, balayage azote.
- mode split
- volume injecté: 0.5 ul

2- Dosage des anions/cations

2.1- Dosage des ions nitrites et nitrates

Les dosages ont été effectués à l'aide d'un autoanalyseur TECHNICON industriel 100-70 W et 161-71 W.

a) Ions nitrites

La détermination des ions nitrites contenus dans l'échantillon (prise d'essai : 0,16 ml/min) se fait grâce à une réaction de diazotation avec le sulfanilamide en milieu acide (0,32 ml/min). Ce composé couplé au N-1 naphthyl éthylène diamine (0,32 ml/min) forme un complexe rose violacé. L'absorbance est mesurée à 550 nm.

-Réactifs :

- solution de sulfanilamide :
- 10,0 g sulfanilamide
- 100 ml H₃PO₄ concentré
- 0,5 g N-1 naphthyl éthylène diamine, 2 HCl
- H₂O distillée qsp 1000 ml

-Gamme étalon

A partir d'une solution mère de nitrite de sodium à 1g/l, des dilutions sont effectuées afin d'obtenir des solutions ayant des concentrations en niuites allant de 0 à 50 mg/l exprimée en ion nitrites.

b) Ions nitrates .

Le principe du dosage est identique mais, préalablement les ions nitrates présents dans la prise d'essai (0,16 ml/min) sont réduits en ions nitrites par une solution de sulfate d'hydrazine ($8,6 \cdot 10^{-6}$ M, débit 0,23 ml/min). Pour évaluer la teneur en nitrates, on retranchera de la valeur trouvée celle des nitrites.

2.2- Dosage des ions chlorures

On utilise la réaction de déplacement de l'ion thiocyanate à partir du thiocyanate mercurique avec formation du chlorure mercurique. Les ions thiocyanates ainsi libérés, en présence d'ions ferriques, forment un complexe coloré rouge susceptible d'être dosé par colorimétrie.

- Réactif

- | | |
|-------------------------|---------|
| -thiocyanate mercurique | 0,016 M |
| -nitrate ferrique | 1.71 M |
| -Eau distillée qsp | 1 litre |

0,05 ml d'échantillon sont additionnés à 0,6 ml du réactif. L'absorbance du complexe obtenu est mesurée à 480 nm.

- Gamme étalon :

Elle est préparée à partir d'une solution mère de KCl de concentration 1g/l, exprimée en ions Cl⁻ et par dilutions successives permettant l'obtention d'une gamme de concentrations s'échelonnant de 0 à 100 mg/l de Cl⁻.

2.3- Dosage des ions bicarbonates et carbonates

- Mesure du titre alcalimétrique (TA)

Ce dosage est basé sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré. La mesure du titre alcalimétrique permet d'évaluer la teneur en alcalis libres et en carbonates.

- Réactifs

H ₂ SO ₄	M/20
phénolphtaléine	0.5%
méthylorange	0.5%
eau distillée exempte d'anhydride carbonique	

Le dosage s'effectue par protométrie. A 50 ml d'échantillon sont ajoutés 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine. La solution est titrée avec de l'acide sulfurique M/20 jusqu'au virage de la couleur de la solution du rouge au jaune.

- Mesure du titre alcalimétrique complet (TAC)

Ce dosage permet d'évaluer la teneur de l'eau en bases libres, en carbonates et en bicarbonates.

Le dosage s'effectue également par protométrie. A 50 ml d'échantillon sont ajoutés 2 à 3 gouttes de méthylorange. La solution est titrée avec de l'acide sulfurique M/20 jusqu'au virage de la couleur de la solution du jaune à l'orange.

La concentration en HCO₃⁻ est donnée en fonction du rapport TA / TAC dans les tables du manuel Rodier [17].

Pour des eaux dont le pH est inférieur à 8,35, la teneur en ions carbonates est nulle.

3- Dosage du carbone organique total (COT)

Par oxydation chimique et photochimique, les éléments carbonés donnent naissance à du dioxyde de carbone. Le taux de ce composé peut être dosé par infrarouge.

20 ml d'échantillon sont soumis à un barbotage d'oxygène pendant 10 min. Ce procédé est destiné à éliminer le CO₂ gazeux.

1 ml de l'échantillon est ensuite prélevé et placé dans un réacteur où une oxydation de la matière organique est obtenue par action du persulfate de potassium (à 20 ‰) et de HNO₃ (1 ml), sous illumination UV et avec barbotage d'oxygène.

Le taux CO₂ résultant de cette oxydation est ensuite dosé à l'aide d'un détecteur à infrarouge (appareil DOHRMANN Carbon Analyser).

- Gamme étalon

Dans un premier temps une solution mère contenant 2000 ppm de phtalate acide de potassium préalablement séché à 105°C et 0,1 ml de HNO₃ est réalisée.

A partir de cette solution mère des dilutions sont effectuées afin d'obtenir une gamme de solutions à 400 ppm, 100 ppm et 10 ppm. La teneur en COT est exprimée en mg/l.

Remarque: la directive de In CEE relative à la qualité des eaux destinée à la consommation humaine ne fait pas état d'un niveau guide et d'une concentration maximale admissible pour le COT ; elle précise cependant que toute cause d'augmentation des concentrations habituelles doit être recherchée. En Alsace, la teneur en COT est généralement inférieure à 0,5 mg/l.

4- Dosage des aldéhydes - cétones - acides organiques par DCI / CPG / SM

- . DCI (barboteur)
 - prise d'essai : 18 g
 - désorption pendant 15 mn à température ambiante
 - température du piège : 0°C
- . CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse)
 - colonne FFAP (longueur = 25 m ; diamètre = 0,31 mm)
 - température du four : 40°C → 200°C avec une vitesse de 5°C par minute.
- . SM (Spectre de Masse)
 - température source : 140°C
 - énergie des ions : 70 eV
 - gamme de masses balayées : 10-200 u.m.a.

5- Détermination de la conductivité

La conductivité est déterminée à l'aide d'un conductimètre digital de type LF92 ROUCAIRE MACHÉREY-NAGEL N° 92302.

6- Mesure du pH et de la température

Elle s'effectue à l'aide d'un pH mètre de type KNICK à microprocesseur 763 N° 85078 équipé d'une électrode de verre et d'une sonde de température en platine.

7- L'OZONATION

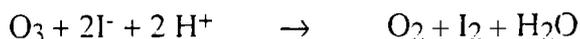
L'appareil utilisé à cet effet est un ozoneur Griffin d'OZONIA-DEGREMONT

7.1- Paramètres intrinsèques du traitement

- * pression d'entrée : 2 bars relatifs
- * pression de fonctionnement : 0,8 bar relatif
- * production maximale en ozone : 22 à 26 g/h.

7.2- Dosage de l'ozone dissous

L'ozone dissous oxyde l'iodure de potassium, il en résulte la libération d'iode.



L'iode libéré est ensuite dosée par volumétrie à l'aide d'une solution réductrice de thiosulfate de sodium M/8. La réaction d'osydoréduction est stoppée par un apport de thiodène (Prolabo ref. 28610187).



Dans 500 ml d'eau à analyser sont ajoutés 5 ml de la solution d'iodure de potassium à 10% et quelques mg de thiodène. Cette solution est ensuite titrée par du thiosulfate de sodium M/8 jusqu'à décoloration du mélange. Sachant que chaque ml de la solution thiosulfate de sodium ajouté correspond à 3 mg d'ozone, la teneur en ozone dissous dans l'eau est calculée selon l'équation :

$$T = \frac{N \times 3}{V}$$

N = volume de Na₂S₂O₃M/8 ajouté

V = volume de la prise d'essai en ml

T = taux de l'ozone dissous en mg/l

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation du trichloréthylène par les rayonnements ionisants. Nous avons étudié un cas réel en prenant une eau de nappe dans le Bas-Rhin contaminée accidentellement par du trichloréthylène à une concentration de 100 µg/l (ppb) environ. L'ionisation a été appliquée à des doses allant de 0,2 à 10 kGy.

Le profil de dégradation du trichloréthylène a été déterminé en fonction de la dose absorbée. Les conséquences secondaires sur la matrice et sur la radioformation de produits de dégradation ont été également évaluées.

Dans cette première partie les expérimentations se sont déroulées à l'échelle expérimentale.

Dans un deuxième temps, les conditions optimales de traitement sélectionnées à la suite de cette première étude ont été validées à l'échelle pilote.

Par ailleurs nous avons appréhendé l'efficacité de l'ionisation et ses limites, quand elle est appliquée dans des conditions très défavorables, sur une eau très polluée.

En se basant sur les résultats issus de l'étude technique un dimensionnement d'un équipement d'ionisation a été établi.

RESULTATS ET DISCUSSION

I-ETUDE DU COMPORTEMENT DU TRICHLORÉTHYLÈNE VIS À VIS DE L'IONISATION

Dans ce chapitre, nous nous sommes appliqués à étudier les effets des rayonnements ionisants sur de l'eau de nappe dont la contamination (accidentelle) moyenne en trichloréthylène est de 100 $\mu\text{g/l}$ (les différentes caractéristiques de cette eau sont résumées dans l'annexe 1).

Dans un premier temps, nous avons évalué les conséquences recherchées de l'ionisation sur le trichloroéthylène en déterminant son taux de dégradation à différentes doses de rayonnements : 0 - 0,2 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 3,0 - 5,0 - 10,0 kGy.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé les conséquences secondaires de ce traitement aux doses appliquées, sur les caractéristiques de l'eau : pH, teneur en COT, en anions et cations, etc... .

Par ailleurs, nous avons recherché la présence de produits organiques radioformés.

Rappelons que dans le cas présent, l'eau est conditionnée dans des poches en aluminium et ionisée d'une façon discontinue .

1. Radiodégradation du trichloréthylène

Nous observons que la décomposition du trichloréthylène est fonction de la dose appliquée (figure 13). A titre d'exemple, la teneur en trichloréthylène dans l'eau ionisée à 0,5 kGy, n'est plus que de $15,0 \pm 4,4 \mu\text{g/l}$. Ainsi, une dose de 0,5 kGy permet une dégradation du trichloréthylène suffisante pour que l'eau soit considérée conforme aux normes OMS (Organisation Mondiale de la Santé). Le taux maximum aujourd'hui toléré est en effet de 70 ppb.

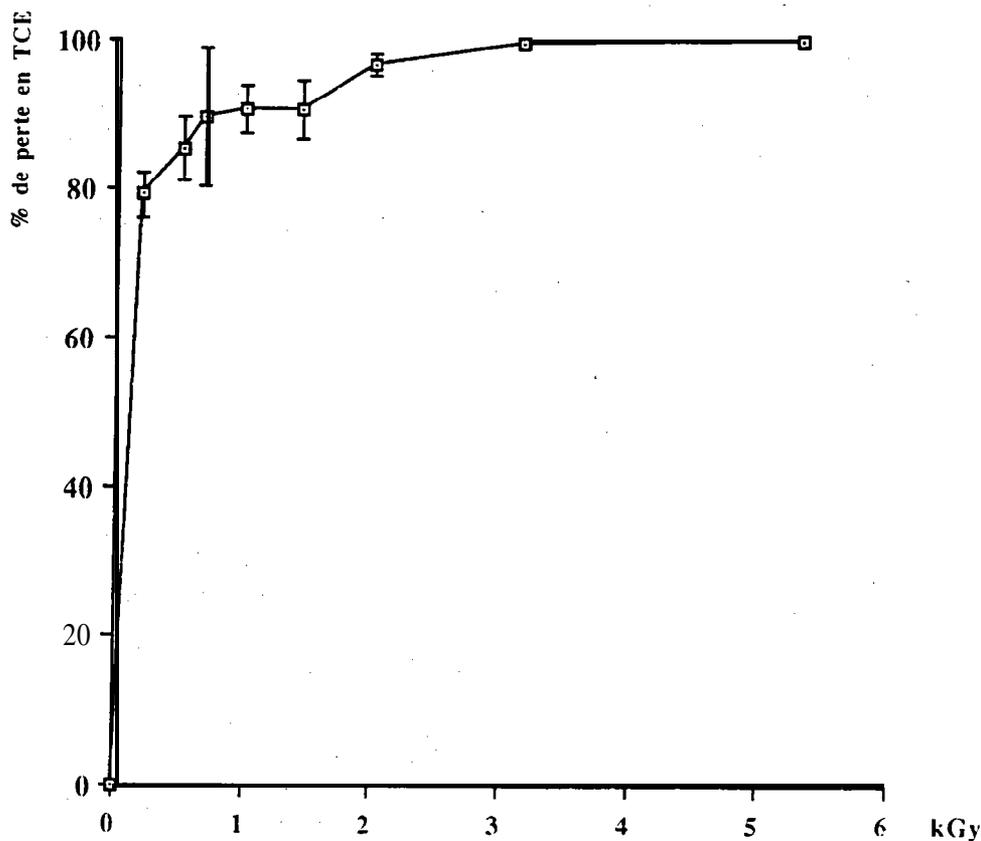


Figure 13 : Taux de destruction du trichloroéthylène en fonction de la dose d'irradiation

La dégradation du TCE à 3,0 kGy est de l'ordre de $99,8\% \pm 0,1$. Le traitement ionisant à dose modérée permet une dégradation presque totale de la molécule polluante.

Selon les travaux de GEHRINGER *et al.* [11], le traitement ionisant par rayonnements gamma permet une destruction presque totale du polluant (99,96 % de perte à 550 Gy) dans de l'eau ultra pure. Dans l'eau de consommation de Vienne (Autriche) et de Seibersdorf, la D90 (dose nécessaire pour avoir une destruction de 90 % du polluant) est respectivement de : 0,12 et 0,19 kGy.

Dans notre cas, la D90 expérimentale est de $0,60 \pm 0,05$ kGy. Elle est supérieure à celle déterminée par GEHRINGER *et al.* [11], bien que la composition de l'eau de Vienne semble proche de la composition de l'eau que nous avons utilisée. De plus L'eau de nappe que nous avons utilisée a une concentration moyenne en ions bicarbonates de 240 mg/l proche de celle de l'eau de Seibersdorf. Rappelons que la radiodégradation du polluant est corrélée à la teneur en ions bicarbonates : les valeurs de la D90 croissent avec l'augmentation des ions bicarbonates présents dans l'eau [20].

Néanmoins, cette différence des valeurs de la D90 peut être attribuée aux conditions opératoires. En effet, dans les expérimentations réalisées par GEHRINGER *et al.* [11] la source de rayonnements utilisée pour dégrader le TCE dans l'eau de Vienne est une source gamma, alors que nous avons utilisé des électrons accélérés.

