

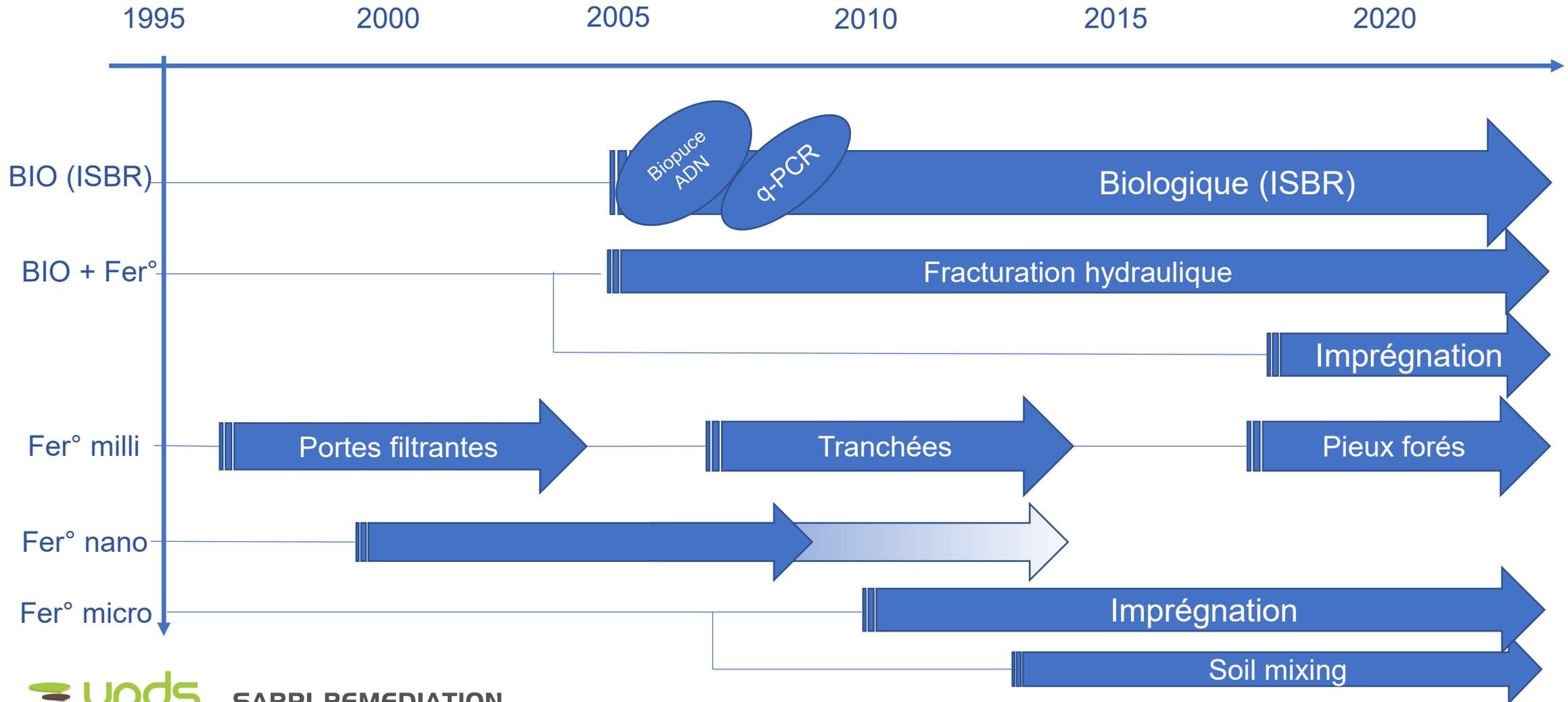


PRISE EN COMPTE DES EFFETS REBONDS DANS LES TRAITEMENTS DES COMPOSÉS CHLORÉS PAR RÉDUCTION BIOLOGIQUE (ISBR) OU CHIMIQUE (ISCR)

Boris Devic-Bassaget

1^{er} décembre 2022

Historique des traitements par réduction et applications



ISBR

In Situ Biological Reduction

Quels polluants traités

Solvants chlorés (COHV); Cr VI; perchlorates, nitrates,...

Méthode

Injection de substrat carboné

- Lactates, aisément assimilable (starter)
- Mélasse de betterave
- Huile végétale (pure ou émulsion)
- Réactifs commerciaux

Milieu et Cinétique

- Conditions rédox négatives (-50 à -350 mV)
- Points d'attention :
 - Consortium bactérien nécessaire
 - Vitesse de nappe
 - Hétérogénéités du milieu
 - Présence de phases concentrées ou libres

