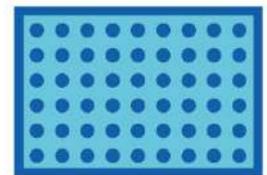
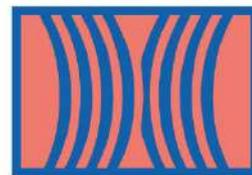


## COMMUNICATIONS ORALES

# 5<sup>e</sup> 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.

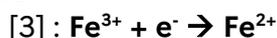
Cette approche a permis la mise en place en 2024 d'une unité de traitement sur un site et la rédaction d'une fiche de technologie innovante par le BRGM<sup>2</sup>.

### 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<sup>[1]</sup>, qui réagit ensuite avec le peroxyde d'hydrogène, produit dans le cas de EFO par le réacteur, pour former un radical hydroxyle<sup>[2]</sup>. Du Fer II est par la suite régénéré électrochimiquement au niveau de la cathode<sup>[3]</sup>. Ce processus est optimisable par modification du courant électrique.

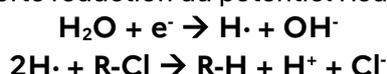


<sup>1</sup> l'actualité chimique - août-septembre 2004 - n° 277-278  
<https://ssp-infoterre.brgm.fr/fr/guide/fiches-ssp-techniques-innovantes><sup>2</sup>

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.

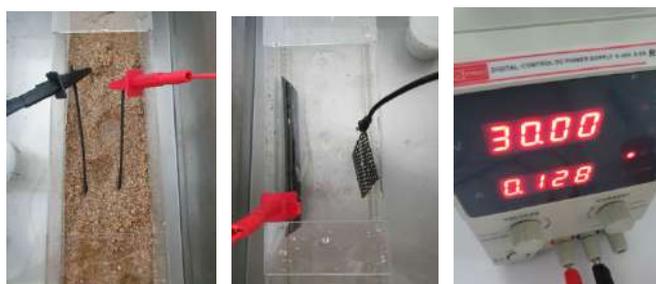


Figure 1 : Photos des tests des électrodes

## 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

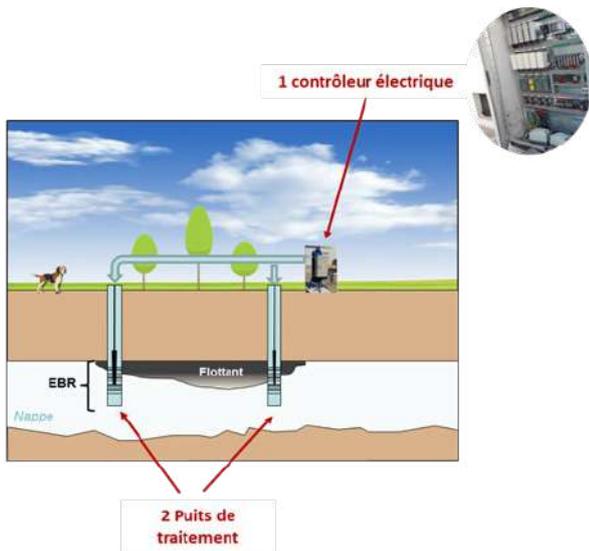


Figure 3 : Schéma de positionnement de l'EFO au niveau d'une nappe à traiter (source SEMACO)

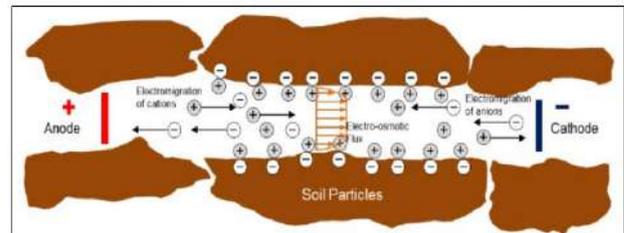


Figure 4 : Schéma d'illustration de la migration «électrique» des particules entre l'anode et la cathode (Source : ELGRESSY International)

## 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.

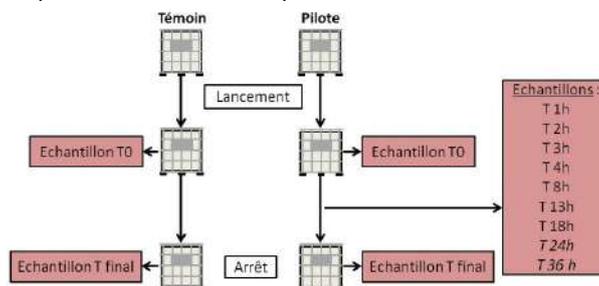


Figure 5 : Méthode des essais pilotes

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 1m<sup>3</sup>. 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

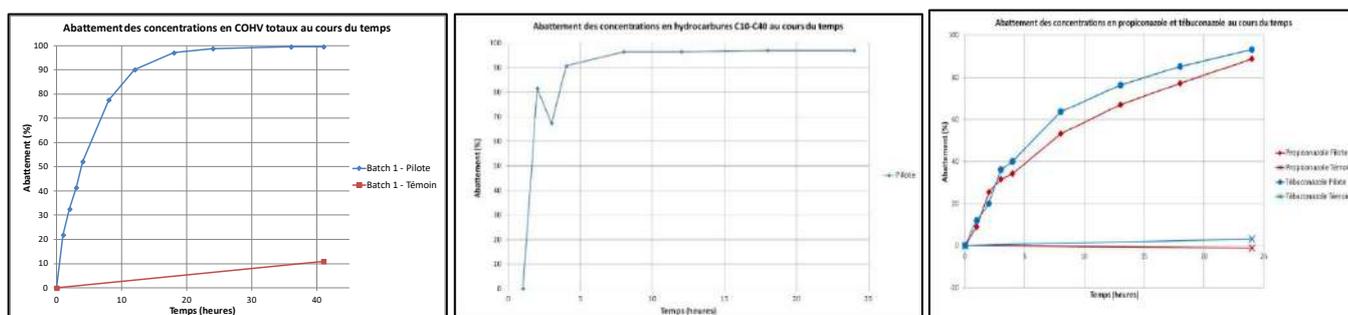


Figure 7 : Graphiques des taux d'abattements des concentrations en polluant COHV, hydrocarbures, propiconazole et tébuconazole (en %) au cours du temps (heures)

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

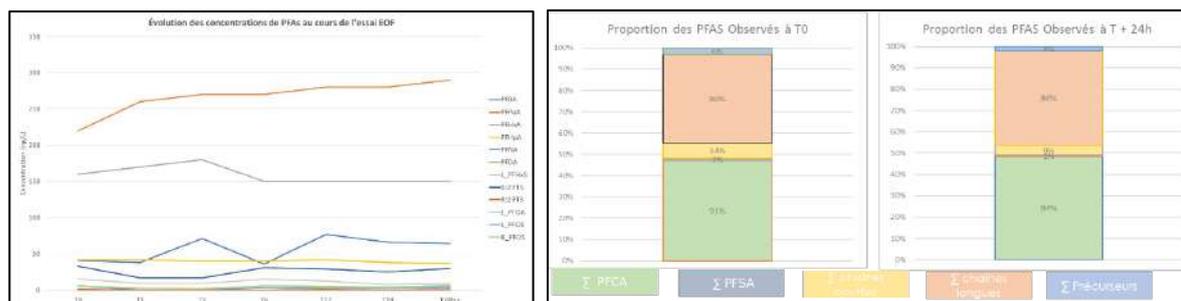


Figure 8 : Graphique d'évolution des concentrations en PFAS au cours du temps et évolution des proportions de différents groupes de PFAS au cours du traitement

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 LARUE<sup>1</sup>, Jean-Marie CÔME<sup>1\*</sup>, Jacques VILLEMAGNE<sup>2</sup>, Laurent Thannberger<sup>3</sup>

<sup>1</sup>: GINGER Burgeap, Département R&D, 19 rue de la Villette – 69003 Lyon, [e.larue@groupeginger.com](mailto:e.larue@groupeginger.com)

<sup>2</sup>: GINGER Burgeap, 7 avenue Mercure 31130 Quint-Fonsegrives, [j.villemagne@groupeginger.com](mailto:j.villemagne@groupeginger.com)

<sup>3</sup>: VALGO, 25 avenue de Larrieu, 31100 TOULOUSE, [laurent.thannberger@valgo.com](mailto: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 m<sup>3</sup>. 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 CO<sub>2</sub> extraite. Cette approche postule que les conditions de dégradation sont aérobies et que le CO<sub>2</sub> est le métabolite final de la réaction. En fonction des concentrations de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> généré par la biodégradation du polluant, du CO<sub>2</sub> venant de l'atmosphère d'autres composés organiques présents naturellement dans les sols (substances humiques, ...). Certaines études ont employé la méthode de datation du <sup>14</sup>C afin de détecter la biodégradation des produits pétroliers [9], [10], [11], [12], [13]. L'identification grâce au <sup>14</sup>C est utilisée pour confirmer la nature du CO<sub>2</sub>, étant donné que celui provenant d'hydrocarbures pétroliers ne contient presque plus de <sup>14</sup>C, 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 <sup>14</sup>C, afin d'estimer la part de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> est effectué tout au long des phases de Venting et de Bioventing. Quatre mesures de <sup>14</sup>C 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 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. 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 (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) et un aromatique (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>).

# 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.

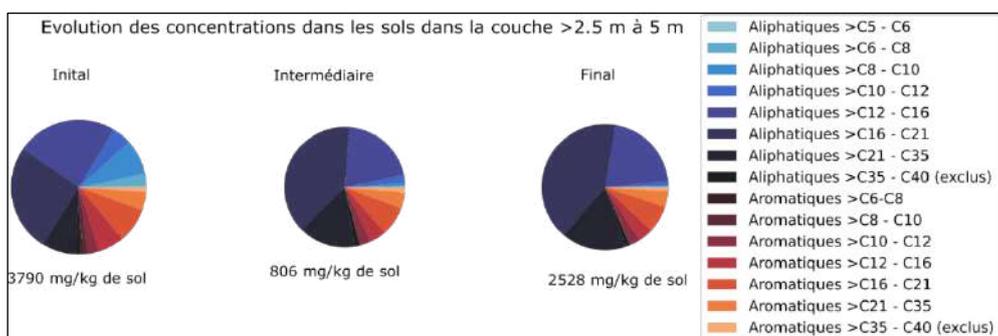


Figure 1 : Concentrations moyennes en TPH C5-C40 dans les sols pour les 3 campagnes (source : projet SOBIOVE).

Les résultats obtenus grâce aux mesures de  $^{14}\text{C}$  montrent que 95 % du  $\text{CO}_2$  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.

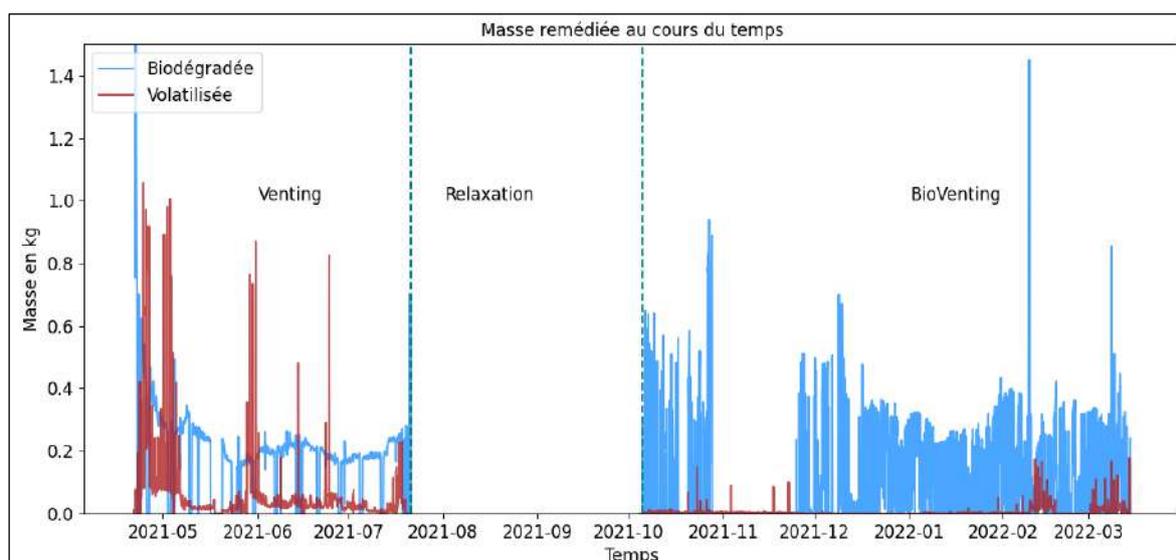


Figure 2 : Evolution à un pas de temps horaire des masses d'hydrocarbures extraites par volatilisation (rouge) et par biodégradation (bleu) (Source : projet SOBIOVE).

