

Cahier des charges :

Caractérisation et essais en vue de l'application d'un traitement de lavage par agents chimiques ou tensio-actifs

1. Introduction

Cette mission de caractérisation et essais intervient après la présélection des techniques et la caractérisation préliminaire du sol, qui permet notamment de définir la nature des contaminants (métalliques, organiques) et leur teneur globale, ainsi que la composition granulométrique du sol.

Les principales caractéristiques du site, du sol et des polluants qui ont conduit à la présélection de cette technique sont rappelées ci-dessous ainsi que les limites associées à l'application des techniques de lavage chimique :

| | |
|--|--|
| Rappel de la problématique | <u>Caractéristiques de la zone polluée</u> : <u>Nature de la pollution</u> : <u>Situation de la pollution vis-à-vis de la zone saturée</u> : <u>Etat physique de la pollution</u> : |
| Limites liées à la mise en œuvre | <u>Mise en œuvre in situ</u> : Enjeux environnementaux (proximité et niveau de protection des milieux) ; <i>Maîtrise des écoulements des eaux souterraines : hétérogénéité de distribution des perméabilités et des polluants</i> <u>Mise en œuvre sur site ou hors site</u> : selon la quantité à traiter |
| Limites liées à la nature de la pollution | <i>Lavage par agents chimiques rarement appliqué aux pollutions mixtes</i> <i>Des précautions sont nécessaires pour le traitement de polluants susceptibles de générer la formation d'espèces gazeuses et/ou toxiques en présence d'extractant</i> <i>Lavage par agents tensio-actifs principalement adaptée pour les pollutions par des hydrocarbures pétroliers purs ou en mélange. Extraction possible des organohalogénés aliphatiques</i> |
| Limites liées aux caractéristiques générales de la pollution | - |
| Limites liées aux caractéristiques du sol | <i>Composition granulométrique : moins de 20% de teneur en argile</i> <i>Une teneur élevée en matières organiques peut entraîner de plus grandes difficultés de lavage par agents tensio-actifs</i> <i>Perméabilité à l'eau > 10⁻⁵ m/s</i> <i>Une teneur importante en carbonates peut entraîner des difficultés de lavage par agents chimiques acides</i> |
| Limites liées aux caractéristiques de l'aquifère et des eaux souterraines | <i>Composition des eaux souterraines : pour le lavage in situ, l'efficacité de la boucle hydraulique peut être altérée par des eaux dures et encroûtantes (carbonate de calcium), et par la présence de fer et/ou de manganèse (concentrations > 10 à 25 ppm).</i> <i>Perméabilité à l'eau : > 10⁻⁵ m/s</i> |
| Limites liées à la concentration en polluant | - |
| Limites liées à d'autres paramètres spécifiques | <i>Faisabilité de traitement des eaux pompées chargées de polluants et de réactifs</i> <i>Phases réactives ayant une importante capacité de piégeage et de rétention des contaminants</i> <i>Le lavage in situ par agents tensio-actifs de composés en phase de forte viscosité, l'adjonction d'un agent épaississant peut s'avérer nécessaire</i> |

Tableau 1 : Rappel des caractéristiques à la base de la présélection des techniques de lavage par agents chimiques ou tensio-actifs

Les délais et coûts maximaux attendus pour la réalisation des essais sont précisés ci-dessous. Le candidat à la réalisation des caractérisations et essais en vue de l'application d'un lavage par agents chimiques ou tensio-actifs précisera les délais et coûts qu'il prévoit pour la réalisation de sa prestation au regard de ces objectifs.