Vogel et McCarthy, 1985

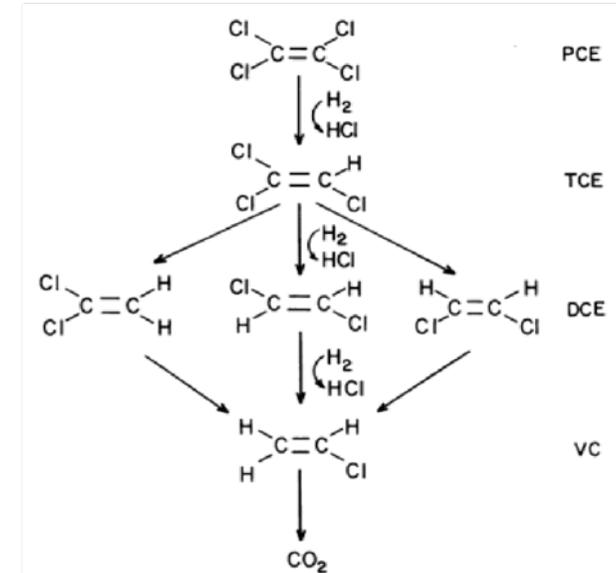
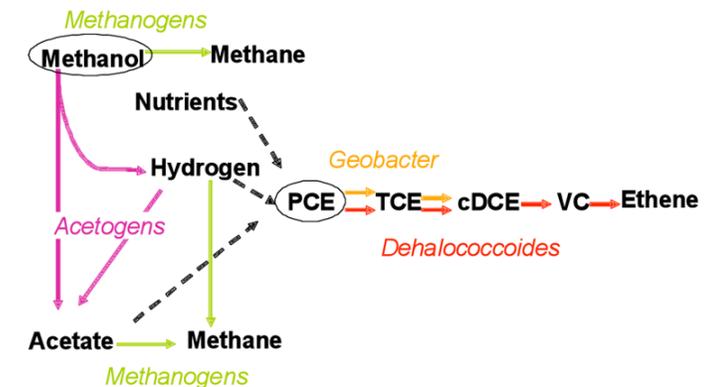
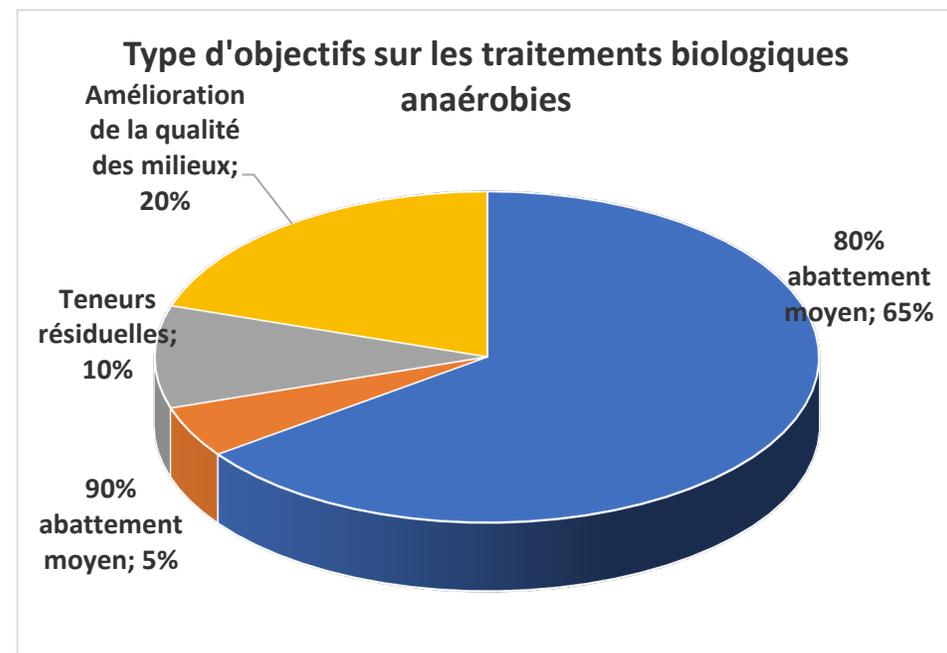
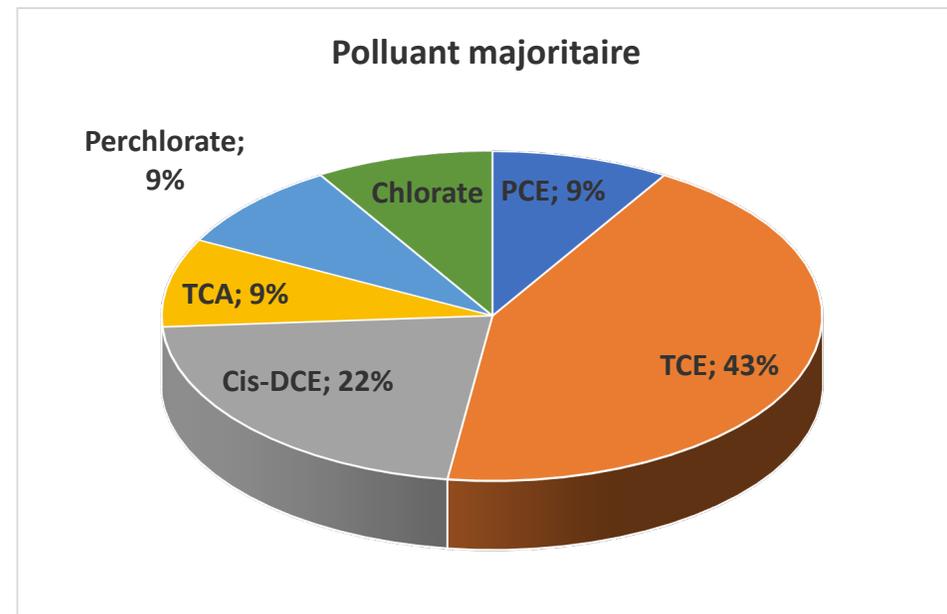
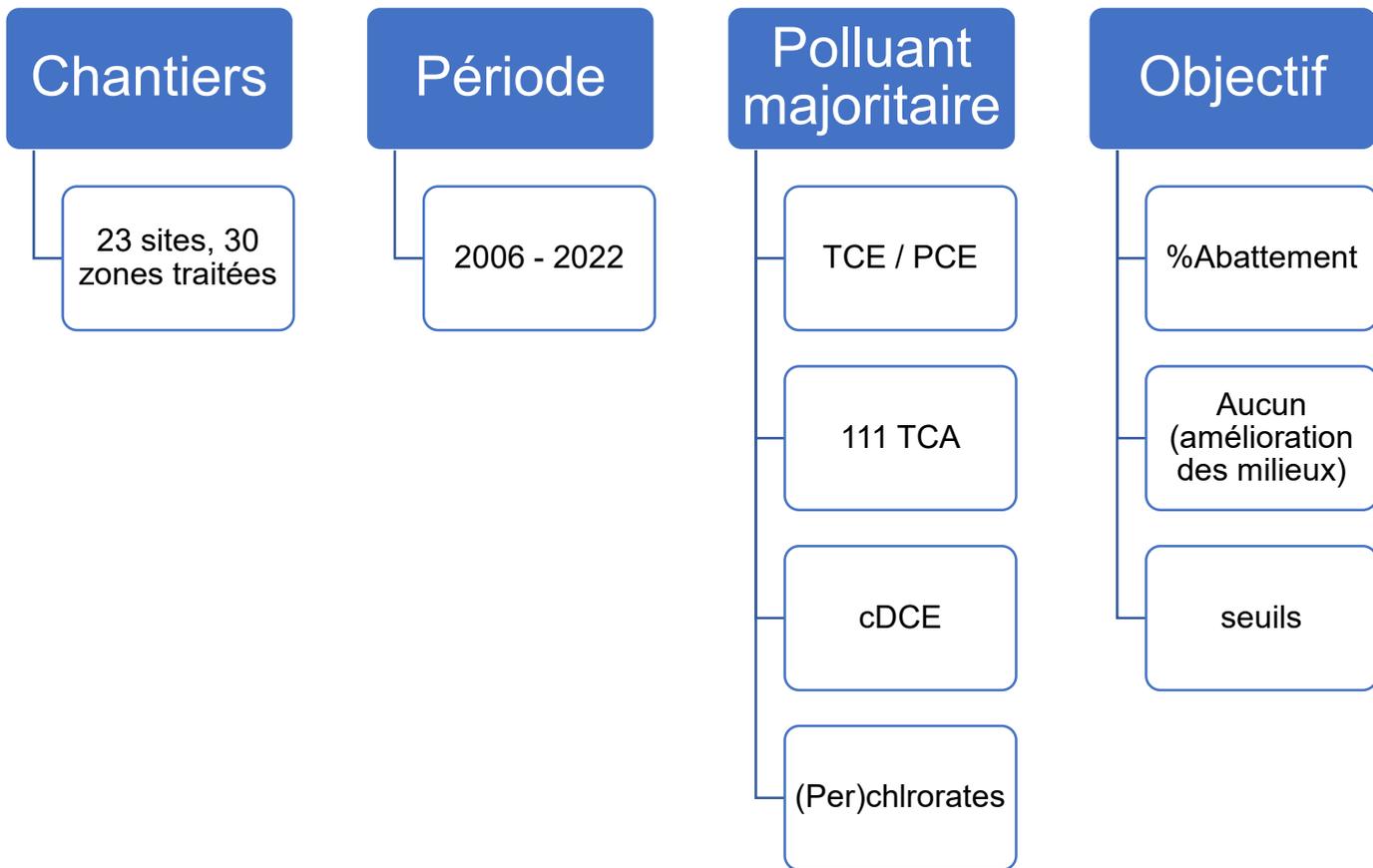


FIG. 3. Schematic for possible pathway for conversion of PCE to CO₂ through reductive dehalogenation.

