

Centre Eau Terre Environnement

APPLICATION DE LA SCANOGRAPHIE À L'ÉTUDE DE L'INJECTION DE MOUSSE POUR LE TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINÉS AU DIESEL

Par

Emily Fitzhenry

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en Sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et
examinateur interne

René Lefebvre
INRS-ETE

Examinateur externe

Nicolas Fatin-Rouge
École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers
Université de Poitiers

Directeur de recherche

Richard Martel
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Thomas Robert
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Richard Martel, pour son inébranlable optimisme, la liberté qu'il m'a accordée, et le soutien financier généreux dont j'ai bénéficié, qui m'ont permis de mener un projet de maîtrise de grande étendue et profondeur. Je veux remercier les membres de l'équipe CT-scan du L.I.S.T.E., Mathieu des Roches, Philippe Letellier et Louis-Frédéric Daigle pour leur intérêt dans mon projet, et pour leur aide informatique inestimable. Je remercie également René Lefebvre et Nicolas Fatin-Rouge d'avoir accepté d'évaluer mon mémoire. Je tiens à remercier sincèrement mon codirecteur, Thomas Robert, qui a été le cerveau supplémentaire dont j'avais besoin pour mener à bien ma recherche. Merci de m'avoir transmis ton précieux savoir; pour ta patience et ton calme rassurant face à mes mini-crises existentielles; de m'avoir ordonné d'aller faire du jogging dehors quand j'étais à boutte; et pour nos nombreux échanges – des distractions bienvenues – sur la politique américaine, la radio CBC, les meilleurs IPA (du bonheur concentré), les séries télé, le ski, et j'en passe. *Pense à ça, pis on s'en reparle* c'est le refrain d'un bon mentor.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents de m'avoir toujours soutenu et encouragé, malgré la distance qui nous sépare.

SOMMAIRE EXÉCUTIF

Les projets d'excavation de sols contaminés peuvent présenter d'importantes difficultés techniques, notamment en raison de la présence d'infrastructures hors terre ou souterraines, ou en raison d'une zone source trop profonde. Dans de tels cas, il est préférable d'appliquer les technologies de réhabilitation *in situ*. L'injection de mousse pour la récupération des liquides immiscibles légers (LIL) a fait l'objet de développements importants au cours des dernières années. Toutefois, la meilleure compréhension des processus de récupération des LIL avec la mousse est limitée par la capacité d'observer les conditions à l'intérieur des milieux poreux. Ce projet a pour objectif d'étudier, à l'aide d'un scanographe tomodensitométrique, le procédé d'injection de mousse pour récupérer un LIL présent à saturation résiduelle dans un sol. La méthodologie est divisée en deux volets de recherche, soit : (1) la mise au point du scanographe médical à l'INRS-ETE et le développement d'un algorithme de traitement d'images CT; et (2) la réalisation d'essais d'injection de mousse en colonne de sable contaminé au diesel.

La mise au point du scanographe a impliqué l'acquisition d'images CT d'une colonne de sable en utilisant 80 différentes combinaisons de paramètres d'acquisition et de reconstruction, afin d'identifier quelle combinaison était la mieux adaptée pour permettre l'extraction de données de saturation pour les fluides d'intérêt (eau, air et LIL). La technique d'extraction de données qui a été intégrée à l'algorithme est basée sur des opérations de soustraction entre des séries d'images du milieu poreux acquises à différents états de saturation. Les profils de saturation en LIL extraits par l'algorithme développée concordaient bien avec les valeurs de saturation moyennes déterminées par le bilan de masse expérimental. Une série d'essais en laboratoire a été réalisée afin d'identifier la formulation tensioactive ainsi que les conditions d'injection les mieux adaptées pour la génération et la propagation de mousse en colonne de sable contaminé par du diesel, un LIL. Six tensioactifs ont fait l'objet d'un processus de sélection comprenant la mesure de leurs propriétés physiques, des essais de stabilité de mousse en lot, et des essais de co-injection de mousse par paliers croissants de débits constants. Par la suite, deux essais de co-injection de mousse en colonne de sable contaminé par du LIL, réalisés respectivement à haute et à basse pressions, ont été imaginés au scanographe. Les données extraites des images CT ont permis de comparer les deux scénarios au niveau de la structure de la mousse et de la dynamique de désaturation du LIL.

À l'issu des essais en laboratoire, les plages de conditions initiales de terrain pour lesquelles la mise en œuvre des procédés d'injection de mousse développés serait envisageable ont été estimées. Des travaux futurs seront nécessaires pour optimiser la formulation de la solution

tensioactive afin d'abaisser davantage la tension interfaciale du système, et pour tester différentes stratégies d'injection dans le but de minimiser l'effet de colmatage du milieu par la mousse visqueuse.

Mots clés : Milieux poreux, réhabilitation *in situ*, diesel, solutions tensioactives, mousse, débit fractionné de gaz, scanographie tomodensitométrique, gradient de pression, profils de saturation, mobilisation.

EXECUTIVE SUMMARY

Excavation of contaminated soil can be technically infeasible on sites with existing aboveground or underground infrastructures, or on sites with relatively deep contaminant source zones. *In situ* remediation strategies are warranted in such cases. In recent years, significant advances have been made in the development of the surfactant foam injection technology for the recovery of Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPLs). However, the interactions that occur between LNAPL and foam remain poorly understood given how difficult it is to observe the conditions inside porous media. The main objective of this project was to use X-ray Computed Tomography (CT) imaging techniques to study surfactant foam injection for the enhanced recovery of diesel, an LNAPL, trapped in soil at residual saturation. The methodology of the project was divided into two general parts: (1) optimization of a medical CT-scanner and development of an image-processing algorithm, and; (2) carrying out foam injection experiments in diesel-contaminated sand columns.

The optimization process for the CT-scanner involved acquiring CT images of a sand column using 80 different combinations of acquisition and reconstruction parameters, in order to identify the combination best suited for extracting the saturation data for the fluids of interest (water, air, LNAPL). The data extraction approach that was integrated into the algorithm was based on the principle of image subtraction between stacks of images of the porous medium at different saturation states. The LNAPL saturation profiles extracted using the algorithm developed were found to be in good agreement with the average saturation values as determined by experimental mass-balance. A series of laboratory experiments was carried out in order to identify the surfactant solution formulation as well as the injection parameters that are most conducive for generating and propagating foam within the LNAPL-contaminated sand column. Six surfactant candidates were subjected to a selection process, which included measurement of their physical properties, bulk foam stability tests, as well as foam flow-rate tests. Finally, two co-injection foam experiments were carried out in LNAPL-contaminated sand columns, respectively at high- and low-pressure, and imaged using the optimized CT protocol. The data subsequently extracted from CT images was used to compare the two pressure conditions, in terms of the evolution of foam morphology and the LNAPL desaturation dynamics involved over the course of the injection.

Following the laboratory column experiments, the field-scale applicability range of the two foam injection protocols tested were evaluated. Further work will be required to optimize the surfactant solution to achieve ultra-low IFT values and thus improve recovery efficiency at low pressures, as well as to develop an injection strategy that limits pore plugging by viscous foam.

Keywords: Porous medium, *in situ* remediation, diesel, surfactant solutions, foam, gas fractional flow rate, computed tomography, pressure gradient, fluid saturation profiles, mobilization.

TABLE DES MATIÈRES

SECTION I : INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 INTRODUCTION.....	3
1.1 CADRE DU PROJET.....	3
1.1.1 <i>Les contaminants organiques</i>	3
1.1.2 <i>Technologies de réhabilitation in situ</i>	5
1.1.3 <i>Contrôle de la mobilité des solutions de lavage à l'aide de polymères</i>	6
1.2 PROBLÉMATIQUE	6
1.3 HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE.....	7
1.4 FICHIERS ÉLECTRONIQUES	8
2 CONCEPTS THÉORIQUES ET REVUE DE LITTÉRATURE.....	9
2.1 NOTIONS DE BASE DE L'ÉCOULEMENT MULTIPHASE EN MILIEU POREUX.....	9
2.1.1 <i>Viscosité</i>	9
2.1.2 <i>Mouillabilité, tension interfaciale et pression capillaire</i>	9
2.1.3 <i>Saturation et perméabilité</i>	11
2.1.4 <i>Courbes de rétention capillaire : imbibition et drainage</i>	12
2.1.4.1 <i>Mécanismes de piégeage du LIL résiduel</i>	13
2.1.5 <i>Modèles de capillarité et de perméabilité relative</i>	13
2.1.6 <i>Distribution d'un LIL dans le milieu poreux</i>	14
2.2 LA MOUSSE EN MILIEU POREUX.....	16
2.2.1 <i>Amélioration de l'efficacité de balayage.....</i>	17
2.2.1.1 <i>Propriétés visqueuses de la mousse : stabilisation du front d'injection</i>	17
2.2.1.2 <i>Propriétés non-newtoniennes de la mousse : régularisation du profil des conductivités hydrauliques</i>	20
2.2.2 <i>Mécanismes de récupération</i>	24
2.2.2.1 <i>Solubilisation</i>	24
2.2.2.2 <i>Mobilisation (déplacement immiscible).....</i>	26
2.2.2.3 <i>Volatilisation</i>	27
2.2.3 <i>Conditions pour la génération et la propagation de mousse.....</i>	27
2.2.3.1 <i>Conditions d'injection</i>	28
2.2.3.2 <i>Formulation de la solution tensioactive</i>	33
2.2.4 <i>Effet des phases organiques.....</i>	39
2.2.4.1 <i>Théorie</i>	39
2.2.4.2 <i>Observations expérimentales à l'extérieur du milieu poreux</i>	41

2.2.4.3	Observations expérimentales en milieu poreux.....	42
2.2.5	<i>Essais à l'échelle du laboratoire et du terrain</i>	45
2.2.5.1	Mise au point d'un protocole d'injection de mousse en laboratoire	45
2.2.5.2	Démonstrations à l'échelle terrain	48
2.3	SCANOGRAPHIE TOMODENSITOMÉTRIQUE	51
2.3.1	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	51
2.3.1.1	Interaction entre le rayonnement et la matière	53
2.3.1.2	<i>Effet de volume partiel.....</i>	53
2.3.1.3	<i>Apport de la scanographie à l'étude de l'injection de mousse</i>	55
2.3.1.4	Analyse quantitative des images CT	56
SECTION II : ARTICLES		59
3	DUAL-ENERGY CT SCAN PROTOCOL OPTIMIZATION TO MONITOR TRANSIENT FLUID SATURATION DISTRIBUTIONS DURING THREE-PHASE FLOW IN SAND COLUMNS.....	61
RÉSUMÉ	63	
ABSTRACT	64	
3.1	INTRODUCTION	64
3.1.1	<i>Basic principles of X-ray computed tomography.....</i>	66
3.1.2	<i>Study approach and objectives</i>	67
3.2	METHODOLOGY	68
3.2.1	<i>Chemicals and materials</i>	68
3.2.1.1	Doping agent.....	69
3.2.2	<i>In situ characterization of fluid attenuation values</i>	71
3.2.3	<i>Sand column preparation and CT imaging sequence</i>	72
3.2.4	<i>Quantitative analysis of CT images</i>	76
3.2.4.1	Noise reduction and volume registration	77
3.2.4.2	Porosity measurement	78
3.2.4.3	Imaging two-fluid systems: drainage and imbibition	79
3.2.4.4	Imaging three-fluid systems: LNAPL displacement by foam	79
3.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	81
3.3.1	<i>Dual-energy CT protocol optimization</i>	81
3.3.1.1	Choice of doping agent concentration	82
3.3.1.2	Choice of X-ray energies and optimal reconstruction parameters	83
3.3.2	<i>Evaluating the accuracy of data extracted from CT images</i>	85
3.3.2.1	Porosity	85
3.3.2.2	Two-phase system	86
3.3.2.3	Three-phase system.....	87
3.4	CONCLUSIONS.....	91
3.5	ACKNOWLEDGEMENTS	93

4	FOAM INJECTION FOR ENHANCED RECOVERY OF DIESEL FUEL IN SOILS: SAND COLUMN TESTS MONITORED BY CT SCAN IMAGERY.....	95
RÉSUMÉ		97
ABSTRACT		98
4.1	INTRODUCTION	98
4.1.1	<i>Enhanced NAPL recovery using surfactant foams.....</i>	99
4.1.2	<i>Research hypothesis, approach and objectives.....</i>	101
4.2	MATERIALS AND METHODS	102
4.2.1	<i>Chemicals.....</i>	102
4.2.1.1	Measurement of viscosities, densities, interfacial tensions and CMCs.....	102
4.2.2	<i>Batch tests for foam stability</i>	104
4.2.3	<i>Sand column experiments.....</i>	106
4.2.3.1	Experimental setup.....	106
4.2.3.2	CT measurements.....	109
4.2.3.3	Water and diesel fuel saturation	111
4.2.3.4	Preliminary foam flow-rate tests	112
4.2.3.5	Foam injection with CT imaging	114
4.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	115
4.3.1	<i>Bulk foam stability in the presence and absence of diesel</i>	115
4.3.2	<i>Foam injection flow-rate tests.....</i>	117
4.3.3	<i>CB:SDS foam injection experiments studied with the CT-scanner.....</i>	119
4.3.3.1	General progression of the experiments	120
4.3.3.2	Mass-balance.....	122
4.3.3.3	Evolution of foam morphology	124
4.3.3.4	Investigation of recovery mechanisms	127
4.3.3.5	LNAPL desaturation dynamics	129
4.3.4	<i>Evaluation of field-scale feasibility</i>	132
4.3.5	<i>Considerations for future research.....</i>	134
4.4	CONCLUSION.....	135
4.5	ACKNOWLEDGEMENTS	137
SECTION III : CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS		139
5	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS	141
BIBLIOGRAPHIE.....		145

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1. POUR UN SYSTÈME DIPHASIQUE EAU-HUILE MOUILLANT À L'EAU, EN FONCTION DE LA SATURATION EN EAU : A) LA PERMÉABILITÉ RELATIVE (LEFEBVRE & MARTEL, 2019) ET B) LES COURBES CAPILLAIRES (LEFEBVRE & BOUTIN, 2000).	12
FIGURE 2-2. CARACTÉRISTIQUES DE LA MOUSSE. DES EXPLICATIONS CONCERNANT CHACUN DES PROCESSUS ÉVOQUÉS SUR CETTE FIGURE SONT FOURNIES AUX SECTIONS 2.2.1 ET 2.2.2.	17
FIGURE 2-3. AVANCÉE DU FRONT DE DÉPLACEMENT POUR DIFFÉRENTS RAPPORTS DE MOBILITÉ M DANS UN BAC DE SABLE À TROIS COUCHES, TIRÉ DE K.E. MARTEL <i>ET AL.</i> (1998). LA PERMÉABILITÉ DE LA COUCHE CENTRALE EST PLUS GRANDE QUE CELLE DES COUCHES SUS- ET SOUS-JACENTES. LES LIGNES TRACÉES REPRÉSENTENT LA POSITION DU FRONT DE DÉPLACEMENT À DIFFÉRENTS TEMPS LORS DE L'INJECTION DE SOLUTIONS DE XANTHANE ET D'EAU.	18
FIGURE 2-4. SCHÉMA DES DIFFÉRENTES TEXTURES DE MOUSSE EN MILIEU POREUX : A) ABSENCE DE MOUSSE, B) MOUSSE FORTE, ET C) MOUSSE FAIBLE, TIRÉ DE MAIRE <i>ET AL.</i> (2015). LES ZONES HACHURÉES, BLANCHES ET GRISES REPRÉSENTENT RESPECTIVEMENT LES GRAINS DE SOL, LE GAZ, ET LA PHASE AQUEUSE (PHASE CONTINUE, OU LAMELLES).	19
FIGURE 2-5. GRAPHIQUES SCHÉMATIQUES POUR UNE MOUSSE DONT LA TRANSITION ENTRE LES RÉGIMES <i>LOW QUALITY</i> (LQ) ET <i>HIGH QUALITY</i> (HQ) A LIEU POUR UN F_Q DE 67%, TIRÉS DE MAIRE (2018). LA LIGNE A-B TRACE LA VARIATION DU F_Q DE 0 À 100% POUR UN Q_{MOUSSE} FIXE : A) CONTOURS DE PRESSION (GRIS) EN FONCTION DES VITESSES RESPECTIVES DU GAZ ET DU LIQUIDE, ET B) GRADIENT DE PRESSION ENGENDRÉ PAR LA MOUSSE EN FONCTION DE F_Q POUR UN Q_{MOUSSE} FIXE. IL FAUT SE MÉFIER DES DEUX EXTRÉMITÉS DE LA LIGNE A-B TELLES QUE DESSINÉES SCHÉMATIQUEMENT, PUISQUE POUR L'INJECTION À DÉBIT CONSTANT DE LIQUIDE PUR ($F_Q = 0\%$) OU DE GAZ PUR ($F_Q = 100\%$), LES GRADIENTS DE PRESSION NE SERAIENT PAS NULS ($\nabla P > 0$).	21
FIGURE 2-6. STRUCTURE DES PAROIS DE BULLES DE MOUSSE, AVEC LE GAZ (EN VERT), LA SOLUTION TENSIOACTIVE (EN BLEU) ET LA PHASE ORGANIQUE (EN ROUGE) ADAPTÉ DE FARAJZADEH <i>ET AL.</i> (2012).	24
FIGURE 2-7. À GAUCHE, VISUALISATION DE GOUTTELETTES DE N-HEXADÉCANE, COLORÉ PAR DU OIL RED-O, INCORPORÉES DANS LES LAMELLES D'UNE MOUSSE HORS MILIEU POREUX (SIMJOO <i>ET AL.</i> , 2013B). À DROITE, SCHÉMA THÉORIQUE ILLUSTRANT LA CONFIGURATION DES MONOMÈRES DE TENSIOACTIF (GAZ EN VERT, SOLUTION TENSIOACTIVE EN BLEU, PHASE ORGANIQUE EN ROUGE), ADAPTÉ DE DENKOV (2004).	25
FIGURE 2-8. A) COURBE DE DÉSATURATION CAPILLAIRE SCHÉMATIQUE (TIRÉ DE (LAKE, 1989), ET B) EFFET DE TENSIOACTIFS SUR LA DÉSATURATION CAPILLAIRE D'UN LID (TIRÉ DE (DWARAKANATH <i>ET AL.</i> , 2002).	26
FIGURE 2-9: LISTE DES PRINCIPAUX PARAMÈTRES D'ACQUISITION ET DE RECONSTRUCTION D'UN SCANOGRAPHE, ET DESCRIPTION DE L'INFLUENCE QUE CHACUN PEUT AVOIR SUR LES IMAGES CT RÉSULTANTES.....	54
FIGURE 3-1: SCHEMATIC OF THE COLUMN USED FOR CT SCAN EXPERIMENTS.	69
FIGURE 3-2: CT IMAGES OF AN UN-COMPACTED SAND COLUMN, SHOWING THE VISUAL CONTRAST BETWEEN PURE WATER AND THE LNAPL (DIESEL FUEL CONTAINING VARYING CONCENTRATIONS OF IDD, FROM LEFT TO RIGHT: 0, 5, 10, AND 20 WT%). BLACK AREAS ON THE IMAGES CORRESPOND TO EMPTY SPACE (AIR; LOW ATTENUATION). ALL IMAGES HAVE THE SAME DISPLAY CONTRAST AND BRIGHTNESS.	82
FIGURE 3-3: CALIBRATED CT NUMBERS OF DIESEL FUEL CONTAINING VARIOUS CONCENTRATIONS OF IDD (0, 5, 10 AND 20 WT%) AT DIFFERENT ENERGY LEVELS, OBTAINED FROM IMAGES ACQUIRED USING THE FOLLOWING PARAMETER COMBINATIONS (SLICE THICKNESS, KERNEL): A) 0.4 MM, U40U; B) 0.4 MM, U70U; C) 0.6 MM, B40F; D) 0.6 MM, B70F. THE ERROR BARS ASSOCIATED WITH EACH SYMBOL REPRESENT THE STANDARD DEVIATIONS OF THE DISTRIBUTION OF CT NUMBERS MEASURED WITHIN THE REGION OF INTEREST (ROI).....	83

FIGURE 3-4: POROSITY PROFILES FOR THE SAND COLUMNS USED IN THE A) HIGH-PRESSURE EXPERIMENT, AND B) THE LOW-PRESSURE EXPERIMENT. THE RED LINES REPRESENT THE EXPERIMENTALLY DETERMINED AVERAGE POROSITY VALUES, THE BLACK LINES REPRESENT THE POROSITY DISTRIBUTIONS EXTRACTED FROM CT IMAGES USING THE NUMERICAL CODE, AND THE GREY CIRCLES REPRESENT THE POROSITY PROFILES OBTAINED AFTER CALIBRATING THE CODE OUTPUT USING THE EXPERIMENTAL POROSITY VALUES.....	85
FIGURE 3-5: RESIDUAL LNAPL SATURATION PROFILES FOR THE TWO SAND COLUMNS USED, EXTRACTED FROM CT IMAGES, RESPECTIVELY FOR THE A) HIGH-PRESSURE AND B) LOW-PRESSURE EXPERIMENTS. THE LABELS TOP AND BOTTOM INDICATE THE VERTICAL ORIENTATION OF THE COLUMN DURING THE SECOND WATER INJECTION STEP (ESTABLISHMENT OF THE RESIDUAL LNAPL SATURATION) AND THE ARROW INDICATES THE FLOW DIRECTION.....	87
FIGURE 3-6: PROFILES OF THE AVERAGE CT NUMBER, MEASURED WITHIN THE POROUS MEDIUM (SAND COLUMN), AT DIFFERENT STAGES OF A FOAM INJECTION EXPERIMENT, INCLUDING THE PROFILE FOR THE ESTIMATED CT _{OIL} VOLUME.....	88
FIGURE 3-7: A) GRAPH PRESENTING AN EXAMPLE OF THE THREE-FLUID SATURATION DATA OBTAINED FROM CT IMAGES (BLACK CIRCLES FOR LNAPL, GREY SQUARES FOR AIR), AS WELL AS THE THREE-FLUID SATURATION PROFILES (SOLID LINES) OBTAINED AFTER DATA SMOOTHING AND CALIBRATION USING THE AVERAGE LNAPL SATURATION VALUE DETERMINED BY MASS-BALANCE. B) TYPICAL GRAPH THAT SHOWS FOAM QUALITY AND LNAPL SATURATION DISTRIBUTIONS ACROSS THE SAND COLUMN, USED TO INTERPRET THE FOAM INJECTION EXPERIMENTS. C) RECONSTRUCTED CT IMAGE OF THE COLUMN SHOWING A 2D SLICE THROUGH THE CENTRE OF THE XZ PLANE; THE DOPED LNAPL PHASE IS BRIGHT (HIGHLY ATTENUATING), AND THE DARKER AREA IN THE FIRST THIRD OF THE COLUMN REFLECTS TRAPPED AIR (LOW ATTENUATION) WITHIN THE FOAM STRUCTURE.....	90
FIGURE 4-1: CRITICAL MICELLE CONCENTRATION RESULTS FOR THE SIX SURFACTANT CANDIDATES. THE DASHED LINES MARK THE BREAKING POINT OF EACH CURVE.....	104
FIGURE 4-2: SCHEMATIC OF THE TEFLON® COLUMN'S INTERNAL CONSTRUCTION (TOP), AND EXPERIMENTAL FOAM INJECTION SETUP IN THE CT SCAN ROOM (BOTTOM).....	107
FIGURE 4-3: TYPICAL SAND COLUMN A) POROSITY PROFILE, AND B) LNAPL SATURATION PROFILE AT RESIDUAL SATURATION, OBTAINED FROM CT IMAGES.....	108
FIGURE 4-4: RESULTS OF BATCH TESTS FOR FOAM STABILITY. A) COLUMNS ON THE LEFT ARE SURFACTANT SOLUTION ONLY; COLUMNS ON THE RIGHT ARE WITH DIESEL. B) FOAM COLUMN THICKNESS EVALUATED AS A FUNCTION OF TIME FOR EACH SURFACTANT CANDIDATE. THE GRAPHS ON THE LEFT AND RIGHT PRESENT THE RESULTS OF THE TESTS CARRIED OUT WITHOUT AND WITH THE ADDITION DIESEL, RESPECTIVELY.....	116
FIGURE 4-5: RESULTS OF THE PRELIMINARY FOAM FLOW-RATE TESTS.....	118
FIGURE 4-6: LNAPL SATURATION [A) HIGH PRESSURE EXPERIMENT, C) LOW-PRESSURE EXPERIMENT] AND FOAM QUALITY VARIATION [B) HIGH PRESSURE EXPERIMENT, D) LOW-PRESSURE EXPERIMENT] AS A FUNCTION OF POSITION WITHIN THE COLUMN AT DIFFERENT POINTS IN TIME, AS EXTRACTED FROM CT IMAGES	121
FIGURE 4-7: PHOTO OF AN EFFLUENT FLUID SAMPLE, SHOWING LNAPL DISPLACED WITHIN FOAM LAMELLAE AS A MILKY MACROEMULSION.....	122
FIGURE 4-8: ON THE X-AXIS, THE VALUE OF THE AVERAGE FORCE RATIO WITHIN THE COLUMN AFTER EACH EFFLUENT SAMPLE BOTTLE WAS FILLED, AND ON THE Y-AXIS, THE CONTAMINANT MASS REMAINING IN THE COLUMN AS DETERMINED BY CHEMICAL ANALYSIS.....	124
FIGURE 4-9: SNAPSHOT OF FOAM QUALITY AND LNAPL SATURATION PROFILES AT KEY MOMENTS, RESPECTIVELY FOR THE A) HIGH-PRESSURE AND B) LOW-PRESSURE EXPERIMENTS.....	125
FIGURE 4-10: CUMULATIVE LNAPL MASS RECOVERED IN THE EFFLUENT (AS DETERMINED BY SAMPLE CHEMICAL ANALYSIS) OVER THE COURSE OF THE (A) HIGH-PRESSURE AND (B) LOW-PRESSURE EXPERIMENTS. THE CORRESPONDING PV _{INJECTED} VALUES FOR EACH CT IMAGE SERIES (M1 THROUGH M14) ARE DETAILED IN TABLE 4-5.....	128

FIGURE 4-11: TOTAL AMOUNT OF LNAPL MASS DISPLACED INSIDE THE COLUMN IN THE TIME BETWEEN THE DIFFERENT CT IMAGE ACQUISITION EVENTS, CLASSIFIED AS HAVING EITHER BEEN REMOVED IN THE EFFLUENT OR REDISTRIBUTED BY MOBILIZATION, FOR THE A) HIGH-PRESSURE AND B) LOW-PRESSURE INJECTION EXPERIMENTS..... 129

FIGURE 4-12: FOAM QUALITY PLOTTED AGAINST RESIDUAL LNAPL SATURATION AT SIX POSITIONS ALONG THE LENGTH OF THE SAND COLUMN, OVER THE COURSE OF THE (A) HIGH-PRESSURE AND (B) LOW-PRESSURE INJECTION EXPERIMENTS. DATA POINTS LOCATED ABOVE THE DOTTED LINE ON THE GRAPH FOR THE HIGH-PRESSURE TEST (LEFT) REPRESENT INSTANCES WHERE FOAM OF RELATIVELY HIGH QUALITY COEXISTED WITH A RELATIVELY HIGH RESIDUAL LNAPL SATURATION AT A GIVEN POSITION WITHIN THE SAND COLUMN.

..... 130

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1: ÉQUATIONS UTILISÉES POUR L'ANALYSE QUANTITATIVE D'IMAGES CT	58
TABLE 3-1: PHYSICAL PROPERTIES OF THE ORGANIC PHASES USED	70
TABLE 3-2: MEASURED PURE FLUID ATTENUATION VALUES (CT NUMBERS) FOR CT IMAGES OBTAINED USING DIFFERENT COMBINATIONS OF ACQUISITION AND RECONSTRUCTION PARAMETERS, INCLUDING THE ASSOCIATED STANDARD DEVIATIONS AND SIGNAL TO NOISE RATIOS	73
TABLE 3-3: SEQUENCE OF THE EXPERIMENTAL PROTOCOL	75
TABLE 3-4: MATRIX SHOWING THE FLUID-SPECIFIC R VALUES, AS WELL AS THE RESULTING Δ VALUES, CALCULATED FOR DIFFERENT ENERGY-LEVEL PAIRS AND FOR DIFFERENT SCAN PARAMETER COMBINATIONS. THE LARGEST AND SMALLEST Δ VALUES ARE REPRESENTED IN BLUE AND RED, RESPECTIVELY, WHILE INTERMEDIATE VALUES ARE IN GREY.....	84
TABLE 3-5: ACCURACY OF LNAPL SATURATIONS EXTRACTED FROM CT IMAGES, FOR THE THREE-FLUID (FOAM-CONTAINING) SYSTEM DURING FOAM INJECTION	91
TABLE 4-1: SURFACTANT CANDIDATES AND THEIR MEASURED PHYSICAL PROPERTIES	105
TABLE 4-2: PHYSICAL PROPERTIES OF THE ORGANIC PHASE	105
TABLE 4-3: PROPERTIES OF THE SAND COLUMNS USED IN FOAM FLOW EXPERIMENTS.....	108
TABLE 4-4: SUMMARY OF CT-SCANNER ACQUISITION AND RECONSTRUCTION PARAMETERS USED	110
TABLE 4-5: EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR FOAM INJECTION TESTS STUDIED WITH THE CT SCANNER	120
TABLE 4-6: MASS-BALANCE CALCULATIONS	123
TABLE 4-7: FIELD-SCALE APPLICABILITY SCENARIOS FOR LNAPL REMEDIATION USING FOAM	133

DÉDICACE

À mes grands-parents / to my grandparents:

Lisette, Yvon, Betty, & Gerry

**APPLICATION DE LA SCANOGRAPHIE À L'ÉTUDE DE L'INJECTION
DE MOUSSE POUR LE TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINÉS AU
DIESEL**

SECTION I : INTRODUCTION GÉNÉRALE

1 INTRODUCTION

1.1 Cadre du projet

Cette étude a été réalisée dans l'optique d'une application de mousse tensioactives générées *in situ*, à l'intérieur d'un train de technologies visant l'atteinte des objectifs de réhabilitation dans les sols d'un site industriel typique, contaminé par un produit pétrolier léger et caractérisé par une nappe phréatique profonde (≥ 7 m par rapport au sol). L'injection de mousse peut s'insérer suite à une étape préalable d'enlèvement de masse à la source, par exemple par extraction multiphasé sous vide dans la lentille de phase libre (Suthersan, 1997), en vue de récupérer la saturation résiduelle qui demeure piégée dans le sol.

1.1.1 Les contaminants organiques

En hydrogéologie de l'environnement, les Liquides Immiscibles (LIs ; en anglais, non-aqueous phase liquids ou NAPL) sont des produits qui, en raison de leurs propriétés particulières, forment une phase physiquement distincte et homogène dans un aquifère, maintenus séparés de l'eau souterraine par une interface nette (Lefebvre & Martel, 2019). Les liquides immiscibles sont généralement des mélanges de plusieurs composés chimiques, par exemple la créosote, les biphenyls polychlorés (BPCs), et l'essence. Cela dit, on retrouve également des liquides immiscibles à un seul composé, notamment les solvants chlorés tels que le trichloroéthylène (TCE) et le tétrachloroéthylène (PCE). Entre autres, les LIs peuvent être introduits dans l'environnement par des déversements lors de transbordements, par des réservoirs d'entreposage ou des conduites fuyantes, ou par une mauvaise gestion des déchets liquides liés aux activités industrielles. La présence de LIs dans les sols et les eaux souterraines est préoccupante puisque certains composés qui constituent ces liquides peuvent être nocifs, et ce à faible concentration (de l'ordre de parties par milliard). Étant donné que les seuils de potabilité sont inférieurs aux solubilités de ces composés, et que la vitesse d'écoulement des eaux souterraines est généralement lente, la présence d'un LI qui se dissout lentement dans l'eau souterraine peut constituer une source de contamination à long terme. En plus de présenter une menace à la santé humaine et aux écosystèmes, la présence de contaminants sur un terrain peut entraîner une chute de sa valeur foncière, ce qui peut nuire au développement des municipalités.

Les hydrocarbures pétroliers constituent l'un des groupes de contaminants les plus répandus au Canada (CCME, 2014). Les stations-service et les dépôts pétroliers désaffectés sont souvent à l'origine d'une problématique de contamination. Le terme « carburant diesel » est un terme

générique qui désigne tout carburant servant à alimenter un moteur à allumage par compression, mais plus communément, le terme « diesel » est utilisé pour référer au carburant commercialisé pour les véhicules, soit le diesel no 2. Issu du raffinage du pétrole brut, le diesel est un distillat moyen composé d'un mélange complexe qui comprend des alkanes linéaires, à chaîne ramifiée, et cycliques, ainsi que des hydrocarbures aromatiques et polycycliques (Mariano et al., 2008). Les hydrocarbures qui se retrouvent typiquement dans un diesel frais contiennent chacun entre 10 et 22 atomes de carbone, et leur point d'ébullition varie de 150 à 380°C (Chevron, 2007). La densité du diesel est inférieure à celle de l'eau : le diesel est donc classifié en tant que Liquide Immiscible Léger (LIL, en anglais LNAPL ou *Light Non-Aqueous Phase Liquid*) et va « flotter » à la surface de la nappe.

Au Québec, les hydrocarbures contenus dans le diesel font l'objet d'une réglementation qui vise à limiter leur présence dans l'environnement. Les composés chimiques qui sont surveillés pour un cas suspecté de contamination par du diesel sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et les hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀ (HP C₁₀-C₅₀), et dans une moindre mesure les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, et xylènes). Trois niveaux de critères génériques pour les sols sont définis et appliqués en fonction de l'usage du terrain faisant l'objet de l'investigation : agricole, résidentiel, ou industriel/commercial. Le choix des critères génériques qui s'appliquent à l'eau souterraine traversant un terrain dépend, dans un premier temps, de la présence d'une eau de surface dans laquelle l'eau provenant du site pourrait faire résurgence, et dans un deuxième temps, de la présence d'un système de captage d'eau à des fins de consommation humaine (Beaulieu, 2016).