De plus, CEHRINGER et al[11] utilisent un système de traitement de l'eau en continu tandis nous avons utilisé un traitement discontinu en poches d'aluminium.

2. Les conséquences secondaires du traitement ionisant

2.1- Effet de la dose sur le pH, la conductivité et la température de l'eau de nappe traitée

On constate que le pH et la conductivité demeurent constants, quelle que soit la dose appliquée (tableau 3).

Tableau 3 : Effet de la dose d'irradiation sur le pH et la conductivité de l'eau traitée par ionisation (n = 5)

Dose (kGy)	pH	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)
0,00	$7,78 \pm 0,13$	$575,3 \pm 7,8$
$0,66 \pm 0,07$	$7,82 \pm 0,12$	$575,5 \pm 5,5$
$1,30 \pm 0,07$	$7,83 \pm 0,15$	$575,0 \pm 6,0$
$1,95 \pm 0,08$	$7,79 \pm 0,15$	$575,5 \pm 7,3$

De même, l'ionisation aux doses appliquées n'entraîne aucune variation de la température du milieu traité dans les conditions opératoires imposées par le traitement en discontinu (tableau 4).

Tableau 4 : Effet de la dose sur la température de l'eau traitée (n = 3)

DOSE (kGy)	TEMPERATURE (°C)	
	avant ionisation	après ionisation
0,00	10,9	10,9
0,20	10,8	10,5
0,44	10,9	10,7
1,10	10,9	10,9
1,62	10,8	10,9

2.2- Effet de la dose d'irradiation sur la teneur en carbone organique total (COT)

Les composés organiques se trouvent essentiellement dans les eaux superficielles. On peut en rencontrer également dans les eaux de boisson. Leur origine est liée aux activités humaines, industrielles et agricoles, ainsi qu'aux activités naturelles (substances humiques); ces dernières sont susceptibles de varier très largement en fonction du débit du cours d'eau et de la saison. Le dosage du carbone organique total ne nous donne qu'une indication globale sur les composés organiques fixes ou volatils, naturels ou de synthèse, présents dans l'eau. Il permet d'évaluer, mais d'une façon très approximative, les risques pour la santé publique, de suivre l'évolution d'une pollution organique dans le milieu aqueux et d'aider au contrôle des différentes étapes de l'approvisionnement en eau [17]. Généralement, dans les eaux superficielles la teneur en matière organique totale varie de 0,5 à 2 mg/l. La directive des Communautés Européennes ne fait pas état d'un niveau guide et d'une concentration maximale admissible pour le carbone organique total ; elle précise cependant que toute cause d'augmentation des concentrations habituelles doit être recherchée.

Nous avons étudié le COT en présence de trichloréthylène. Il ne nous a pas été possible de voir l'influence du TCE sur le COT car son dosage nécessite notamment une oxydation par barbotage d'oxygène pendant 10 minutes. Le TCE, volatil, aura été entraîné par le gaz, dans ce cas, le COT ne permet pas de suivre la décroissance du trichloréthylène.

Par contre, les résultats du tableau 5 permettent de constater que le taux en COT reste stable lorsque la dose appliquée augmente. Les fluctuations de dosage sont normales. Des résultats similaires ont été obtenus par PROKSCH *et al* [15], ces auteurs en ont déduit que le taux de matières humiques n'était pas affectée par la dose appliquée.

Tableau 5 : Effet de l'ionisation sur la teneur en carbone organique total de l'eau de nappe

kGy	COT mg/l
0,0	0,60± 0,05
0,5	0,65± 0,05
1,0	0,55± 0,05
1.5	0.55± 0.05

2.3- Effet de la dose d'irradiation sur les produits organiques radioformés

L'étude bibliographique réalisée, nous a permis de connaître les différentes molécules qui peuvent être issues de la radiolyse du TCE (acide formique, acide acétique, acide oxalique, acide glyoxylique, acide monochloroacétique et dichloroacétique).

D'après les résultats de notre étude, nous avons constaté que la dégradation du TCE dans de l'eau ionisée à 0,5kGy entraîne la formation de produits de radiolyse en quantité négligeable. En effet, l'analyse qualitative des résultats révèle la présence uniquement de traces d'acide formique et d'acide acétique qui pourraient résulter de la dégradation du TCE. Ce dernier présent 'dans l'eau à une concentration de 100 ppb, sa radiodégradation conduit à la formation de CO₂ et H₂O.

GEHRINGER et al[9], quant à eux, ont mis en évidence la présence de produits radioformés, mais dans des solutions dont la concentration initiale en TCE était 100 fois supérieures à celle de nos échantillons ,

2.4- Effet de la dose d'irradiation sur la teneur en anions et en cations

D'après le tableau 6, on constate que la teneur en ions chlorures demeure constante, quelle que soit la dose appliquée. La stabilité de la teneur en ions chlorures serait liée à la faible concentration initiale en trichloréthylène. 'Les ions chlorures produits par la dégradation du trichloréthylène sont négligeables devant les chlorures naturellement présents dans l'eau. Ainsi, on ne constate pas d'effet direct du rayonnement sur les ions chlorures.

Les résultats contenus dans le tableau 6 montrent également que la teneur de la plupart des ions inorganiques présents dans l'eau n'est pas modifiée par irradiation à l'exception de celle des ions nitrates et nitrites . La teneur en ions carbonates reste nulle, quelle que soit la dose appliquée car le pH est inférieur à 8,35.

Tableau 6 : Evolution de la teneur (mg/l) en ions inorganiques en fonction de la dose appliquée (n = 5).

kGy	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻
0	27.8 ±0.2	51.7±3.0	2.11±1.30	13.3±2.2	3.02±0.13	238.7±4.7
0.18	28.1 ±0.1	60.9±0.2	3.15±2.70	15.2±2.7	3.05±0.07	
0.5	28.0 ±0.3	58.4±0.1	2.50±1.00	15.7±3.4	3.30±0.28	-
0.65	28.8 ±0.3	53.9±2.8	1.93±1.70	14.4±3.8	3.15±0.12	241.9±5.8
1.07	27.9 ±0.9	57.6±0.1	2.66±1.30	15.3±2.8	3.00±0.10	-
1.42	27.8±0.5	55.4±2.2	2.32±1.46	14.2±2.4	3.16±0.13	238.3±3.5
1.95	27.6 ±0.5	53.3±2.9	2.46±1.61	14.1±2.5	3.14±0.10	236.7±1.0

Deux espèces ioniques subissent des variations de concentration importantes après irradiation : les ions nitrates et nitrites. Les ions nitrites se forment aux dépens des ions nitrates par action des espèces réductrices produites par la radiolyse de l'eau.

En fonction de la dose d'irradiation, on assiste à une diminution du taux de nitrates et à une augmentation du taux de nitrites (figure 14). La limite maximale tolérée en ions nitrites dans l'eau destinée à la consommation humaine est de 0,1mg/l. Dans l'eau ionisée à 0,5kGy, le taux en nitrites atteint déjà des taux supérieurs à celui autorisé. Ce taux augmente avec la dose appliquée.

La formation de nitrites réduit considérablement les effets bénéfiques de l'irradiation menant à la destruction de la molécule polluante et constitue un facteur limitant à l'application de l'ionisation.

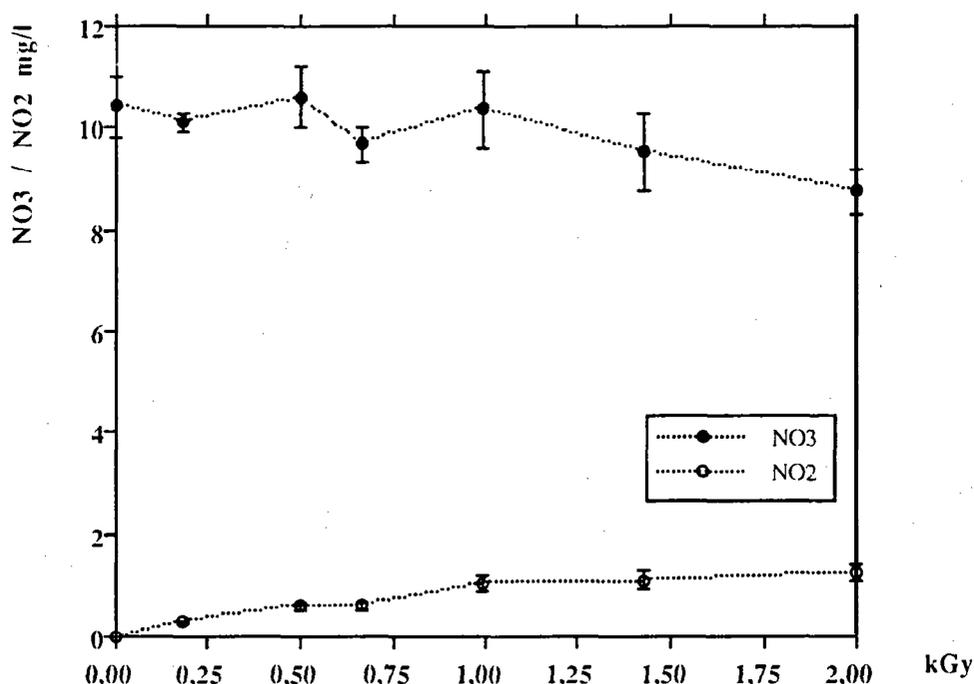


Figure 14: Evolution de la teneur en nitrites/nitrates en fonction de la dose d'irradiation appliquée dans de l'eau de nappe contaminée par du TCE (n=5)

Face à la création d'ions nitrites et gênés par leur persistance, GEHRINGER et *al* [11] ainsi que MONTIEL [19] ont constaté qu'il était possible de réoxyder les ions nitrites en nitrates en ajoutant de l'ozone au cours de l'ionisation. D'autres investigations leur ont permis d'évaluer la concentration optimale en ozone (en moyenne 3ppm) pour éliminer totalement les ions nitrites.

3. Etude du traitement combiné : l'ionisation et ozonation

3.1- Etalonnage de l'ozoneur

Dans un premier temps, il a été procédé à un étalonnage de l'appareil afin de déterminer le temps nécessaire pour saturer l'eau en ozone.

D'après la courbe d'étalonnage, on peut constater qu'il est nécessaire de faire barboter de l'ozone dans l'eau durant 3 à 4 minutes à un débit de 22 g/h pour obtenir une eau saturée en ozone (figure 15). Dans ce cas la teneur en ozone de l'eau est de 3,6 mg/l.

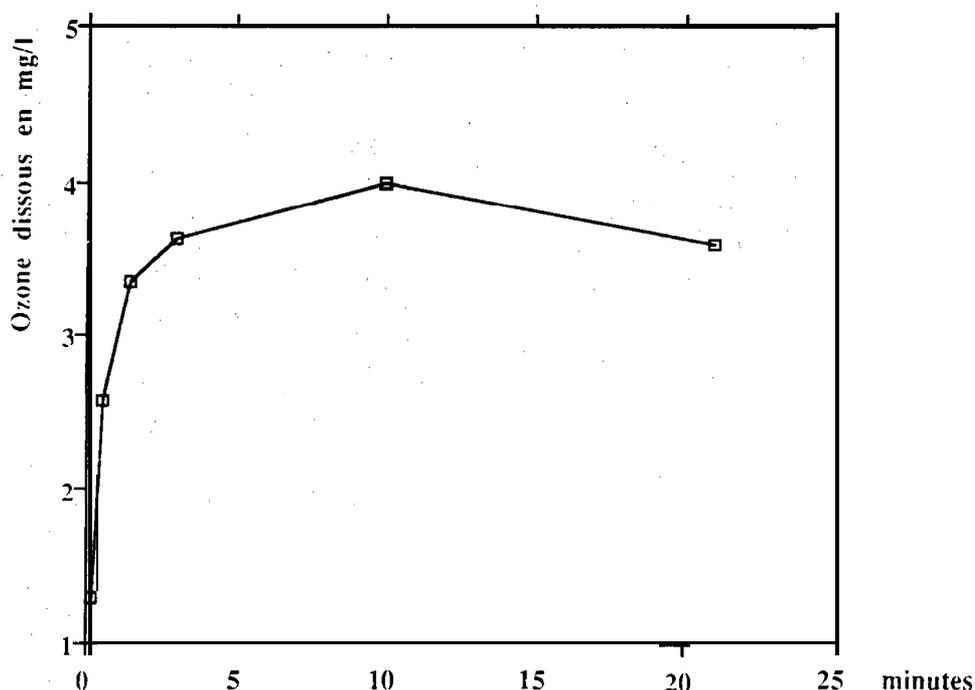


Figure 15 : Courbe d'étalonnage de l'ozoneur 3 A, 9 psi, 42 (SCFH)

3.2 - Effet de l'ozone sur le taux en nitrates / nitrites dans l'eau ultra-pure

Comme on l'a vu précédemment, l'ionisation entraîne une réduction des nitrates en nitrites. L'ozone, quant à lui, permet une réoxydation des nitrites en nitrates.

Afin d'étudier l'oxydation des nitrites en nitrates par ozonation sans risquer d'être gênés par la présence d'autres composés, nous avons utilisé de l'eau ultra pure additionnée de nitrite de sodium aux concentrations de 0,0 - 1,0 - 5,0 - 10 - 20 ppm.

La figure 16, illustre l'évolution des teneurs en nitrites et en nitrates avant et après ozonation en fonction de la concentration initiale en nitrites. On peut constater que l'ozone présent à une concentration de 3,6 ppm, conduit à une oxydation complète des nitrites en nitrates, quelle que soit la concentration en nitrites ajoutée.