2. Essais d'orientation

Cas du lavage par agent chimique

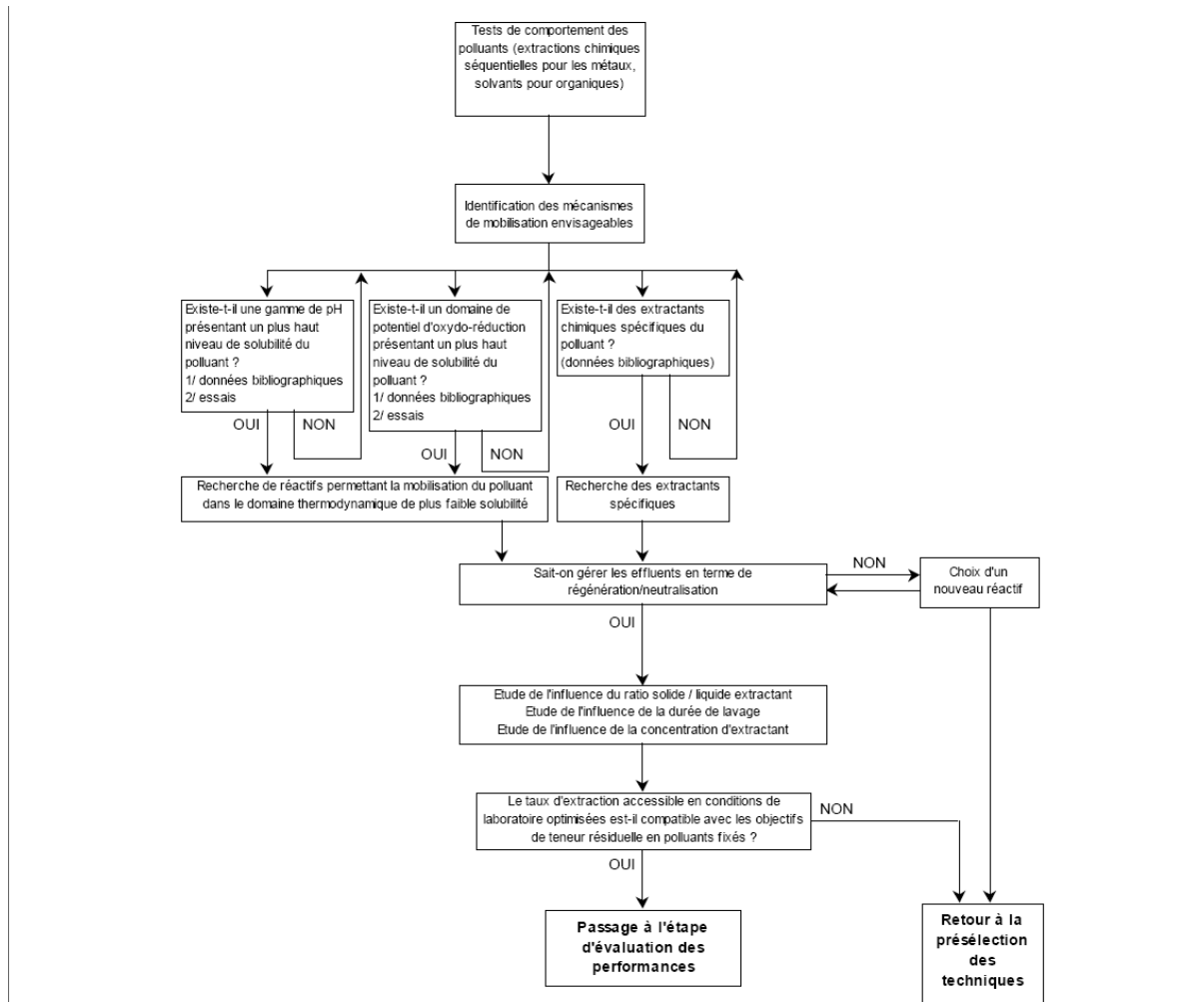


Figure 1: Procédure d'essais d'orientation d'un traitement par lavage chimique

Cas du lavage par agents tensio-actifs

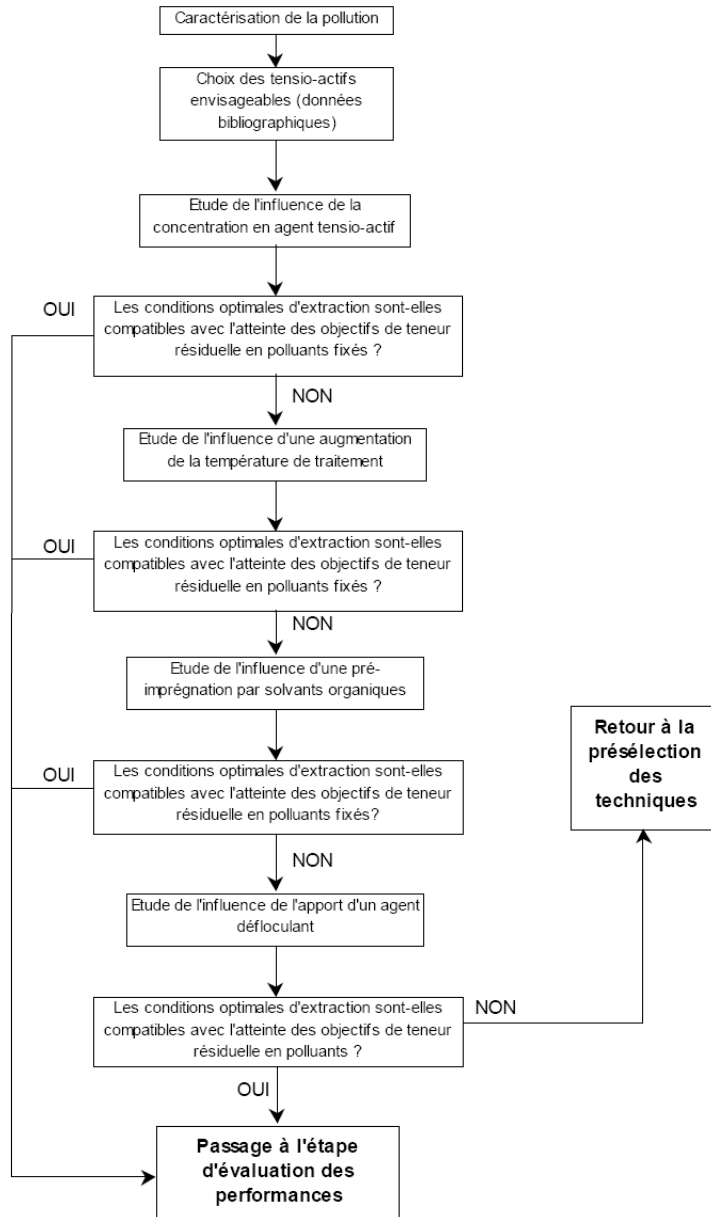


Figure 2 : Procédure d'essais d'orientation du lavage par agents tensio-actifs

Les essais d'orientation en vue de l'évaluation de la traitabilité d'un sol par lavage par agents chimiques ou tensio-actifs consistent à sélectionner pour un polluant donné (ou plusieurs) la méthode de lavage la plus adaptée en termes de rendement d'extraction. Pour ce faire, deux approches peuvent être envisagées :

- une approche visant à tester un grand nombre d'extractants susceptibles de satisfaire a priori à la remobilisation du/des polluants concernés, indépendamment de la compréhension des mécanismes mis en jeux.
- une approche de caractérisation qui vise, en préliminaire à la réalisation d'essais de lavage, à déterminer la spéciation du polluant, c'est à dire la forme sous laquelle il est présent dans le sol. Cette approche est particulièrement adaptée dans le cas d'une pollution métallique.

La méthode proposée ici consiste en une première phase de caractérisation du comportement des polluants en vue de définir des mécanismes de mobilisation envisageables, en une recherche de réactifs adaptés pour la mise en œuvre des mécanismes identifiés, par la mise en œuvre d'essais de lavage.

2.1. Caractérisation en vue d'identifier des mécanismes envisageables

Caractérisation de la spéciation des polluants métalliques et métalloïdes en vue d'un lavage par agents chimiques

Deux voies complémentaires principales permettent d'approcher la caractérisation de la spéciation des polluants métalliques dans les sols : les protocoles de caractérisation minéralogique et les méthodes chimiques (séquentielles ou autres) :

- La spéciation par minéralogie et physico-chimie, est largement détaillée dans le chapitre portant sur les procédés de tris physiques. Elle est parfois employée en vue de procédés chimiques. Par exemple Chauzy et al [1] la décrivent comme la méthode ayant permis de localiser le chrome d'un sol, adsorbé sur de la vermiculite et principalement présent dans la fraction $-100 \mu\text{m}$.
Cette caractérisation minérale ne doit pas se limiter aux porteurs de polluants mais également décrire les autres phases. En effet ces dernières peuvent réagir avec certains réactifs et rendre le procédé envisagé moins performant ou non économique (trop grande consommation de réactif). Ainsi, Papassiopi et al [2] mettent en évidence l'importance de la teneur en calcite, qui, dans certains cas, consomme 90% de l'EDTA destiné à extraire les métaux lourds (plomb, zinc, cadmium).
- Les extractions chimiques séquentielles sont d'un usage courant pour déterminer la spéciation des éléments métalliques (comportement cationique) et donnent également des informations pour évaluer leur mobilité potentielle. Parmi les principaux protocoles, la méthode de Tessier [3], plus ou moins modifiée, est une des plus employées. Dans le cas de polluants au comportement anionique comme les arsénates, de nouveaux protocoles de caractérisation chimique ont été développés.

Les extractions chimiques séquentielles

Depuis les premiers travaux de Tessier [3] une littérature abondante existe sur leur utilisation, leur intérêt et leurs limites. Il existe désormais de très nombreux protocoles d'extractions séquentielles. Les différences entre ces protocoles portent sur le nombre d'extractions, la nature des réactifs utilisés ainsi que sur le type de matériau étudié (sol, sédiment sec ou humide...). D'une façon générale, toutes les études s'accordent pour conclure que ce type d'extraction n'est pas sélectif d'une phase minérale donnée et que l'efficacité de l'extraction dépend de l'élément considéré et la dénomination « d'extractions chimiques sélectives » a été progressivement remplacée par celle « d'extractions chimiques séquentielles ». Néanmoins, il n'existe pas à l'heure actuelle de réelles alternatives à ces extractions pour approcher, en une seule expérience, le comportement de tous les métaux à la fois, sur la globalité de l'échantillon. Ces extractions jouent sur les principaux mécanismes de remobilisation des métaux et constituent ainsi un premier aperçu des extractants à favoriser ultérieurement.

Principe

L'échantillon est soumis à une succession d'attaques chimiques. Celles-ci sont censées dissoudre sélectivement différents constituants du sol. L'analyse des éléments et en particulier des métaux passés en solution suite à chaque extraction permet d'identifier la spéciation du métal (c'est à dire la forme à laquelle il est « attaché » dans le sol) et d'en évaluer la proportion au sein du sol. Outre les données de rendements que ces essais de lavages chimiques peuvent apporter, ils contribuent, par la compréhension des mécanismes qu'ils permettent, de réorienter s'il y a lieu les essais à réaliser. Par contre, lors de l'évaluation précise de la spéciation des métaux dans les sols pollués, elles peuvent se révéler inadaptées. En effet, le comportement lors des extractions séquentielles de certaines phases porteuses de métaux (comme verre, phosphate, alliage...) est peu ou pas décrit. Or, ces phases peuvent constituer des porteurs majeurs dans le cas de pollution d'origine anthropique. Une confrontation avec les observations de la caractérisation physique sera alors très riche en information.

Enfin, il faut noter que les extractions chimiques séquentielles sont établies pour des polluants métalliques au comportement cationique. Elles ne sont pas prévues en termes de conditions d'extractions pour mobiliser des polluants aux comportements anioniques tels que les chromates ou les arsénates.

Les métaux sont présents dans les fractions suivantes :

- Fraction « métaux échangeables – métaux dans phases solubles » : cette première attaque vise à extraire les métaux dits « échangeables », c'est à dire adsorbés très faiblement à la surface des phases du sol, par des liaisons non spécifiques de type attraction électrostatique. C'est par exemple le cas des cations échangeables en position

interfoliaire dans les argiles. Cette extraction est réalisée en provoquant un échange entre ces ions faiblement liés et les ions en forte concentration d'une solution d'un sel neutre comme NaNO_3 . Lors de cette première extraction, les métaux éventuellement présents dans des phases solubles seront également récupérés.

- Fraction « métaux dans carbonates ou adsorbés » ; cette extraction vise à extraire, par acidification ($\text{pH} \sim 5$), les métaux précipités avec les carbonates. Cette acidification entraîne également la libération de métaux liés à la surface des constituants du sol par des liaisons dépendantes du pH.
- Fraction « métaux liés à la matière organique » ; cette extraction vise à détruire ou mettre en solution les matières organiques, libérant ainsi en solution les métaux associés. Cette attaque peut être réalisée par l'utilisation d'un oxydant comme H_2O_2 ou par un défloculant qui rompt les liaisons entre les matières organiques et le solide.
- Fraction « métaux liés aux oxyhydroxydes de fer » ; cette extraction vise à détruire en les réduisant les différents oxyhydroxydes de fer et de manganèse couramment présents dans les sols.
- Fraction « métaux liés aux sulfures » ; cette extraction est une oxydation forte pour libérer les métaux associés à des formes sulfurées.
- Les métaux liés aux phases résiduelles ont été déduits par différence entre les quantités de métaux extraits lors de ces cinq précédentes extractions et les quantités initiales dans l'échantillon. Ils peuvent également être obtenus après une attaque chimique forte visant à mettre toute la fraction résiduelle en solution. Dans cette éventualité, il sera possible d'évaluer la qualité de la procédure des extractions : la somme d'un métal contenu dans les différentes fractions extraites devant être proche de la teneur totale de l'échantillon.