## **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 kgCO<sub>2</sub>eq/kg de polluant pour le Bioventing contre 10.9 kgCO<sub>2</sub>eq/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 CH<sub>4</sub> : les résultats montrent que les émissions de GES liées au CH<sub>4</sub> sont un peu supérieures à celles liées au CO<sub>2</sub> en dépit des quantités massiques émises de CH<sub>4</sub> très faibles, du fait d'un fort PRG (Pouvoir de Réchauffement Global) du CH<sub>4</sub>.

## **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 m<sup>3</sup>) 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'O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> « 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://bibliothèque.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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 JOHANSON<sup>1</sup>, Louise DUMOUX<sup>1</sup>, Carole MARCON<sup>1</sup>, Christophe BARNIER<sup>2</sup>, Camille DECHELETTE<sup>2</sup>, Stéphanie OUVRARD<sup>3</sup>, Sonia HENRY<sup>3</sup>, Martin GABORIAU<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ORTEC SOLEO, 8 ter avenue du Docteur Schweitzer, 69330 Meyzieu

<sup>2</sup>\*WSP GOLDER, 31 rue Gorge de Loup, 69009 Lyon, - [christophe.barnier@wsp.com](mailto:christophe.barnier@wsp.com)

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

<sup>4</sup>SNCF, 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.

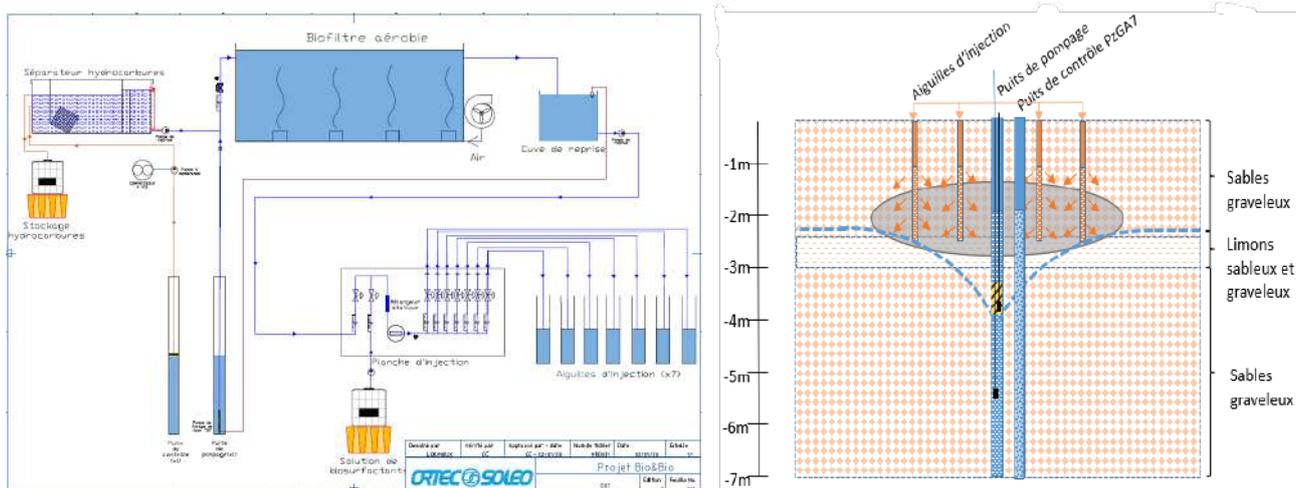


Figure 1 : Schéma de principe du pilote terrain de biolavage de la zone insaturée

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 vp<sup>3</sup>/h à 2 vp<sup>3</sup>/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.

<sup>3</sup> 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.

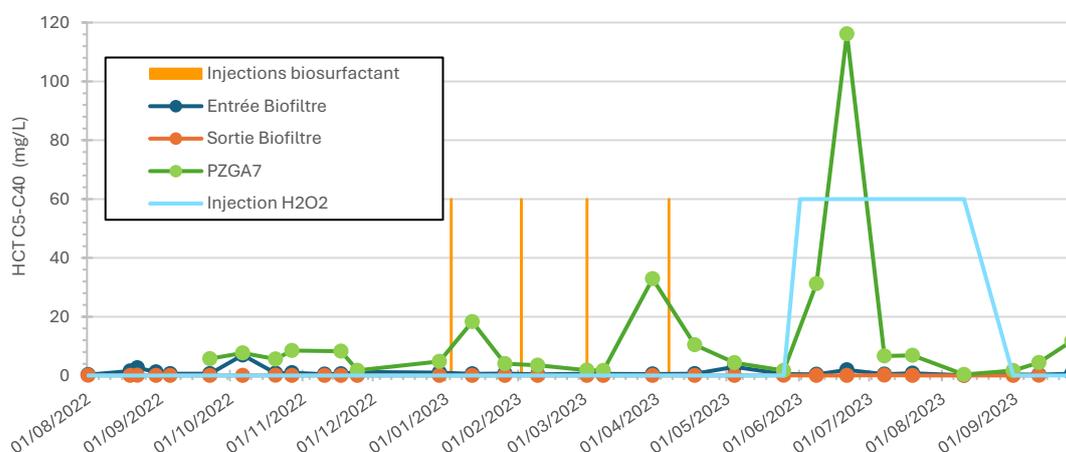


Figure 2 : Mesures des HCT C5-C40 dans les eaux *in-situ* (PzGA7), les eaux pompées (entrée biofiltre) et ré-injectées (sortie biofiltre) au cours des différentes phases de traitement

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.

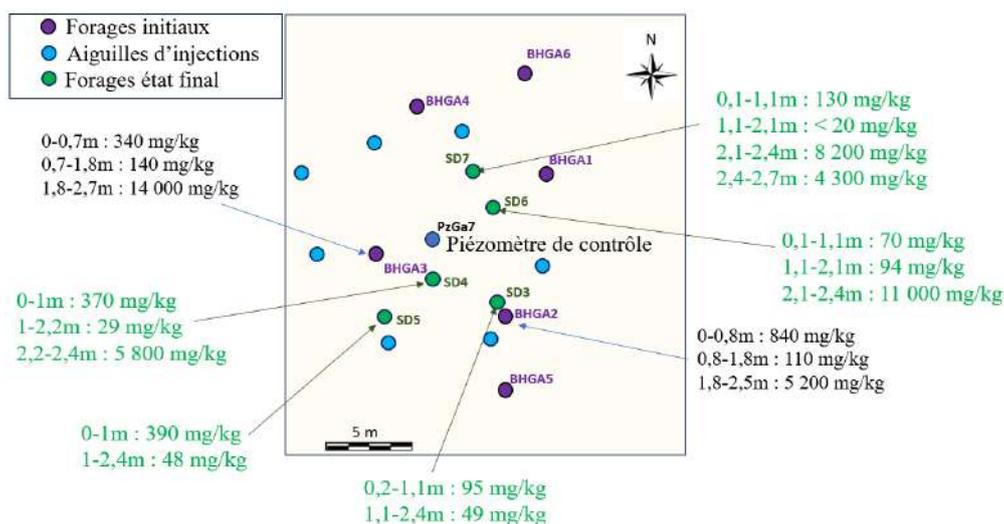


Figure 3 : Plan des forages de la zone pilote et représentation des teneurs en HCT C10-C40 mesurés aux différentes profondeurs

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 Jacob<sup>1</sup> ; Fabienne Battaglia-Brunet<sup>2</sup>, Catherine Joulian<sup>2</sup>, Corinne Casiot<sup>3</sup>, Marina Hery<sup>3</sup>, Camila Diaz-Vanegas<sup>3</sup>, Maria Garcia-Rios<sup>3</sup>, Laurent De Windt<sup>4</sup>, Marie Lemoine<sup>5</sup>, Liming Lin<sup>6</sup>

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

<sup>2</sup> : Unité Géomicrobiologie et Monitoring Environnemental BRGM, 3 av. Claude-Guillemin 45060 ORLÉANS, [f.battaglia@brgm.fr](mailto:f.battaglia@brgm.fr), [c.joulian@brgm.fr](mailto:c.joulian@brgm.fr)

<sup>3</sup> : HydroSciences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, IRD, Montpellier, France, [corinne.casiot-marouani@umontpellier.fr](mailto:corinne.casiot-marouani@umontpellier.fr); [marina.hery@umontpellier.fr](mailto:marina.hery@umontpellier.fr); [camila.diazvanegas7@gmail.com](mailto:camila.diazvanegas7@gmail.com)

<sup>4</sup> : Centre de Geosciences, MINES Paris – PSL Univ, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau, [laurent.de\\_windt@minesparis.psl.eu](mailto:laurent.de_windt@minesparis.psl.eu)

<sup>5</sup> : Département R&D, BURGEAP, 19, rue de la Villette 69425 Lyon, [m.lemoine@groupeginger.com](mailto:m.lemoine@groupeginger.com)

<sup>6</sup> : Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel, IMT Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès, [liming.lin@mines-ales.fr](mailto: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 m<sup>3</sup> 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.

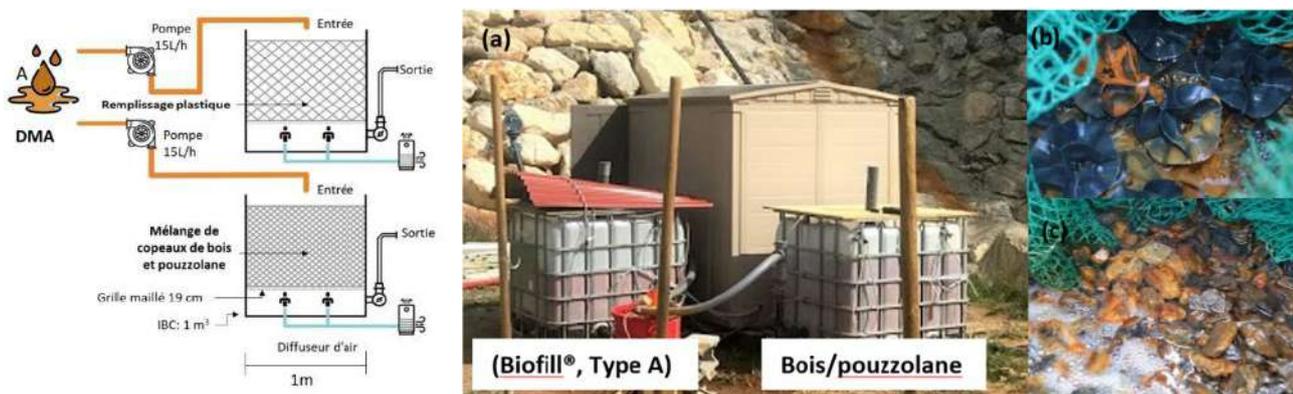


Figure 1 : A gauche, schéma simplifié du dispositif de pilotes aérobies, à droite: Dispositif d'oxydation biologique (a) constitué de deux cuves contenant un garnissage plastique Biofill®, Type A (b) ou bois/pouzzolane (c) alimentées en parallèle par le DMA de Carnoulès (Diaz-Vanegas et al. 2022).

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).

