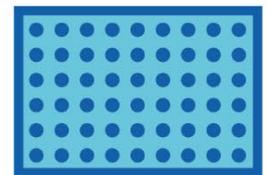
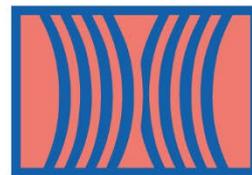


COMMUNICATIONS ORALES

5^e RENCONTRES NATIONALES de la Recherche sur les sites et sols pollués

04 et 05 février 2025 - Paris



Recueil des résumés

ATELIER 4A : Repousser les limites
des traitements biologiques

En partenariat avec :



Atelier 4A

Repousser les limites des traitements biologiques

[Techniques de dépollution, modalités de gestion et travaux]

Application de l'Électroremédiation FENTON Optimisée (EFO) 3

Mise en œuvre de tests de traitabilité sur site

Bioventing : estimation du ratio volatilisation/dégradation 8

Sécurisation des Opérations de BIOVenting par évaluation des cinétiques d'Echanges et de biodégradation (SOBIOVE)

BIO&BIO – biolavage d'hydrocarbures en zone insaturée 14

Résultats finaux et retours d'expériences du Pilote terrain

Combinaison de techniques de bio-traitement passives ou semi-passives applicables aux drainages miniers 20

Application de l'Électroremédiation FENTON Optimisée (EFO)

Mise en œuvre de tests de traitabilité sur site

Philippe OUDIN : SEMACO Environnement / Ecole des Mines Nancy

Résumé

La technologie EFO est une technique d'oxydation chimique in situ en zone saturée basée sur la réaction d'Electrofenton.

Cette technique permet le traitement de tous les composés organiques par oxydation par des radicaux OH créés par voie électrochimique par la réaction de Fenton. Cette approche a été décrite en 2004 par *Mehmet et al* pour son application au traitement des micropolluants persistants dans les eaux usées.

Le but de cette proposition de communication est de présenter la méthodologie des tests réalisés pour l'application de cette technique au traitement des aquifères pollués. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration de plusieurs années entre l'Université de Lorraine (Ecole des Mines de Nancy et Institut Jean Lamour) et le bureau d'étude certifié en sites et sols pollués SEMACO Environnement (créé en 1999). Les tests de laboratoire ont été réalisés au sein de l'institut Jean Lamour, et les tests sur site par le bureau d'étude SEMACO sur des prélèvements bruts et sur des sites en activité.

Les substances testées ont été les suivantes : COHV, hydrocarbures, produits de traitement du bois et PFAs.

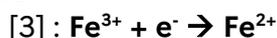
Cette approche a permis la mise en place en 2024 d'une unité de traitement sur un site et la rédaction d'une fiche de technologie innovante par le BRGM².

Introduction

La technologie EFO fonctionne avec le procédé d'oxydation de Fenton afin de dégrader ou minéraliser les polluants.

La réaction de Fenton

Cette réaction de Fenton passe par une oxydation du fer de l'anode^[1], qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène, produit dans le cas de EFO par le réacteur, pour former un radical hydroxyle^[2]. Du Fer II est par la suite régénéré électrochimiquement au niveau de la cathode^[3]. Ce processus est optimisable par modification du courant électrique.

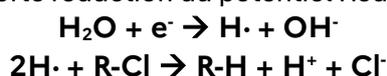


¹ l'actualité chimique - août-septembre 2004 - n° 277-278
<https://ssp-infoterre.brgm.fr/fr/guide/fiches-ssp-techniques-innovantes>²

Durant ce processus, de la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) est produite, dont la structure tétraédrique présente des sites ferriques avec des propriétés particulières, notamment une forte adsorbabilité des oxyanions à la surface de la magnétite et une modification de la configuration de surface de la magnétite et donc de sa réactivité.

La réaction de Fenton crée des radicaux qui peuvent ainsi dégrader les polluants qui facilite leur biodégradabilité sans détruire l'écosystème microbologique du sol.

D'autre part, la déchloration électrochimique du trichloroéthylène (TCE) peut également être réalisée par une autre voie telle que par électrolyse simple grâce à une anode de Fe (déjà présente pour la réaction de fenton), qui induit une forte réduction du potentiel Red/Ox (ORP).



Matériel et méthodes

Essais de laboratoire Electro fenton

Les essais pilotes ont pour objectif :

- La validation de la traitabilité de la pollution
- Définir la représentativité de l'échantillon
- Déterminer les cinétiques de dégradation
- Démontrer la rapidité et la simplicité d'exécution
- Prouver la maîtrise des coûts

Une première série de test a permis de tester plusieurs technologies d'électrodes ainsi que les courants à mettre en œuvre dans un aquifère reconstitué ce qui a permis de tester plusieurs géométries d'électrodes sur différents types d'aquifères reconstitués.

Ces matériaux étant pour la plupart des électrodes brevetées ou en cours de développement, il n'est pas encore possible de communiquer sur ce sujet.

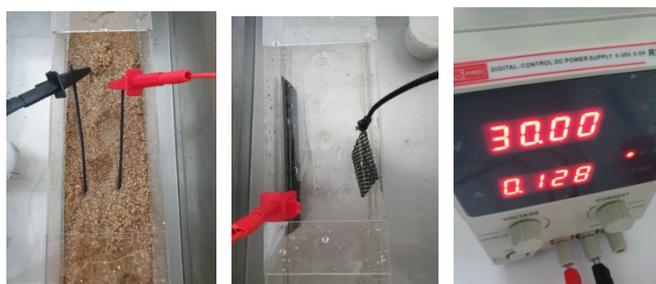


Figure 1 : Photos des tests des électrodes

Principe du système de traitement

La technologie EFO est constituée de plusieurs éléments qui sont :

- L'armoire électrique à laquelle on branche le réacteur et l'électrode de fer ;
- Le réacteur qui produira le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;
- L'électrode de fer qui fournit la ressource en fer (Fe^{2+}) ;

L'EFO (couple électrode-réacteur et électrode de fer) est placé dans un puits de traitement et est branchée à l'armoire électrique pour être lancée (Figure 3).

La réaction de Fenton dégrade ainsi les composés organiques en produits dont la biodégradation par les microorganismes du sol est facilitée.



Figure 2 : Electrodes utilisées pour l'EFO

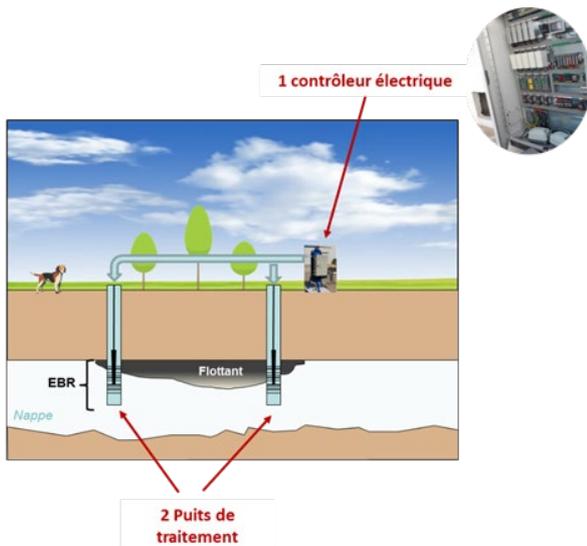


Figure 3 : Schéma de positionnement de l'EFO au niveau d'une nappe à traiter (source SEMACO)

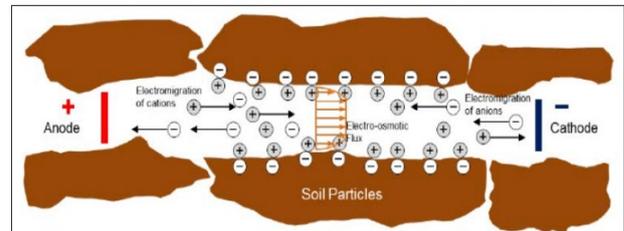


Figure 4 : Schéma d'illustration de la migration «électrique» des particules entre l'anode et la cathode (Source : ELGRESSY International)

Essais pilotes

Afin de limiter au maximum les biais liés au transport des échantillons mais également afin de limiter le transport des échantillons et les risques liés à la manipulation des polluants dans une enceinte universitaire, une unité pilote a été fabriquée par SEMACO afin de pouvoir réaliser les tests sur site.

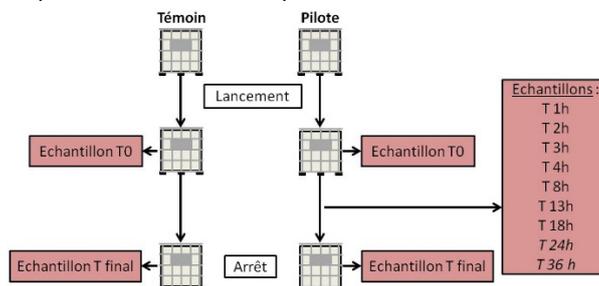


Figure 5 : Méthode des essais pilotes

Des essais pilotes sur site ont été réalisés sur des COHV, des hydrocarbures, des PFAS, et des produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole) dans des cuves de 60L ou de 1m³. Chaque polluant a été mis en concentration égale dans une cuve témoin (sans traitement) et une cuve avec un EFO. Un ensemble d'échantillons ont été prélevés à intervalle de plus en plus espacés, pour de traitements de 24h à 41h, afin de suivre l'évolution de la concentration en polluant lors du traitement.