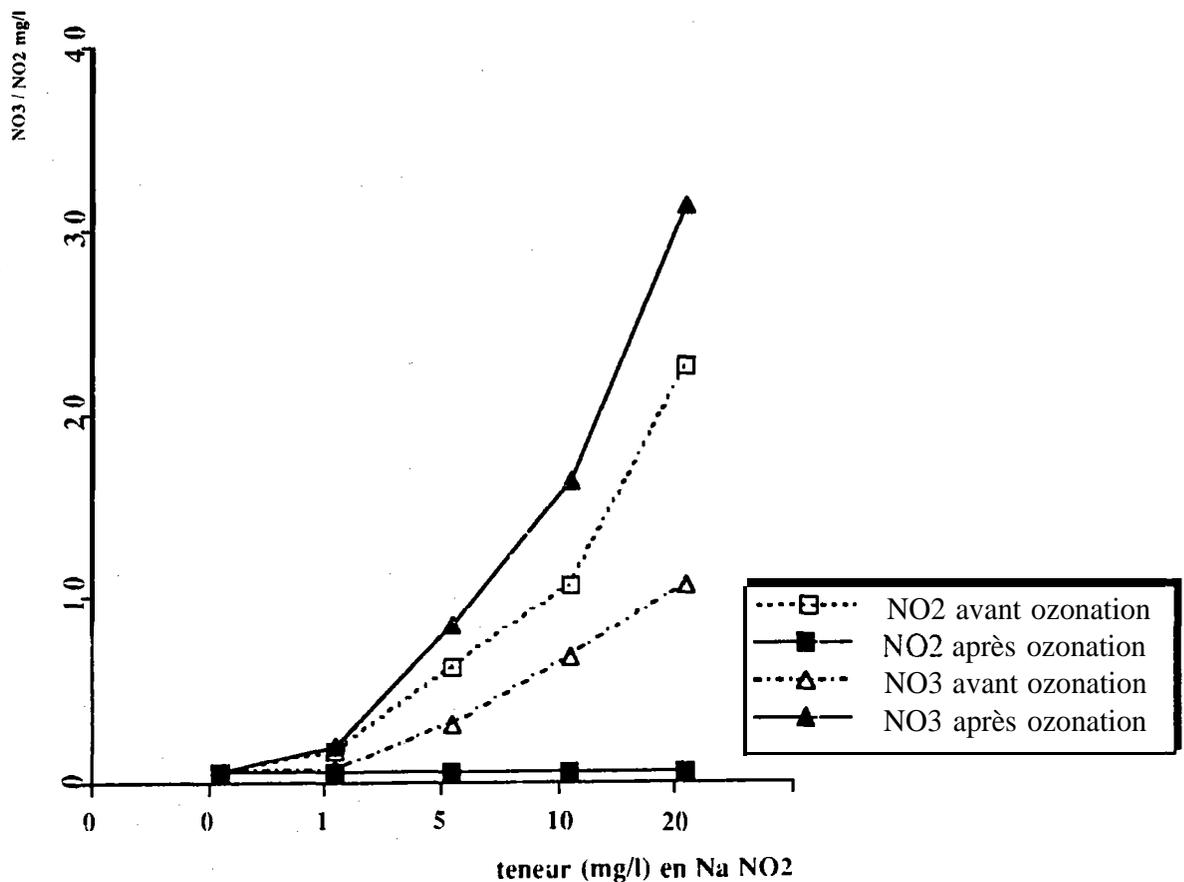


Figure 16 : Evolution des teneurs en nitrites et nitrates après ozonation dans de l'eau ultra-pure en fonction de la concentration initiale en nitrite de sodium

3.3- Effet du traitement combiné " ionisation et ozonation " sur l'évolution des ions nitrates et nitrites dans l'eau ultra-pure

Cette expérimentation a pour but de suivre l'évolution d'une concentration en ions nitrites donnée en fonction de la dose d'irradiation dans de l'eau additionnée de nitrites et ozonée.

A cet effet, une eau ultra pure a été supplémentée en nitrite de sodium à la concentration de 1 mg/l. Cette solution a été ensuite ionisée à des doses de 0 -0,5- 1,0 kGy, une partie de cette solution a été ozonée pendant 4 minutes, l'autre non.

Les figures 17 et 18 tracent le comportement des ions nitrites après ionisation. en absence puis en présence d'ozone.

D'après la figure 17 on remarque qu'à 0,5kGy l'effet oxydant uniquement des rayonnements ionisant génère une petite quantité de nitrates (0,19 mg/l). Ce taux reste équivalent à 1 kGy. En effet, en l'absence d'autres espèces chimique, les nitrites seront uniquement la cible des radicaux oxydants et une petite partie se verra transformée en nitrates mais cela ne sera pas suffisant pour diminuer le taux de nitrites initialement présent. Cette expérience nous permet de déduire que les rayonnements ont très peu d'action sur les ions nitrites.

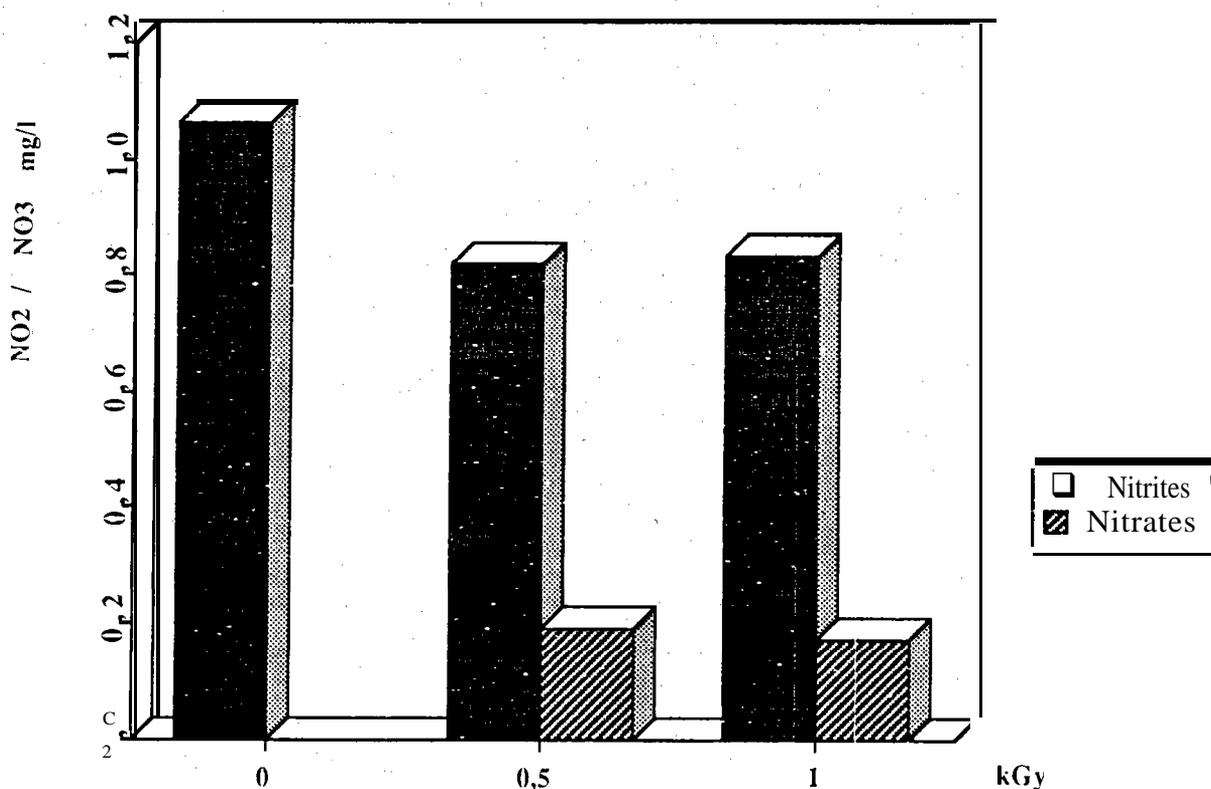


Figure 17 : Evolution des nitrites/nitrates en absence d'ozone en fonction de la dose d'irradiation appliquée

D'après l'analyse de la figure 18, on constate que l'effet de l'ozonation sur de l'eau ionisée permet d'oxyder la totalité des ions nitrites en ions nitrates. Ces résultats sont conformes à ceux rencontrés dans la littérature.

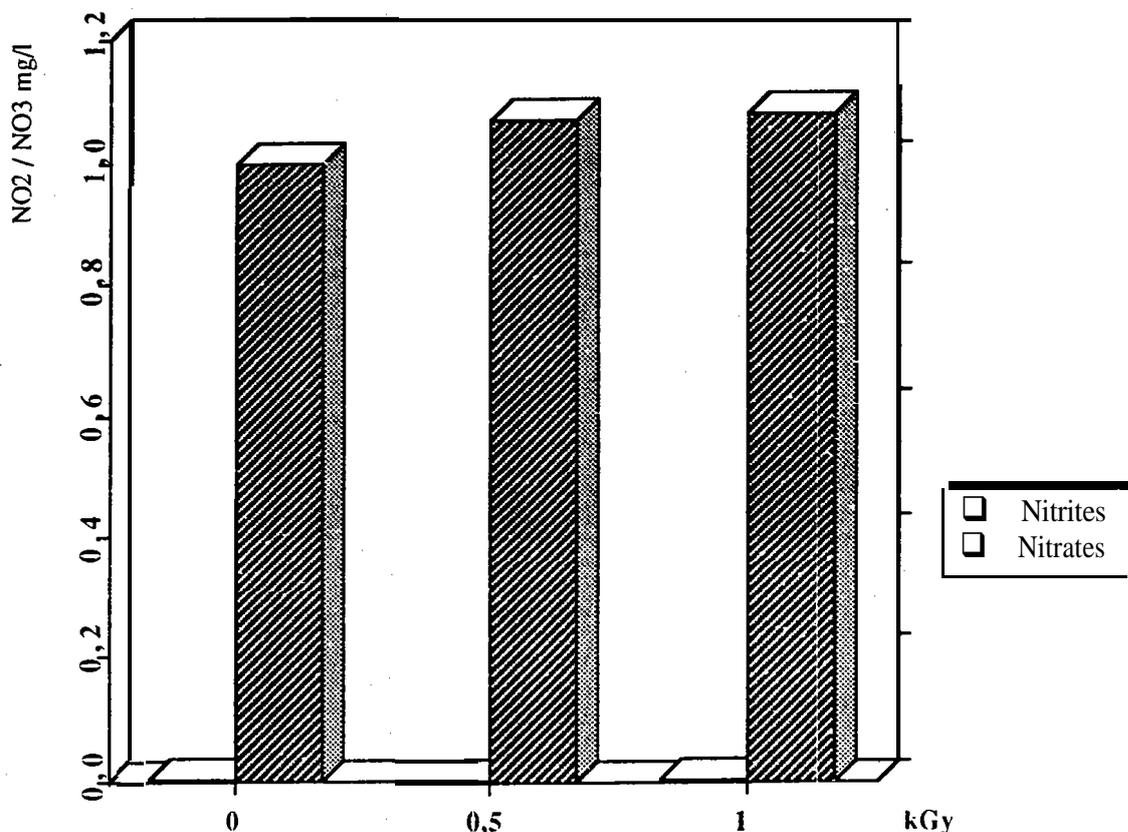


Figure 18 : Evolution des nitrites-nitrates en présence d’ozone (3 ppm)

3.4- Effet de l’ionisation et de l’ozonation sur les ions nitrites et nitrates naturellement présents dans l’eau de napppe

Afin de mettre en évidence l’effet d’un traitement combiné “ionisation-ozonation” sur l’évolution des taux de nitrites et de nitrates présents dans l’eau de nappe, nous avons procédé à l’ionisation d’une eau de nappe à une dose de 0,5 kGy, dose nécessaire pour obtenir une réduction moyenne de 85% du polluant, avant d’appliquer un traitement à l’ozone à la concentration de 3,0 ppm.

D’après les résultats résumés dans le tableau 7, on peut conclure que l’ozonation, comme dans le cas d’une eau ultra pure, permet d’oxyder les ions nitrites radioformés en nitrates.

Tableau 7 : Effet de l’ionisation et l’ozonation sur les nitrates naturellement présents dans l’eau de nappe

kGy	NO ₂ ⁻ (mg/l)		NO ₃ ⁻ (mg/l)	
	sans O ₃	avec O ₃ (3 ppm)	sans O ₃	avec O ₃ (3 ppm)
0,00	0,00	0,00	10,41	10,45
0,59	0,46	0,00	9,00	10,60

CONCLUSION

Le traitement de l'eau par irradiation a pour but d'éliminer les polluants organochlorés, en les minéralisant presque totalement en CO₂ et en ions chlorures.

Les résultats des expériences présentées confirment la possibilité de dégrader le trichloroéthylène (85 % de perte à 0,5 kGy) contenu dans l'eau à des valeurs inférieures au ppm par les rayonnements ionisants et de rendre ces eaux conformes aux normes en vigueur.

Ainsi, l'ionisation de l'eau par faisceau d'électrons est un moyen efficace pour obtenir une destruction du polluant sans déplacer le polluant sur une autre matrice ce qui est souvent le cas des méthodes conventionnelles et qui ne règle pas le problème posé par le polluant pour l'environnement. L'inconvénient majeur de ce traitement est la production de nitrites à partir des ions nitrates présents naturellement dans l'eau. Une eau destinée à la consommation doit en effet avoir une concentration en ions nitrites inférieure à 0,1 mg/l. L'irradiation à la dose de 0,5 kGy peut entraîner la formation de 0,46 mg/l de nitrites.

Le traitement combinant l'ozonation à l'ionisation permet d'éviter la formation de nitrites induit par l'ionisation.

II- RADIODEGRADATION DU TRICHLOROETHYLÈNE PAR TRAITEMENT EN CONTINU DE L'EAU

Les essais réalisés à l'échelle expérimentale ont permis de conclure que l'ionisation appliquée de façon discontinue à une dose de 0,5 kGy aboutit à la dégradation du trichloroéthylène présent dans l'eau à une concentration initiale de 100 ppb. Le taux résiduel en trichloroéthylène est inférieur au seuil maximum autorisé. L'ozone combiné à l'ionisation permet d'oxyder les nitrites radioformés. Par conséquent, l'eau traitée par ionisation et ozonation devient conforme à la consommation.

Dans cette partie, nous nous sommes appliqués à valider ces résultats à l'échelle pilote en traitant l'eau en continu moyennant un système permettant l'irradiation des liquides à un débit total de 93 l/h. Après irradiation l'eau subit une ozonation. La concentration de l'ozone dissous à la sortie du mélangeur est de 1,5 ppm.

La validation des résultats a lieu sur une eau initialement contaminée à 100 ppb de TCE et sur une eau supplémentée en trichloroéthylène (3 mg/l), nitrate (40 mg/l) et en acides humiques (2 mg de carbone /l).

Dans ce chapitre, nous nous sommes limités à l'analyse des conséquences de l'ionisation et de l'ozonation sur : le trichloroéthylène, le carbone organique total, les nitrates-nitrites et sur la formation des aldéhydes et cétones. En effet, les autres paramètres ne semblent pas être affectés par l'application de l'ionisation.

1-Traitement de l'eau

Nous rappelons que le système de traitement de l'eau contient les éléments suivants (figure 19) :

1.1- Le réservoir : il contient l'eau polluée (1)

1.2- Le système, d'irradiation (accélérateur d'électron) (2) : l'eau à irradier se trouve dans le réservoir, elle est transférée vers le système d'irradiation par des circuits en silicone et en cuivre pour être exposée aux rayonnements ionisants.