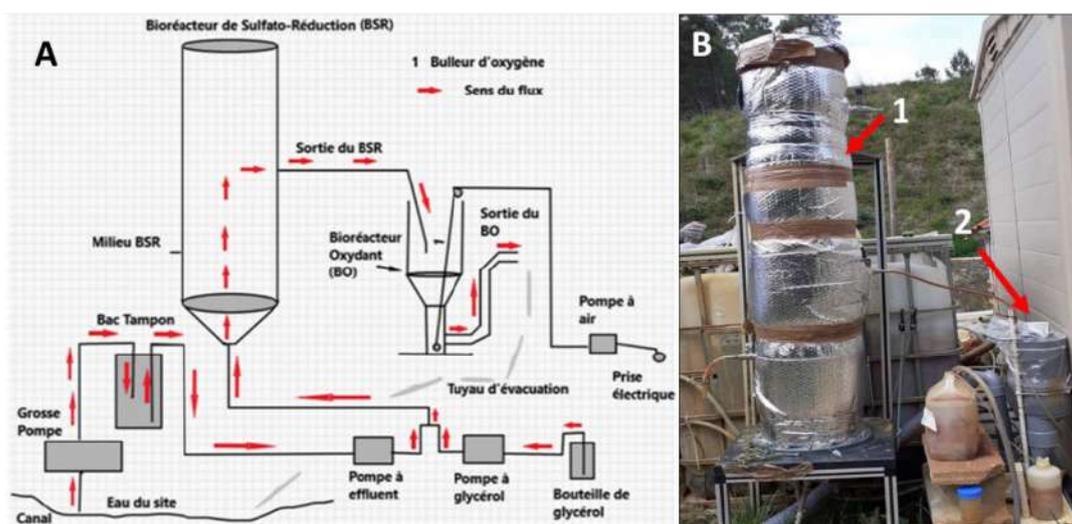


Figure 2 : Traitement couplé BSR-oxydation. A : schéma du dispositif ; B : photographie du dispositif (1) bioréacteur BSR, (2) bioréacteur d'oxydation.

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.

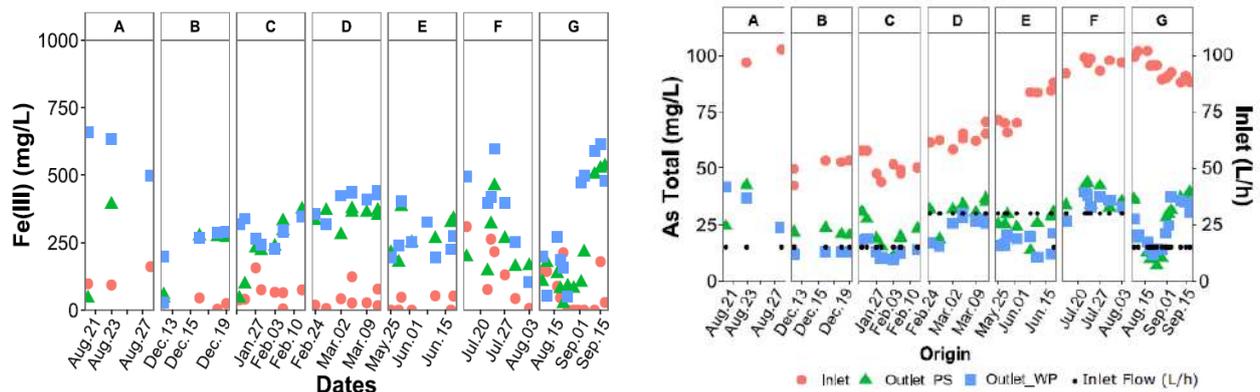


Figure 3 : A gauche, concentration en Fe(III) dans la phase dissoute dans l'eau d'alimentation (inlet) et en sortie des pilotes avec garnissage plastique (PS outlet) ou garnissage bois/pouzzolane (WP outlet) au cours des différentes périodes de fonctionnement. A droite, concentration en As total dissous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

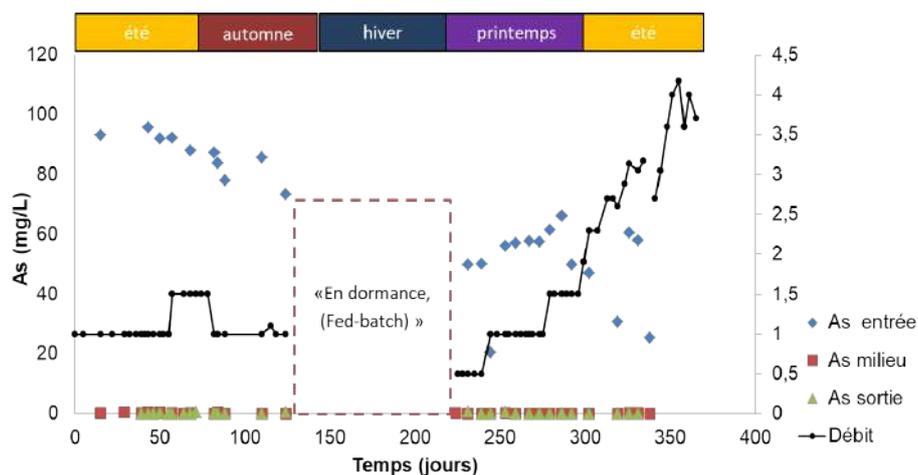


Figure 5 : Bioréacteur BSR, évolution des concentrations en arsenic et du débit d'alimentation.

Des études de pré faisabilité 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](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

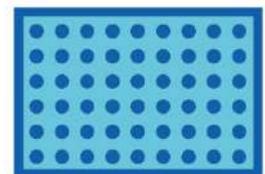
Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier, ainsi que tous les partenaires du projet pour leur collaboration et leurs contributions précieuses

## COMMUNICATIONS ORALES

# 5<sup>e</sup> RENCONTRES NATIONALES

de la Recherche sur  
les sites et sols pollués

**04 et 05 février 2025 - Paris**



**Recueil des résumés**

ATELIER 4B : Injection de fluides  
pour la mobilisation des phases pures

En partenariat avec :



# Atelier 4B

---

## **Injection de fluides pour la mobilisation des phases pures**

[Techniques de dépollution, modalités de gestion et travaux]

### **Remediation of DNAPL polluted soil by polymer injection 3**

Challenges, Innovations, and the Path Forward

### **Utilisation de fluides à seuil comme agent bloquant pour la remédiation de sols pollués 6**

### **Enhanced remediation of Inapl-contaminated soil by emulsion 10**

A novel polymer-surfactant-alcohol emulsion for in-situ remediation of diesel-contaminated soil

### **Les gels, réactifs innovants pour la dépollution *in situ* 15**

Retours d'expériences de plusieurs pilotes sur site

### **Suivi géophysique d'expérimentations multiphasiques relatives à la récupération de solvants chlorés en phase pure dans un milieu poreux saturé par injection de polymères 18**

# Remediation of DNAPL polluted soil by polymer injection

## Challenges, Innovations, and the Path Forward

---

**Amir Alamooti <sup>a,b,c</sup>, Stéfan Colombano <sup>a</sup>, Dorian Davarzani <sup>a</sup>, Azita Ahmadi-Sénichault <sup>b</sup>**

a BRGM (French Geological Survey), Orléans 45000, France

b Institut de Mécanique et Ingénierie de Bordeaux (I2M), Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Talence, 33405, France

c ADEME (Agence de la transition écologique), ANGERS, 49004, France

## Résumé

Polymer injection is a well-established method in enhanced oil recovery (EOR) and is gaining interest for soil remediation due to its non Newtonian behavior. However, unlike EOR applications, soil is an unconsolidated medium where gravity forces are more active, and strict environmental standards require precise design for successful field-scale implementation. These challenges underscore the need for innovative, interdisciplinary research to fully unlock the potential of polymer injection in soil remediation.

## Introduction

Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs), such as chlorinated solvents, are denser than water and can form immiscible lenses below the groundwater table when spilled through soil. Polymer solutions, due to their high viscosity, can provide a favorable mobility ratio, improving recovery efficiency while maintaining a stable front in heterogeneous media. They can also deliver other remediation agents like surfactants, nanomaterials, and solvents. However, in DNAPL displacement within soil, gravity plays a significant role when capillary forces are weak, often causing the aqueous (polymer) solution to override the DNAPL-saturated zone. This highlights the need for a blocking zone above the contaminated area or methods to counteract gravity forces. Additionally, residual DNAPL, especially in layered soils, can persist after primary flushing with polymers. It is essential to maintain a favorable mobility ratio to prevent channeling and to mobilize or dissolve residual DNAPL ganglia. In the context of the PAPIRUS project, we have developed innovative solutions to address these challenges, bringing practical remediation strategies for DNAPL-polluted soils into reality.

## Matériel et méthodes

To evaluate the efficiency of this technology, a range of experimental and numerical analyses were conducted. The non-Newtonian behavior of polymer solutions, along with other chemical substances such as suspended particles, surfactants, salts, and alcohols, was examined both in bulk and in porous media. Displacement studies were carried out using 1-column (377 mL) and 2D-tank (ranging from 300 mL to 4000 mL) experimental setups, with numerical simulations performed using COMSOL Multiphysics. These tests aimed to assess the behavior of the injected solutions and the recovery efficiency of DNAPL at full saturation in a source zone or at residual saturation, using various solution combinations: polymer (xanthan or CMC), surfactant-polymer (SDBS), surfactant-alcohol-polymer (1-propanol/1-hexanol), and densified polymer (barite or NaI).

## Résultats et discussion

The impact of densifying the polymer solution with suspended particles or soluble salts demonstrated that polymer densification can improve the DNAPL recovery factor in an unconfined aquifer by up to four times. Two-phase flow numerical simulations in porous media were used to assess various scenarios during the displacement of DNAPL with polymer solutions. The numerical results show that to overcome gravity forces and to have radial propagation in soil it is necessary to keep the density of polymer solution close to the DNAPL.

To minimize residual DNAPL saturation in the multilayer system, the efficiency of post-injection mixtures of polymer, alcohol, and surfactant was evaluated. Density analysis of samples obtained from displacement experiments in both single-layer columns and multilayer 2D tanks showed that the mobilization mechanism could improve the recovery factor from 91% (achieved by primary flushing) to 99% in 1D columns, and from 86% to 94% in 2D tanks.

## Conclusions et perspectives

To properly understand the processes occurring in a real polluted site, experiments must be conducted in an unconstrained aquifer to avoid unrealistically high recovery rates. In such conditions, the effects of gravity forces are more clearly observed. To address this challenge in the field, the density of the polymer solution should be increased using densifiers like soluble salts. Post-injection of alcoholic polymer solutions can help minimize the presence of residual DNAPL in the soil, potentially reducing it to nearly zero saturation. For field applications, the non-Newtonian behavior of the polymer solution in soil must be carefully considered during both the design and numerical simulations

## Références

- 1-Alamooti, A., Colombano, S., Davarzani, D., Lion, F., & Ahmadi-Sénichault, A. (2024). Gravity-driven remediation of DNAPL polluted aquifers using densified biopolymer brine solution. *Advances in Water Resources*, 185, 104643. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2024.104643>
- 2- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Abbas Shoker, Azita Ahmadi-Sénichault, Fabien Lion, David Cazaux, Cédric Marion, Jérôme Lagron, Idriss Sawadogo, and Dorian Davarzani. "Enhancing remediation of residual DNAPL in multilayer aquifers: Post-injection of alcohol-surfactant-polymer mixtures." *Science of The Total Environment* 918 (2024): 170680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170680>
- 3- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Zakari Abdullaziz Glabe, Fabien Lion, Dorian Davarzani, and Azita Ahmadi-Sénichault. "Remediation of multilayer soils contaminated by heavy chlorinated solvents using biopolymer-surfactant mixtures: two-dimensional flow experiments and simulations." *Water Research* 243 (2023): 120305. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120305>
- 4- Alamooti, Amir, Stéfan Colombano, Sagyn Omirbekov, Azita Ahmadi, Fabien Lion, and Hossein Davarzani. "Influence of the injection of densified polymer suspension on the efficiency of DNAPL displacement in contaminated saturated soils." *Journal of Hazardous Materials* 440 (2022): 129702. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129702>
- 5- Omirbekov, Sagyn, Stéfan Colombano, Amir Alamooti, Ali Batikh, Maxime Cochennec, Yerlan Amanbek, Azita Ahmadi-Sénichault, and Hossein Davarzani. "Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media." *Journal of Contaminant Hydrology* 252 (2023): 104120. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104120>

## Remerciements

This study was performed as part of the PAPIRUS project. The authors would like to thank ADEME (French Environment and Energy Management Agency) and BRGM for co-funding the project under the "GESIPOL" program. The authors also gratefully acknowledge the financial support provided to the PIVOTS project by the "Région Centre – Val de Loire" and the European Regional Development Fund. We thank INEOS INOVYN for the assistance provided during the PAPIRUS project, in particular for providing access to the Tavaux site.