Figure 6 : Photos des installations des tests de l'EFO

Résultats et discussion

Résultat des tests sur COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole

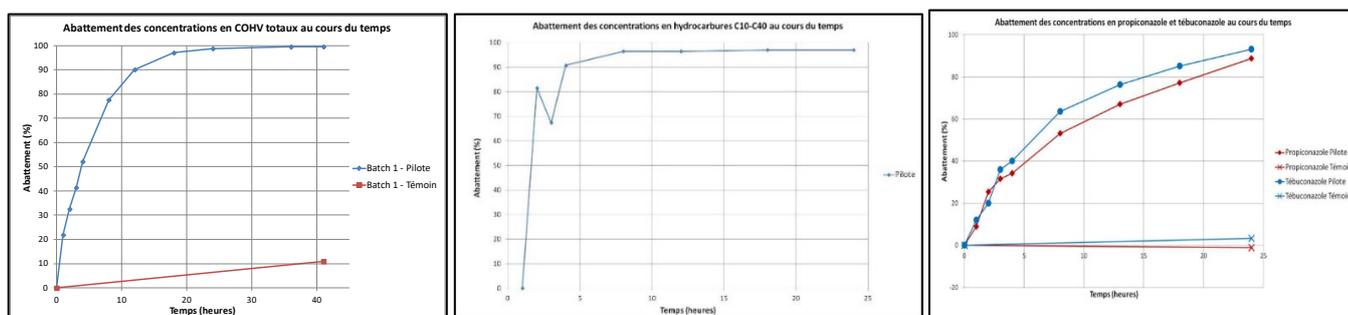


Figure 7 : Graphiques des taux d'abattements des concentrations en polluant COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole (en %) au cours du temps (heures)

Concentrations initiales dans batch de 60 Litres			
COHV	Hydrocarbures*	Propiconazole	Tébuconazole
39 000µg/L	1 000µg/L	7.9 µg/L	0.35 µg/L

Abattements			
COHV	Hydrocarbures*	Propiconazole	Tébuconazole
≈ 90% en 12 heures	≈ 90% en 4 heures	≈ 50% en 8 heures	≈ 60% en 8 heures
≈ 98% en 24 heures	≈ 97% en 18 heures	≈ 90% en 24 heures	≈ 90% en 24 heures

Figure 8 : Tableau de résultat des taux d'abattement au cours du temps pour les polluants COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole

*Augmentation des concentrations en hydrocarbures entre 0 et 1h (pilote) et entre 0 et 24h (témoin).
Possiblement une phase de stabilisation des paramètres après modification des équilibres ?

Pour les COHV, les hydrocarbures et les produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole), l'abattement des témoins augmente faiblement (jusqu'à 10% pour le témoin des COHV) ou est stabilisé dès le début autour de 0% pour les produits de traitement du bois. A contrario, les abattements des pilotes augmentent très rapidement jusqu'à se stabiliser au-dessus de 90% pour tous. Il y a donc un effet du traitement qui favorise la dégradation des polluants concernés lors des tests.

Résultats des tests sur les PFAS

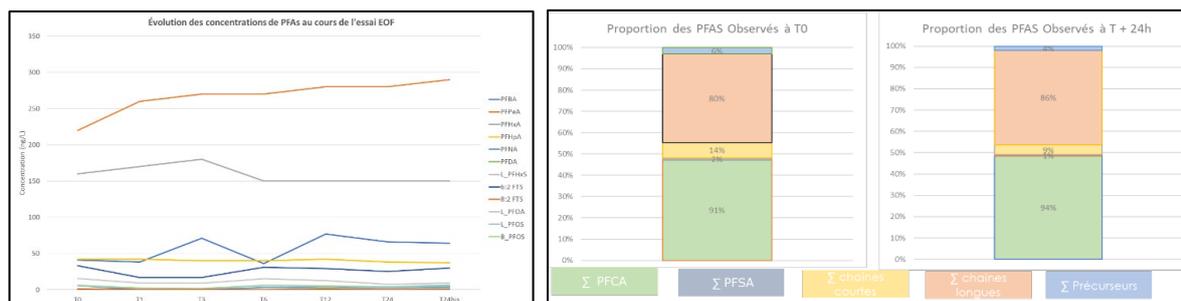


Figure 8 : Graphique d'évolution des concentrations en PFAS au cours du temps et évolution des proportions de différents groupes de PFAS au cours du traitement

L'efficacité de l'EFO sur les PFAS est plus faible que pour les polluants cités plus haut. Les résultats bruts se révèlent peu interprétables du fait de la multiplicité des PFAS et des multiples familles. On peut cependant noter un effet sur quelques PFAS comme le PFOS, et une diminution des précurseurs et des composés à chaîne longue accompagné d'une augmentation des composés à chaîne courte.

Conclusions et perspectives

La technologie se révèle efficace pour le traitement des COHV, les hydrocarbures dissous et en phase, et les produits de traitement du bois (propiconazole et tébuconazole). L'efficacité est quant à elle plus mitigée sur les PFAS ou le temps de contact de 24H semble insuffisant pour l'échantillon brut utilisé contenant à la fois des perfluorés et des hydrocarbures.

Le test sur site permet, quant à lui, la validation de la technique par un suivi sur 4 ans et la maîtrise des coûts. Il a ainsi pu être vérifié que dans un contexte d'aquifère calcaire nécessitant un nettoyage régulier des électrodes à l'acide, ces dernières avaient une durée de vie supérieure à 4 ans.

Ces essais pilotes peuvent être réalisés dans le cadre d'un Plan de Conception de Travaux (PCT) ; essais en laboratoire : code B111 (NF X 31-620-3). Il est encore nécessaire d'évaluer l'efficacité de l'EFO sur des polluants tels que les PCB, les HAP, les pesticides ou composés pyrotechniques (TNT, ADNT, Nitrocellulose). Pour ce faire, des partenariats sont recherchés afin de réaliser des essais sur site.

Références

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol 22 (n°4).

Oudin, P., & Elgressy, E. (2018). EBR as an Advanced Environmental Technology Incorporating Various New Electrochemical Methods Underlying New Frontiers in Groundwater Remediation. *Conférence Contaminated Sites Management in Europe (CMSE)*, Nancy, France.

Oudin, P. (2021). Test de traitabilité de plusieurs polluants persistants (POP) par électro-oxydation : essais comparatifs sur diverses familles de composés (PFAS, HVOCs, PCB). *Conférence INTERSOL 2021*. Gérant – Semaco Environnement & Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy.

Oudin, P., & Carronier, H. (2022). Application de l'EBR (Electro-Bio-Remediation) – Protocole de mise en œuvre de tests de traitabilité sur site. *Conférence INTERSOL 2022*.

Remerciements

Université de Lorraine et plus particulièrement l'équipe 304 de l'Institut Jean Lamour pour la mise à disposition de ses infrastructures et pour la patience et la sympathie de tous les membres de l'équipe.

Bioventing : estimation du ratio volatilisation/dégradation

Sécurisation des Opérations de BIOVenting par évaluation des cinétiques d'Echanges et de biodégradation (SOBIOVE)

Edith LARUE¹, Jean-Marie CÔME^{1*}, Jacques VILLEMAGNE², Laurent Thannberger³

¹: GINGER Burgeap, Département R&D, 19 rue de la Villette – 69003 Lyon, e.larue@groupeginger.com

²: GINGER Burgeap, 7 avenue Mercure 31130 Quint-Fonsegrives, j.villemagne@groupeginger.com

³: VALGO, 25 avenue de Larrieu, 31100 TOULOUSE, laurent.thannberger@valgo.com

Résumé

Le Bioventing est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour la dépollution des sols [1], [2]. En dépit de ce constat, il persiste un certain nombre de lacunes de connaissances qui impactent directement le choix de cette technique et l'efficacité du traitement, et par conséquent sa durée et son coût [3], [4]. Le verrou technique majeur concerne l'estimation de la part de la volatilisation vis-à-vis de la biodégradation dans les taux d'abattement de la pollution. Dans ce contexte, un consortium comprenant une société d'ingénierie (GINGER, représentée par ses filiales BURGEAP et CEBTP), une entreprise de travaux (VALGO) et deux laboratoires de recherche (IMFT, ITES) ont proposé le projet SOBIOVE dans le cadre de l'APR ADEME/GESIPOL. Le projet comprend des expérimentations sur des colonnes de laboratoire et sur un pilote de quelques centaines de m³. Interprétées et confrontées à différents outils de calcul, ces données ont permis une meilleure compréhension et quantification des mécanismes en jeu dans le Bioventing (dont le principal résultat original est une estimation des bilans de masse respectifs pour la volatilisation et la biodégradation au cours du traitement), dont la synthèse est restituée dans un guide technique [5].

Introduction

Couplage Venting et Bioventing

Les composés organiques volatils présents dans les sols, généralement issus d'une infiltration sous forme de NAPL, ont tendance à se volatiliser dans la fraction gazeuse des pores de la zone non saturée (ZNS). Le Venting, par mise en dépression de la ZNS, induit une circulation d'air et provoque un renouvellement de l'air pollué dans le sol. Ce renouvellement d'air a pour conséquence la modification des dynamiques entre les différentes phases (NAPL, air, eau, sol), en accélérant les cinétiques d'échange du polluant vers la phase gazeuse, permettant ainsi de dépolluer la ZNS. L'air chargé en composés organiques volatils (COV) est récupéré par un puits d'extraction avant d'être traité en surface. Le Bioventing consiste à augmenter les teneurs en oxygène dans la ZNS pour stimuler la biodégradation de polluants organiques dégradables dans des conditions aérobies (en particulier des coupes pétrolières de type essence ou gazole). L'apport d'oxygène est généralement réalisé sous forme d'injection d'air dans des puits, avec cependant des débits d'injection (et d'extraction d'air associés) souvent inférieurs à ceux d'un Venting. De ce fait, le Bioventing, s'il cherche à stimuler la biodégradation, comprend également une part de volatilisation, induite par le dispositif aéraulique d'injection/extraction d'air, lequel accélère les cinétiques d'échange du polluant vers la phase gazeuse. Dans la

littérature, les deux techniques Venting et Bioventing sont souvent associées, du fait d'une conception opérationnelle unique : circulation de l'air dans le sous-sol, en dépit d'objectifs techniques différents : le Venting favorise la volatilisation des composés volatiles, alors le Bioventing vise à améliorer les conditions de biodégradation aérobie des composés biodégradables [6].

Evaluation de l'efficacité des techniques

Le verrou technique majeur du Bioventing concerne l'estimation de la part de la volatilisation vis-à-vis de la biodégradation dans les taux d'abattement de la pollution, cette donnée étant nécessaire au dimensionnement du traitement (nombre/localisation des puits, débits à appliquer, traitement des effluents, ...) et à son optimisation technico-économique (optimum de rendement, atteinte des objectifs, délais, ...). Les guides techniques relatifs au Bioventing sont nombreux, mais la plupart d'entre eux sont anciens, datant de la fin des années 1990 ou du début des années 2000 ((Leeson, Hinchee, 1995; USACE, 2002), ...) [7], [4]. Que ce soit ces guides anciens ou des quelques guides récents ((US-EPA, 2017) [8], guide ESTRAPOL (Vernus et al., 2019) [6]), leur contenu est généralement focalisé sur la mise en œuvre opérationnelle d'un traitement (liste de facteurs limitants, approches stœchiométriques, ...) sans proposer de méthode détaillée pour estimer les bilans de masse pour la volatilisation et la biodégradation. Ces constats semblent corroborer les avis des professionnels (enquête menée auprès de l'UPDS), lesquels attestent que les bilans de masse sont rarement effectués, et sans méthode disponible.