Les valeurs « guide » relatives aux extractions chimiques séquentielles

Il n'existe pas de valeurs « guide » permettant de diagnostiquer de l'efficacité ultérieure des lavages chimiques à la seule vue des résultats des extractions chimiques séquentielles mais ceux-ci donnent des éléments de réflexion.

La première extraction visant à libérer les métaux échangeables et/ou présents dans des phases solubles fournit une information importante d'un point de vue environnemental car cette fraction est considérée comme étant la plus facilement bio disponible. Selon son importance, elle permet de craindre des relargages faciles de polluants lors de simples étapes de préparation mécanique faisant intervenir de l'eau (trommel, tamisage ...).

La diversité de répartition d'un métal vis à vis des fractions constitutives du sol tendra à indiquer qu'un extractant ne sera pas à lui seul susceptible de mobiliser tout le stock de polluant. A contrario, si un polluant semble très fortement lié à l'extraction d'une fraction du sol (à l'exception de la fraction dite résiduelle), son élimination possible par un extractant de même nature que celui utilisé dans le cadre de l'essai ou visant à dissoudre la même fraction de sol, est envisageable. Dans le cas d'une pollution poly métallique, le rendement de chaque métal vis à vis des extractions est à considérer.

La proportion des métaux liés à la fraction résiduelle est un indicateur précieux. En effet, elle représente la quantité de métaux qui risque d'être réfractaire à des traitements chimiques. Cette observation est néanmoins à moduler : les méthodologies d'extractions chimiques séquentielles sont basées sur l'attaque des différentes fractions naturelles du sol alors que le comportement des phases anthropiques, ajoutées à ce milieu naturel, et porteuses de nombreux métaux (en nature et teneur) n'est pas encore parfaitement cerné dans tous les contextes chimiques. Ainsi, si l'on sait que, dans les échantillons naturels, les métaux présents dans la fraction résiduelle sont essentiellement présents sous forme d'oxydes réfractaires ou de silicates, formes dont on connaît assez bien le comportement aux attaques chimiques en général, ce n'est pas le cas, par exemple, des particules de scories qui bien que résistantes aux extractants couramment employés lors des extractions chimiques séquentielles, ne résistent pas à l'emploi d'acide faible à fort pouvoir chélatant comme l'EDTA.

Enfin, l'exemple des phosphates de plomb montre également les limites d'interprétation des extractions chimiques séquentielles en termes d'extrapolation pour de futurs lavages chimiques : les phosphates de plomb sont considérés comme des phases très stables au point que leur précipitation par ajout de phosphates solubles ou minéraux est envisagée pour stabiliser le plomb présent dans certains sols pollués [4]. Or, si les travaux de Ma et al. [5] montrent bien que l'ajout de phosphate dans un sol pollué entraîne effectivement l'augmentation du plomb présent dans la fraction résiduelle lors d'extractions chimiques séquentielles, ils montrent également que l'ajout de phosphate ne modifie aucunement les proportions de plomb extraites par EDTA en raison de la capacité de ce dernier à complexer le plomb.

La capacité avérée de l'EDTA à complexer le plomb peut également intervenir sur les verres ou scories au plomb. Ces phases non cristallines, peu stables thermodynamiquement, riches en plomb seraient alors facilement dissoutes.

Extractions chimiques visant à distinguer les mécanismes d'adsorption et de coprécipitation avant et après essais de traitement

Comme indiqué précédemment, la mobilisation des polluants par lavage chimique peut être accompagnée d'une modification de l'état d'oxydation du contaminant et de son potentiel écotoxicologique associé. C'est un cas particulièrement crucial pour l'arsenic ainsi que pour le chrome. Par ailleurs, une partie des contaminants mobilisés peut rester piégée dans le sol si le rinçage n'est pas complet (ce qui est presque toujours le cas), ils peuvent alors se redéposer (par adsorption, coprécipitation...) sous des formes qui seront peut-être plus sensibles aux modifications physico-chimiques ultérieures que dans les conditions initiales. Il s'avère donc essentiel de caractériser cette disponibilité des polluants avant traitement et si possible également après traitement. A cette fin, un essai a été développé afin d'une part, de mettre en avant les processus susceptibles de mobiliser l'arsenic pour l'extraire au mieux et d'autre part comprendre les processus qui contrôleront l'arsenic résiduel après le « lavage chimique ».

Principe et protocole de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic.

Ce protocole est, pour partie, inspiré de celui développé par B. Daus et al. [6]. Il a été à l'origine développé et testé sur des oxyhydroxydes de fer synthétisés en présence d'arsenic. Il a également été testé sur des précipités ferrifères présents dans des percolats miniers.

Plusieurs dizaines de grammes de sol, finement broyés, sont mis en contact (pendant 24 h) avec des solutions basiques (pH croissants de 12 à 14) suite à l'observation de Pierce et Moore

[7] selon laquelle arsénite et arséniate ne peuvent se sorber au-delà d'un pH de 10. Une aliquote est prélevée pour chaque pH et l'arsenic libéré est alors analysé dans la solution. La fraction d'arsenic qui était sorbée est ainsi déduite. Après un premier rinçage à la soude suivi d'un lavage à l'eau, le précipité est mis en contact avec une solution d'oxalate d'ammonium et d'acide oxalique (pH = 3) afin de solubiliser les oxyhydroxydes de fer. L'arsenic libéré lors de la dissolution des oxyhydroxydes est analysé dans la solution et la fraction d'arsenic qui était coprécipitée avec les oxyhydroxydes est ainsi calculée. La différence entre la teneur initiale en arsenic du précipité et l'arsenic libéré lors des deux extractions est attribuée à la présence de phases de faible solubilité telles que les arséniate de fer.

L'application de ce protocole à tout sol contenant de l'arsenic est possible sous réserve de quelques précautions et modifications : si le sol contient de la matière organique, l'extraction à pH basique va la dissoudre et il faut envisager sa contribution dans l'interprétation du relargage d'arsenic en solution. Le sol peut également présenter un pouvoir tampon qui ne favorise pas le maintien des conditions opératoires (acide ou basique), il conviendra alors d'ajouter (et quantifier) des petites quantités de base ou d'acide nécessaires.

Enfin, pour tirer vraiment profit de ce protocole, il conviendrait d'analyser non seulement l'arsenic mais également les autres éléments susceptibles d'être mis en solution (qui sont-ils et dans quelle proportion ?) afin d'une part de mieux comprendre les mécanismes de dissolution mis en jeu lors des attaques à différents pH, d'autre part d'évaluer la faisabilité d'opérations telles que la régénération de l'extractant ou la stabilisation de l'effluent.

Les valeurs « guide » relatives au protocole de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic.

Comme précédemment pour les extractions chimiques séquentielles, il n'y a pas de valeurs « guide » permettant de diagnostiquer de l'efficacité ultérieure des lavages chimiques à la seule vue des résultats mais ceux-ci donnent des éléments de réflexion.

Ainsi le contrôle de la répartition de l'arsenic par l'adsorption, la coprécipitation ou le piégeage dans des phases stables résistantes à ces attaques chimiques, constitue un indicateur sur la faisabilité du lavage chimique. Par exemple, dans le cas où la sorption sur les oxyhydroxydes de fer constitue le mécanisme principal de liaison entre l'arsenic et le sol, les essais visant à extraire l'arsenic du sol peuvent être envisagés selon deux approches, radicalement différentes :

- L'une basée sur l'attaque des phases porteuses, au sens large, quel que soit le mécanisme de piégeage (sorption ou coprécipitation) à pH très acide. Cette approche risque de provoquer une forte dissolution du sol (et pas seulement des phases porteuses d'arsenic). Elle entraîne aussi des modifications du degré d'oxydation de l'arsenic.
- L'autre basée sur la désorption de l'arsenic sorbé sur les oxyhydroxydes, désorption réalisée à pH très basique.

La désorption à pH basique déstructure moins le sol (moindre dissolution) et est à priori plus réversible lors du rinçage du sol.

La désorption à pH basique déstructure moins le sol (moindre dissolution) et est à priori plus réversible lors du rinçage du sol.

A l'arrêt du lavage, l'arsenic libéré, mais non évacué, va se sorber de nouveau sur les oxyhydroxydes de fer avec l'abaissement du pH du sol. Dans le cas d'une attaque acide, l'arsenic libéré (et dont le degré d'oxydation a changé) et non évacué, va chercher de nouveaux sites de piégeages (que ce soit de la sorption ou de la coprécipitation) mais le fer, élément stabilisateur, aura été évacué et le risque de mobilité peut en être augmenté.