# Utilisation de fluides à seuil comme agent bloquant pour la remédiation de sols pollués

**Antonio RODRIGUEZ DE CASTRO<sup>1</sup>, Amine BEN ABDELWAHED<sup>1</sup>, Zhansaya AITKHOZHA<sup>2</sup>, Henri BERTIN<sup>3\*</sup>**

<sup>1</sup>I2M, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France

<sup>2</sup>Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France

<sup>3</sup>I2M, CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence Cedex, France

\* Contact : henri.bertin@u-bordeaux.fr

## Résumé

Ce travail présente une méthode de remédiation de sols pollués par blocage sélectif d'hétérogénéités locales. Le procédé est basé sur l'utilisation de fluides à seuil, solutions concentrées de polymères, qui de part leur rhéologie particulière, circulent préférentiellement dans les pores les plus grands. Lors de la reprise des écoulements l'eau s'écoule préférentiellement dans les pores les plus petits et permet une diversion des écoulements vers des zones peu ou pas accessibles lors des opérations de remédiation.

Des expériences de laboratoire à l'échelle de la carotte et à l'échelle du pore ont été menées pour caractériser cette méthode. Pour cela nous avons utilisé plusieurs échantillons d'un même milieu poreux consolidé synthétique bien caractérisé et des solutions aqueuses de gomme de xanthane pour bloquer les gros pores. L'influence de la concentration en polymère et des conditions d'écoulement nous ont permis de mettre en évidence les effets bénéfiques de la méthode proposée. Des expériences effectuées sur des micromodèles de milieux poreux nous permettent de visualiser les différents phénomènes mis en jeu à l'échelle du pore.

## Introduction

La décontamination des sols pollués par des hydrocarbures peu ou pas miscibles avec l'eau constitue un défi important. Parmi les différentes méthodes utilisées sur site les techniques in-situ présentent de nombreux avantages mais ne permettent pas toujours d'atteindre des niveaux de dépollution satisfaisants au vu des objectifs initiaux.

Le travail que nous présentons est focalisé sur la décontamination in-situ de sites pollués par des hydrocarbures ou des solvants chlorés. Les méthodes de remédiation basées sur l'injection de différents produits, tensioactifs, polymères etc. [1], ne permettent pas de balayer la totalité de l'espace poral où se trouvent les polluants à cause des hétérogénéités locales et de la dispersion des tailles de pores. L'injection de solutions de polymères suivie d'écoulements d'eau a permis d'améliorer sensiblement le taux de récupération des polluants. D'autres méthodes telles que l'utilisation de la mousse ont été utilisées pour améliorer le balayage des milieux poreux en bloquant certaines zones au profit d'autres zones non balayées.

Nous proposons ici une méthode nouvelle [2] basée sur le caractère discriminant de l'écoulement de fluides à seuil dû à la distribution des tailles de pores observée sur des milieux poreux homogènes. Un fluide haute viscosité est injecté dans le milieu poreux en envahissant les pores de plus grande taille. L'injection d'eau qui suit la solution de polymères permet de balayer les pores de plus petite dimension où le polymère n'est pas présent.

# Matériel et méthodes

Deux types d'expériences ont été réalisées à des échelles différentes en utilisant les mêmes fluides et en observant la même procédure expérimentale (séquences d'injection des fluides).

## Echelle de la carotte homogène.

Des échantillons cylindriques ( $D = 5\text{cm}$ ,  $L = 10\text{cm}$ ) d'Aerolith-10 ont été utilisés. Il s'agit de milieux poreux synthétiques obtenus par frittage dont les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité, distribution des tailles de pores) sont bien documentées dans la littérature et représentatives des milieux rencontrés dans les sols.

Le polluant est une huile minérale de viscosité  $30\text{mPaS}$ .

Des solutions de polymère (gomme de xanthane) de différentes concentrations (2000, 4000, 8000ppm) ont été utilisées. Les propriétés rhéologiques de ces solutions sont présentées dans les Figures 1a et 1b. Ces solutions présentent les caractéristiques de fluides à seuil c'est à dire qu'ils se mettent en mouvement une fois un seuil de contrainte atteint. La contrainte exercée sur le fluide dépendant des caractéristiques hydrauliques des pores, le fluide à seuil circulera plus facilement dans les grands pores que dans les petits [3,4].

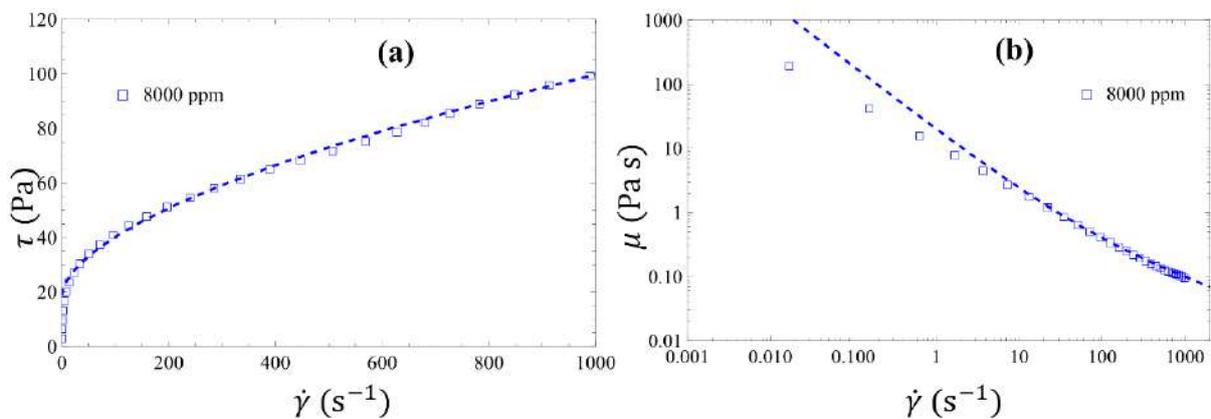


Figure 1: Propriétés rhéologiques mesurées (symboles) et calées sur le modèle de Herschel-Buckley (ligne continue) d'une solution de gomme xanthane ( $C=8000\text{ppm}$ ).

Un montage expérimental constitué d'une pompe volumétrique, d'un capteur de pression différentielle et d'une balance de précision permet l'injection initiale du polluant suivie d'un premier déplacement d'eau pour récupérer le polluant mobile. Le polymère est ensuite injecté dans le milieu immédiatement suivi par une injection d'eau pour déplacer le polluant résiduel.

## Echelle du pore, utilisation de micromodèles.

Des micromodèles en verre borosilicaté transparent ( $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.02\text{mm}$ ) sont utilisés pour la visualisation directe des écoulements. Les figures 2a et 2b présentent le micromodèle dans son ensemble, le réseau d'injection qui assure une bonne répartition des fluides et un détail des pores. La répartition des tailles de pores présentée en Figure 2b a été obtenue par analyse d'image. La porosité est de 58%, la perméabilité de 2,5 Darcy ( $\approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-1}$ ) et le volume de pores de  $2,4 \mu\text{L}$ . Les micromodèles peuvent être mouillables à l'eau ou à l'huile.

Les fluides utilisés eau et huile sont les mêmes que précédemment, les solutions de polymère sont toujours de la gomme de xanthane de concentrations 3000, 5000 et 7000ppm. Des colorants ont été ajoutés pour distinguer chacune des phases présentes dans le micromodèle.

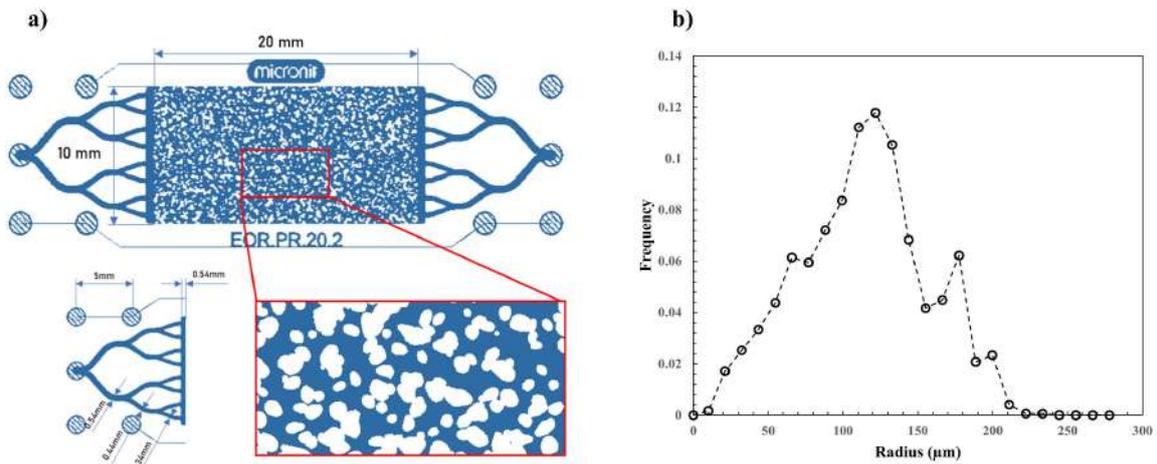


Figure 2 : Le micromodèle et ses caractéristiques.

Le montage expérimental est constitué d'une micro-pompe qui permet de contrôler le débit ou la pression d'injection. Le micromodèle transparent est positionné sous un microscope équipé d'une caméra et connecté à un ordinateur pour enregistrer et stocker les images de l'écoulement. Un traitement des images acquises permet de mesurer les volumes de fluides présents et de définir la répartition des phases en fonction de la taille des pores.

## Résultats et discussion

### Echelle de la carotte homogène.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en faisant varier les débits et les volumes d'injection dans l'objectif de comparer différentes stratégies de remédiation. Il apparaît clairement que la simple injection d'eau ne permet pas de dépolluer le milieu poreux. L'injection de polymère suivie d'injection d'eau effectuée à différentes valeurs du débit a permis de réduire sensiblement les volumes de polluant résiduel. Cette amélioration de la récupération est attribuée au caractère bloquant du fluide à seuil qui permet un meilleur balayage de l'espace poral. Des résultats plus détaillés sont présentés dans la figure 3 (tirée de [2]) qui résume les résultats obtenus à l'issue de plusieurs injections d'eau (WF) et de polymère (PI) au travers des gains de récupération du polluant.

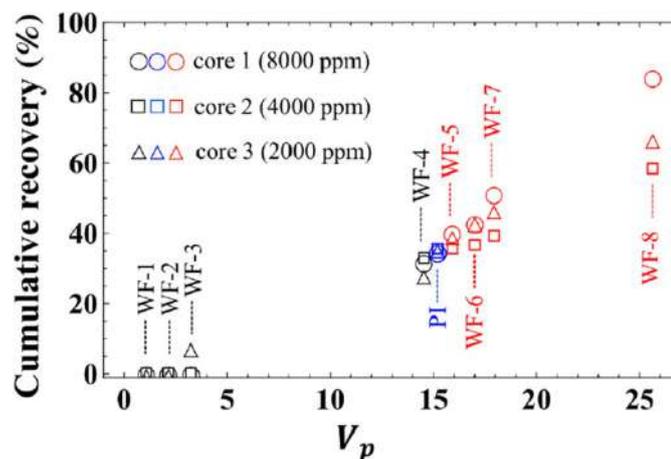


Figure 3 : Récupération de polluant à l'issue des séquences d'injection de l'eau et des solutions de polymères. WF 1-4 correspondent à des WF effectués avec un nombre capillaire croissant, avant l'injection de polymère (PI). WF 5-8 correspondent à des WF effectués avec un nombre capillaire croissant, après PI.