Les techniques usuelles sont basées sur différentes campagnes de prélèvement de sols pour analyses en laboratoire. Cette technique, très dépendante de la distribution hétérogène de la pollution, recèle beaucoup d'incertitudes liées au choix de la zone à sonder ainsi que de l'échantillon faisant l'objet d'analyses en laboratoire, elles-mêmes porteuses d'une incertitude. Une seconde méthode est l'estimation de la masse de polluant biodégradée en se basant sur la masse de CO₂ extraite. Cette approche postule que les conditions de dégradation sont aérobies et que le CO₂ est le métabolite final de la réaction. En fonction des concentrations de CO₂ et grâce à une relation stœchiométrique, il est possible d'estimer un taux de dégradation. Un inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas de différencier le CO₂ généré par la biodégradation du polluant, du CO₂ venant de l'atmosphère d'autres composés organiques présents naturellement dans les sols (substances humiques, ...). Certaines études ont employé la méthode de datation du ¹⁴C afin de détecter la biodégradation des produits pétroliers [9], [10], [11], [12], [13]. L'identification grâce au ¹⁴C est utilisée pour confirmer la nature du CO₂, étant donné que celui provenant d'hydrocarbures pétroliers ne contient presque plus de ¹⁴C, alors que celui de la matière humique en contient une concentration proche de celle de l'atmosphère [9].

Afin de proposer une méthode d'évaluation des masses volatilisées et biodégradées au cours d'un Venting et d'un Bioventing, le projet SOBIOVE a mis en place un site pilote et effectué une analyse des concentrations suivies avec une datation de ¹⁴C, afin d'estimer la part de CO₂ provenant de la biodégradation des hydrocarbures. Nous comparons cette nouvelle approche à la méthode usuelle de mesure des concentrations de polluant dans les sols. Nous montrons que cette nouvelle technique permet de mieux apprécier les résultats d'un Bioventing et nous proposons une méthode d'évaluation des masses biodégradées qui puisse être mise en œuvre par les acteurs de la gestion des sites pollués, afin de mieux estimer les capacités de remédiation d'un Bioventing.

Nous faisons également un bilan des gaz à effet de serre (GES) des deux processus, de par l'intérêt croissant du bilan GES des procédés de remédiation [14], [15].

Matériel et méthodes

Description du site pilote et des essais

Le site pilote comprend un puits d'extraction central et 8 puits d'injection périphériques situés à 5 m. Plusieurs piézaires et piézomètres sont également réalisés, pour un suivi de différents paramètres dans la zone non saturée et dans la nappe. Après une étape de caractérisation du site, des essais de Venting, suivis d'une phase de relaxation et d'une phase de Bioventing, sont entrepris avec un suivi régulier des paramètres de pollution, ventilation et biodégradation :

1. Venting, avec un flux d'air important pour favoriser la volatilité et l'élimination des composés légers (C5-C12, éventuellement jusqu'à C16). Cette période a duré 90 j
2. Essai de relaxation : après le Venting, le système a été arrêté, puis nous avons suivi les paramètres pendant 78 j. Cet essai permet d'évaluer la cinétique de retour à l'équilibre du panache gazeux.
3. Bioventing, afin d'optimiser la biodégradation des polluants en apportant de l'oxygène et si nécessaire de l'humidité. Nous avons conservé le même débit de Venting (injection et extraction) mais réduit la durée de fonctionnement quotidienne d'un facteur 10. La durée de cette phase est de 5 mois.

Un bilan GES est mené avec une approche de type ACV (analyse de cycle de vie) simplifiée. L'objectif n'est pas d'élaborer une ACV complète, avec un inventaire détaillé de l'ensemble des processus mis en jeu sur tout le cycle de vie, mais plutôt d'estimer, par un modèle simplifié, les émissions équivalentes de CO₂ et d'évaluer, selon ce critère, le bilan de l'essai pilote SOBIOVE, ainsi que l'intérêt du Bioventing comparé au Venting, ou encore de la volatilisation comparée à la biodégradation.

Suivi et estimation des masses extraites

Des prélèvements afin d'estimer la pollution présente dans le sol sont effectués avant le début de essais, après le Venting et après le Bioventing. La densité des points de sondage est particulièrement élevée afin de maximiser les données lors de l'utilisation d'outils géostatistiques pour la modélisation de la distribution spatiale de la pollution.

Pour l'approche sur les flux gazeux, un suivi au PID et des concentrations en O₂ et CO₂ est effectué tout au long des phases de Venting et de Bioventing. Quatre mesures de ¹⁴C sont effectuées durant les cinq mois de Bioventing et un blanc atmosphérique est également mesuré. Les concentrations en COV mesurées au PID sont converties en masse volatilisée grâce à la mesure du débit d'extraction, de sa durée et d'un facteur de conversion dépendant de la température du sol et de la pression atmosphérique. L'évaluation de la masse de polluant extraite par biodégradation s'appuie sur une équation stœchiométrique prenant en compte le fait qu'une partie du carbone est utilisée pour former de la biomasse [16], [17]. Des hydrocarbures modèles doivent être sélectionnés pour ces différentes conversions, leur choix doit être éclairé par les fractions analysées lors de la caractérisation du site. Dans le cadre du projet SOBIOVE, pour la masse volatilisée, l'hydrocarbure modèle est le C₆H₁₄. Pour la masse biodégradée, deux hydrocarbures modèles sont choisis en fonction de l'évolution des fractions TPH entre l'état initial et l'état final, un aliphatique (C₉H₂₀) et un aromatique (C₁₆H₁₀).

Résultats et discussion

Evaluation des bilans de masse

L'approche basée sur les concentrations dans les sols indique un bilan de masse remédiée variant entre 870 et 1000 kg de TPH C5-C40. La Figure 1 illustre les résultats des analyses de sols obtenus. On observe une diminution de la concentration moyenne de polluant de 33% entre l'état initial et final. Le résultat du bilan de masse intermédiaire, réalisé lors de la période de relaxation, présente un biais probable lié au faible nombre d'échantillons de sols analysés (30 vs 84 pour l'état final et 151 pour l'état initial) et à leur localisation significativement différente par rapport aux campagnes initiale et finale. Ceci illustre les difficultés dans l'établissement d'un bilan de masse robuste par cette méthode.

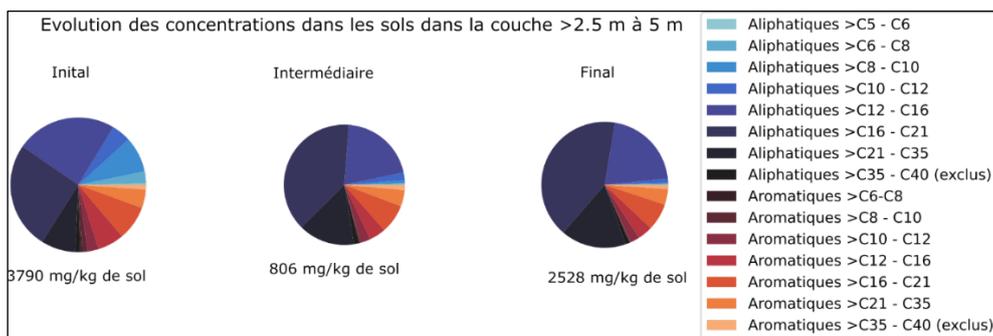


Figure 1 : Concentrations moyennes en TPH C5-C40 dans les sols pour les 3 campagnes (source : projet SOBIOVE).

Les résultats obtenus grâce aux mesures de ¹⁴C montrent que 95 % du CO₂ extrait provient des hydrocarbures. Les résultats obtenus avec l'analyse des flux gazeux sont présentés à la Figure 2, qui illustre l'évolution des masses horaires volatilisées et biodégradées pour les deux phases de traitement, la phase de Venting et la phase de Bioventing.

Pendant la phase de Venting, la cinétique maximale de volatilisation atteint 25 kg/jour ou 20 mg/kg MS/jour pour une cinétique moyenne de 1,5 kg/jour ou 1,3 mg/kg MS/jour. La cinétique moyenne de biodégradation est de 6 kg/jour, soit 5 mg/kg MS/jour. La masse totale volatilisée est d'environ 130 kg pour une masse totale biodégradée d'environ 415 kg, soit un ratio de 24% volatilisée et 76% biodégradée. Si cette phase de Venting favorise en théorie le processus de volatilisation, ce bilan indique ici que la biodégradation représente environ 75% de la masse extraite du système. La cinétique globale moyenne de remédiation (volatilisation + biodégradation) est ici de 7,5 kg/jour.

Pendant la phase de Bioventing, on observe que la biodégradation est nettement prépondérante sur la volatilisation, avec des cinétiques maximales de biodégradation proches de 25 kg/jour ou 20 mg/kg MS/jour. Les cinétiques moyennes de biodégradation sont cependant inférieures, d'environ de moitié, à celles de la phase de Venting (3,3 kg/jour ou 2,7 mg/kg MS/jour). Les cinétiques moyennes de volatilisation sont très faibles (0,13 kg/jour ou 0,1 mg/kg MS/jour), induites probablement par le fait qu'une très large fraction des hydrocarbures légers a été volatilisée lors de la phase de Venting. Sur la durée de la phase de Bioventing, le bilan de masse indique un total de 385 kg d'hydrocarbures biodégradés et 15 kg volatilisés, soit un ratio de 4% volatilisée et 96% biodégradée. La cinétique globale moyenne de remédiation (volatilisation + biodégradation) est ici de 3,4 kg/jour, pour un total de masse remédiée à 945 kg.