1.3 - Le système d'ozonation (ozoneur) (3) : la quantité d'eau à ozoner est également véhiculée par des canalisations en Téflon vers le système d'ozonation où une quantité de 4,4 ppm d'ozone est dissoute dans cette eau.

1.4- Le mélangeur : qui permet de mélanger l'eau ozonée à celle irradiée. Le mélangeur se trouve en aval du système d'irradiation (4). A la sortie du mélangeur la teneur de l'eau en ozone dissous est de 1,5 ppm.

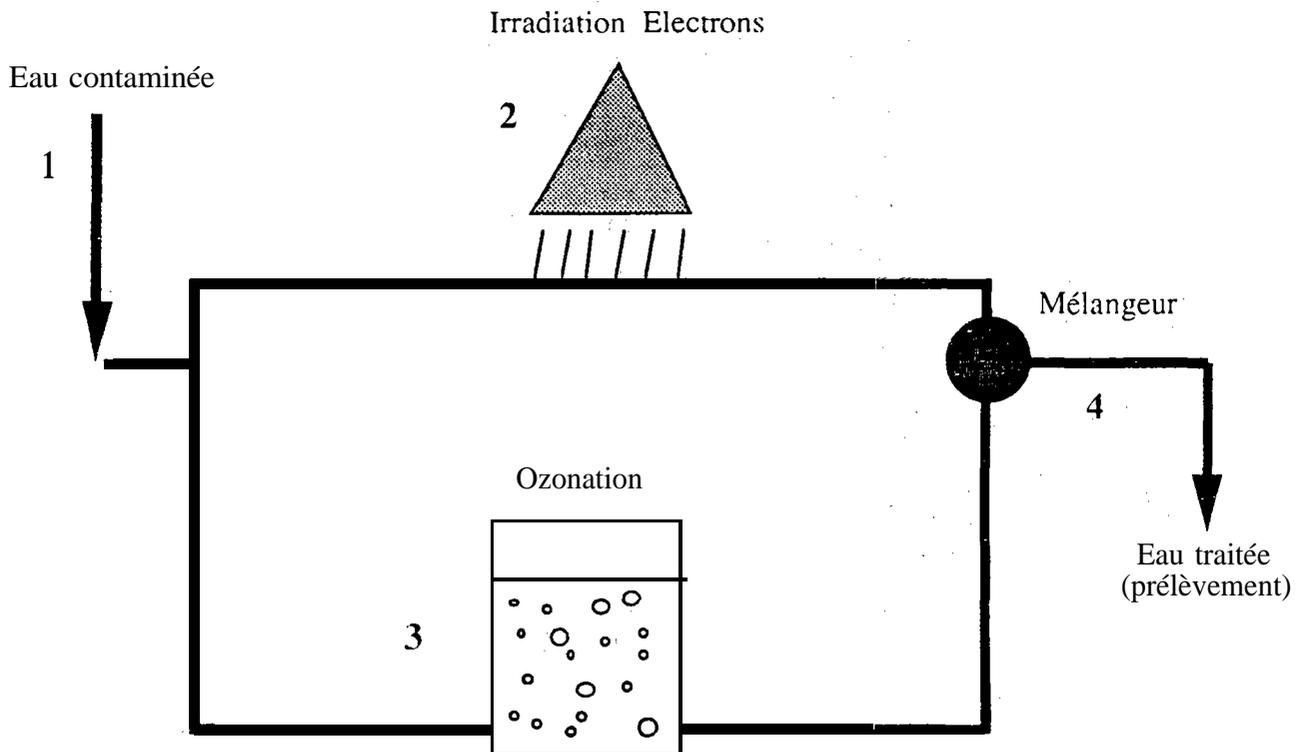


Figure 19 : Système de traitement de l'eau par ionisation et ozonation

Les prises d'essais s'effectuent à la sortie du mélangeur.

Ainsi on convient que :

1- eau témoin : est une eau polluée en trichloroéthylène qui a parcouru uniquement les circuits du système d'irradiation mais sans subir de traitement ionisant.

2- eau témoin ozonée : est une eau polluée en trichloroéthylène qui a parcouru uniquement les circuits du système d'ozonation et a subi une ozonation au terme de laquelle elle s'est chargée de 3,0 ppm d'ozone.

3- blanc ozoné mais non irradié (ou irradié à 0,0 kGy): est une eau polluée en trichloroéthylène dont la moitié a parcouru les circuits du système d'irradiation mais sans subir de traitement ionisant et l'autre moitié a parcouru les circuits du système d'ozonation et a subi une ozonation. L'ozone dissout dans cette partie d'eau est de 1,5 ppm.

4- eau irradiée: est une eau polluée en trichloroéthylène qui a parcouru uniquement les circuits du système d'irradiation pour être exposée aux rayonnements ionisants.

5- eau irradiée et ozonée: est une eau polluée en trichloroéthylène dont la moitié a parcouru les circuits du système d'irradiation pour être exposée aux rayonnements ionisants et l'autre moitié a parcouru les circuits du système d'ozonation et a subi une ozonation. L'ozone dissout dans cette partie d'eau est de 1,5 ppm.

A - VALIDATION DES RÉSULTATS SUR UNE EAU CONTAMINÉE EN TRICHLOROÉTHYLÈNE À 100 PPB

l'objectif de cette étude est double :

- Démontrer les effets des rayonnements ionisants appliqués à une dose de 0,5 kGy, sur le trichloroéthylène présent dans l'eau traitée en continu et de valider ainsi les résultats obtenus à l'échelle expérimentale lors du traitement de l'eau en discontinu.

- Confirmer la nécessité de combiner l'ozonation à l'ionisation pour optimiser le rendement du traitement et éviter la radioformation des nitrites.

Les effets des traitements ionisation et ozonation seront évalués sur les paramètres suivants : trichloroéthylène, carbone organique total, nitrites et nitrates.

1 - Effet du traitement combiné sur le trichloroéthylène

D'après les résultats qui figurent dans le tableau 8, nous pouvons constater que la teneur initiale en trichloroéthylène de l'eau analysée est de 46,4±9,1 pph nu lieu de 100 ppb. La perte observée en trichloroéthylène dans le témoin serait liée aux conditions de transport et de manipulation pour transférer l'eau d'un récipient à l'autre lors du traitement .

Tableau 8 : Evolution du trichloroéthylène en fonction du traitement appliqué

Traitement	Teneur C ₂ HCl ₃ (µg/l)	Taux de réduction
témoin ozoné à 3 ppm	non détectable	100 %
témoin	46,40 * (±9,1) **	
irradiation à 0,54 ±0,06 kGy	0,52 (±0,13)	99 %
irradié à 0,54 ±0,06 kGy + ozoné à 1,5 ppm	non détectable	100 %

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

L'ionisation appliquée à une dose de $0,54 \pm 0,06$ kGy permet de réduire de 99 % la teneur initiale en trichloroéthylène.

Par ailleurs, dans l'eau uniquement ozonée le trichloroéthylène est non détectable.

De même, l'application d'un traitement combiné : ionisation -ozonation permet d'obtenir des teneurs en trichloroéthylène inférieures au seuil de détection.

En comparant ces résultats avec ceux des expérimentations précédentes- dans ces dernières l'eau est traitée en discontinu- nous pouvons constater que le rendement de dégradation du trichloroéthylène est meilleur quand l'eau est traitée en système continu. En effet, ce rendement n'est que de 85% en système discontinu.

2- Effet du traitement combiné sur le Carbone Organique Total

La teneur en carbone organique total dans l'eau témoin est estimée à $0,78$ mg/l. cette teneur subit une réduction de 74 % quand l'eau est uniquement ozonée.

Considérant l'erreur liée au dosage du COT, l'application de l'irradiation seule ne semble pas affecter la valeur du COT (tableau 9).

Tableau 9 : Evolution de la teneur en Carbone Organique Total (COT) en fonction du traitement appliqué

Traitement	Teneur COT (mg/l)	Taux de réduction (p/r au témoin)
témoin ozoné à 3 ppm	0,20	74% . . .
témoin	0,78* ($\pm 0,18$)**	
irradiation à $0,54 \pm 0,06$ kGy	0,66 ($\pm 0,16$)	15 %
irradié à $0,54 \pm 0,06$ kGy + ozoné à 1,5 ppm	0,47 ($\pm 0,04$)	40%

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

Par contre, une diminution de COT est constatée quand l'eau subit un traitement combiné d'ionisation et d'ozonation. Cette diminution ne peut être attribuée qu'à l'ozonation. En effet, la baisse de 15% observée dans le cas uniquement d'une irradiation de l'eau n'est pas significative au vu des incertitudes liées à la mesure. Par ailleurs, si on tient compte de l'effet de dilution lors du procédé d'ozonation et d'ionisation, le taux de réduction dû à l'ozonation est en réalité d'environ $40\% \times 2$. De plus, cette valeur (40%) est proche de la moyenne $[(0,66 + 0,20) / 2]$ des deux valeurs déterminées de COT quand l'irradiation et l'ozonation sont appliquées séparément à l'eau polluée.

3 - Effet du traitement combiné sur l'évolution en nitrites - nitrates

Les résultats résumés dans le tableau 10 permettent de conclure que l'ionisation provoque une réduction des nitrates en nitrites. En effet, on assiste à une formation des ions nitrites au dépend des ions nitrates dans l'eau ionisée à $0,54 \pm 0,06$ kGy. Le taux de conversion des nitrates en nitrites est de l'ordre de 11%.

Tableau 10 : Evolution de la teneur en nitrites et nitrates en fonction du traitement appliqué

Traitement	Teneur en nitrate (mg/l)	Teneur en nitrite (mg/l)	Taux de conversion nitrate en nitrite
témoin	10,1* (±0,1)**	0,0 (±0,0)	0%
irradiation à 0,54 ± 0,06 kGy	9,76 (±0,06)	1,04 (±0,0)	11 %
irradié à 0,54 ± 0,06 kGy + ozoné à 1,5 ppm	10,40 (±0,36)	0,0 (±0,0)	0%

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

L'application de l'ozonation à la suite de l'irradiation permet d'éviter ce problème en réoxydant les nitrites radioformés en nitrates.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus lors du traitement de l'eau en discontinu.

**B - VALIDATION DES RÉSULTATS SUR UNE EAU SUPPLÉMENTÉE en
*trichloroéthylène, nitrates et acides humiques***

Dans le cas présent, les effets du traitement combiné sont évalués sur une eau supplémentée en trichloroéthylène (3160 µg/l), en nitrates (40 mg/l) et en acides humiques (2 mg/l). L'objectif de cette étude est d'apprécier les limites d'efficacité du traitement combiné (ionisation et ozonation) quand il est appliqué dans des conditions extrêmes et défavorables.

Notons que ces concentrations ne sont pas représentatives des celles généralement rencontrées dans les eaux de nappes contaminées.

Dans ces conditions, l'appréciation des effets du traitement combiné se fait à travers le suivi de la dégradation du trichloroéthylène, de l'évolution du carbone organique total et des teneurs en nitrites et nitrates et le devenir des acides, aldéhydes et cétones.

1- Effet du traitement combiné sur l'évolution du trichloroéthylène

La teneur en trichloroéthylène dans l'eau témoin est estimée à 3 160 µg/l. Ce taux accuse une diminution quand l'eau est ozonée et irradiée à 0 kGy. Cette diminution est évaluée à 78% (tableau 11).

Tableau 11 : Evolution de la teneur en trichloroéthylène en fonction du traitement et la dose appliquée

Traitement appliqué	Teneur C ₂ HCl ₃ (µg/l)	Taux de réduction lié à l'irradiation et l'ozonation	Taux de réduction lié à l'irradiation
témoin ozoné 3 ppm	0,0	100%	
témoin	3160* (± 250)**		
blanc ozoné à 1,5 ppm et irradié à 0,0 kGy	680 (±128)	78 %	0,0
irradiation 0,53±0,17 kGy + ozonation à 1,5 ppm	58,9 (±7,6)	98 %	93 %
irradiation 3±1 kGy + ozonation à 1,5 ppm	18,3 (±0,3)	99 %	98 %

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

Ainsi, Le facteur de diminution du taux de trichloroéthylène lié à un effet secondaire de l'ozone est de :

$$0,57 = 1 - \frac{680}{3160/2}$$

sachant que :

680 = est la teneur déterminée en trichloroéthylène de l'eau à la sortie du mélangeur

3160/2 = est la teneur théorique en trichloroéthylène de l'eau à la sortie du mélangeur

2 = facteur de dilution occasionnée par le mélange d'une eau ozonée exempte de trichloroéthylène et d'une eau caractérisée par une teneur en trichloroéthylène de 3 160 µg/l.

L'ionisation appliquée à une dose de $0,53 \pm 0,17$ kGy permet de réduire considérablement la teneur en trichloroéthylène (93%). Le taux de dégradation de ce dernier atteint 98% quand l'ionisation est combinée à l'ozonation. Dans les deux cas le taux résiduel demeure inférieur au seuil maximum autorisé (= 70 ppm).

L'ionisation appliquée à 3 ± 1 kGy et combinée à l'ozonation permet d'obtenir des teneurs en trichloroéthylène bien inférieures au seuil maximum autorisé.

2- Effet du traitement combiné sur l'évolution du COT

D'après les résultats résumés dans le tableau 12, on constate que l'ozonation seule induit une diminution de la valeur du TOC de 27%. Ces résultats sont conformes à ceux observés précédemment (voir 2. page 45) bien que la diminution du COT dans ce dernier cas (où l'eau est moins polluée) soit plus importante car elle atteignait 74 %.

Par contre, en tenant compte de la diminution du COT induite par l'ozonation on peut déduire que l'ionisation seule n'affecte pas la teneur en carbone organique total. Les variations du COT observées en fonction de la dose demeurent non significatives.

Tableau 12 : Evolution de la teneur en Carbone Organique Total (COT) en fonction du traitement et de la dose appliquée

traitement appliqué	teneur en COT mesurée (mg/l)
témoin ozoné à 3ppm	1,40
témoin	1,93* ($\pm 0,03$)**
blanc ozoné à 1,5 ppm et irradié à 0,0 kGy	1,75 ($\pm 0,12$)
irradiation $0,53 \pm 0,17$ kGy + ozonation à 1,5 ppm	1,98 ($\pm 0,04$)
irradiation 3 ± 1 kGy + ozonation à 1,5 ppm	1,67 ($\pm 0,20$)

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

3- Effet du traitement combiné sur la teneur en nitrites- nitrates

L'eau témoin et celle ozonée sont exemptes de nitrites. Par contre, dans l'eau exposée aux rayonnements ionisants à des doses de $0,53 \pm 0,17$ kGy et 3 ± 1 kGy, on révèle la présence de nitrites dont la teneur augmente avec la dose appliquée.