## Echelle du pore

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en faisant varier les débits, les pressions et les volumes d'injection dans l'objectif de comparer différentes stratégies de remédiation. Il apparaît clairement que la simple injection d'eau ne permet pas de dépolluer le milieu poreux. L'injection de la solution de polymère permet dans un premier temps une amélioration de la récupération du polluant en place par effet visqueux tout en se localisant dans les pores les plus gros. La reprise de l'injection d'eau met en évidence l'écoulement dans les pores les plus petits et favorise le balayage du micromodèle. Un exemple de résultat est présenté dans la figure 4 où on distingue les différentes phases en présence et la répartition des phases à l'échelle du pore.

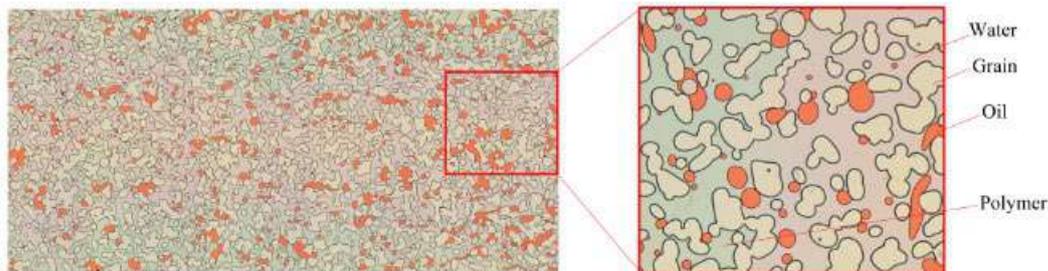


Figure 4 : Exemple d'un micromodèle saturé des différents fluides.

## Conclusions et perspectives

Des séries d'expériences ont été menées sur des carottes homogènes et des micromodèles qui mettent en évidence le caractère bloquant de fluides à seuil et favorisent le balayage de l'espace poral en réduisant la saturation résiduelle en polluant. Nous avons pu observer que la concentration en polymère joue un rôle important sur la récupération du polluant. La stratégie d'injection des fluides, débit ou pression imposée, conduit à des résultats différents.

Les perspectives de cette étude concernent l'optimisation des propriétés rhéologiques des solutions de polymère en adéquation avec les stratégies d'injection, taille des bouchons de solution, pression d'injection, etc.

## Références

- [1] ATTEIA O., DEL CAMPO ESTRADA, E. & H. BERTIN, Soil flushing: a review of the origin of efficiency variability, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 12 (4) pp. 379 – 389, 2013
- [2] RODRIGUEZ DE CASTRO, BEN ABDELWAHED A. & BERTIN H., Enhancing pollutant removal from contaminated soils using yield stress fluids as selective blocking agents. *J. Contaminant hydrology*. 255, 104142, February 2023.
- [3] RODRIGUEZ DE CASTRO, A., AGNAOU, M., AHMADI-SENICHAULT, A., OMARI, A., Numerical investigation of Herschel-Bulkley fluid flows in 2D porous media: yielding behaviour and tortuosity. *Computers & Chemical Engineering* 140, 106922, 2020.
- [4] TALON, L., ANDERSEN HENNING, A., HANSEN, A., ROSSO, A. Influence of the imposed flow rate boundary condition on the flow of Bingham fluid in porous media, *Phys. Rev. Fluids* 9, 063302, 2024.

# Enhanced remediation of LNAPL-contaminated soil by emulsion

## A novel polymer-surfactant-alcohol emulsion for in-situ remediation of diesel-contaminated soil

Bexultan SABYRBAY<sup>1,2,3,\*</sup>, Dorian DAVARZANI<sup>1</sup>, Christophe DICHARRY<sup>3</sup>, Sagyn OMIRBEKOV<sup>1,4</sup>, Fabien LION<sup>1</sup>, Mélanie LORTHIOY<sup>2</sup>, Mohamed KRIMISSA<sup>2</sup>, Stéfan COLOMBANO<sup>1</sup>

1 BRGM, Orléans 45100, France

2 EDF R&D, Chatou 78400, France

3 CNRS/TOTALENERGIES/UNIV PAU & PAYS ADOUR, Pau Cedex 64013, France

4 Nazarbayev University, Astana 010000, Kazakhstan

\* Corresponding author

## Abstract

Environmental pollution, particularly soil contamination by light refined petroleum products known as light non-aqueous phase liquids (LNAPL), remains a pressing global issue aggravated by anthropogenic activities. Traditional remediation techniques such as pump-and-treat (PT) have proven inefficient, prompting the investigation of alternative approaches such as injecting shear-thinning fluids like aqueous polymers for in-situ soil remediation. However, challenges persist, including incomplete removal of LNAPL ganglia and limitations associated with injecting high-viscosity fluids into the soil, which can lead soil uplift.

In this study, we developed a new formulation termed COCKTAIL emulsion, which includes xanthan gum (XG), sodium dodecyl sulfate (SDS), and 1-pentanol, a biodegradable alcohol. Batch experiments demonstrated the effective partitioning of 1-pentanol into the diesel phase, promoting LNAPL mobilization/swelling mechanism. The COCKTAIL emulsion exhibited excellent performance in one-dimensional column experiments, achieving up to 100% diesel recovery.

Further studies using a Hele-Shaw cell will delve deeper into the mechanisms of diesel ganglia swelling at a pore scale. This study highlights the effectiveness of combining polymer solution with partitioning alcohol for LNAPL remediation in heterogeneous porous media, offering a pathway toward sustainable soil contamination management strategies.

# Introduction

Environmental pollution, notably soil contamination, is one of the urgent problems at present. Light refined petroleum products (gasoline, diesel, engine oil, etc.) which represent light non-aqueous phase liquids (LNAPL) are among the most widely spread environmental pollutants (Charbeneau, 2006; Tomlinson et al., 2017). The primary source of soil and water pollution by petroleum hydrocarbons is anthropogenic activity. These are the activities of enterprises in the oil refining and petrochemical industries, wastewater from industrial enterprises, accidents and fires at oil storage facilities and refineries, and numerous oil spills as a result of malfunctions of pipelines and tankers. Every year, the volume of polluted territories with oil products constantly increases, threatening the world with an ecological catastrophe. Penetration of LNAPL into the soil or groundwater makes it unsuitable for plant, animal, and microorganism life. Therefore, searching for effective ways to dispose of hydrocarbon pollution is critical. One of the most widely known LNAPL remediation methods is pump-and-treat (PT), which is considered inefficient due to prolonged operation and low recovery efficiency of around 60% (Charbeneau et al., 2000; Colombano et al., 2020). Injecting non-Newtonian fluids such as aqueous polymers presents a significant industrial application interest for in situ remediation of contaminated soil, especially for aquifers with significantly high permeability and strong heterogeneity (Hernández-Espriú et al., 2013; Martel et al., 1998; Omirbekov et al., 2023). However, after flushing with the polymer solution, there will still remain some LNAPL ganglia trapped in pore space that cannot be mobilized anymore. In addition, there are some limitations on the use of high-viscosity fluids. For instance, injecting a high-viscosity polymer solution during soil remediation may increase the injection pressure, leading to injection difficulties or soil uplift. Consequently, developing eco-friendly, sufficiently viscous, and biodegradable fluid is highly in demand. Therefore, in this study, we show how the injection of polymer-surfactant-alcohol emulsion can improve the recovery of residual LNAPL (here diesel fuel) in porous media.

## Materials and methods

In this study, we prepared a new formulation using biopolymer Xanthan Gum (XG), eco-friendly surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), and water-insoluble biodegradable alcohol "1-pentanol". This mixture forms a stable emulsion in which the alcohol is dispersed in an aqueous solution. Batch experiments were conducted in small glass vials to test the mechanisms of alcohol partitioning in the presence of aqueous and diesel phases. To evaluate the performance of the emulsion, the recovery of diesel was tested in one-dimensional 30 cm long silica sand-pack columns. A conceptual illustration of the 1D column experiment setup is presented in Figure 1. The 1D column experiments consider different fluid injection methods such as direct and post-injection. The concentration of diesel fuel in the effluent was measured using refractive index analysis. Furthermore, the effectiveness of the emulsion will be assessed using a Hele-Shaw cell to evaluate the diesel displacement mechanism at the pore scale.

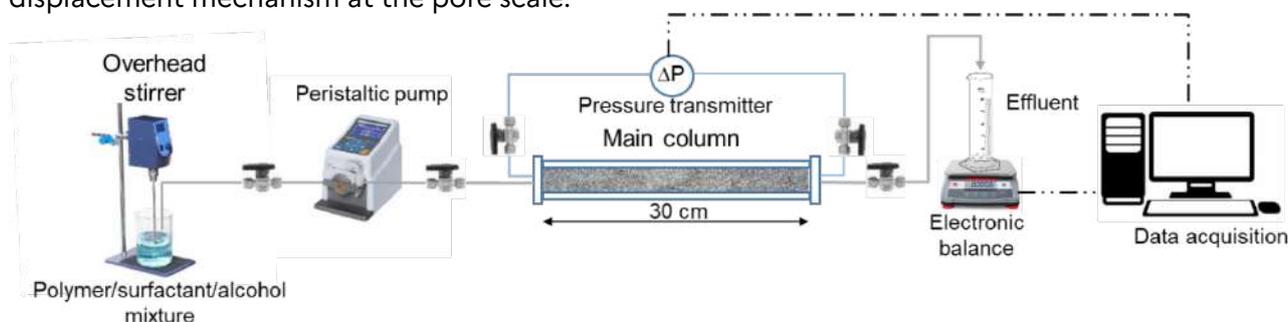


Figure 1: Schematic of the experimental setup for emulsion injection into a sand column

## Results and discussion

Batch experiment results demonstrated that water-insoluble 1-pentanol in the presence of aqueous and diesel phases promotes partitioning into the diesel phase. As a result, swelling in the volume of the diesel phase was noted, which is typical for the LNAPL mobilization mechanism. Moreover, when 1-pentanol was mixed with XG-SDS solution, it formed stable cloudy emulsions. The new XG-SDS-1-pentanol emulsion was named "COCKTAIL" due to its cloudy white color. Further, we studied the direct injection of COCKTAIL emulsion (at 50% alcohol content in the mixture) for diesel removal in the 1D column experiments. Figure 2 depicts the diesel removal efficiency results through direct injection for COCKTAIL emulsion and a combination of XG solution at different concentrations (1 and 2 g/L) with SDS (5 g/L) as a function of pore volume (PV). Increasing polymer (XG) concentration in solutions correlates with an increase in the recovery factor, with values of 83.4% and 88.3% for XG concentrations of 1 g/L and 2 g/L, respectively. Nevertheless, after flushing with the polymer solution, residual LNAPL ganglia still remain trapped in pore spaces, hindering further mobilization. Combining SDS surfactant with XG solution significantly enhances LNAPL recovery efficiency compared to injecting XG alone. The addition of SDS at a concentration of 5 g/L (2 CMC) has a more pronounced effect at a higher XG concentrations, resulting in an increase in recovery efficiency of 4.9% for 1 g/L XG and 5.6% for 2 g/L XG. The primary mechanism for enhancing LNAPL recovery by SDS surfactant in XG solutions is the mobilization of contaminants rather than their solubilization (Bernardez & De Andrade Lima, 2021). This implies a reduction in IFT between the XG+SDS solution and diesel oil, facilitating enhanced diesel mobilization. Notably, employing the newly developed COCKTAIL emulsion yields the highest LNAPL recovery results, reaching up to 100%. The primary displacement mechanism during COCKTAIL emulsion injection is the 1-pentanol partitioning into the diesel phase, causing it to swell and mobilize simultaneously (Jeong et al., 2009). Using a viscous polymer solution combined with partitioning alcohol helps overcome soil heterogeneity and facilitates the targeted delivery of alcohol droplets to residual LNAPL in low-permeability areas within porous media.