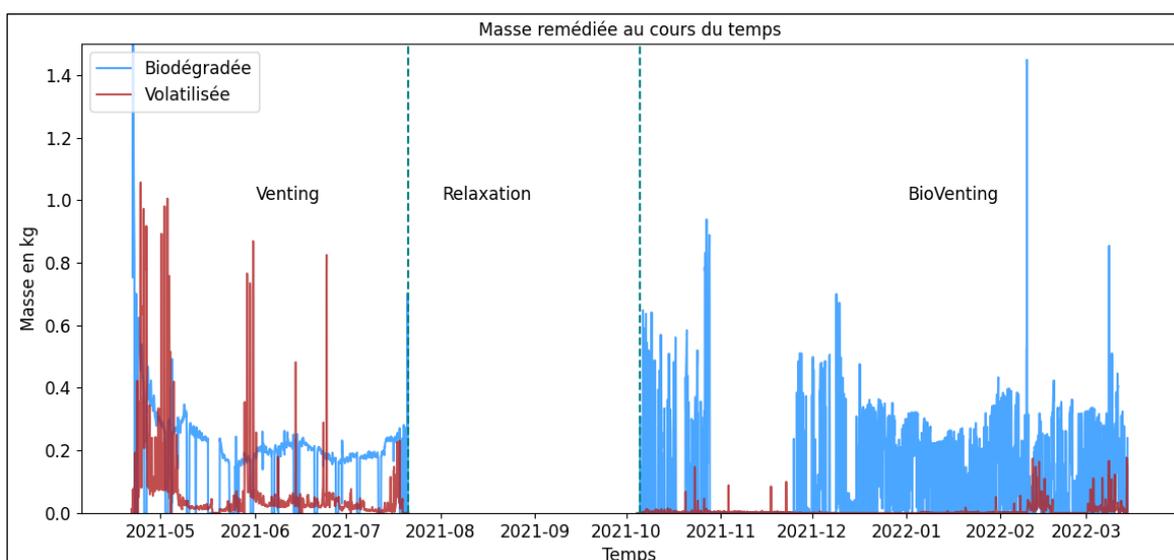


Figure 2 : Evolution à un pas de temps horaire des masses d'hydrocarbures extraites par volatilisation (rouge) et par biodégradation (bleu) (Source : projet SOBIOVE).

Bilan GES

Les résultats des émissions de GES par kg de polluant traité pour les deux techniques montrent que les émissions sont de 7.0 kgCO₂eq/kg de polluant pour le Bioventing contre 10.9 kgCO₂eq/kg de polluant pour le Venting, soit un écart de près de 60 %. Cela est notamment dû au fait que le Bioventing génère une utilisation nettement moindre de charbon actif. Cependant, les émissions issues des réactions de biodégradation génèrent des impacts GES significatifs, qui représentent 42 % des émissions dans le cas du Venting et 84 % dans le cas du Bioventing. Le bilan GES indique par ailleurs une contribution significative du CH₄ : les résultats montrent que les émissions de GES liées au CH₄ sont un peu supérieures à celles liées au CO₂ en dépit des quantités massiques émises de CH₄ très faibles, du fait d'un fort PRG (Pouvoir de Réchauffement Global) du CH₄.

Conclusions et perspectives

L'approche de bilan de masse fondée sur les concentrations dans les sols est issue d'une modélisation géostatistique, dont les résultats sont dépendants des hypothèses de modélisation. Si cette approche géostatistique peut être déclinée par fractions TPH, elle n'est cependant pas capable de produire un ratio entre les masses volatilisées et celles biodégradées. Les résultats du projet SOBIOVE montrent qu'en dépit du nombre relativement important d'échantillons de sols (environ 250 pour une zone de traitement d'environ 400 m³) et la mise en œuvre d'un logiciel de traitement géostatistique, des incertitudes significatives demeurent. En effet, nous avons mesuré dans certaines zones une grande disparité des concentrations mesurées sur des échantillons situés à 1 m ou moins les uns des autres.

L'approche fondée sur le suivi des concentrations gazeuses dans les gaz extraits procure une meilleure représentativité spatiale des indicateurs mesurés, qui sont globaux aux puits d'extraction vs locaux dans les sols (quelques dizaines de g de sol). Elle fournit par ailleurs deux indicateurs formellement représentatifs des masses volatilisées (via le suivi PID « dans les gaz extraits ») et biodégradées (via le suivi d'O₂ et de CO₂ « dans les gaz extraits ») extraites du système. En d'autres termes, on ne s'intéresse pas ici à évaluer ce qu'il y a dans le volume de sol traité, avec des problématiques associées aux hétérogénéités spatiales multi-échelles des variables et des mécanismes, mais uniquement au gaz extrait du système dans un orifice unique qui est le puits d'extraction, et aux mesures de gaz in situ. Dans ce contexte, les incertitudes concernent les paramètres mesurés à l'extraction, les conditions de biodégradation et la maîtrise des conditions aux limites du système. Elles ont été évaluées et sont inférieures à celles évaluées par l'approche usuelle des concentrations dans les sols. Nous recommandons donc cette méthode de suivi afin de savoir calculer la masse biodégradée au fur et à mesure de l'avancement du traitement par Bioventing. La synthèse de ce projet est restituée dans le guide technique du projet ADEME SOBIOVE pour Sécurisation des Opérations de BioVenting par Evaluation des cinétiques d'échanges et de biodégradation [5].

Références

- [1] K. S. Jørgensen, « *In Situ* Bioremediation », in *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, M. Moo-Young, Éd., Burlington: Academic Press, 2011, p. 59-67. doi: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00372-X.
- [2] M. Triozzi, M. S. Binetti, C. Campanale, V. F. Uricchio, et C. Massarelli, « An Integrated Approach to Assess Smart Passive Bioventing as a Sustainable Strategy for the Remediation of a Polluted Site by Persistent Organic Pollutants », *Sustainability*, vol. 15, n° 4, Art. n° 4, janv. 2023, doi: 10.3390/su15043764.
- [3] A. A. Khan et R. G. Zytner, « Degradation Rates for Petroleum Hydrocarbons Undergoing Bioventing at the Meso-Scale », *Bioremediation Journal*, vol. 17, n° 3, p. 159-172, juill. 2013, doi: 10.1080/10889868.2013.807772.
- [4] USACE, « Soil Vapor Extraction and Bioventing », Defense Technical Information Center, 2002.
- [5] J.-M. Côme *et al.*, « SOBIOVE - Sécurisation des Opérations de Bioventing par Evaluation des cinétiques d'échanges et de biodégradation », Guide technique, oct. 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ginger-burgeap.com/sobiove/> et <https://librairie.ademe.fr/>
- [6] E. Vernus *et al.*, « Projet ESTRAPOL - Essais de faisabilité de traitement de sols pollués », ADEME, Rapport ADEME Expertises, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://ssp-infoterre.brgm.fr/fr/rapport/projet-estrapol>
- [7] Leeson, A., Hincsee, R.E., 1995. *Bioventing Principles and Practice*. US Environmental Protection Agency.
- [8] US-EPA, 2017. *How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites*. US Environmental Protection Agency.
- [9] C. M. Aelion, B. C. Kirtland, et P. A. Stone, « Radiocarbon Assessment of Aerobic Petroleum Bioremediation in the Vadose Zone and Groundwater at an AS/SVE Site », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 12, p. 3363-3370, déc. 1997, doi: 10.1021/es960857p.
- [10] T. J. Boyd, M. J. Pound, D. Lohr, et R. B. Coffin, « Radiocarbon-depleted CO₂ evidence for fuel biodegradation at the Naval Air Station North Island (USA) fuel farm site », *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol. 15, n° 5, p. 912-918, mai 2013, doi: 10.1039/C3EM00008G.
- [11] R. B. Coffin *et al.*, « Radiocarbon and Stable Carbon Isotope Analysis to Confirm Petroleum Natural Attenuation in the Vadose Zone », *Environmental Forensics*, vol. 9, n° 1, p. 75-84, mars 2008, doi: 10.1080/15275920801888335.
- [12] K. McCoy, J. Zimbron, T. Sale, et M. Lyverse, « Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO₂ Traps », *Groundwater*, vol. 53, n° 4, p. 658-667, 2015, doi: 10.1111/gwat.12240.
- [13] N. J. Sihota et K. U. Mayer, « Characterizing Vadose Zone Hydrocarbon Biodegradation Using Carbon Dioxide Effluxes, Isotopes, and Reactive Transport Modeling », *Vadose Zone Journal*, vol. 11, n° 4, p. vzj2011.0204, nov. 2012, doi: 10.2136/vzj2011.0204.
- [14] A. B. Braun, A. W. da S. Trentin, C. Visentin, et A. Thomé, « Sustainable remediation through the risk management perspective and stakeholder involvement: A systematic and bibliometric view of the literature », *Environmental Pollution*, vol. 255, p. 113221, déc. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113221.
- [15] C. Chen *et al.*, « Assessment of site contaminated soil remediation based on an input output life cycle assessment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, p. 121422, août 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121422.
- [16] Bruxelles Environnement, « Guides de Bonnes Pratiques Bioventing », 2015.
- [17] G. Malina, J. T. C. Grotenhuis, et W. H. Rulkens, « Vapor Extraction/Bioventing Sequential Treatment of Soil Contaminated with Volatile and Semi-Volatile Hydrocarbon Mixtures », *Bioremediation Journal*, vol. 6, n° 2, p. 159-176, janv. 2002, doi: 10.1080/10588330208951211.

Remerciements

Le consortium SOBIOVE remercie l'ADEME pour le co-financement du projet.

BIO&BIO – biolavage d'hydrocarbures en zone insaturée

Résultats finaux et retours d'expériences du Pilote terrain

Clotilde JOHANSON¹, Louise DUMOUX¹, Carole MARCON¹, Christophe BARNIER², Camille DECHELETTE², Stéphanie OUVRARD³, Sonia HENRY³, Martin GABORIAU⁴

¹ORTEC SOLEO, 8 ter avenue du Docteur Schweitzer, 69330 Meyzieu

²*WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, - christophe.barnier@wsp.com

³Université de Lorraine, INRAE, Laboratoire Sols et Environnement (LSE), 2, avenue de la Forêt de Haye, BP20163 - Vandœuvre-lès-Nancy, 54505, France

⁴SNCF, 6, avenue François Mitterrand, la Plaine Saint Denis Cedex, 93574, France

THEME CIBLE : thème 5 - Approches environnementales des solutions de gestion des sols pollués
FORMAT demandé : communication orale

Résumé

Le projet BIO&BIO, issu d'un appel à projet Gesipol de l'ADEME, vise à développer des solutions techniques de biolavage à l'aide de biosurfactants pour améliorer l'efficacité de la remédiation d'hydrocarbures d'un sol en zone non saturée en agissant sur les facteurs limitants comme la biodisponibilité. Après validation de la production de rhamnolipides par une souche bactérienne non pathogène : *Burkholderia Thailandensis*, et des essais laboratoires pour tester l'efficacité de ces biosurfactants dans le traitement par biolavage des hydrocarbures d'un sol, un pilote terrain a été réalisé pour tester la technique sur site. Les résultats de ce pilote ont permis plusieurs observations : la culture de rhamnolipides en réacteur de 800 L non stérile est validée, leur injection dans le sol n'induit pas de phénomène de lavage du sol (aucun HCT pompé des eaux), mais seulement une remobilisation *in-situ* boostant la biodégradation rapide des hydrocarbures dans le milieu. L'injection du milieu de culture entier (avec notamment les bio-inducteurs) semble avoir généré une production de biosurfactants *in-situ* par les bactéries endogènes, sans implantation de la souche de culture, suivi d'un développement des bactéries capables de biodégrader les HCT. L'oxygénation du milieu ressort comme un facteur clé pour soutenir la prolifération bactérienne. Des abattements en zone de traitement [1,0 – 2,1 m] supérieurs ou égaux à 65 % ont été observés après 1 an de pilote et 4 injections de rhamnolipides.