En effet, dans l'eau ionisée à $0,53 \pm 0,17$ kGy la teneur en nitrites est de l'ordre de 3,13 mg/l. Ce taux atteint 5,27 mg/l quand l'eau est exposée à $3,0 \pm 1$ kGy (tableau 13).

La combinaison de l'ozonation à l'ionisation permet de réoxyder une partie des nitrites radioformés. Cependant, dans les conditions opératoires que nous nous sommes fixées, la combinaison de l'ozonation à l'ionisation demeure insuffisante pour ramener le taux en nitrites dans l'eau à une valeur inférieure au seuil maximal autorisé (0,1 ppm).

Tableau 13: Evolution de la teneur en nitrites et nitrates en fonction du traitement et de la dose appliquée

traitement appliqué	teneur en nitrite (mg/l)	teneur en nitrate (mg/l)	% de nitrite résiduel
témoin ozoné 3ppm	0	47,6* (±0,2)**	0 %
témoin	0	43,9 (±2,6)	0%
irradiation 0,53±0,17 kGy	3,13 (±0,11)	46,3 (±0,9)	7%
irradiation 0,53±0,17 kGy + ozonation à 1,5ppm	0,17 (±0,01)	45,8 (±0,7)	0,4 %
irradiation 3±1 kGy	5,27 (±0,11)	49,9 (±0,3)	11 %
irradiation 3±1 kGy + ozonation à 1,5ppm	1,01 (±0,34)	46,7 (±0,8)	2 %

* = moyenne effectuée sur trois dosages

** = écart type

4- Influence du traitement combiné sur l'évolution des acides, aldéhydes et cétonés

L'examen sur les chromatogrammes des surfaces des fragments spécifiques des acides formique et acétique montre que le signal obtenu pour ces composés est identique quel que soit l'échantillon, témoin ou traité, ceci indépendamment de la qualité de l'eau, dopée ou non (tableau 14) (annexes 2 à 7). Ce signal est également identique à celui observé lors de l'analyse de l'eau distillée. Il peut en effet correspondre à une contamination du système d'espace de tête dynamique. Dans ces conditions, le dosage de ces deux acides n'a pu être réalisé.

Tableau 14 : Valeurs des différents fragments sélectionnés

COMPOSES	ECHANTILLONS					
	A	B	C	D	E	F
Acétone (S58)	308 382	--	900 348	587 089	463 322	481 924
Ether (S74)	69 980	40 149	254 668	474 708	23 043	164 844
Dichlorométhane (S84)	--	--	231 253	150 134	--	--
C 92 (S76)	--	--	1 395 702	1 733 280	--	--
Dichloroéthylène (S96)	1 001 976	--	746 024	--	--	--
Hexane (S86)	565 104	126 852	2 339 600	1 911 997	49 214	659 828
Chloroforme (S83)	1 760 694	676 208	26 455 872	28 689 448	89 830	1 201 308
Acide formique (S46)	2 446 452	1 852 694	1 165 554	1 642 433	587 934	1 243 049
Acide acétique (S60)	655 615	280 584	302 320	236 862	122 572	187 732
Trichloroéthylène (S136)	538 361	--	13 476 061	5 638 459	24 228	220 522
Heptane (S100)	--	--	53 285	43 701	--	73 667
Méthyl-Isobutyl-Cétone (S100)	36 123	--	--	20 428	-	32 802
Toluène (S91)	154 754	--	196 188	201 164	--	--
Hexanal (56)	25 489	--	--	--	--	--
Tétrachloroéthylène (S166)	59 163	--	77 838	32 650	--	--
m.p.-xylènes (S91)	239 095	44 404	--	745 081	40 631	930 168
o-xylènes (S91)	343 257	47 390	495 677	724 837	38 996	716 733
6-méthyl-5-heptèn-2-on (S108)	--	20 880	28 708	29 026	6 895	--
Octanal (S84)	28 832	--	8 514	--	--	--

En ce qui concerne les aldéhydes et cétones, les résultats de l'analyse qualitative résumés dans le tableau 15, ne permettent pas de mettre en évidence la formation de ce type de composés à la suite d'un traitement à l'ozone ou d'une irradiation d'une eau moyennement contaminée en trichloroéthylène ou d'une eau fortement dopée en trichloroéthylène, acides humiques et nitrates -nitrites.

Tableau 15 : Liste des composés identifiés dans les différents échantillons

N°	COMPOSES	ECHANTILLON					
		A	B	C	D	E	F
1	Acétone	+		+	+	+	+
2	Ether	+	+	+	+	+	+
2	Dichlorométhane			+	+		
4	Disulfure de carbone			+	+		
5	Dichloroéthylène	+		+			
6	Hexane	+	+	+	+	+	+
7	Chloroforme	+	+	+	+	+	+
8	Acide formique	+	+	+	+	+	+
9	Acide acétique	+	+	+	+	+	+
10	Trichloroéthylène	+		+	+	+	+
11	Heptane			+	+		+
12	Méthyl-Isobutyl-Cétone	+			+		+
13	Toluène	+		+	+		
14	Hexanal	+					
15	Tétrachloroéthylène	+		+	+		
16	m.p.-sylènes	+	+		+		+
17	o-sylène	+	+	+	+		+
18	6-méthyl-5-heptèn-2-one		+	+	+	+	
19	Octanal	+		+			
20	Nonanal	+	+	+	+	+	+

Echantillon : A = eau témoin + = présence
 B = eau témoin ozonée et irradiée (0,5 kGy)
 C = eau dopée témoin
 D = eau dopée ozonée
 E = eau dopée ozonée et irradiée (0,5 kGy)
 F = eau dopée ozonée et irradiée (3 kGy)

D'après cette analyse réalisée par DCI/CPG/ SM, les seuls effets constatés de ces deux traitements (ionisation, ozonisation) des deux types d'eau (dopée et non dopée) sont :

- une diminution ou même une disparition totale des composés chlorés : dichlorométhane, dichloroéthylène, chloroforme, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène.

- une disparition après irradiation du disulfure de carbone initialement présent dans les échantillons dopés.

CONCLUSTON

L'étude de la radiodégradation du trichloroéthylène dans l'eau contaminée à 100ppb à l'échelle pilote permet de conclure que sous l'effet des rayonnements ionisants administrés à une dose de $0,54 \pm 0,06$ kGy le trichloroéthylène se dégrade, son taux résiduel demeure inférieur au seuil maximum autorisé.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus lors des essais réalisés à l'échelle expérimentale.

L'étude des effets des rayonnements ionisants administrés à $0,53 \pm 0,17$ kGy et $3,0 \pm 1,0$ kGy sur une eau supplémentée en nitrate (40 mg/l) en trichloroéthylène (3mg/l) et en acides humiques (2 mg/l) révèle que le traitement combiné : ionisation (à 0.5 et 3 kGy) et ozonation (1,5 ppm) permet d'obtenir des teneurs en trichloroéthylène inférieures au seuil maximum autorisé.

Par ailleurs, le taux de carbone organique total n'est pas affecté par l'ionisation, alors que l'ozonation entraîne une diminution du COT de 74% dans l'eau en trichloroéthylène contaminée à 100ppb et de 27% dans l'eau dopée en trichloroéthylène, acides humiques et nitrates.

Cependant l'ionisation appliquée à des doses de 3 et de 0,5 kGy induisent une formation de nitrites. Pour une dose d'environ 0,5 kGy, la quantité de nitrites radioformés est plus importante dans le cas de l'eau dopée en nitrates que dans le cas de l'eau non dopée. Dans ce dernier cas, La combinaison d'un traitement d'ozonation à 1,5 ppm permet une réoxydation complète des nitrites radioformés en nitrates. Alors que l'ozonation de l'eau dopée et ionisée à 0,5 et 3kGy demeure insuffisante pour réduire les taux de nitrites à des valeurs inférieures au seuil maximum autorisé.

Pour pallier ce problème différentes possibilités peuvent être envisagées :

- augmenter la teneur en ozone dissous
- diminuer la dose appliquée en augmentant le rendement de dégradation du trichloroéthylène. Cependant, la dose choisie doit permettre de réduire le taux du trichloroéthylène à des taux inférieurs au seuil maximum autorisé.

Néanmoins, rappelons que des concentrations initiales en trichloroéthylène, en nitrates et en acides humiques équivalentes à celles contenues dans l'eau dopée sont rarement rencontrées dans de l'eau de nappe accidentellement polluée.

L'application de l'ionisation comme procédé physique de dégradation du trichloroéthylène dans l'eau de nappe présente certains avantages :

D'une part, ce traitement permet la dégradation de ce polluant et non' pas son transfert d'une matrice à l'autre contrairement à certains procédés usuels. Par ailleurs, la radiodégradation du trichloroéthylène ne provoque pas la formation de sous produits.

D'autre part, le rendement de la radiodégradation demeure constant dans le temps ; il n'est pas sujet à des problèmes de colmatage comme c'est le cas avec le charbon actif.

En conclusion, l'ionisation peut-être considéré comme un traitement efficace et compétitif dans la dépollution de l'eau de nappe, malgré que son application entraîne la formation des nitrites à partir des nitrates présents dans l'eau. Cependant, comme on l'a vu tout le long de cette étude, ce phénomène peut être limité en combinant un traitement d'ozonation au traitement ionisant.

ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE

III- DIMENSIONNEMENT DE L'EQUIPEMENT D'IONISATION

1 - Hypothèses :

- Quantité d'eau à traiter :	150 à 250 m ³ /h
- Pollution initiale :	150 µg/l de trichloréthylène
- Pollution résiduelle :	3 µg/l
- Dose d'irradiation :	0,5 kGy
- Schéma de traitement (voir figure 10, page 20) :	
ionisation :	75 à 125 m ³ /h
ozonation :	75 à 125 m ³ /h (1,5 ppm dans l'eau)
- Données de bases :	0,76l/min pour une machine de 2,2 MeV - 72,6 W à une dose de 0,5 kGy (système pilote d'irradiation de liquides (SIL) d'AERIAL)

2 - Accélérateur d'électrons

2.1 - Dimensionnement

Le dimensionnement d'une telle installation repose sur la notion de capacité de traitement, quantité de produit que l'on peut traiter en un temps donné à une dose donnée. Celle-ci s'exprime généralement en **kg.kGy/h**, mais pour l'application en question, il est plus commode de donner la capacité de traitement en **m³.kGy/h** ou **l.kGy/min**.

D'autre part, les caractéristiques du produit à traiter (épaisseur, densité, forme géométrique), conditionnent **généralement** l'énergie du faisceau d'électrons.

Cependant, en raisonnant sur un système analogue au dispositif pilote du type **SIL** qui met en oeuvre un concept original de convoyage du liquide vers le faisceau d'électrons, les considérations classiques de distribution de dose en profondeur dans le produit et de pourcentage d'utilisation du rayonnement, ne sont plus valables.

Les résultats obtenus lors des expériences sur le dispositif d'irradiation SIL, donne une capacité de traitement à 2,2 MeV ($1 \text{ MeV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$) de **0,381.kGy/min** pour une puissance de **72,6 W**, soit une intensité de faisceau d'électrons de **33 μA** .

De plus, on peut raisonnablement considérer que les performances de ce dispositif peuvent être multipliées par un facteur 2 par une adaptation optimisée des paramètres géométriques du faisceau d'électrons (**focalisation**, balayage) aux dimensions de la fenêtre d'entrée du dispositif **SIL**.

La base de calcul retenue est donc de **0,761.kGy/min** pour les paramètres de faisceau exprimés ci-dessus. L'extrapolation se fait pour une même énergie par une simple règle de proportionnalité par rapport à la puissance du faisceau d'électrons.

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques des accélérateurs d'électrons pouvant être utilisés dans le schéma de traitement considéré, pour des débits de pompage de **150 m³/h**, **200 m³/h** et **250 m³/h**.

Débit de pompage (m³/h)	Débit d'eau ionisée (m³/h)	Capacité de traitement (m³ kGy/h)	Caractéristiques de l'accélérateur d'électrons
150	75	37,5	2,2 MeV - 60 kW
200	100	50	2,2 MeV - 80 kW
250	125	62,5	2,2 MeV - 100 kW

Un accélérateur d'électrons de **2,2 MeV - 60 kW à 100 kW** conviendrait donc pour l'application en question dans le schéma de traitement considéré.

2.2 - Constructeurs d'équipements

Tout d'abord, il faut noter que les caractéristiques données ci-dessus, sont classiques, et correspondent à celles d'accélérateurs d'électrons utilisés dans le domaine du radiotraitement de câbles ou plastiques. Deux types d'accélérateurs peuvent être mis en oeuvre pour obtenir les performances désirées : les accélérateurs électrostatiques et les accélérateurs à cavité résonnante. Ceux-ci se différencient par le mode d'accélération d'électrons : l'accélération s'effectue à l'aide de la composante électrique d'une onde électromagnétique dans le cas des machines à cavité, alors que dans les accélérateurs électrostatiques, les électrons sont soumis à une différence de potentiel continue pouvant être obtenue de différentes manières (générateurs ICT, Cockroft Walton, Dynamitron...). Une liste des principaux constructeurs de ce type d'équipements est donnée ci-dessous.

1) **IBA - Ion Beam Applications SA** (*machines à cavité*)

Chemin du Cyclotron
rue J.E. Lenoir 6
B - 1348 LOUVAIN-LA-NEUVE (Belgique)

2) **NISSIN-HIGH VOLTAGE CO, LTD** (*Cockroft- Walton*)

47 Umezu - Tokase-cho Ukyo-ku
KYOTO 615 (Japon)

3) **RADIATIONDYNAMICS, Inc** (*Dynamitron*)

3 16 S Service Road
MELVILLE, NY 11747 (U.S.A.)

4) **VIVIRAD - HIGH VOLTAGE** (*ICT*)

23 rue Principale
67 117 HANDSCHUHEIM (France)

5) **WASIK Associates, Inc** (*ICT*)

Industrial Services
107 Congress Street
LOWELL, MA 01852 - 4054 (U.S.A)

2.3 - Aspects de sécurité et aspects législatifs relatifs à l'utilisation d'accélérateurs d'électrons

2.3.1 - Aspects de sécurité

Une installation d'ionisation à base d'un accélérateur d'électrons est composée, outre les systèmes d'alimentation et de contrôle - commande, de deux parties essentielles : la salle machine et la cellule d'ionisation. La salle machine comprend l'accélérateur d'électrons (générateur haute tension (ou système à cavité) source d'électrons et début ligne de faisceau).