Les propriétaires d'entreprises, les particuliers, et les municipalités qui sont confrontés à la problématique de gestion d'un terrain contaminé recherchent généralement une solution de réhabilitation définitive et rapide, particulièrement lorsque le terrain en question est le sujet d'une entente de vente. À cette fin, l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés a longtemps été une méthode de réhabilitation privilégiée, malgré qu'elle va à l'encontre des principes de développement durable. De nombreuses heures de transport par camions, grands consommateurs de carburant, sont nécessaires pour acheminer les sols contaminés aux centres appropriés ainsi que pour ramener du matériel de remblai propre. De plus, le maintien à sec du fond d'une excavation réalisée à l'intérieur d'un aquifère granulaire peut représenter un défi technique important lorsque la nappe est très productive. Finalement, la méthode d'excavation ne permet pas l'accès aux contaminants localisés en profondeur, ou rendus inaccessibles par la présence d'infrastructures hors-terre (bâtiments) ou souterraines (canalisations). Ces cas

requièrent l'application de méthodes de traitement *in situ* (Martel et al., 1998b).

1.1.2 Technologies de réhabilitation *in situ*

Les principales méthodes de réhabilitation *in situ* appliquées à la contamination par les LILs sont basées sur au moins un des principes suivants (Lefebvre & Martel, 2019) : (1) l'enlèvement de la phase dissoute, (2) l'extraction du LIL liquide, (3) l'ajout de chaleur, (4) la biodégradation, (5) le transfert des contaminants dans l'air, (6) l'injection de réactifs oxydants ou réducteurs, ou (7) l'injection de solutions tensioactives.

La majorité de ces technologies *in situ* nécessitent l'injection d'un agent réhabilitant directement dans l'aquifère contaminé, que ce soit un composé chimique, de l'air, des nutriments, des enzymes, ou des solutions tensioactives. La technique d'oxydation chimique *in situ* (ISCO) consiste en l'injection de composés oxydants –tels que le permanganate, le persulfate, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène– dans les sols afin de générer des réactions chimiques dans la zone contaminée et transformer les contaminants organiques en composés inoffensifs (CO_2 , H_2O). La ventilation forcée et le barbotage à l'air sont des techniques basées sur le transfert des contaminants dans l'air. La ventilation forcée consiste en l'injection d'air dans la zone non saturée avec un débit important, dans le but de volatiliser les contaminants. La technologie équivalente pour la zone saturée est le barbotage à l'air (*air sparging*), qui consiste à injecter de l'air dans la zone saturée de l'aquifère. La biodégradation *in situ* est une méthode impliquant l'injection d'eau contenant des nutriments et de l'oxygène dans la zone saturée, afin de stimuler l'activité bactérienne dans le sol. Une technologie biologique novatrice en voie de développement repose sur l'injection de préparations enzymatiques extraites de bactéries hydrocarbonoclastes pour promouvoir la dégradation des contaminants organiques (Kadri et al., 2018). La technique de lavage de sol a connu d'importants progrès au cours des vingt dernières années, et démontre un bon potentiel pour récupérer les contaminants organiques présents à saturation résiduelle. La récupération par des solutions tensioactives se fait grâce à l'augmentation de la concentration aqueuse du contaminant par solubilisation micellaire (mobilisation miscible), et la réduction des forces capillaires via l'abaissement de la tension interfaciale entre les phases aqueuse et organique (mobilisation non miscible).

Un inconvénient bien documenté de ces technologies de réhabilitation *in situ* est lié à la circulation préférentielle des fluides injectés dans les zones de haute perméabilité (sable, gravier) (K.E. Martel et al., 1998; Lake, 1989). La formation de chemins préférentiels dans des sols hétérogènes lors de l'injection d'une solution micellaire dans un procédé de lavage de sol, par exemple, fait en

sorte que les contaminants contenus dans des horizons moins perméables (argile, silt) seront contournés par l'agent réhabilitant, et ne seront pas contactés par la solution et donc non récupérés.

1.1.3 Contrôle de la mobilité des solutions de lavage à l'aide de polymères

Il a été démontré que dans des procédés de lavage de sol, l'utilisation de polymères, telles que la gomme de xanthane ou la gomme de guar, permet d'uniformiser le front d'écoulement et d'augmenter l'efficacité de balayage des solutions micellaires dans les milieux hétérogènes (K.E. Martel *et al.*, 1998; Martel *et al.*, 2004; Robert *et al.*, 2006). Ces polymères ont un comportement rhéofluidifiant grâce à l'alignement de leurs chaînes moléculaires sous des contraintes élevées, leur permettant de se distribuer plus uniformément dans le milieu poreux, facilitant ainsi l'écoulement de la solution de lavage dans des horizons fins, où le taux de cisaillement est élevé. La solution de polymère peut être injectée en pré- et post-injection de solution de lavage dans le but de former des pistons liquides, ou incorporée directement dans la solution de lavage.

Une faiblesse de certains polymères est liée à leur biodégradation rapide, ce qui favorise la croissance bactérienne et peut causer le colmatage des puits d'injection. Ce phénomène peut être pallié en utilisant des composés bactéricides (NaN_3). Dans d'autres cas, les polymères peuvent réagir avec l'eau souterraine ou le tensioactif, et former des micro-gels qui colmatent le milieu poreux (*pore plugging*). Une étape d'ultrafiltration de la solution en laboratoire au préalable est nécessaire afin d'éviter ce genre de problème (K.E. Martel *et al.*, 1998; Robert *et al.*, 2006). L'utilisation de polymères dans des procédés de lavage de sol n'est actuellement pas répandue dans l'industrie. La mousse, qui peut démontrer un comportement rhéologique semblable aux polymères, apparaît comme une alternative prometteuse (Longpré-Girard *et al.*, 2016).

1.2 Problématique

À l'origine, la technique d'injection de mousse avait été développée en vue d'améliorer les procédés de récupération assistée du pétrole (RAP, ou *enhanced oil recovery*) (Bond & Holbrook, 1958; Fried, 1961). L'injection de vapeur d'eau et de gaz (CO_2 , N_2) sont des méthodes de production tertiaire éprouvées qui permettent d'augmenter la quantité de pétrole brut qui peut être extraite d'un réservoir profond suite aux méthodes d'extraction conventionnelles. Cependant, il est bien documenté que les procédés d'injection de gaz en RAP sont confrontés à une problématique de balayage inefficace des réservoirs, en raison des phénomènes de *channelling*, *viscous fingering*, et *gravity overriding* (Lake, 1989). C'est dans ce contexte que les premières

recherches ont été menées sur le comportement de la mousse en milieu poreux.

L'injection de mousse apparaît comme un procédé prometteur pour améliorer la récupération des liquides immiscibles organiques piégés à saturation résiduelle dans des aquifères hétérogènes. Toutefois, l'application de cette technologie dans un contexte de réhabilitation environnementale (RE) présente des différences importantes par rapport à son application en RAP. Il convient donc d'adapter et d'optimiser l'injection de mousse en fonction des objectifs de réhabilitation, du cadre financier, et des contraintes physiques qui s'appliquent aux aquifères granulaires peu profonds.

Les procédés de RAP sont réalisés dans le grès (sables consolidés) de réservoirs pétroliers profonds, en employant des pressions d'injection très élevées. Par contraste, les aquifères peu profonds dans lesquels les traitements *in situ* sont effectués sont généralement constitués de sédiments non-consolidés, qui ne peuvent tolérer que des faibles pressions d'injection pour éviter la fracturation et le soulèvement du sol (Chowdiah *et al.*, 1998; Maire & Fatin-Rouge, 2017). Alors que ce n'est pas le cas en RAP, les tensioactifs utilisés dans les procédés de décontamination de sols doivent obligatoirement être non toxiques et démontrer une capacité de biodégradation dans un délai raisonnable. L'objectif principal en RAP est de mobiliser l'huile présente sur les surfaces inertes de la roche-mère, et étant donnée la valeur de la ressource extraite, il n'est pas rare que ces types d'opérations soient cessés alors que 10 à 50% de l'huile initialement présente demeure toujours en place (Kilbane *et al.*, 1997). Par contre, lors d'une RE, les concentrations des contaminants doivent être amenées en-deçà de valeurs limites réglementaires qui sont généralement de l'ordre de parties par million, ou à une valeur suffisamment basse pour que l'application d'une étape de polissage devienne envisageable. Ainsi, l'injection de mousse dans un contexte environnemental nécessite un meilleur balayage de la zone contaminée, mais est limitée à des basses pressions, qui ne sont pas favorables à l'écoulement d'une *mousse forte*, condition primordiale pour la récupération entière d'un LI (Maire & Fatin-Rouge, 2017). Finalement, l'une des préoccupations majeures qui limitent l'application de la mousse pour le balayage des milieux poreux est sa déstabilisation lorsqu'elle contacte les LILs. Cette problématique est commune aux applications en génie pétrolier (RAP) et en réhabilitation environnementale (RE) *in situ*.

1.3 Hypothèse et objectifs de recherche

Ce projet porte sur l'optimisation du procédé d'injection de mousse pour récupérer un hydrocarbure léger d'un sol contaminé en favorisant la mobilisation, puisque ce mécanisme présente le meilleur rendement de récupération par unité de volume de mousse injecté. Les

paramètres opératoires à privilégier pour une injection de mousse en contexte environnemental ne sont pas bien connus, étant donné que très peu de publications ont évalué dans quelle mesure chaque paramètre affecte la masse de contaminant récupérée. Le présent projet pose l'hypothèse de recherche suivante : en employant une approche systématique pour tester les paramètres opératoires d'un procédé d'injection de mousse, il est possible d'atteindre les objectifs de réhabilitation dans les sols tout en respectant les limites de pression visées. Afin de vérifier cette hypothèse de recherche, trois objectifs spécifiques ont été formulés :

- Objectif **no. 1** : Évaluer si le scanographe (CT-scan) du *Laboratoire multidisciplinaire de tomodensitométrie pour les ressources naturelles et le génie civil* à l'INRS-ETE peut être optimisé pour imager des essais d'injection de mousse dans un sable contaminé en LIL, et mettre au point cet outil afin de mesurer la distribution des saturations sur toute la longueur de la colonne pour un système dynamique à trois fluides (eau, air, LIL).
- Objectif **no. 2** : Déterminer dans quelle mesure les informations quantitatives et qualitatives issues du CT-scan aident à élucider les impacts que les différents paramètres opératoires peuvent avoir sur la génération, la propagation, et le pouvoir mobilisant de la mousse.
- Objectif **no. 3** : À l'issu des essais en laboratoire, définir les plages de conditions initiales de terrain (concentration initiale et profondeur de la contamination, perméabilité des sols) pour lesquelles la mise en œuvre du procédé d'injection de mousse optimisé est envisageable pour l'atteinte des critères de réhabilitation des sols.

1.4 Fichiers électroniques

Les images CT acquises dans le cadre de la présente étude sont sauvegardées sur le serveur du CT-Scan de l'INRS-ETE, dans le répertoire suivant :

- Z:\ScanClasses\INRS\EMILY_FITZHENRY.

L'application MATLAB® qui a été développée dans le cadre de la présente étude est disponible dans le répertoire suivant :

- Z:\matlab\scan_toolbox\Porosity_calculation_appdesigner\source_code_V6_2

Des fonctions et codes complémentaires qui ont été intégrées à l'algorithme de traitement d'images sont contenus dans les répertoires suivants :

- Z:\matlab\scan_toolbox
- Z:\matlab\GUI_data_analysis

2 CONCEPTS THÉORIQUES ET REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Notions de base de l'écoulement multiphasé en milieu poreux

Pour la plupart des aquifères peu profonds, l'eau souterraine s'écoule à travers des dépôts meubles, constitués de matériaux granulaires. Ces aquifères représentent ainsi des milieux poreux, puisqu'entre les grains de sédiments, il existe des espaces vides, ou pores, de tailles variables. La connectivité du réseau de pores permet aux fluides (air, eau, LI) de circuler à l'intérieur d'un aquifère. L'ensemble des processus qui régissent l'écoulement simultané de fluides immiscibles à travers un milieu poreux peuvent être intégrés dans un modèle conceptuel décrivant la distribution des LILs à l'intérieur d'une zone source. D'ailleurs, il est essentiel d'avoir une compréhension rigoureuse du comportement des contaminants organiques dans le milieu poreux avant d'entreprendre des travaux de caractérisation ou de réhabilitation, pour en assurer le succès.

2.1.1 Viscosité

La viscosité est la propriété d'un fluide qui caractérise sa résistance au mouvement, c'est-à-dire sa résistance aux glissements se produisant entre les couches successives de sa masse. Pour un écoulement laminaire, la viscosité dynamique d'un fluide représente un coefficient de proportionnalité reliant la force exercée de façon tangentielle sur la surface d'un fluide lors de son écoulement (contrainte en cisaillement) au gradient de vitesse sur l'épaisseur du fluide, c'est-à-dire perpendiculaire au plan de cisaillement. Les unités de la viscosité dynamique sont le pascal-seconde ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), produit d'une pression et du temps (Bird *et al.*, 1960).

On peut définir trois types de fluides qui sont caractérisés par des comportements rhéologiques différents. Pour les fluides newtoniens à température constante, il existe une relation linéaire entre le gradient de vitesse à l'intérieur du fluide et la contrainte en cisaillement, et ainsi leurs viscosités sont indépendantes de la force appliquée par son écoulement. D'autre part, la viscosité des fluides non-newtoniens varie en fonction de la contrainte en cisaillement. Ces fluides peuvent être rhéo-épaississants (viscosité augmente avec force appliquée) ou rhéo-fluidifiants (viscosité diminue avec la force appliquée) (Bird *et al.*, 1960).

2.1.2 Mouillabilité, tension interfaciale et pression capillaire

La mouillabilité est une propriété qui décrit la tendance d'un fluide à adhérer à une surface solide, préférentiellement à un autre fluide. Une goutte d'un liquide parfaitement mouillant déposée sur

une surface solide plane déplacera tout autre liquide présent, et peut s'étaler pour couvrir l'entièreté de la surface. Inversement, une goutte de liquide parfaitement non-mouillant déposée sur cette même surface va perler afin de minimiser le contact avec cette dernière. Lorsque le degré de mouillabilité d'un fluide est intermédiaire, l'équilibre des forces du système va résulter en un angle (θ) entre la surface solide et la tangente à la goutte au point de contact, mesuré à l'extérieur du liquide. L'angle de contact peut être observé et mesuré expérimentalement hors milieu poreux ; de façon générale, un liquide mouillant est défini par un angle de contact supérieur à 90° , alors qu'un liquide non-mouillant est défini par un angle de contact inférieur à 90° (Falta & Jensen, 2005).

La mouillabilité influence la distribution des fluides immiscibles dans le milieu poreux. Dans la zone saturée d'un aquifère, l'eau et le LI partagent l'espace des pores disponibles. Étant donné la nature polaire de la molécule d'eau, l'eau est généralement le fluide mouillant par rapport au LI sur les minéraux qui constituent les sédiments. Ainsi, l'eau a tendance à se concentrer dans les pores les plus fins de façon à se rapprocher de la surface des grains de sol, alors que le LI non-mouillant a tendance à se concentrer au milieu des grands pores (Falta & Jensen, 2005). Cela étant dit, il est à noter que des conditions de mouillabilité mixte où à l'huile sont parfois rencontrées dans les aquifères peu profonds. Puisque les LIs sont des mélanges complexes, ils peuvent contenir des impuretés (tensioactifs) qui s'adsorbent à la surface des minéraux et recouvrent les grains de sol (Dwarakanath *et al.*, 2002). L'adsorption tend à être plus élevée en présence de carbonates ou dans des sols organiques (ex, dans une tourbière), ce qui résulte en des conditions de mouillabilité mixte ou lipophile (*oil wet*).

La tension interfaciale est définie comme étant l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle unité de surface entre deux fluides immiscibles, exprimée en N/m. La tension interfaciale existe dû au déséquilibre des forces à l'interface entre les fluides immiscibles : la force de cohésion intermoléculaire sera plus forte entre deux molécules d'un même fluide, qu'entre des molécules de deux fluides différents (Falta & Jensen, 2005).

Lorsqu'une accumulation de LIL est présente dans le milieu poreux, le LIL exerce une pression différente de celle de l'eau en raison du contraste de densité entre les deux fluides. Cette différence de pression entre le fluide mouillant et le fluide non-mouillant lorsqu'ils sont en équilibre statique constitue la pression capillaire (P_c) :

$$P_c = \Delta\rho gh \quad \text{Équation 2-1}$$

où $\Delta\rho$ correspond à la différence de densité entre les fluides immiscibles (kg/m^3), h à la hauteur

de l'accumulation du fluide non-mouillant (m), et g à l'accélération gravitationnelle (m/s^2). La réponse du milieu poreux à une pression capillaire donnée, c'est-à-dire les profils de saturation des fluides en présence, dépend de plusieurs facteurs :

$$P_c = P_o - P_w = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad \text{Équation 2-2}$$

Où P_o et P_w correspondent respectivement à la pression du fluide non-mouillant et mouillant, σ à la tension interfaciale entre les fluides immiscibles (N/m), θ à l'angle de contact ($^\circ$) entre le sol (c'est-à-dire la surface du pore) et fluide non-mouillant, et r au rayon des pores (m) lié à la granulométrie du sol. Le degré de saturation des fluides en présence dépend donc de la dimension et la distribution des pores, de la tension interfaciale entre les fluides, de la condition de mouillabilité du milieu, et de l'historique de saturation du milieu (Falta & Jensen, 2005).

2.1.3 Saturation et perméabilité

La saturation est une mesure de l'abondance relative d'un fluide donné dans le milieu poreux. Plus spécifiquement, il s'agit du rapport de son volume sur le volume total des pores (des espaces vides). Forcément, lorsque plusieurs fluides immiscibles sont présents, la somme de leurs saturations est égale à 1.

La perméabilité intrinsèque (k) est une propriété physique du milieu poreux, qui dépend essentiellement de la taille des ouvertures à travers lesquelles les fluides peuvent se déplacer, ainsi que de la connectivité entre celles-ci. Lorsque deux fluides immiscibles migrent simultanément à travers le milieu poreux, chacun développe son propre réseau d'écoulement en utilisant une partie de l'espace poral. Il s'ensuit que plus la portion du milieu poreux occupée par un fluide est grande (plus sa saturation est élevée), meilleure sera la capacité du milieu à permettre l'écoulement de ce même fluide, par rapport à l'autre fluide. La perméabilité relative (k_r) est une valeur comprise entre 0 et 1 qui décrit cette capacité du milieu à transmettre un fluide en présence d'un autre fluide. Le produit de la perméabilité relative d'un fluide et de la perméabilité intrinsèque du milieu donne la perméabilité effective (k_{eff}) pour ce fluide dans le milieu poreux.

Il est à noter que la somme des perméabilités relatives de deux fluides est toujours inférieure à 1 (Figure 2-1a), ou de façon équivalente, la somme de la perméabilité effective de tous les fluides est toujours inférieure à la perméabilité intrinsèque du milieu. Cette réduction du débit que le milieu est capable de transmettre est causé par l'interférence mutuelle entre les réseaux d'écoulement des fluides immiscibles en présence.

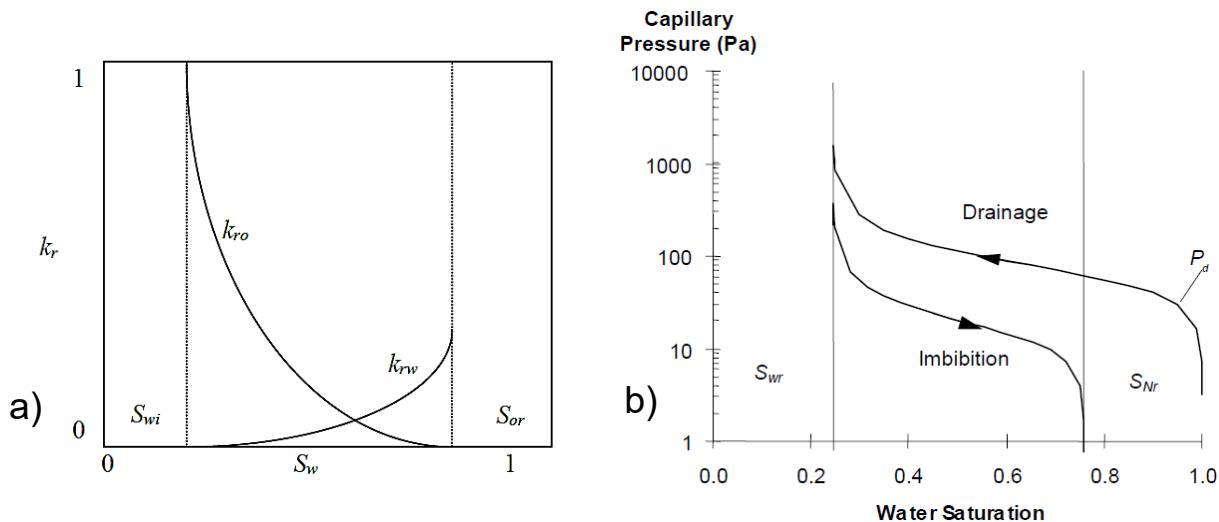


Figure 2-1. Pour un système diphasique eau-huile mouillant à l'eau, en fonction de la saturation en eau : a) la perméabilité relative (Lefebvre & Martel, 2019) et b) les courbes capillaires (Lefebvre & Boutin, 2000).

2.1.4 Courbes de rétention capillaire : imbibition et drainage

Alors que les degrés de saturation des fluides immiscibles présents déterminent leur perméabilité relative, ce sont les propriétés capillaires du milieu poreux qui contrôlent la saturation des fluides.

Dans un sol mouillant à l'eau, le LI occupe la partie centrale des grands pores. Pour qu'un LI se déplace dans la zone saturée, la pression capillaire doit être suffisamment élevée afin de permettre au LI de traverser le goulot d'étranglement (*pore throat*) relié au pore suivant, et de déplacer l'eau présent dans ce pore. Cette pression de déplacement (P_d) minimale est requise pour entamer le drainage, c'est-à-dire pour augmenter la saturation du fluide non-mouillant (LI) dans le milieu. En parallèle, lors du drainage, la saturation du fluide mouillant (l'eau) diminue progressivement à mesure que la pression capillaire est augmentée, jusqu'à l'atteinte de la saturation irréductible en eau (S_{wi}). À cette saturation, la continuité hydraulique dans le réseau d'écoulement de l'eau est perdue, et l'eau ne peut plus être déplacée en augmentant la pression capillaire. À ce point, la courbe de drainage devient presque verticale (Figure 2-1b).

Une diminution subséquente de la pression capillaire déclenche le processus d'imbibition, c'est-à-dire une augmentation du degré de saturation en fluide mouillant (eau) et une réduction réciproque de la saturation du fluide non mouillant (LI). À mesure que la saturation en LI diminue, la distance à parcourir dans son réseau d'écoulement augmente, ce qui se traduit par une diminution de sa perméabilité relative. Lorsque la pression capillaire redevient nulle, la saturation du LI est décalée de l'origine ($S_o \neq 0$) d'une valeur égale à la saturation résiduelle en huile (S_{or}). Une saturation résiduelle est caractérisée par des gouttelettes individuelles de LI piégées au

centre des grands pores. Dans cette configuration, le contaminant organique (dite en phase résiduelle) est immobile et ne peut être récupéré par pompage.

Tel que présenté à la Figure 2-1a, dans un système diphasique eau-huile, la perméabilité relative à l'eau (k_{rw}) à la saturation résiduelle en huile (S_{or}) est inférieure à la perméabilité relative à l'huile (k_{ro}) à la saturation irréductible en eau (S_{wi}). Ce phénomène s'explique par le fait que dans un milieu mouillant à l'eau, l'huile occupe les grands pores, et l'écoulement de l'eau est entravée parce que l'huile doit être contournée.

2.1.4.1 Mécanismes de piégeage du LIL résiduel

Lors de l'imbibition, deux mécanismes se produisant à l'échelle des pores sont principalement responsables du piégeage des gouttelettes de LIL dans les pores du sol, soit l'étranglement capillaire (*snap-off*) et l'évitement (*bypassing*) (Chatzis et al., 1983; Cohen & Mercer, 1990). Dans les milieux mouillants à l'eau, l'eau aura tendance à s'écouler à proximité des parois des pores. Lorsque le LIL, et l'eau qui le déplace, passent d'un grand pore vers une constriction, l'eau peut contourner le LIL et couper la voie au LIL, ce qui a pour effet de détacher une gouttelette de LIL par étranglement. Dans un autre scénario, lorsque le chemin d'écoulement des fluides se divise en deux voies de différents diamètres, le LIL aura tendance à emprunter la voie de plus grand diamètre. Lorsque les voies se rejoignent plus loin, l'eau qui s'est déplacée plus rapidement dans la voie étroite (*by-pass*) vient couper la voie et piéger le LIL. Les valeurs de saturation résiduelle observées dans un sol seront dépendantes, entre autres, de la texture du sol et de la saturation initiale en LI dans le sol (Lake, 1989). Pour deux milieux hypothétiques de granulométries différentes initialement saturés en LI (à S_{wi}), la saturation résiduelle (S_{or}) suite à l'imbibition sera plus élevée dans le milieu de granulométrie fine, où les forces capillaires sont plus élevées. De plus, les secteurs ayant reçu les plus fortes accumulations de LI suite à un déversement seront aussi ceux où les saturations résiduelles seront les plus importantes, puisque le LI va avoir déplacé plus d'eau et réussi à occuper les pores plus fins. Des LILs présents à saturation résiduelle peuvent occuper entre 5 et 40% du volume des pores (Martel et al., 1998b; Schwille, 1984).

2.1.5 Modèles de capillarité et de perméabilité relative

Dans la pratique, la perméabilité relative d'un fluide dans un milieu poreux est très difficile à mesurer. Les modèles de capillarité sont des expressions analytiques qui relient la saturation d'un sol et la pression capillaire. Ces fonctions produisent les courbes en forme de « S » typiques du drainage et de l'imbibition qui peuvent être calibrées aux données de laboratoire ou de terrain.

Les deux modèles empiriques classiques sont ceux de Brooks & Corey (1964) et de van Genuchten (1980). Ces modèles, à leur tour, peuvent être intégrés dans des modèles de perméabilité relative, et la fonction résultante permet ainsi de déterminer la perméabilité relative en fonction de la saturation.

Modèle de Brooks & Corey (1964)

$$S_{we} = \left(\frac{P_c}{P_d} \right)^{-\lambda} \text{ pour } P_c \geq P_d \quad \text{Équation 2-3}$$

Intégré dans le modèle de Burdine (1953) :

$$i. \quad k_{rw} = (S_{we})^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad \text{Équation 2-4}$$

$$ii. \quad k_{ro} = (1 - S_{we})^2 \left[1 - (S_{we})^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right] \quad \text{Équation 2-5}$$

Modèle de van Genuchten (1980)

$$S_{we} = [1 + (\alpha \cdot P_c)^n]^{-m} \quad \text{où } m = 1 - (1/n) \quad \text{Équation 2-6}$$

Intégré dans le modèle de Mualem (1976) :

$$i. \quad k_{rw} = \sqrt{S_{we}} \cdot \left[1 - \left(1 - S_{we}^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{Équation 2-7}$$

D'après Parker (1989) :

$$ii. \quad k_{ro} = \sqrt{1 - S_{we}} \cdot \left[1 - S_{we}^{1/m} \right]^{2m} \quad \text{Équation 2-8}$$

où S_{we} correspond à la saturation effective en eau, P_c et P_d à la pression capillaire et de déplacement respectivement, λ à l'indice de distribution de la dimension des pores, k_{rw} et k_{ro} à la perméabilité relative du fluide mouillant et non-mouillant, respectivement. α et m sont des paramètres empiriques. Chaque modèle présente des avantages et inconvénients spécifiques, et la formulation à privilégier dépend du contexte du problème à résoudre.

2.1.6 Distribution d'un LIL dans le milieu poreux

Lorsqu'un épanchement de LIL se produit à partir de la surface, le LIL entame un parcours descendant sous l'effet de la gravité à travers la zone non saturée (ou *vadose*) comprise entre la surface et la frange capillaire. Selon les propriétés du LIL en question, une certaine quantité du contaminant peut se volatiliser et former un panache de vapeurs dans la zone non saturée, et une autre portion de la masse de LIL est piégée dans les pores du sol par les forces capillaires. Lorsque le volume du déversement est suffisamment grand, l'excédent de masse qui n'est pas redistribué par volatilisation et rétention capillaire poursuit sa migration en profondeur. Au niveau de la frange capillaire, où les pores du sol sont saturés en eau, la densité inférieure du LIL par rapport à l'eau provoque des forces gravitationnelles orientées vers le haut (poussée d'Archimède), ce qui entraîne l'accumulation et l'étalement du LIL sur la surface de la nappe phréatique (Cohen & Mercer, 1990). Le résultat est un profil vertical de saturation variable en LIL

traversant l'interface eau-air, qui dépend du volume et des propriétés physiques du LIL, ainsi que de la texture des sols (Charbeneau *et al.*, 2000).

Au cours d'une année, le niveau de la nappe sur laquelle repose la lentille de phase libre subit des fluctuations saisonnières. Les niveaux hauts du printemps et de l'automne, et les niveaux bas de l'été et de l'hiver entraînent plusieurs cycles de drainage et d'imbibition dans les sols, ce qui entraîne le piégeage d'une saturation résiduelle en LIL en-dessous et au-dessus de la lentille. Cette redistribution du contaminant favorise davantage la dissolution des composés du LIL, qui forment une phase dissoute dans l'eau souterraine. Or, chaque composé du LIL se dissout selon sa solubilité effective, cette dernière étant une fonction de la fraction molaire du composé dans le mélange (Falta & Jensen, 2005). Les composés dans la phase dissoute sont transportés dans le milieu poreux par advection (causé par le flux d'eau), dispersion mécanique (causé par les variations des vitesses à l'échelle des pores), et diffusion (causé par les gradients de concentration). De plus, des échanges de masse s'effectuent entre la phase dissoute et la surface des grains de sol par adsorption et désorption. Dès leur introduction dans le sous-sol, les liquides organiques immiscibles sont soumis à des transformations biologiques et chimiques naturelles qui ont pour effet de réduire la masse totale des contaminants dans les sols et l'eau souterraine (*natural source zone depletion*; Suthersan *et al.* (2015)). Les fractions légères du contaminant s'échappent préférentiellement dans l'air interstitiel par volatilisation. En revanche, la masse laissée derrière sera alors composée de fractions relativement lourdes, qui risquent de persister longtemps dû à leurs faibles volatilité et solubilité. De façon générale, la biodégradation des contaminants organiques communs par les microorganismes du sol s'est avérée un processus extrêmement efficace, qui apporte une contribution significative à l'atténuation naturelle (Tomlinson *et al.*, 2014). Malheureusement, la biodégradation est un processus très lent, et si un récepteur sensible est identifié à proximité d'un site contaminé, des méthodes actives de confinement et de réhabilitation devront être appliquées pour diminuer les concentrations dans les sols et l'eau souterraine (Mulligan & Yong, 2004).

Ainsi, une contamination en LIL peut être caractérisée par une distribution complexe, avec un panache de vapeurs dans la zone non saturée, une phase continue flottante sur la surface de la nappe, une phase dissoute transportée par l'eau souterraine, et une phase résiduelle en LIL piégée dans la zone de battement de la nappe (*smear zone*).

2.2 La mousse en milieu poreux

La structure de la mousse dans un milieu poreux diffère de la structure communément observée d'une mousse de savon formée de bulles polygonales (Jones *et al.*, 2016). Par définition, la mousse dans un milieu poreux correspond à une dispersion de gaz dans une phase liquide continue, où le transport du gaz est bloqué par des films liquides minces appelés lamelles (Falls *et al.*, 1988; Hirasaki, 1989). Les lamelles de bulles adjacentes se rejoignent dans les trois dimensions de l'espace et forment les bords de plateau, des éléments importants dans la structure d'une mousse. Les lamelles sont stabilisées par les interactions électrostatiques et/ou stériques au sein d'une double couche formée de monomères de tensioactifs adsorbés aux interfaces entre la phase liquide (contact avec la tête hydrophile) et la phase gazeuse (contact avec la chaîne hydrophobe). De ce fait, la force ionique (I) de la solution aqueuse peut influer sur la stabilité des lamelles (Kovscek & Radke, 1994; Osei-Bonsu *et al.*, 2015). Les lamelles sont capables de résister, dans une certaine mesure, à des perturbations mécaniques qui tendent à provoquer leur amincissement grâce à leur élasticité. Lorsqu'une lamelle est étirée, la concentration en tensioactif est localement appauvrie, créant un gradient de tension de surface qui induit un flux de liquide de la zone non étirée vers la zone étirée; ce phénomène est connu sous le nom de l'effet Gibbs-Marangoni (Schramm & Marangoni, 2000).

À l'échelle microscopique, la mousse est un matériau diphasique sujet à plusieurs mécanismes complexes dans le milieu poreux, qui dans leur ensemble confèrent à la mousse ses propriétés macroscopiques. Dans un contexte de RE, la mousse permet d'améliorer l'efficacité de balayage dans les milieux hétérogènes grâce à ses propriétés nonnewtoniennes, d'éliminer les instabilités du front d'injection causées par les forces visqueuses, et d'abaisser les forces capillaires qui maintiennent les gouttelettes de LIL piégées grâce à la présence de tensioactifs qui diminuent la tension interfaciale entre les phases aqueuse et organique. Les caractéristiques principales de la mousse, ainsi que la manière par laquelle chacun contribue aux mécanismes d'enlèvement de masse, sont résumés à la Figure 2-2.

La technique d'injection de mousse est relativement simple : il suffit d'injecter dans un puits une certaine quantité de gaz et de solution tensioactive. Cependant, un protocole d'injection doit être conçu et exécuté de façon stratégique, étant donné la forte interdépendance entre les différentes propriétés de la mousse, et l'influence que les paramètres d'injection ont sur les propriétés de la mousse ainsi que sur la capacité d'enlèvement de masse de LI.