Introduction

D'après l'inventaire de la base de données BASOL (2018), 45 % des sols pollués français sont impactés par des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques. Dans le cas d'impacts par des hydrocarbures pétroliers (composés de densité plus faible que l'eau), la pollution se concentre principalement dans la zone non saturée et la zone de battement de nappe. Pour traiter ces contaminations les techniques biologiques, comme la bioventilation, sont adaptées car ces hydrocarbures sont assimilables par de nombreux micro-organismes du sol. Néanmoins les rendements épuratoires sont rapidement limités par la biodisponibilité des polluants.

Dans ce contexte, le projet BIO&BIO issu de l'appel à projet Gesipol de l'ADEME, vise à développer des solutions techniques de biolavage à l'aide de biosurfactants permettant d'améliorer l'efficacité de la remédiation en tenant compte des facteurs limitants comme la biodisponibilité. Ce projet s'inscrit dans une démarche de recherche appliquée, soutenu par un consortium industriel et académique. Une première phase d'essais laboratoires a permis d'apporter des réponses sur la faisabilité de production de biosurfactants et la mesure de la biodisponibilité des hydrocarbures, suivi d'essais de traitabilité avant de mener un essai pilote terrain développé sur un site pollué du centre-Est de la France.

Matériel et méthodes

La production de biosurfactants (rhamnolipides), leur efficacité en termes de biolavage des sols, et la biodégradation induite des hydrocarbures pétroliers ont été testées en laboratoire, en partenariat avec WSP (anciennement GOLDBERG) et le LSE (Laboratoire Sols et Environnement), notamment par le développement en batchs de consortiums microbiens indigènes mis en comparaison avec une souche non pathogène : *Burkholderia thailandensis*. La production de rhamnolipides a été démontrée par analyse, mais également par le test de la goutte : observation rapide et adaptée à un suivi terrain, de la formation de biosurfactants.

Plusieurs expériences ont été effectuées au laboratoire d'ORTEC SOLEO pour valider la production de biosurfactants en conditions stériles et non stériles en erlenmeyer, avec ensemencement à partir d'une souche pure, ou par recyclage de 10 % du milieu de culture. Différents milieux de culture ont été testés pour valider le développement de la souche *B. thailandensis* et la production de biosurfactants en vue du passage de l'échelle laboratoire vers un bioréacteur de 800 L.

Des essais de biolavage en batch et en colonnes comparant les biosurfactants de la souche *B. thailandensis* à des surfactants industriels ont été mis en œuvre. Des premiers essais en batch ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques de dégradation sur différentes pollutions (pollution diesel et pollution mixte) et selon différents amendements en surfactants (Triton, Tween 80, Rhamnolipides). Des essais en colonne non saturée ont ensuite été réalisés, toujours avec différentes pollutions et surfactants (Triton X100, Tween 80, rhamnolipide et culture microbienne développée dans le projet Bio&Bio), puis des essais en colonne saturée (permettant une meilleure injection à l'échelle du laboratoire) basés uniquement sur une pollution mixte (cas de la zone pilote) et l'utilisation de la culture microbienne développée dans le cadre du projet. Les derniers essais en colonne saturée ont été réalisés dans l'objectif de tester différents paramètres d'injection de la solution de surfactants (débit, dilution, alternance avec injections d'eau) afin d'ajuster les paramètres du pilote.

Dans un objectif de traitement à grande échelle sur site, la souche pure non pathogène a été privilégiée. Un essai pilote terrain a été réalisé sur une durée de 12 mois, selon le schéma de principe suivant, avec pompage des eaux de nappe, écrémage, passage sur biofiltre et ré-injection en zone insaturée avec des solutions de biosurfactants.

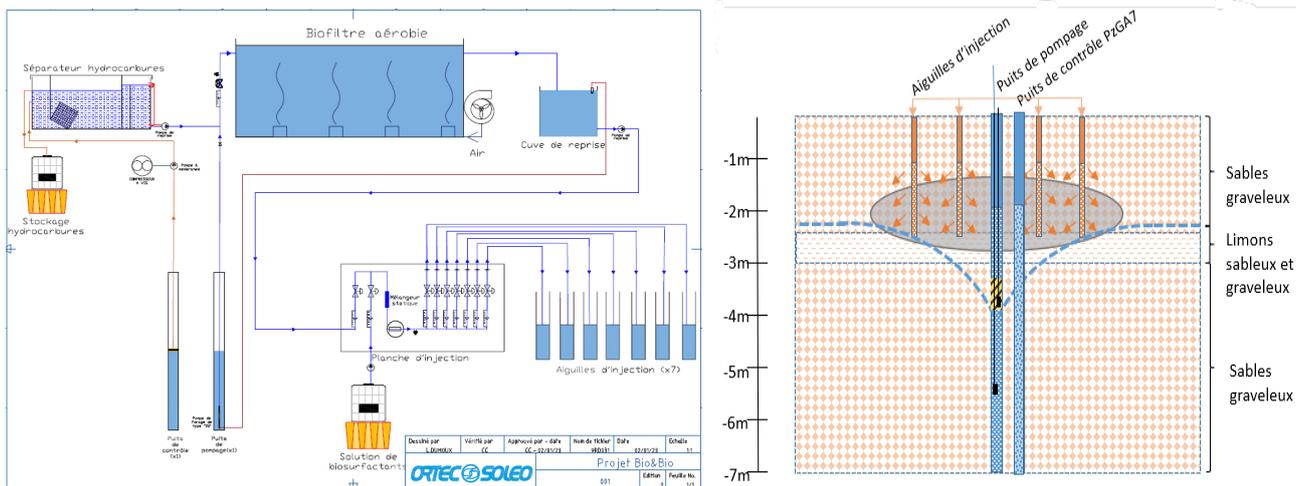


Figure 1 : Schéma de principe du pilote terrain de biolavage de la zone insaturée

L'essai a débuté par une première phase de lavage à l'eau (4 mois) puis 4 injections de la solution de biosurfactants produite par la souche *B. thailandensis* et du milieu de culture ont été réalisés. Suite aux observations terrain (difficultés d'injections, passage en anaérobie des eaux souterraines), une injection d'oxygène dissous (via emploi de peroxyde d'hydrogène dilué) a été réalisée en fin de traitement. Un suivi physico-chimique et analytique a été effectué pour monitorer l'évolution du milieu au cours du biolavage en termes :

- de remobilisation et extraction des hydrocarbures via le dispositif de pompage-écrémage,
- de concentration en pollution dissoute dans les eaux du site,
- de l'évolution biologique du milieu via la concentration en biosurfactants dans les eaux pompées et le suivi biomoléculaire des marqueurs de dégradation des hydrocarbures dans la zone d'essai et en aval de cette zone.
- Suivi des concentrations en hydrocarbures dans les sols de la zone pilote entre les forages initiaux et les forages de réception.

Résultats et discussion

Essais en laboratoire :

Les essais en batch réalisés sur des sols impactés par une pollution diesel et une pollution mixte ont montré une cinétique de biodégradation plus rapide pour la pollution mixte, en conséquence de la masse moléculaire plus faible des hydrocarbures en présence. La teneur résiduelle avec ce type de contamination est beaucoup plus faible, indiquant que la fraction biodisponible est plus élevée. Sur des sols impactés par du diesel, l'utilisation de biosurfactants (rhamnolipides), à la différence des surfactants chimiques (Triton et tween 80) a permis d'augmenter la fraction biodisponible de l'ordre de 70%. Les essais de lavage en colonne ont montré que la biodégradation est le phénomène principal permettant l'abattement des teneurs en hydrocarbures (de l'ordre de 50 % ± 10 %), le lessivage des contaminants étant minoritaire (< 3 % de l'abattement total).

L'abattement en hydrocarbures a été dépendant de la quantité de solution microbienne injectée alors que le débit d'injection (gamme de 0,5 vp³/h à 2 vp³/h) n'a pas eu d'influence sur l'efficacité du traitement. Des essais de biodégradation post lavage ont été réalisés sur certaines colonnes, mettant en évidence une dégradation efficace des hydrocarbures les plus légers, avec des cinétiques plus élevées pour les sols lavés avec une quantité plus importantes de solution de biosurfactants.

³ Volume de pores

Pilote terrain :

L'essai pilote terrain de biolavage des sols en zone insaturée avec injection de rhamnolipides produits par culture de la souche *Burkholderia Thailendensis* a démarré le 12/08/2022 par une première phase de lavage uniquement par les eaux du site, suivi de 4 injections de biosurfactants et du milieu de culture (du 03/01/2023 au 06/04/2023), avant de se terminer sur une phase d'oxygénation du 01/06/2023 au 31/08/2023. Les forages de réception ont été réalisés le 28/01/2024.

Plusieurs résultats ont été obtenus au cours de cet essai.

La production de rhamnolipides en bioréacteur de 800L par culture non stérile de la souche *B. Thailendensis* a été validée et optimisée. Les 4 cultures ont produit entre 415 mg/L et 12 101 mg/L de rhamnolipides sous 8 jours, validant la faisabilité terrain de cette technique de biolavage.

Les injections de ces rhamnolipides ont montré une solubilisation des hydrocarbures *in-situ* (notamment des C10-C12) suivi d'une rapide biodégradation : les hydrocarbures solubilisés n'ont pas été pompés hors du milieu, aucune remobilisation de la pollution n'est observée vers le puits de pompage. De même aucune remobilisation de phase pure à l'aide de ces biosurfactants n'a pu être identifiée.

