

Cahier des charges :

Caractérisation et essais en vue de l'application d'un traitement par oxydation chimique *in situ*

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.

La mise en œuvre de cette procédure d'essai suppose que les paramètres limitants ont été pris en compte. 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 de la biodégradation :

Rappel de la problématique	<p><u>Caractéristiques de la zone polluée :</u></p> <p><u>Nature de la pollution :</u></p> <p><u>Situation de la pollution vis-à-vis de la zone saturée :</u></p> <p><u>Etat physique de la pollution :</u></p>
Limites liées à la mise en œuvre	<p><u>Mise en œuvre in situ :</u> Enjeux environnementaux (proximité et niveau de protection des milieux) ; Maîtrise des écoulements des eaux souterraines : hétérogénéité de distribution des perméabilités et des polluants</p> <p><u>Mise en œuvre sur site ou hors site :</u> non prévue</p>
Limites liées à la nature de la pollution	<p>Technique adaptée au traitement des composés organiques aliphatiques non saturés ou aromatiques chlorés ou non</p> <p>Des précautions sont nécessaires pour le traitement de polluants susceptibles de générer la formation d'espèces gazeuses et/ou toxiques par oxydation</p>
Limites liées aux caractéristiques générales de la pollution	Hétérogénéité du sol et de répartition de la pollution
Limites liées aux caractéristiques du sol	<p>Perméabilité à l'eau : > 10⁻⁵ m/s</p> <p>Teneur en matières organiques : < 20 %</p>
Limites liées aux caractéristiques de l'aquifère et des eaux souterraines	Perméabilité à l'eau : > 10 ⁻⁵ m/s
Limites liées à la concentration en polluant	
Limites liées à d'autres paramètres spécifiques	Présence de substances susceptibles d'être rendues plus mobiles en conditions oxydantes ;

Tableau 1 : Rappel des caractéristiques à la base de la présélection des techniques d'oxydation chimique *in situ*

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 traitement par biodégradation précisera les délais et coûts qu'il prévoit pour la réalisation de sa prestation au regard de ces objectifs.