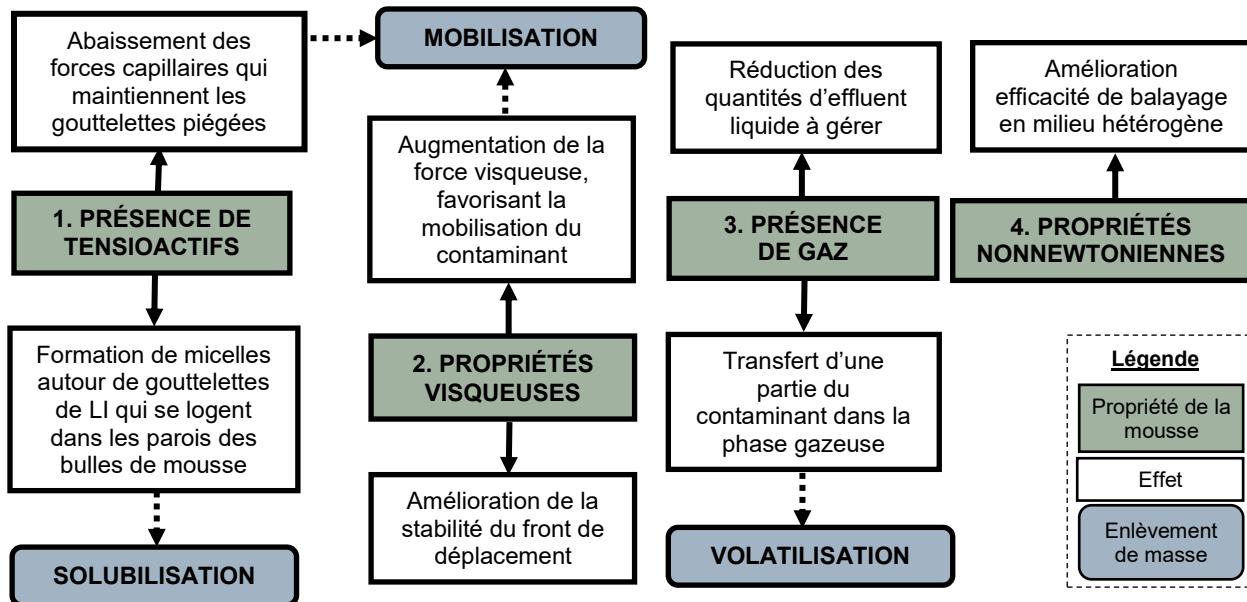


Figure 2-2. Caractéristiques de la mousse. Des explications concernant chacun des processus évoqués sur cette figure sont fournies aux sections 2.2.1 et 2.2.2.

Comme toutes autres technologies novatrices de réhabilitation *in situ* des sols, le développement de l'injection de mousse cheminera selon une approche scientifique en plusieurs phases (Martel *et al.*, 1998b). Les premières étapes consistent en la mise au point de la méthode, basée sur la mesure des propriétés, puis des essais en colonne (1D); les travaux du présent projet de recherche s'insèrent à cette étape dans le processus de développement de l'utilisation de la mousse en contexte de RE. Par la suite, des mises à l'échelle successives sont réalisées, d'abord en bac 2D, ensuite à l'échelle intermédiaire (3D). À partir des informations recueillies au cours de ces essais, le choix des paramètres clés est effectué (produits chimiques, espacement des puits, volumes à injecter, débits ou pressions d'injection à respecter, etc). Le processus de développement culmine en un essai pilote sur site expérimental. Toutes ces étapes sont requises avant de faire des applications commerciales d'une nouvelle technologie de traitement *in situ* pour éviter des applications défaillantes.

2.2.1 Amélioration de l'efficacité de balayage

2.2.1.1 Propriétés visqueuses de la mousse : stabilisation du front d'injection

Lorsqu'un fluide moins visqueux est utilisé pour déplacer un fluide plus visqueux, le front entre les deux fluides immiscibles est instable. Cette instabilité se manifeste par la formation de « doigts » (interdigitation ou *fingering*) du fluide déplaçant (plus mobile) à travers le fluide plus visqueux (moins mobile), et visuellement le front de déplacement apparaît diffus et déformé

(Figure 2-3). Ce phénomène résulte en un traitement sous-optimal, puisque la solution de lavage ne contacte pas l'ensemble de la zone contaminée par des LILs. Lors d'un écoulement multiphasé en milieu poreux, la mobilité de chaque phase est contrôlée par le rapport entre sa perméabilité relative et sa viscosité dynamique. Ainsi, le rapport de mobilité (M) peut donner une indication quant à la mobilité relative du fluide déplaçant par rapport au fluide déplacé :

$$M = \frac{\mu_o}{k_{ro}} \cdot \frac{k_{rw}}{\mu_w} \quad \text{Équation 2-9}$$

où μ_w et μ_o correspondent respectivement à la viscosité (Pa·s) du fluide déplaçant (eau) et du fluide déplacé (LI), k_{rw} et k_{ro} correspondent respectivement à la perméabilité relative au fluide déplaçant et au fluide déplacé. Grâce à ses propriétés visqueuses, la mousse peut jouer un rôle important dans la stabilisation du front d'injection lors d'une opération de mobilisation de contaminants immiscibles.

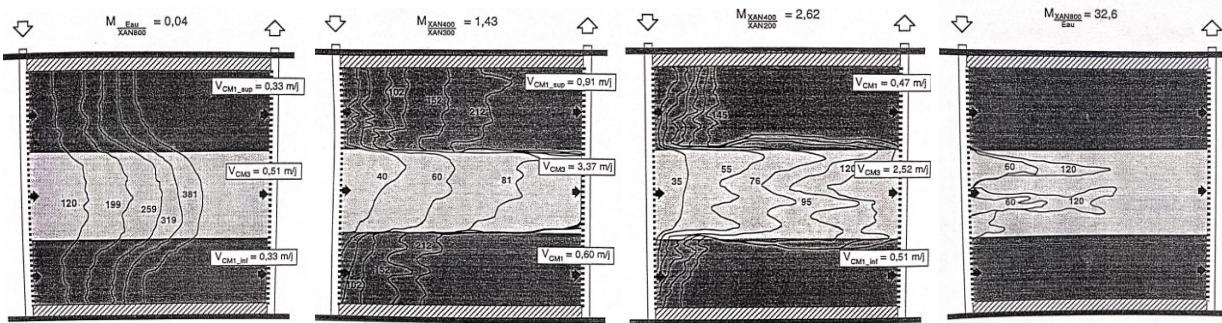


Figure 2-3. Avancée du front de déplacement pour différents rapports de mobilité M dans un bac de sable à trois couches, tiré de K.E. Martel et al. (1998). La perméabilité de la couche centrale est plus grande que celle des couches sus- et sous-jacentes. Les lignes tracées représentent la position du front de déplacement à différents temps lors de l'injection de solutions de xanthane et d'eau.

Il y a une nuance à faire entre la viscosité dynamique, une propriété du gaz et de la solution tensioactive à l'échelle microscopique, et la viscosité *apparente* de la mousse à l'échelle macroscopique. Dans un sens, le passage d'une échelle à l'autre représente une perte d'information sur les mécanismes complexes se déroulant respectivement dans les phases liquide et gaz lors d'un écoulement de mousse. Par contre, pour faciliter l'étude en laboratoire, il convient de considérer la mousse en tant que fluide monophasique dont la viscosité *apparente* (μ_{mousse}) peut être calculée à l'aide de la loi de Darcy généralisée dans un essai d'écoulement en colonne contenant un milieu poreux (sable) :

$$\mu_{mousse} = \frac{A}{LQ_{mousse}} \cdot k\Delta P \quad \text{Équation 2-10}$$

Où A correspond à l'aire de la section transversale de la colonne (m^2), L à la longueur interne de

la colonne (L), Q_{mousse} au débit d'injection total de la mousse (m^3/s), k à la perméabilité intrinsèque du sol (m^2), et ΔP à la perte de charge à travers la colonne (Pa). De façon générale, la viscosité apparente de la mousse peut atteindre des valeurs 10 à 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ plus élevées que la viscosité individuelle de la solution tensioactive et de l'air (Patton *et al.*, 1983). Les propriétés visqueuses de la mousse proviennent de l'effet cumulatif de 3 phénomènes (Hirasaki & Lawson, 1985) :

- Le cisaillement des films de la solution tensioactive, qui enveloppent chacune des bulles, contre les grains de sol résulte en une déformation de la bulle qui résiste à l'écoulement;
- Le gradient de tension de surface qui se forme au niveau de la phase liquide résulte en une force de traction orientée dans le sens opposé de l'écoulement de la mousse. Ce gradient se forme lors de l'écoulement, puisque les molécules de tensioactif s'adsorbent sur le matériau dans le front de mousse, ce qui appauvrit localement la concentration en tensioactifs disponible dans le reste du liquide;
- La force qu'il faut appliquer sur les lamelles, pourvues d'une certaine élasticité, afin de permettre leur passage à travers les constrictions dans l'espace poral (*pore throats*).

La viscosité apparente de la mousse, et donc sa capacité à résister à l'écoulement, dépend largement de sa texture (Falls *et al.*, 1989; Hirasaki & Lawson, 1985). La texture d'une mousse en milieu poreux est définie par le nombre de lamelles présentes par unité de volume (voir Figure 2-4), ou de façon équivalente, par la taille des bulles qui la constituent. La texture d'une mousse reflète un équilibre dynamique entre la génération et la destruction des bulles, ce qui fait que la mousse tend à subir des changements de texture soudains et imprévisibles (Khatib *et al.*, 1988). Deux types de texture sont définis dans la littérature, soit de la mousse forte (*strong foam* ou *discontinuous-gas foam*) et de la mousse faible (*weak foam* ou *continuous-gas foam*) (Falls *et al.*, 1988). Une mousse visqueuse est caractérisée par une texture fine, c'est-à-dire qu'elle contient une forte densité de lamelles qui bloquent l'écoulement du gaz : il s'agit d'une *mousse forte*.

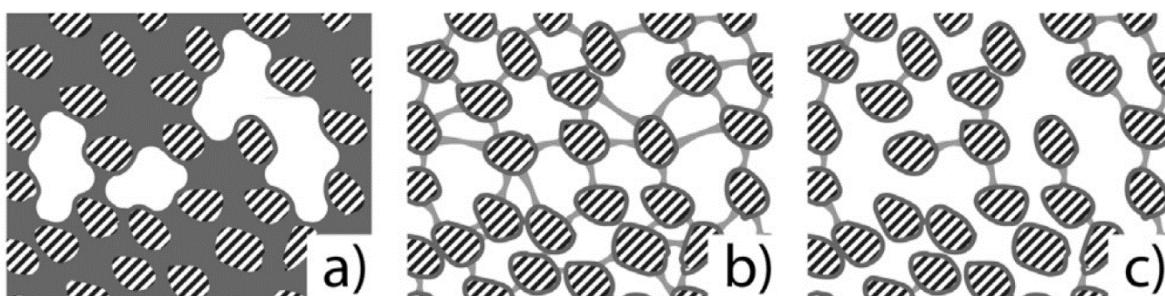


Figure 2-4. Schéma des différentes textures de mousse en milieu poreux : a) absence de mousse, b) mousse forte, et c) mousse faible, tiré de Maire *et al.* (2015). Les zones hachurées, blanches et grises représentent respectivement les grains de sol, le gaz, et la phase aqueuse (phase continue, ou lamelles).

D'autre part, une *mousse faible* sera relativement peu visqueuse dû à une faible densité de lamelles dans le sol, ainsi le gaz peut se propager sans avoir à déplacer de lamelles et emprunte les chemins de moindre résistance. La présence de *mousse faible* implique des écoulements distincts de gaz et de liquide.

Compte tenu du lien entre la viscosité apparente d'une mousse et le gradient de pression à travers le milieu, la qualité *forte* ou *faible* d'une mousse peut être déduite à partir des valeurs de pression et le débit d'injection mesurés lors d'un essai en laboratoire en colonne de sable. La force d'une mousse peut être quantifiée à l'aide du facteur de résistance à la mobilité (*RF*, ou *resistance factor*), un paramètre adimensionnel qui représente le rapport entre la pression nécessaire pour injecter de la mousse (gaz et solution tensioactive) et la pression nécessaire pour injecter, au même débit, de l'eau pure (Chou, 1991) :

$$RF = \left. \frac{\Delta P_{mousse}}{\Delta P_{eau}} \right|_{Q_{constant}} \quad \text{Équation 2-11}$$

où ΔP correspond à la perte de charge à travers le milieu (Pa), et Q au débit d'injection (m^3/s). La perte de charge à travers le milieu est engendrée par la fraction immobile de gaz qui est piégée par les lamelles. Une valeur *RF* élevée signifie que la mousse augmente le gradient de pression à travers le milieu beaucoup plus que l'eau, ce qui indique que la mousse est efficace (Schramm & Marangoni, 2000); on parle donc d'une *mousse forte*. Une valeur *RF* faible implique la présence d'une *mousse faible*, qui n'engendre pas de gradient de pression important à travers le milieu.

2.2.1.2 Propriétés non-newtoniennes de la mousse : régularisation du profil des conductivités hydrauliques

Lorsqu'il y a écoulement d'une *mousse forte* en régime permanent à travers un milieux poreux (où la perte de charge à travers le milieu demeure constante), Osterloh & Jante Jr (1992) ont démontré que pour un débit total fixe (Q_{mousse}), il existe deux régimes d'écoulement possibles selon le débit fractionnaire de gaz (f_g). Curieusement, l'effet que la variation des débits respectifs du gaz et du liquide (solution tensioactive) semble avoir sur le gradient de pression dans un régime, est exactement inversé dans l'autre régime. Cette différence découle du fait que les mécanismes physiques qui régissent l'écoulement dans chacun des deux régimes sont différents. De plus, Alvarez *et al.* (2001) ont démontré que le régime d'écoulement dans lequel une mousse se retrouve aura un effet sur son comportement rhéologique.

Lors d'une injection de mousse à débit total fixe (Q_{mousse}), la pression capillaire augmente à mesure que le débit fractionné de gaz (f_g) augmente, jusqu'à l'atteinte d'une valeur de pression

capillaire maximale (P_c^*). À ce point, la saturation en eau dans le milieu demeure constante (S_w^*), et toute augmentation supplémentaire du f_q se traduit par une augmentation de la taille des bulles de mousse, afin de contrer l'affaissement des lamelles et maintenir la pression capillaire à P_c^* . Khatib *et al.* (1988) ont déterminé qu'à ce point, le gradient de pression (∇P) à travers le milieu est proportionnel à la vitesse du liquide (u_w) et indépendant de la vitesse du gaz (u_g). Ce comportement, typique du régime *high quality*, est représenté sur la Figure 2-5a par les contours de pression verticaux. En effet, Osterloh & Jante Jr (1992) ont trouvé qu'en régime *high quality*, ∇P varie avec la vitesse du liquide à la puissance 0,33. Le régime *high quality* représente la plage de qualités de mousse pour laquelle le gradient de pression diminue à mesure que le débit fractionnaire de gaz augmente (Figure 2-5b). En régime *high quality*, la mousse est caractérisée par un comportement newtonien à rhéoépaississant (Alvarez *et al.*, 2001).

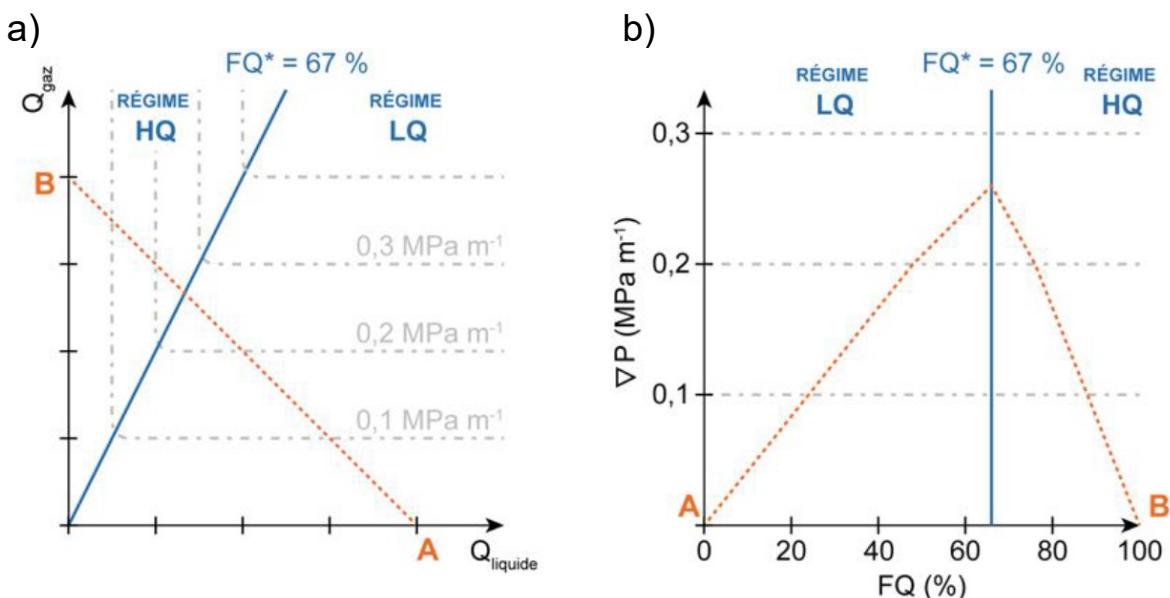


Figure 2-5. Graphiques schématiques pour une mousse dont la transition entre les régimes *low quality* (LQ) et *high quality* (HQ) a lieu pour un f_q de 67%, tirés de Maire (2018). La ligne A-B trace la variation du f_q de 0 à 100% pour un Q_{mousse} fixe : a) Contours de pression (gris) en fonction des vitesses respectives du gaz et du liquide, et b) Gradient de pression engendré par la mousse en fonction de f_q pour un Q_{mousse} fixe. Il faut se méfier des deux extrémités de la ligne A-B telles que dessinées schématiquement, puisque pour l'injection à débit constant de liquide pur ($f_q = 0\%$) ou de gaz pur ($f_q = 100\%$), les gradients de pression ne seraient pas nuls ($\nabla P > 0$).

À l'inverse, le gradient de pression en régime *low quality* est indépendant de la vitesse du liquide, et varie avec la vitesse du gaz à la puissance 0,31 (Osterloh & Jante Jr, 1992). Alors que l'écoulement de la mousse est gouvernée par la pression capillaire limite en régime *high quality*, selon le modèle de Rossen & Wang (1999), le piégeage et la mobilisation de bulles de taille constante sont les mécanismes qui régissent l'écoulement de la mousse en régime *low quality*. Ce régime représente la plage de qualités de mousse pour laquelle ∇P augmente à mesure que

le débit fractionnaire de gaz augmente (Figure 2-5b). En régime *low quality*, la mousse est caractérisée par un comportement rhéo-fluidifiant (Alvarez *et al.*, 2001). Ce comportement rhéo-fluidifiant est favorable à la circulation de la mousse dans des couches de faible perméabilité, où la viscosité de la mousse se voit diminuée dû au taux de cisaillement élevé. Ainsi, l'injection de mousse présente un avantage par rapport aux technologies de réhabilitation *in situ* classiques, qui souffrent d'une difficulté de mise en contact des fluides injectés avec les LIls contenus dans les sols fins. À la transition entre les régimes *high quality* et *low quality*, la viscosité apparente de la mousse est maximisée pour le Q_{mousse} donné (Figure 2-5b).

Il est à noter que cette théorie fondamentale des régimes d'écoulement a été développée en laboratoire à l'aide d'essais d'injection de mousse réalisés en l'absence d'une phase organique. Les données expérimentales de Tang *et al.* (2018) confirment l'existence des régimes *high quality* et *low quality* en présence d'une phase organique, mais démontrent que le degré de déstabilisation subit par la mousse dépend du régime d'écoulement : une mousse en régime *high quality* est plus vulnérable à l'huile qu'une mousse en régime *low quality*. Tang *et al.* (2018) ont réalisé des essais d'injection simultanée de 3 fluides, soit d'huile (hexadécane), de gaz (N_2), et de solution tensioactive (sodium olefin sulfonate en présence de NaCl à 3 wt%) dans une carotte de grès. Les résultats ont démontré que lorsqu'une mousse s'écoule en régime *high quality*, la présence d'huile cause une augmentation de la saturation en eau minimale (S_w^*) requise pour qu'une mousse stable puisse persister dans le milieu. De plus, la rhéologie de la mousse en régime *high quality* en présence d'huile semblait aléatoire, présentant des caractéristiques parfois rhéo-fluidifiantes, d'autres fois newtoniennes ou rhéo-épaississantes.

Maire *et al.* (2018a) ont étudié le lien entre la rhéologie de la mousse et la perméabilité du sol dans lequel il s'écoule. Ils ont réalisé des essais d'injection de mousse en colonnes en employant 24 différents sols de perméabilité variable ($2 \cdot 10^{-12}$ à $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$), en l'absence de LI. Pour le premier volet de l'étude, différents modes d'injection (*surfactant-alternating-gas* ou SAG, co-injection, et pré-génération) ont été testés afin de sélectionner lequel des trois était le mieux adapté pour assurer une bonne injectabilité et une durée de régime transitoire acceptable, en fonction de la perméabilité du sol. Le mode d'injection retenu était le SAG. Ainsi, pour le deuxième volet de l'étude, la mousse a été formée en injectant de façon alternée des bancs de 0,2 VP de liquide (1 wt% lauryl bétaine) et 0,2 VP d'air à pression constante (100 kPa/m). Pour des sols de perméabilité inférieure à $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, la vitesse d'écoulement de la mousse s'est avérée insensible aux différences de perméabilité, ce qui indique un comportement fortement rhéo-fluidifiant. Par contre, pour des valeurs de perméabilité supérieures à $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, la rhéologie de la mousse

n'était que légèrement rhéo-fluidifiante, démontrant un comportement plutôt newtonien.

2.2.1.2.1 Contribution du crossflow

Sur la base des études décrites à la section précédente, on peut en conclure que dépendamment du débit fractionnaire de gaz, de la perméabilité du sol, et de la présence ou non de phase organique, la mousse démontre parfois, mais pas toujours, un comportement rhéo-fluidifiant. Cela étant dit, lorsque les conditions ne sont pas propices à la génération d'une mousse rhéofluidifiante, le phénomène de *crossflow* peut intervenir et tout de même assurer un balayage efficace en milieu hétérogène. Bertin *et al.* (1998) ont étudié l'effet *crossflow* lors d'un écoulement de mousse en milieu poreux hétérogène non contaminé. Les essais ont été réalisés dans une colonne en acrylique (I.D. = 8,9 cm) avec une carotte de grès (I.D. = 5 cm) en son centre et un sable compacté occupant l'espace annulaire (contraste de perméabilité 70:1). Des essais d'injection de mousse ont été réalisés dans la colonne saturée, premièrement pour le cas où les deux couches sont en contact capillaire, ensuite pour le cas où les deux médias sont isolés l'un de l'autre par un cylindre imperméable.

Lors du premier essai (avec contact capillaire entre les couches), la mousse s'est avancée initialement dans le sable (contour plus perméable), ce qui a causé l'augmentation de la saturation du gaz et la réduction de la perméabilité relative à l'eau au sein de cette couche. Le gradient de pression croissant a éventuellement atteint une valeur permettant à la mousse d'envahir le grès (centre moins perméable) par transfert vertical (*crossflow*). Lorsque le front de mousse a franchi le milieu de la colonne, ils ont observé que la mousse était répartie également sur toute la section transversale de la colonne. Ainsi, il n'y avait plus de décalage de l'avancée du front. On peut en conclure que lorsqu'il y a contact capillaire entre deux couches de perméabilité différentes, la mobilité des mousses est autorégulée dans chacune des couches, ce qui assure une vitesse de propagation égale et donc un meilleur balayage du milieu poreux hétérogène.

Lors du deuxième essai (sans contact capillaire entre les couches), Bertin *et al.* (1998) ont trouvé que la mousse qui se propageait dans la zone de forte perméabilité était plus visqueuse, et a partiellement colmaté la couche de sable. Par conséquent, à l'entrée de la colonne, la mousse injectée était canalisée vers la zone de faible perméabilité. Ils ont observé que le front avançait à une vitesse plus élevée dans le grès que dans le sable (comportement rhéo-fluidifiant). Néanmoins, le front de mousse avançait à travers les deux couches, et la mousse a fini par se distribuer quand même sur l'entièreté de la colonne.

Des études subséquentes d'écoulement de mousse en milieu hétérogène ont donné des résultats semblables (Kovscek & Bertin, 2003; Li *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2005; Singh & Mohanty, 2017).

2.2.2 Mécanismes de récupération

Les mousses produites avec des solutions tensioactives peuvent récupérer un contaminant organique présent dans un aquifère grâce à trois mécanismes : la solubilisation, la mobilisation et la volatilisation.

2.2.2.1 Solubilisation

La nature et les propriétés des tensioactifs ont été extensivement étudiées par le passé, puisque ces composés jouent des rôles importants dans plusieurs secteurs de l'industrie (transformation alimentaire, pharmaceutique, pâte et papier, textile, nettoyants ménagers, etc). Les molécules de tensioactifs sont amphiphiles, ce qui signifie qu'elles sont constituées de deux parties qui présentent respectivement une affinité aux composés polaire et non-polaires (Schramm & Marangoni, 2000). Cette structure chimique particulière permet aux molécules de tensioactif de se positionner à l'interface entre deux liquides immiscibles (d'où le terme anglais *surfactants*, ce qui signifie *surface-active agents*) et d'abaisser la tension interfaciale entre celles-ci (voir Figure 2-6). Il existe quatre catégories de tensioactifs en fonction de la charge de leur groupement hydrophile. Les tensioactifs anioniques et cationiques possèdent respectivement des charges négatives et positives sur la partie polaire hydrophile de la molécule, les tensioactifs non-ioniques ne possèdent pas de charge, et la charge nette positive ou négative des tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques) varie selon le pH du milieu. Les tensioactifs anioniques et non-ioniques sont les plus souvent employés en lavage de sol (Mulligan *et al.*, 2001).

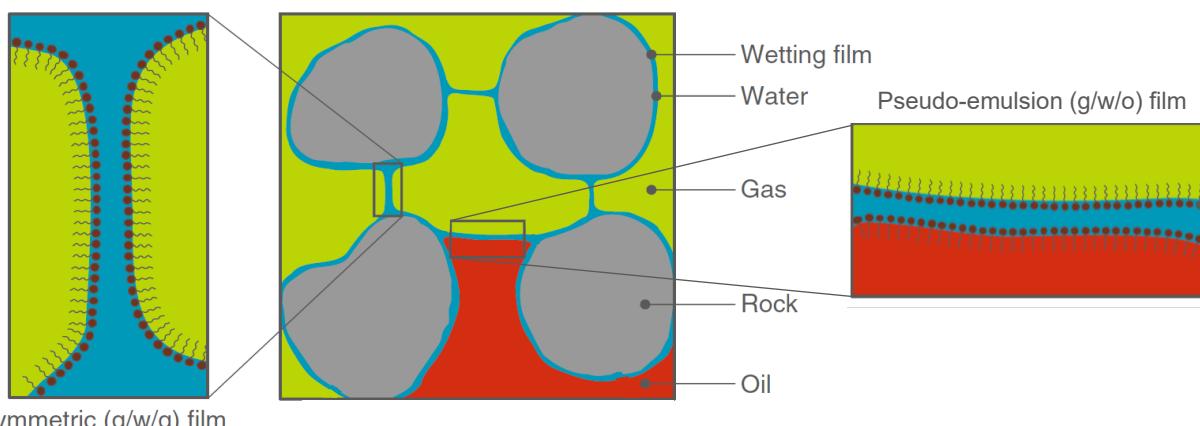


Figure 2-6. Structure des parois de bulles de mousse, avec le gaz (en vert), la solution tensioactive (en bleu) et la phase organique (en rouge) adapté de Farajzadeh *et al.* (2012).

À mesure que la concentration d'une solution tensioactive est augmentée, les monomères commencent à s'agréger en structures appelées micelles, où la tête hydrophile est en contact avec la phase aqueuse et la chaîne hydrocarbonée lipophile est orientée vers l'intérieur de la micelle. Ainsi, dans un aquifère contaminé, les micelles ont la capacité à la fois d'encapsuler les gouttelettes de LIs dans leurs noyaux (création d'une émulsion) et de piéger les molécules individuelles des constituants des LIs (solubilisation). La tension interfaciale entre les phases aqueuse et organique diminue à mesure que la concentration de la solution tensioactive est augmentée, et atteint un minimum lorsque la concentration de la solution est égale à la concentration micellaire critique (CMC) caractéristique du tensioactif utilisé.

Selon le mécanisme proposé par Schramm and Novosad (1990), lorsqu'une mousse en milieu poreux contacte un LI, la baisse de tension interfaciale entre la solution tensioactive et le LI peut entraîner la formation de fines micelles autour des gouttelettes de LI, qui se logent dans les parois des bulles, tel que présenté à la Figure 2-7. Cela permet le transport des gouttelettes sur une certaine distance, mais étant donné que l'incorporation d'un LI émulsifié dans les lamelles peut nuire à la stabilité d'une mousse (voir section 2.2.3.2.4), au bout d'un moment les lamelles vont s'effondrer et relâcher le LI. Une lamelle intacte peut arriver par la suite, ramasser le LI et le transporter encore un peu plus loin, et ainsi de suite. La solubilisation micellaire permet donc d'augmenter la concentration du contaminant dans la fraction liquide de la mousse, ce qui rend le contaminant plus disponible pour son enlèvement.

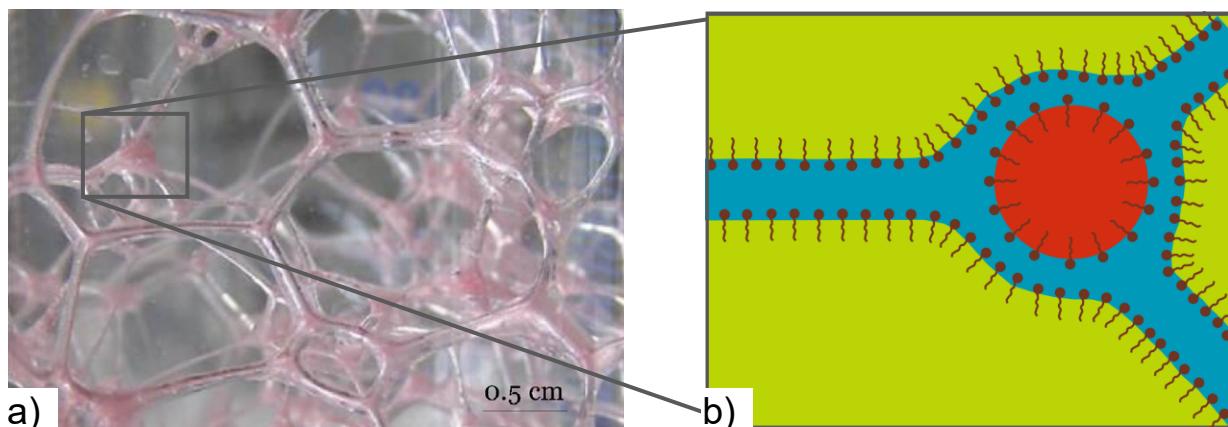


Figure 2-7. À gauche, visualisation de gouttelettes de n-hexadécane, coloré par du Oil Red-O, incorporées dans les lamelles d'une mousse hors milieu poreux (Simjoo et al., 2013b). À droite, schéma théorique illustrant la configuration des monomères de tensioactif (gaz en vert, solution tensioactive en bleu, phase organique en rouge), adapté de Denkov (2004).

2.2.2.2 Mobilisation (déplacement immiscible)

L'efficacité de déplacement immiscible d'un LI par une solution de lavage est contrôlée par le rapport des forces de viscosité, permettant le déplacement des gouttelettes de LI, sur les forces capillaires, qui maintiennent les gouttelettes de LI piégées dans les pores. Le nombre capillaire (N_{Ca}) représente le rapport des forces visqueuses sur les forces capillaires (Pennell *et al.*, 1996) :

$$N_{Ca} = \frac{q_w \mu_w}{\sigma_{ow} \cos \theta} \quad \text{Équation 2-12}$$

où q_w et μ_w correspondent respectivement au flux (m/s) et à la viscosité dynamique (Pa·s) du fluide déplaçant (eau), σ_{ow} à tension interfaciale entre le fluide déplacé (LI) et déplaçant (N/m), et $\cos \theta$ à la condition de mouillabilité du milieu. Dans l'optique de promouvoir la mobilisation d'un LI sous la forme d'un banc de phase libre dans le milieu poreux, il est nécessaire de réduire le N_{Ca} de façon significative via l'abaissement de la tension interfaciale de plusieurs ordres de grandeur à l'aide de tensioactifs.

Un procédé de récupération de LI par mobilisation peut être représenté par une courbe de désaturation capillaire (CDC), soit un graphique semi-logarithmique qui présente la relation entre la saturation résiduelle dans les sols et le nombre capillaire (Lake, 1989). Une CDC typique (Figure 2-8a) est caractérisée par une saturation résiduelle de la phase non-mouillante (S_{nr}) constante à des nombres capillaires faibles, un nombre capillaire critique (N_{Ca}^*) permettant d'amorcer la désaturation, et un nombre capillaire de désaturation totale (N_{Ca}^{**}) lorsque la saturation résiduelle devient nulle (Robert *et al.*, 2017).