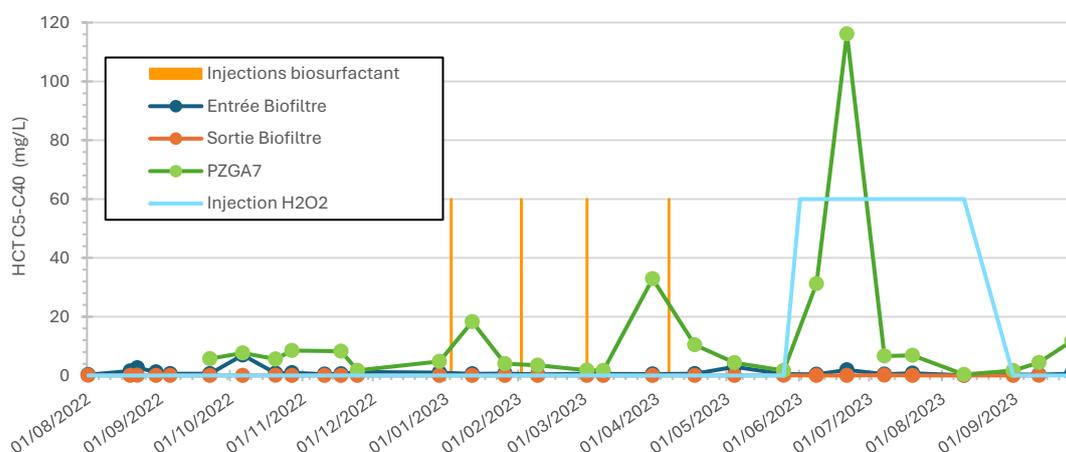


Figure 2 : Mesures des HCT C5-C40 dans les eaux *in-situ* (PzGA7), les eaux pompées (entrée biofiltre) et ré-injectées (sortie biofiltre) au cours des différentes phases de traitement

L'injection de la totalité du bioréacteur, comportant le milieu de culture, nutriments restants, bactéries, rhamnolipides et auto-inducteurs émis par *B. Thailendensis*, semble avoir induit une stimulation des bactéries endogènes productrices de biosurfactants : une production *in-situ* a été mesurée, et une abondance des bactéries productrices de rhamnolipides de 29,9% a été mesurée après 3 injections, avant disparition après changement d'équilibre du milieu (passage en anaérobie). La bactérie injectée n'a pas été retrouvée *in-situ* lors de mesures de biologie moléculaire, mais l'ordre burkholderiales endogène s'est développé.

Le fort développement bactérien *in-situ* a induit une surconsommation d'oxygène et le basculement du sous-sol en anaérobie : des espèces anaérobies se sont développées (notamment les sulfato-réductrices) et un dispositif d'aération a dû être mis en place en fin de pilote. L'oxygénation des eaux injectées et de la zone pilote traitée ressort comme un élément primordial au bon fonctionnement du procédé.

Après oxygénation, les analyses de biologie moléculaire montrent un fort développement des bactéries endogène aérobie capable de dégrader les hydrocarbures (passant de 10% à 34,5%). L'activité bactérienne de biodégradation des HCT est mise en évidence (mesure de l'ARN) durant la totalité du pilote, avec des biomarqueurs spécifiques 10 à 4 000 fois plus concentrés dans la zone pilote qu'en amont hydraulique. L'impact du traitement a été constaté non seulement sur la zone pilote mais également à 32m en aval hydraulique.

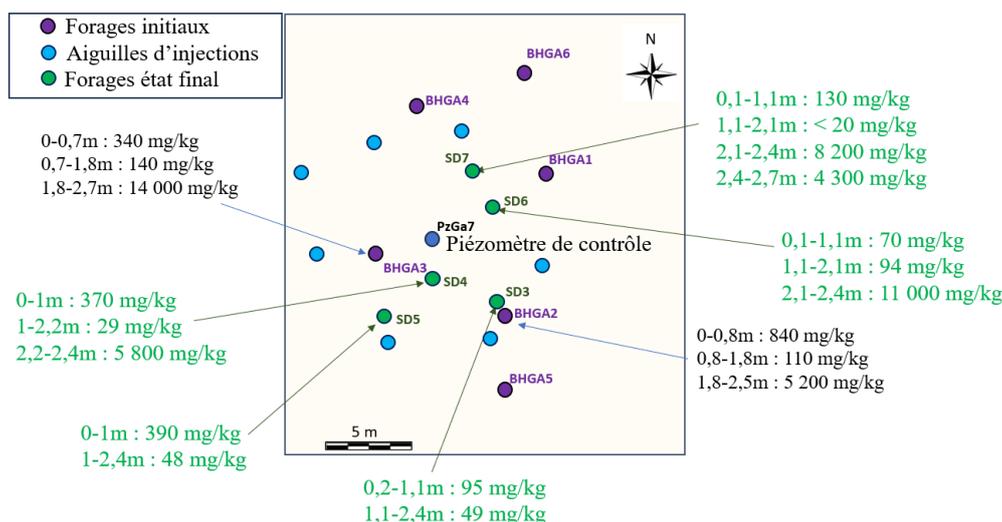


Figure 3 : Plan des forages de la zone pilote et représentation des teneurs en HCT C10-C40 mesurés aux différentes profondeurs

Les sondages de réceptions ont montré l'absence d'indices organoleptiques (odeur, couleur, PID) jusqu'à la zone capillaire, soit environ 2,1 m. Historiquement des odeurs d'hydrocarbures avaient été observées sur l'ensemble de la zone non saturée, avec l'apparition de sables gris dès 1,8 m.

Les résultats d'analyse des sols après traitement montrent une diminution significative des concentrations en hydrocarbures dans la zone insaturée. Les teneurs analysées en début de pilote étaient en moyenne de 370 mg/kg (HCT C10-C40) entre 0 et 0,9m, et 129 mg/kg entre 0,9 et 1,8 m. Les analyses finales montrent des teneurs moyennes de 211 mg/kg entre 0 et 1,1 m, et 48 mg/kg entre 1,1 et 2,14 m. Ces variations représentent un abattement en zone de traitement [1,0 – 2,1 m] de l'ordre de 65 %.

La zone de battement de nappe (2,1 à 2,4m) présente encore de la phase pure, les teneurs mesurées dans les sols à ces profondeurs sont restées du même ordre qu'en début de pilote.

Conclusions et perspectives

Le projet BIO&BIO a permis, par l'intermédiaire d'essais en laboratoire de montrer que la biodisponibilité des hydrocarbures est dépendante du type de pollution (diesel ou mixte), que l'ajout de rhamnolipide augmente d'environ 70% la fraction biodisponible pour une contamination diesel et que dans le cas du biolavage par une solution microbienne contenant des biosurfactants, les abattements des teneurs en hydrocarbures (de l'ordre de 50 % ± 10 %) sont essentiellement dus aux processus de biodégradation (le lessivage représentant moins de 3% de l'abattement total).

Le projet BIO&BIO a également permis de montrer la faisabilité du procédé de biotraitement d'hydrocarbures en zone insaturée à l'aide d'injection de biosurfactants. Les principales informations apprises à l'issue de ce projet sont les suivantes : la production de biosurfactant peut être réalisée en conditions non stériles, donc est validée pour une mise en œuvre sur terrain, de plus l'injection des milieux de cultures ont montré d'une part la non-implantation *in-situ* de la souche cultivée, mais également la stimulation des souches endogènes pour produire des biosurfactants *in-situ*. L'ajout des biosurfactants, dans les essais colonne comme terrain, n'induit pas de remobilisation forte des hydrocarbures compatible avec un lavage des sols, en revanche des polluants sont solubilisés *in-situ* et leur biodisponibilité augmente de sorte que la biodégradation des HCT est rapidement effectuée par les bactéries en présence. Face à la forte stimulation bactérienne, un contrôle des conditions *in-situ* et notamment de l'oxygénation du milieu ressort comme un élément primordial pour le traitement. Les résultats sur les sols montrent des abattements dans la zone insaturée traitée de l'ordre de 65% sur des concentrations initiales en hydrocarbures peu élevées.

Le procédé de biolavage mis en œuvre et la présence des rhamnolipides ont donc permis d'améliorer la bioaccessibilité des hydrocarbures peu biodisponibles (concentrations stables sur 10 ans), et d'entamer leur biodégradation.

Les perspectives de ce projet sont d'appliquer ce traitement à d'autres sites pour optimiser les conditions de mise en œuvre et fiabiliser la technique sur différentes typologies de sols.

Références

[1] Barnier C., Baynal E., Chêne C. Dumoux L, Gaboriau M.Henri S. Ouvrard S.Robln S., 2020, BIO&BIO - OPTIMISATION DES TECHNIQUES DU BIOLAVAGE POUR ATTEINDRE LES HYDROCARBURES PEU

BIODISPONIBLES, 37

Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements à :

- L'ADEME pour le soutien financier apporté au projet via le financement GESIPOL,
- La SNCF pour la possibilité d'intervenir sur leur site,
- Tous les participants du projet pour leur contribution à ce travail d'intérêt pour le métier des SSP.

Combinaison de techniques de bio-traitement passives ou semi-passives applicables aux drainages miniers

Jérôme Jacob¹ ; Fabienne Battaglia-Brunet², Catherine Joulian², Corinne Casiot³, Marina Hery³, Camila Diaz-Vanegas³, Maria Garcia-Rios³, Laurent De Windt⁴, Marie Lemoine⁵, Liming Lin⁶

¹ : Unité Déchet et Matière Première, BRGM, 3 av. Claude-Guillemin 45060 ORLÉANS, j.jacob@brgm.fr

² : Unité Géomicrobiologie et Monitoring Environnemental BRGM, 3 av. Claude-Guillemin 45060 ORLÉANS, f.battaglia@brgm.fr, c.joulian@brgm.fr

³ : HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, IRD, Montpellier, France, corinne.casiot-marouani@umontpellier.fr; marina.hery@umontpellier.fr; camila.diazvanegas7@gmail.com

⁴ : Centre de Geosciences, MINES Paris – PSL Univ, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau, laurent.de_windt@minesparis.psl.eu

⁵ : Département R&D, BURGEAP, 19, rue de la Villette 69425 Lyon, m.lemoine@groupeginger.com

⁶ : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel, IMT Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, liming.lin@mines-ales.fr

Résumé

Le projet COMPAS (APR-GESIPOL-2017-COMPAS) a visé à déterminer la combinaison optimale de traitements passifs ou semi-passifs pour réduire l'impact environnemental des drainages miniers acides riches en fer, métaux lourds et arsenic. Les deux principales étapes de traitement biologique testées étaient la sulfato-réduction, permettant d'éliminer les métaux sous forme de sulfures et augmenter le pH de l'eau à une valeur proche de la neutralité et la bio-oxydation induisant la coprécipitation du fer (Fe) et de l'arsenic (As). Un traitement physico-chimique complémentaire utilisant des matériaux calcaires a également été évalué. Le projet a été conduit principalement sur le site minier de Carnoulès, connu pour ses importantes contaminations en Fe, As et zinc (Zn) avec des concentrations typiques respectivement de 1000, 100 et 20 mg/L. Une modélisation biogéochimique a été réalisée pour optimiser les conditions expérimentales. Les résultats des essais en laboratoire et sur site ont montré une efficacité prometteuse, mais des ajustements sont nécessaires pour une application industrielle. En parallèle, une évaluation économique et une analyse du cycle de vie (ACV) ont été menées pour estimer les coûts et l'impact environnemental des différents procédés de traitement proposés. Les conclusions indiquent que des essais à l'échelle démonstrateur sont indispensables pour valider les performances et affiner les paramètres de traitement.