2. Essais d'orientation

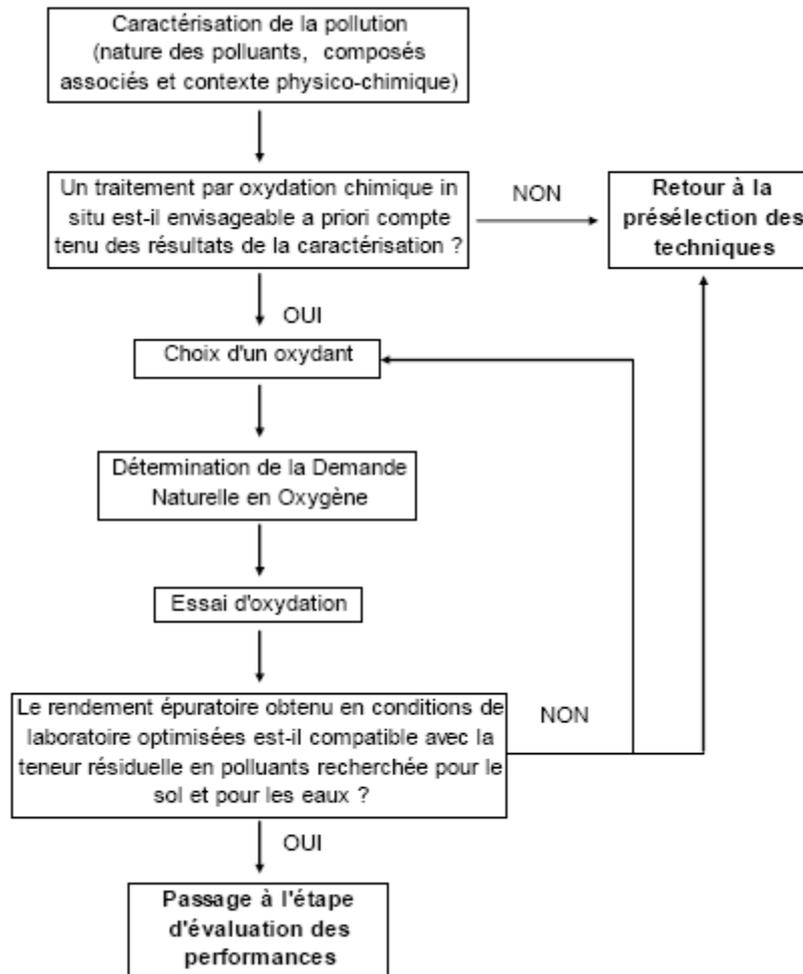


Figure 1 : Procédure d'essais d'orientation de l'oxydation chimique in situ

2.1. Caractérisation en vue d'un traitement par oxydation chimique in situ

L'oxydation chimique in situ vise la destruction oxydative de la fraction solubilisée des polluants présents dans le sol. Cette action entraîne une modification du gradient de concentration à l'interface sol/solution favorisant le passage en phase dissoute des polluants présents en phase organique libre.

Le traitement par oxydation in situ est un traitement chimique, qui consiste à générer des réactions au sein de la masse polluée, afin de modifier par oxydation les produits toxiques, en produits acceptables pour l'environnement et la santé, soit une dégradation complète du polluant. Ce traitement peut s'appliquer à la zone non saturée (ZNS) et à la zone saturée (ZS).

Il est, le plus souvent, utilisé pour le traitement de polluants organiques. Les agents oxydants les plus courants sont le permanganate, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le persulfate.

Ce mode de traitement faisant uniquement appel à une mise en œuvre *in situ*, on vérifiera la faisabilité de cette mise en œuvre au regard des paramètres limitant liés à la mise en œuvre 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 ».

Nature des polluants

Pour que le traitement par oxydation chimique in situ puisse être envisagé, il convient de vérifier que les polluants concernés peuvent être détruits par oxydation. L'oxydation in situ est généralement utilisée sur des polluants organiques de type

aliphatique non saturé ou aromatique, chlorés ou non. Elle est moins efficace, par exemple, sur les hydrocarbures aliphatiques saturés (octane, hexane) et sur les alcanes chlorés (chloroforme, etc.).

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

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

Le tableau suivant présente une liste non exhaustive des polluants traités par oxydation :

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

Tableau 2 : Principaux polluants pouvant être traités par oxydation

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

Cette caractérisation ne doit pas se limiter aux polluants à l'origine de la pollution identifiée mais également décrire les autres composés dont la mobilité et la toxicité peuvent être augmentées du fait de l'oxydation in situ. Par exemple, sous sa forme oxydée, le chrome (Cr(VI)) est plus mobile et toxique que sous sa forme réduite (Cr(III)). La mobilité des polluants métalliques, d'origine naturelle ou anthropique, doit donc être prise en compte lors de l'étude de faisabilité.

Contexte physico-chimique

Les conditions de pH du sol ou des eaux souterraines ainsi que la présence de divers composés (organiques ou minéraux) autres que la pollution à traiter et susceptible de consommer les réactifs sont des paramètres importants qui peuvent remettre en cause la faisabilité technique ou économique d'un tel traitement en imposant un excès de réactifs pour obtenir un traitement efficace.

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. Essais de traitement

Les expériences en laboratoire ont pour but de quantifier l'efficacité des oxydants chimiques en fonction de la géochimie et des polluants du site. Les résultats obtenus pendant cette phase ne permettent pas de conclure mais plutôt d'orienter les recherches de la phase suivante (essai d'évaluation des performances). En effet les petits volumes mis en jeu et l'appareillage

utilisé ne peuvent recréer les caractéristiques propres du site comme le débit d'eau et les réactions hétérogènes ayant lieu dans le milieu.

Ces essais doivent permettre d'identifier les mécanismes d'oxydation envisageables et de choisir les formulations adéquates pour la mise en œuvre de ces mécanismes. La faisabilité du traitement par oxydation est alors évaluée en termes de diminution de la concentration des polluants.

Les essais ont pour objectif d'acquérir les données suivantes :

- demande naturelle en oxydant ;
- réduction de la concentration du polluant ;
- produits intermédiaires et leur toxicité (sous-produits de dégradation) ;
- potentiel de volatilisation ;
- impacts biogéochimiques ;
- impacts des modifications des conditions (pH et Eh) sur la mobilité des métaux.

Il est important de rappeler que ces essais ne peuvent pas prendre en compte la complexité des caractéristiques hydrauliques du sous-sol.