Caractérisation d'hydrocarbures en vue d'un traitement par agent tensio-actif

La méthodologie proposée de détermination de la traitabilité d'un sol pollué par l'action d'agents tensio-actifs a été conçue de manière à s'appliquer aux cas les plus courants de pollution organique rencontrés dans les sols, c'est à dire ceux qui concernent les hydrocarbures d'origine pétrolière.

La nature et la concentration des hydrocarbures présents et extractibles au solvant dans le sol donnent une première indication quant à l'applicabilité de la technique de lavage aux terres polluées mises en œuvre.

La détermination de la pollution en hydrocarbures est faite par les deux méthodes complémentaires suivantes :

- analyse POLLUT'EVAL™ (suivi du signal FID en fonction de la température de pyrolyse). Cette méthode permet :
 - de caractériser la typologie de pollution hydrocarbonée, par comparaison avec les données d'analyse d'hydrocarbures de référence par l'appareil POLLUT'EVAL™. (données acquises par l'IFP)
 - de quantifier la pollution hydrocarbonée en vue d'évaluer le rendement d'extraction ;
- extraction au mélange cyclohexane / acétone (85/15 v/v) puis analyse de l'extrait par CPG; cette extraction permet d'évaluer la quantité d'hydrocarbures extractibles au solvant par rapport à la fraction hydrocarbures totaux évaluée par l'analyse Pollut-Eval

Caractérisation en vue d'un traitement in situ

Pour l'application de cette technique, on vérifiera la faisabilité de cette mise en œuvre au regard des paramètres limitant d'une part et d'autre part vis-à-vis du cahier des charges complémentaire « Caractérisation et essais en vue de l'application d'un traitement par injection de réactif in situ ».

S'agissant d'une technique in situ avec injection, l'opération nécessite au préalable l'acceptation par les administrations compétentes (Police de l'eau, DRIRE, etc.).

2.2. Choix du réactif

Cas du lavage par agents chimiques

Pour un premier choix rapide entre les nombreux réactifs, les essais se réalisent en batch, soit en fiole (agitation le plus souvent par table à secousses) soit en réacteur agité. Chaque condition opératoire fait l'objet d'un batch, qui pourra être dupliqué, d'où la réalisation fréquente d'un grand nombre d'essais en parallèle. Les protocoles d'essais pourront s'appuyer sur le protocole normalisé ISO TS 21268-2 « Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures - Partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche ».

Pour éviter le problème de la saturation de la solution de lavage, lorsque les contaminants sont présents à des teneurs élevées, des essais séquentiels sont parfois proposés. Dans ces essais, le même échantillon de sol est soumis à plusieurs cycles d'extraction puis lavage du solide à l'eau déionisée [8].

Des essais en batch peuvent également être réalisés pour obtenir une première idée des performances d'un lavage à contrecourant. Rappelons que l'intérêt de procédés utilisant cette technique est de limiter le volume de solution de lessivage, l'inconvénient étant de nécessiter une séparation entre solide et liquide à chaque étage.

Pour évaluer le comportement des contaminants lors de lessivages statiques (lessivage in situ, lessivage en tas...), dans des conditions proches de celles des traitements effectifs, les méthodologies reposent sur la réalisation d'essais en colonne [9], sur quelques kilogrammes, ou en tas pilote, sur une masse alors beaucoup plus importante. Les essais de percolation permettent également d'apprécier, par une approche intégrée, le relargage des polluants d'une matrice solide saturée en eau en vue de l'étude de faisabilité d'un traitement in situ de la zone saturée. Les protocoles d'essais pourront s'appuyer sur le protocole normalisé ISO TS 21268-3 « Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant »

Pour des PCB et HAP contenus dans des sédiments, Mazza et Jacobson [9] mentionnent des essais de traitabilité pour le procédé B.E.S.T. (extraction par solvant organique). Le mode opératoire est indiqué comme reproduisant le procédé, avec extraction par du triéthylamine, en réacteur agité, mais sans fournir plus de détail sur le protocole.

Il ne relève pas de notre étude de signaler l'intégralité des produits extractants que l'on peut envisager, la connaissance du professionnel étant irremplaçable sur ce point.

On citera l'existence de protocole standardisé comme le test ISO TS 21268-4 « Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Essai de dépendance au pH avec ajout initial acide/base » qui permet d'évaluer le pouvoir tampon du sol (et ainsi les quantités d'acide ou de bases à fournir pour atteindre telle ou telle valeur de pH) et de suivre la mise en solution des polluants sur une large gamme de pH. A ces essais strictement liés au pH, il conviendra d'envisager le rôle des acides faibles au pouvoir chélatant qui entrent, en particulier, en compétition avec la matière organique.

Concernant la nature des extractants, il n'existe pas à proprement parler de paramètre d'orientation préliminaire autre que le mécanisme envisagé pour la mise en solution des polluants : oxydation, réduction, acidification... En effet, la diversité des extractants potentiels permet d'envisager d'apporter une réponse technique à un très grand nombre de problématique.

La sélection du ou des réactifs parmi l'ensemble de produits potentiels s'effectuera souvent, dans un premier temps, à partir de sa capacité de mise en solution du polluant dans des conditions optimales. Les différents réactifs sont testés en « batch » dans des essais conduits en parallèle, afin de définir, à partir de conditions opératoires optimisées, le rendement d'extraction maximal pour chaque réactif.

Pour les espèces métalliques, les essais sont donc réalisés sur deux grammes de sol (séché à 40 °C, broyé à 80 µm) placés en contact sous agitation avec 100 mL d'une solution d'extractant pendant une durée de 72 h. La solution est ensuite filtrée à 0,45 µm et analysée.

Pour les composés organiques, des essais en batch sont nécessaires pour déterminer une durée de test qui corresponde à l'équilibre de la mise en solution.

Dans le cas des échantillons hétérogènes, une masse plus importante (50 g) d'échantillon doit être utilisée pour les essais.

Un essai parallèle est réalisé en batch en présence seulement d'eau déionisée pour quantifier le pourcentage de métaux libérés.

A l'issue de ces essais, la sélection du réactif pour les essais des étapes suivantes est effectuée. Le choix porte usuellement en priorité sur le réactif ayant donné l'extraction maximale. L'atteinte ou non des objectifs de teneurs seuils dans les sols est également un élément clef du choix de réactif. Si aucun des réactifs évalués ne permet d'atteindre les objectifs, la procédure d'essais de traitement est alors réorientée soit vers des réactifs correspondant à d'autres mécanismes de mise en solution, soit vers les essais d'orientation des autres techniques. D'autres critères peuvent également être pris en compte dès ce stade d'étude : coût du réactif, toxicité de celui-ci, ... En particulier les possibilités de régénération de la solution réactive et de traitement des effluents sont très importantes (dans le cas où aucun des réactifs acceptables ne dispose de moyen connu et/ou économique accessible de régénération ou de neutralisation, la procédure d'essais de traitement est alors réorientée vers les essais d'orientation des autres techniques présélectionnées).

Cas du lavage par agents tensio-actifs

Les concentrations en tensio-actifs sont définies en fonction de la nature des hydrocarbures et de leur concentration sur la base d'éléments disponibles dans la bibliographie.

À titre d'illustration, des études menées par l'IFP concernant l'efficacité du déplacement d'un Gazole routier non altéré et fraîchement déposé sur milieu poreux du type sable (GS20 et GS30) ont montré que le déplacement était de l'ordre de 95% en présence de 0,7 g/L de tensioactif NP9.

Les essais de présélection des tensio-actifs se font dans des tests de lixiviation. Les concentrations préconisées pour le traitement de pollutions par des hydrocarbures pétroliers vont de 0,5 g/L à 0,8 g/L selon l'agent tensio-actif. L'efficacité est évaluée sur l'analyse des hydrocarbures dans les effluents.

Les tensio-actifs sont des composés organiques de masse élevée, composés à une extrémité d'un groupement hydrophile et à l'autre extrémité d'un groupement lipophile. Ce sont principalement des tensio-actifs non ioniques, et parfois anioniques, qui sont sélectionnés pour les traitements de lavage. Les tensio-actifs non ioniques sont caractérisés par leur HLB (Hydrophile Lipophile Balance). Le HLB indique le caractère hydrophile ou lipophile du surfactant. Les tensio-actifs ayant des caractères hydrophiles marqués ont des HLB élevés.

Les principales caractéristiques physiques des hydrocarbures tendent à orienter le choix vers l'utilisation de tensio-actifs non ioniques tels que le NP9 (nonylphénol éthoxylé) ou le Tween 80 (famille des sorbitans poly-oxyéthylènes) ou anioniques tels que le DOS.

Lixiviation

Des essais de lixiviation sous agitation sont réalisés selon le protocole ISO TS 21268-2 (« Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures - Partie 2: Essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg de matière sèche ») afin de définir le réactif le mieux adapté pour la désorption des polluants.