La capacité de mobilisation d'un LI dépend largement des propriétés spécifiques aux sites, surtout la mouillabilité du système et la distribution granulométrique du sol, qui ont une importante

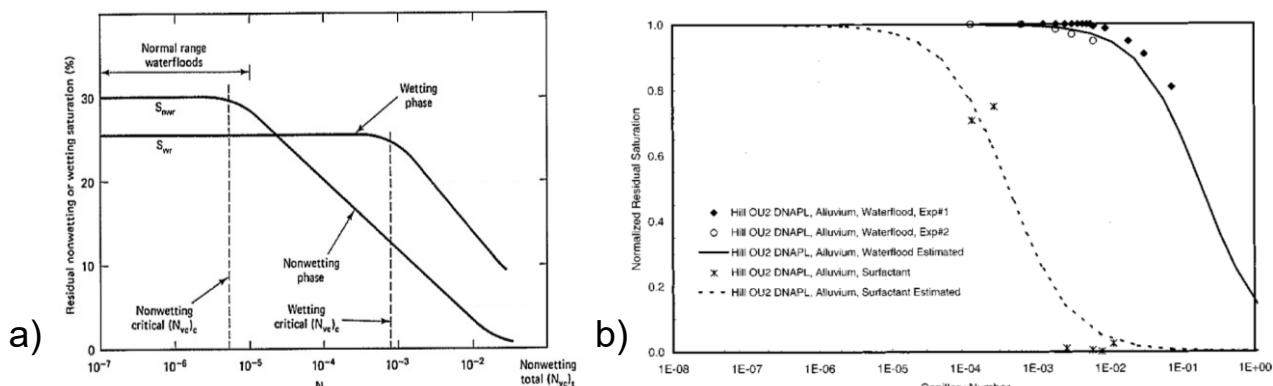


Figure 2-8. a) Courbe de désaturation capillaire schématique (tiré de (Lake, 1989), et b) Effet de tensioactifs sur la désaturation capillaire d'un LID (tiré de (Dwarkanath *et al.*, 2002)).

influence sur la forme et la position de la CDC. Plus la granulométrie d'un sol est étalée, plus la CDC qui y est associée sera inclinée et couvrira une large plage de nombre capillaires, puisqu'il y aura une plus grande variété dans la taille des pores. De plus, Dwarakanath *et al.* (2002) ont observé que l'utilisation de tensioactifs anioniques permet de rendre un aquifère préférentiellement mouillant à l'eau, ce qui résulte en un déplacement de la CDC vers la gauche de 1 à 2 ordres de grandeur, tel que présenté à la Figure 2-8b. Une CDC décalée vers la gauche dans un système mouillant à l'eau signifie qu'une désaturation complète sera plus facilement réalisable que dans un système à mouillabilité mixte où à l'huile, puisqu'une même valeur de saturation peut être atteinte avec un nombre capillaire plus faible.

2.2.2.3 Volatilisation

Une mousse suffisamment stable pour s'écouler dans le milieu poreux peut être composée de gaz jusqu'à 80–98%, ce qui représente la majorité du volume de la mousse. Ainsi, la présence de bulles de gaz dans la zone saturée lors d'un écoulement de mousse rend possible le transfert d'une partie du contaminant dans la phase gazeuse par volatilisation, en fonction de la pression de vapeur du contaminant. À titre d'exemple, Mulligan and Eftekhari (2003) ont démontré qu'une grande partie (66 %) de pentachlorophénol contenu dans un sable fin a été enlevée par volatilisation lors d'un essai d'injection de mousse en colonne. Yan *et al.* (2019) ont réalisé des essais d'injection de mousse dans des colonnes de sable contaminé par du nitrobenzène, et ont trouvé que 56 % du contaminant a été enlevé par volatilisation. Lors d'essais d'injection de mousse dans un bac (2D) de sable de silice contaminé par du p-xylène à saturation résiduelle, Longpré-Girard *et al.* (2016) ont estimé que 65 % de la masse de contaminant a été enlevée par volatilisation. Il est à noter que le degré de volatilisation dépend fortement des propriétés du contaminant, notamment de sa pression de vapeur, qui tend notamment à diminuer plus la chaîne d'hydrocarbures est longue. De plus, certains auteurs ont signalé que le degré de volatilisation d'un contaminant tend à diminuer plus la concentration en tensioactifs est élevée (Bouzid *et al.*, 2019; Roy *et al.*, 1995), ce qui est probablement attribuable à l'isolation du composé à l'intérieur des micelles, le rendant moins accessible à la phase gazeuse.

2.2.3 Conditions pour la génération et la propagation de mousse

Gauglitz *et al.* (2002) définissent la « génération de mousse » comme étant une transition abrupte d'un état de haute mobilité du gaz (*mousse faible*) vers un état de faible mobilité de gaz (*mousse forte*), ce qui est le cas lorsque le taux de création de lamelles dépasse le taux de destruction de

ces lamelles (Falls *et al.*, 1988; Kovscek & Radke, 1994). Ainsi, la génération de *mousse forte* dépend des mécanismes de création de lamelles, et la propagation de cette mousse à travers le milieu poreux dépend de la stabilité des lamelles. Certains facteurs qui affectent la génération de la mousse et la stabilité des lamelles incluent, entre autres : le mode d'injection de la mousse, le débit ou la pression d'injection des fluides, la perméabilité intrinsèque du sol, la formulation de la solution tensioactive, la proportion volumique de gaz injectée, et surtout, la présence d'un contaminant organique ainsi que sa composition.

2.2.3.1 Conditions d'injection

2.2.3.1.1 Modes d'injection de la mousse

Trois méthodes d'injection de mousse sont présentées dans la littérature. La mousse peut d'abord être générée *ex situ* dans une colonne, et être injectée par la suite dans le milieu poreux. Cette méthode est communément appelée la « pré-génération » de mousse. De façon générale, la formation des lamelles lors de ce type d'injection ne dépend pas du sol, par contre, il peut y avoir un réarrangement des bulles lorsque la mousse pénètre dans le milieu poreux. La pré-génération de mousse est appropriée que dans des sols hautement perméables.

La mousse peut également être générée *in situ* en réalisant une injection alternée de bancs de gaz puis de bancs de solution tensioactive, une méthode communément appelée SAG (de l'anglais, *surfactant-alternating-gas*). La propagation d'une mousse injectée par SAG est de nature cyclique : il y a formation de lamelles lors de l'injection d'air, suivi d'une destruction subséquente des lamelles lors de l'injection de la solution tensioactive, et ainsi de suite. Cette approche résulte en un relâchement périodique de la pression accumulée, ce qui permet d'éviter de « boucher » le milieu poreux avec une mousse qui demeure visqueuse en permanence (Farajzadeh *et al.*, 2016). En milieu où la perméabilité est inférieure à $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$, il est nécessaire d'utiliser la méthode SAG pour produire un écoulement de mousse tout en évitant des pressions excessives pouvant causer le soulèvement du sol (Maire *et al.*, 2018a).

Finalement, la mousse peut être générée *in situ* par l'injection simultanée et continue d'un gaz et d'une solution tensioactive, une méthode communément appelée la « co-injection ». Puisque cette technique implique des flux soutenus de solution tensioactive et de gaz, la pression capillaire ne fluctue pas, ainsi les conditions plus constantes permettent un meilleur mélange des deux fluides injectés et favorisent la formation d'une *mousse forte* (Jeong & Corapcioglu, 2003a; Simjoo *et al.*, 2013a). La génération de mousse par co-injection serait idéale dans des situations

où la perméabilité du sol est trop élevée pour permettre la génération de mousse par SAG, mais où la perméabilité est trop faible pour permettre une injection sécuritaire de mousse pré-générée (Maire et al., 2018a).

2.2.3.1.2 Gradient de pression minimal

La simple injection d'une solution tensioactive et d'un gaz dans le milieu poreux ne garantit pas la production de mousse tant que les conditions nécessaires pour sa génération sont absentes (Hirasaki, 1989). L'écoulement de mousse en milieu poreux est possible grâce à deux étapes, soit la création de lamelles et leur mobilisation à travers le milieu. La création de lamelles dans le milieu poreux se fait principalement par rupture (*snap-off*) et par division (*lamella division*), et dans une moindre mesure, par abandon derrière le front en drainage (*leave behind*) (Ransohoff & Radke, 1988). Pour des milieux homogènes, il existe un gradient de pression critique au-delà duquel la rupture et la division deviennent les mécanismes dominants pour la formation de nouvelles lamelles :

- Division (*lamella division*) : lorsqu'une lamelle se retrouve au seuil d'un embranchement où deux voies divergent et que le gradient de pression est suffisamment élevé ($> \nabla p^{min}$), une lamelle peut simultanément être mobilisée dans chacune des voies.
- Rupture (*snap-off*) : lorsqu'une bulle de gaz traverse une constriction locale (*pore throat*) et prend de l'expansion dans le pore adjacent, la pression capillaire dans la constriction diminue. Il se crée ainsi un gradient de pression, ce qui entraîne l'écoulement de la phase liquide vers la constriction. Ce liquide s'accumule de part et d'autre de la constriction, et si P_c baisse suffisamment, les accumulations se dilatent, se reliant pour former une lamelle.

Or, ces deux mécanismes résultent en une texture de mousse plus fine à la sortie du système, créant ainsi de la *mousse forte*. Pour des gradients de pression inférieurs à la valeur critique, le mécanisme d'abandon domine le processus de formation des lamelles, et la mousse générée est bien plus faible (Ransohoff & Radke, 1988) :

- Abandon (*leave behind*) : lors d'une injection de mousse, le gaz envahit le milieu poreux et y déplace la solution tensioactive (drainage). Lorsque deux fronts de gaz approchent un même pore saturé en solution tensioactive par des directions opposées, le liquide peut se retrouver coincé entre les deux fronts de gaz, et ainsi former une nouvelle lamelle.

Pour des injections de mousse en colonne de sols non consolidés en régime permanent (perte de charge constante dans le temps), le gradient de pression (∇p^{min}) à travers la colonne qui

déclenche la création de lamelles par *snap-off* et *lamella division* est inversement proportionnel à la perméabilité intrinsèque du milieu (k'), ce qui indique un lien entre ∇p^{min} et la taille des pores du sol (Gauglitz *et al.*, 2002). Pour un système en régime transitoire (gradient de pression non uniforme), Tanzil *et al.* (2002) ont démontré que la propagation de *mousse forte* était déclenchée lorsque la perte de charge locale, à travers le front entre le gaz et la section saturée de la colonne, excède la pression requise pour qu'une lamelle puisse déplacer l'eau dans le pore suivant. Il est à noter que les modèles de prédition du ∇p^{min} pour la génération de mousse ont été développés grâce à l'étude de l'injection de mousse en milieu poreux en l'absence de phase organique.

2.2.3.1.3 Débit fractionné de gaz

Le facteur de qualité de la mousse (f_q) est un paramètre défini par le ratio entre la fraction volumique de gaz, et la fraction volumique totale de la mousse (comprenant le gaz et le liquide), exprimée en pourcentage :

$$f_q(\%) = \frac{V_g}{V_g + V_l} \cdot 100 \quad \text{Équation 2-13}$$

où V_g et V_l correspondent au volume du gaz et de la solution tensioactive (m^3), respectivement. Dans la pratique, il est possible de fixer la qualité d'une mousse (ou de façon équivalente, le débit fractionné de gaz) lors d'un procédé de co-injection en contrôlant les débits respectifs du gaz et de la solution tensioactive à l'entrée du système. Il est à noter qu'au cours d'une injection de mousse, puisque la pression dans la colonne varie, l'air (qui est compressible) change de volume, donc la qualité de mousse varie le long de la colonne.

Étant donné que la viscosité d'une mousse est maximale à la transition entre les régimes *low quality* et *high quality* pour un débit d'injection total donné (section 2.2.1.2; Alvarez *et al.* (2001)), le f_q employé lors d'un procédé d'injection aura une incidence directe sur la viscosité apparente (et donc la force) de la mousse. Pour certains tensioactifs, la proportion d'air qui permet de maximiser la viscosité apparente de la mousse peut atteindre des valeurs $f_q > 90\%$ (Forey *et al.*, 2020; Hussain *et al.*, 2019; Hussain *et al.*, 2020; Jones *et al.*, 2016). Cela dit, la viscosité apparente maximale en milieu poreux saturé en eau n'est pas nécessairement un indicateur fiable de la performance potentielle d'une mousse en présence d'un LI, puisque cette viscosité maximale est atteinte seulement lorsque la majorité de l'huile dans le milieu aura été déplacée (Osei-Bonsu *et al.*, 2017b; Tang *et al.*, 2019). Mannhardt *et al.* (1998) ont observé qu'une qualité de mousse relativement basse ($f_q = 80\%$) était nécessaire en début d'essai, afin d'initier la génération d'une *mousse faible* et réussir à réduire la saturation en huile progressivement, pour

éventuellement permettre la formation d'une *mousse forte*. En fait, plusieurs études soutiennent que les mousses ayant des fractions liquides relativement élevées ($f_q = 50\text{--}85\%$) permettent une meilleure récupération des phases organiques (Hussain *et al.*, 2020; Janssen *et al.*, 2018; Jeong & Corapcioglu, 2003a; Osei-Bonsu *et al.*, 2017a). Ce point est important à considérer dans l'optique de traiter un aquifère contaminé à l'aide de mousses générées *in situ*.

À la lumière de résultats issus d'essais en micro-modèle, Osei-Bonsu *et al.* (2017a) ont conclu qu'à mesure qu'ils augmentaient la qualité de la mousse pré-générée, cette dernière était plus facilement déstabilisée en milieu poreux en présence d'huile. Pour des qualités de mousse élevées, la plus faible proportion de liquide était associée à des lamelles plus minces et des bords de plateau plus secs, ainsi les lamelles étaient plus vulnérables à la pénétration de l'huile en leur surface, ce qui est lié à leur effondrement. De plus, les mousses avec des plus grandes fractions liquides tendent à être composées de petites bulles, alors qu'une augmentation du débit fractionné de gaz résulte en un agrandissement de la taille de bulles, ce qui peut avoir un impact négatif sur la capacité de mobilisation (Ettinger & Radke, 1992; Jeong & Corapcioglu, 2003a). Il va de soi que lorsque la fraction liquide (et donc le volume de la phase aqueuse) est plus importante, les molécules de tensioactifs disponibles pour stabiliser les lamelles de mousse sont plus nombreuses.

Jeong and Corapcioglu (2003a) ont observé que la récupération totale de TCE dans un micro-modèle était plus importante pour des mousses dont le débit fractionné de gaz était relativement faible ($f_q = 50\%$ et 66%) par rapport à celles dont le débit fractionné de gaz était plus élevé ($f_q = 85\%$). Hussain *et al.* (2020) ont réalisé des essais d'injection de mousses pré-générées, dans une carotte de grès munie d'un port d'injection sur son côté, dans lequel un flux soutenu d'huile était injecté pour maintenir une saturation en huile élevée dans sa moitié postérieure. Les auteurs ont observé qu'au contact de l'huile, les mousses de faible qualité ont subi une déstabilisation progressive sur une plus grande distance le long de la colonne, tandis que les mousses plus sèches ont démontré une chute beaucoup plus rapide de la viscosité apparente. Au cours d'essais de récupération d'huile (n-hexadécane) dans une carotte de grès, Janssen *et al.* (2018) ont observé que l'injection d'une mousse avec une grande fraction liquide ($f_q = 57\%$) a produit un front de déplacement très stable, alors que les fronts formés par des mousses plus sèches ($f_q = 77$ et 97%) étaient plutôt instables et diffus. De plus, étant donné que la production du banc d'huile à la sortie de la colonne était plus uniforme au cours de l'injection de la mousse avec une qualité de 57%, le temps requis pour atteindre la récupération maximale pour le système (soit environ 60% de l'huile initialement en place) était beaucoup plus court que le temps total requis pour

atteindre cet objectif avec les mousses plus sèches.

2.2.3.1.4 Choix du gaz : utilisation de CO₂

Plusieurs études ont démontré que la mousse formée à partir de CO₂ engendre des gradients de pression plus faibles le long d'une colonne que les mousses formées à partir d'air ou de N₂ (Du *et al.*, 2008; Farajzadeh *et al.*, 2009; Gauglitz *et al.*, 2002; Maire *et al.*, 2015). Cela relève de trois facteurs : 1) la plus grande solubilité du CO₂ dans l'eau par rapport aux autres gaz, 2) la réduction de la tension aux interfaces gaz/liquide, et 3) la modification de la mouillabilité du système.

En se fiant au ratio de la constante de Henry du N₂ par rapport à celle du CO₂, Farajzadeh *et al.* (2009) ont estimé que la solubilité du CO₂ dans l'eau est environ 55 fois plus élevée que celle du N₂. Cette plus grande solubilité fait en sorte qu'une mousse de CO₂ est généralement plus faible (RF inférieur) qu'une mousse de N₂. L'impact de la plus grande solubilité du CO₂ a été visualisée par tomodensitométrie lors de l'injection de différents gaz (N₂ et CO₂) dans des carottes de grès saturés en solution tensioactive (AOS, 0,5 wt%) selon la méthode SAG (Farajzadeh *et al.*, 2009). Lors de son injection, le N₂ était tout de suite apparent sur les images, alors que le CO₂ n'était visible sur les images qu'après l'injection d'environ 0,3 PV de CO₂. Cela s'explique par la solubilité aqueuse élevée du gaz, ce qui a pour effet de réduire la quantité de CO₂ disponible, donc suffisamment de CO₂ doit être injecté afin de saturer la phase aqueuse avant de pouvoir former de la mousse. Or, la vitesse de propagation du front de mousse était plus lente pour le CO₂ que pour le N₂, tel qu'indiqué par le délai de l'arrivée du front de mousse de CO₂ à la sortie (après plus de 2,2 VP injectés) par rapport au temps d'arrivée du front de mousse de N₂ (entre 1,3–1,7 VP injectés). Farajzadeh *et al.* (2009) ont également observé que le front de déplacement de la mousse de N₂ était vertical et net (type « piston »), alors que le front de déplacement pour la mousse de CO₂ était flou et difficile à distinguer. Ces résultats sont appuyés par ceux de Du *et al.* (2008).

Outre les images obtenues par tomodensitométrie, les profils de pression enregistrées lors des essais ont mis en évidence les différentes façons dont les mousses de CO₂ et de N₂ se propagent dans le milieu poreux. Pour les mousses de N₂ et de CO₂, la perte de charge à travers la colonne demeure relativement faible pour le premier 0,5 VP injecté, indiquant la présence d'une *mousse faible*. Pour la mousse de N₂, une hausse importante de la perte de charge à travers le milieu est observée entre 0,5 et 0,7 VP injectés, ce qui signale la transition d'une *mousse faible* à une *mousse forte*. La mousse de CO₂, par contre, n'engendre pas une telle hausse de pression, et sa viscosité apparente demeure faible tout au long de l'essai. Il est à noter que ces études

d'évaluation de l'effet du CO₂ sur le comportement de la mousse (Du *et al.*, 2008; Farajzadeh *et al.*, 2009) sont basés sur des essais en laboratoire réalisés en l'absence d'une phase organique.

La capacité de résistance à l'écoulement des lamelles en milieu poreux dépend de la tension interfaciale entre la phase gazeuse et la solution aqueuse (Hirasaki & Lawson, 1985). Étant donné que la tension de surface σ_{wg} d'une solution tensioactive aqueuse en contact avec du CO₂ est inférieure à sa tension de surface en contact avec de l'air (ou du N₂), les molécules de gaz diffusent plus aisément à travers les lamelles de mousse de CO₂, ce qui promeut l'affaissement des bulles et diminue la force de la mousse (Farajzadeh *et al.*, 2009). De plus, le produit $\sigma \cdot \cos\theta$ pour le système CO₂-eau diffère de celui du système N₂-eau (Hildenbrand *et al.*, 2004), ainsi l'injection de CO₂ peut entraîner une modification de la mouillabilité du milieu. Les lamelles d'une mousse tendent à être rompues lorsqu'elles traversent une zone de mouillabilité mixte dans l'espace poral, ce qui diminue la force globale de la mousse (Farajzadeh *et al.*, 2009).

Maire *et al.* (2015) ont réalisé des essais de récupération d'un LID en colonne de sol par injection de mousses créés respectivement à partir d'air et de CO₂, afin de comparer les gradients de pression engendrées en vue d'une application de la technologie dans un aquifère peu profond. Une première série d'injections de mousse a été réalisée en l'absence de LID, par co-injection de la solution tensioactive (0,05% d'un mélange 9:1 CB-SDS) et du gaz (air ou CO₂) à une vitesse superficielle constante ($v_{mousse} = 8,3 \cdot 10^{-4}$ m/s), en faisant varier le débit fractionné de gaz. Les résultats ont révélé que, pour des débits fractionnés de gaz entre $f_q = 15\text{--}75\%$, les gradients de pression engendrés par la mousse de CO₂ étaient de 20 à 35 % inférieurs à ceux engendrés par la mousse avec de l'air. Une deuxième série d'injections a été réalisée en colonne contaminée par un LID à une vitesse superficielle constante ($v_{mousse} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ m/s, $f_q = 75\%$). Les mousses créées à partir d'air et de CO₂ ont respectivement permis de récupérer 93 et 97% du LID par mobilisation. Le gradient de pression engendré par la mousse de CO₂ était de 730 kPa, ce qui représente une diminution de 35% par rapport à la mousse avec de l'air. La vitesse d'avancée du front de mousse de CO₂ était 4,8 fois inférieure à celle de la mousse d'air, et le taux de consommation du tensioactif (g_{tensioactif}/kg_{LID récupéré}) avec la mousse de CO₂ était 3,56 fois plus élevée qu'avec la mousse d'air.

2.2.3.2 Formulation de la solution tensioactive

La déstabilisation des mousses au contact des LIs est une difficulté majeure qu'il faut surmonter pour assurer une application réussie de la technologie en réhabilitation environnementale. Dans l'optique de déplacer une phase organique à l'aide de mousses, il est nécessaire de former des

films asymétriques stables. De plus, la pression capillaire limite au-delà de laquelle les lamelles d'une mousse deviennent trop minces et ne peuvent plus se tenir (ce qui peut affecter la limite de perméabilité du sol pour l'applicabilité d'une mousse) dépend fortement de la nature du tensioactif utilisé (Khatib *et al.*, 1988). Il est donc important d'optimiser la formulation de la solution tensioactive en fonction du LI spécifique (composition chimique, viscosité de l'émulsion), du sol (potentiel d'adsorption, capacité d'échange ionique), et de la chimie de l'eau souterraine (pH, contenu ionique, salinité).

2.2.3.2.1 *Biodégradabilité*

Tout d'abord, l'application de mousses aux procédés de réhabilitation environnementale nécessite l'utilisation de tensioactifs à la fois biodégradables et non-toxiques pour l'humain et l'écosystème (bactéries du sol, vie aquatique, faune terrestre). Les produits intermédiaires de biodégradation doivent également être non-nocifs. Le potentiel de biodégradation d'un tensioactif est lié, entre autres, à la structure chimique de son groupement hydrophobe. De façon générale, les tensioactifs à chaînes linéaires sont facilement biodégradables, mais plus la chaîne est ramifiée, plus le tensioactif sera récalcitrant (Myers, 1999). Or, une biodégradation trop rapide peut encourager une activité bactérienne frénétique et mener à une accumulation de biomasse qui risque de colmater le milieu (Sheng, 2013). Pour des applications de mousse en contexte environnemental, les tensioactifs dérivés naturellement (dites biosourcés) gagnent en popularité, tels que les rhamnolipides (Mulligan & Eftekhari, 2003; Mulligan & Wang, 2006), les esters de sucres (Del Campo Estrada *et al.*, 2015), et les saponines (Forey *et al.*, 2020; Kommalapati *et al.*, 1998).

2.2.3.2.2 *Type de tensioactif*

Tel que décrit à la section 2.2.2.2, selon les propriétés spécifiques aux sites, le choix du tensioactif peut influencer de façon significative la capacité de mobilisation d'un LI. Les propriétés des tensioactifs varient d'un type à l'autre, notamment en ce qui a trait aux degrés d'adsorption des monomères sur les grains de sol et d'altération consécutive de la mouillabilité du système.

Lorsque l'on choisit le tensioactif pour une réhabilitation environnementale par injection de mousse il faut considérer à la fois le degré d'altération de la mouillabilité, ainsi que la capacité de générer de la mousse stable en milieu poreux contaminé. Il s'avère que certains mélanges de tensioactifs produisent des mousses particulièrement stables en présence de LIs. Des solutions tensioactives constituées de mélanges de cocamidopropyle betaine et de sodium dodecyl sulfate

ont été utilisés lors de nombreux essais d'injection de mousse (Maire *et al.*, 2018a; Maire *et al.*, 2015; Osei-Bonsu *et al.*, 2017a; Osei-Bonsu *et al.*, 2017b). Basheva *et al.* (2000) ont démontré qu'en présence d'une huile de silicone, l'ajout de tensioactifs de type bêtaïne à la solution tensioactive permet d'augmenter la stabilité de mousses créées à partir de tensioactifs de type sulfate. Quelques études ont démontré que l'ajout d'un tensioactif fluoré à des tensioactifs hydrocarbonés permet d'augmenter la stabilité de la mousse en présence d'un LI (Andrianov *et al.*, 2012; Mannhardt *et al.*, 1998). Li *et al.* (2013) ont observé que l'ajout de lauryl bêtaïne à un mélange de tensioactifs (sulfate d'ammonium et AOS) a permis de générer une mousse plus forte et stable en présence d'un pétrole brut. Tel qu'expliqué par Singh & Marangoni (2007), lorsque mélangés, deux tensioactifs de différents types peuvent former une solution non-idiéale, dans laquelle des fortes forces intermoléculaires permettent d'amplifier leurs propriétés, rendant possible l'atteinte de valeurs de tension interfaciale bien en-deçà de celles qui auraient été obtenues avec les solutions tensioactives individuelles.

2.2.3.2.3 Tension interfaciale et comportement des phases

Pour les procédés de lavage de sols, les solutions tensioactives peuvent être optimisées avec l'ajout d'alcools et/ou de solvants à la matière active de la formulation afin d'atteindre de très faibles valeurs de tension interfaciale et améliorer les rendements de récupération de la phase organique. Ce genre d'optimisation peut être effectué en laboratoire par la réalisation de diagrammes de phases (Falta, 1998; Martel & Gélinas, 1996; Martel *et al.*, 1998a; Martel *et al.*, 1993; St-Pierre *et al.*, 2004). Lorsque les tensioactifs amphotères sont utilisés, il est également possible d'ajuster le pH du milieu poreux afin de maximiser leur performance (Robert *et al.*, 2017).

Des réductions significatives de la tension interfaciale sont également possibles grâce à l'ajout de sels à la solution tensioactive, permettant d'obtenir des microémulsions de type Winsor III (Dwarakanath & Pope, 2000; Sabatini *et al.*, 2000). Suivant la concentration en sel, deux ou trois phases peuvent coexister dans un système eau-tensioactif-LI. À de faibles concentrations en sel (type Winsor I), une émulsion de type « huile dans l'eau » coexiste avec un excès de LI, où le tensioactif est majoritairement dissous dans la phase aqueuse. À des concentrations élevées en sel (type Winsor II), une émulsion de type « eau dans l'huile » coexiste avec un excès d'eau, où le tensioactif est majoritairement dissous dans le LI. À une valeur spécifique de salinité (dite « optimale »), une phase intermédiaire distincte (microémulsion type Winsor III) coexiste avec un excès d'eau et un excès de LI et le tensioactif ne démontre aucune préférence pour l'un ou l'autre; dans ces conditions, la tension interfaciale est ultra basse. Il peut cependant s'avérer difficile de

produire une telle microémulsion dans des sols naturels et avec de l'eau souterraine en raison de réactions chimiques (précipitation) ou des effets de dilution. Surtout, les concentrations en sel pouvant être injectés dans un aquifère sont limitées par des critères de qualité d'eau imposées pour protéger l'environnement (Robert *et al.*, 2016), ainsi que pour éviter que la solution saline injectée « coule » par rapport à la zone contaminée (*underriding*) puisqu'elle est plus dense que l'eau souterraine douce. Il y a également un risque de colmatage du milieu si la microémulsion formée est trop visqueuse.

Au-delà des procédés de lavage de sol, il serait envisageable d'utiliser les microémulsions de type Winsor III pour améliorer la capacité de récupération de la phase organique à l'aide d'une mousse injectée. Dans le cadre de leur essai pilote d'injection de mousse pour réhabiliter un aquifère granulaire contaminé par un LID, Hirasaki *et al.* (1997a) a réalisé des tests de laboratoire préalables afin d'étudier le comportement des phases en fonction de la concentration en sel (Baran *et al.*, 1994a; Baran *et al.*, 1994b; Baran *et al.*, 1994c). Bien sûr, les modifications apportées à la solution tensioactive ne doivent pas avoir un effet trop important sur la capacité de formation de mousse en milieux poreux, car le procédé ne peut plus bénéficier des propriétés visqueuses de la mousse.

2.2.3.2.4 Additifs de stabilité : polymères et particules colloïdales

La masse molaire et la structure moléculaire des tensioactifs peuvent influencer la stabilité des lamelles de mousse en présence de phases organiques (Vikingstad *et al.*, 2006), quoique les tendances générales demeurent nébuleuses. Or, certaines études (Osei-Bonsu *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2019) indiquent que le taux de drainage du liquide des lamelles était ralenti pour les mousses créées à partir de solutions tensioactives visqueuses. Cela suggère que l'ajout d'additifs à la solution tensioactive pour augmenter sa viscosité pourrait aider au maintien de la stabilité de la mousse en présence d'un LI. Par contre, lors d'essais en colonne de sable contaminé, Forey *et al.* (2020) ont observé que plus la concentration en polymères (et donc la viscosité de la solution tensioactive) est élevée, plus le RF de la mousse diminue, signifiant que la mousse s'affaisse facilement au contact de la phase organique.

L'incorporation de particules colloïdales dans des solutions tensioactives afin d'améliorer l'efficacité des procédés d'injection de mousse a été étudiée extensivement en génie pétrolier (Nguyen *et al.*, 2014; Singh & Mohanty, 2017; Sun *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2017) et en contexte environnemental (Forey *et al.*, 2020; Karthick & Chattopadhyay, 2017). Pour ces applications, il est nécessaire d'optimiser la formulation de la solution tensioactive, notamment le type de

particule (composition, comportement hydrophobe/hydrophile) et sa concentration, afin d'éviter la formation de complexes (précipités, agrégats) qui peuvent nuire à la formation de mousse et colmater le milieu poreux. De plus, des particules solides utilisées pour renforcer une mousse en contexte environnemental doivent obligatoirement être non-toxiques. Finalement, les particules doivent être suffisamment petites afin de ne pas réduire la perméabilité du milieu par déposition.

Tout comme les mélanges de tensioactifs, une synergie peut se développer entre les particules solides et les molécules de tensioactif, permettant aux particules solides de stabiliser les bulles de mousse grâce à leur adsorption aux interfaces air-eau. Le réseau complexe de particules colloïdales contenues dans le liquide constituant les lamelles d'une mousse agit pour ralentir le drainage du liquide vers l'extérieur des lamelles. De plus, la barrière mécanique formée par les nanoparticules à la surface des bulles de mousse empêche l'étalement des gouttelettes de LI sur les surfaces des films asymétriques. Dans certains cas, une certaine quantité de LI peut même s'adsorber directement sur la surface des particules hydrophobes (Yang *et al.*, 2017). Il est à noter que le gradient de pression requis pour forcer l'écoulement d'une mousse stabilisée à l'aide de particules pourrait ne pas être possible à atteindre dans un aquifère à nappe libre.

Sun *et al.* (2014) ont réalisé des essais d'injection de mousse en micro-modèle et en colonne de sable, afin d'étudier l'effet de l'ajout de nanoparticules de silice hydrophobes (diamètre = 14 nm) sur la capacité de récupération d'un pétrole brut. Les solutions tensioactives utilisées pour les essais en colonne de sable étaient composées de sodium dodecyl sulfate (2,2 CMC), de NaCl (0,5 wt%), et d'une concentration en SiO₂ variable (entre 0 et 2 wt%). La mousse a été générée par co-injection de la solution tensioactive et du gaz (N₂) à un débit total constant ($Q_{mousse} = 0,005 \text{ mL/min}$, $f_q = 50\%$). Une efficacité de récupération croissante a été observée pour des concentrations en SiO₂ de 0–1 wt%, mais pour les concentrations ≥1,5 wt% l'amélioration était négligeable. Tel que confirmé visuellement en micro-modèle, l'adsorption des particules solides sur les parois des bulles de mousse permet à ces dernières de maintenir une forme sphérique dans le milieu, ce qui indique qu'elles sont plus difficilement déformables. Cette viscoélasticité accrue permet aux bulles d'exercer une plus grande « micro-force » sur les gouttelettes piégées et de les déloger en plus grand nombre, et ce même à partir des pores en cul-de-sac.

Nguyen *et al.* (2014) ont réalisé des essais de récupération de pétrole brut en micro-modèle afin de comparer l'efficacité d'une injection de CO₂ gazeux à celle d'une mousse contenant des nanoparticules de silice enrobées de dichlorodiméthylsilane (diamètre = 12 nm). Les solutions de nanoparticules ont été préparées par dispersion mécanique à l'aide d'un bain à ultrasons. La mousse a été pré-générée à partir d'une solution tensioactive (sodium dodecyle sulfate avec 1

wt% nanoparticules de SiO_2) et d'un gaz (CO_2), puis injectée dans le micromodèle. Les efficacités de récupération de pétrole brut respectifs des procédés d'injection de CO_2 gazeux et d'injection de mousse avec nanoparticules étaient de 5% et 15%. Les auteurs ont attribué la plus grande récupération du procédé de mousse à deux facteurs, soit un meilleur balayage du milieu et des effets de modification de la mouillabilité du système. Des techniques d'imagerie par fluorescence ont permis de quantifier la taille de l'émulsion formée par les deux procédés. L'émulsion de type huile-dans-eau formée par la mousse avait une taille moyenne de 1,7 μm , ce qui représente une diminution de 80% relativement à la taille de l'émulsion formée par l'injection de CO_2 gazeux.

Karthick and Chattopadhyay (2017) ont comparé l'effet de l'ajout de nanoparticules de silice hydrophobes et hydrophiles pour la récupération de diesel en colonne de sol par injection de mousses pré-générées. La solution tensioactive utilisée était composée de Tween-20 (0,1 vol%; non-ionique) et de nanoparticules de SiO_2 à 0,5 wt% (diamètre = 50–80 nm). Les particules hydrophobes avaient formé des agrégats dans l'eau, et ont dû être prétraitées avec du tétrahydrofurane. Les résultats ont révélé des taux de récupération de 78% et 57,5% avec les solutions contenant des particules hydrophobes et hydrophiles, respectivement. Les auteurs attribuent cette différence à une meilleure capacité d'adsorption aux interfaces air-eau chez les particules hydrophobes. À titre comparatif, un essai de lavage de sol avec la solution de Tween-20 sans nanoparticules dans la même colonne a permis de récupérer seulement 42% du diesel initial ; aucun essai de mousse sans nanoparticules n'a été réalisé.