Schéma de principe du montage expérimental

Les essais d'oxydation peuvent être réalisés dans des Erlenmeyers ou des bouteilles de 250 ou 500 ml. Le système doit être conçu de manière à être entièrement étanche, avec de préférence des connections verre/verre avec rodage. Les matériaux utilisés doivent être compatibles avec les polluants et les oxydants. Pour les solvants chlorés, les contraintes viennent principalement de la compatibilité solvants / plastiques / élastomères (l'utilisation du téflon (PTFE) ou Ryton (PPS) est conseillée).

L'étanchéité doit être maintenue pendant toute la durée de l'expérience. Elle peut être assurée par l'utilisation de vanne en téflon. De cette manière, l'injection des produits et le prélèvement de gaz se fait sans ouvrir le système.

La figure ci-dessous présente, à titre indicatif, le schéma de principe d'un montage expérimental.

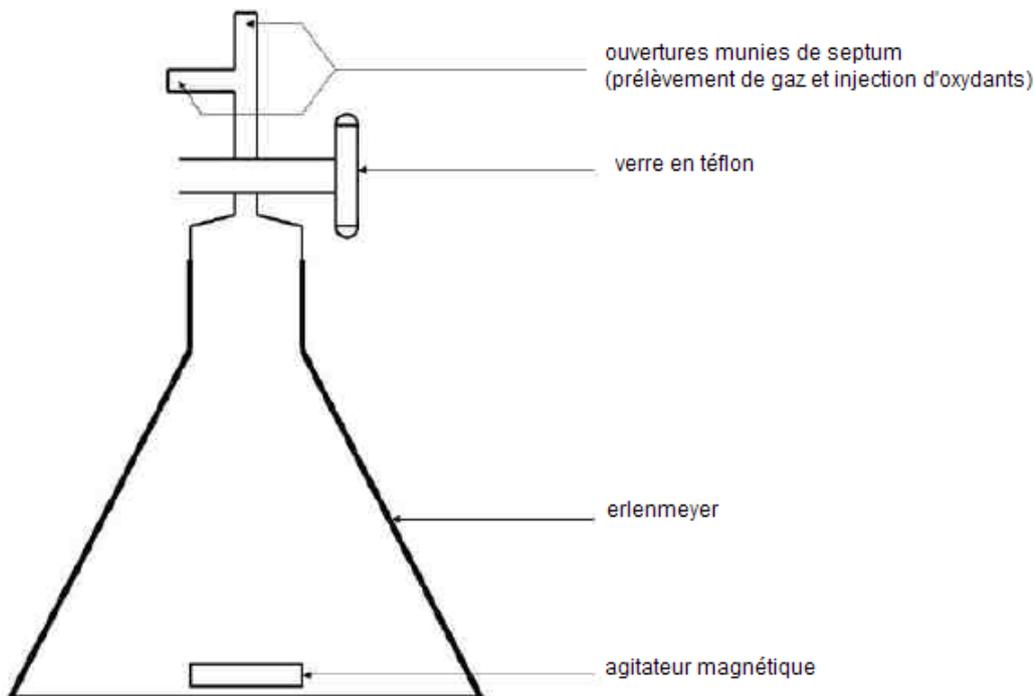


Figure 2 : schéma de principe d'un montage expérimental pour des essais d'orientation en batch

Pour s'assurer de l'étanchéité du système, celui-ci doit être testé avant son utilisation avec les échantillons pollués. L'étanchéité concerne aussi bien les gaz que les polluants.

Pour tester l'étanchéité au gaz, il suffit de mettre le système en légère surpression (ajout d'air avec une seringue) et d'observer la sortie éventuelle de bulles au niveau des connexions après l'ajout d'un agent moussant. Pour tester l'étanchéité du système aux polluants, il faut effectuer un test avec une solution synthétique de polluants et suivre les concentrations au cours du temps. L'analyse des résultats doit prendre en compte la volatilisation du produit et sa dégradation naturelle. Afin d'éviter la volatilisation, il faut minimiser le volume mort de gaz dans la bouteille en la remplissant à ras bord.

Ces tests préliminaires sont primordiaux avec les solvants chlorés qui se volatilisent et se diffusent facilement dans l'ensemble du système.

Dans certains cas particuliers, un dispositif d'essai en colonne pourra être privilégié, afin de déterminer par exemple l'influence de l'injection d'oxydants sur la perméabilité du sol, en fonction de phénomènes de précipitation d'oxydes de fer et de manganèse, ou encore l'importance des phénomènes d'adsorption de l'oxydant sur la matrice de sol. Le dispositif d'essais pourra s'inspirer du schéma suivant tout en respectant les contraintes d'étanchéité décrites précédemment.