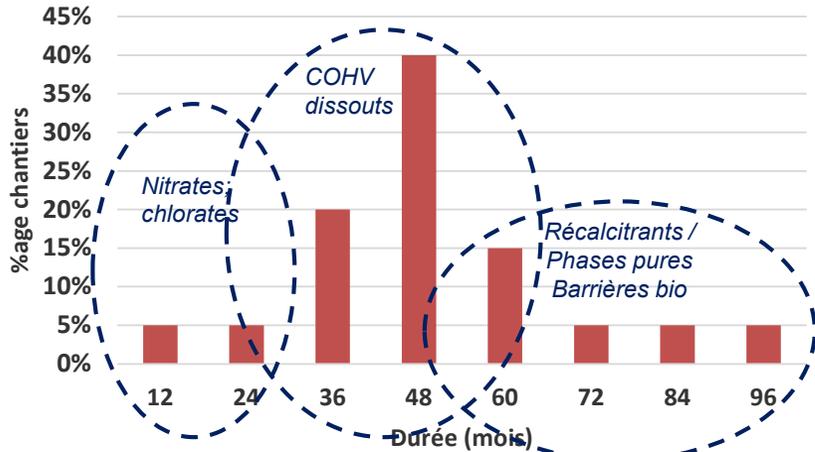


ISBR : Rex des Rex

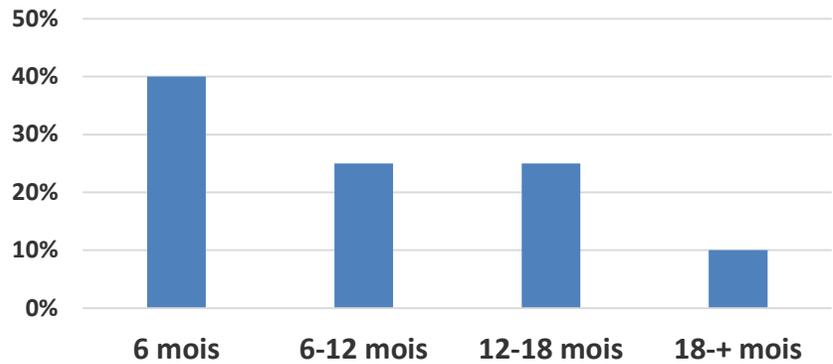


ISBR : Rex des Rex

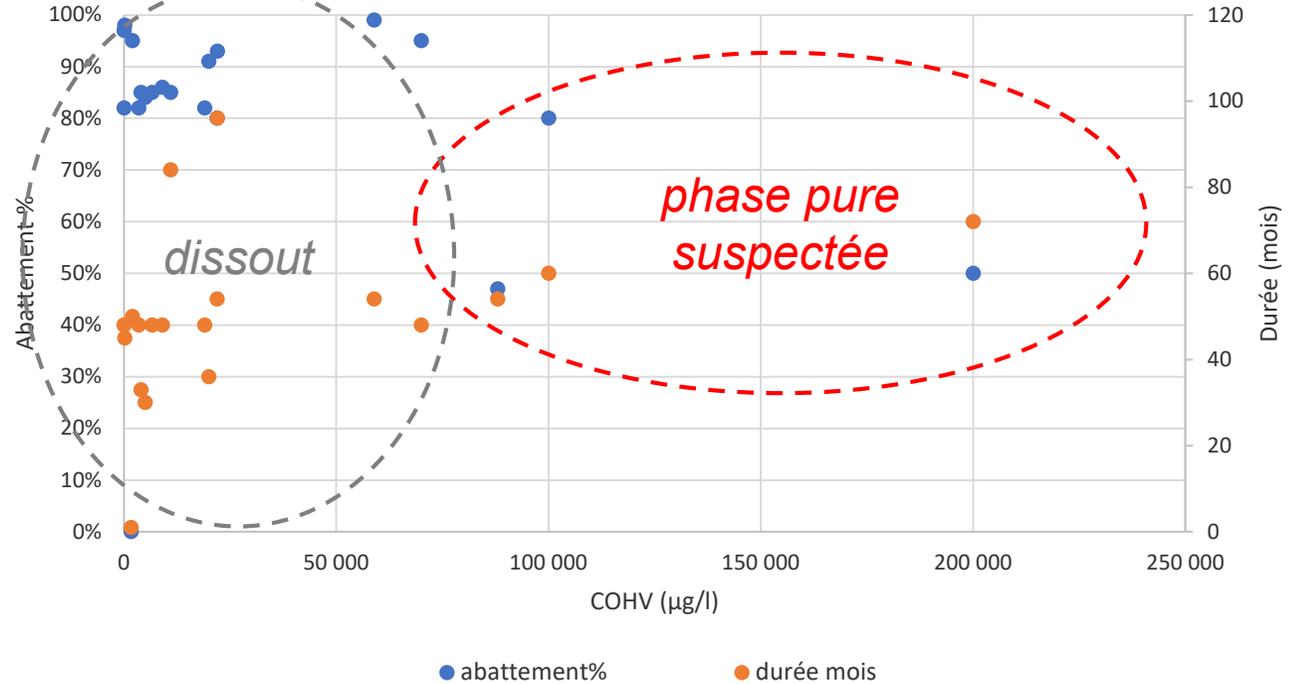
Durée (mois) ISBR COHV



Fréquence des injections



Abattement et durée selon les concentrations (Somme COHV)



Effets rebond : C'est « prévu » : durée en moyenne de 4 ans, injections multiples...

Abattements : très bons en faible concentrations, mais modérés en présence ou suspicion de phase pure (>10%* de la solubilité des composés)

ISCR (Fe⁰)

In Situ Chemical Reduction

Quels polluants traités

Solvants chlorés (COHV); Pesticides solubles, Cr VI; chlorates, nitrates, métaux (sorption)...

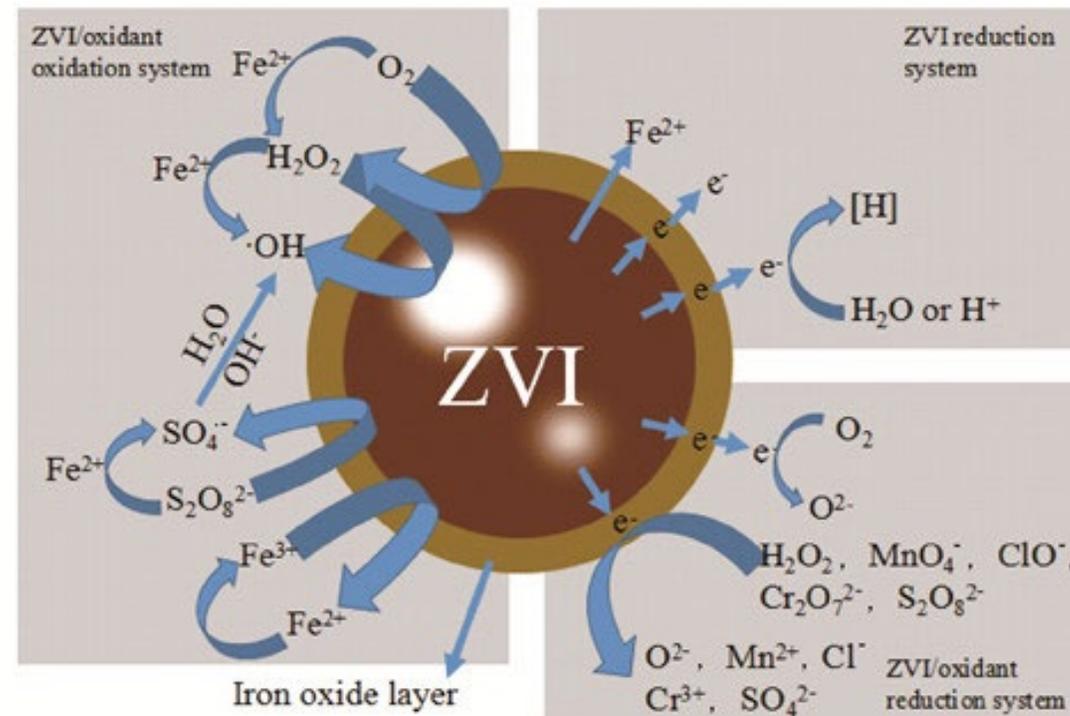
Méthode

Injection ou mélange de fer zérovalent (Fe⁰/ZVI)