Singh and Mohanty (2017) ont réalisé des essais d'injection de mousse en bac 2D contenant deux couches de sables (contraste de perméabilité 6:1), afin d'étudier l'effet de l'ajout de nanoparticules de silice hydrophiles (diamètre = 10 nm) sur la récupération d'un pétrole brut. La mousse a été générée dans une pré-colonne, à partir de gaz (N_2) et de solution tensioactive (0,5 wt% AOS avec 0,3 wt% nanoparticules de SiO_2), puis injectée dans le bac à une vitesse constante ($v_{mousse} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ m/s, $f_q = 80\%$). La mousse stabilisée par les particules (engendré $\Delta P = 34,5$ kPa après 22 VP injectés) a permis de récupérer 9% plus d'huile que la mousse sans particules (engendré $\Delta P = 27,6$ kPa après 23 VP injectés) injectée sous les mêmes conditions.

Forey *et al.* (2020) ont réalisé des essais d'injection de mousse en colonne de sable, afin d'étudier l'effet de l'ajout de nanoparticules de silice (diamètre = 30 nm) sur la stabilité de la mousse en présence d'un LIL (huile MACRON 1821 F-4). Les solutions de nanoparticules ont été préparés par dispersion mécanique à l'aide d'un bain à ultrasons, afin de briser les agrégats. La mousse a été générée par co-injection de la solution tensioactive (10 CMC saponine avec 0,5 wt% nanoparticules de SiO_2) et du gaz (N_2) à un débit total constant ($Q_{mousse} = 6,3$ mL/min, $f_q = 87,5\%$).

Les résultats des essais d'injection de mousse en présence de LIL ont démontré que le RF (indicateur de la force de la mousse) est passé de 6,3 pour le cas sans particules, à 7,7 pour le cas avec particules. L'efficacité de récupération du LIL n'a pas été quantifiée pour cette étude.

2.2.4 Effet des phases organiques

L'effet déstabilisant des phases organiques est l'une des principales difficultés qu'il faut surmonter dans le cadre d'une application de mousses pour le traitement de sols contaminés aux LIs. En raison de la mauvaise compréhension des mécanismes responsables de la déstabilisation des mousses par les LIs, il est actuellement très difficile de prédire la force ou faiblesse d'une mousse particulière dans un système donné (contaminant, sol), ce qui rend la mise au point en laboratoire d'un protocole de traitement à l'aide de mousses d'autant plus difficile. De plus, une meilleure compréhension de l'effet déstabilisant des phases organiques sur la mousse permettrait de mieux définir les limites d'applicabilité de la technologie, par exemple en déterminant s'il existe une saturation en huile limite au-delà de laquelle il est difficile de développer de la *mousse forte*.

Certaines théories qui visent à expliquer la déstabilisation des mousses par les LIs ont adopté une approche quantitative. Celles-ci sont généralement fondées sur la mesure de paramètres clés du système (ex, tension interfaciale, pression capillaire) dont la valeur numérique permet de classer la condition de stabilité selon des catégories prédéfinies. D'autres théories sont plutôt qualitatives, se limitant à une explication phénoménologique de la déstabilisation des mousses par les LIs, sans se fier à des mesures spécifiques. Les différentes théories ont été mis à l'épreuve à travers de nombreuses expériences en laboratoire réalisées en mode lot (ex, en fiole ou colonne de verre) ainsi qu'en milieu poreux (ex, en carotte de grès ou colonne de sol).

2.2.4.1 Théorie

Trois théories principales ont été avancées pour tenter d'expliquer la déstabilisation des mousses par les phases organiques. La première est basée sur les interactions de surface qui ont lieu entre l'huile et les lamelles d'une mousse (Garrett, 1993) représentées par les coefficients d'entrée *E* (*entering*), d'étalement *S* (*spreading*) et de pontage *B* (*bridging*), définis comme suit :

$$E = \sigma_{wg} + \sigma_{ow} - \sigma_{og} \quad \text{Équation 2-14}$$

$$S = \sigma_{wg} - \sigma_{ow} - \sigma_{og} \quad \text{Équation 2-15}$$

$$B = \sigma_{wg}^2 + \sigma_{ow}^2 - \sigma_{og}^2 \quad \text{Équation 2-16}$$

où σ_{wg} correspond à la tension de surface entre la phase aqueuse et le gaz (N/m), σ_{og} à la tension

de surface entre la phase organique et le gaz (N/m), et σ_{ow} à la tension interfaciale entre les phases organique et aqueuse (N/m). Tout d'abord, pour qu'une phase organique puisse déstabiliser une bulle de mousse, une gouttelette de LI dans le milieu doit pouvoir se rendre à l'interface gaz-liquide. Si cette condition est satisfaite (coefficient d'entrée positif), par la suite, le coefficient d'étalement détermine si l'huile va s'étaler sur l'interface : pour des valeurs de coefficient d'étalement positives, la gouttelette s'étend sur la lamelle, qui à son tour subit un amincissement et est rompue. Pour des valeurs de coefficient d'étalement négatives, l'huile peut demeurer sous la forme d'une lentille sur l'interface gaz-eau. Cela dit, un coefficient de pontage positif mènera à la création d'un « pont », où la lentille d'huile relie les deux surfaces de l'interface, et la lamelle s'effondre (Farajzadeh *et al.*, 2012; Farajzadeh *et al.*, 2010; Simjoo *et al.*, 2013b). Certains auteurs (Osei-Bonsu *et al.*, 2015; Vikingstad *et al.*, 2005) ont souligné qu'un coefficient d'étalement négatif ne garantit pas la formation d'une mousse stable en présence d'huile. Il s'avère que les coefficients à eux seuls ne permettent pas de prédire la stabilité ou l'instabilité d'une mousse pour un système donné (Basheva *et al.*, 2000). Les coefficients servent surtout à déterminer la faisabilité thermodynamique des divers mécanismes de destruction de lamelles.

La deuxième théorie est fondée sur l'hypothèse que la déstabilisation des mousses par les phases organiques est principalement causée par l'émulsification de gouttelettes d'huile contenues dans la structure lamellaire. L'émulsification se produit en deux étapes : d'abord, l'huile est engloutie dans une lamelle par succion, puis un mécanisme de « pincements » (*pinch-off*) au sein de la lamelle morcelle l'huile en petites gouttelettes. L'huile exerce une force pour opposer cette émulsification et demeurer intacte, afin de minimiser son aire interfaciale. Le nombre lamellaire (N_L) est un paramètre adimensionnel qui a été proposé pour prédire la condition de stabilité de la mousse en fonction du rapport entre ces deux forces (Schramm & Novosad, 1990) :

$$N_L = \frac{\Delta P_c}{\Delta P_r} = \frac{r_o \sigma_{wg}}{r_p \sigma_{ow}} \quad \text{Équation 2-17}$$

où r_p et r_o correspondent aux rayons du bord de plateau et de la gouttelette d'huile, σ_{wg} et σ_{ow} aux tensions interfaciales respectives des systèmes phase aqueuse/gaz et phase aqueuse/huile. Lorsque la force de succion capillaire (ΔP_c) est inférieure à la résistance de l'huile (ΔP_r) ($N_L < 1$), l'huile ne pourra être émulsifiée dans la structure lamellaire et la mousse sera très stable. Lorsque ΔP_c est supérieure à ΔP_r ($N_L > 1$), l'huile sera engloutie dans les lamelles et la mousse sera métastable. Pour des valeurs de $N_L > 7$, la mousse sera toujours instable (Jones *et al.*, 2016).

Selon la troisième théorie, la stabilité d'une mousse en présence d'huile dépend directement de la stabilité des films « pseudo-émulsion », aussi appelées films *asymétriques* puisqu'ils séparent

le gaz et l'huile (Nikolov *et al.*, 1986). Tant que le gaz et l'huile demeurent séparés par un film aqueux stable, les gouttelettes d'huile ne peuvent pas pénétrer leur surface (Mannhardt *et al.*, 1998) et donc la mousse peut s'écouler en présence d'huile même lorsque les coefficients d'entrée et d'étalement sont positifs (Koczo *et al.*, 1992). La déstabilisation des films asymétriques a lieu lorsque la pression capillaire dans le milieu excède la pression critique (P_c^*) de rupture des lamelles (Myers & Radke, 2000). Lorsqu'un film asymétrique est rompu, l'huile s'étale et perturbe l'équilibre mécanique des lamelles à proximité, déclenchant l'affaissement des bulles de mousse (Wasan *et al.*, 1988). La théorie des films asymétriques permet d'expliquer comment des lamelles de mousse, qui tendent à être déstabilisées par les phases organiques, réussissent parfois à se propager à travers un milieu poreux contaminé.

2.2.4.2 Observations expérimentales à l'extérieur du milieu poreux

Une pratique courante pour la pré-sélection de tensioactifs en vue d'optimiser la mousse pour une application spécifique consiste en la réalisation de tests de stabilité cinétique dans des colonnes en verre (hors milieu poreux), en l'absence et en présence d'une phase organique. Cette technique expérimentale est la source d'un grand nombre des connaissances actuelles sur la manière dont l'huile affecte la mousse à l'extérieur du milieu poreux. L'incorporation d'un LI solubilisé sous forme de micelles à l'intérieur d'un film asymétrique cause l'amincissement et la rupture du film. Cela dit, l'accumulation de gouttelettes d'huile non solubilisées à l'intérieur de films asymétriques stables peut parfois renforcer la mousse en empêchant le drainage du liquide des lamelles (Koczo *et al.*, 1992).

Vikingstad *et al.* (2006) ont étudié l'effet de différents types d'huile sur la stabilité, en colonne de verre, de mousses créées à partir d'un tensioactif anionique (α -olefin sulfonate, AOS), tel que mesuré par la décroissance de la hauteur de la mousse dans le temps. Les auteurs ont pu observer, grâce à l'ajout d'un colorant à la phase huileuse, la répartition de l'huile entre les lamelles de la mousse et la solution aqueuse au fond. Les alcanes ayant des masses molaires élevées ($>C_{10}$) n'avaient pas colorés la solution aqueuse, mais la couleur était présente dans les lamelles de la mousse, ce qui indique que ces alcanes n'ont pas été solubilisés en micelles. La longévité des mousses en présence des alcanes lourds ($>C_{10}$) a été plus grande que celle de mousses en présence des alcanes légers ($<C_{10}$). Les alcanes légers subissent la solubilisation micellaire, tel qu'indiqué par la coloration à la fois des lamelles de mousse et de la solution tensioactive, et selon les auteurs, ce sont ces micelles qui causeraient l'affaissement de la mousse. Par contre, il est à noter que les mêmes essais réalisés avec un autre tensioactif, le

perfluoroalkyle betaïne, n'ont révélé aucune influence de la masse molaire de l'huile sur la longévité de la mousse en colonne de verre (Vikingstad *et al.*, 2005). Jones *et al.* (2016) ont observé lors d'expériences en colonne de verre, que plus la tension interfaciale entre l'huile et la solution tensioactive était basse, plus la mousse était déstabilisée (plus sa demi-vie était courte).

Andrianov *et al.* (2012) ont également étudié l'effet de divers types de phases organiques, soit 5 pétroles bruts provenant de réservoirs moyen-orientaux et 3 huiles minérales (C_5 , C_{10} , et C_{16}) sur la stabilité de la mousse en colonne de verre. Les solutions aqueuses utilisées comprenaient des mélanges de tensioactifs (AOS-1, AOS-2, SDS, FC-1, FC-2, FS-1, FS-2) dont les compositions précises n'étaient pas divulguées. Les auteurs ont trouvé que, généralement, la stabilité de la mousse en présence des alcanes est plus grande plus la chaîne carbonée de l'huile est longue. Ces observations appuient les conclusions de Vikingstad *et al.* (2006). Pour ce qui est des pétroles bruts, toujours selon les résultats d'Andrianov *et al.* (2012), plus le pétrole est visqueux, plus la mousse demeure stable. Osei-Bonsu *et al.* (2015) ont réalisé des essais semblables en colonne de verre, afin d'étudier l'effet de la densité et de la viscosité de différentes hydrocarbures iso-paraffiniques sur la mousse. Les solutions tensioactives employées étaient le cocamidopropyle betaïne, le sodium dodecyle sulfate, et le Triton X100. Ils ont observé que l'effet déstabilisant de l'huile sur la mousse était moins important plus la viscosité et la densité de l'huile étaient grandes.

Simjoo *et al.* (2013b) ont étudié les dynamiques de déstabilisation de la mousse en colonnes de verre pré-remplies d'une quantité fixe de solution tensioactive (AOS, Petrostep SB, Dowfax 8390, ou Enordet) et d'huile (C_6 , C_{10} , ou C_{16}). Les paramètres suivis au cours des essais étaient le volume de mousse généré par bullage d'air à partir du bas de la colonne (moussabilité), la décroissance du volume de mousse après la fermeture de la valve d'air (stabilité de la mousse), ainsi que la quantité de liquide contenue dans la structure de la mousse. Les résultats des essais ont permis d'identifier trois phases de décroissance de la mousse. Pendant la phase initiale, la mousse subit une légère décroissance assez rapidement. Tel qu'indiqué par les volumes de liquide comptabilisés, le mécanisme dominant lors cette première phase est le drainage gravitaire. La deuxième phase est caractérisée par un volume de mousse relativement stable. Au cours de la troisième phase, dominée par la coalescence des bulles, le volume de la mousse décroît graduellement sur une plus longue période, avant d'atteindre son volume final.

2.2.4.3 Observations expérimentales en milieu poreux

Dans la littérature se rapportant à la récupération assistée du pétrole, le comportement de la

mousse en milieu poreux en présence d'hydrocarbures a été étudié en détail. La plupart de ces études ont été réalisés en carotte de grès de Bentheim, un matériau dont la perméabilité (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$) et la minéralogie sont jugées représentatives de celles des réservoirs pétroliers (Peksa *et al.*, 2015). Afin de reproduire les conditions typiques d'un procédé de récupération assistée du pétrole, la pratique courante est de réaliser des essais à des températures et pressions élevées sur des colonnes initialement saturées en saumure. Les diverses approches expérimentales employées dans la littérature ont permis d'examiner les différents aspects des interactions mousse-huile et des mécanismes de mobilisation d'huile en milieu poreux.

Farajzadeh *et al.* (2010) ont réalisé des essais d'injection alternée (méthode SAG) de bancs de tensioactif (AOS) et de gaz (N_2 ou CO_2) en carottes de grès, dont une partie est 100% saturée en saumure et l'autre partie est à saturation résiduelle en huile (Isopar H, $\text{C}_9\text{-C}_{11}$). Cette configuration a été utilisée dans le but de reproduire la transition eau-huile rencontrée dans les réservoirs de pétrole. Ils ont observé qu'à des pressions faibles (1 bar), la présence d'huile ne permet pas la formation de mousse dans la carotte. À des pressions plus élevées (90 bar), la mousse de CO_2 a permis de réduire la mobilité du gaz dans la région de faible saturation en huile, par contre, au contact de la zone contenant de l'huile, le gaz et le tensioactif se sont séparés, et il n'y avait pas de récupération d'huile à la sortie. Cependant, à des pressions encore plus élevées (137 bar), la mousse formée dans la partie antérieure de la carotte a persisté au contact avec l'huile, et la pression croissante résultante a permis d'augmenter la masse récupérée.

L'étude de Simjoo *et al.* (2013a) avait pour but d'améliorer les connaissances sur la manière dont la présence d'une phase immiscible en milieu poreux peut affecter le taux d'enlèvement de cette huile par une mousse. Quelques études antérieures ont permis de démontrer qu'il est possible de former de la mousse suffisamment stable en présence d'huile, et que des rendements de récupération élevées d'huile étaient atteignables. Par contre, ces essais ont souvent impliqué des carottes saturées en huile sur seulement une portion de leur longueur, afin de créer une « pré-chambre » pour permettre la formation *in situ* de mousse avant la mise en contact avec l'huile. Les auteurs ont réalisé des essais d'injection de mousse en carottes de grès contenant une saturation résiduelle en hexadécane sur toute sa longueur. Cette configuration est surtout intéressante pour un contexte environnemental, où les puits d'injection sont généralement placés à l'intérieur d'une zone source afin d'y déplacer le LI et de le diriger vers des puits de récupération qui l'entourent. Ainsi, la mousse a été formée selon un protocole de co-injection de gaz (N_2) et de solution tensioactive (1 wt%) à un débit total constant ($Q_{mousse} = 1,1 \text{ mL/min}$, $f_q = 91\%$). Les

tensioactifs employés ont inclus un AOS, ainsi qu'un mélange (1:1 massique) d'AOS et d'un tensioactif fluoré polymérique (FC), et toutes les solutions étaient préparées à base de saumure (0,5M NaCl). À l'issu de leurs essais, Simjoo *et al.* (2013a) ont identifié deux régimes de déplacement d'huile. Le premier implique une hausse du N_{Ca} et la formation d'un banc d'huile. Au cours de ce régime, la saturation en huile diminue, jusqu'à l'atteinte d'une valeur à partir de laquelle l'huile ne peut plus être déplacée uniquement par la force visqueuse. C'est alors que le deuxième régime intervient, où le N_{Ca} demeure quasi-constant, et l'huile est déplacée gouttelette par gouttelette sous forme d'une phase dispersée.

Janssen *et al.* (2019) ont étudié un procédé combiné d'injection de mousse et de solution alcaline en carottes de grès pour la récupération d'hexadécane. Plus spécifiquement, ils cherchaient à comprendre les effets que différents contenus en sel dans une solution tensioactive pouvaient avoir sur la formation d'un banc d'huile, et sa mobilisation consécutive par la mousse. Les carottes de grès utilisées, initialement à saturation résiduelle en huile, ont été préalablement traitées par injection d'un banc de solution composée de saumure (0–2,5 wt% NaCl), d'un alkali (Na_2CO_3), d'un tensioactif (internal olefin sulfonate, ou IOS), et d'un alcool (sec-butanol). Cette première étape a mené à une augmentation du nombre capillaire, ce qui a permis la mobilisation de gouttelettes d'huile qui se sont fusionnées en un banc d'huile. En aval du banc d'huile, une certaine quantité d'huile est solubilisée et forme une microémulsion. L'étape suivante a consisté à injecter simultanément du gaz (N_2) et de la solution tensioactive (IOS et Na_2CO_3 mélangés à une saumure), ce qui a résulté en la formation d'une *mousse forte* et un déplacement efficace d'huile. Les auteurs ont émis l'hypothèse qu'au contact du banc d'huile, une diminution de la porosité effective a causé une augmentation locale de la perte de charge, assez grande pour initier la génération de mousse. Ainsi, les résultats ont démontré qu'il est possible de former une mousse en présence d'une saturation en huile élevée dans ces conditions expérimentales.

Une étude de Hussain *et al.* (2019) a permis de mieux définir l'apport de la phase huileuse solubilisée à la déstabilisation globale d'une mousse en milieu poreux, afin de le distinguer des effets provoquées par la phase continue. Pour ce faire, les auteurs ont réalisé des injections de mousse en carotte de grès, en employant du N_2 pour la phase gazeuse, ainsi qu'une solution tensioactive composée d'une saumure et de AOS à 0,5 wt% (166 CMC). D'abord, la solution tensioactive a été pré-équilibrée en ajoutant 16 wt% de pétrole brut et en remuant le mélange périodiquement pendant 11 jours, au bout duquel l'émulsion a été séparée, puis la solution résultante centrifugée et filtrée. Par la suite, cette solution a été co-injectée avec le gaz à un débit total (Q_{mousse}) constant, en faisant varier le débit fractionné de gaz et en mesurant

systématiquement la viscosité de la mousse. Selon les résultats, la présence d'huile en phase solubilisée dans la solution tensioactive a résulté en une viscosité apparente de mousse (1,2 Pa·s) 20% plus basse que celle à laquelle on aurait pu s'attendre dans le cas d'une mousse créée à partir d'une solution tensioactive standard (sans pré-équilibration avec le pétrole brut). Surtout, il a été observé qu'en présence de la phase solubilisée, la mousse en régime *high quality* était sensiblement plus faible (moins visqueuse), alors que la viscosité de la mousse en régime *low quality* suivait plus ou moins la même tendance que le cas sans phase solubilisée. Les auteurs concluent que l'importante déstabilisation de la mousse observée au contact d'un pétrole brut n'est pas causée par la phase solubilisée, étant donné que cette dernière est relativement peu nocive à la mousse.

Tang *et al.* (2019) ont réalisé des essais en carotte de grès afin de comparer la manière dont des mousses injectées selon différents modes – soit la pré-génération et la co-injection – sont affectés par une phase organique présente à saturation résiduelle. La solution tensioactive utilisée était composée de AOS à 0,5 wt% avec 3 wt% NaCl, et le gaz utilisé était le N₂. Une série d'essais a été réalisée pour chacun des deux huiles étudiées : 1) l'hexadécane, et 2) un mélange d'hexadécane et d'acide oléique (80:20 massique). Les essais avec l'hexadécane (reconnue comme étant faiblement déstabilisante) ont révélé des résultats semblables pour les injections par pré-génération et par co-injection. Dans les deux cas, la formation d'un banc de mousse a été observée, avec un affinement graduel de la texture de la mousse le long de la carotte. Les essais avec le mélange d'acide oléique/hexadécane (reconnue comme étant très déstabilisante) ont révélé d'importantes différences entre la propagation des mousses formées selon les deux modes d'injection. La co-injection avait à peine permis de former de la mousse, et ce même en présence d'une faible saturation en huile ($S_{or} \approx 0,1$). Une mousse faible a commencé à se former près de la sortie de la colonne, et cette dernière a entamé une très lente propagation dans le sens inverse de l'injection. D'autre part, la mousse pré-générée a démontré deux phases de propagation, une première caractérisée par une *mousse faible* qui abaisse progressivement la saturation en huile, afin de permettre la formation éventuelle d'un front de *mousse forte* lors de la deuxième phase.

2.2.5 Essais à l'échelle du laboratoire et du terrain

2.2.5.1 Mise au point d'un protocole d'injection de mousse en laboratoire

Le procédé d'injection de mousse peut être optimisé pour différentes applications environnementales spécifiques, telles que : le blocage de la zone saturée préalablement au

pompage du LI (Forey *et al.*, 2020), le blocage sélectif des zones de haute perméabilité (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Hirasaki *et al.*, 1997b), la mise en place d'un confinement hydraulique autour d'une zone source (Portois *et al.*, 2018b), l'extraction de composés adsorbés sur le sol (Boonamnuayvitaya *et al.*, 2009; Kilbane *et al.*, 1997; Kommalapati *et al.*, 1998; Mulligan & Eftekhari, 2003; Roy *et al.*, 1995; Wang & Chen, 2012; Yan *et al.*, 2019), la mobilisation d'un LI vers des puits d'extraction (Couto *et al.*, 2009; Huang & Chang, 2000; Jeong *et al.*, 2000; Longpré-Girard *et al.*, 2016; Maire & Fatin-Rouge, 2017; Osei-Bonsu *et al.*, 2017a; Rothmel *et al.*, 1998), ou l'acheminement ciblée de réactifs à la zone source (Chowdiah *et al.*, 1998).

Les méthodes expérimentales employées pour optimiser les procédés d'injection de mousse en laboratoire sont souvent les mêmes d'une étude à l'autre, bien que l'application envisagée puisse être différente. L'identification du tensioactif le mieux adapté pour une application particulière se fait communément par processus d'élimination. Un certain nombre de tensioactifs, ayant démontré de bons résultats lors d'études antérieures ou facilement disponibles en inventaire de laboratoire, sont présélectionnés puis soumis à des essais de stabilité et de moussabilité en colonne de verre. Par la suite, les candidats présentant les propriétés recherchées sont choisis pour effectuer des essais en colonne de sable (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Maire *et al.*, 2015; Mulligan & Eftekhari, 2003; Rothmel *et al.*, 1998), en colonne de billes de verre (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Huang & Chang, 2000), en micro-modèle (Osei-Bonsu *et al.*, 2017a), ou en bac de sable 2D (Longpré-Girard *et al.*, 2016) afin de tester les paramètres d'injection.

Il existe quelques tests couramment utilisés dans la littérature pour évaluer la moussabilité et la stabilité cinétique des mousses hors milieu poreux. La méthode Ross-Miles (norme ASTM D1173) consiste à verser une quantité fixe de solution tensioactive depuis une certaine hauteur dans un cylindre gradué contenant déjà un volume donné de la même solution tensioactive. La hauteur de la colonne de mousse formée après avoir versé la totalité du liquide est une mesure de la moussabilité de la solution, et la variation de la hauteur de mousse est suivie en fonction du temps (Basheva *et al.*, 2000; Denkov, 2004; Huang & Chang, 2000; Karthick & Chattopadhyay, 2017; Longpré-Girard *et al.*, 2019; Wang & Chen, 2012). L'essai en fiole (*shake test*) est une méthode des plus simples, où quelques millilitres de solution tensioactive sont ajoutés à une fiole, le bouchon est fermé, et le tout est secoué manuellement, ou placé dans un agitateur à vortex. La hauteur de mousse est ensuite suivie en fonction du temps (Chevallier *et al.*, 2019; Maire *et al.*, 2015). Enfin, pour la méthode de bullage, une quantité fixe de solution tensioactive est introduite dans une colonne en verre ayant à la base un verre fritté qui permet l'injection d'air en barbotage pour produire une mousse sur une hauteur donnée. La valve d'air est ensuite fermée,

et la diminution de la hauteur de la mousse est suivie dans le temps. Le temps de demi-vie de la mousse (temps pour atteindre la moitié de la hauteur initiale) est noté et l'état de la mousse est qualifié (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Jones *et al.*, 2016; Osei-Bonsu *et al.*, 2015; Singh & Mohanty, 2017). Les essais de bullage et en fiole peuvent également être réalisés en ajoutant une quantité donnée de phase organique à la solution tensioactive avant l'étape de production de mousse, afin d'évaluer le degré de déstabilisation.

La stabilité cinétique de la mousse en colonne de verre est essentiellement contrôlée par la coalescence des bulles, engendrée par le drainage gravitaire du liquide vers l'extérieur des lamelles et par la diffusion de gaz à travers les lamelles. La physique d'écoulement en milieu poreux est beaucoup plus complexe, dû à des facteurs tels que la microstructure du système, la cinétique d'adsorption, et la pression capillaire. Étant donné que les bulles d'une mousse sont environ de la même taille qu'un pore, chaque bulle est soumise à des interactions complexes avec les surfaces des grains de sol. De plus, la propagation d'une mousse à travers un milieu poreux implique plusieurs cycles de formation, destruction, et reformation de lamelles, ce qui suggère que l'influence du drainage gravitaire des lamelles sur la mousse n'est pas aussi important qu'il ne l'est en situation statique hors milieu poreux (Osei-Bonsu *et al.*, 2017b).

Lorsque comparées aux essais plus laborieux d'injection de mousse en colonne de sol contaminé, les méthodes de caractérisation de mousses à l'extérieur du milieu poreux sont avantageuses puisqu'elles permettent de rapidement comparer la moussabilité et la stabilité de mousses créées à partir de différentes formulations tensioactives. Malgré qu'il soit reconnu que la physique régissant le comportement des mousses à l'intérieur et à l'extérieur du milieu poreux est différente, quelques études ont cherché à évaluer si une corrélation existe entre la stabilité d'une mousse en colonne de verre et sa capacité de récupération d'un LI dans un sol (Jones *et al.*, 2016). Une telle corrélation permettrait de mieux prédire la probabilité de réussite d'une solution tensioactive dès l'étape de présélection des tensioactifs au début des expériences.

Jones *et al.* (2016) ont réalisé une étude comparative de mousses à l'intérieur et à l'extérieur du milieu poreux, en l'absence et en présence d'un LI (huile paraffinique, C₁₁-C₁₂). Pour le cas sans huile, les mousses ayant présenté les temps de demi-vie les plus élevées en colonne de verre ont aussi présenté des viscosités apparentes élevées en carotte de grès. Par contre, en présence d'huile, aucune corrélation n'a été constatée entre la stabilité de la mousse en colonne de verre et la viscosité apparente en carotte de grès. Osei-Bonsu *et al.* (2017b) ont étudié en micro-modèle la mobilisation d'une huile (Isopar V) par la mousse, et ont comparé l'efficacité de récupération à la stabilité cinétique en colonne de verre de cette même mousse en présence d'huile. Aucune

corrélation entre les deux séries d'essais n'a pu être identifiée, ainsi ils concluent que le degré de stabilité d'une mousse en colonne de verre ne permet pas de prédire l'efficacité de déplacement des LI en milieu poreux. Chevallier *et al.* (2019) ont proposé un paramètre empirique qui, selon leurs résultats, permet de classer différentes formulations tensioactives selon leur viscosité apparente maximale en milieu poreux en se basant uniquement sur leurs propriétés en fioles. Il est à noter que tous leurs essais ont été réalisés en l'absence d'un LI. Pour arriver à ce paramètre, ils ont réalisé des essais hors milieu poreux en secouant une fiole contenant 2 mL de solution tensioactive avec une tige métallique, afin de mesurer la hauteur initiale de mousse produite ainsi que le temps de demi-vie. Ils ont par la suite réalisé, avec les mêmes tensioactifs, des essais de co-injection de mousse en colonne de sable à différents débits fractionnés de gaz, afin de mesurer la viscosité apparente maximale de chacune.

En somme, le choix de la méthode expérimentale doit être judicieux afin d'assurer la représentativité de l'étude pour l'application envisagée de la mousse. Lorsque l'objectif est d'optimiser un protocole d'injection pour récupérer un LI sur site réel, des essais de mobilisation en milieu poreux avec le LI (viscosité, pression de vapeur, mouillabilité) et le sol (minéralogie, granulométrie, teneur en carbone organique) spécifiques au site sont à privilégier. Les résultats issus des méthodes de présélection des tensioactifs classiques, et les essais en milieu poreux en l'absence de LI, doivent être interprétés avec prudence. Quoi qu'elles offrent un complément d'information, ces méthodes à elles seules ne devraient probablement pas servir à la prise de décisions dans un processus de sélection.

2.2.5.2 Démonstrations à l'échelle terrain

2.2.5.2.1 Hirasaki *et al.* (1997b)

La première application de mousses pour la réhabilitation *in situ* de sols à l'échelle terrain a été effectuée sur une base militaire située à Ogden, Utah, par Hirasaki *et al.* (1997b). Le contaminant est un LID composé principalement de TCE, un solvant chloré servant au dégraissage de pièces métalliques, relâché dans l'environnement suite à son stockage défaillant dans des tranchées sans fond imperméable. Le contaminant était présent à une concentration de 668 mg/kg sous forme d'une saturation résiduelle (aucune lentille de LID n'avait été détectée dans la cellule d'essai). La nappe phréatique était située à environ 7,6 mètres par rapport au niveau du sol (m p/r sol). L'aquifère était constitué d'un horizon de sable ($0\text{--}15,2$ m p/r sol, $K_w > 9,8 \cdot 10^{-4}$ m/s), avec une couche d'argile sous-jacente ($>15,2$ m p/r au sol, $K_w < 3,9 \cdot 10^{-4}$ m/s) qui a servi de barrière capillaire et qui a empêché la migration verticale du LID. Une caractérisation environnementale

du site a révélé l'absence de LID dans les zones de haute perméabilité. Ainsi, l'approche de l'essai pilote était d'utiliser la mousse pour régulariser le profil des conductivités hydrauliques de l'aquifère, en effectuant un blocage sélectif dans l'horizon de haute perméabilité afin d'améliorer la capacité de récupération de la solution tensioactive dans la couche de faible perméabilité.

La cellule d'essai avait une superficie d'environ 85 m², sur laquelle 10 puits ont été aménagés, dont 3 puits d'injection, 3 puits de récupération, 2 puits d'observation, et 2 puits de contrôle hydraulique. Les puits d'injection étaient disposés en une rangée, et chacun faisait face à un puits de récupération. Les deux puits d'observation étaient installés entre les rangées de puits au centre de la cellule, et ont servi à identifier le temps d'arrivée des divers fluides. Un puits de contrôle hydraulique était installé à chacune des deux extrémités opposées de la cellule, et un système de pompage et de réinjection de l'eau souterraine était mis en place afin d'éviter la perte de fluides à l'extérieur de la zone de traitement. La solution tensioactive utilisée était composée de dihexyle sulfosuccinate (Aerosol MA-80I) à 4 wt% (>4 CMC) et de 10 250 ppm de NaCl, une formulation qui avait été optimisée pour maximiser la solubilisation. L'essai a duré 3,2 jours, et a consisté en l'injection simultanée de solution tensioactive à débit constant ($Q_i = 113 \text{ L/min}$) dans deux puits d'injection à la fois, et d'air fourni par un compresseur à pression constante (ajusté manuellement pour se situer entre 55 et 76 kPa) dans le 3^e puits d'injection. L'injection d'air se faisait en alternance dans les trois puits sur une période de deux heures. La quantité de LID mesurée dans les sols après le traitement était de 77 mg/kg, ce qui représente l'enlèvement d'environ 88 % de la masse initiale.

2.2.5.2.2 Portois *et al.* (2018b)

Un essai d'injection de mousse a été réalisé par Portois *et al.* (2018b) sur le site d'une usine en activité en France. L'aquifère sous le site présente une stratigraphie très hétérogène, constitué : d'une couche imperméable argileuse de 0 à 5,5 m p/r au sol; d'un aquifère quaternaire composé de sable fin à moyen ($K_w \approx 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) de 5,5 à 7,5 m p/r sol; d'un horizon d'argile imperméable de 7,5 à 11 m p/r au sol; d'un aquifère tertiaire « alpha » composé de sable fin ($K_w \approx 10^{-6} \text{ m/s}$) de 11 à 12,5 m p/r sol; ainsi que d'un horizon argileux imperméable sous-jacent. La contamination, le résultat d'un réservoir d'entreposage qui a fui au cours des années 1980, était présent sous la forme d'un panache dissout de TCE (300 000 µg/L) contenu dans l'aquifère quaternaire. Les concentrations relativement faibles dans le sol (23 mg/kg) ont conduit les auteurs à supposer l'absence d'une phase continue de LID. Compte tenu des nombreuses couches argileuses à faible perméabilité, il y avait des inquiétudes au niveau du respect de la contrainte

de pression lors de l'injection de mousse. L'approche de l'essai pilote était donc d'injecter la mousse dans les couches perméables de sable, pour mettre en place un confinement temporaire en périphérie de la zone source et limiter le flux du panache en aval. Cette étude peut être considérée comme le début du développement d'une méthode qui permet de distribuer des réactifs de manière rémanente dans une zone source à l'aide de mousses.