La ligne de faisceau se termine généralement par un cône de balayage fermé par une fenêtre mince en titane servant d'interface entre le vide (de l'ordre de 10^{-6} T) et l'air.

La cellule d'ionisation comprend le cône de balayage et une partie du système permettant de présenter les produits à traiter dans le champ de rayonnement (un exemple de schéma d'installation est donné en figure 10, page 20).

A côté des systèmes classiques de sécurité liés aux équipements : chauffage, haute tension, vide, électronique, une telle installation doit être munie d'un ensemble de sécurité et de protection contre l'exposition aux rayonnements ionisants.

Ainsi, tout accès aux salles machine et d'irradiation doit être interdit lors du fonctionnement de l'installation par la mise en place d'un ensemble de serrures de sécurité actionnant l'arrêt de l'installation lors de l'ouverture des voies d'accès des dites salles. Le système de sécurité interdit également tout démarrage de l'installation si les dites salles ne sont pas verrouillées. De plus, l'utilisation de la même clé pour le verrouillage des portes et la validation de démarrage de l'accélérateur au pupitre de commande contribue à la sécurité de la totalité du dispositif.

Des dispositifs d'arrêt -d'urgence sont installés dans la salle machine et la cellule d'ionisation. Ils permettent à toute personne qui se trouve accidentellement enfermée dans la salle d'empêcher la mise en service de l'installation ou de provoquer son arrêt si elle est en service.

De manière générale, l'ensemble des circuits de sécurité sont dits à "sécurité positive", c'est-à-dire que tout incident sur un circuit doit provoquer la mise à l'arrêt de l'installation.

D'autre part, un blindage de ces salles est mis en place (généralement en béton **et/ou** en plomb) de façon à limiter le débit d'équivalent de dose à l'extérieur des salles à un niveau inférieur à **2,5 µSv/h (0,25 m Rem/h)** lors du fonctionnement de l'installation. Cette précaution permet l'accès du public autour de l'installation en fonctionnement et évite les contraintes liées à l'emploi de travailleurs classés en catégorie A ou B directement ou non directement affectés aux travaux sous rayonnement, (surveillance médicale intense, port du **film** dosimètre individuel pour les travailleurs A).

De fan, il ne sera pas nécessaire de définir de zone contrôlée (**7,5 à 25 µSv/h**) ou surveillée (**2,5 à 7,5 µSv/h**) autour de l'installation.

En ce qui concerne les matériaux à mettre en oeuvre l'ensemble des constituants de l'installation doit être de bonne qualité et choisi en fonction de sa résistance aux rayonnements et à l'oxydation (création d'ozone **lorsque** le faisceau d'électrons interagit avec l'air).

Outre les opérations de maintenance classique généralement annuelles sur ce type d'installation (source d'électrons, fenêtre de sortie du cône de balayage, pompes à vide...), les circuits de sécurité doivent être testés régulièrement, en particulier si des prises d'information (arrêt d'urgence...) se trouvent implantés à des **points** où les débits de dose sont très élevés. On peut dans ce cas utiliser des câbles électriques en "Pyroténax" (conducteur de cuivre isolé à la silice et contenu dans un tube en cuivre). Néanmoins, il est nécessaire de changer régulièrement l'ensemble des composants afin que la chaîne de sécurité conserve toutes ses performances.

Enfin, les installations électriques, la détection **d'incendie**, les **appareils** de levage et les installations sous pression (cas des accélérateurs électrostatiques) doivent être vérifiés périodiquement par des organismes agréés.

Cependant, **il est clair qu'en** complément **de** tous les dispositifs de sécurité devant éviter techniquement tout risque d'accident lié à l'exposition aux rayonnements. Une formation de base et une sensibilisation aux problèmes de radioprotection destinée à l'ensemble du personnel est souhaitable de façon à renforcer **la** sécurité de fonctionnement de l'ensemble de l'installation.

2.3.2 - Aspects législatifs

D'après l'article 1er de l'arrêté du 27 avril 1982, relatif aux caractéristiques des accélérateurs de particules en tant qu'installation nucléaire de base (INB) (J.O. du 19 mai 1982), les accélérateurs d'électrons sont **INB** s'il remplissent les deux conditions suivantes :

- 1) l'énergie susceptible d'être communiquée aux électrons est au moins égale à 50 MeV
- 2) la puissance correspondante du faisceau d'électron peut atteindre 1 kW.

Un accélérateur de 2,2 MeV - 60 kW à 100 kW n'est donc pas une **INB**, ce qui évite la lourde charge d'instruction d'un dossier d'autorisation de construction adressée au Ministère de l'Industrie (enquête publique. rapports de sûreté préliminaire, provisoire, puis définitif...).

D'autre part, les accélérateurs d'électrons ne sont pas soumis à la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement.

Par contre, les accélérateurs d'électrons sont soumis au décret 86-1103 du 2 octobre 1986 relatif à la protection des travailleurs contre les dangers des rayonnements ionisants. Ce décret prévoit entre-autres, la déclaration à l'**Inspection du Travail** et la nomination au sein de l'entreprise d'une "personne compétente" avec obligation de formation en radioprotection.

IV- ESTIMATION DE COÛTS D'INVESTISSEMENT ET DE FONCTIONNEMENT DE L'EQUIPEMENT D'IONISATION

Rappel des hypothèses :

Quantité d'eau à traiter :	150 à 250 m ³ / h
Pollution initiale :	150 µg/l de trichloréthylène
Pollution résiduelle :	3 µg/l
Dose d'irradiation :	0,5 kGy
Ionisation :	75 à 125 m ³ / h
Ozonation :	75 à 125 m ³ / h

A/ IONISATION

D'après les essais réalisés sur le système pilote d'irradiation de liquide à une énergie de 2,2 MeV, un accélérateur d'électrons de 2.2 MeV - 60 à 100 kW convient pour l'application en question.

1) Coûts d'investissement :

Accélérateur d'électrons.....	8 800 kF
(source : VIVIRAD High Voltage sur la base d'un accélérateur de type I.C.T.).	
Radioprotection - Cellule d'irradiation..	.520 kF
Système de transport de l'eau.....	<u>.200 kF</u>

TOTAL (H.T.)..... 9 520 kF

2) Coûts de fonctionnement :

- Amortissement sur 10 ans.....		952 kF
- Maintenance (3 % de l'investissement / an).....		286 kF
- Consommation (20 cts /kWh) :		
- 75 m ³ / h :	1 750 h.....	27,3 kF
(78 kW)	3 500 h.....	54,6 kF
	5 250 h.....	81,9 kF
- 125 m ³ / h :	1 750 h.....	45,5 kF
(130 kW)	3 500 h.....	91,0 kF
	5 250 h.....	136,5 kF
- Personnel directement affecté (1/2 technicien-pilote)		
- 1 poste.....		97,5 kF
- 2 postes..		195 kF
- 3 postes..		292,5 kF

B/ OZONATION

1) Coûts d'investissement (Source : OZONIA)

- Ozoneur de production
- Tour
- Génie Civil
- Pompe de circulation
- Système de **filtrage**

TOTAL (H.T.)..... 1 500 kF

2) Coûts de fonctionnement :

- Amortissement sur 10 ans.....	150 kF
- Maintenance (2 % de l'investissement / an).....	30 kF
- Consommables (1 F / kg O ₂) (20 cts / kWh)	
- 75 m ³ /h Oxygène (7,8 kg/h)	1 poste..... 15,6 kF
	2 postes.....31,2 kF
	3 postes..... 46,8 kF
Pompe et ozoneur (25 kW)	1 poste..... 6 kF
	2 postes.....12 kF
	3 postes..... 18 kF
- 125 m ³ /h Oxygène (13 kg/h)	1 poste..... .26kF
	2 postes......52 kF
	3 postes......78 kF
Pompe et ozoneur (25 kW)	1 poste..... 10 kF
	2 postes.....20 kF
	3 postes.....30 kF

Sur la base d'un I.C.T. 2,5 MeV - 100 kW

1) 150 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am: 10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am:10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste (1 750 h)	5,19	1,56	0,67	0,17	5,86	1,73
2 postes (3 500 h)	2,83	1,02	0,37	0,12	3,20	1,14
3 postes (5 250 h)	2,05	0,84	0,27	0,11	2,32	0,95

2) 250 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am: 10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am: 10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste (1 750 h)	3,16	0,98	0,43	0,13	3,59	1,11
2 postes (3 500 h)	1,74	0,65	0,25	0,1	1,99	0,75
3 postes (5 250 h)	1,27	0,54	0,19	0,09	1,46	0,63

→ Si on permet un taux résiduel plus élevé (30 µg/l par exemple)

⇒ diminution de la dose : → 50 Gy ↓ Puissance

→ Optimisation du système de transport

→ ↓ Energie
↓ Puissance

⇒ **POSSIBILITE DE METTRE EN OEUVRE
D'AUTRES TYPES DE MACHINES**

A/ I.C.T. : 500 keV - 25 kW

1) Investissement :

Accélérateur (source VIVIRAD High Voltage).....	3 000 kF
Radioprotection - cellule.....	300 kF
Système de transport.....	<u>200 kF</u>
Total (H.T.).....	3 500 kF

2) Coûts de fonctionnement :

- Amortissement sur 10 ans.....	350 kF
- Maintenance	105 kF

- Consommation (20 cts / kWh) :

- 75 m ³ / h :	1 750 h.....	4,7 kF
(11,7 kW)	3 500 h.....	9,4 kF
	5 250 h.....	14,1 kF

- 125 m ³ / h :	1 750 h.....	7,8 kF
(19,5 kW)	3 500 h.....	15,6 kF
	5 250 h.....	23,4 kF

- Personnel :

- 1 poste.....	97,5 kF
- 2 postes.....	195 kF
- 3 postes.....	292,5 kF

B/ A.I.V. : 2 MeV - 12 kW

1) Investissement :

Accélérateur (source VIVIRAD High Voltage).....	200 kF
Bâtiment.....	500 kF
Système de transport.....	<u>200 kF</u>

Total (H.T.)..... 2 900 kF

2) Coûts de fonctionnement :

- Amortissement sur 10 ans.....	.290 kF
- Maintenance	87 kF

- Consommation (20 cts / kWh) :

- 75 m ³ / h :	1 750 h.....	4,7 kF
(11,7 kW)	3 500 h.....	9,4 kF
	5 250 h.....	14,1 kF

- 125 m ³ / h :	1 750 h.....	7,8 kF
(19,5 kW)	3 500 h.....	15,6 kF
	5 250 h.....	23,4 kF

- Personnel :

- 1 poste.....	97,5 kF
- 2 postes.....	195 kF
- 3 postes.....	292,5 kF

Sur la base d'un A.I.V. 2 MeV - 12 kW

1) 150 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am: 10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am: 10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste 1750 h	1,59	0,63	0,67	0,17	2,26	0,80
2 postes 3 500 h	0,96	0,48	0,37	0,12	1,33	0,60
3 postes 5 250 h	0,75	0,43	0,27	0,11	1,02	0,54

2) 250 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am: 10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am:10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste 1 750 h	0,96	0,38	0,43	0,13	1,39	0,51
2 postes 3 500 h	0,58	0,29	0,25	0,10	0,83	0,39
3 postes 5 250 h	0,46	0,26	0,19	0,09	0,65	0,35

Sur la base d'un I.C.T. 500 keV - 25 kW

1) 150 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am:10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am:10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste 1750 h	1,86	0,69	0,67	0,17	2,53	0,86
2 postes 3 500 h	1,10	0,52	0,37	0,12	1,47	0,64
3 postes 5 250 h	0,85	0,46	0,27	0,11	1,12	0,57

2) 250 m³ / h - Coûts / m³ en F.F.

	Ionisation (am:10 ans)	Ionisation (hors am.)	Ozonation (am: 10 ans)	Ozonation (hors am.)	TOTAL (am:10 ans)	TOTAL (hors am.)
1 poste 1 750 h	1,12	0,41	0,43	0,13	1,55	0,54
2 postes 3 500 h	0,67	0,32	0,25	0,10	0,92	0,42
3 postes 5 250 h	0,52	0,28	0,19	0,09	0,71	0,37

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MONTIEL A.(1980).
Les halométhane dans l'eau, formation, élimination.
CIFEC Ed., PARIS
- [2] JAMES A., MUELLER D., DITORO M.(1993)
Multicomponent adsorption of volatile organic chemicals from air stripper off gas.
Water Environ. Res., **65** , pp 15-25.
- [3] DEGREMONT (1978):
Traitement des eaux de consommation, élimination des **micropolluants**.
Mémento technique de l'eau, pp 645-65 1 Degremont Ed (8^{ème} édition), Rueil -
Malmaison
- [4] KUNTZ F.(1991).
Dosimétrie appliquée aux techniques d'ionisation par faisceau d'électrons.
Doctorat de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg 1) N° 1169, pp 30-43
- [5] MONTIEL A.
Traitement des eaux par des faisceaux à haute énergie
Journées sur les Techniques de Traitement et **d'Épuration** des Eaux.
Bibliothèque de l'agence financière de bassin Rhin-Meuse, n° 17 553 D.
- [6] DIEHL J. F.(1990).
Safety of irradiated foods
Chemicals **effects** of ionising radiation, pp. 47-49.
DREKKER M. Ed. New York (USA)
- [7] CLARKE'S (1986).
Isolation and Identification of **Drugs**.
The pharmaceutical press London
MOFFAT A.C. Ed.London
- [8] LESIGNE B., GILLES L., WOODS R.J (1974).
Spectra and decay of trichloromethyl **radicals** in aqueous solution.
Can. J. Chem., **52**, 1135-1 139.