L'essai se pratique sur 100 g de terre auxquels est ajouté 1 litre d'eau permutée milli Q (Millipore) dans des flacons ambrés de 2 L. Les mêmes rapports terre/eau sont conservés lors des essais réalisés avec 40 g de terre pour 400 ml d'eau dans des flacons en verre de 1 L. La fraction granulométrique testée est le passant à 4 mm afin d'optimiser les conditions de contact solide - liquide.

Le tensio-actif est ajouté à l'eau (milieu abiotique) dans les conditions de concentration sélectionnées. La présélection du tensio-actif se fait avec une concentration de 1g.L⁻¹.

L'essai est effectué à 20 °C avec une agitation rotative autour d'un axe horizontal (10 tours/minute) pendant 24 h.

Une série d'essais témoins sont réalisés uniquement à l'eau (additionnée de chlorure mercurique) afin de vérifier que l'extraction est due à la présence du tensio-actif.

Afin de limiter l'évolution biologique des hydrocarbures en solution (biodégradation pendant l'opération de déplacement par tensio-actifs), les expériences sont effectuées en milieu abiotique, en présence d'une concentration de 1 g/L de chlorure mercurique. La photodégradation du polluant n'est pas potentiellement problématique. Pour minimiser l'adsorption des hydrocarbures sur les parois des récipients, ceux-ci sont exclusivement en verre : pipettes, béchers, seringues, entonnoirs, flacons. Les bouchons des flacons sont munis d'un joint téfloné.

Dosage des hydrocarbures dans la phase aqueuse

Le dosage des hydrocarbures déplacés au tensio-actif dans les solutions de lixiviation est effectué après les 24 h d'essai. La technique utilisée est l'extraction en SPME avec une phase adsorbante sélective des polluants organiques, à base de polydiméthyl-siloxane (PDMS) de 30 ou 100 mm d'épaisseur.

L'étape d'adsorption sur la fibre est réalisée en "headspace" sur des échantillons de 10 ml de lixiviat ou percolat placés dans des flacons fermés hermétiquement avec un septum téfloné, et contenant un ciel gazeux de 10 mL. Le temps de contact est d'une heure pour les fibres de 30 mm et de 10 minutes pour les fibres de 100 mm.

La désorption thermique des composés organiques adsorbés sur la fibre se fait en introduisant cette dernière directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un insert SPME. La détection qualitative et quantitative des polluants est faite par un détecteur à ionisation de flamme FID.

L'analyse selon le même protocole des solutions de tensio-actif utilisées pour les lixiviations doit être réalisée afin d'apprécier la contribution du tensio-actif aux résultats d'analyse par CPG.

L'efficacité du tensio-actif pour déplacer l'hydrocarbure est évaluée par simple comparaison de la réponse FID. Le choix est alors porté sur le ou les tensio-actif(s) utilisé(s) dans l'essai de lixiviation présentant le plus fort signal FID. A efficacité équivalente, il sera toujours préférable d'utiliser un tensio-actif restituant l'huile désorbée sous forme surnageante plutôt qu'en émulsion.

Cas du lavage in situ par « soil flushing » de la zone non saturée

Les caractéristiques requises pour un agent chimique ou tensio-actif employé pour le soil flushing sont les suivantes :

- Le réactif est capable de solubiliser et/ou mobiliser efficacement le polluant cible (atteinte des objectifs de rendement et de teneur résiduelle),
- La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux non saturé;
- La solution constituée par le mélange du réactif avec le polluant doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé,
- Le polluant doit pouvoir être séparé de la solution de réactif et de l'eau (atteinte des objectifs de rejet des effluents) ;
- Le réactif ne doit pas interagir préférentiellement avec des éléments ou composés autres que les polluants cibles,
- le polluant doit pouvoir être évacué vers une filière de traitement appropriée.

Par ailleurs, le réactif doit être persistant sur la durée du traitement, être facilement biodégradable à moyen et long terme et ne pas être toxique/cancérogène afin que la solution résiduelle puisse être éliminée sans effets néfastes par le milieu souterrain à l'issue du traitement. Une étude de l'impact résiduel doit être menée sur la base des caractéristiques spécifiques du site. La solution et les fractions polluantes résiduelles en zone saturée peuvent être respectivement neutralisées et stabilisées/immobilisées par une injection post traitement. Le choix de ces solutions de neutralisation, immobilisation fait l'objet d'essais spécifiques en colonne et/ou batch.

Le choix d'une solution de réactifs s'avère donc multicritères (critère chimiques et physiques propres à l'agent chimique ou tensio-actif, critères spécifiques à son comportement physique et chimique en mélange avec le polluant et à son interaction avec le milieu poreux souterrain) et complexe. Il s'agit d'un processus itératif dans lequel interagissent des essais au laboratoire et des considérations d'acquisition d'information in situ (modélisation, essais *in situ*).

Le réactif est capable de solubiliser et/ou mobiliser efficacement le polluant cible

Des essais de percolation en colonne sur des échantillons non remaniés du milieu poreux pollué peuvent également être effectués selon le protocole normalisé ISO TS 21268-3 (« Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant ») ; s'agissant d'échantillons prélevés par sondages carottés dans la zone saturée, la quantité de matériaux pour les essais est en général limitée (selon les diamètres et la longueur des carottes, de 700 g à une dizaine de kg par carotte). Le résultat des essais s'exprime sous forme d'une courbe de restitution du polluant en fonction du temps reflétant la cinétique de mobilisation/désorption par le réactif.

Ces essais peuvent être couplés à de la modélisation des profils de concentration en colonne (modèles unidirectionnels en advection-dispersion). Les paramètres recherchés sont :

- Les coefficients de partition (ml/g),
- Le volume de solution utilisée (en nombre de fois le volume de porosité de la colonne),
- Le coefficient de dispersivité de la colonne (cm),
- Le coefficient de demi-vie de la désorption (h),
- Le coefficient d'adsorption K_d (sans unité)

La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux non saturé

Cette condition requiert la mesure de la viscosité cinématique de la solution et de la capacité d'adsorption du milieu poreux (détermination des coefficients K_d), puis la réalisation d'essai sur colonne (de préférence sur des carottes peu déstructurées prélevées *in situ*) et/ou de simulations numériques en conditions non saturées. La viscosité du mélange est un facteur limitant et d'exclusion en particulier dans les sols de faible perméabilité. La viscosité peut être optimisée par l'adjonction de co surfactant (alcools) pour diminuer la viscosité.

La solution constituée par le mélange du réactif avec le polluant doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé

Cette condition requiert la mesure de la viscosité cinématique du mélange réactif / polluant / eau en solution et de la capacité d'adsorption du milieu poreux (détermination des coefficients K_d), puis la réalisation d'essai sur colonne (de préférence sur des carottes peu déstructurées prélevées *in situ*) et/ou de simulations numériques. La viscosité peut être diminuée par l'adjonction de co-surfactant (alcools).

Le polluant doit pouvoir être séparé de la solution de réactif et de l'eau

il s'agit de considérations propres à l'ingénierie des techniques séparatives pour lesquelles une approche théorique et une approche expérimentale sont requises. La séparation polluant / réactif de l'eau est une condition sine qua none de la faisabilité compte tenu des volumes d'eau pompés. En cas de défaillance de techniques séparatives pour le mélange réactif / polluant, son stockage et/ou son incinération peuvent être envisagés.

Les possibilités de recyclage / régénération du réactif devront être examinées car elles peuvent constituer un atout majeur en terme économique.

Le réactif ne doit pas interagir préférentiellement avec des éléments ou composés autres que les polluants cibles

Cette condition nécessite une connaissance suffisante de la composition physico-chimique de la zone non saturée. Il sera vérifié que le réactif ne puisse pas être massivement consommé par des réactions parasites comme ce pourrait être le cas par exemple avec la neutralisation de réactifs acides par des carbonates ou la consommation d'agents tensio-actifs par de la matière organique d'origine naturelle.

Le polluant doit pouvoir être évacué vers une filière de traitement appropriée

Les conditions de traitement du polluant extrait doivent être examinées en tenant compte de l'efficacité des techniques de séparation du polluant de l'effluent.

Cas du traitement par lavage in situ dans la zone saturée

Les caractéristiques requises pour un agent chimique ou tensio-actif employé pour le lavage in situ dans la zone saturée sont les suivantes :

- Le réactif est capable de solubiliser et/ou mobiliser efficacement le polluant cible (atteinte des objectifs de rendement et de teneur résiduelle),
- La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé ;
- La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé et pollué et de se mélanger à la phase,
- La solution constituée par le mélange du réactif avec le polluant doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé,
- Le réactif ne doit pas interagir préférentiellement avec des éléments ou composés autres que les polluants cibles,
- Le polluant doit pouvoir être séparé de la solution de réactif et de l'eau (atteinte des objectifs de rejet des effluents) ;
- Le polluant doit pouvoir être évacué vers une filière de traitement appropriée.