La cellule d'essai avait une superficie d'environ 1 800 m² dans laquelle 6 puits d'injection (intervalles crépinés 5,7–7,7 m p/r sol) ont été aménagés, en périphérie du panache dissous. La solution tensioactive utilisée était composée d'un mélange de sodium laureth sulfate, cocamidopropyle betaine, et lauryle glucoside, et l'air a été fourni par un compresseur afin de produire la mousse. Aucune injection de solution tensioactive n'a été effectuée avant l'injection de mousse, pour éviter de mobiliser le contaminant. L'essai a été réalisé sur une période de 96 heures, au cours de laquelle de la solution tensioactive et de l'air ont été co-injectés à partir des 6 puits simultanément. Le respect de la limite de pression d'injection de 300 kPa (pour éviter la fracturation) a été assuré au cours de l'essai en ajustant manuellement le débit d'injection total ($Q_{mousse} = 12,1\text{--}35,4 \text{ L/min}$), la qualité de mousse (95–99%), et la concentration de la solution tensioactive (0,3–0,9 wt%, soit 4–14 CMC). La capacité de blocage a été définie en fonction de la facilité d'écoulement de l'eau à travers le milieu : une diminution de plus de 100 fois la K_w initiale a été mesurée autour des puits après l'injection de mousse. Selon un modèle numérique, le rayon d'influence de la mousse injectée était de 3,2 m.

2.2.5.2.3 Maire et al. (2017; 2018b)

Maire et al. (2018b) ont réalisé la première application de la mousse sur site réel dont l'objectif était de déplacer un LI puis le récupérer par pompage. Le site à l'étude est une usine de chlore-alcalis en activité localisée à Tavaux, France. La stratigraphie simplifiée de l'aquifère est la suivante : d'un horizon d'alluvions fines (0–2 m p/r sol, $K_w \approx 10^{-7}\text{--}10^{-9} \text{ m/s}$) en surface, suivi d'alluvions grossières (2–9,5 m p/r au sol, $K_w \approx 10^{-2}\text{--}10^{-4} \text{ m/s}$), puis d'un substratum marneux imperméable sous-jacent ($K_w \approx 10^{-9} \text{ m/s}$). Au cours d'une année, le niveau de la nappe phréatique varie entre 2 et 4 m p/r au sol. Le contaminant sur le site est composé d'un mélange complexe – dont les principaux constituants sont l'hexachlorobutadiène (58 %), l'hexachloroéthane (16 %), le pentachlorobenzène (3,5 %) et le PCE (8 %) – présent sous forme d'une lentille de LID de 8,3 m³ accumulée au fond de l'aquifère (*pool*), au-dessus du substratum marneux. En préparation à l'essai, des murs étanches de ciment-bentonite ont été aménagés le long du périmètre de la cellule (carré d'une superficie de 100 m²) pour éviter la perte de contaminants à l'extérieur de la

zone de traitement. Neuf puits ont été aménagés dans la cellule, dont un puits central de récupération, un puits d'observation dans chacun des quatre coins de la cellule, ainsi que quatre puits d'injection de mousse. Les puits d'injection de mousse ont été aménagés autour du puits central, à une distance de 3 m de ce dernier, munies de sections d'injection de 9 à 9,5 m p/r sol entre obturateurs. Au cours de la première phase de l'essai, d'une durée d'environ un mois, de l'eau souterraine a été pompée à partir du puits central et réinjectée dans les quatre coins de la cellule, dans le but de récupérer un maximum de phase libre via une pompe pneumatique submersible installée dans le puits central : cette configuration a permis de récupérer 7,6 m³ de LID. La deuxième phase de l'essai a consisté en l'injection de mousse en mode SAG, soit par l'injection alternée de 1/6 VP de solution tensioactive (sodium dihexylsulfosuccinate, 4 wt% ou 2,7 CMC) suivie de 1/3 VP d'air. L'injection a été réalisée à pression constante (valeur non spécifiée).

Puisque la mousse s'écoule radialement autour d'un puits d'injection, le LID a été dirigé non seulement vers le puits central, mais également vers les quatre coins de la cellule. De plus, dû à des limitations techniques, l'injection n'a pu être réalisée que dans deux tubes à manchettes (*sleeve pipes*) à la fois, au lieu de l'ensemble des quatre simultanément. Ainsi, il s'est avéré que la configuration des tubes à manchettes n'était pas optimisée pour la convergence du LID vers le puits de récupération central. Aucune quantification de la récupération de LID n'a été rapportée, mais des forages de vérification réalisés trois semaines après l'injection ont révélé la présence de mousse et l'absence de gouttelettes de LID dans les sols.

2.3 Scanographie tomodensitométrique

La tomodensitométrie axiale est une technique d'imagerie qui permet d'étudier la structure interne de corps solides et liquides en produisant des images 3D. Cette technologie a été conçue pour l'étude qualitative du corps humain (Hounsfield, 1973), mais peut également être utilisée pour imager précisément et de façon non destructive des matériaux non organiques, tels que les roches et les sédiments (Wellington & Vinegar, 1987; Withjack, 1988).

2.3.1 Principe de fonctionnement

Un scanographe conventionnel (ou médical) est un appareil composé d'une banquette, sur laquelle repose le volume examiné, située au centre d'un statif coulissant en forme d'anneau. Le statif contient une source de rayons-X et, en position diamétralement opposée à cette dernière, un ensemble de détecteurs. La source est constituée d'un tube muni d'une anode, et d'un filament

servant de cathode. Avec l'application d'un courant électrique dans le filament du tube, une tension se crée entre le cathode et l'anode, ce qui entraîne l'émission d'électrons qui accélèrent vers l'anode. Lorsque les électrons en mouvement heurtent l'anode, leurs trajectoires initialement droites sont déviées par les noyaux positifs des atomes de l'anode, ce qui a pour effet de ralentir les électrons. L'électron ayant perdu de l'énergie cinétique émet un photon « de freinage », un type de rayon-X couramment connu sous le nom de *Bremsstrahlung*. Les rayons-X émis ainsi présentent une distribution d'énergie (faisceau polychromatique) (Seibert, 2004).

Lorsque le faisceau de rayons-X pénètre le volume étudié, les photons d'énergies différentes interagissent avec la matière de l'objet et subissent une atténuation linéaire partielle, et le signal résultant est capté plus loin par les détecteurs. Au cours d'un scan, la source et le détecteur tournent autour du volume examiné pendant que le statif se déplace le long du volume étudié, ce qui permet de mesurer l'atténuation totale sur des lignes droites à travers l'objet à partir de plusieurs angles. Suite à l'acquisition, un algorithme de reconstruction est appliqué aux données de sinogramme (brutes) afin de déterminer l'atténuation linéaire pour chaque élément de volume, ou *voxel*. Alors que les méthodes de reconstruction classiques étaient surtout basées sur la rétroposition filtrée, les scanographes modernes peuvent s'appuyer sur des algorithmes sophistiqués pour reconstruire les images tout en réduisant le bruit, en filtrant et en lissant les images via plusieurs boucles itératives. Les valeurs d'atténuation finales sont ensuite normalisées par rapport au coefficient d'atténuation de l'eau, donnant l'intensité tomographique (IT) en unités Hounsfield (HU; (Hounsfield, 1973) :

$$IT = \left(\frac{\mu}{\mu_w} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Équation 2-18}$$

où μ et μ_w correspondent aux coefficients d'absorption linéaire de l'échantillon et de l'eau, respectivement. L'échelle de Hounsfield, qui pour des images 12-bit s'étale de -1024 à 3071, est le standard utilisé en scanographie médicale afin de faciliter les comparaisons entre les valeurs obtenues avec différents appareils. Sous cette unité, les valeurs d'intensité tomographique de l'air et de l'eau sont respectivement -1000 HU et 0 HU. La valeur d'intensité tomographique calculée pour un voxel est jumelée aux coordonnées (x, y) de sa position sur la coupe axiale, pour former un élément de matrice. Chaque coupe axiale, enregistrée sous forme d'image en format DICOM, est composée de 262 144 de ces éléments, qui forment ensemble une matrice de dimension 512 par 512. Le fichier DICOM comprend également un entête avec des informations supplémentaires sur l'image, par exemple sur les paramètres d'acquisition et de reconstruction utilisées, la date et l'heure de l'examen, etc. Il est possible d'ouvrir les fichiers DICOM dans MATLAB® (MathWorks, 2020), et de lire l'entête avec la fonction *dicominfo*.

Avant d'entreprendre l'étude d'un volume à l'aide d'un scanographe, l'opérateur doit d'abord se servir du logiciel de la station de travail afin de définir les paramètres d'acquisition et de reconstruction qui seront appliqués. Quelques paramètres d'acquisition qui doivent typiquement être définis incluent la collimation, le pitch, la tension et le courant dans le tube. Les paramètres de reconstruction incluent le filtre (ou kernel) et l'épaisseur de coupe, entre autres. Chacun de ces paramètres influencera non seulement la qualité des images obtenues, mais également les résultats de toute analyse quantitative appliquée à ces images (voir Figure 2-9). Ainsi, il est particulièrement important d'optimiser les paramètres d'acquisition et de reconstruction d'un scanographe en fonction de l'application envisagée (matériel utilisé, dimensions de l'objet, données à extraire des images, etc).

2.3.1.1 Interaction entre le rayonnement et la matière

L'énergie du rayonnement utilisée en scanographie médicale est généralement comprise entre 50 et 150 kV (Seibert, 2004). Pour cette plage d'énergie, deux types d'interactions peuvent avoir lieu entre les rayons-X et la matière : l'effet Compton et l'effet photoélectrique. Pour des niveaux d'énergie inférieurs à 100 kV, l'effet photoélectrique est le processus dominant. Lorsqu'un photon du faisceau de rayons-X incident entre en collision avec un atome du matériau absorbant, son énergie est transférée à un électron d'une orbitale profonde (K, la plus proche du noyau), qui est éjecté sous forme de photoélectron. Les électrons des couches supérieures se déplacent afin de combler le déficit en électrons, et la différence d'énergie de liaison entre leur couche d'origine et finale est libérée sous forme de rayon-X. Puisque l'énergie de liaison augmente avec le nombre de protons dans le noyau, la probabilité d'interaction par effet photoélectrique est plus élevée pour les éléments de numéro atomique élevé (Seibert & Boone, 2005). L'effet Compton est plus fréquent à des niveaux d'énergie supérieurs à 100 kV. Ce phénomène survient lorsqu'un photon du faisceau de rayons-X incident entre en collision avec un électron faiblement lié d'un atome du matériau absorbant. L'électron absorbe une partie de l'énergie du photon, et la balance de l'énergie est transférée à un photon diffusé. Ce dernier est caractérisé par une plus grande longueur d'onde et un changement de trajectoire par rapport au photon incident. La probabilité d'interaction par effet Compton augmente avec la densité du matériau (Seibert & Boone, 2005).

2.3.2 Effet de volume partiel

L'effet de volume partiel (EVP), une des principales limitations rencontrées en tomodensitométrie, est une conséquence de la limite de résolution spatiale intrinsèque à un scanographe. Lorsque

les structures internes d'un objet sont de taille inférieure à la résolution spatiale d'un appareil, les voxels individuels peuvent contenir deux ou plusieurs matériaux (d'où leur nom, 'mixels'). La valeur d'intensité tomographique mesurée pour un mixel correspond à la moyenne pondérée des intensités respectives de chacune des phases présentes. Ainsi, l'EVP génère un brouillage des bords tranchants entre les phases, ce qui résulte en des images CT floues (Higo *et al.*, 2014).

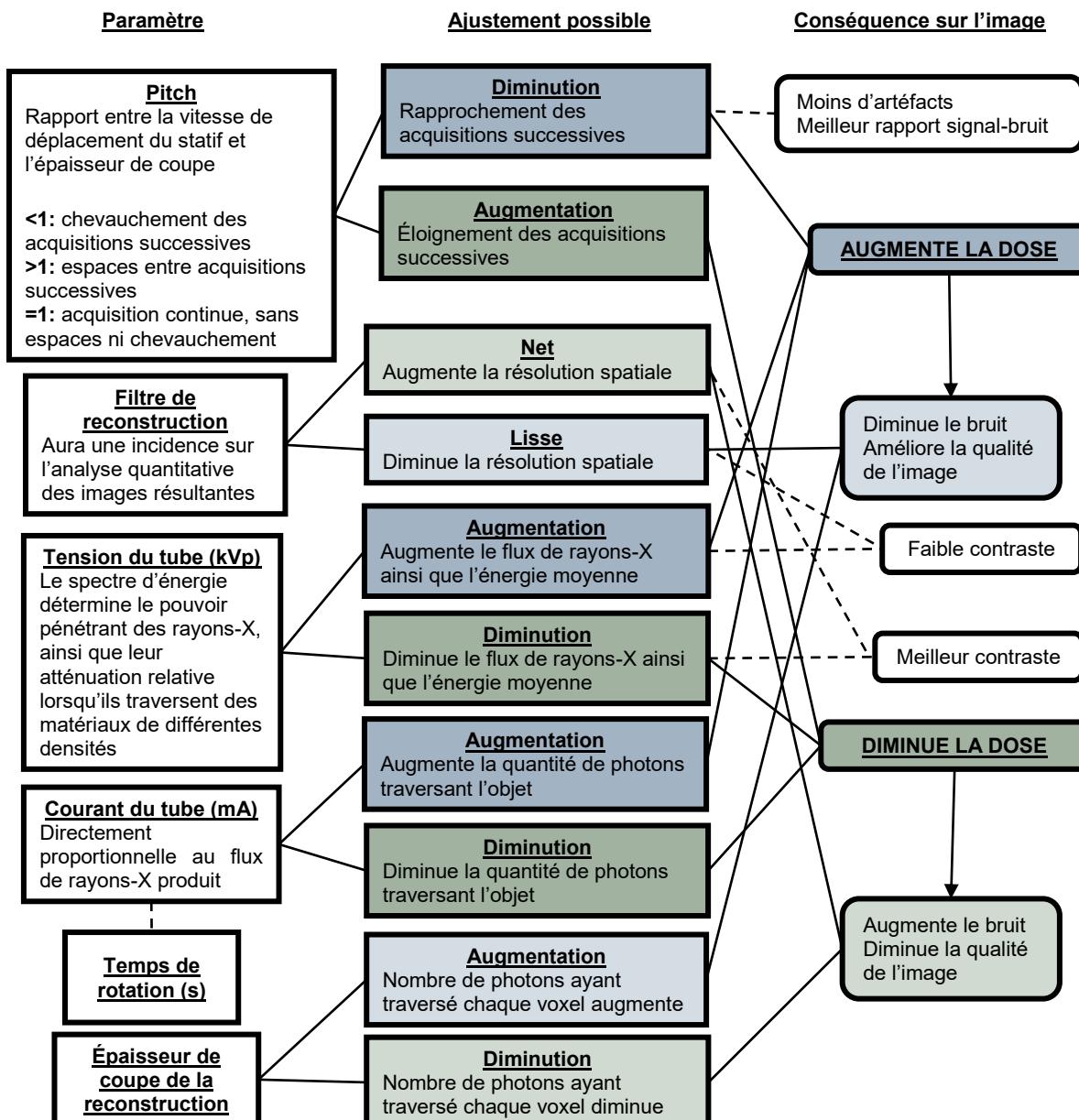


Figure 2-9: Liste des principaux paramètres d'acquisition et de reconstruction d'un scanographe, et description de l'influence que chacun peut avoir sur les images CT résultantes.

Un deuxième problème inhérent à la scanographie conventionnelle est lié à la nature polychromatique du faisceau de rayons-X utilisé. Le pouvoir pénétrant des photons varie selon les niveaux d'énergie de ces derniers, ce qui entraîne un étalement des valeurs d'atténuation mesurées pour une phase pure homogène (Higo *et al.*, 2014). Ainsi, la signature HU d'une phase pure ne correspond pas à une seule valeur d'intensité, mais plutôt à une ensemble de valeurs, communément représentées sur un histogramme caractérisé par une forme de cloche.

Ces deux limitations peuvent engendrer une situation où, par exemple, la valeur d'intensité mesurée pour un mixel contenant deux phases est semblable à la distribution d'intensité caractéristique d'une troisième phase, rendant la quantification individuelle des trois phases difficile (Higo *et al.*, 2014). De façon générale, l'EVP augmente avec la taille du voxel (baisse de résolution spatiale) et diminue avec la taille de l'image. Pour des essais d'injection de mousse en colonne de sable contaminée, l'intensité tomographique mesurée d'un mixel situé dans le milieu poreux représente le résultat de la moyenne de deux ou plusieurs des composantes suivantes : grains de sol, eau, air, et LI.

2.3.3 Apport de la scanographie à l'étude de l'injection de mousse

Le déplacement des phases résiduelles par la mousse dans une application environnementale est relativement peu connu. Dans la littérature se rapportant aux procédés de lavage de sol, la phase organique est souvent colorée à l'aide de produits liposolubles pour permettre un suivi visuel de la distribution du contaminant dans le milieu poreux, produisant des données qualitatives (Pennell *et al.*, 1996; Robert *et al.*, 2006). En plus d'avoir utilisé un colorant pour observer la mobilisation du contaminant, Longpré-Girard *et al.* (2016) ont quantifié l'importance relative des mécanismes de volatilisation, de mobilisation et de solubilisation pour la récupération d'un LIL par injection de mousse en modèle 2D. Pour ce faire, les auteurs ont comptabilisé les fluides produits à la sortie du milieu poreux afin de calculer un bilan de masse. Quoique ces types de quantifications fournissent de l'information sur la désaturation globale à la fin d'un essai, elles ne définissent pas explicitement les dynamiques de désaturation des LILs par la mousse.

Dans l'optique d'améliorer la compréhension de ces dynamiques de désaturation, il convient d'appliquer une technique permettant de quantifier la distribution transitoire des fluides au sein du milieu poreux à tout moment au cours d'un essai d'injection de mousse. À l'aide de la tomodensitométrie, il est possible d'obtenir les profils des saturations instantanées de l'eau, de l'air et du LI sur toute la longueur d'une colonne de sol. En plus de fournir des informations sur l'évolution de la saturation en LI, la variation de la qualité de mousse peut également être évaluée

au cours d'un essai, ce qui a le potentiel d'éclaircir les mécanismes de génération et de destruction de la mousse *in situ*.

2.3.3.1 Analyse quantitative des images CT

Le traitement qui est appliqué aux images CT d'une colonne de sable afin d'extraire les données de porosité et de saturation est basé sur des opérations de soustraction entre des séries images du milieu poreux acquises à différents états de saturation (Akin & Kovscek, 2003). Pourvu que les paramètres d'acquisition et de reconstruction demeurent constants, tout changement d'intensité tomographique enregistré pour un voxel est interprété comme étant le résultat d'un changement d'occupation de l'espace poral (Miao *et al.*, 2019). Pour que cette méthode soit valide, les volumes issus des différentes séries d'images doivent également être parfaitement alignés afin de respecter l'hypothèse d'une quantité de phase solide (grains de sol) constante (Larmagnat *et al.*, 2019). Les équations utilisées pour calculer la porosité, ainsi que les saturations en système diphasique et triphasique, sont résumées au Tableau 2-1.

Le calcul de la porosité est effectué en comparant des images de la colonne avec les pores remplis d'air (état sec) aux images de la colonne avec des pores remplis d'eau (état saturé). Puisque la valeur d'intensité tomographique d'un mixel correspond à la moyenne de son contenu, l'augmentation de l'atténuation dans la série d'images de la colonne saturée sera proportionnelle au pourcentage de vides dans le milieu (Ketcham & Iturrino, 2005).

Il est également possible d'extraire des profils de saturation pour un milieu poreux partiellement saturé en LI. Ce type de système diphasique est représentatif des conditions rencontrées au cours des cycles de drainage-imbibition dans la zone saturée d'un aquifère contaminé. Le calcul se fait en trois étapes : (1) soustraction des images à l'état saturé en eau des images de la colonne contenant l'eau et le LI (élimine la contribution de l'eau et des grains de sol); (2) normalisation avec la différence entre les intensités de l'eau et du LI purs; (3) division par la porosité moyenne pour déterminer la fraction de l'espace poral occupée par le LI (Akin & Kovscek, 2003).

L'injection de mousse pour le traitement d'une colonne de sable contaminée implique trois fluides, soit l'air, l'eau et le LI. Il existe deux options pour étudier un système triphasique à l'aide de la tomodensitométrie, et la méthodologie choisie dépendra du phénomène faisant l'objet de l'étude. Lorsque l'intérêt de l'étude est au niveau de l'efficacité de balayage du milieu par la mousse, le profil de la saturation totale en liquide dans la colonne peut fournir suffisamment d'information pour permettre l'interprétation des résultats. L'extraction des données de saturation totale en

liquide peut être réalisée simplement à partir de séries d'images CT de la colonne acquises à un seul niveau d'énergie. Par contre, lorsque l'on s'intéresse à la dynamique de désaturation du LI, il est important de pouvoir distinguer les deux liquides et déterminer la saturation de chacun des trois fluides. Pour ce faire, il est nécessaire de combiner de l'information provenant de scans successifs réalisés à différents niveaux d'énergie, ce qui permet d'obtenir un système de trois équations et trois inconnues (S_{water} , S_{oil} , S_{gas}). Pour que ce système puisse être résolu pour les inconnues, les trois équations doivent être linéairement indépendantes. C'est-à-dire, le degré de variation de l'atténuation entre les deux niveaux d'énergie pour l'eau doit être numériquement différent du degré de variation de l'atténuation entre les deux niveaux d'énergie pour le LI. Il est possible d'augmenter l'écart entre ces deux degrés de variation en ajoutant un agent dopant à un des liquides. Un agent dopant est un produit caractérisé par un numéro atomique élevé, dont l'intensité tomographique varie plus fortement d'un niveau d'énergie à l'autre.

La sélection judicieuse des niveaux d'énergie pour l'acquisition des images CT permet également d'assurer l'indépendance linéaire des équations, puisque l'effet Compton (>100 kVp) et l'effet photoélectrique (<100 kVp) varient selon deux propriétés physiques différentes (densité et numéro atomique, respectivement).

Dans ces équations, CT_{dry} , CT_{wet} et CT_{oil} , correspondent respectivement à la colonne sèche, 100% saturée en eau, et 100% saturée en LI; CT_{Sor} correspond à la colonne à saturation résiduelle en LI; CT_{wog} correspond à la colonne contaminée dans laquelle de la mousse a été injectée; HU_{oil} , HU_{gas} , et HU_{water} correspondent respectivement aux intensités tomographiques calibrées du LI pur, de l'air, et de l'eau; les indices 1 et 2 correspondent respectivement à la haute et basse énergie, et; φ correspond à la porosité moyenne.

Tableau 2-1: Équations utilisées pour l'analyse quantitative d'images CT

	Équation	Référence
Système monophasique		
<i>Scan à un niveau d'énergie</i>		
Porosité	$\varphi = \frac{CT_{wet} - CT_{dry}}{HU_{water} - HU_{gas}}$	(Withjack, 1988)
Système diphasique		
<i>Scan à un niveau d'énergie</i>		
Saturation résiduelle en LI	$S_{or} = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{CT_{Sor} - CT_{wet}}{HU_{oil} - HU_{water}} \right)$	(Farajzadeh et al., 2010)
Système triphasique		
<i>Scan à un niveau d'énergie</i>		
Saturation totale en liquide	$S_{liq} = \frac{CT_{wog} - CT_{dry}}{CT_{Sor} - CT_{dry}}$	(Simjoo et al., 2013a; Simjoo & Zitha, 2013)
<i>Scans à double énergie</i>		
Saturation en eau	$S_{water} = \frac{[(CT_{oil})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wog})_1 - (CT_{dry})_1] - [(CT_{oil})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wog})_2 - (CT_{dry})_2]}{[(CT_{oil})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1] - [(CT_{oil})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2]}$	(Vinegar & Wellington, 1987)
Saturation en LI	$S_{oil} = \frac{[(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wog})_2 - (CT_{dry})_2] - [(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wog})_1 - (CT_{dry})_1]}{[(CT_{oil})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1] - [(CT_{oil})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2]}$	
Saturation en air	$S_{gas} = 1 - S_{water} - S_{oil}$	

**APPLICATION DE LA SCANOGRAPHIE À L'ÉTUDE DE L'INJECTION
DE MOUSSE POUR LE TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINÉS AU
DIESEL**

SECTION II : ARTICLES

3 DUAL-ENERGY CT SCAN PROTOCOL OPTIMIZATION TO MONITOR TRANSIENT FLUID SATURATION DISTRIBUTIONS DURING THREE-PHASE FLOW IN SAND COLUMNS

Optimisation d'un protocole de tomodensitométrie à double énergie pour suivre la distribution des saturations en fluides lors d'écoulements multiphasés en colonnes de sable

Auteurs:

Emily Fitzhenry¹, Richard Martel¹, Thomas Robert¹, Mathieu Des Roches¹

¹*Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC G1K 9A9, Canada*

Contribution de l'étudiant et des coauteurs :

L'idée originale portant sur l'utilisation du CT Scan pour imager des injections de mousse à basse pression en colonne de sable provient de R. Martel. E. Fitzhenry a élaboré le montage expérimental ainsi que le protocole expérimental, et a dirigé la réalisation de l'essai. M. Des Roches a développé l'algorithme permettant d'extraire les données de saturation des images CT, en collaboration avec E. Fitzhenry. E. Fitzhenry a interprété les résultats. E. Fitzhenry a rédigé cet article. R. Martel a participé à chaque étape en tant que directeur de recherche, et il a révisé l'article. T. Robert et M. Des Roches ont également révisé l'article.

Résumé

L'injection de mousses produites à partir de solutions tensioactives apparaît comme une technologie prometteuse pour la réhabilitation *in situ* d'aquifères contaminés par des Liquides Immiscibles (LIs). Les propriétés visqueuses de la mousse favorisent le déplacement immiscible des LIs. Cependant, en contexte de réhabilitation environnementale (RE) le colmatage du milieu poreux par la mousse visqueuse est une préoccupation majeure, puisque les pressions d'injection doivent être limitées pour éviter la fracturation et le soulèvement du sol. Dans l'optique d'adapter la technologie d'injection de mousse pour une application en RE, il convient d'améliorer la compréhension de la relation entre la morphologie de la mousse et la dynamique de désaturation du LI. Les interactions entre les phases organiques et la mousse se produisant à différents endroits à l'intérieur d'un champ d'écoulement sont généralement difficiles à évaluer de façon quantitative.

Dans cette étude, une méthodologie basée sur la technique d'imagerie par tomodensitométrie (CT) à énergie double a été développée, permettant de quantifier la distribution transitoire des saturations en fluides (eau, air, et LI) présents dans le milieu poreux au cours d'essais d'injection de mousse en colonne de sable contaminé. D'abord, les paramètres disponibles par défaut avec un scanographe médical ont été systématiquement explorés afin d'identifier les paramètres d'acquisition et de reconstruction les mieux adaptés pour l'application envisagée. Les paramètres optimaux se sont révélés être les suivants : une épaisseur de coupe de 0,4 mm, les niveaux d'énergie de 80 kVp et 140 kVp, le filtre U40u (résolution moyenne), et un agent dopant (1-iododécane) ajouté au LIL à une concentration de 20 % massique. Par la suite, deux jeux de données complets ont été produits en imageant, à l'aide des paramètres optimaux identifiés, des colonnes de sable au cours des différentes étapes d'essais d'injection de mousse. À l'aide de ces données un algorithme a été développé permettant d'extraire, à partir des images CT, des profils de porosité et de saturation en fluides sur toute la longueur de la colonne. Cet algorithme de traitement d'images a essentiellement compris une étape de réduction de bruit par moyennage de scans acquis en triplicata, un recalage automatique pour aligner les différentes séries d'images, puis des opérations matricielles permettant de calculer les valeurs de porosité ou de saturation en fluides désirées. Les données de porosité et de saturation extraites des images CT concordaient bien avec les valeurs moyennes déterminées expérimentalement. La méthodologie développée dans le cadre de cette étude pourrait être appliquée pour optimiser des protocoles de scanographie permettant d'étudier des écoulements multiphasés impliquant toutes sortes de matériaux naturels (sols, LI).

Mots clés : Scanographie tomodensitométrique, milieu poreux, mousse, réhabilitation environnementale *in situ*

Abstract

Surfactant foam injection is a promising *in situ* remediation technique for aquifers impacted by Non-Aqueous Phase Liquids (NAPL). Though the viscous properties of foam can promote immiscible displacement, pore plugging by foam is a concern in an environmental remediation (ER) context, as maintaining flow conditions may require the application of pressures that exceed soil matrix failure thresholds. Optimization of the technology for ER may be achieved by gaining a better understanding of the relationship between foam morphology and NAPL desaturation. This relationship is poorly understood, partly because the interactions between organic phases and foam occurring at specific positions within the flow field at any given time are difficult to assess quantitatively. A Dual-energy X-ray Computed Tomography (CT) technique was developed to enable the measurement of sand column characteristics, as well as transient three-fluid saturation profiles within the porous medium during foam injection. The available settings of a medical CT scanner were systematically explored in order to identify the acquisition and reconstruction parameters best suited to image the fluids of interest: 0.4 mm slice thickness, medium-resolution kernel (U40u), peak tube voltages of 140 kVp and 80 kVp, and the addition a doping agent (1-iododecane) to the NAPL at a concentration of 20 wt%. Using datasets produced by imaging sand columns at various stages of foam injection experiments, an algorithm was developed in order to extract saturation profiles from CT images. The algorithm included multiple scan averaging to reduce image noise, image realignment, and specific matrix operations required for calculating fluid saturation values in two- and three-phase systems. The accuracies of the CT-extracted porosity and fluid saturation data were compared to, and found to be in good agreement with, experimentally determined average porosities and saturations in the columns. The scan parameter optimization method developed can be applied to studies involving any combination of multiphase fluids injected in columns filled with natural or synthetic solid materials.

Keywords: Computed tomography, capillary desaturation, surfactant foam, porous medium, *in situ* environmental remediation

3.1 Introduction

In the past 20 years, surfactant foam injection has emerged as a promising technique for the *in*

situ environmental remediation (ER) of aquifers impacted by non-aqueous phase liquids (NAPL) trapped at residual saturation (Hirasaki *et al.*, 1997b; Maire *et al.*, 2018b). In porous media, foams are subject to crossflow effects (Bertin *et al.*, 1998) and can exhibit shear-thinning behaviour under specific conditions (Alvarez *et al.*, 2001; Maire *et al.*, 2018a), positive characteristics that improve sweep efficiency in heterogeneous soils. Foams in porous media also exhibit viscous properties that favor displacement front stabilization by reducing viscous fingering (Ransohoff & Radke, 1988). Finally, foam injection promotes contaminant mass removal by introducing surfactants into the source zone, resulting in lowered interfacial tension between the aqueous and organic phases and a corresponding reduction of capillary forces, allowing the mobilisation of NAPL ganglia entrapped in soil pores (Hunt *et al.*, 1988).

Compared to conventional *in situ* soil washing techniques, surfactant foam injection presents several economic advantages. Foams composed of up to 99 % air by volume have demonstrated good stability in porous media (Wang & Mulligan, 2004). This has implications for field applications, as air can be supplied easily and cheaply by a compressor, while the injection of smaller volumes of surfactant solution translates to less liquid effluent requiring management at the surface. The production cost of the surfactant solution itself may account for a major fraction of the potential cost savings, given that strong foams can successfully be generated in porous media using surfactant concentrations as low as $\leq 0.1\%$ (Rothmel *et al.*, 1998), whereas conventional micellar solutions generally require concentrations in the range of 5-10 % in order to effectively solubilize and recover significant amounts of contaminant (Martel *et al.*, 1993).

Two main technical challenges must be overcome before the surfactant foam approach can be widely applied to the remediation of soils impacted by NAPL at the field-scale. First, although the high pressure gradients induced during foam injection are associated with strong viscous forces that effectively contribute to contaminant mass removal, injection pressures in shallow unconfined aquifers must be limited to avoid soil heaving (Chowdiah *et al.*, 1998), excessive groundwater mounding (Suthersan, 1997), or daylighting of injected fluids. Second, it is well documented that organic phases by their very nature have a destabilizing effect on foam lamellae (Denkov, 2004), thus upon contact with NAPL foams can lose their structure and mass recovery potential. Resolving these issues and optimizing the foam injection technology for ER applications requires a better understanding of how different operating parameters – i.e. surfactant solution formulation, injection conditions, contaminant type, and soil permeability – affect the complex flow behaviour of foam in contaminated porous media and by extension, contaminant recovery efficiency.

Operating parameters for foam injection in an ER context have been the subject of a number of

studies involving laboratory-scale soil column and sandbox experiments (Chowdiah *et al.*, 1998; Couto *et al.*, 2009; Huang & Chang, 2000; Kilbane *et al.*, 1997; Longpré-Girard *et al.*, 2016; Maire & Fatin-Rouge, 2017; Mulligan & Eftekhari, 2003; Mulligan & Wang, 2006; Rothmel *et al.*, 1998; Wang & Chen, 2012; Yan *et al.*, 2019). Conclusions drawn in these studies are commonly based on pressure drop measurements and mass-balance calculated by chemical analysis of the produced fluids. Though effluent analysis can provide some insight into the mechanisms involved in overall NAPL recovery, interactions between organic phases and foam occurring within the flow field cannot be studied because mass-balance calculations only provide information about average capillary desaturation. In conventional soil washing experiments, organic-soluble dye is commonly used to enable visualization of NAPL desaturation within soil columns (Pennell *et al.*, 1996; St-Pierre *et al.*, 2004) and sandboxes (Conrad *et al.*, 2002; Robert *et al.*, 2006; Taylor *et al.*, 2004). This visualization technique has also been applied to study NAPL displacement by surfactant foam in micro-models (Jeong & Corapcioglu, 2003a; Jeong & Corapcioglu, 2003b; Jeong *et al.*, 2000; Jeong & Corapcioglu, 2005). These lab-scale studies have yet to apply any technique to enable quantification of the transient fluid saturation distributions of NAPL, water and air across the entire flow domain during foam injection. This type of saturation data could provide valuable insight into the poorly understood relationship between foam morphology and NAPL recovery mechanisms. X-ray computed tomography imaging offers the potential to visualize the conditions within a porous medium during a foam injection experiment, which should be explored.