Introduction

Les eaux acides issues du drainage des mines et des stériles miniers sont des effluents hétérogènes, toujours chargés en polluants inorganiques. Il est estimé que 19 300 km de cours d'eau et 72 000 hectares de lacs et de réservoirs aquatiques sont sérieusement affectés par des effluents miniers à l'échelle mondiale (Johnson and Hallberg 2005). Outre les désordres économiques engendrés, les drainages miniers acides (DMA) induisent des risques pour la santé humaine. Les effets d'une exposition de longue durée aux métaux comprennent des gastro-entérites, irritations pulmonaires, insuffisances rénales et hépatiques. L'exposition chronique à l'arsenic est à l'origine de divers cancers et d'autres pathologies. La contamination des eaux de surface et des sédiments par les sites miniers représente donc un enjeu de santé publique majeur (Li et al. 2014; Farag et al. 2015). Comme de nombreux autres pays européens, la France possède une longue tradition minière remontant au néolithique (Artignan et al. 2008). Dès les années 1980, les contraintes économiques entraînèrent la fin de l'extraction minière en métropole (Castello and Bouchi-Lamontagne 2006). La carte des gîtes minéraux de France inventorie 1400 sites ayant produit du minerai (Altmann et al. 1997). Certains sites miniers, fermés depuis des années, génèrent toujours de très fortes contaminations en métaux et As dans les rivières. Les rejets des anciennes mines dans le milieu naturel, en termes de caractéristiques physico-chimiques, sont soumis à des règles dictées au cas par cas par des arrêtés préfectoraux. En termes économiques, au niveau national, le département Prévention et Sécurité Minière du BRGM assure la gestion d'environ 1800 sites (incluant les mines de charbon), le coût opérationnel associé étant proche de 10 millions d'euros par an. De nouveaux sites rejoignent régulièrement cet ensemble d'ouvrages surveillés, au niveau desquels les drainages sont traités avant rejet dans l'environnement. Les flux d'eau contaminés demeurant difficiles à contrôler, voire impossibles à stopper de façon définitive, il est nécessaire de mettre en œuvre leur traitement sur une durée indéfinie. Ces dispositifs représentent un coût significatif à long terme pour la société, auquel s'ajoute le stockage des déchets solides issus de ces traitements, qui s'accumulent au cours du temps. Les procédés de remédiation des drainages miniers appartiennent à deux grandes catégories : les traitements actifs et passifs. Les traitements actifs, utilisant des réactifs tels que la chaux, sont efficaces mais coûteux, nécessitent de l'énergie et une présence humaine fréquente, et génèrent des volumes élevés de déchets riches en métaux et métalloïdes. En revanche, les traitements passifs tirent parti de la topographie du site pour faire circuler l'eau à travers des réacteurs combinant processus chimiques et biologiques pour consommer l'acidité de l'eau et précipiter les éléments toxiques (Tassé et al., 2003 ; Skousen et al., 2017).

Matériel et méthodes

Une modélisation biogéochimique détaillée des réactions au sein des bioréacteurs a été réalisée pour optimiser les conditions expérimentales des essais pilote. Les réactions chimiques, la cinétique bactérienne d'oxydoréduction et la précipitation des solides ont été modélisées en utilisant le code de transport réactif HYTEC de MINES Paris. Les expériences en batch, où les fluides sont statiques, ont permis de calibrer les réactions en conditions contrôlées, tandis que les réacteurs à flux continu ont simulé les conditions réelles de traitement avec circulation des fluides (Garcia-Rios et al., 2021). La modélisation a intégré les principaux mécanismes d'oxydation microbienne et de précipitation des éléments fer et arsenic dans une gamme de pH acide, et a pris en compte les interactions complexes entre les différents paramètres chimiques et hydrodynamiques. Pilotes Aérobie : Deux pilotes de bio-oxydation d'une capacité de 1 m³ chacun ont été installés sur le site de l'ancienne mine de Carnoulès pour traiter les eaux de drainage minier. Un des réacteurs était rempli de Biofill® plastique, tandis que l'autre contenait un mélange de bois et de pouzzolane. Les réacteurs étaient alimentés en eau par pompage pour maintenir des temps de séjour constant, et une aération active a été assurée par des diffuseurs d'air pour optimiser le transfert d'oxygène (Figure 1). Des analyses physico-chimiques régulières (température, pH, potentiel rédox, conductivité, concentration en oxygène dissous, en fer, arsenic et leurs formes spécifiques) et des prélèvements pour des analyses microbiologiques ont été effectués pour suivre l'évolution des conditions dans les réacteurs et les performances de traitement.

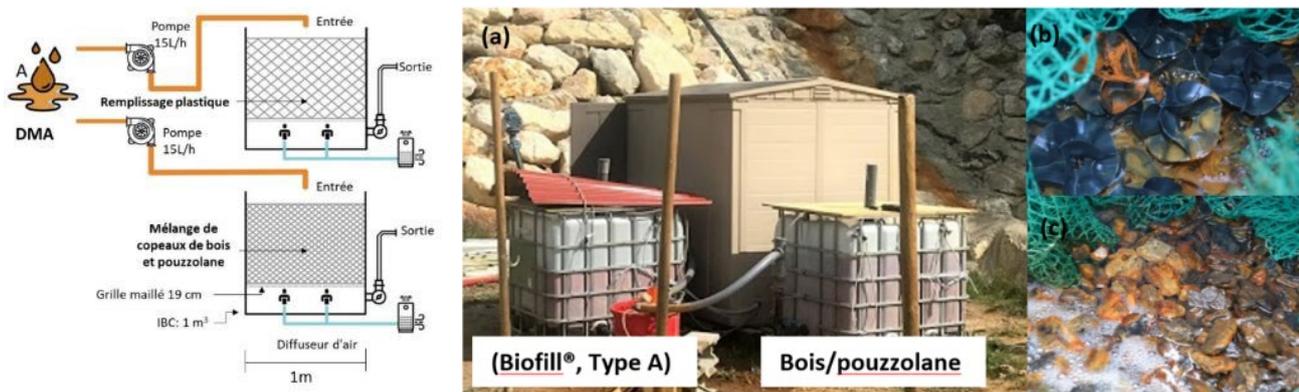


Figure 1 : A gauche, schéma simplifié du dispositif de pilotes aérobies, à droite: Dispositif d'oxydation biologique (a) constitué de deux cuves contenant un garnissage plastique Biofill®, Type A (b) ou bois/pouzzolane (c) alimentées en parallèle par le DMA de Carnoulès (Diaz-Vanegas et al. 2022).

Canal Calcaire : Un canal calcaire ouvert de 80 m de long avec une pente de 4 % a été construit et testé en aval des réacteurs aérobies pour augmenter le pH de l'eau traitée et précipiter les métaux restants. Le canal a été évalué pour sa capacité à maintenir un pH optimal et à réduire les concentrations en Fe et en As sur une durée prolongée. Des mesures de la chimie de l'eau en entrée et sortie du canal ont été réalisées pour évaluer l'efficacité du traitement. Pilote Anaérobie : Un bioréacteur anaérobie de 25 L, utilisant des bactéries sulfato-réductrices (BSR) consommant du glycérol pour réduire le sulfate en sulfures, a été installé sur site pour traiter le drainage minier. Le réacteur a fonctionné en conditions contrôlées pour évaluer sa capacité à éliminer Fe, As et Zn. Les essais ont débuté en laboratoire pour calibrer les paramètres de fonctionnement, puis le réacteur a été installé sur le site minier de Carnoulès où il a opéré pendant 376 jours. Des analyses régulières de la qualité de l'eau, des prélèvements de biofilm, et des mesures de l'activité bactérienne ont été réalisées pour suivre les performances du bioréacteur et optimiser les conditions de traitement. Ce bioréacteur a également été couplé avec un réacteur de bio-oxydation de 2 L positionné en aval (Figure 2).

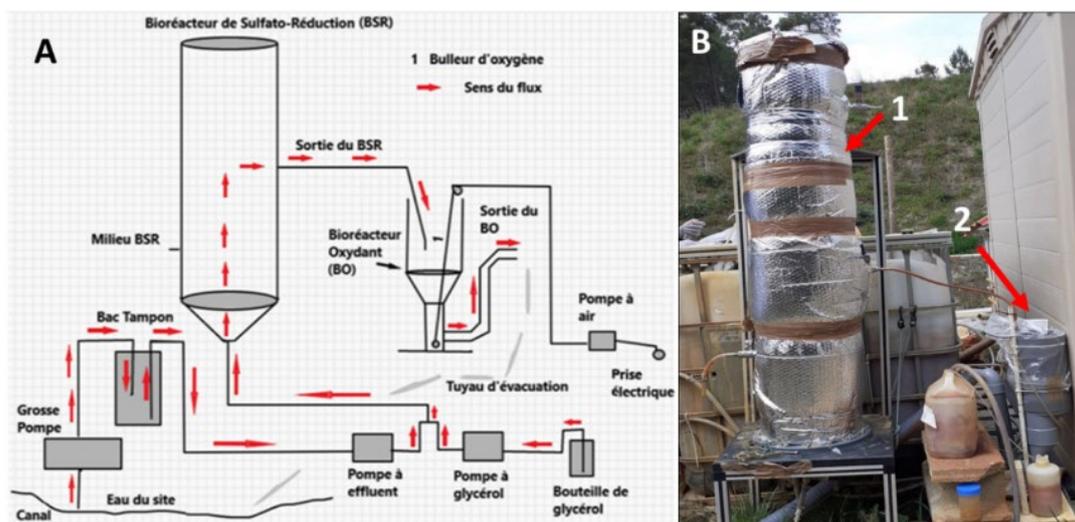


Figure 2 : Traitement couplé BSR-oxydation. A : schéma du dispositif ; B : photographie du dispositif (1) bioréacteur BSR, (2) bioréacteur d'oxydation.

L'ensemble des dispositifs et méthodologies utilisés dans le projet COMPAS ont permis d'évaluer de manière exhaustive les différents processus de traitement, en intégrant des approches expérimentales et modélisations théoriques pour comprendre les mécanismes sous-jacents et optimiser les performances des systèmes de traitement des drainages miniers acides.