- Milli-scale : mélange fer avec sable pour éviter le colmatage
- Nano-scale : injection tube crépiné ou direct push
- Micro-scale : injection (Tube à manchette / Direct push) Zone source ou BPR

Milieu et Cinétique

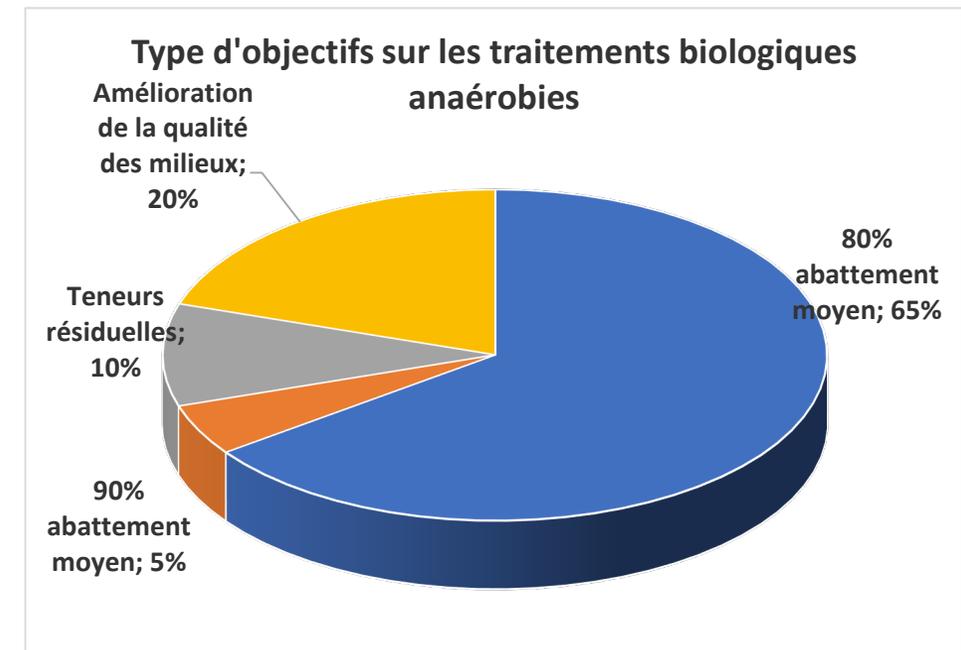
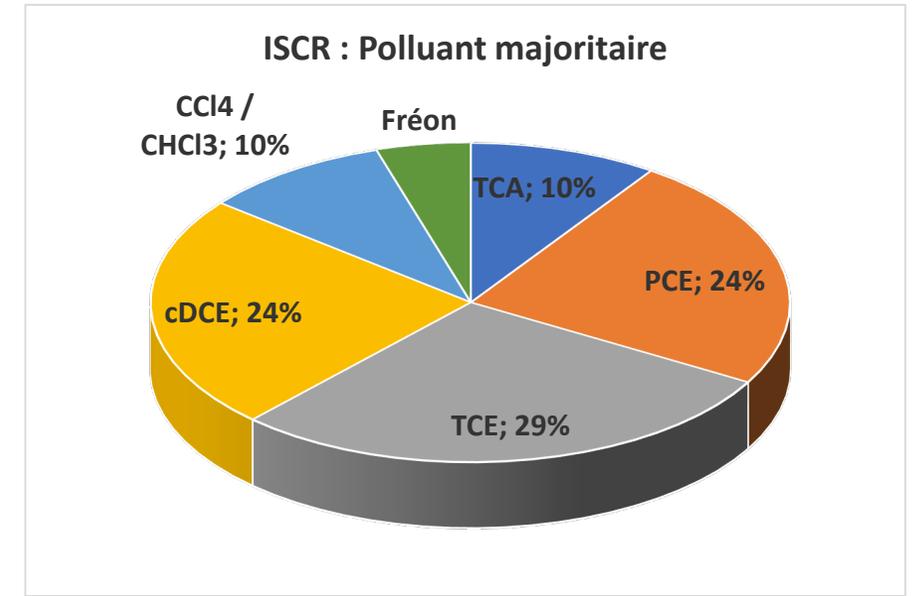
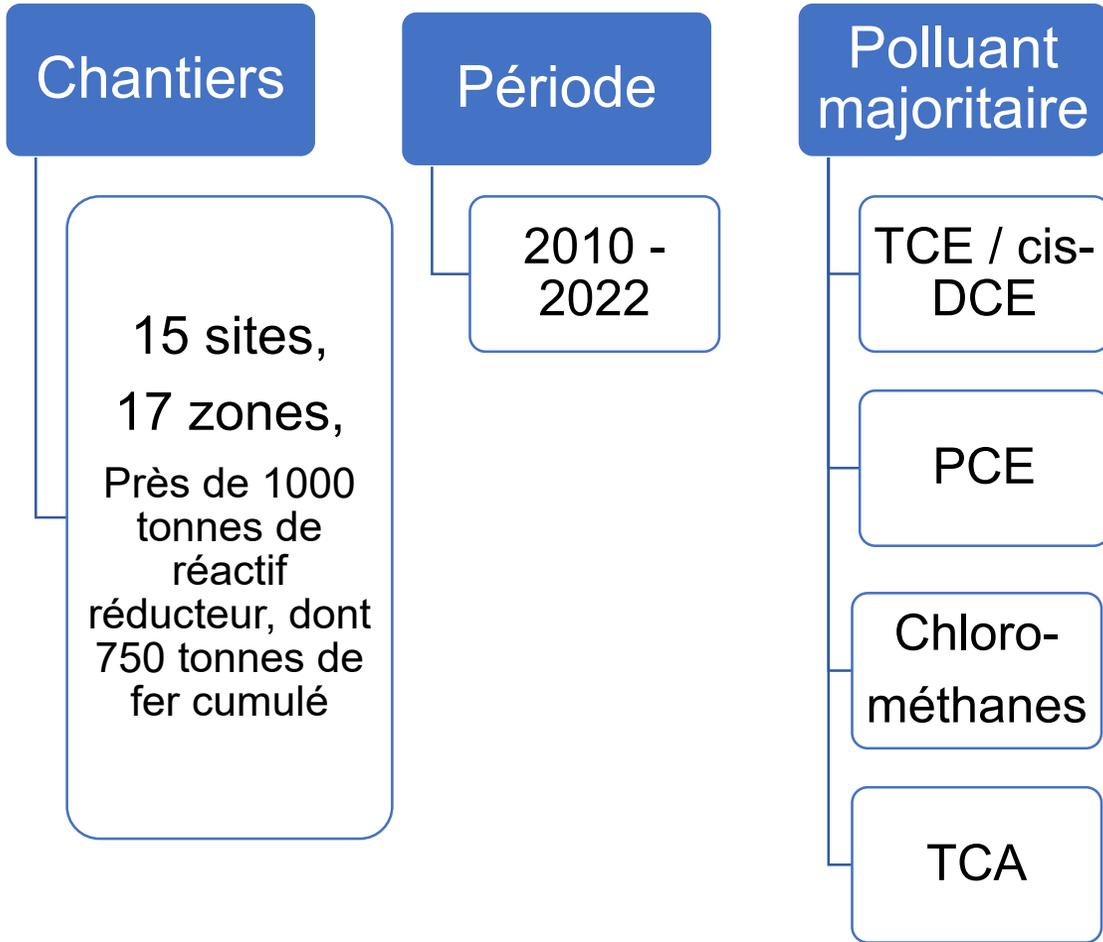
- Conditions rédox très négatives (-150 à -450 mV)
- Opération « one shot » en général
- Théoriquement rapide (T_{1/2} en heures pour chaque composé)