3.1.1 Basic principles of X-ray computed tomography

Computed Tomography (CT) is a non-destructive and non-intrusive X-ray-based technique of capturing successive cross-sectional images of an object and reconstructing its three-dimensional volume, enabling both the visualization of the object's internal structures as well as quantitative information analysis. Initially developed as a diagnostic imaging tool in medicine (Hounsfield, 1973), the application scope of conventional CT technology has expanded in recent decades to fields such as sedimentology, geomaterials, archeology, and petroleum engineering.

The image acquisition process begins at the tube of the CT scanner, with the production and collimation of a polychromatic X-ray beam characterized by a peak photon energy (kVp) that is set in advance by the scan operator. As the beam passes through the studied object, it undergoes linear attenuation (quantified by an attenuation coefficient) due to interactions that occur between the X-ray photons and matter, and the transmitted signal is captured by a detector array. The process of X-ray emission, attenuation, and detection along a line through the object, called a

projection, is repeated in multiple directions as the source and detectors rotate around the object, while the gantry (or the examination table, depending on the apparatus) moves parallel to the axis of rotation. The attenuation coefficient for each volume element (voxel) constituting the studied object is then computed by applying a filtered back-projection algorithm to the projection data (Withjack, 1988). Each attenuation coefficient is then normalized with respect to the attenuation coefficient of water, resulting in a CT number in Hounsfield Units (HU). The output consists of 12-bit images with CT numbers ranging from -1024 HU to 3071 HU, and where the values for air and water are -1000 HU and 0 HU, respectively. The calculated CT numbers within each axial slice form a matrix containing 512×512 elements, and the matrices are stored as images in the DICOM file format, along with a header containing image metadata.

Within the typical operating energy range of medical CT-scanners (50 to 150 kV), X-ray interactions with matter are dominated by two main effects: photoelectric absorption and Compton scattering. At energy levels well below 100 kV, X-rays interact with matter mainly by photoelectric absorption. In this type of interaction, the incident X-ray photon transfers its energy to an inner-shell (K-shell) atomic electron in the studied object, causing the ejection of the electron. Then, an outer-shell electron with less binding energy drops to fill the inner-shell vacancy, resulting in the production of a characteristic X-ray. Higher atomic number elements have higher K-shell binding energies, and as such are associated with an increased probability of photoelectric absorption (Seibert & Boone, 2005). At energy levels above 100 kV, X-rays interact with matter mainly by Compton scattering. This effect involves a partial transfer of energy from a high-energy incident photon towards an unbound atomic electron in the studied object. The remaining energy is then transferred to a scattered photon with a lower frequency that moves along a trajectory which is at an angle relative to the incident beam (Seibert & Boone, 2005). For photoelectric absorption, the attenuation coefficient depends mainly on effective atomic number (chemical composition) and X-ray energy, whereas for Compton scattering the attenuation coefficient depends mainly on mass (electron) density.

3.1.2 Study approach and objectives

The principles of single- and dual-energy CT-scanning can be applied to study multiphase flow within porous media, for which it is difficult to measure transient fluid saturation distributions using conventional techniques (Akin & Kovscek, 2003; Vinegar & Wellington, 1987). In the enhanced oil recovery literature, CT-scanning has successfully been used to study the immiscible displacement of oil by foam in sandstone cores (Andrianov *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2019;

Farajzadeh *et al.*, 2010; Janssen *et al.*, 2019; Janssen *et al.*, 2018; Simjoo *et al.*, 2013a; Simjoo & Zitha, 2013; Tang *et al.*, 2019). The objective of this study is to develop X-ray CT as a tool for the study of foam injection in an environmental remediation (ER) context, specifically in column experiments using unconsolidated soil, and carried out at relatively low temperatures and pressures. To the best of our knowledge, X-ray CT has yet to be applied for such purposes.

CT images in the present study were acquired using a SOMATOM *Definition AS+ 128* (Siemens) third-generation sliding-gantry scanner at the Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE). The specialized research team at INRS-ETE has extensive experience with a wide range of applications of CT imaging for studying different physical processes in a variety of media (Bourgault-Brunelle *et al.*, 2016; Brunelle *et al.*, 2015; Larmagnat *et al.*, 2019; Long *et al.*, 2015; Treyvaud *et al.*, 2017). The apparatus is controlled by a workstation equipped with Syngo CT VA48A software, originally designed for medical applications. The specific objectives of this study are: (i) to optimize the medical CT-scanner for multiphase flow experiments in sand columns by leveraging the default acquisition and reconstruction parameters available in the manufacturer-provided workstation; (ii) to develop an image analysis algorithm capable of extracting, from CT images, fluid saturation profiles along the length of a sand column for two- and three-phase systems; and (iii) to verify the accuracy of the CT-extracted fluid saturation data using mass-balance data obtained experimentally from sand column tests. The CT images and mass-balance data used in the present study to develop the algorithm were collected during experiments described in Chapter 4.

3.2 Methodology

3.2.1 Chemicals and materials

Diesel fuel purchased from a local service station served as the organic contaminant in our study. Given its relatively low volatility, the use of diesel fuel is advantageous from a laboratory health and safety perspective. Additionally, it eliminates the requirement for gaseous phase sampling and quantification of the volatilized NAPL fraction, a process that can introduce significant error into mass-balance calculations. The model soil used was a medium Flint sand (Bell & Mackenzie Co.) which is mainly composed of quartz (99.88 %) with no clay, silt or organic matter, and which has a mean sand grain diameter (d_{50}) of 0.53 mm and a uniformity coefficient (d_{60}/d_{10}) of 1.6.

The column used to house the porous media (packed sand) in this study is pictured in Figure 3-1. Teflon® was selected for the construction of all column components to avoid interaction with diesel

fuel, and because of its low X-ray attenuation. To ensure compatibility with the CT-scanner, the column contained no metallic pieces, as they could introduce strong artefacts into the resulting images. The column consists of a cylinder (I.D. = 5.08 cm, L = 20 cm), closed with a perforated stopper and sealed with a screwcap at each end. Viton® O-Rings provide the seal between the cylinder and the screwcaps. A nylon screen (125- μ m mesh) was placed between the sand and the perforated stopper at each end of the column to prevent the loss of fines. A small chamber was built into the perforated stoppers at the inlet and outlet of the column to allow the uniform distribution of injected liquids. Two holes drilled in the side of the cylinder are for connecting pressure transducers, which were not used in the present CT optimization study (tubing was plugged) but were used in foam injection experiments (detailed in Chapter 4).

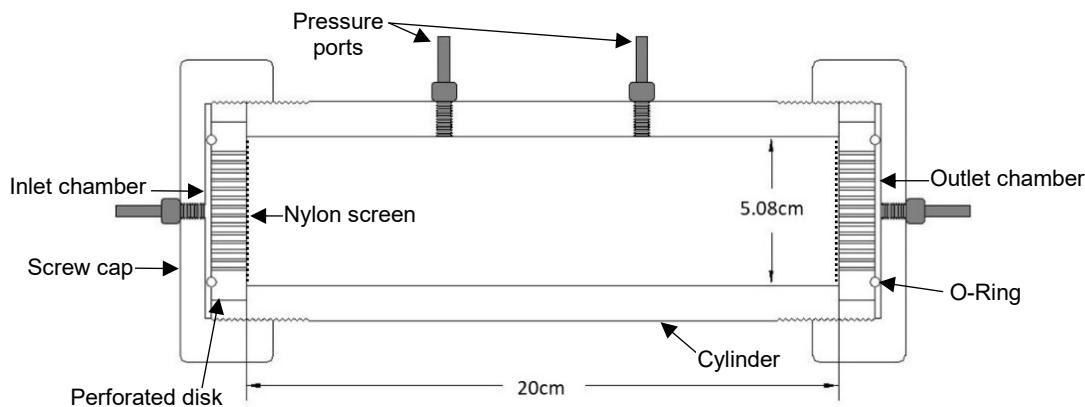


Figure 3-1: Schematic of the column used for CT scan experiments.

3.2.1.1 Doping agent

Diesel fuel and water have similar attenuation values, with an average CT number difference of approximately 134 HU as measured by our lab. As such, attenuation changes associated with the replacement of water by diesel fuel in the pore network can be subtle. In fact, image noise may be greater than the attenuation changes one seeks to measure; when this is the case, errors are introduced into two- and three-phase saturation calculations. This problem can be minimized by enhancing the contrast between the two fluids, which can be achieved through the use of doping agents, compounds with high atomic numbers that alter the X-ray absorption properties of a fluid (Larmagnat *et al.*, 2019).

In the present study, the oil-soluble compound 1-iododecane (IDD; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{9}\text{I}$, 98%; Sigma-Aldrich) was tested at various concentrations for its suitability as a doping agent in diesel fuel (Janssen *et al.*, 2019; Janssen *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2019; Vinegar & Wellington, 1987). The carbon number of IDD (C_{10}) is within the carbon number range of the *n*-alkanes in diesel fuel (C_9

– C₂₆). Given that immiscible displacement experiments are highly sensitive to fluid physical properties and capillary forces, the density, viscosity, surface tensions, and interfacial tensions (IFTs) of different diesel fuel-IDD mixtures were measured, to determine whether or not the addition of IDD to diesel fuel significantly alters the latter's properties. As detailed in section 3.2.2, four different concentrations of IDD in diesel fuel were tested for use in column experiments studied with the CT-scanner (0, 5, 10 and 20 wt% IDD). Thus, the physical properties of the most concentrated mixture (20 wt% IDD) were measured, and the physical properties of the 5 and 10 wt% IDD-diesel fuel mixtures were assumed to be intermediate between those of pure diesel fuel and the 20 wt% IDD-diesel fuel mixture.

As presented in Table 3-1, the addition of 20 wt% IDD to the diesel fuel had a minimal effect on the contaminant's properties. The density and viscosity are respectively 6.8 % and 0.7 % higher for the doped mixture, relative to the pure diesel fuel. The IFTs measured between the pure diesel fuel and different surfactant solutions – selected as candidates for a subsequent foam study (detailed in Chapter 4) – are within ± 0.9 mN/m of the IFTs measured between the same solutions and the doped mixture.

Table 3-1: Physical properties of the organic phases used.

Properties	Diesel fuel ^a	1-iododecane (IDD)	Diesel fuel +20wt% IDD ^a
Density (g/cm ³)	0.8401 ± 0.0003	1.257 ^b	0.8975 ± 0.0001
Absolute viscosity (mPa·s)	3.07 ± 0.02	3.02 ^b	3.09 ± 0.02
Surface tension (mN/m)	27.0 ± 0.1	-	28.1 ± 0.2
<u>Interfacial tension (IFT) (mN/m)</u>			
IFT with water	20.5 ± 0.2 ^a	-	20.4 ± 0.5
IFT with 20 CMC surfactant solution			
Aerosol OT-100 (0.95 wt%)	0.112 ± 0.002	-	0.121 ± 0.004
Ammonyx Lo (0.37 wt%)	0.27 ± 0.05	-	0.39 ± 0.02
Amphosol CA (0.28 wt%)	0.93 ± 0.03	-	1.68 ± 0.03
Saponin (8.22 wt%)	2.2 ± 0.1	-	3.1 ± 0.2
Sodium dodecyl sulfate (4.23 wt%)	1.16 ± 0.07	-	2.05 ± 0.04
1:1 CB-SDS mixture (0.31 wt%)	0.19 ± 0.01	-	0.16 ± 0.02

^a Values measured at 22 ± 1.0 °C

^b 1-Iododecane; MSDS No. 841120 [Online]; EMD Millipore Corporation: Billerica, MA, 03/11/2013.
<https://ca.vwr.com/assetsvc/asset/enCA/id/12558476/contents> (accessed February 13, 2021).

In the enhanced oil recovery (EOR) literature, Tang *et al.* (2019) carried out core-flood experiments involving co-injection of gas, water and iododecane-doped oil, and found no noticeable difference in the induced pressure gradient relative to experiments without oil dopant, which suggests that the addition of iododecane does not significantly affect foam generation and propagation. Given the minor differences between the measured properties of the diesel fuel and the doped mixture, as well as the findings of Tang *et al.* (2019), the use of 1-iododecane as a doping agent in diesel fuel was considered appropriate for the purposes of our CT-scan sand

column foam study. Hereafter, the term “LNAPL” will refer to the mixture of diesel fuel and 1-iododecane used in the foam injection experiments, and the terms “diesel fuel” and “iododecane” will be used to refer specifically to the respective pure end-members of the mixture.

3.2.2 *In situ* characterization of fluid attenuation values

When operating a CT-scanner, the user must specify a number of acquisition and reconstruction parameters that are built into the workstation software. Ideally, the combination of parameters selected is optimal such that it produces the image quality necessary to meet the quantitative information needs of the specific application. Indeed, a CT-scanner can map the same volume into slightly different CT numbers when parameters are changed (Volgyes *et al.*, 2017), such as the convolution kernel or the X-ray spectrum. For the purposes of this study, it was necessary to fine-tune the combination of acquisition and reconstruction parameters to obtain CT images that, when subjected to the relevant matrix operations, yield precise and accurate saturation profiles for the fluids of interest – air, water, LNAPL – in two-phase and three-phase systems. All CT images in this study were reconstructed using an 85-mm field of view, resulting in an (x, y) spatial resolution of 0.166×0.166 mm.

The first optimization step involved determining the mean attenuation value (or CT number), in HU, for each of the three fluids. It should be noted that given the very low concentrations of active matter in the surfactant solutions used for foam experiments, it was supposed that the presence of surfactant molecules did not alter the X-ray absorption properties of the aqueous phase. Thus, the *in situ* fluid attenuation values measured for the aqueous phase were those of pure water. Two 15-mL polypropylene centrifuge tubes were filled halfway respectively with pure water and LNAPL. In an effort to reproduce actual foam injection experimental conditions, the liquid-containing tubes were placed inside a Teflon® column that was then loosely packed with dry silica sand, closed, and laid horizontally on the examination table. In this configuration, all the types of materials involved in a typical foam injection experiment were present together in the radiation field of the CT scanner.

CT images were then acquired and reconstructed, using 80 different combinations of peak tube voltage, convolution kernel, slice thickness, and doping agent concentration (Table 3-2). This provided plenty of image stacks to compare in terms of distinctiveness between water and LNAPL at the same energy level (Pauwels *et al.*, 2015), and in terms of distinctiveness of the same liquid between two different energy levels (Kelcz *et al.*, 1979). Five peak tube voltages (70, 80, 100, 120 and 140 kVp), two slice thicknesses (0.4 and 0.6 mm), two reconstruction kernels of different

resolutions (medium [4] and very sharp [7]), as well as four concentrations of doping agent in diesel fuel (0, 5, 10 and 20 wt% 1-iododecane) were tested.

The resulting CT images were visualized using Fiji, an image-processing package of ImageJ (Rasband, 1997; Schindelin et al., 2012). Mean attenuation values for water and LNAPL were measured by setting a circular region of interest (ROI) within each liquid contained in the tubes, without approaching the plastic perimeters to avoid edge enhancement effects that may have been induced by the kernel. Attenuation measurements within ROIs were taken from 5-10 consecutive slices to reduce the effect of statistical fluctuations (Volgyes et al., 2017). The mean attenuation value for air was measured in the same way, with the ROI located outside the Teflon column. The standard deviations associated with each measured average CT number were also noted, and the signal-to-noise ratios (SNR, defined as the quotient of average CT number and its standard deviation) were calculated. The fluid attenuation values and SNRs obtained are presented in Table 3-2.

3.2.3 Sand column preparation and CT imaging sequence

The two datasets of CT images that were used to develop the algorithm, and to test it at its various stages of development, were collected during two foam injection experiments described in Chapter 4. These experiments will hereafter be referred to, respectively, as the “high-pressure experiment” and the “low-pressure experiment”. Each of the two datasets included CT images of the sand column at various stages of saturation and contamination (two-fluid system, with water and LNAPL) as well as during foam injection (three-fluid system, with water, LNAPL and air).

The sand columns were prepared by filling Teflon® columns progressively with 25-g sand layers. Each layer was compacted as described by Martel and Gélinas (1996), by dropping a 380 g weight onto the layer from a controlled height of 13 cm a total of 12 times. The surface of each layer was lightly scarified after its compaction to minimize the formation of preferential flow paths.

Porosity as well as *in situ* fluid saturation profiles are computed using a set of equations (detailed in section 3.2.4) whose variables consist of stacks of CT images of the same column in different “states” of saturation. The method therefore requires the use of a particular experimental and imaging sequence (Tang et al., 2019). The injection conditions used for saturation and contamination of the column are presented in Table 3-3. In each case, the injection direction corresponds to the gravity stable direction. The column was removed from the CT-scanner to carry out injection steps (1) through (4) and then replaced for image acquisition, whereas foam injection (step 5) was carried out under the CT scanner. The medical CT apparatus used is not

Table 3-2: Measured pure fluid attenuation values (CT numbers) for CT images obtained using different combinations of acquisition and reconstruction parameters, including the associated standard deviations and signal to noise ratios.

Slice thickness	0,4 mm										0,6 mm										
	U40u					U70u					B40f					B70f					
Convolution kernel	70	80	100	120	140	70	80	100	120	140	70	80	100	120	140	70	80	100	120	140	
Energy level (kVp)	300	300	300	300	200	300	300	300	300	200	714	927	915	533	350	714	927	915	533	350	
Tube current-time product (mAs)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
Focal spot (mm)	12,2	19,3	39,4	65,7	65,7	12,2	19,3	39,4	65,7	65,7	8,2	17,2	36,1	36,1	36,1	8,2	17,2	36,1	36,1	36,1	
CTDI _{vol} (mGy)																					
Pure Diesel	Average value (HU)	-303,1	-281,0	-263,2	-250,5	-248,2	-167,7	-157,4	-153,0	-151,5	-151,4	-154,3	-148,0	-145,5	-144,5	-136,1	-145,3	-137,8	-136,1	-135,5	-129,8
	Standard deviation (HU)	38,6	30,4	21,5	17,3	17,9	230,5	165,5	112,2	87,2	90,8	16,4	10,3	8,6	8,5	10,9	56,4	36,9	26,7	28,1	28,2
	Signal-to-noise ratio	18,7	24,4	35,4	44,6	43,3	3,7	5,2	7,8	10,0	9,6	53,0	84,8	102,1	103,8	81,1	15,6	24,0	33,2	31,6	31,7
Water	Average value (HU)	-68,1	-51,6	-44,6	-48,8	-49,6	42,1	35,2	26,5	22,5	17,0	54,0	53,9	47,4	36,3	33,5	63,1	57,7	45,2	37,7	33,0
	Standard deviation (HU)	44,1	34,9	27,7	23,8	25,9	242,3	177,4	127,1	95,6	109,7	14,2	13,0	13,0	9,4	11,6	59,5	40,1	28,3	26,5	29,0
	Signal-to-noise ratio	21,7	27,9	35,4	41,0	37,6	4,4	6,0	8,3	11,0	9,5	75,7	83,0	82,5	113,3	91,1	18,3	27,0	37,7	40,1	36,4
Air	Average value (HU)	-1011,2	-1023,7	-1023,4	-1023,5	-1023,4	-922,1	-939,0	-952,8	-963,9	-963,8	-953,1	-1001,4	-991,1	-994,9	-988,6	-943,0	-944,4	-943,0	-947,9	-955,3
	Standard deviation (HU)	2,9	0,5	0,6	0,7	0,7	123,8	97,3	75,9	57,2	59,8	16,6	17,6	19,9	18,3	30,0	47,3	40,8	36,2	35,0	27,1
	Signal-to-noise ratio	4,3	0,6	1,0	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,0	4,3	1,3	1,7	1,6	1,2	1,7	2,0	2,2	2,2	2,5
Diesel +5%IDD	Average value (HU)	731,9	603,9	396,0	275,6	195,7	735,4	587,9	412,3	304,5	233,0	757,1	611,1	430,3	321,9	254,2	746,5	603,4	422,6	317,2	249,4
	Standard deviation (HU)	45,7	35,9	25,8	20,8	20,9	261,6	183,7	119,3	93,4	95,8	14,7	10,5	10,5	10,4	10,3	66,0	42,4	29,5	31,2	32,3
	Signal-to-noise ratio	38,5	45,3	55,1	62,4	58,3	6,7	8,8	12,0	14,2	13,1	120,9	155,9	138,0	129,3	124,6	26,8	38,4	49,1	43,0	39,5
Water	Average value (HU)	-29,8	-26,0	-22,4	-17,9	-21,8	59,6	52,8	42,7	33,1	23,6	70,2	63,9	51,1	45,2	36,1	68,8	61,2	47,7	37,8	32,3
	Standard deviation (HU)	44,8	36,7	29,0	27,4	27,3	223,7	163,4	111,1	87,3	91,4	16,8	10,8	10,8	11,6	8,8	56,0	37,6	27,9	29,0	30,2
	Signal-to-noise ratio	22,2	27,2	34,5	36,7	36,8	4,8	6,6	9,6	12,1	11,5	65,2	101,1	99,3	92,4	120,8	19,5	28,9	38,3	36,6	35,0
Air	Average value (HU)	-1021,6	-1023,4	-1021,8	-1022,7	-1022,9	-913,9	-929,1	-955,1	-921,1	-963,0	-957,8	-964,7	-973,7	-983,5	-1102,9	-895,6	-901,5	-913,7	-919,5	-925,2
	Standard deviation (HU)	1,5	0,5	1,0	1,4	1,3	131,3	104,2	73,1	78,7	62,1	15,6	13,1	12,5	11,1	11,1	53,1	35,8	29,6	30,0	32,5
	Signal-to-noise ratio	1,6	1,3	2,1	1,0	0,8	0,8	0,9	0,9	1,3	1,0	4,3	4,5	4,0	3,6	-7,1	2,4	3,4	3,7	3,5	3,0
Diesel +10%IDD	Average value (HU)	1750,4	1429,3	1036,5	787,7	644,4	1574,5	1303,6	946,0	748,0	593,8	1609,8	1315,8	976,6	752,8	616,2	1576,4	1289,6	944,5	734,3	603,0
	Standard deviation (HU)	69,9	59,9	46,7	38,4	39,8	305,0	206,9	127,5	96,5	98,1	29,4	20,5	20,4	16,8	12,7	74,4	44,8	31,3	30,8	31,5
	Signal-to-noise ratio	39,7	40,9	44,2	47,2	42,0	8,5	11,3	15,5	18,4	16,5	89,6	114,2	98,2	105,9	129,6	35,0	51,7	62,8	57,1	51,6
Water	Average value (HU)	-37,8	-35,6	-31,3	-34,2	-28,8	65,4	59,8	43,4	40,3	31,8	73,9	65,7	54,5	43,1	42,1	77,5	68,5	53,6	41,2	36,9
	Standard deviation (HU)	39,5	31,4	22,5	18,8	20,4	241,0	170,6	116,0	91,6	97,6	16,3	11,2	9,7	8,4	10,4	59,4	40,1	29,3	29,4	30,9
	Signal-to-noise ratio	25,0	31,5	44,1	52,5	48,7	4,5	6,4	9,2	11,6	10,8	67,4	97,6	110,9	126,7	102,8	18,6	27,2	36,8	36,2	34,3
Air	Average value (HU)	-1022,7	-1022,7	-1022,6	-1022,4	-1022,7	-865,6	-916,5	-944,8	-956,5	-953,7	-999,3	-999,4	-998,8	-996,2	-993,8	-935,6	-933,0	-939,5	-943,1	-945,9
	Standard deviation (HU)	0,6	0,5	0,5	0,6	1,7	160,2	114,0	79,2	62,7	67,1	8,2	5,3	3,9	11,8	11,7	56,0	37,9	29,7	29,8	34,1
	Signal-to-noise ratio	2,3	2,8	2,5	2,5	0,8	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0	3,0	4,6	6,5	2,3	2,6	1,6	2,4	2,8	2,7	2,3
Diesel +20%IDD	Average value (HU)	3071,0	3035,6	2239,1	1752,1	1435,1	3000,0	2708,9	1997,6	1571,0	1294,2	3071,0	2741,3	2023,8	1589,9	1327,5	3070,1	2684,6	1979,1	1561,8	1300,8
	Standard deviation (HU)	0,0	46,1	57,5	51,8	47,3	157,7	244,6	163,1	117,9	121,4	0,2	47,8	41,5	30,0	29,9	7,9	59,9	38,9	34,8	36,3
	Signal-to-noise ratio	-	88,0	56,8	53,6	52,0	25,5	15,3	18,5	22,0	19,1	24521	78,8	73,5	87,0	78,8	515,6	61,9	77,1	74,4	64,0
Water	Average value (HU)	-51,3	-43,4	-38,9	-36,6	-37,1	58,8	54,1	44,9	36,6	31,0	80,2	69,0	53,6	47,6	43,7	81,8	74,6	60,6	50,9	45,3
	Standard deviation (HU)	41,5	29,9	22,6	19,7	18,7	242,8	171,1	116,3	90,6	93,5	15,9	13,1	13,6	10,4	10,5	60,7	41,1	29,4	31,0	31,9
	Signal-to-noise ratio	23,5	32,8	43,7	50,0	52,7	4,5	6,3	9,2	11,7	11,3	69,5	83,5	79,4	102,9	101,6	18,2	26,7	36,9	34,7	33,6
Air	Average value (HU)	-1014,9	-1015,6	-1016,3	-1016,8	-1016,5	-933,8	-949,1	-967,5	-973,1	-972,4	-987,5	-985,6	-987,3	-984,2	-985,7	-980,1	-984,2	-984,9	-984,2	-981,8
	Standard deviation (HU)	16,6	14,2	11,9	17,1	11,2	119,7	94,3	63,8	51,8	53,4	14,4	11,4	13,2	10,4	12,1	38,3	27,1	21,2	20,5	21,5
	Signal-to-noise ratio	0,5	0,6	0,6	0,4	0,7	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	2,5	3,4	2,8	3,8	3,2	1,1	1,5	1,8	1,9	2,0

equipped with dual-source nor rapid kV-switching technologies, so simultaneous dual-energy scanning was impossible. Thus, foam injection had to be halted temporarily for each image acquisition event, to ensure that the contents of the porous medium (fluids) remained static for the duration of two consecutive scans at different kVp.

Interstitial air was eliminated from the sand by circulating approximately 30 pore volumes (PV) of carbon dioxide through the column. The water-soluble CO₂ was then eliminated by placing the column vertically and saturating it, from the bottom upwards to prevent air inflow, with degassed potable tap water. LNAPL was then injected vertically downwards, to achieve irreducible water saturation; the low injection rate (Table 3-3) produced a stable mobilisation front between the LNAPL and water in the column. Finally, residual LNAPL saturation was obtained in the column by injecting degassed water vertically upwards. The liquid flow into the column was controlled with a peristaltic pump (MINIPULS®3; Gilson Inc., Middleton, Wisconsin). Dedicated tubing segments (3 mm I.D. Viton® Masterflex®) were used with the pump for injection of water, LNAPL, and surfactant solution, respectively. A calibration factor was determined for each fluids' segment of tubing, relating the displayed pump head speed (RPM) to the volumetric flow rate (mL/min). Throughout the saturation and contamination process, the liquid effluents were collected in a 500-mL funnel (Nalgene® Teflon® FEP; Thermo Fischer Scientific), and the immiscible fluids were separated gravitationally, then weighed. The residual LNAPL saturation was calculated by subtracting the mass of LNAPL produced at the column outlet from the injected mass. The procedure used to fill, compact, saturate and contaminate the column ensured consistent initial conditions prior to foam injection in all experiments.

Table 3-3: Sequence of the experimental protocol

Steps	Column orientation	Injection direction	Injection rate (mL/min)	Approximate volume injected (PV)	Corresponding CT image stack	Number of repeated scans
(1) CO ₂ flush	Horizontal	-	160	30	CT _{dry}	3
(2) Water saturation	Vertical	Upward	15	4	CT _{wet}	3
(3) LNAPL saturation to achieve S _{wi}	Vertical	Downward	5	1	CT _{Swi}	-
(4) Water injection to achieve S _{or}	Vertical	Upward	15	2.3	CT _{Sor}	3
(5) Foam injection	Horizontal	-	-	-	CT _{wog}	-

The injection mode used for foam generation was co-injection, in which air and surfactant solution flow simultaneously through their respective tubing and meet in a T-junction connected to the column inlet. The flow rate of air was controlled with a rotameter (FL-3461SA-HRV; Omega Environmental, St-Eustache, Canada) connected to a compressed air system in the lab. The surfactant solution used for foam production was selected following a comprehensive screening procedure, detailed in Chapter 4. The solution consisted of a 1:1 mixture of sodium dodecyl sulfate

(SDS) and cocamidopropyl betaine (CB) at a concentration of 0.31 wt% (20 CMC), and was prepared using unaltered potable tap water. The columns were scanned 11 times, respectively over the course of each foam injection experiment.

3.2.4 Quantitative analysis of CT images

The quantitative analysis of CT images was carried out using a series of numerical codes developed by the authors in MATLAB® (MathWorks, 2020). The image processing involved the following general steps:

1. *Image preprocessing* – Multiple scan averaging was carried out, respectively for CT_{dry} , CT_{wet} , and CT_{Sor} (which were scanned 3 times each at two different energy levels) to reduce noise and improve image quality. The resulting six volumes, along with the volume obtained by scanning the foam-containing column (CT_{wog}) at low energy, were then registered to ensure three-dimensional alignment with CT_{wog} at high energy.
2. *Matrix operations* – Direct application, on a pixel-by-pixel basis, of the equations required to obtain the various fluid saturation values, using the previously registered CT volumes.
3. *Cropping output saturation volumes* – Slices near the inlet and outlet of the porous medium displayed significant noise and partial volume effects, likely because of interference caused by proximity to the caps, thus a few slices from each end were cropped to exclude them from the final porosity and fluid saturation profiles; the output data was based on 496 CT slices (covering 99.2 % of the column volume). The output saturation volumes were also cropped in the axial plane, down to a region encompassing the sand and excluding the Teflon® perimeter.
4. *Data post-processing* – The average porosity and/or fluid saturation values over each axial slice were computed and plotted as a function of distance from the column inlet to the column exit, resulting in profiles made up of 496 data points. To make the S_{gas} and S_{oil} saturation profiles in the three-phase system easier to visualize and interpret, a smoothing function (robust local regression) was applied to the code output data. Finally, the porosity and saturation profiles were calibrated using experimentally determined average values.

The slice-by-slice image analysis procedure described provides an estimation of the average porosity and fluid saturation values over the entire column cross-section, at discrete positions inside the column. The overall result is that the information contained in the 3D CT volume is effectively “projected” into a set of one-dimensional average saturation values as a function of

distance along the column. Interpretation of the 1D saturation distributions thus obtained can provide new information about the LNAPL recovery processes that occur during foam injection.

3.2.4.1 Noise reduction and volume registration

When CT images are used for the quantitative analysis of a porous medium containing one or many fluids, errors are generally introduced in two different ways: due to image noise, and misfit between datasets (Larmagnat *et al.*, 2019). Any reconstructed X-ray tomogram will have some level of inherent, random noise. CT noise can be practically evaluated by consecutively scanning a volume twice, selecting an image taken at the same location in each scan, and subtracting their CT numbers on a pixel-by-pixel basis; the resulting set of values will follow a normal distribution centered around zero, and the associated standard deviation is a measure of image noise (Pini & Madonna, 2015). In this study, the dry column (CT_{dry}), water-saturated column (CT_{wet}), and column at residual LNAPL saturation (CT_{Sor}) were respectively scanned 3 times, at two different energy levels, and averaged. The resulting average volumes were used in the calculations of porosity and fluid saturations (using the equations detailed later). The number of repeated scans was set to three in order to strike an appropriate balance between short acquisition time and low image noise. This scan repetition and averaging method was not applied to the images acquired of the column during foam injection (CT_{wog}), as the foam injection experiments were dynamic in nature (time-sensitive), and triplicating scans at two energy levels would have required excessively long cooling times.

The mathematical expressions used to quantify porosity and phase saturations using CT data are based on image subtraction, using a series of scans of the same porous medium taken at different saturation states (Akin & Kovscek, 2003). Thus, for this approach to be successful, the voxels located at the same specific position on each scan within a series must all correspond to the same unique point in the porous medium. Consequently, any misalignments that may be produced over the course of the experimental process due to environmental or instrumental disturbances may compromise the accuracy of quantitative analyses. Positioning errors were also expected due to the column having to be removed from the scanner for saturation and contamination, and subsequently replaced for imaging (Ketcham & Iturrino, 2005; Miao *et al.*, 2019). An image registration step was thus included in the code, prior to matrix operations. It should be noted that the compaction procedure used to fill the column (described in section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) resulted in a high sand density ($>1.70\text{ g/cm}^3$) essential for minimizing the possibility of sand grain redistribution within the column during the injection experiments. Given the coarse

spatial resolution of the CT scanner used, any sand grain shifting that may occur locally between adjacent voxels would not be sufficient to alter the calculated fluid saturation distributions in a significant way.

Intensity-based 3D image registration was performed (Larmagnat *et al.*, 2019) using the MATLAB® *imregister* function, to automatically align seven CT volumes, obtained through scans of the column in different states and energy levels, with respect to an eighth CT volume, i.e. the foam-containing volume (CT_{wog}) at high energy. Given that the intensity distributions in the eight CT volumes were expected to be quite variable – due to the change in energy levels, and the different fluids occupying the pore space – the “multimodal” capture scenario was used. Optimal registration was determined by maximization of mutual information, according to Mattes *et al.* (2001), using a one-plus-one evolutionary optimization technique. Given that voxel dimensions were non-isotropic ($x = y \neq z$), an ‘affine’ geometric transformation model was applied to the moving image, i.e. rigid distortions including translation, rotation, and scaling.

3.2.4.2 Porosity measurement

The measured CT number of a voxel represents the weighted average of the “pure” values of each component contained within the given volume element, hence the term *mixel*. For CT images of a dry sand column consisting of a mixture of porosity and solid phase material, the two end-members are air and quartz. When the column is subsequently fully saturated with water, the net attenuation will rise, since water is more attenuating than air. Assuming that solid phase quantity does not change, the measured increase in CT number is proportional to the percentage of void space (Larmagnat *et al.*, 2019). Thus, the 3D spatial distribution of porosity (Vol_{void}) can be obtained by imaging a column twice, first with its pore space empty (CT_{dry}) then filled with water (CT_{wet}), and by applying the following equation at the voxel level (Withjack, 1988):

$$Vol_{void} = \frac{CT_{wet} - CT_{dry}}{HU_{water} - HU_{gas}} \quad \text{Equation 3-1}$$

Where HU_{water} and HU_{gas} are the CT numbers of pure water and pure air, respectively. Porosity is independent of grain density in this equation, as subtraction eliminates the contribution of the soil by default. The porosity of the sand column (ϕ) is obtained by averaging the volume (\overline{Vol}_{void}).