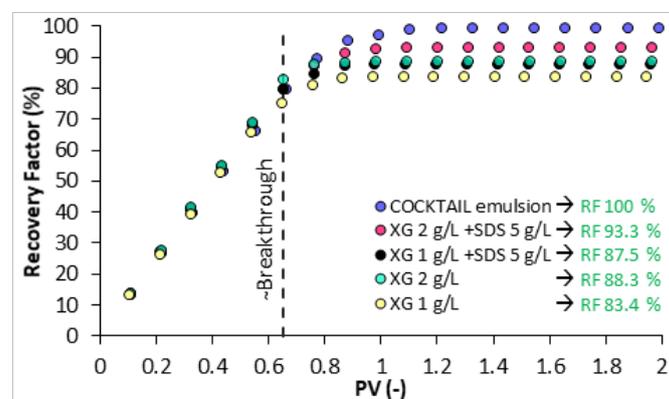


Figure 2: LNAPL production in 1D column as a function of PV through direct-treatment

The remediation of diesel-contaminated porous media using post-conventional methods involved a sequential process of water flooding (WF) followed by COCKTAIL emulsion injection (see Figure 3). The waterflooding step served as the primary phase for the initial removal of pure free product, akin to the pump-and-treat technique. To examine the influence of LNAPL residual saturation on post-treatment using our emulsion, a column experiment was conducted, producing varied residual LNAPL saturations during this stage. The results demonstrated that the recovery factor reached 64.3% and 79% under less favorable and optimal conditions, respectively. The LNAPL residual saturations obtained were 21%, 26%, 29.6%, and 35.7%. Beyond approximately 2 pore volumes of water injection, no further recoveries were observed in the effluent. The low recovery factor in this stage is attributed to the development of capillary and viscous fingering in the porous medium. Following the post-treatment via COCKTAIL emulsion injection, the recovery factors significantly improved, reaching values between 99.9% and 100%. These results underscore the exceptional performance of the newly developed emulsion in eliminating all residual LNAPL after waterflooding. Moreover, the initial LNAPL residual saturation was found to have a non-significant impact on the final recovery rate during COCKTAIL emulsion injection.

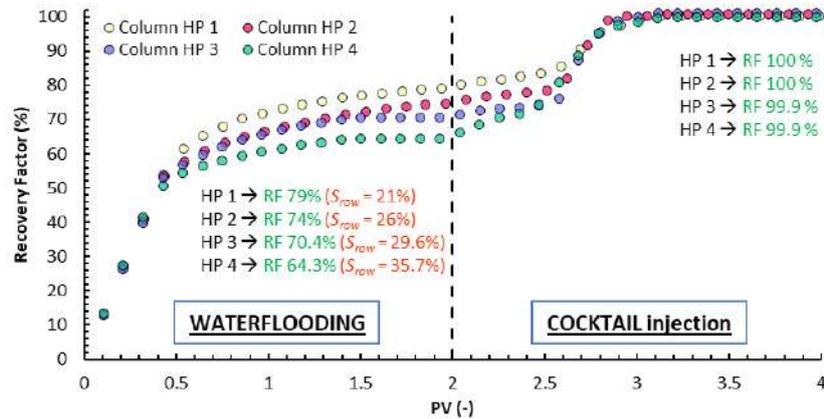


Figure 3 : LNAPL production in 1D column as a function of PV through post-treatment

## Conclusions and perspectives

Based on the results obtained the following conclusions can be drawn:

- Utilizing a combination of swelling alcohol and a polymer solution is an effective approach to enhance the recovery of residual LNAPL in heterogeneous porous media.
- The new COCKTAIL emulsion exhibited an improved recovery of 100% during direct treatment in 1D columns.
- Post-injection of COCKTAIL emulsion after waterflooding enhanced diesel removal up to 100%.
- The primary remediation mechanism through COCKTAIL emulsion in porous media is the swelling of residual diesel ganglia, leading to their subsequent mobilization.
- The combination of a polymer solution with partitioning alcohol facilitates targeted delivery of the alcohol to low-permeability areas in porous media, thereby promoting the swelling mechanism.

Future perspectives include studying the swelling mechanism of diesel ganglia at a pore scale using a Hele-Shaw cell. Furthermore, we aim to reduce the alcohol content of the COCKTAIL emulsion to minimize flushing costs.

## References

- Bernardez, L. A., & De Andrade Lima, L. R. P. (2021). Microemulsions for remediation of light non-aqueous-phase liquids in aquifer rocks. *Environmental Earth Sciences*, 80(7), 257. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09548-z>
- Charbeneau, R. J. (2006). Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids. *Vadose Zone Journal*, 5(4), 1294–1295. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0101br>
- Charbeneau, R. J., Johns, R. T., Lake, L. W., & McAdams, M. J. (2000). Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 20(3), 147–158. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2000.tb00280.x>
- Colombano, S., Davarzani, H., Van Hullebusch, E. D., Ignatiadis, I., Huguenot, D., Omirbekov, S., & Guyonnet, D. (2020). Free Product Recovery of Non-aqueous Phase Liquids in Contaminated Sites: Theory and Case Studies. In E. D. Van Hullebusch, D. Huguenot, Y. Pechaud, M.-O. Simonnot, & S. Colombano (Eds.), *Environmental Soil Remediation and Rehabilitation* (pp. 61–148). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5_2)
- Hernández-Espriú, A., Sánchez-León, E., Martínez-Santos, P., & Torres, L. G. (2013). Remediation of a diesel-contaminated soil from a pipeline accidental spill: Enhanced biodegradation and soil washing processes using natural gums and surfactants. *Journal of Soils and Sediments*, 13(1), 152–165. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0599-5>
- Jeong, S.-W., Ju, B.-K., & Lee, B.-J. (2009). Effects of alcohol-partitioning type and airflow on cosolvent flooding to benzene-LNAPL saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3), 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.102>
- Martel, K. E., Martel, R., Lefebvre, R., & Gélinas, P. J. (1998). Laboratory Study of Polymer Solutions Used for Mobility Control During In Situ NAPL Recovery. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 18(3), 103–113. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1998.tb00734.x>
- Omirbekov, S., Colombano, S., Alamooti, A., Batikh, A., Cochennec, M., Amanbek, Y., Ahmadi-Senichault, A., & Davarzani, H. (2023). Experimental study of DNAPL displacement by a new densified polymer solution and upscaling problems of aqueous polymer flow in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 252, 104120. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104120>
- Tomlinson, D. W., Rivett, M. O., Wealthall, G. P., & Sweeney, R. E. H. (2017). Understanding complex LNAPL sites: Illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. *Journal of Environmental Management*, 204, 748–756. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.015>

## Acknowledgments

This work was carried out within the framework of the MOBILMOUSSE project. The authors thank BRGM (French Geological Survey), EDF (Électricité de France), and ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie) for co-financing the project. The authors also acknowledge the financial support of the PIVOTS project from the “Region Centrale-Val-de-Loire” and the European Regional Development Fund.

# Les gels, réactifs innovants pour la dépollution *in situ*

## Retours d'expériences de plusieurs pilotes sur site

Julien Maire<sup>1</sup>, Iheb Bouzid<sup>1</sup>, Laurent Mansuelle<sup>1</sup>, Antoine Joubert<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SERPOL, Vénissieux, julien.maire@serpol.fr

### Résumé

Les gels sont des fluides prometteurs pour répondre aux principaux défis liés à la dépollution *in situ*. En zone non saturée, où la gravité limite les rayons d'injection, la viscosité des gels limite cet effet et permet d'obtenir une propagation horizontale et verticale uniforme dépassant plusieurs mètres, même dans des matériaux très grossiers. Là où le temps de contact entre la pollution adsorbée et le réactif est un enjeu, les gels, grâce à leur viscosité, sont peu mobiles, restant en place plusieurs mois même au sein de nappes très rapides et permettent d'assurer un temps de contact long entre le réactif transporté au sein du gel et le sol. Là où les forces visqueuses de l'eau sont insuffisantes pour déplacer des phases pures (hydrocarbures, solvants chlorés...), les gels ont la capacité de pousser efficacement les gouttelettes de phase vers des points de pompage. Dans tous les cas, les cheminements préférentiels causés par les différences de perméabilité sont moins un problème pour les gels (comportement non Newtonien, rhéofluidifiant) que pour les réactifs liquides classiques. Toutes ces observations sont confirmées par des essais laboratoire et pilotes sur site menés par SERPOL et ses partenaires.

### Introduction

La dépollution *in situ* est un défi pour de multiples raisons : L'apport de réactifs injectables, par exemple, est limité en zone non saturée par les faibles rayons d'action qui peuvent être atteints. En zone saturée, le temps de contact entre réactif et sol contaminé peut être réduit à cause de l'élution des réactifs par la nappe. Lorsqu'il s'agit d'aller améliorer la récupération de phases pures (hydrocarbures ou solvants chlorés), une quantité importante de phase reste piégée dans les sols, les forces appliquées par l'eau pompée sur les gouttelettes étant trop faibles pour les déplacer. En outre, la sensibilité des fluides classiques aux hétérogénéités de perméabilité ne permet pas d'imprégner les milieux de façon homogène et prédictible. SERPOL et ses partenaires, grâce au cofinancement par l'ADEME de plusieurs projets R&D collaboratifs sur le sujet, ont eu l'occasion de développer en laboratoire et de valider à l'échelle du pilote sur site, des stratégies de dépollution améliorées grâce à l'utilisation de réactifs sous formes de gel. Ces gels ont en effet plusieurs propriétés intéressantes (viscosité, comportement non Newtonien, etc...) qui sont mises à partie.

### Matériel et méthodes

Les résultats présentés seront une synthèse de différentes technologies de traitement à base de gels qui ont été évaluées sur site : (1) L'utilisation d'un gel réactif pour dégrader un polluant persistant au sein d'une nappe circulant très rapidement (10 m/j). (2) L'utilisation d'un gel de mobilisation pour

améliorer la récupération d'hydrocarbures sous une station essence, en cours de pilotage. (3) D'autres applications qui seront mises en pilotage d'ici la tenue de la conférence. Pour tous les pilotes, des stratégies de mesure et de suivi importantes et adaptées à chacun (analyses d'eau, de sol, traçages, tomographie de résistivité électrique...) ont été mises en place pour s'assurer de l'obtention de résultats de qualité. Ces résultats seront présentés. Au total, SERPOL a eu l'occasion d'injecter plusieurs centaines de m<sup>3</sup> de gel sur différents sites.

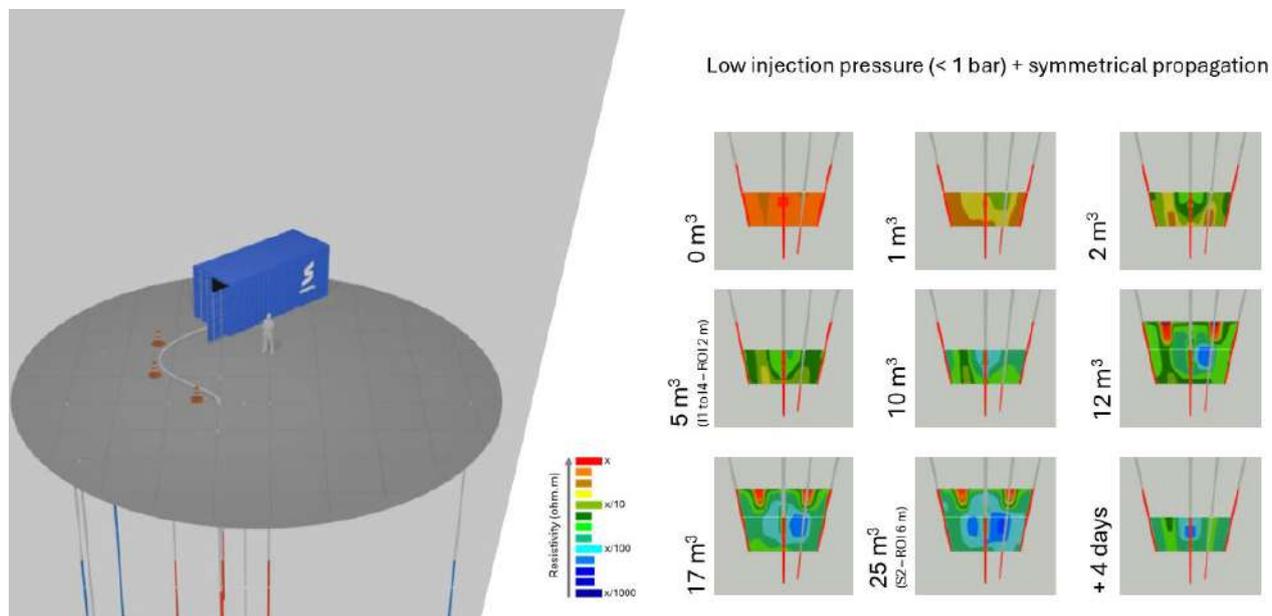


Figure 1 : Propagation du gel dans une zone saturée, visualisée par tomographie de résistivité électrique (nappe circulant à 10 m/j).