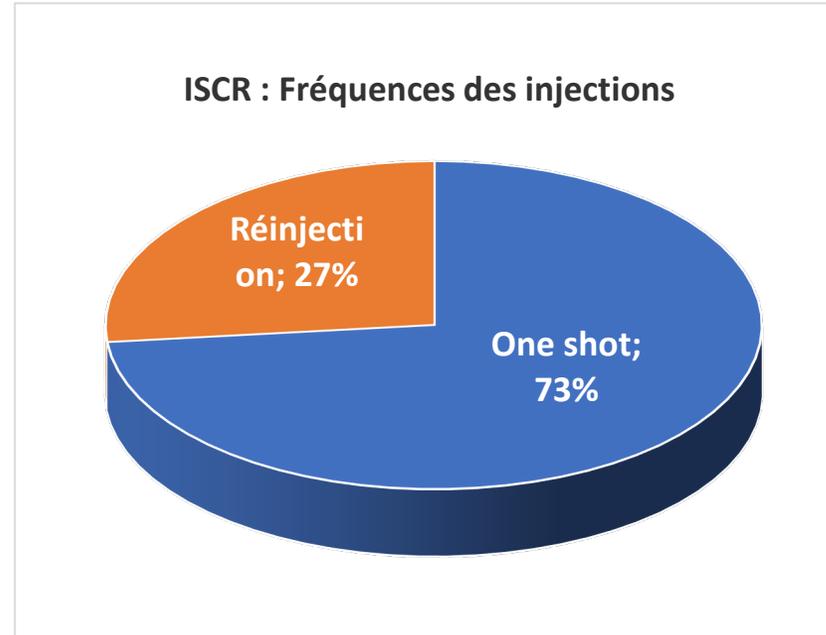
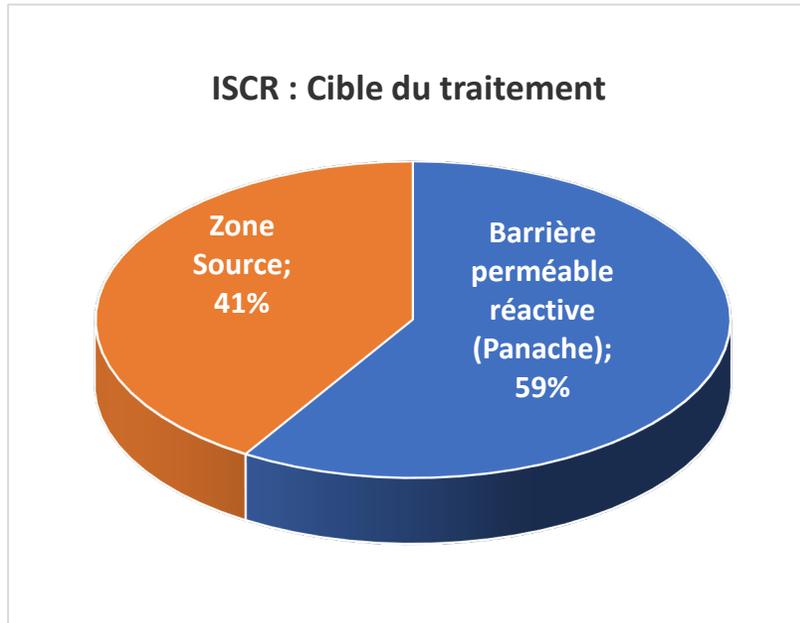
$$C = C_0 e^{-k_{obs} t}, \text{ or } \ln(C/C_0) = -k_{obs} t$$

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}$$

ISCR (Fer °): Rex des Rex



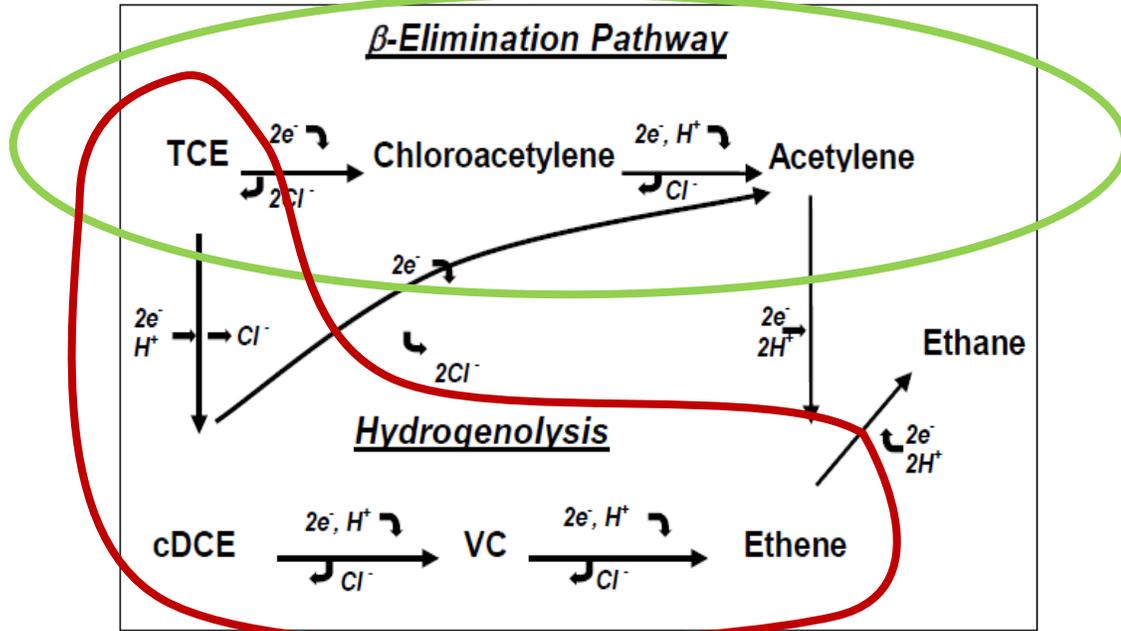
ISCR (Fer °): Rex des Rex



- Effets rebond Zone source : Faibles, mais 3 sites sur 11 ont eu des effets biologiques « induits »
- Approche ONE SHOT : reste de vigueur
- Abattements sur précurseurs (PCE / TCE / TCA / CCl₄) : très bons résultats
- Sous-produits récalcitrants : 1,2 DCA insensible, 1,1 DCA, cis-DCE et CHCl₃ plus lents
- Point d'attention en présence ou suspicion de phase pure (>10%* de la solubilité des composés)
- Le + : pas de Chlorure de Vinyle observé sur la déchloration des chloroéthylènes avec le fer⁰ (différence avec la bio)
- Attention en injection d'imprégnation : « faux rebond » dans les premiers mois qui suivent l'injection (effet de remobilisation)

ISCR (Fer °), la théorie...