- [9] GEHRINGER P., PROKSCH E., SZINOVATZ W., EISCHWEILER H. (1988)
Radiation induced decomposition of aqueous trichlorethylene solutions.
Appl. Radiat. Isot., 39, 1227-123 1.
- [10] FRANCK H., FRANCK W., THIEL D.(1989).
Cl- and C₂⁻ halocarbons in soil-air of forest.
Atm. Environ., 23, 1333.
- [11] GEHRINGER P., PROKSCH E., ESCHWEILER H., SZINOVATS W.(1989).
The elimination of chlorinated ethylene from drinking water.
Proceedings of the 19th Conference on Radiation and Radioisotope, Tokyo, November
14-16.
- [12] BUHLER R.E., STAEHELIN J., HOIGNE J.(1984).
Ozone decomposition in water by pulse radiolysis.
J. Phys. Chem., 88, 2560-2564.
- [13] GEHRINGER P, ESCHWEILER H.,SZINOVATS
W.,STEINERH.,SONNECK G.(1993).
Radiation induced OH radical generation and its use for groundwater remediation.
Radiat. Phys. Chem., 42, 711-714.
- [14] GEHRINGER P., PROKSCH E., SZINOVATS W., ESCHWEILER H.(1988).
Décomposition of trichlorethylene and tetrachloroethylene in drinking water by a
combined radiation / ozone treatment.
Water Research. , 22 , 645-646.
- [15] PROKSCH E., GEHRINGER P., SZINOVATS W., ESCHWEILER H.(1989).
Radiation induced decomposition of small amounts of trichloroethylene in
drinking water.
Appl. Radiat. Isot., 40, 133-138.
- [16] KUNTZ F., MARCHIONI E., STRASSER A.(1991).
Homogénéisation de la dose déposée dans un produit ionisé aux électrons
accélérés.
In processing of International Symposium on High Dose Dosimetry for Radiation,
SM 314/30,479-488, IAEA Ed (Vienne)

- [17] **RODIER J.**(1987).
L'analyse de l'eau.
Dunod Ed (7e édition), PARIS
- [18] **CECH R., RACAY P., MACASEK P.**(1989).
Radiolysis of tetrachloromethane water **two phase system**.
Radiat. Phys. Chem., 33, 109-112.
- [19] **MONTIEL A.**(1978).
Utilisation des **faisceaux d'électrons** à haute énergie dans le traitement des eaux,
formation de nitrites.
Service de **contrôle** des eaux de la ville de Paris
ST 7154, **AM/JM**, Septembre 1978.
- [20] **GEHRINGER P., PROKSCH E., ESCHWEILER H., SZINOVATS W.** (1990).
Removal of chlorinated ethylene from **drinking** water by radiation treatments.
Radiat. Phys. Chem., 35, 456-460.
- [21] **GEHRINGER P., PROKSCH E., ESCHWEILER H., SZINOVATS W.**(1992).
Radiation of **groundwater** polluted with chlorinated **ethylenes** by **ozone-electronbeam**
irradiation treatment
Appl. Radiat. Isot., 43, 1107-1157.

Annexe : 1.

15/10/93 Résultats établis par le laboratoire d'Hydrologie Illkirch

Désignation du paramètre	Résultat	Unité
SOLVANTS HALOGENES DE SYNTHESE		
Tétrachlorure de carbone	< 0,05	µg/l
Dichlorométhane	< 4,0	µg/l
Trichloroéthylène	100,00	µg/l
Tétrachloroéthylène	0,40	µg/l
1,1 Dichloroéthylène	< 0,6	µg/l
1,2 Dichloroéthylène	< 4,0	µg/l
1,1 Dichloroéthane	< 10,0	µg/l
1,2 Dichloroéthane	< 8,0	µg/l
1,3 Dichloropropène	< 1,0	µg/l
1 , 1,1 trichloroéthane	< 0,5	µg/l

15/11/93 Résultats établis par le laboratoire d'Hydrologie Illkirch

Désignation du paramètre	Résultat	unité
SOLVANTS HALOGENES DE SYNTHESE		
Tétrachlorure de carbone	< 0,05	µg/l
Dichlorométhane	< 4,0	µg/l
Trichloroéthylène	95,70	µg/l
Tétrachloroéthylène	0,44	µg/l
1,1 Dichloroéthylène	< 0,6	µg/l
1,2 Dichloroéthylène	< 4,0	µg/l
1,1 Dichloroéthane	< 10,0	µg/l
1,2 Dichloroéthane	< 8,0	µg/l
1,3 Dichloropropène	< 1,0	µg/l
1 , 1,1 trichloroéthane	< 0,5	µg/l

Annexe :1 (suite)

15/12/93 Résultats établis par le laboratoire d'Hydrologie Illkirch

Désignation du paramètre	Résultat	Unité
SOLVANTS HALOGENES DE S Y N T H E S E		
Tétrachlorure de carbone	< 0,05	µg/l
Dichlorométhane	< 4,0	µg/l
Trichloroéthylène	90,00	µg/l
Tétrachloroéthylène	0,40	µg/l
1,1 Dichloroéthylène	< 0,6	µg/l
1,2 Dichloroéthylène	< 4,0	µg/l
1,1 Dichloroéthane	< 10,0	µg/l
1,2 Dichloroéthane	< 8,0	µg/l
1,3 Dichloropropène	< 1,0	µg/l
1,1,1 trichloroéthane	< 0,5	µg/l

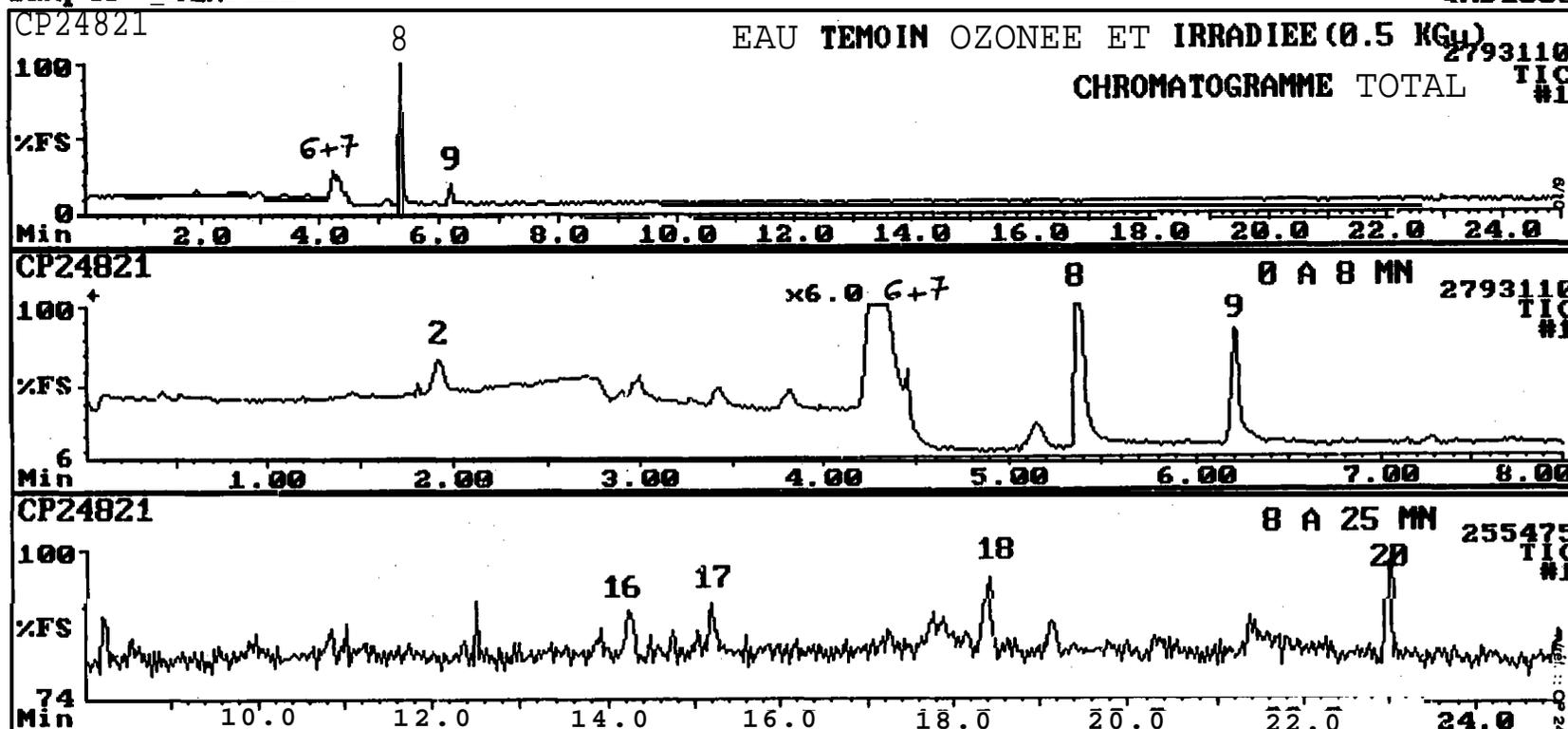
15/01/94 Résultats établis par le laboratoire d'Hydrologie Illkirch

Désignation du paramètre	Résultat	Unité
SOLVANTS HALOGENES DE SYNTHESE		
Tétrachlorure de carbone	< 0,05	µg/l
Dichlorométhane	< 4,0	µg/l
Trichloroéthylène	105,00	µg/l
Tétrachloroéthylène	0,70	µg/l
1,1 Dichloroéthylène	< 0,6	µg/l
1,2 Dichloroéthylène	< 4,0	µg/l
1,1 Dichloroéthane	< 10,0	µg/l
1,2 Dichloroéthane	< 8,0	µg/l
1,3 Dichloropropène	< 1,0	µg/l
1,1,1 trichloroéthane	< 0,5	µg/l

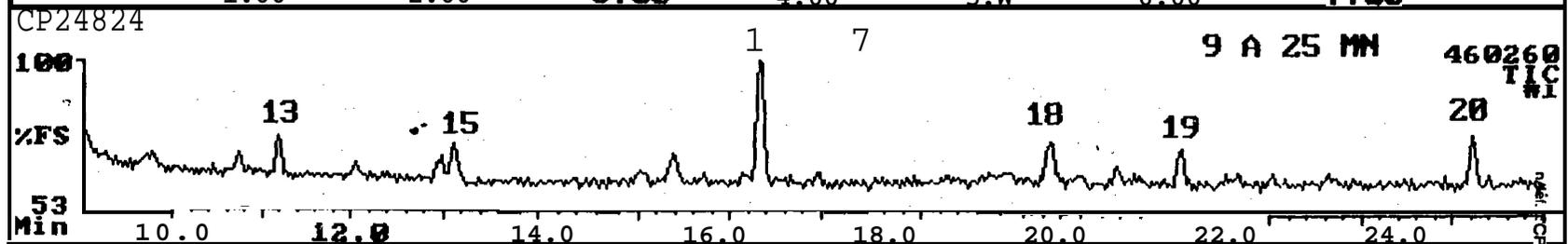
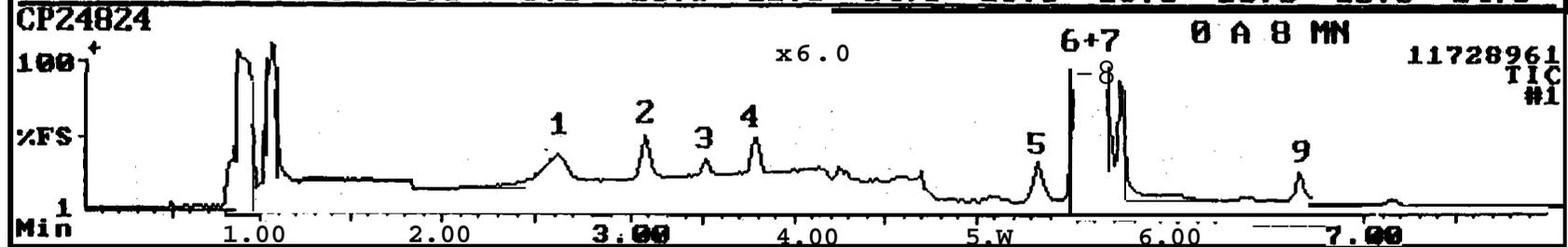
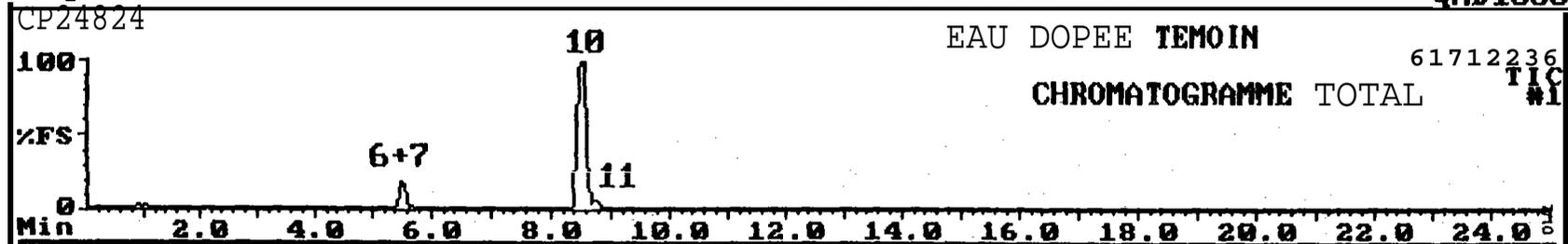
Conditions:
Sample: VOLATILS

29/06/1994

ITERG
QMD1000



Conditions: 30C-220C/5C 500V 30/06/1994 ITERG
Sample: EAU DOPEE T/DCI/15MN 0C/DB1/30m/0.32mm/3u/0.6b/11ml QMD1000