Le choix d'une solution de réactifs s'avère donc multicritères (critère chimiques et physiques propres à l'agent chimique ou tensio-actif, critères spécifiques à son comportement physique et chimique en mélange avec le polluant et à son interaction avec le milieu poreux souterrain) et complexe. Il s'agit d'un processus itératif dans lequel interagissent des essais au laboratoire et des considérations d'acquisition d'information in situ (modélisation, essais in situ).

Le réactif est capable de solubiliser et/ou mobiliser efficacement le polluant cible

Des essais de percolation en colonne sur des échantillons non remaniés du milieu poreux pollué peuvent également être effectués selon le protocole normalisé ISO TS 21268-3 (« Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant ») ; s'agissant d'échantillons prélevés par sondages carottés dans la zone saturée, la quantité de matériaux pour les essais est en général limitée (selon les diamètres et la longueur des carottes, de 700 g à une dizaine de kg par carotte). Le résultat des essais s'exprime sous forme d'une courbe de restitution du polluant en fonction du temps reflétant la cinétique de mobilisation/désorption par le réactif.

Ces essais peuvent être couplés à de la modélisation des profils de concentration en colonne (modèles unidirectionnels en advection-dispersion). Les paramètres recherchés sont :

- Les coefficients de partition (ml/g),
- Le volume de solution utilisée (en nombre de fois le volume de porosité de la colonne),
- Le coefficient de dispersivité de la colonne (cm),
- Le coefficient de demi vie de la désorption (h) ,
- Le coefficient d'adsorption Kd (sans unité)

Le choix porte usuellement en priorité sur les réactifs ayant donné l'extraction maximale. L'atteinte ou non des objectifs de teneur seuil résiduelle dans la matrice solide est également un élément clef du choix de réactif.

La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé

Cette condition requiert la mesure de la viscosité cinématique de la solution et de la capacité d'adsorption du milieu poreux (détermination des coefficients Kd), puis la réalisation d'essai sur colonne (de préférence sur des carottes peu déstructurées prélevées in situ) et/ou de simulations numériques. La viscosité du mélange est un facteur limitant et d'exclusion en particulier dans les aquifères de faible perméabilité (les forces capillaires sont susceptibles de piéger la solution). La viscosité peut être diminuée par l'adjonction de co-surfactant (alcools).

La solution de réactif doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé et pollué et de se mélanger à la phase

Cette condition requiert la mesure de la viscosité cinématique de la solution à comparer avec celle du polluant en phase. Un mélange efficace nécessite de faibles contrastes de viscosité entre solution et phase. L'adjonction d'agents épaississant pour accroître la viscosité peut s'avérer nécessaire mais implique une diminution de sa perméabilité relative.

La solution constituée par le mélange du réactif avec le polluant doit être en mesure de circuler dans le milieu poreux saturé

Cette condition requiert la mesure de la viscosité cinématique du mélange réactif / polluant / eau en solution et de la capacité d'adsorption du milieu poreux (détermination des coefficients K_d), puis la réalisation d'essai sur colonne (de préférence sur des carottes peu déstructurées prélevées in situ) et/ou de simulations numériques. La viscosité peut être diminuée par l'adjonction de co surfactant (alcools).

Le réactif ne doit pas interagir préférentiellement avec des éléments ou composés autres que les polluants cibles

Cette condition nécessite une connaissance suffisante de la composition physico-chimique de la zone saturée. Il sera vérifié que le réactif ne puisse pas être massivement consommé par des réactions parasites comme ce pourrait être le cas par exemple avec la neutralisation de réactifs acides par des carbonates ou la consommation d'agents tensio-actifs par de la matière organique d'origine naturelle.

Le polluant doit pouvoir être séparé de la solution de réactif et de l'eau

Il s'agit de considérations propres à l'ingénierie des techniques séparatives pour lesquelles une approche théorique et une approche expérimentale sont requises. La séparation polluant / réactif de l'eau est une condition sine qua none de la faisabilité compte tenu des volumes d'eau pompés. En cas de défaillance de techniques séparatives pour le mélange réactif / polluant, son stockage et/ou son incinération peuvent être envisagés.

Les possibilités de recyclage / régénération du réactif devront être examinées car elles peuvent constituer un atout majeur en terme économique.

2.3. Optimisation des conditions d'extraction (cas général)

Les essais décrits dans le paragraphe précédent avaient pour objectif de permettre la sélection du réactif à partir de tests réalisés dans des conditions opératoires favorisant une lixiviation maximale. Ces conditions sont relativement éloignées de celles appliquées, pour des raisons d'optimisation coût / efficacité, dans les procédés.

En vue d'évaluer la possibilité d'un traitement par lixiviation en réacteur, par percolation en tas ou par lavage in situ, il est nécessaire d'établir les paramètres opératoires de la mise en solution dans des conditions plus proche d'un fonctionnement industriel.

Influence de la concentration en réactif

Une optimisation de la concentration en réactif sélectionné est effectuée par la mise en œuvre d'essais de lixiviation, dans les mêmes conditions que précédemment, en présence d'au minimum 3 concentrations choisies sur la base d'éléments disponibles dans la bibliographie.

Les concentrations préconisées pour l'étude de l'influence de la concentration en agent tensioactif sur le déplacement d'hydrocarbures pétroliers sont de 1, 5 et 10 g/L.

La concentration en réactif de la solution doit être définie au prorata des polluants à extraire mais également vis à vis des éléments compétiteurs majeurs.

Dans le cas de la mise en œuvre d'un lavage in situ par soil flushing, les gammes de concentration d'agents chimiques au sein de la solution d'extraction sont de l'ordre de 5 à 10% en volume. Des études ont montré que des concentrations plus élevées peuvent entraver la circulation de la solution dans le milieu poreux pollué.

Influence du ratio solide / liquide extractant

Cas du lavage par agent chimique

Le ratio solide /liquide est un paramètre important du procédé puisqu'il conditionnera, pour un réacteur de volume donné, le débit admissible de sol à traiter, ou le débit de la solution dans une configuration de lavage par percolation sur site ou in situ, et ceci pour un temps de lavage fixé.

Afin de déterminer ce ratio, des batchs présentant des ratios pondéraux solide / liquide distincts sont entrepris dans une gamme allant de $\frac{1}{4}$ à 1, ce qui correspond à des concentrations en solide de 20 %, 33 % et 50 % respectivement. Pour chaque essai la masse de sol est identique et c'est donc la masse de solution qui est ajustée pour correspondre à la concentration visée.

Le temps de mise en contact (et agitation) est le même pour les trois batchs. A l'issue de l'essai, la solution surnageante est prélevée, centrifugée puis analysée.

Le ratio choisi sera celui qui nécessite le plus faible apport de solution sans pour autant que l'effet de saturation soit observé.

Cas du lavage par agent tensio-actif

Le volume de solution de tensio-actif par unité de masse de sol pollué nécessaire à la mise en solution des hydrocarbures est déterminé, dans les conditions de concentration en agent tensio-actif sélectionnées, au moyen d'un dispositif d'essai de percolation en colonne de type Pharmacia selon le protocole normalisé ISO TS 21268-3 (« Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant »).

L'essai de percolation est effectué sur 40 g de sol placé en colonne de verre de petite dimension par injection de la solution de tensio-actif en bas de colonne avec un débit de 100 mL/h. Les essais sont effectués dans des conditions abiotiques.

Une première série d'essai est réalisée "en boucle" afin de vérifier l'obtention de résultats comparables, en présence de la même quantité de tensio-actif et dans les mêmes conditions de ratio liquide/solide (400 mL / 40 g), que lors des essais de lixiviation.

Le suivi de la dynamique de mise en solution, en revanche, est effectué en flux continu avec alimentation de la solution de tensio-actif.

Dans le cas d'une pollution par des hydrocarbures, le ratio optimal de solution par unité de sol à traiter est évalué par le suivi de la réponse FID (détecteur à ionisation de flamme) sur le percolat. Les hydrocarbures de la terre sont extraits avec un volume connu d'un mélange cyclohexane/acétone (100 mL pour 20 g de terre), après avoir desséché la terre en y ajoutant du sulfate de sodium. L'analyse de l'extrait est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

Optimisation de la durée de lavage en laboratoire

La durée du lavage est un paramètre important du procédé puisqu'il conditionnera pour une unité industrielle, les temps de contact entre le sol et la solution extractante.

Afin de la déterminer, des batchs sont constitués avec une solution à bonne concentration d'extractant, présente largement en excès (rapport solide/liquide faible, 1/10 par exemple). Les durées de mise en contact s'échelonnent dans un premier temps entre 2, 5 et 24 heures. A l'issue de l'essai, la solution surnageante est prélevée, centrifugée puis analysée.