## Résultats et discussion

Les pilotes terminés ont donné d'excellents résultats. Au sein de la nappe se déplaçant très rapidement, injecter le réactif en une fois sous forme de gel a permis de le propager de façon homogène et de le maintenir en place durant plusieurs mois, assurant le temps de contact nécessaire pour la dégradation de 99 % de la pollution adsorbée au bout d'un mois. Pour le pilote de mobilisation de phase pure en cours, les résultats laboratoire ont d'ores et déjà montré que l'association de gel et de tensioactif permettait non seulement de réduire le piégeage dû aux forces capillaires (effet du tensioactif) mais également de pousser cette phase libérée grâce au gel dont la viscosité est supérieure. Les résultats à l'échelle du pilote seront acquis d'ici la conférence.

### Results for the target depth (8-12 m) – 1 month after injection

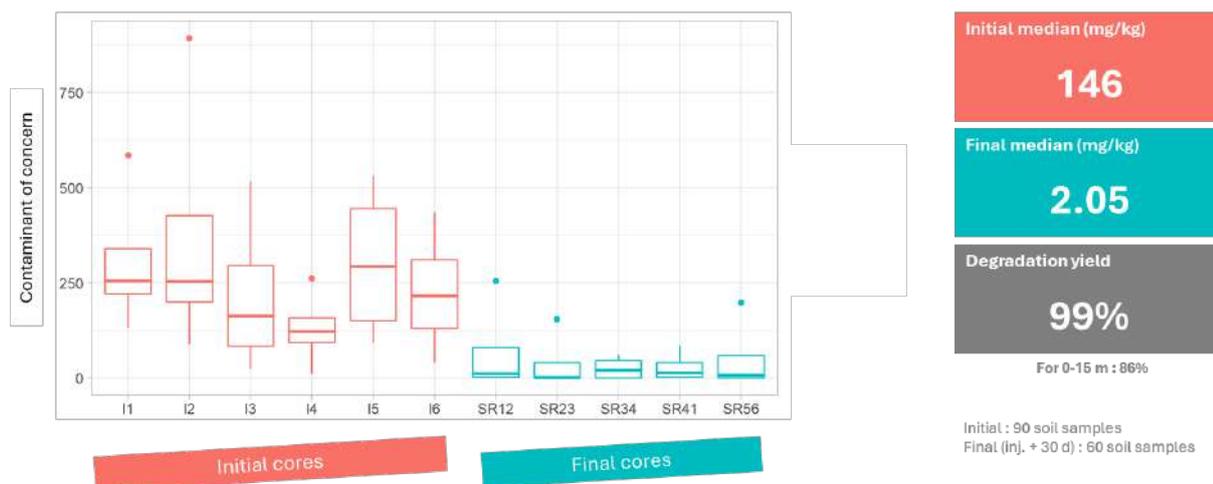


Figure 2 : Résultats de dégradation du lindane par le réactif apporté sous forme de gel (nappe circulant à 10 m/j).

## Conclusions et perspectives

Grace à leurs propriétés uniques, les gels sont des fluides très intéressants pour vectoriser de façon homogène des réactifs in situ, assurer un temps de contact long entre les réactifs et le sol contaminé. Ils permettent aussi de mobiliser des phases organiques de façon contrôlée pour améliorer leur pompage, en laissant une saturation résiduelle inférieure aux technologies de pompage classiques.

## Références

Livrables des projets GESIPOL FAMOUS, PAPIRUS et ISMIIR.

Maire et al (2024). Gels as Innovative Fluids for In Situ Remediation, Overview of Projects from Lab to Field-Scale. Communication orale à Battelle Chlorinated Conference (Denver, USA).

## Remerciements

SERPOL remercie l'ADEME pour le cofinancement des projets de recherche PAIRUS, FAMOUS et ISMIIR, au sein desquels ces technologies en rupture ont pu être développées. SERPOL remercie aussi ses partenaires au sein de ces projets R&D collaboratifs AECOM, BRGM, GENDRY, IC2MP/Univ. de Poitiers, INEOS INOVYN, INP Bordeaux, INTERA and SOLVAY.

# Suivi géophysique d'expérimentations multiphasiques relatives à la récupération de solvants chlorés en phase pure dans un milieu poreux saturé par injection de polymères

Jacques DEPARIS<sup>1</sup>, Amir ALAMOOTI<sup>1</sup>, Henri LIM<sup>1</sup>, Fabien LION<sup>1</sup>, Behshad KOOHBOR<sup>2</sup>, Stéfán COLOMBANO<sup>2</sup>

1: BRGM, Orléans, France, j.deparis@brgm.fr

2: HGM, GeoRessources, University of Lorraine, Nancy, France, Behshad.koohbor@univ-lorraine.fr

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PAPIRUS Géophy (Pompage Assisté par Puits Inclinés avec Récupération par Upwelling et injection de Stabilisants – aspect géophysique) qui a pour but de développer une méthodologie d'estimation des teneurs en polluants de type composés chlorés en phase pure (DNAPL : Dense Non-Aqueous Phase Liquids) par des méthodes indirectes. Seule la partie expérimentale du projet est présentée car la partie terrain n'a pas encore eu lieu. Le but des expériences de laboratoire est de mettre au point des modèles pétrophysiques permettant l'estimation des teneurs en polluants dans le cadre d'écoulement triphasique (eau/DNAPL/gel) à partir des mesures de résistivité complexe et de permittivité.

## Introduction

Les liquides en phase non aqueuse (NAPL), par ex. les essences ou les solvants chlorés industriels, représentent une part importante de la problématique des sites et sols pollués. Les polluants étudiés dans la présente étude sont des DNAPL (D : dense) de type chlorés. Les sources de pollution en DNAPL relarguent des polluants en phases dissoute et gazeuse, ce qui peut dans certains cas créer des problèmes sanitaires ou de ressources en eau. Le comportement des DNAPL en milieu poreux est complexe car il met en jeu des écoulements multiphasiques (eau/DNAPL/air). Il est donc primordial de bien caractériser cette pollution avant, pendant et après la dépollution (Atekwana et Atekwana, 2010; Ajo-Franklin et al., 2006).

Parmi le large éventail de propriétés géophysiques existantes, la permittivité diélectrique haute fréquence et la résistivité électrique complexe sont les plus adaptés pour pouvoir évaluer l'évolution des teneurs en polluant. Concernant la permittivité diélectrique haute fréquence, les NAPL auront des contrastes de paramètres physiques importants par rapport à l'eau qu'il remplace lors des opérations de pompage. En effet, la constante diélectrique varie de 2 pour le toluène à 10 environ pour le dichloroéthane, alors que l'eau présente une constante diélectrique de 81 (Ajo-Franklin et al, 2006). L'intérêt pour la méthode de résistivité a émergé étant donné le fait que les NAPL sont des isolants électriques ; les NAPL peuvent provoquer une augmentation de la résistivité quand ils sont sous forme de produit pur et qu'ils déplacent l'eau dans un sol saturé. La polarisation induite est sensible aux propriétés à l'échelle des pores, telles que la granulométrie, la forme des grains, la chimie des surfaces des grains et la distribution de la taille du pore (Scott et Barker, 2003, Titov et al., 2010). Des études en laboratoire ont montré que la relation entre la concentration en

NAPL et la réponse en polarisation induite est linéaire (Revil et al., 2011, Schmutz et al., 2010, 2012, Irvani et al. 2020, 2021, Colombano et al., 2021).

Dans ce travail, nous proposons de réaliser des expériences de laboratoire afin de modéliser le lien entre les teneurs en polluants et les propriétés électriques et diélectriques de matériaux. Ce modèle pétrophysiques sera ainsi utilisé pour les mesures réalisées qui devront être réalisés d'ici la fin de l'année 2024 sur le site expérimental.

## Matériel et méthodes

Le bac 2D a des dimensions de 30 × 50 × 7 cm (hauteur, largeur, profondeur). La figure 1 montre schématiquement l'avant du réservoir. Le corps du bac 2D est constitué d'un matériau résistant aux solvants appelé fluorure de polyvinylidène (PVDF). La paroi avant du réservoir, d'une épaisseur de 0,8 cm, est constituée d'un verre rectangulaire transparent utilisé pour prendre des photos de chaque étape des expériences.

La figure 1 présente la localisation des électrodes pour les mesures de résistivité électrique complexe ainsi que les quadripôles de mesures. Les cercles noir et bleu montrent respectivement la localisation des 30 électrodes de courant et des 30 électrodes de potentiel. Le courant électrique alternatif (AC) est injecté entre deux électrodes de courant en acier inoxydable et la différence de potentiel est mesurée par l'intermédiaire de deux électrodes de potentiel non polarisables fabriquées (Cu/CuSO<sub>4</sub>) au BRGM. L'ensemble des électrodes ont été placées à l'extérieur des échantillons afin d'éviter les interférences de flux qui peuvent à leur tour interférer avec les signaux de courant électrique (Maineult et al., 2004). Les électrodes impolarisables ont été fabriquées à partir d'un mélange de 72,75 g d'eau milli-Q (eau ultra-pure), 26 g de CuSO<sub>4</sub> et 1,25 g de gélatine dans 100 g de solution. La céramique poreuse a été utilisée à l'interface des électrodes non polarisables et des milieux poreux saturés. Chaque électrode non polarisable a été connectée au SIPLAB IV avec des câbles blindés. Cette appareil permet de mesurer la dépendance fréquentielle de la résistivité entre 0.001 et 2000 Hz. Pour chaque cycle, 47 mesures sont réalisées, dont 20 configurations de type dipôle-dipôle azimutal (figure 1a et b) et 27 configurations de type dipôle-dipôle équatorial (figure 1a et b). Ces deux réseaux ont été représentés sur la figure 1 respectivement par des ronds et des hexagones. Quinze sondes TDR permettant de mesurer la permittivité diélectrique haute fréquence ont été placées dans la Bac 2D (cf. figure 1).

Le monitoring visuel est assuré par une caméra qui est automatisée pour prendre une photo toutes les cinq minutes lors de la montée du DNAPL et toutes les deux minutes lors de l'injection de xanthane densifié. La caméra digitale utilisée est la Nikon® D810 équipée de lentilles NIKKOR LENS 105 (Nikon®). La résolution de la caméra est de 34 mégapixels. Le but de la prise de photo est de photographier les changements lors de l'écoulement multiphasique dans le milieu poreux et d'estimer la saturation en DNAPL après l'expérience.

Le milieu poreux est constitué principalement d'un sable de marbre dont la taille des grains est comprise entre 0,6 et 0,8 millimètres et dont la perméabilité vaut environ 145 darcy. L'eau du robinet a été dégazée à l'aide d'un réservoir à ultrasons (VWR Ultrasonic Cleaner - USC500D). L'eau est injectée à l'aide de cinq tuyaux situés au fond du réservoir. Cette phase est suivie d'une phase de drainage réalisé par l'injection de DNAPL depuis les cinq ports localisés au fond du bac à l'aide de pompes péristaltiques. Le polluant étudié est un solvant chloré prélevé sur un site de l'usine INOVYN à Tavaux (39). Enfin la phase de dépollution est réalisée par l'intermédiaire de l'injection de xanthane densifiée depuis le port inférieur central (Alamooti et al, 2024).