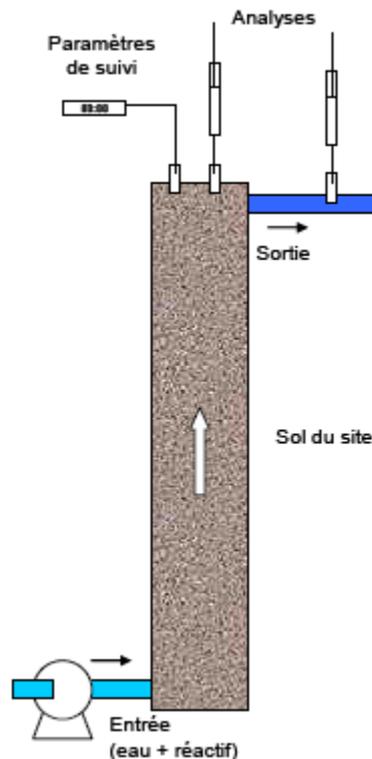


Figure 3 : schéma de principe d'un montage expérimental pour des essais d'orientation en colonne

Méthodologie

A ce stade plusieurs oxydants peuvent être testés. Dans tous les cas, ils doivent répondre aux critères suivants :

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

Avant de commencer la série d'essais d'orientation, il est nécessaire de préparer des lots d'échantillons de 50 g à 100 g à partir d'un échantillon brut du sol et/ou des eaux du site. Si le site présente une forte hétérogénéité, plusieurs échantillons bruts doivent être prélevés pour prendre en compte les variabilités du site à traiter.

Demande naturelle en oxydant

La première étape des essais consiste à déterminer la demande naturelle en oxydant du sol à traiter avec l'oxydant ou les oxydants visés. Il n'existe pas, actuellement, de méthode normalisée pour évaluer la demande naturelle en oxydant.

L'expérience se décompose en deux étapes :

- test avec l'oxydant seul en solution dans les conditions pH et Eh du sol à traiter. Le test avec l'oxydant seul a pour objectif de déterminer la dégradation naturelle de l'oxydant au cours du temps. Le suivi ne porte que sur la concentration de l'oxydant en solution.
- test avec le sol pollué.

La méthodologie de test avec le sol pollué suit les étapes suivantes (les valeurs sont données à titre indicatif ; [xxx] = concentration de xxx) :

1. élimination des polluants présents dans chacun des échantillons ;
 - si polluants volatiles pour échantillon de sol → élimination par chauffage (100°C)
 - si polluants volatiles pour échantillon d'eau → élimination par bullage à l'air à température ambiante
2. analyse de la solution de chaque échantillon pour contrôler l'absence de polluants ;
 - si utilisation de permanganate comme oxydant → détermination $[MnO_4^-]$ initiale
3. mélange d'un échantillon avec une quantité connue d'oxydants ;
4. dosage de la solution en oxydant ;
 - si [oxydant] finale est négligeable → refaire un mélange avec [oxydant] initiale plus forte
 - si [oxydant] finale est trop forte et proche de [oxydant] initiale → refaire un mélange avec [oxydant] initiale plus faible
5. détermination de la quantité d'oxydant consommée

La demande naturelle en oxydant (DNO) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$(DNO) = V(C_0 - C_f) / m_{ech}$$

- avec :
- DNO demande naturelle en oxydant (mg oxydant consommé / g sol ou eau)
 - V volume de la solution oxydante (L)
 - C_0 concentration initiale en oxydant (mg/L)
 - C_f concentration finale en oxydant (mg/L)
 - m_{ech} masse de l'échantillon (g)

Il n'existe pas de limite maximale de ce paramètre pour exclure l'ISCO. La surconsommation entraîne directement une augmentation du coût de l'opération ; il faut donc effectuer une balance coût/avantages.