Résultats et discussion

Performances des Pilotes Aérobie : Les deux pilotes de bio-oxydation ont montré une capacité élevée à oxyder le Fe et à précipiter l'As. En moyenne, les systèmes ont réussi à oxyder 92 % du Fe(II) présent dans l'eau d'alimentation. De plus, les pilotes ont permis de précipiter 43 % du Fe total et 67 % de l'As (Figure 3). Cependant, les résultats ont également révélé des limitations importantes. Les analyses physico-chimiques ont montré que le pH de l'eau diminuait systématiquement entre l'entrée et la sortie des réacteurs, passant de $4,1 \pm 0,4$ à $2,8 \pm 0,3$, en raison de la précipitation du Fe(III) qui acidifie le milieu. Le pH de l'eau en sortie des réacteurs restant acide, les concentrations résiduelles en Fe et As étaient encore élevées, nécessitant un traitement complémentaire pour atteindre les objectifs de qualité de l'eau. Les boues produites contenaient environ 8 % d'As, principalement sous forme d'As(V), ce qui pose des défis pour la gestion des déchets.

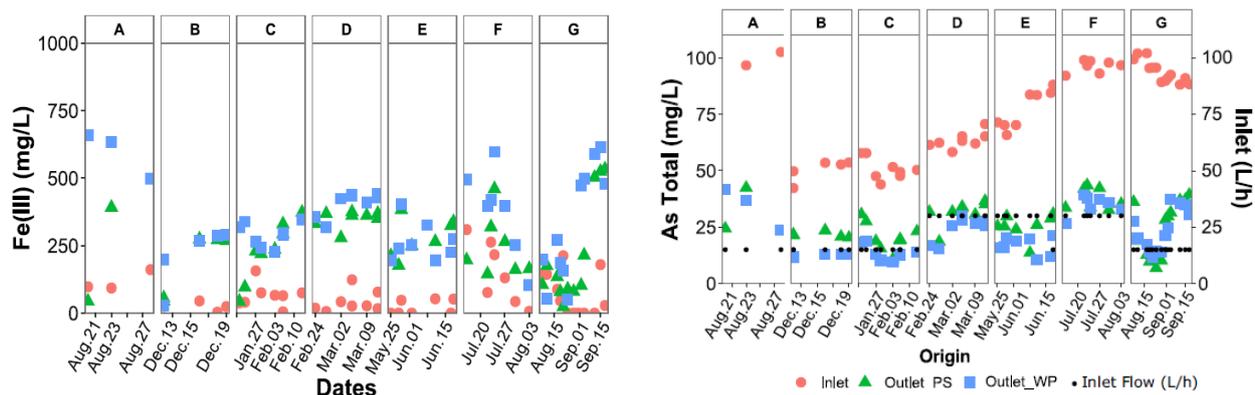


Figure 3 : A gauche, concentration en Fe(III) dans la phase dissoute dans l'eau d'alimentation (inlet) et en sortie des pilotes avec garnissage plastique (PS outlet) ou garnissage bois/pouzzolane (WP outlet) au cours des différentes périodes de fonctionnement. A droite, concentration en As total dissous aux mêmes pointes (Diaz-Vanegas et al. 2022).

Efficacité du Canal Calcaire : Le canal calcaire de 80 m a montré une capacité limitée à maintenir une efficacité de traitement à long terme. Initialement, le canal a permis d'augmenter le pH de l'eau traitée et de diminuer les concentrations en Fe et As. Cependant, cette efficacité a rapidement diminué en raison du colmatage par les précipités de Fe, limitant la durée de fonctionnement efficace à moins d'un mois. Les essais ont démontré que l'eau traitée par les réacteurs aérobies seuls contenait encore une teneur en Fe trop importante pour que le canal calcaire puisse être durablement efficace. Une étape supplémentaire de traitement du Fe en amont du canal calcaire serait nécessaire pour améliorer ses performances à long terme.

Résultats du Pilote Anaérobie : Le bioréacteur anaérobie, utilisant la capacité des BSR, à réduire le sulfate du DMA en sulfures a montré des résultats prometteurs pour l'élimination de Fe, As et Zn qui précipitent sous forme de sulfures métalliques. Le réacteur a fonctionné seul pendant 273 jours, puis en combinaison avec un réacteur aérobie pendant 103 jours supplémentaires. Les essais ont révélé que le bioréacteur seul pouvait réduire les concentrations de Fe, As et Zn à des niveaux inférieurs à 1 mg/L, et amener le pH de l'eau à une valeur proche de la neutralité. Au cours de la dernière phase de l'expérience, en couplage avec le réacteur aérobie, le temps de séjour dans le bioréacteur a pu être abaissé à 5 jours tout en maintenant des performances similaires. Cependant, des défis subsistent, notamment la consommation élevée de glycérol comme source de carbone pour les BSR et la gestion des déchets sous forme de sulfures produits par le réacteur. La gestion et la disposition de ces déchets nécessitent une attention particulière pour éviter toute recontamination des eaux traitées.

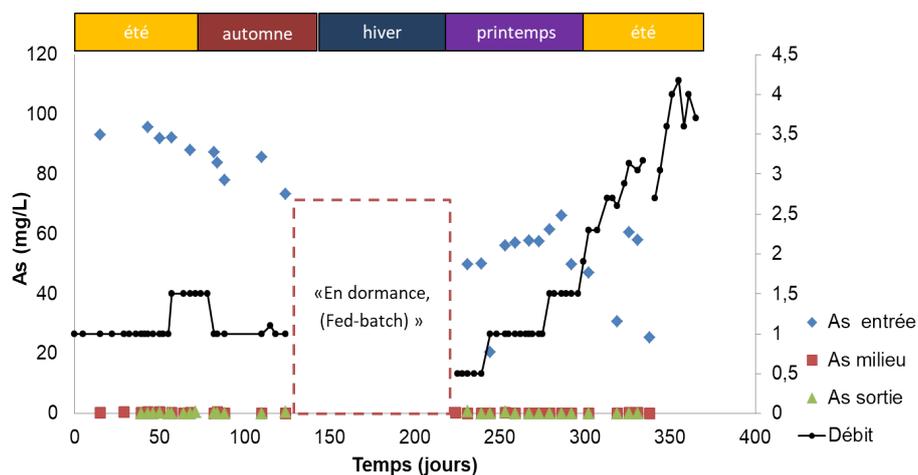


Figure 5 : Bioréacteur BSR, évolution des concentrations en arsenic et du débit d'alimentation.

Des études de préfaisabilité réalisées dans le cadre du projet ont permis d'estimer les coûts d'investissement et d'exploitation de différents scénarii de traitement. Bien que les résultats du projet COMPAS soient prometteurs, le procédé de traitement développé n'est pas encore prêt pour une mise à l'échelle industrielle et nécessiterait des tests à l'échelle démonstrateur pour valider les performances et optimiser les coûts, notamment en raison du volume très important d'un bioréacteur BSR à pleine échelle.

Conclusions et perspectives

Le projet COMPAS a démontré l'efficacité potentielle des traitements passifs et semi-passifs pour réduire l'impact des drainages miniers acides, notamment via la sulfato-réduction et la bio-oxydation. Toutefois, des optimisations sont nécessaires avant une application industrielle. Les défis incluent la gestion du pH, la réduction des coûts d'exploitation, et la gestion des déchets. Des essais à une échelle démonstrateur sont indispensables pour valider les performances. Ces étapes sont cruciales pour développer des solutions durables et économiquement viables pour la gestion des sites miniers contaminés.

Références

Altmann, S., P. Conil, M. Bornuat, J.L. Marroncle, I. Salpeteur, and J. Feraud. 1997. 'Les Résidus Miniers Français, Typologie et Principaux Impacts Environnementaux Potentiels.' BRGM/RR-39503-FR. Orléans: BRGM. http://pmb.brgm.fr/brgm/brgm_broogle_notice.php?id=43520.

Artignan, D., Ph. Baranger, P. Billaud, M. Lansart, and B. Mazenc. 2008. 'L'élaboration des Plans de Prévention des Risques Miniers. Guide méthodologique - Volet technique relatif à l'évaluation de l'aléa "pollution des sols et des eaux"'. BRGM/RP-55143-FR. Orléans: BRGM.

Castello, M., and M. Bouchi-Lamontagne. 2006. *L'après-mine en France*. Rueil-Malmaison Orléans Paris: Editions BRGM.

Diaz-Vanegas, C., C. Casiot, L. Lin, L. De Windt, M. Héry, A. Desoeuvre, O. Bruneel, F. Battaglia-Brunet, and J. Jacob. 2022. 'Performance of Semi-Passive Systems for the Biological Treatment of High-As Acid Mine Drainage: Results from a Year of Monitoring at the Carnoulès Mine (Southern France)'. *Mine Water and the Environment* 41 (3): 679–94. <https://doi.org/10.1007/s10230-022-00885-4>.

F., S., Riva Das, W. H. J. Strosnider, and R. Taylor Wilson. 2015. 'Possible Health Effects of Living in Proximity to Mining Sites Near Potosí, Bolivia'. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 57 (5): 543–51.

Garcia-Rios, M., De Windt, L., Luquot, L., Casiot, C. (2021). Modeling of microbial kinetics and mass transfer in bioreactors simulating the natural attenuation of arsenic and iron in acid mine drainage, *Journal of Hazardous Materials* 405: 124133.

Johnson, D. B. and K. B. Hallberg. 2005. 'Acid Mine Drainage Remediation Options: A Review'. *Science of The Total Environment*, Bioremediation of Acid Mine Drainage: The Wheal Jane Mine Wetlands Project, 338 (1-2): 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>.

L., Zhiyuan, Z. Ma, T. Jan van der Kuijp, Z. Yuan, and L. Huang. 2014. 'A Review of Soil Heavy Metal Pollution from Mines in China: Pollution and Health Risk Assessment'. *Science of The Total Environment* 468-469 (January):843-53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090>.

Skousen, J., C. E. Zipper, A. Rose, P. F. Ziemkiewicz, R. Nairn, L. M. McDonald, and R. L. Kleinmann. 2017. 'Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment'. *Mine Water and the Environment* 36 (1): 133-53. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>.

Tassé, N., D. Isabel, and R. Fontaine,. 2003. 'Wood Cadillac Tailings: Designing a Biofilter for Arsenic Control.' *In Proceedings of the Sudbury Mining and the Environment Conference*, Sudbury, ON, Canada., May 2003.

Remerciements

Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier, ainsi que tous les partenaires du projet pour leur collaboration et leurs contributions précieuses