Voies de réduction chimiques des éthènes chlorés (ITRC update june 2011)



Voie principale :
Bêta élimination =
absence de cis DCE et
CV
Voie secondaire
Hydrogénolyse

Figure 4-2. Iron degradation process for TCE. *Source: Arnold and Roberts 2000.*

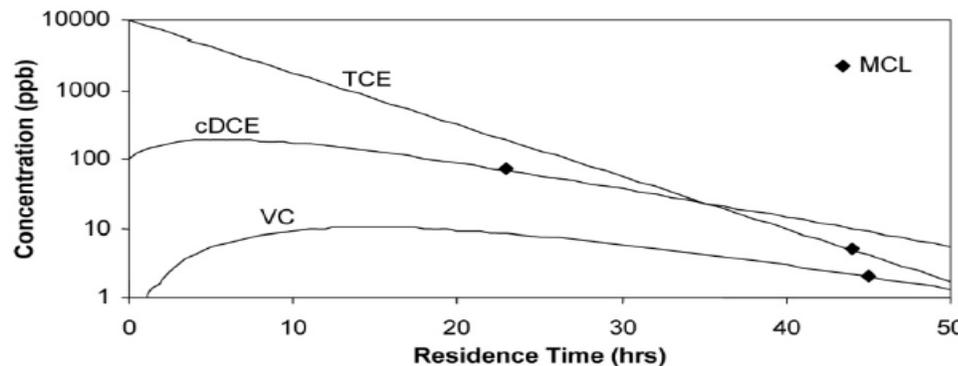


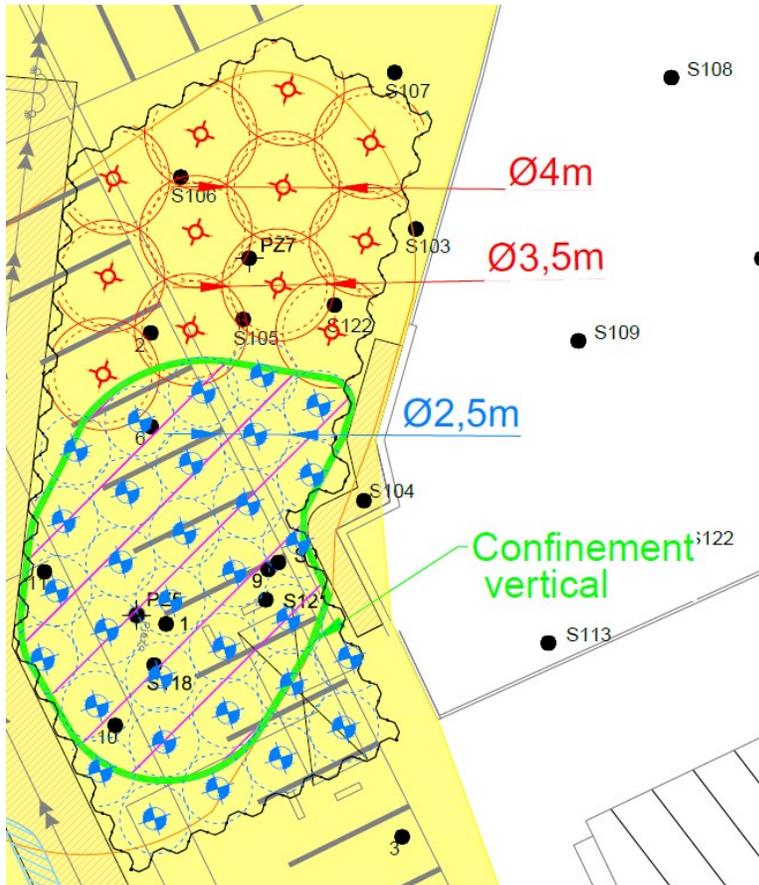
Figure 4-3. Typical trends in TCE and breakdown product concentrations in the presence of coarse ZVI. *Source: Gillham et al. 2010.*

ISBR = Maîtrise des sous-produits (cis-DCE et CV)

- ➔ ITRC : Fer zéro seul : cDCE = 0,01 à 0,1 [PCE+TCE]; CV = 0,001 TCE
- ➔ Si les valeurs cDCE+VC > 10% de du PCE+TCE ➔ biodégradation ? vrai ou faux effet rebond ???

➔ Une théorie pas toujours vraie ...

ISCR: REX1 Fer⁰ imprégnation



Site impacté

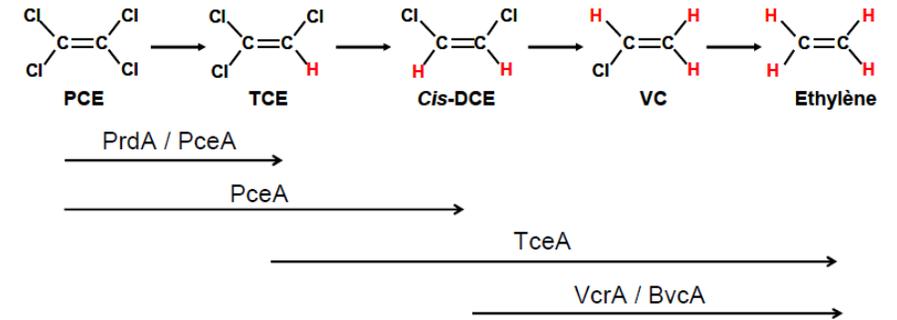
PCE =	65 000	µg/l
TCE =	110 000	µg/l
cis DCE =	1 000	µg/l
CV =	20	µg/l
Sables fins		

Pilotes labo

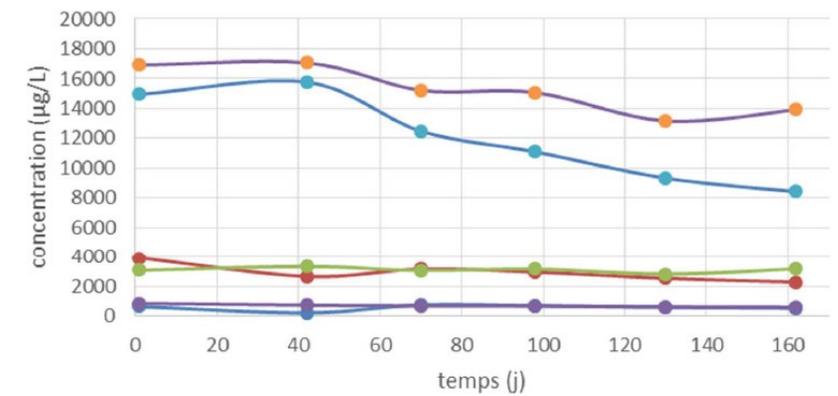
- Bio anaérobie : non concluant (microflore peu abondante)
- Très peu de COT sur sol et eaux
- Fer⁰ : concluant → ISCR retenue