Efficacité de l'oxydation en fonction de l'oxydant

Quel que soit l'oxydant choisi, les étapes permettant la mesure de l'efficacité de l'oxydation doivent suivre le protocole suivant :

1. Caractérisation de chaque échantillon ;
 - polluants organiques ;
 - polluants inorganiques, mobilité ;
 - pH, Eh ;
2. Mélange d'un échantillon avec une quantité connue d'oxydant ;
3. Analyses en solution au cours de l'expérience ;
 - suivi de [polluants] ;
 - suivi de [oxydant] ;
4. Analyses des solutions en fin d'expérience ;
 - polluants et sous-produits de dégradation des polluants organiques ;
 - oxydant et sous-produit de l'oxydant ;
 - polluants inorganiques, mobilité ;

- pH, Eh ;

5. Analyses des gaz en fin d'expérience ;

- polluants et sous-produits de dégradation des polluants organiques ;

6. Analyse des résultats ;

- détermination de la cinétique de dégradation des polluants ;
- détermination de la quantité de polluants réduite ;
- détermination de la quantité de polluants volatilisée ;
- détermination de la remobilisation de polluants inorganiques.

L'expérience est conduite jusqu'à la détermination des quantités d'oxydant nécessaires pour atteindre les objectifs d'abattement.

Les résultats expérimentaux seront exprimés en rendement épuratoire :

$$\text{Rendement épuratoire} = \frac{[\text{polluants}]_{\text{initiales}} - [\text{polluants}]_{\text{finales}}}{[\text{polluants}]_{\text{initiales}}} \times 100$$

Ces résultats permettront de sélectionner l'oxydant et les conditions les plus adaptés. Ces essais ne sont pas directement extrapolables à des essais grandeur nature. Cependant, l'analyse des résultats permet de conclure sur la pertinence « a priori » de l'oxydation in situ et de donner des indications de coûts (consommation d'oxydants, etc.). Si l'essai s'avère positif, les résultats peuvent servir à la mise en place d'un essai pilote. Il est possible de jouer sur le pH pour optimiser la réaction.

Valeurs guides

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

Pour les eaux en contact avec la pollution, les valeurs guides sont à définir en fonction de la législation et des conditions du site.

3. Caractérisation en vue de l'évaluation des performances

Les performances de l'application d'un traitement par oxydation chimique in situ 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.