79

24/06/94

Conditions: 30C-220C/5C

500V

30/06/1994

ITERG
QMD1000

Sample: EAU DOPEE T 03/DCI/15MN 0C/DB1/30m/0.32mm/3u/0.6b/11ml

EAU DOPEE OZONEE

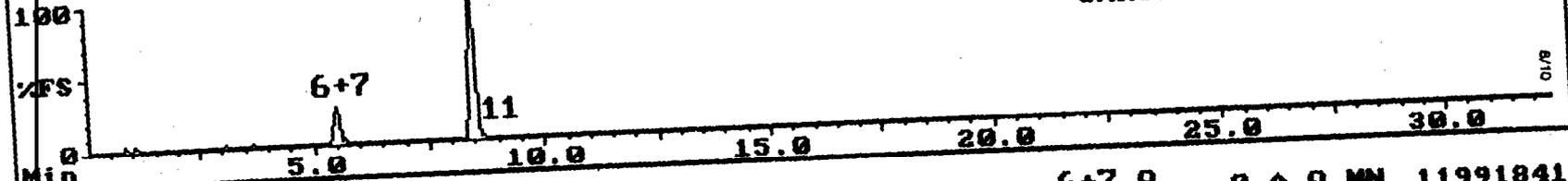
45195984

CP24825

10

CHROMATOGRAMME TOTAL

TIC



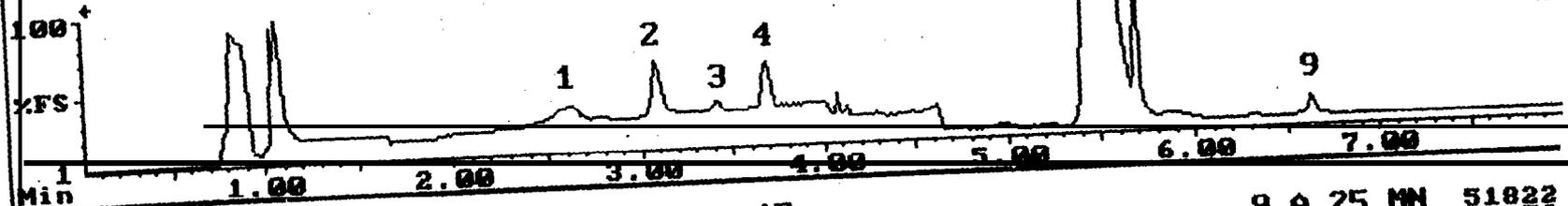
CP24825

x6.0

6+7 8

0 A 8 MN

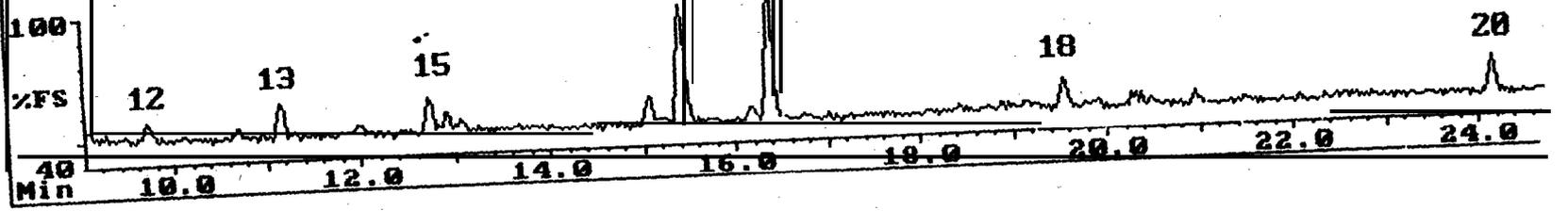
11991841



CP24825

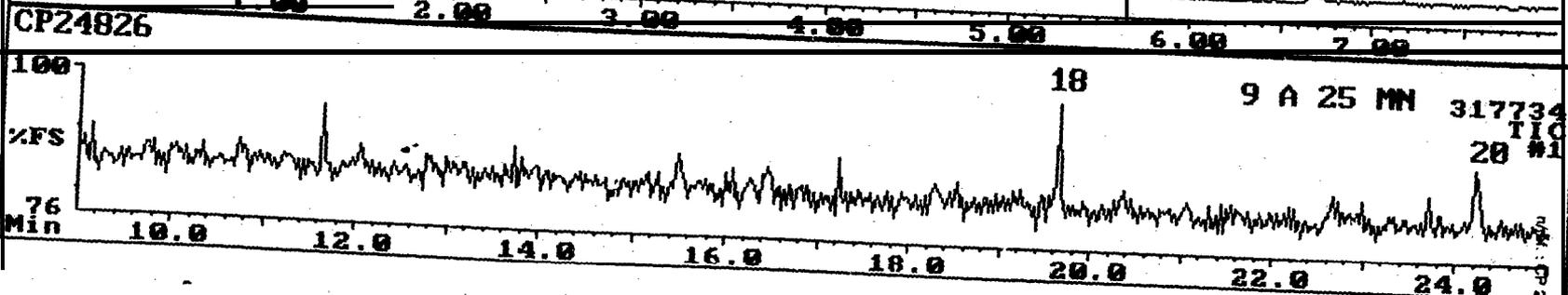
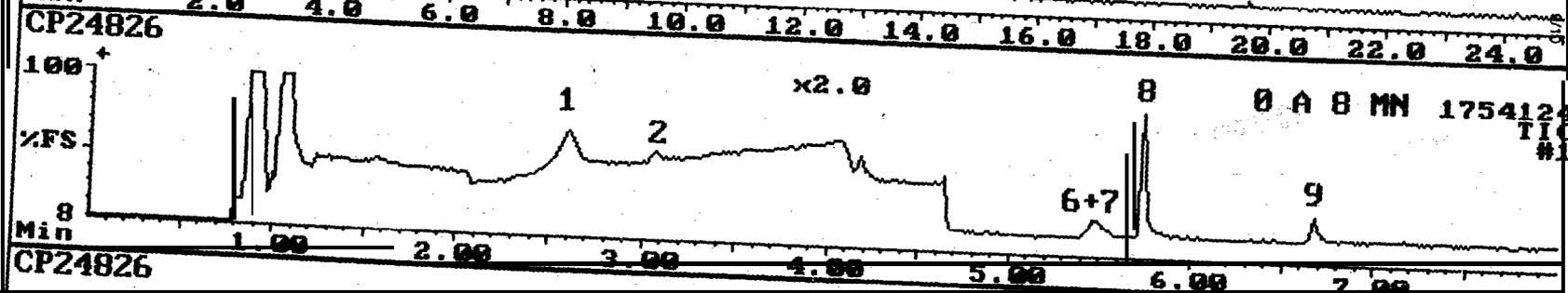
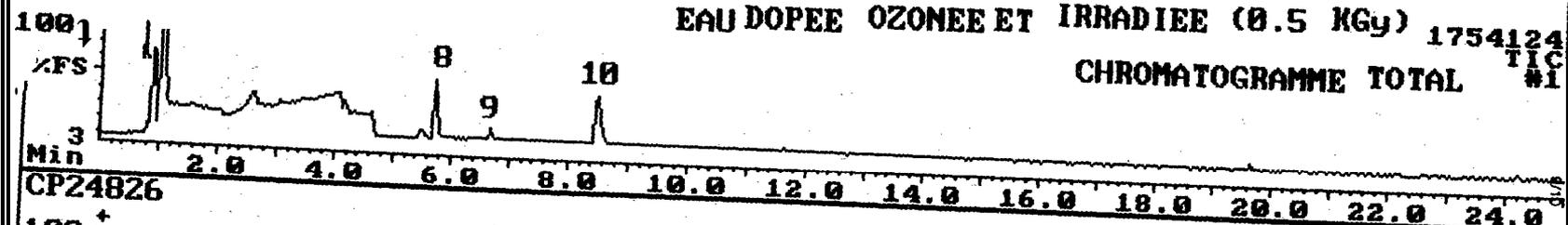
9 A 25 MN

51822



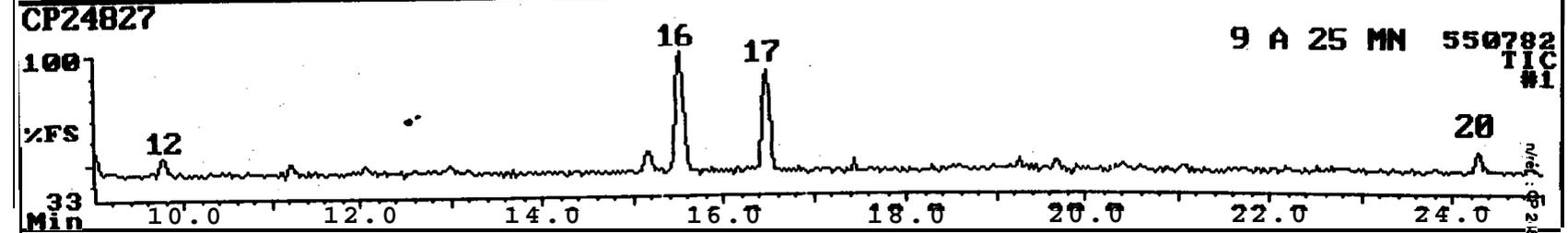
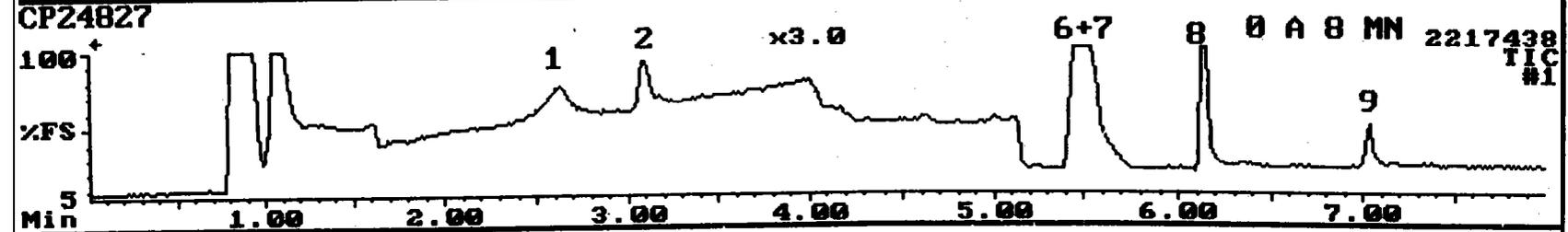
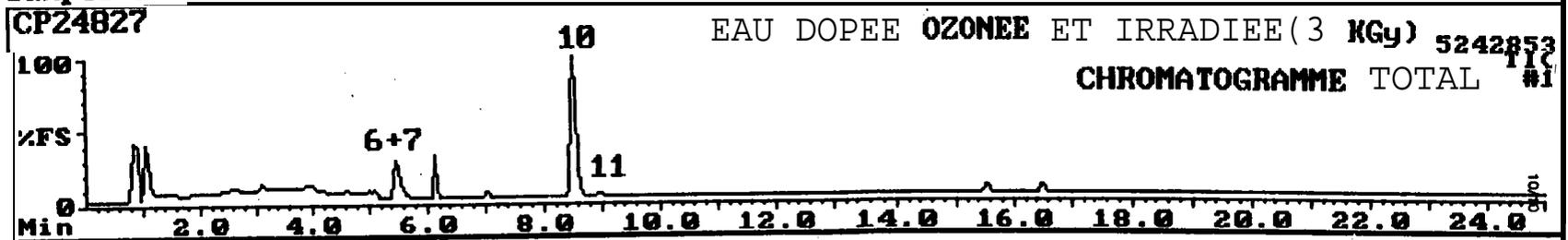
Conditions: 30C-220C/5C 500V 30/06/1994 T TERC
CP24826 EAU DOPEE T 03 0.5KG/DCI/15MN 0C/DB1/30m/0.32mm/3u/0.6b/11ml QMD1000

EAU DOPEE OZONEE ET IRRADIEE (0.5 KGy) 1754124
CHROMATOGRAMME TOTAL TIC #1



CP 24826/3

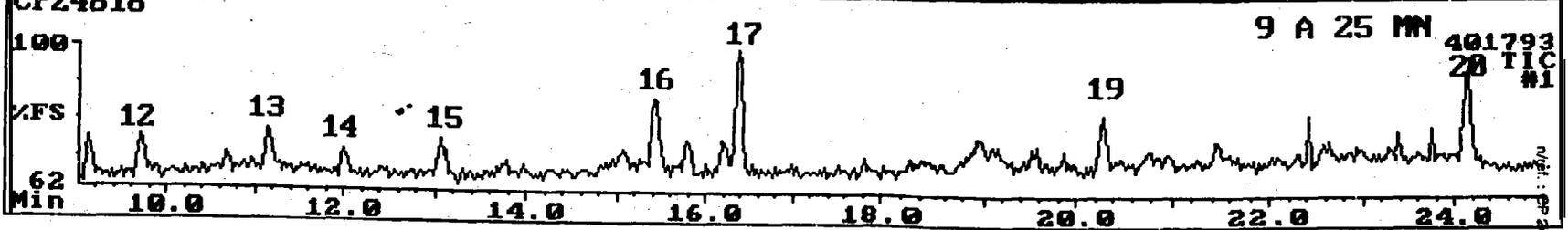
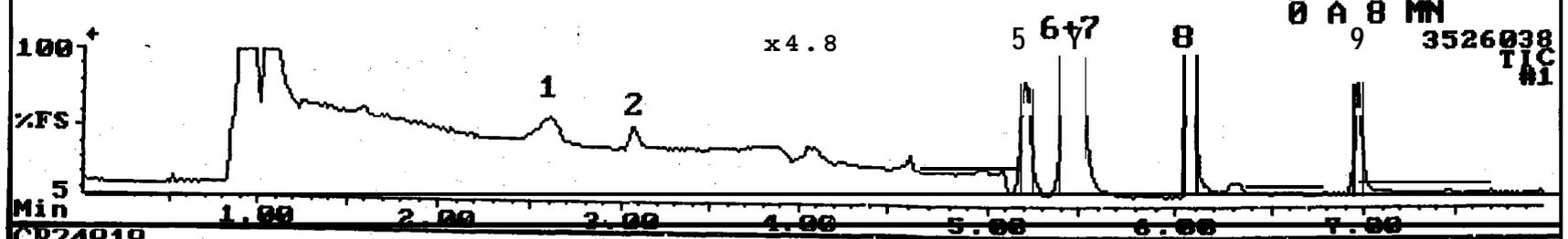
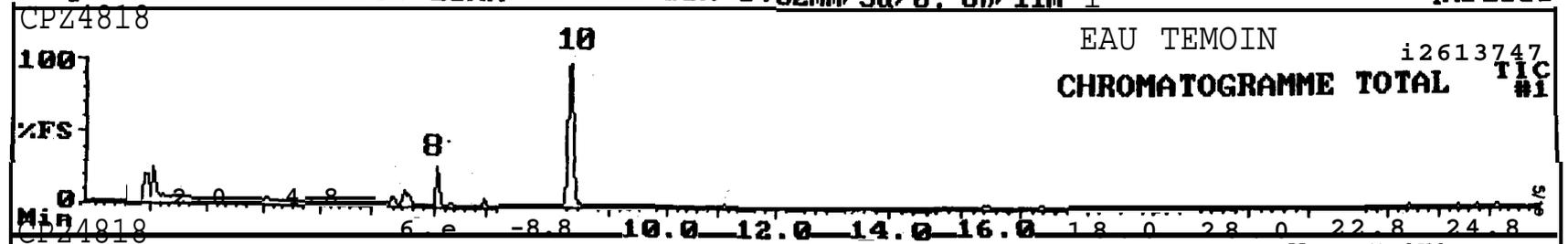
Conditions: 30C-220C/5C 500V 30/06/1994 ITERG
Sample: EAU DOPEE T 03 3KG/DCI/15MN 0C/DB1/30m/0.32mm/3u/0.6b/11ml QMD1000



82

22/06/94

Conditions: 30C-220C/5C 500V 29/06/1994 ITERG
Sample: EAU TEMOIN/DCI/15MN 0C/DB1/30m/0.32mm/3u/0.6h/11m 1 QMD1000



03

04/06/94 14:00:00