Gestion du site

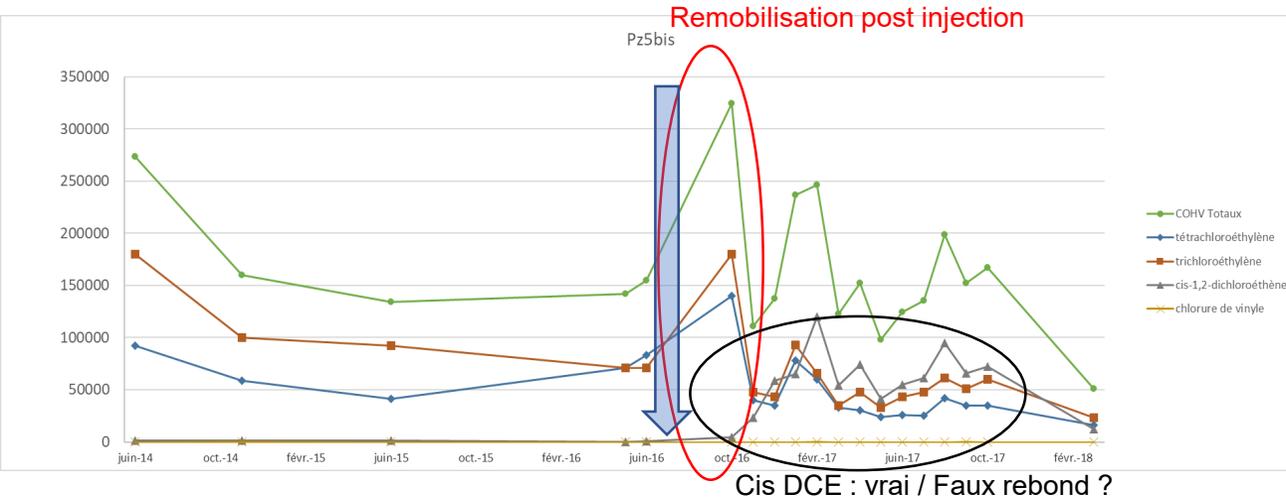
- Confinement par palplanches
- Injection imprégnation IRS Fer⁰ 80µm pur (Eau + Fer⁰, pas de polymère)
 - 2 maillages+2 concentrations
 - Zone concentrée : maillage 2,5 m pour 7 kg fer / tonne de sol
 - Zone diffuse : maillage 3,5 m pour 3,5 kg fer / tonne de sol
- Capping (éviter la montée en charge dans le confinement)



PZ5	
ARNr16S bactérien	1,7.10 ⁸
<i>tceA</i>	<313
<i>bvcA</i>	5,3 10 ²
<i>prdA</i>	<313
<i>pceA1</i>	<313
<i>pceA2</i>	<313
<i>pceA3</i>	<313
<i>vcrA</i>	<313



ISCR: REX1 Fer⁰ imprégnation

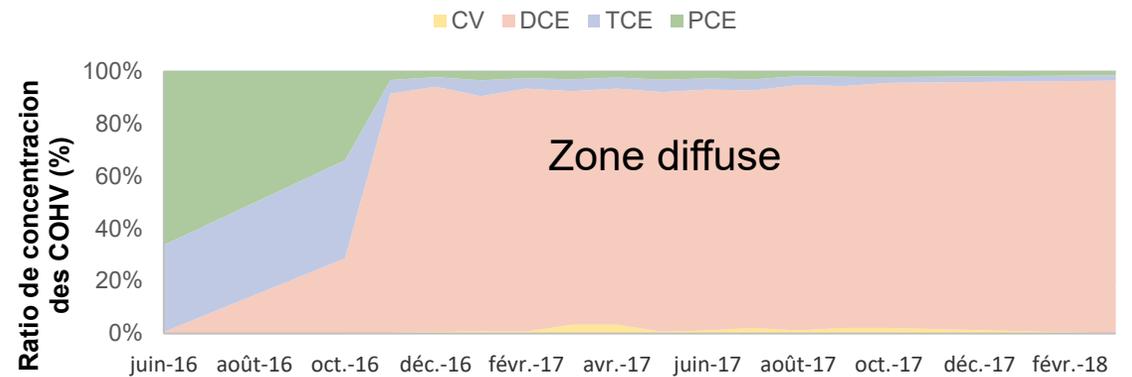
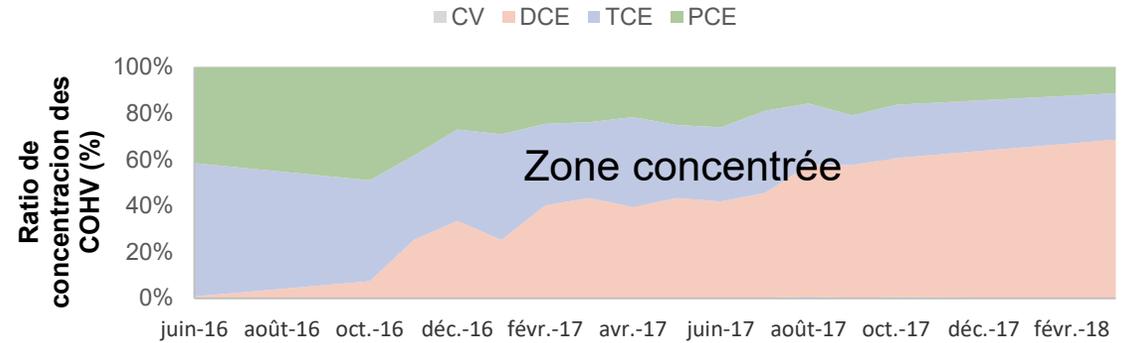


	PZ5bis	S1
ARNr16S Bactérien	1,2.10 ⁸	1,4.10 ⁹
tceA	<5000	<5000
bvcA	<5000	8,10 ⁴
prdA	<5000	<5000
pceA1	1,1.10 ⁴	1,6.10 ⁴
pceA2	5,7.10 ⁴	8,4.10 ⁵
pceA3	<50000	1,2.10 ⁷
vcrA	<5000	<5000

Tableau 3 : Concentration des différents gènes dans l'eau (copies/100mL)

Probable bactéries autotrophes qui utilisent

- le CO₂ comme source de carbone (prévisible ???),
- le dihydrogène comme donneur d'électron, $Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$
- les solvants chlorés comme accepteur terminal d'électron (Wang, 2009)

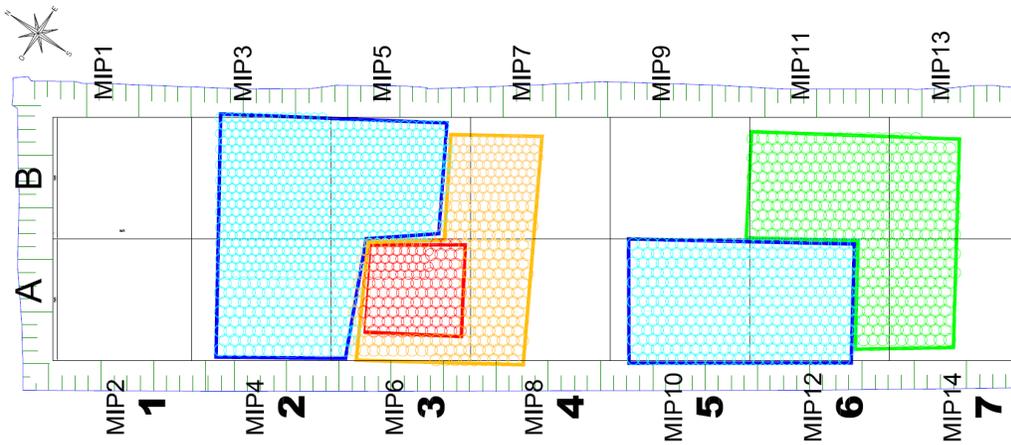


➔ Les effets biologiques (en phase dissoute) induits par l'oxydation du fer ralentissent la réduction chimique stricte (réaction par contact)

Voies d'optimisation :

- ➔ Recirculation : amélioration du contact (non possible)
- ➔ Réinjection Fer⁰ : efficacité peu probable
- ➔ Monitoring long et révision contractuelle (retenus)