4. Evaluation des performances

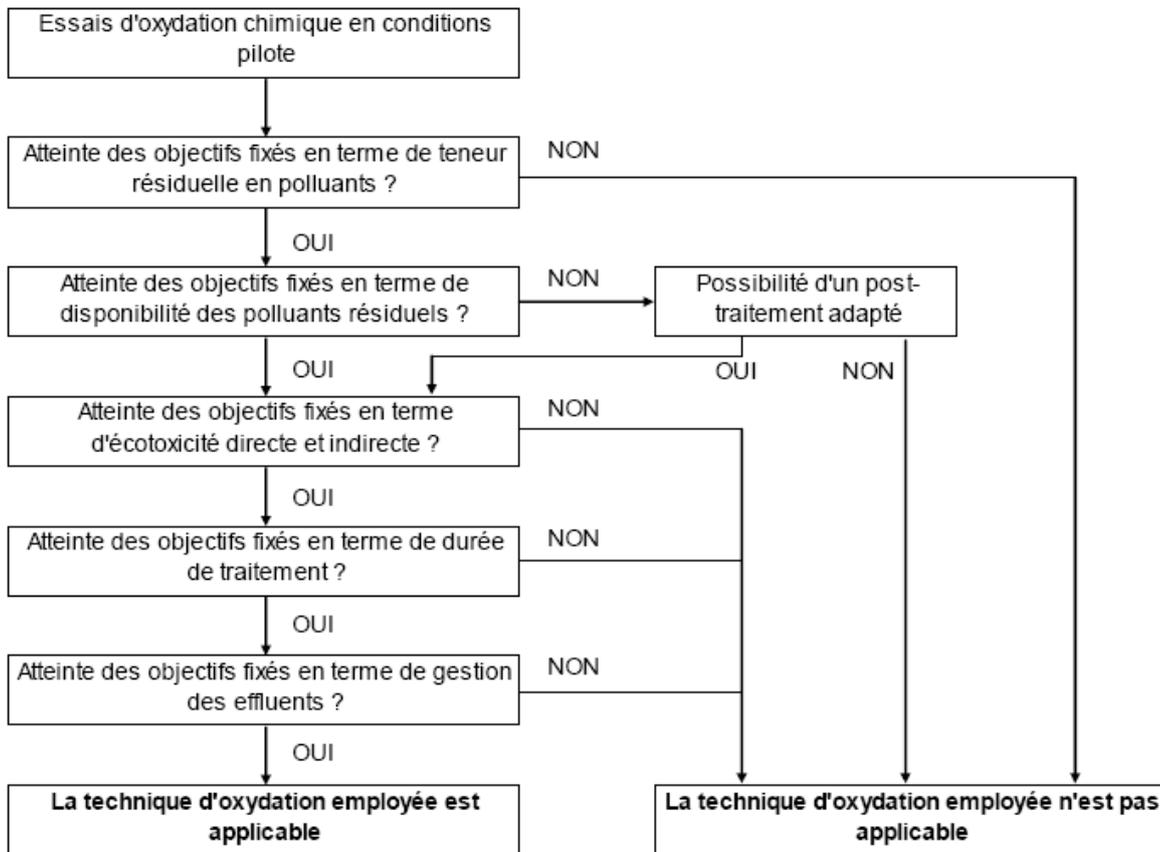


Figure 4 : Procédure d'essais d'évaluation des performances d'un traitement par oxydation chimique in situ

Chaque site à traiter étant unique, l'essai pilote, plus proche des conditions réelles de traitement, est une phase importante pour mieux appréhender les spécificités du site dans le cas de traitement in situ. Il a pour objectif :

- de démontrer l'efficacité de la technologie et d'optimiser le procédé.
- de donner des éléments pour le dimensionnement
- et d'affiner les estimations du coût de traitement.

4.1. Schéma d'expérimentation pour les essais in situ d'évaluation des performances

Ces essais in situ apportent des informations déterminantes sur les aspects hydrauliques : rayon d'action de l'oxydant, influence de l'injection fractionnée, prise en compte de l'hétérogénéité du site, essais de traçage éventuellement...

Deux types d'essais d'évaluation des performances existent :

- essais hydrauliques, injection d'eau ;
- essais hydrauliques et chimiques, injection d'oxydant.

Dans le premier cas, seules des données d'hydrauliques sont collectées. Elles permettent de connaître les rayons d'actions hydraulique horizontaux et verticaux, et les masses d'eau déplacée en fonction du débit et de la pression d'injection.

Dans un second temps, une fois les phénomènes hydrauliques compris, les essais peuvent être réalisés en présence de réactif.

La configuration des tests pilotes peut être multiple. La configuration la plus simple consiste à injecter dans un puits le réactif puis à suivre les paramètres de contrôle dans un/des piézomètre(s) situé(s) à proximité du point d'injection. En fonction du nombre de points, le système est plus ou moins représentatif de la zone à traiter.

La figure suivante représente le schéma de principe pour les essais d'évaluation des performances d'oxydation chimique in situ.