La durée de lavage sera choisie quand l'extraction du polluant est à son maximum et a atteint un palier. Des essais cinétiques complémentaires peuvent ensuite être conduits pour préciser la cinétique de mise en solution à la concentration solide sélectionnée auparavant.

Influence d'une augmentation de la température (cas du lavage par agents tensio-actifs)

La température a des effets connus sur les performances du lavage. Le plus notable est la diminution de la viscosité des hydrocarbures (ceci est surtout valable pour les hydrocarbures lourds), les rendant ainsi plus faciles à déplacer. Un second effet, non moins important, concerne l'abaissement des tensions interfaciales hydrocarbures/sols et hydrocarbures/eau, qui facilitera la désorption du polluant de la surface des particules.

Une température comprise entre 60 et 70°C peut être imposée pour améliorer le déplacement des hydrocarbures.

L'influence de la température sur le déplacement des hydrocarbures par des solutions de tensio-actifs est étudiée au niveau du choix du ou des tensio-actifs et des concentrations en tensioactifs. Les procédures d'essai et d'analyse sont les mêmes que précédemment.

Si la concentration résiduelle de l'échantillon traité dans les conditions optimisées après augmentation de la température est compatible avec les objectifs fixés en termes de teneur résiduelle, la procédure d'essai est directement poursuivie par la mise en œuvre d'essais d'évaluation des performances.

Influence d'une pré-imprégnation par un solvant organique (cas du lavage par agents tensio-actifs)

L'intérêt d'utiliser un solvant organique se justifie principalement dans le cas de pollution par des hydrocarbures lourds, puisqu'il sera capable d'améliorer la dissolution de ces mêmes hydrocarbures.

Une pré-imprégnation du sol pollué par le solvant choisi est réalisée pendant un temps moyen d'1 heure, préalablement au traitement de lavage proprement dit.

Parmi les solvants utilisés, on peut citer :

- le Ketrul 210, fabriqué par Total Fina Elf, dont la composition en n-paraffines/isoparaffines, aromatiques et cycloparaffines, est respectivement de 57 %, 5 % et 38 %,
- les esters méthyliques de colza (Diester).

Dans le cas où la dissolution ne serait pas améliorée, les essais doivent être suivis par l'étude de l'influence de l'apport d'un agent défloculant.

Influence de l'apport d'un agent défloculant (cas général)

Les agents défloculants sont des molécules capables de créer des répulsions entre les particules solides. Ils vont donc favoriser la désagrégation des agglomérats constitués de fines particules. Ils améliorent l'accessibilité des produits lavants à de plus grandes surfaces contaminées et, de ce fait, conduisent à un meilleur résultat de lavage.

En contrepartie, elles peuvent générer de très fines particules peu décantables, qui vont perturber la traitabilité des effluents liquides après lavage.

Un des agents défloculants les plus connus est l'hexamétaphosphate de sodium.

Les procédures d'essai de lixiviation et d'analyse sont les mêmes que précédemment.

Si la concentration résiduelle de l'échantillon traité dans les conditions optimisées en présence d'agent défloculant est compatible avec les objectifs fixés en termes de teneur résiduelle, la procédure d'essai est directement poursuivie par la mise en œuvre d'essais d'évaluation des performances.

3. Caractérisation en vue de l'évaluation des performances

Les performances de l'application d'un traitement de lavage par agents chimiques ou tensioactifs doivent être jugées, en tenant compte des objectifs fixés, par comparaison des résultats d'analyses et essais obtenus sur le sol avant et après traitement.

Dans le cas d'essais de traitement en colonne, une meilleure représentativité peut être obtenue en prélevant un échantillon carotté non remanié en différents points (base, milieu, sommet) avant et après traitement.

4. Evaluation des performances

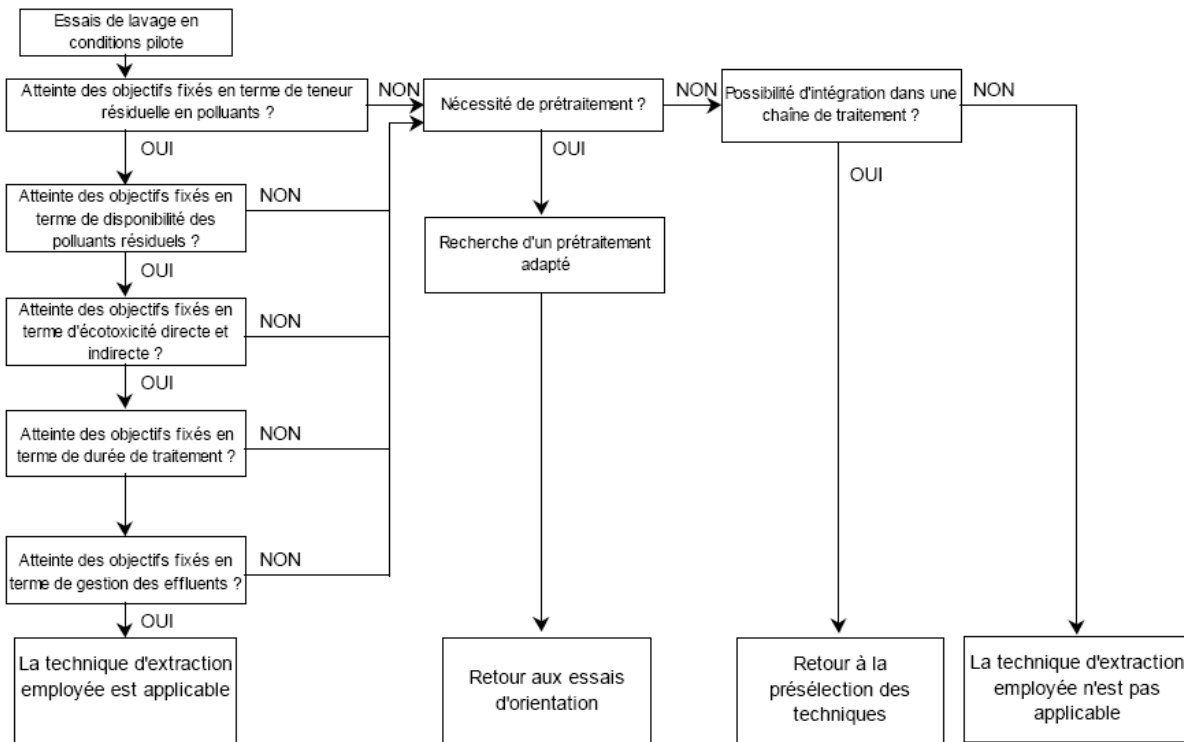


Figure 3 : Procédure d'essais d'évaluation des performances d'un traitement de lavage par agents chimiques ou tensio-actifs

Les essais qui visent à évaluer les performances de la technique de lavage par agents chimiques ou tensio-actifs permettent de valider sa faisabilité technique à une échelle pilote, plus proche des conditions réelles de traitement. Ils doivent donc permettre de juger de la performance totale du procédé envisagé (rendement, teneurs en contaminants des différents produits). C'est également à l'occasion d'essais pilote que sont usuellement acquises les informations de dimensionnement d'équipement et de coût opératoire.

La faisabilité du traitement de lavage par agents chimiques ou tensio-actifs sera évaluée à ce niveau de la procédure d'essais selon l'atteinte, dans les conditions pilotes optimisées, des objectifs fixés en termes de teneur en polluants, de disponibilité des polluants, d'écotoxicité directe et indirecte du sol traité, de durée de traitement et de gestion des effluents.

4.1. Essai de lavage

Comme indiqué ci-dessus, outre les paramètres économiques qui ne font pas l'objet de cette procédure d'essai, les principaux paramètres d'évaluation de la performance du lavage sont le rendement d'extraction des contaminants du sol et les teneurs résiduelles du sol traité et des effluents.

Le rendement d'extraction permet d'évaluer la performance technique du procédé et de vérifier la cohérence entre les résultats atteints au cours des essais d'évaluation des performances et ceux des essais d'orientation.

La connaissance des teneurs résiduelles de contaminants dans le sol décontaminé et dans les effluents traités permet une première évaluation par rapport aux objectifs environnementaux de la dépollution.

Une meilleure représentativité peut être obtenue en prélevant un échantillon carotté non remanié en différents points (base, milieu, sommet) avant et après traitement.

Il n'y a pas à proprement parler de protocole opératoire fixe pour les essais d'évaluation des performances. En effet, l'objectif est de reproduire le traitement de sol envisagé, avec des conditions opératoires et des équipements proches de ceux de l'éventuel procédé industriel. Les essais doivent donc comporter les opérations retenues à l'issue des essais d'orientation, or la nature et l'enchaînement de ces opérations sont entièrement modulables et dépendants du comportement du sol et des contaminants.