ISCR: REX N°2 Soil-mixing Fer° 2%



Objectifs de traitement		ZNS (Zone non saturée)	ZI (zone interface)	ZS (zone saturée)	Atteinte des objectifs
[COHVtot sur brut] max en mg/kg MS	0 mg/kg < 80% mesures < 300 mg/kg 300 mg/kg < 10% mesures < 450 mg/kg 450 mg/kg < 10% mesures < 600 mg/kg		X	X	😊
[COHVtot] max en mg/l	0 mg/l < 80% mesures < 30 mg/l 30 mg/l < 10% mesures < 45 mg/l 45 mg/l < 10% mesures < 60 mg/l			X	😞
Coefficient de perméabilité au sein de la ZEC	1.10 ⁻⁹ m/s entre 2 et 3 m de profondeur		X		😊

Site impacté

COHV > 10000 mg/kg (objectif 300 ppm)

CAV, HCT

Limons argileux

Pilotes labo et conclusions

- Soil-mixing 1, 2 et 4% MS. 2% retenu. Effets biologiques mis en évidence comme probables
- ISCO en nappe aval pour cis-DCE

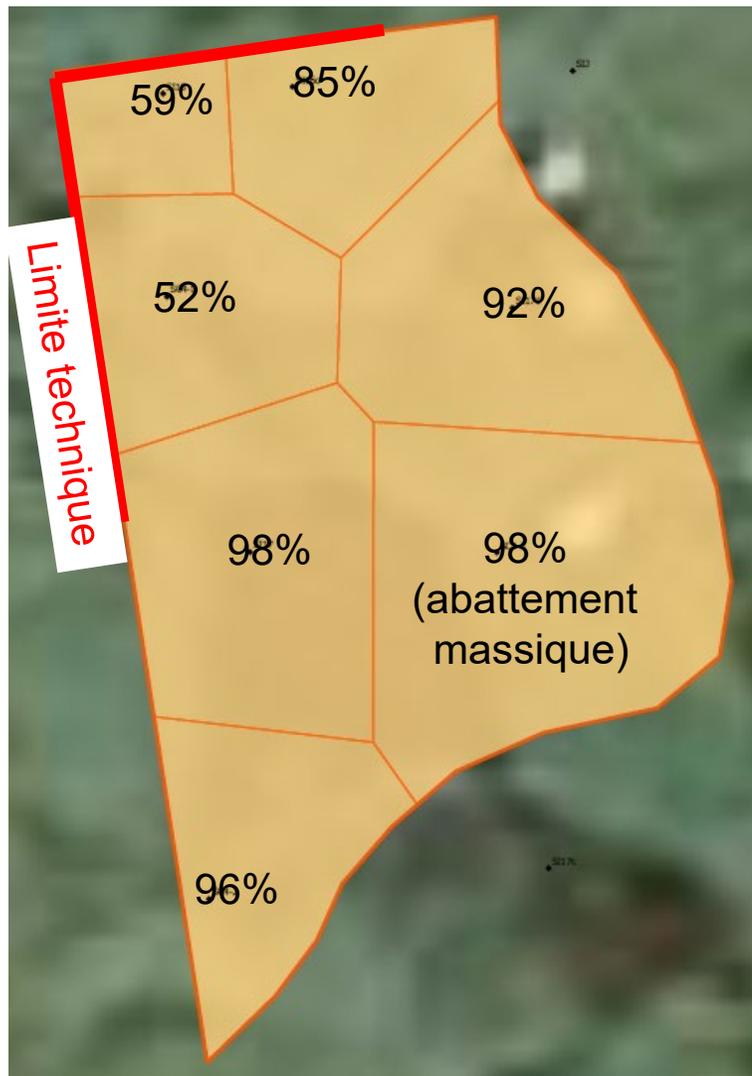
Gestion du site

- Exca 0-2 m
- Soil-mixing 2% fer sur COHV > 300 ppm
- Panache : pas de traitement (ISCO jugé non pertinent)
- Traitement sur site des terres et remblais sur GSB
- Capping (hors marché)

→ Efficacité sur brut (valeurs << objectifs)

→ Peu d'efficacité sur eaux souterraines en cis-DCE (effets biologiques confirmés* stimulation Dehalococcoides, sulfato etc...)

ISCR: REX N°3 Soil mixing Fer° 4%



Site impacté

COHV forts impacts sur sols >> 1000ppm
Objectif 80% réduction masse somme COHV
Sables limoneux - Ilimons

Pilotes labo

- Soil mixing 1, 2 et 4% MS. 4% retenu. Effets biologiques limité à une dosage de fer de 4% (cinétique ISCR > ISBR)

Gestion du site

- Soil-mixing 4% fer sur zones concentrées entre 0 et 10 m

→ Efficacité sur brut : très bonne en zone éloignée des limites techniques (réalimentation latérale) à mois post traitement

→ Efficacité sur eaux interstitielles des zones traitées (démontrée en labo)

→ Peu d'efficacité sur eaux souterraines zone périphériques (notamment cDCE à distance du traitement) → peu d'effet « aval » du soil-mixing

Conclusion : comment limiter les effets rebond?

Technique	ISBR	ISCR (Injection imprégnation)	ISCR (Fracturation hydraulique)	ISCR Soil Mixing
Réactif	Melasse / huile / lactate	ZVI ou mélange avec source carbone	ZVI ou mélange avec source carbone	ZVI
mode opératoire	Pz, Flute de pan, IRS TAM	IRS (TAM bas débit) / SPIN	Direct Push / TAM haut débit	Tarière simple
Dosage courant	+/- 5g/l par campagne	+++ 0,5 - 1 % par campagne	Faible (0,1 - 0,2%)	1%, 2% puis 4%
Porosité injectée	Efficace	Efficace à totale (x2 -x4)	1-2% (Fracturation hydraulique)	15-30%volume de sol
Débit	Lent Rapide	Lent (600-1200L/h/m)	rapide (3000 -6000 L/h/m)	
Qualité du traitement	+/- (diffusion)	++ (filtration)	Pas de mélange	+++ (optimal si sécant)
Zones Sources	+/-	++/+++	-	+++
Panache	+/-	+++	++	- (altération baisse K)
Remarque			Résurgences (faible profondeur)	Altération géotechnique
Voie d'optimisation	Améliorer le traitement Injection Sélective (TAM) ?	porosité totale injectée, maillage augmenté, recirculation (zone source confinées)		Dosage fer 4%, colonne sécantes

IRS : Injection répétitive et sélective

TAM : Tube à manchettes

K = permeabilité

→ Éviter de sous-dimensionnement =
mettre les moyens

Conclusion : management de projet

→ ISBR (bio) :

- Accepter les réinjections multiples
- Accepter la durée des traitements
- Sinon mettre les moyens (injections plus coûteuses si contrastes de perméabilité)

→ ISCR (Fer°) :

- Technique « One shot » : fonctionne dans la grande majorité des cas
- Cis-DCE possible, mais pas/peu de chlorure de vinyle
- Cinétique : processus pouvant être ralenti par les effets biologiques induits (pas toujours prévisibles au stade labo - PCT)
- accepter d'augmenter les délais de réception
- Accepter la recirculation des eaux (pour les sites hydrauliquement confinés)
- ou mettre les moyens...

→ En amont projet : Mettre plus de moyens dans les diagnostics pré-travaux en phase Etudes

→ Contractuel : Equilibrer les pénalités et retenues de garantie