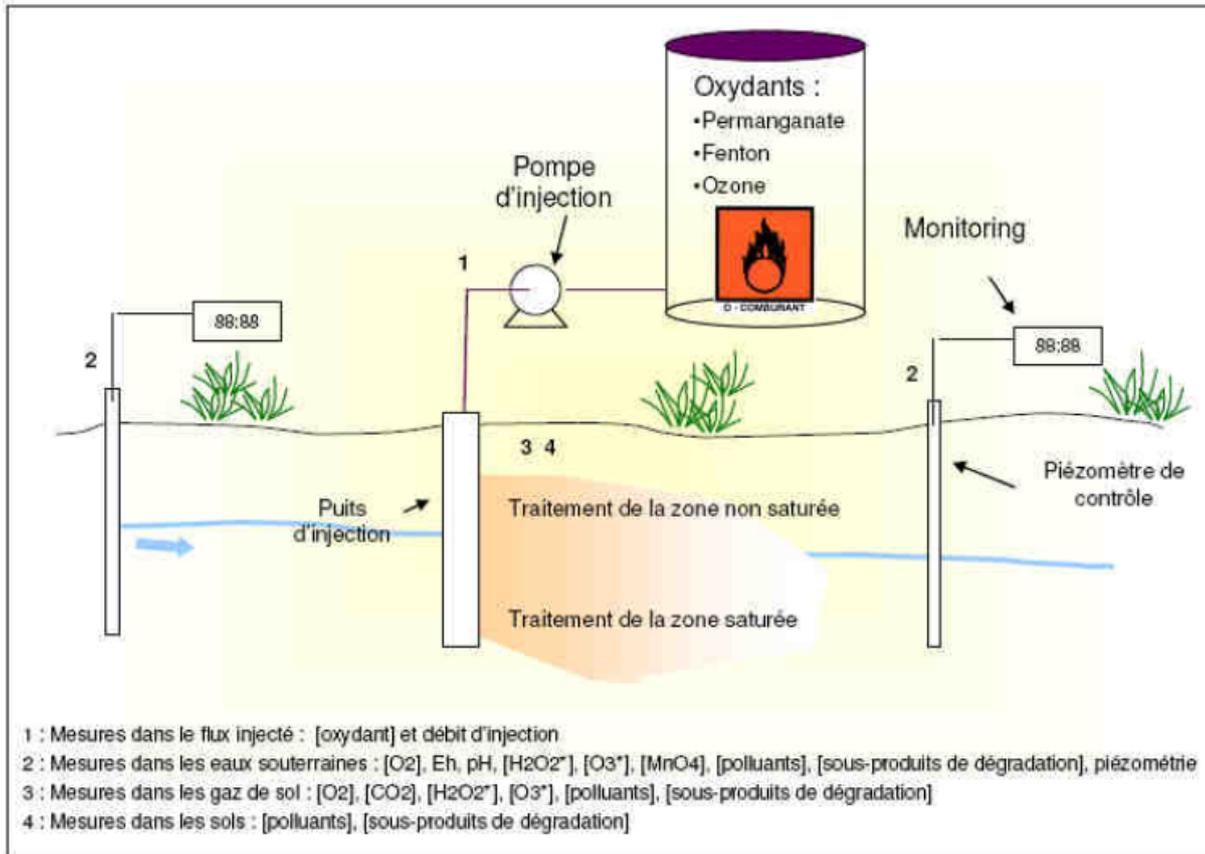


Figure 5 : Schéma du montage expérimental au stade essais d'évaluation des performances avec injection d'oxydant

Les expérimentations in situ apportent les informations suivantes :

- Réseau d'injection : Nombre, taille, localisation des puits
- Paramètre d'injection : Distribution verticale, débit, pression
- Plan d'injection : Définition de phases d'injection fractionnée
- Préparation de la solution de réactif
- Quantité et concentration de réactif à injecter
- Equipements et dispositif de sécurité
- Plan de monitoring

La modélisation hydrogéologique peut aider à la conception du réseau d'injection lorsque le traitement s'applique à la zone saturée (cas de sols fortement hétérogènes).

4.2. Analyses et mesures

Les mesures à réaliser sur ces pilotes d'oxydation chimique in situ sont présentées ci-dessous :

Paramètres analytiques	Fréquence		Objets
	Journalière	Hebdomadaire/ mensuelle	
Caractérisation de la solution oxydante			
Concentrations en oxydant et débit d'injection		X	Mesure de l'influence de la variation de ces paramètres sur les résultats observés
Eaux souterraines			
Oxygène dissous	X	X	Détermination des effets des oxydants sur la concentration en oxygène dissous et indication sur une éventuelle future biodégradation
Potentiel d'oxydo-réduction	X	X	Information relative à la possibilité d'augmenter l'environnement aérobie des sols de subsurface
pH	X	X	Confirmation de la stabilité du pH et de l'adéquation avec les plages d'application des oxydants
H ₂ O ₂ , O ₃ , permanganate en fonction des oxydants	X	X	Informations relatives à la distance à laquelle les oxydants peuvent migrer avant leur destruction
Concentration en polluants		X	Mesure de la diminution des teneurs en polluants
Concentrations en sous-produits de dégradation		X	Indication relative à une oxydation incomplète
Cote piézométrique	X	X	Vérification du sens d'écoulement des eaux et de l'adéquation avec les prévisions
Gaz des sols			
Oxygène	X	X	Indication de l'éventuelle perte de l'oxygène dans la zone non saturée
Dioxyde de carbone	X	X	Efficacité de l'oxydation
Concentration en polluants dans l'air des sols	X	X	Indication par rapport à des sources de pollution résiduelles et des émissions
Concentration en ozone et en peroxyde d'hydrogène en fonction des oxydants	X	X	Détermination des concentrations en ozone et en peroxyde d'hydrogène délivrées dans la zone non saturée
Sols			
Polluants dans les sols		X	Mesure de la progression spatio-temporelle de la dépollution

Tableau 3 : Fréquence et paramètres à analyser lors des essais pilote

4.3. Valeurs "guides"

Les valeurs guides pour les sols traités correspondent aux objectifs de la dépollution fixés en terme de teneur résiduelle en polluants dans le sol et dans les eaux.

Pour les eaux, les valeurs guides sont à définir en fonction de la législation et des conditions du site.

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 oxydation chimique in situ 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	