Par exemple, pour un sol pollué par des PCB, l'évaluation a été réalisée en quatre étapes principales, retenues d'après les essais d'orientation :

Illustration du cas d'un traitement en batch (sur site ou hors site)

- **Lavage avec du solvant**

Compte tenu de la dimension des réacteurs disponibles pour effectuer le lavage au solvant, ce dernier a été effectué par batchs de 0,5 kg de sol, dans les conditions définies pour les essais paramétriques (ratio solide / solvant de 5/10). Au total 40 kg de dichlorométhane ont donc été utilisés pour laver le sol.

- **Séparation solide / liquide, par filtration**

Le lavage est suivi d'une séparation solide-liquide, réalisée avec une cellule de filtration sous-pression (en inox et téflon) munie d'un filtre en fibre de verre. Les filtrats de l'ensemble des batchs ont été regroupés et cette solution (appelée solution de lavage 1) a fait, après pesée, l'objet d'une analyse de PCB.

- **Rinçage du gâteau de filtration**

Dans la cellule, après filtration, les gâteaux ont fait l'objet d'un rinçage par du dichlorométhane pur. La masse de solvant utilisée a été prise identique à celle du lavage (40 kg). Comme les filtrats, les solutions de rinçage ont ensuite été regroupées, pesées et analysées.

- **Séchage**

Les gâteaux de filtration (rincés lors de l'étape précédente) ont été regroupés, pesés humides, séchés en étuve à 40 °C et repesés. Cette double pesée (poids humide et sec) permet de déterminer la quantité de solution de rinçage restée en imprégnation dans le gâteau.

Remarque : la régénération du solvant, qui fait partie intégrante du procédé industriel, s'effectue pour le dichlorométhane par distillation : légèrement chauffée, la solution s'évapore et la condensation des vapeurs permet de récupérer le dichlorométhane pur, alors que les contaminants restent dans le concentrat. Cette étape ne pose aucun problème technique pour ce solvant et n'a donc pas été évaluée ici.

Illustration du cas d'un traitement par percolation in situ ou sur site

Dans le cadre de l'évaluation des performances d'un lavage par agent tensio-actifs d'une pollution aux hydrocarbures, le dispositif d'essai est constitué d'une colonne en acier inox de 10 cm de diamètre remplie de sol sur 10 cm de hauteur en s'appuyant sur le protocole normalisé ISO TS 21268-3 (« Procédure de lixiviation des sols et matériaux du sol en vue de mesures chimiques et écotoxicologiques ultérieures – Partie 3 : Essai de percolation à écoulement ascendant »). Le débit d'injection de solution de tensio-actifs (de composition définie au cours des essais d'orientation) est de 100 mL/h, l'alimentation de la colonne étant effectuée par le bas et le régime de fonctionnement étant en flux continu avec renouvellement de la solution de tensio-actif.

Le percolat produit est régulièrement prélevé, dans des intervalles de temps déterminés par la dynamique de mise en solution (caractérisée au cours des essais d'orientation) en tenant compte des ratios liquide / solide mis en œuvre au cours des essais d'orientation.

Les hydrocarbures contenus dans le percolat sont extraits par SPME au moyen de fibres spécifiques PDMS de 30 µm ou 100 µm et dosés par chromatographie en phase gazeuse muni d'un insert SPME et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Lorsque l'évolution de la concentration en hydrocarbures dans les percolats devient très faible, la percolation est stoppée et le sol traité fait l'objet d'une analyse de teneur résiduelle en hydrocarbures.

Les hydrocarbures de la terre sont extraits avec un volume connu d'un mélange cyclohexane/acétone (100 ml pour 20 g de terre), après avoir desséché la terre en y ajoutant du sulfate de sodium.

L'analyse de l'extrait est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

4.2. Cas d'un traitement *in situ*

Les objectifs du pilote sont :

- de valider par des essais *in situ* les choix réalisés sur la base d'essais au laboratoire couplés aux modélisations numériques,
- d'estimer les performances du lavage chimique *in situ*, c'est-à-dire d'apprécier les rendements d'extraction, les teneurs résiduelles, les concentrations des effluents traités.

Il n'y a pas à proprement parlé de protocole opératoire fixe pour les essais d'évaluation des performances. L'objectif est de reproduire le traitement envisagé, avec des conditions opératoires et/ou des équipements proches de celles rencontrées dans le milieu souterrain et le dispositif à l'échelle industrielle. Le pilote anticipe en général le dispositif de dépollution final en ce sens qu'il correspond à une partie de ce dispositif. Les conditions de sa mise en œuvre équivalent celles du dispositif final. Le pilote permet la réalisation d'essais d'extraction avec différentes solutions d'extraction présélectionnées et des essais de traçage. La durée des essais et du pilote varie selon les contextes hydrogéologiques et les résultats à l'avancement du pilote : la durée d'un essai de traçage et/ou extraction est de 1 à 5 mois en général, correspondant au temps nécessaire au traceur et/ou agent chimique ou tensio-actif pour parcourir la boucle hydraulique. La réalisation du pilote s'accompagne en général par la mise en place d'un réseau piézométrique dense dans la zone d'étude afin de surveiller le déroulement de l'essai (« monitoring »). Les informations acquises durant ces essais en plein champ peuvent amener des ajustements du modèle numérique et/ou des formulations des solutions d'extraction. Des investigations complémentaires ciblées peuvent être justifiées par les résultats des essais pilotes et leurs écarts éventuels avec ceux de l'approche au laboratoire.

La réalisation du pilote demande l'aval des Administrations compétentes concernées.

Si ces essais sont techniquement concluants en termes de capacité d'extraction (efficacité polluant récupéré/agent injecté), de maîtrise des flux *in situ* et de capacité de séparation sur site, le pilote est exploité afin d'optimiser le dispositif de dépollution à l'échelle de la zone à dépolluer.

4.3. VALEURS "GUIDE"

Les valeurs guides pour les sols traités correspondent aux objectifs de la dépollution fixés en termes de teneur résiduelle en polluants.

Pour les eaux souterraines et les effluents, les valeurs guides sont à définir en fonction de la législation, des conditions du site et du devenir de ces eaux (traitement *in situ*, rejet dans le milieu naturel, rejet dans un réseau d'assainissement...).

5. Synthèse des résultats

Les résultats de faisabilité de ces techniques sur la base des essais d'orientation et de l'évaluation des performances du traitement par lavage chimique sont présentés selon le modèle de fiche ci-dessous.

| | |
|--|---|
| DESCRIPTION DE LA PROBLEMATIQUE RENCONTREE ET DE L'USAGE PREVU | Typologie de pollution, caractéristiques du sol, du site, cibles à protéger, voies de transfert |
| OBJECTIFS DE REHABILITATION RECHERCHES | Réduction des risques sanitaires Réduction des risques environnementaux Réduction des nuisances et autres risques |
| RESULTATS DES ESSAIS D'ORIENTATION | <i>Passage à l'évaluation des performances</i> <i>Abandon de cette technique</i> |
| RESULTATS DE L'EVALUATION DES PERFORMANCES | <i>Technique applicable</i> <i>Technique non applicable</i> |
| COMPARAISON DES PERFORMANCES Teneur résiduelle / objectifs Concentration disponible / objectifs Ecotoxicité Aptitude à un support végétal /objectifs Durée de traitement / objectifs | |
| EQUIPEMENT COMPLEMENTAIRE NECESSAIRE (gestion des effluents) | |
| COMMENTAIRE | |

6. Références

- [1] Chauzy J. et al (1999) – Traitement des sols pollués par le chrome : mise en œuvre d'un nouveau procédé par extraction chimique. L'eau, l'industrie, les nuisances – n°220, pp. 60-64.
- [2] Papassiopi N., Tambouris S., Kontopoulos A. (1999) – Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. Water, air and soil pollution – n°1-4, 109, pp. 1-15.
- [3] Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, 7, pp. 844-851.
- [4] Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. 1997 – Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 31 : 2745-2753.
- [5] Ma L.Q., Choate A.L., Rao G.N., 1997 – Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. J. Environ. Qual. 26 :801-807
- [6] Daus B., Weiss H., Wennrich R. (1998) - Arsenic speciation in iron hydroxyde precipitates. Talanta 46 (1998) 867-873.
- [7] Pierce M.L. and Moore C.B. (1980) – Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. Environ. Sci. Technol. 14, 214-216.
- [8] Peters R.W. (1999) – Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. Journal of Hazardous Materials – 66, n° 1-2, pp. 151-210.
- [9] Mazza J., Jacobson P. (1993) – Treatability of PCBs and PAHs in dredged riverbed sediments adjacent to an aluminium manufacturing facility. Extraction and processing for the treatment and minimization of wastes, Hager J. ed. – pp. 499-508.