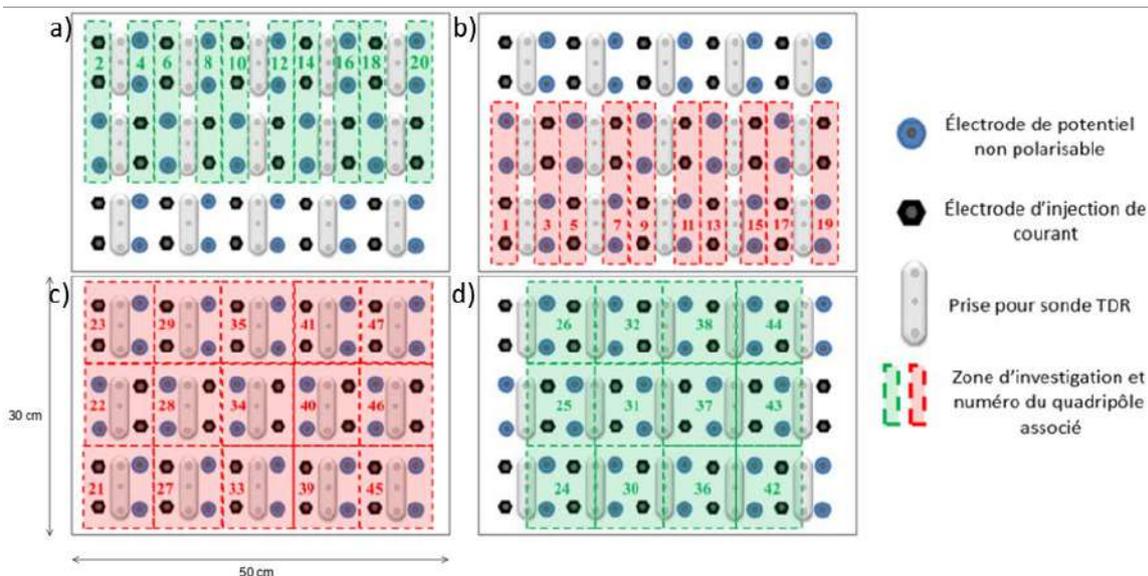


Figure 1 : Positions des électrodes et des sondes TDR dans le bac 2D avec vue de face, les 47 quadripôles de mesures sont montrés pour les 20 configurations de type dipôle-dipôle azimutal (1a et b) et les 27 configurations de type dipôle-dipôle équatorial (figure 1a et b)

## Résultats et discussion

La figure 2 présente l'évolution temporelle de l'amplitude de la résistivité (à gauche) et de la permittivité (à droite) pendant respectivement la phase de drainage de l'eau, le début de la phase de dépollution et la fin de la phase de dépollution. Ces données sont surimposées sur les photographies correspondantes.

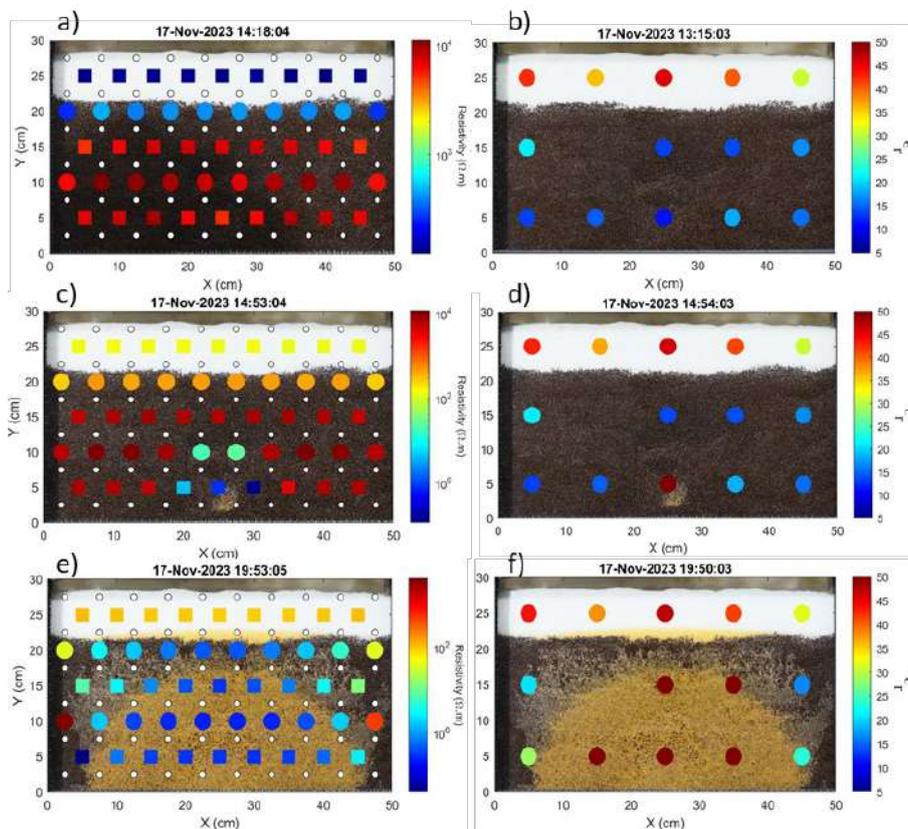


Figure 2 : Séries de photos avec mesures de résistivité (a, c, e) et de permittivité (b,d,f) respectivement pendant la phase de drainage (haut) et le début (milieu) et la fin (bas) de la phase de dépollution. Pour les mesures de résistivité, les ronds représentent les mesure de type dipole-dipole azimutale et les carrés les mesures de type dipole-dipole équatoriale.

Durant la phase d'injection du polluant (Figure 2 a et b), on constate que l'augmentation de la saturation en DNAPL a pour conséquence une augmentation de la résistivité du milieu. En effet, le DNAPL en phase pure n'est pas composé d'ions, le SIP mesure alors une très grande résistivité de l'ordre de  $10^4 \Omega \cdot m$ . Pour la permittivité relative les valeurs diminuent de 35 en début d'expérience quand le bac est saturé en eau à des valeurs proches de 15 pour les parties saturées en DNAPL.

Durant la phase d'injection de la solution, c et d pour le début de l'expérience et e et f pour la fin de l'expérience, les Figure 2 montrent que la solution est visible depuis la vitre et les outils géophysiques perçoivent également ce nouveau fluide grâce au fort contraste entre les propriétés du xanthane densifié par NaI, le DNAPL et l'eau. La solution de xanthane densifiée est très concentrée en ions sodium ( $Na^+$ ) et iodure ( $I^-$ ), la conductivité mesurée est de  $2,6 \text{ mS/cm}$  à  $20,1^\circ \text{C}$  (résistivité :  $3,85 \Omega \cdot m$ ). On mesure de faibles résistivités associées à la couleur bleue, ce qui est cohérent. On note également que la solution est associée à une très haute valeur de permittivité.

La Figure 3 présente l'évolution temporelle de l'amplitude (a) et la phase (b) de la résistivité pour trois quadripôles centraux. La localisation de ces quadripôles est indiquée sur le schéma du bac. Le code couleur indique la mesure correspondante. Pour la résistivité, durant la phase d'injection, les quadripôles de mesure de bas en haut voient successivement leur résistivité augmenter au fur et à mesure que le niveau de polluant monte sauf pour le quadripôle bleu qui n'est pas en contact avec le polluant. Durant la phase d'injection, la résistivité pour le quadripôle du bas (en rouge) chute aux alentours de quelques ohm mètres. En effet, la solution conductrice est en contact avec le quadripôle. Le quadripôle du centre (en vert) voit ensuite la résistivité diminuer brusquement jusqu'à environ une dizaine d'ohm mètres puis de manière progressive jusqu'à environ quelques ohm mètres.

En ce qui concerne le déphasage, on voit que, pendant la baseline, celui-ci est faible (inférieur à 2 mrad) et stable. La phase d'injection du polluant a pour conséquence d'augmenter le déphasage, comme le montrent des expériences passées

De plus le quadripôle du bas (en rouge) est impacté plus vite que le quadripôle du niveau moyen (en vert). Enfin le quadripôle du haut (en bleu) est peu impacté. Lors de la phase d'injection de polymère, on remarque que le déphasage diminue dès que le polymère arrive au niveau de la zone d'influence du quadripôle de mesure jusqu'à obtenir une valeur négative de l'ordre de  $-10 \text{ mrad}$ . Ces déphasages négatifs restent difficiles à expliquer mais peuvent être induits par les forts contrastes de résistivité lors de la phase de dépollution.

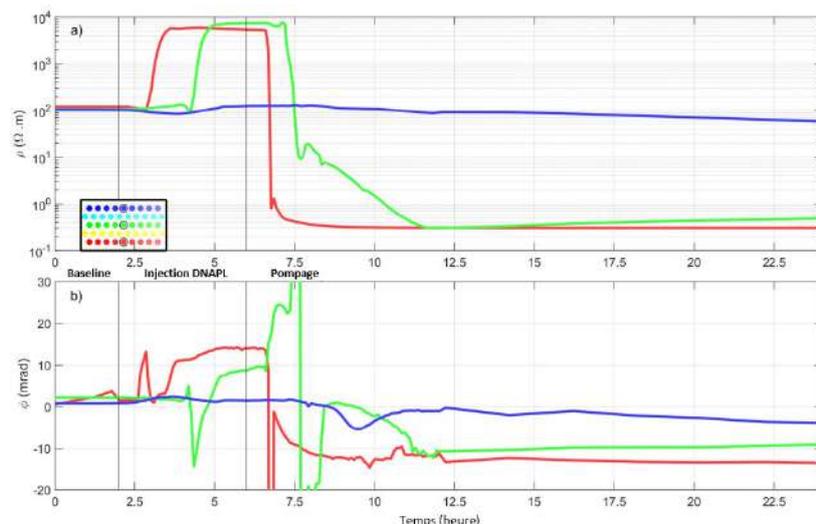


Figure 3 : Evolution temporelle de la résistivité et phase mesurées par les dispositifs équatoriaux centraux pendant l'expérience : a) amplitude, b) phase.

## Conclusions et perspectives

Des expériences de récupération de DNAPL à l'aide d'injection de polymère densifié ont été réalisées dans un bac 2D. Ces expériences ont été suivies à l'aide de mesures géophysiques et optique. Les mesures géophysiques (résistivité et permittivité) de DNAPL et gel densifié ont montré un contraste important entre ces deux phases. Le suivi des essais de dépollution par ces méthodes géophysiques a mis en lumière une bonne corrélation entre les déplacements des différentes phases liquides (DNAPL et gel densifié) et les mesures réalisées. Le suivi par méthode géophysique est fiable et encourageant pour un test à l'échelle décimétrique et métrique sur un site pollué. Ces résultats permettront de mettre au point un modèle pétrophysique par l'intermédiaire de modélisation couplé, qui sera ensuite utilisé sur les données terrain qui devront être acquises cette année.

## Références

Ajo-Franklin, J. B., Geller, J. T., & Harris, J. M. (2006). A survey of the geophysical properties of chlorinated DNAPLs. *Journal of applied geophysics*, 59(3), 177-189.

Atekwana, E. A., & Atekwana, E. A. (2010). Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: a review. *Surveys in Geophysics*, 31(2), 247-283.

Colombano, S., Davarzani, H., van Hullebusch, E. D., Huguenot, D., Guyonnet, D., Deparis, J., ... & Ignatiadis, I. (2020). Comparison of thermal and chemical enhanced recovery of DNAPL in saturated porous media: 2D tank pumping experiments and two-phase flow modelling. *Science of The Total Environment*, 143958.

Iravani, M. A., Deparis, J., Davarzani, H., Colombano, S., Guérin, R., & Maineult, A. (2020). Complex electrical resistivity and dielectric permittivity responses to dense non-aqueous phase liquids' imbibition and drainage in porous media: a laboratory study. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 25(4), 557-567.

Revil, A., Schmutz, M., & Batzle, M. L. (2011). Influence of oil wettability upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysics*, 76(5), A31-A36.

Schmutz, M., Revil, A., Vaudelet, P., Batzle, M., Viñao, P. F., & Werkema, D. D. (2010). Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International*, 183(1), 211-224.

Scott, J. B., & Barker, R. D. (2003). Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research Letters*, 30(9).

Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N., & Boyd, A. (2010). Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International*, 180(3), 1095-1106.

## Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet Papyrus et Papyrus Geophy. Les auteurs remercient l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour le cofinancement du projet dans le cadre du programme Gesipol. Nous remercions chaleureusement le soutien financier apporté au projet PIVOTS par la Région Centre – Val de Loire et le Fonds Européen de Développement Régional.