3.2.4.3 Imaging two-fluid systems: drainage and imbibition

3.2.4.3.1 Quantifying residual saturation using single-energy scans

Proper assessment of the magnitude and distribution of residual NAPL saturation in a contaminant source zone is essential, as these characteristics directly influence NAPL displacement and recoverability during *in situ* remediation. For experiments at the laboratory-scale, NAPL saturation data can be extracted from CT images of a two-fluid system, i.e. after drainage and subsequent imbibition in a sand column, using the following equation (Farajzadeh *et al.*, 2010):

$$S_{or} = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{CT_{Sor} - CT_{wet}}{HU_{oil} - HU_{water}} \right) \quad \text{Equation 3-2}$$

Where φ corresponds to the mean column porosity, CT_{wet} to the water-saturated column, CT_{Sor} to the column at residual NAPL saturation, and HU_{oil} and HU_{water} to the CT numbers of pure NAPL and pure water, respectively.

3.2.4.4 Imaging three-fluid systems: LNAPL displacement by foam

3.2.4.4.1 Quantifying air saturation using single energy scans

The following expression can be applied to CT images in order to quantify the total liquid saturation (S_{liq}) in a foam-containing contaminated porous medium, i.e. to quantify the sum of the aqueous and organic phases (Simjoo *et al.*, 2013a; Simjoo & Zitha, 2013):

$$S_{liq} = \frac{CT_{wog} - CT_{dry}}{CT_{Sor} - CT_{dry}} \quad \text{Equation 3-3}$$

Where CT_{dry} corresponds to the dry column, CT_{Sor} to the column at residual NAPL saturation, and CT_{wog} to the contaminated column into which foam has been injected. Given that this method does not involve differentiation between the aqueous and organic phases, it only requires acquisition of CT images at a single energy level, and it does not rely on calibrated CT numbers of pure liquid phases. In the present study, a rearranged form of this equation was used to obtain the air saturation (S_{gas}) from CT images:

$$S_{gas} = 1 - \left[\frac{(CT_{wog}) - (CT_{dry})}{(CT_{Sor}) - (CT_{dry})} \right] \quad \text{Equation 3-4}$$

3.2.4.4.2 Quantifying LNAPL and water saturations using dual-energy scans

The respective saturation values of three fluids present together inside a porous medium can only

be resolved by combining information from scans performed at two different energy levels (kVp), a technique widely known as Dual-energy CT. A series of scans taken of a column at different saturation states and at two different energy levels provides the following equation that can be solved for the NAPL (S_{oil}) saturation (Vinegar & Wellington, 1987):

$$S_{oil} = \frac{[(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wog})_2 - (CT_{dry})_2] - [(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wog})_1 - (CT_{dry})_1]}{[(CT_{oil})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1] - [(CT_{oil})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2]} \quad \text{Equation 3-5}$$

Where CT_{oil} , CT_{wet} , and CT_{dry} correspond respectively to the NAPL-saturated, water-saturated, and dry columns, CT_{wog} to the contaminated column into which foam has been injected, and the subscripts 1 and 2 to the high and low energy levels, respectively. To solve this equation for S_{oil} , the energy beams of the low- and high-energy scans must result in two independent CT numbers for the same voxel in the two corresponding image stacks. Given that the two mechanisms through which X-rays interact with matter are influenced by different physical properties – effective atomic number for photoelectric absorption, electron density for Compton scattering – selecting one energy level above and another below 100 kVp ensures that the CT numbers will vary differently with energy (Vinegar & Wellington, 1987).

The procedure used for column saturation and contamination (detailed in section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) mimics the drainage and imbibition cycles associated with seasonal fluctuations of the water table that result in trapping of LNAPL at residual saturation in an aquifer. At no point in the experimental protocol does the pore space find itself 100% saturated with NAPL (CT_{oil}). However, in addition to CT_{dry} and CT_{wet} , a third end-point scan CT_{oil} is required to solve the equation above (Akin & Kovscek, 2003). Different methods have been proposed in the literature to determine CT_{oil} , either by approximation or direct measurement. Direct measurement of CT_{oil} would require a few extra steps at the end of each experiment. The intact soil column would need to undergo solvent extraction, followed by thorough rinsing and drying, before being re-saturated with NAPL to reach $S_{oil} = 1$, and re-scanned at two energy levels (Vinegar & Wellington, 1987). This process is inconvenient, as it would likely be very time-consuming and require a significant volume of solvent. A different method can be used to approximate CT_{oil} (Tang *et al.*, 2019), by subtracting the $S_{water} = 1$ images (CT_{wet}) from the images of the column at irreducible water saturation (CT_{Swi}), then normalizing with the known average NAPL saturation ($1 - S_{wi}$) as determined by experimental mass-balance.

In this study, a different approach was used. Assuming that the CT number of a voxel can be expressed as the linear combination of the CT numbers of the two components according to their

volumetric proportions, a 100% LNAPL-saturated column yields the following expression:

$$CT_{oil} = [(1 - \varphi) \cdot HU_{quartz}] + [\varphi \cdot HU_{oil}] \quad \text{Equation 3-6}$$

Where HU_{quartz} is the CT number of silica sand grains, and HU_{oil} is the CT number of pure NAPL. For the dry state, we can also write:

$$CT_{dry} = [(1 - \varphi) \cdot HU_{quartz}] + [\varphi \cdot HU_{gas}] \quad \text{Equation 3-7}$$

$$HU_{quartz} = \frac{CT_{dry} - [\varphi \cdot HU_{gas}]}{1 - \varphi} \quad \text{Equation 3-8}$$

Substituting Equation 3-8 into Equation 3-6, and rearranging gives the following expressions for multiple energy levels:

$$(CT_{oil})_1 = (CT_{dry})_1 + (Vol_{void})_1 \cdot [(HU_{oil})_1 - HU_{gas}] \quad \text{Equation 3-9}$$

$$(CT_{oil})_2 = (CT_{dry})_2 + (Vol_{void})_1 \cdot [(HU_{oil})_2 - HU_{gas}] \quad \text{Equation 3-10}$$

Where Vol_{void} corresponds to the 3D spatial distribution of porosity, and HU_{oil} corresponds to the CT number of pure NAPL at the high (1) and low (2) energy levels as measured by *in situ* calibration (section 3.2.2). This method has the benefit of assessing the spatial variation of porosity, and thus potential LNAPL saturation.

For the CT-imaged foam injection experiments described in Chapter 4, the S_{oil} profiles extracted from CT images using Equation 3-5 were systematically calibrated using experimental data. Specifically, the results of mass-balance calculations (based on chemical analysis of liquid effluent samples collected) were used to determine the “true” average LNAPL saturation value in the column at a given time. The corresponding CT-extracted S_{oil} data were then rescaled, as necessary, such that the average LNAPL saturation value obtained was equivalent to the “true” value calculated from mass-balance. A typical result of this S_{oil} calibration method is presented in section 3.3.2.3.2.

Finally, the aqueous phase saturation profile (S_{water}) in the column was obtained by subtraction:

$$S_{water} = 1 - S_{oil} - S_{gas} \quad \text{Equation 3-11}$$

3.3 Results and discussion

3.3.1 Dual-energy CT protocol optimization

When it comes to extracting saturation profiles from CT images of foam injection experiments, single-energy scans are sufficient for differentiating between the gas (air) and the combined liquid

phases (LNAPL, water) (see Equation 3-3). However, to differentiate the two liquid phases and quantify their respective saturation distributions, it is necessary to combine information from scans performed at two different energy levels. This method requires that the respective CT numbers of the aqueous phase and the LNAPL vary differently between the two energy levels (Kelcz *et al.*, 1979). The objective of the optimization process was to identify a combination of acquisition and reconstruction parameters (peak tube voltage, convolution kernel, slice thickness, doping agent concentration) that results in the smallest possible CT number variation between the high- and low-energy levels for the aqueous phase, while maximizing the CT number variation between energy levels for the LNAPL.

The effect of adding different concentrations of IDD to diesel fuel can be visualized qualitatively (Figure 3-2), as well as analyzed quantitatively (Figure 3-3). On the images presented in Figure 3-2, the average CT number in each pixel is mapped in grayscale, where the two end-members are black (lowest X-ray absorption) and white (highest X-ray absorption). A progressive increase in CT number is visually evident for the LNAPL between 0 and 20 wt% IDD. As expected, the highest contrast between water and LNAPL was achieved with the addition of 20 wt% IDD.

3.3.1.1 Choice of doping agent concentration

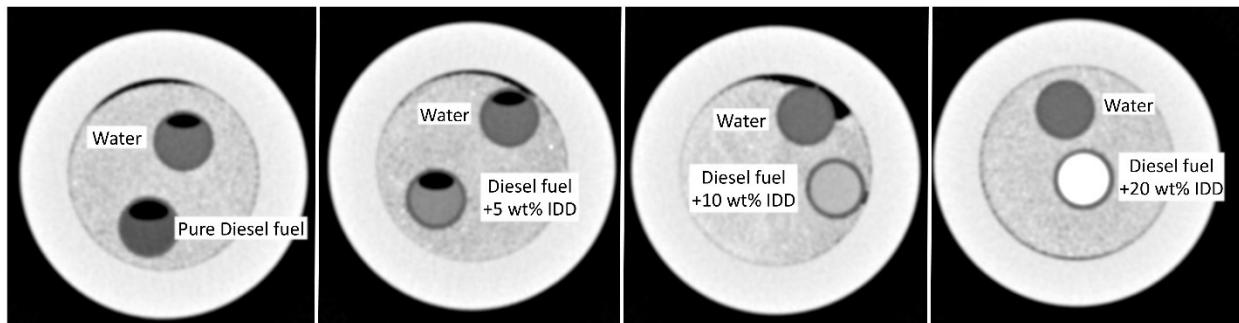


Figure 3-2: CT images of an un-compacted sand column, showing the visual contrast between pure water and the LNAPL (diesel fuel containing varying concentrations of IDD, from left to right: 0, 5, 10, and 20 wt%). Black areas on the images correspond to empty space (air; low attenuation). All images have the same display contrast and brightness.

The graphs presented in Figure 3-3 show that the uncertainty associated with the CT number for the LNAPL was highest when a slice thickness of 0.4 mm and the U70u kernel were used (Figure 3-3B), across all energy levels and IDD concentrations. In addition, it is apparent that the CT number of the diesel fuel doped with 20 wt% IDD exceeded the normal HU scale (-1024 to 3071) at 70 kVp, when a slice thickness of 0.4 mm and the U40u kernel were used (Figure 3-3A). In light of these results, a concentration of 20 wt% IDD was retained for use as a doping agent in the diesel fuel to maximize the contrast with the aqueous phase, and a peak tube voltage of 70

kVp was dropped as an option for the low-energy scans to avoid signal saturation.

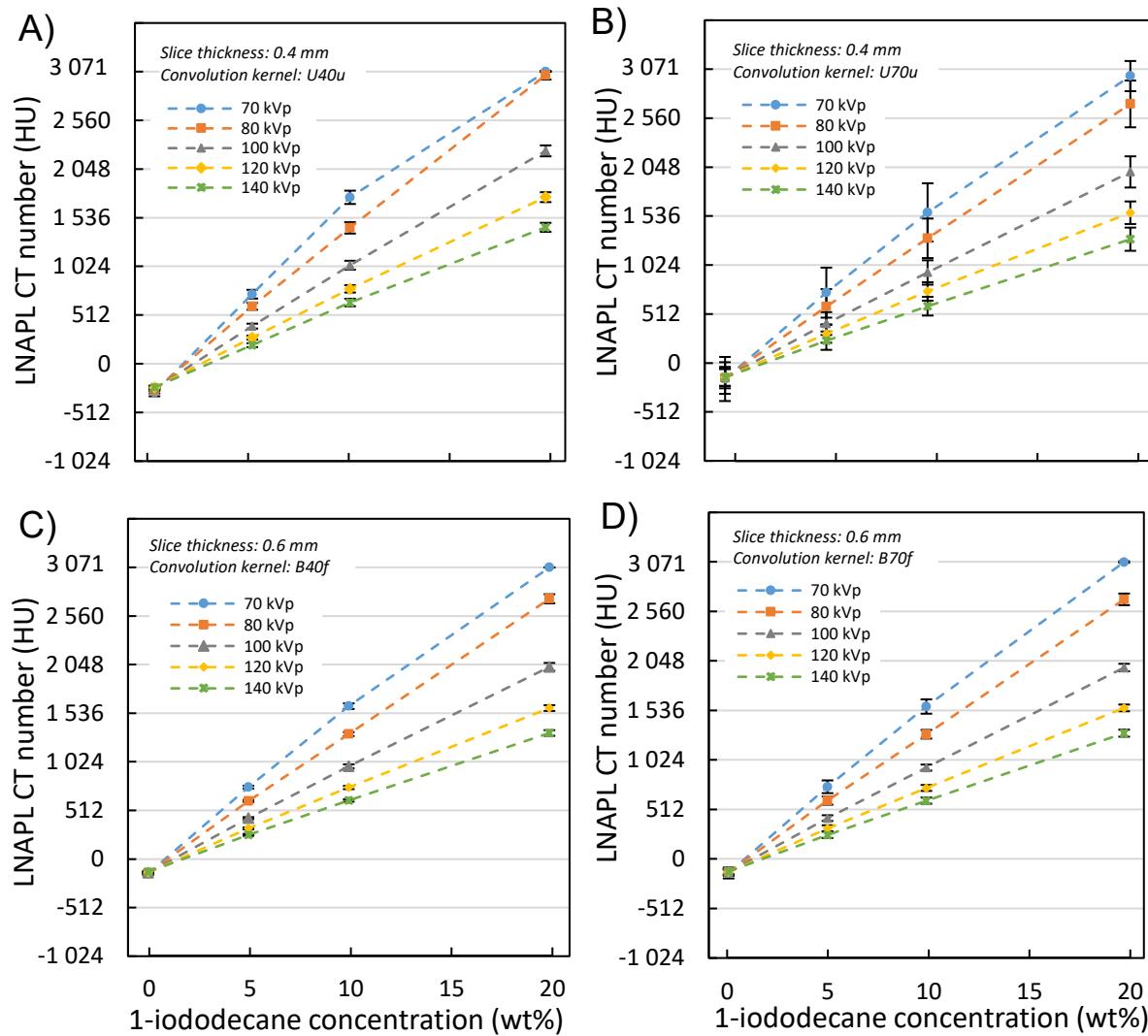


Figure 3-3: Calibrated CT numbers of diesel fuel containing various concentrations of IDD (0, 5, 10 and 20 wt%) at different energy levels, obtained from images acquired using the following parameter combinations (slice thickness, kernel): A) 0.4 mm, U40u; B) 0.4 mm, U70u; C) 0.6 mm, B40f; D) 0.6 mm, B70f. The error bars associated with each symbol represent the standard deviations of the distribution of CT numbers measured within the region of interest (ROI).

3.3.1.2 Choice of X-ray energies and optimal reconstruction parameters

To determine the high-energy level and the reconstruction parameters (slice thickness, kernel) best suited for imaging foam-assisted LNAPL displacement experiments, the pure phase CT numbers that were measured for water and the 20 wt% IDD-doped diesel fuel (Table 3-2) were systematically compared. Two energy-level pairs were considered (140 kVp – 80 kVp and 120 kVp – 80 kVp) and four combinations of slice thickness and kernel were considered (0.4 mm,

U40u; 0.4 mm, U70u; 0.6 mm, B40f; 0.6 mm, B70f). The first step of the analysis was to calculate, for each fluid, the ratios (R) between their CT numbers at high energy (HU_{high}) and low energy (HU_{low}) (Kelcz *et al.*, 1979) :

$$R = \frac{HU_{high}}{HU_{low}} \quad \text{Equation 3-12}$$

The results of this analysis are summarized in Table 3-4. R values approaching 1 indicate that the fluid in question is characterized by a small difference in CT number between two energy levels at which it is evaluated. Also, different fluids whose CT number energy dependencies are similar will have similar R values.

As mentioned previously, reliable fluid separation requires the largest possible difference in the CT number energy dependence of the two fluids (Pelc, 2008), as represented by the Δ value :

$$\Delta = (R_{water} - R_{LNAPL})^2 \quad \text{Equation 3-13}$$

Thus, the second step of the analysis was to calculate the square of the difference between the ratios (R) obtained respectively for water and the LNAPL, for the same given energy-level pairs. The results of this analysis are also summarized in Table 3-4.

Table 3-4: Matrix showing the fluid-specific R values, as well as the resulting Δ values, calculated for different energy-level pairs and for different scan parameter combinations. The largest and smallest Δ values are represented in blue and red, respectively, while intermediate values are in grey.

Scan parameters		R _{water}		R _{LNAPL}		Δ	
		140 kVp	120 kVp	140 kVp	120 kVp	140 kVp	120 kVp
0.4 mm, U40u	80 kVp	0.855	0.845	0.473	0.577	0.146	0.072
	80 kVp	0.573	0.676	0.478	0.580	0.009	0.009
0.6 mm, B40f	80 kVp	0.633	0.690	0.484	0.580	0.022	0.012
	80 kVp	0.607	0.682	0.485	0.582	0.015	0.010

The results for a slice thickness of 0.4 mm and a U40u kernel show a small variation in the CT number of water between 140 kVp and 80 kVp ($R_{water} = 0.855$) with a relatively large variation in the CT number of the LNAPL between those same energy levels ($R_{LNAPL} = 0.473$), resulting in the highest calculated Δ value (0.146). In light of these optimization results, the experimental parameters which are theoretically ideal for our specific application of Dual-energy CT imaging techniques are: IDD added to diesel fuel at a concentration of 20 wt%, a slice thickness of 0.4 mm, the U40u (medium-resolution) kernel, and peak tube voltages of 140 kVp (high-energy) and 80 kVp (low-energy). These parameters were thus used to image two foam injection experiments carried out in LNAPL-contaminated sand columns (detailed in Chapter 4), and the CT images acquired during these experiments were used to develop the algorithm capable of extracting two- and three-phase saturation profiles from the CT data. Accuracy testing of the final algorithm output

(discussed further in section 3.3.2) will provide insight into whether the selected experimental parameters truly allowed for effective material discrimination in practice.

3.3.2 Evaluating the accuracy of data extracted from CT images

3.3.2.1 Porosity

The average porosities of the two sand columns used in the high- and low-pressure experiments, respectively, were determined experimentally by first weighing the empty columns, then reweighing them after they were filled with sand and sealed. Subtracting the former mass from the latter produced the total mass of the added sand. Given that the Flint sand used to fill the columns is composed of 99.88% quartz, the density of pure silica (2.65 g/cm^3) and the mass of added sand was used to calculate the volume of added sand, and this value was divided by the column's known internal volume (405.4 cm^3) to obtain the average porosity. Using this method, the average porosity for each sand column was determined to be 0.316 for the high-pressure experiment (where $1 \text{ PV} = 128.0 \text{ mL}$), and 0.317 for the low-pressure experiment (where $1 \text{ PV} = 128.4 \text{ mL}$). These values are represented as red lines on the graphs in Figure 3-4.

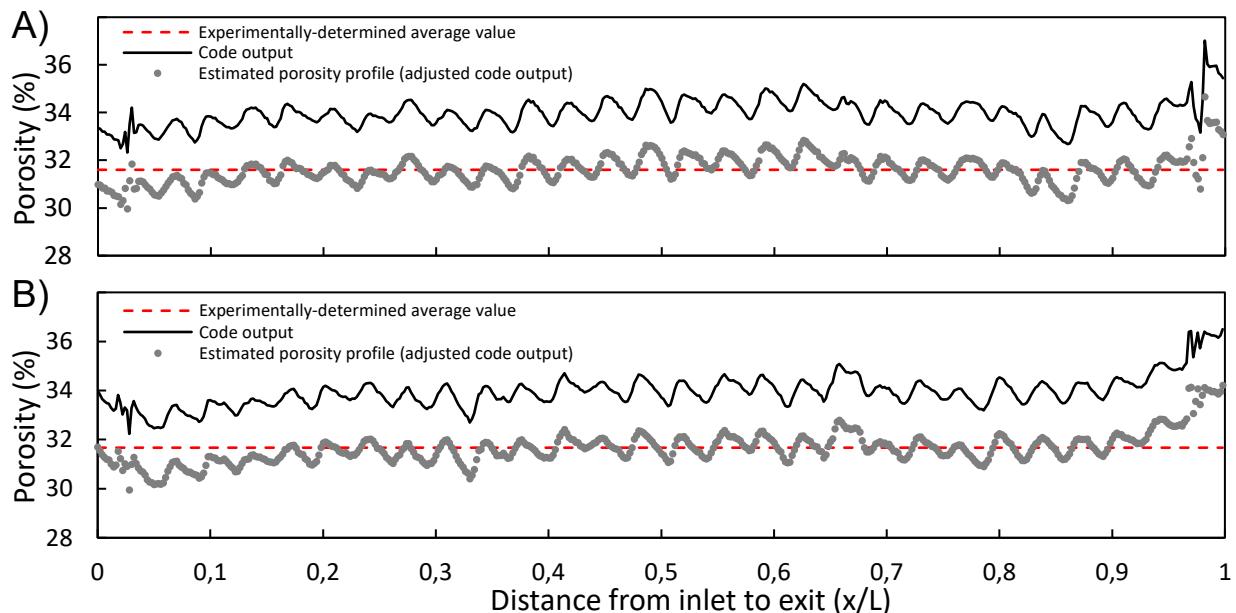


Figure 3-4: Porosity profiles for the sand columns used in the A) high-pressure experiment, and B) the low-pressure experiment. The red lines represent the experimentally determined average porosity values, the black lines represent the porosity distributions extracted from CT images using the numerical code, and the grey circles represent the porosity profiles obtained after calibrating the code output using the experimental porosity values.

The porosity distribution for each sand column was extracted from CT images using the numerical code developed by the authors in MATLAB®, and the outputs (represented by the black lines on

the graphs in Figure 3-4) were compared to the experimentally determined average porosity values. The CT-scan method clearly provides a level of detail for the porosity profile that cannot be obtained using conventional experimental porosity estimation methods. The cyclic porosity trend observed is the result of small-scale soil density gradients within each sand layer, created by the compaction method used.

The average porosity values calculated from the CT-extracted profiles were respectively 0.340 for the high-pressure experiment column and 0.339 for the low-pressure experiment column, which translates to an overall relative accuracy of $\pm 7\%$ with respect to the experimentally determined values. For visualization purposes in Figure 3-4, the CT-extracted porosity profiles were adjusted (represented by the grey circles) such that their calculated average porosity values equalled the experimentally-determined average values, which provides the best possible approximation of the actual detailed porosity distribution across the length of the sand column.

3.3.2.2 Two-phase system

The average residual LNAPL saturations of the two sand columns used in the high- and low-pressure experiments, respectively, were determined experimentally by mass-balance. As described in section 3.2.3., throughout the column saturation and contamination process, the liquid effluents were collected in a funnel, and the immiscible fluids (water, LNAPL) were gravity-separated and weighed. The average LNAPL saturation in the column was then obtained by subtracting the total mass of LNAPL recovered, from the total mass of LNAPL injected. Using this method, the average residual LNAPL saturation was determined to be 0.187 for the high-pressure experiment column, and 0.167 for the low-pressure experiment column. These values are represented as red lines on the graphs in Figure 3-5.

The residual LNAPL saturation profile was extracted from CT images for both sand columns, using the numerical code developed by the authors in MATLAB®. The output of the code, represented as black lines on the graphs in Figure 3-5, was then compared to the experimentally determined residual saturation, for each column. The average LNAPL saturation values calculated from the CT-extracted profiles were respectively 0.177 for the high-pressure experiment column and 0.184 for the low-pressure experiment column, which translates to a relative accuracy of $\pm 11\%$ with respect to the experimentally determined values. For visualization purposes in Figure 3-5, the CT-extracted LNAPL saturation profiles were adjusted (represented by the grey circles) such that their calculated average saturation values equalled the average values obtained by mass-balance, which provides the best possible approximation of the actual

detailed saturation distribution within the sand column.

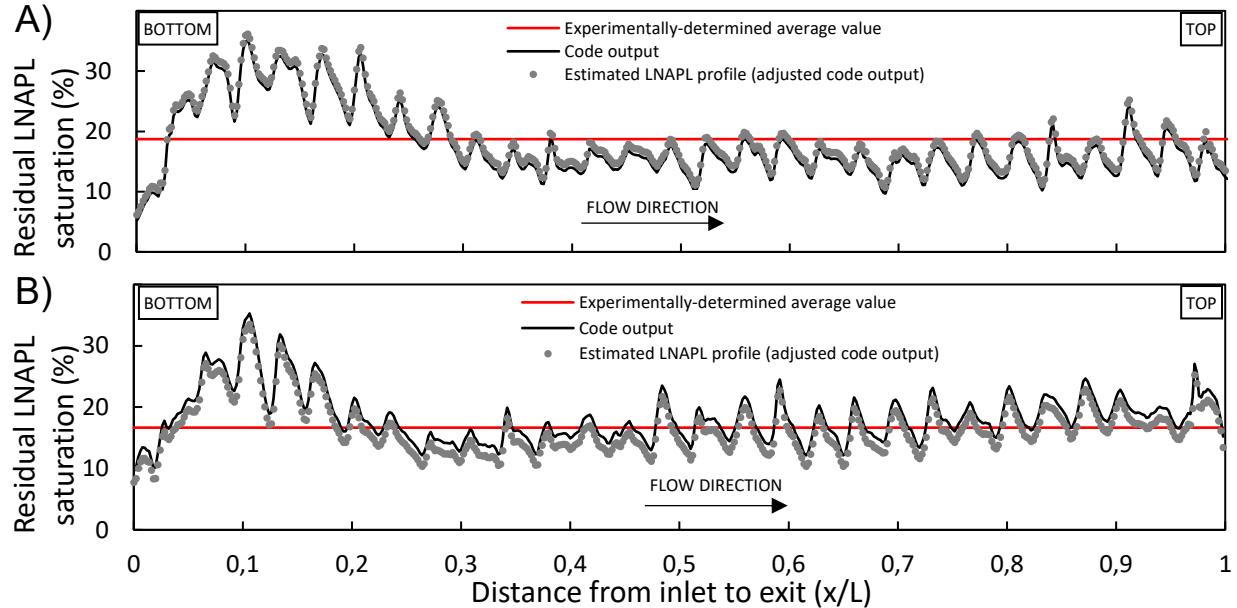


Figure 3-5: Residual LNAPL saturation profiles for the two sand columns used, extracted from CT images, respectively for the A) high-pressure and B) low-pressure experiments. The labels TOP and BOTTOM indicate the vertical orientation of the column during the second water injection step (establishment of the residual LNAPL saturation) and the arrow indicates the flow direction.

3.3.2.3 Three-phase system

3.3.2.3.1 Verifying the estimated CT_{oil} volume

As described earlier, in addition to CT_{dry} and CT_{wet} , a scan of the column with the pore space fully saturated with LNAPL (CT_{oil}) is required to solve Equation 3-5. Since this column configuration does not occur over the course of the saturation and contamination procedure used in this study, the missing CT_{oil} volume was estimated according to the procedure outlined in section 3.2.4.4.2.

For both of the foam experiments imaged, the CT_{oil} volumes obtained through estimation were compared to the five “true” CT volumes obtained directly from scans (CT_{dry} , CT_{wet} , CT_{Swi} , CT_{Sor} , and CT_{wog}) in order to verify the validity of the estimation method used. This was accomplished by plotting the average CT number (measured over the cross-sectional area of the porous medium) along the entire length of the sand column, at the different stages of a given foam experiment. An example of one such analysis is presented in Figure 3-6.

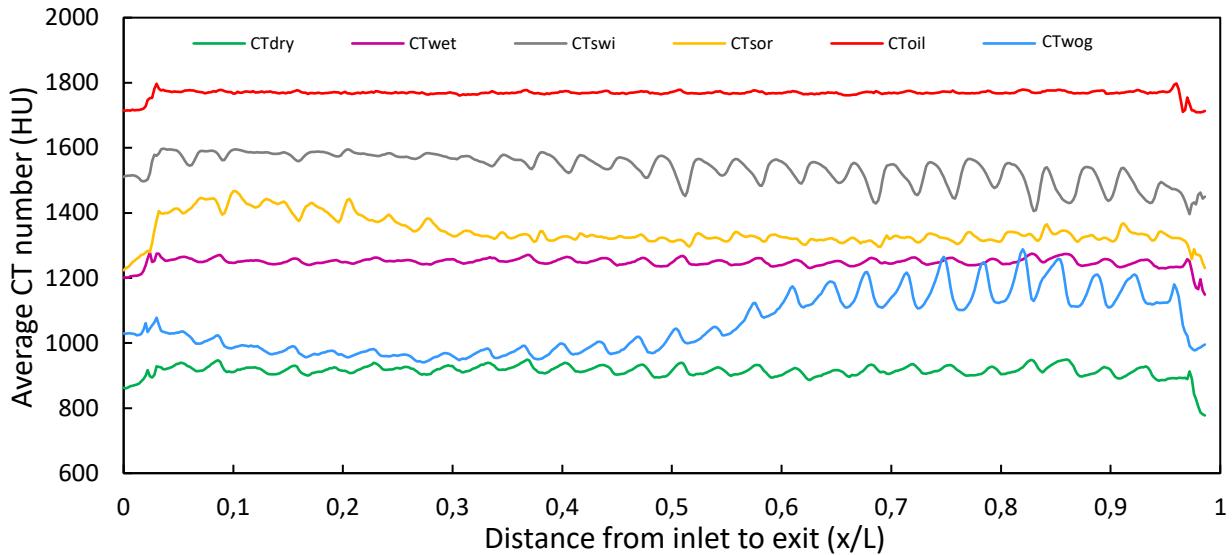


Figure 3-6: Profiles of the average CT number, measured within the porous medium (sand column), at different stages of a foam injection experiment, including the profile for the estimated CT_{oil} volume.

From one stage of the experiment to the next, the overall CT number change should be consistent with the fluid content change. In Figure 3-6, a logical progression is apparent for the various stages of the column saturation and contamination protocol: in order from lowest to highest expected average CT number is CT_{dry} with pores containing only air (≈ -1000 HU), CT_{wet} with pores containing only water (≈ 0 HU), CT_{sor} with pores containing mostly water (≈ 0 HU) and a lesser quantity of LNAPL (≈ 1435 HU), and CT_{swi} containing mostly LNAPL (≈ 1435 HU) and a lesser quantity of water (≈ 0 HU). For the CT volume obtained during late-stage foam injection (CT_{wog}), a low average CT number is apparent in the first half of the column, which reflects the trapped gas saturation as well as the result of LNAPL desaturation. Finally, the average CT number of the estimated CT_{oil} volume, meant to represent the column with pores filled with LNAPL (≈ 1435 HU), is the highest of all the volumes, which is logically sound. Additionally, assuming a porosity of 0.30 and a HU_{quartz} value of 1900 HU, the average CT number for a LNAPL-saturated sand column is expected to be around 1760 HU, which is consistent with the average value for the CT_{oil} profile in Figure 3-6 (1768 HU). Based on these solid lines of evidence, the method used to estimate CT_{oil} is accepted as valid for the purposes of our study.

3.3.2.3.2 Evaluating the accuracy of LNAPL saturation data for the three-phase system

The graph presented in Figure 3-7A shows typical code output data for a three-fluid system, where squares represent S_{air} values and circles represent S_{oil} values. Foam injection experiments in Chapter 4 were mainly interpreted using MATLAB®-computed fluid saturation data; 2D images

such as the one presented in Figure 3-7C were mostly useful for qualitatively verifying that the fluid saturation profiles obtained for each scan reflected reality.

As discussed previously, image noise and misaligned datasets are the two main ways in which errors can be introduced into CT-obtained fluid saturation profiles. When misaligned volumes of heterogeneous samples are subtracted, outliers (i.e. excessively high and low values) are created as the result of voxels with high CT numbers (containing highly attenuating materials) being erroneously subtracted from voxels with low CT numbers, and vice-versa (Ketcham & Iturrino, 2005). Overall, there were few outliers in the saturation profiles obtained from the code (see example in Figure 3-7A).

The regular fluctuations in saturation values (created by the small-scale density gradients that reflect the sand compaction method used) are visible for the S_{gas} and S_{oil} profiles, indicating a good level of detail has been preserved, even in the three-fluid system. However, the fluctuations make for very busy graphs, which complicates data interpretation, from both numerical and visual points of view. Prior to calculating the S_{water} profile, two data adjustment methods were systematically applied to the output data. First, a robust version of locally weighted regression (Rloess) was applied to S_{gas} and S_{oil} , using a span of 15% of the data points; in addition to smoothing the saturation profiles, this method also corrects any outliers that may exist due to image noise or imperfect alignment. Second, just as was done for the two-fluid system, the S_{oil} profiles obtained from CT images for the three-fluid system were rescaled such that their average values equalled the average LNAPL saturation values obtained experimentally. The resulting air, LNAPL and aqueous phase saturation profiles obtained in this way are presented as solid lines on Figure 3-7A. By plotting the LNAPL saturation and foam quality distribution along the length of the sand column (see example in Figure 3-7B), useful conclusions regarding foam behaviour and associated capillary desaturation can be drawn, as presented in Chapter 4.

Overall, the MATLAB®-calculated LNAPL saturation profiles in the three-fluid system were in good agreement with the average LNAPL saturation values determined experimentally. An example of this can be observed visually in Figure 3-7A, where the difference between the CT-obtained LNAPL saturation values and the mass balance-adjusted profile is small. The percent accuracies for the LNAPL saturation profiles extracted from all 22 CT scans of the foam-containing columns (11 each from the high- and low-pressure experiments) are summarized in Table 3-5. It should be noted that in both experiments, the CT-scans were nonconsecutively identified M1 through M14, according to the cumulative number of pore volumes of surfactant solution injected into the column at the time each scan was acquired (dimensionless time).

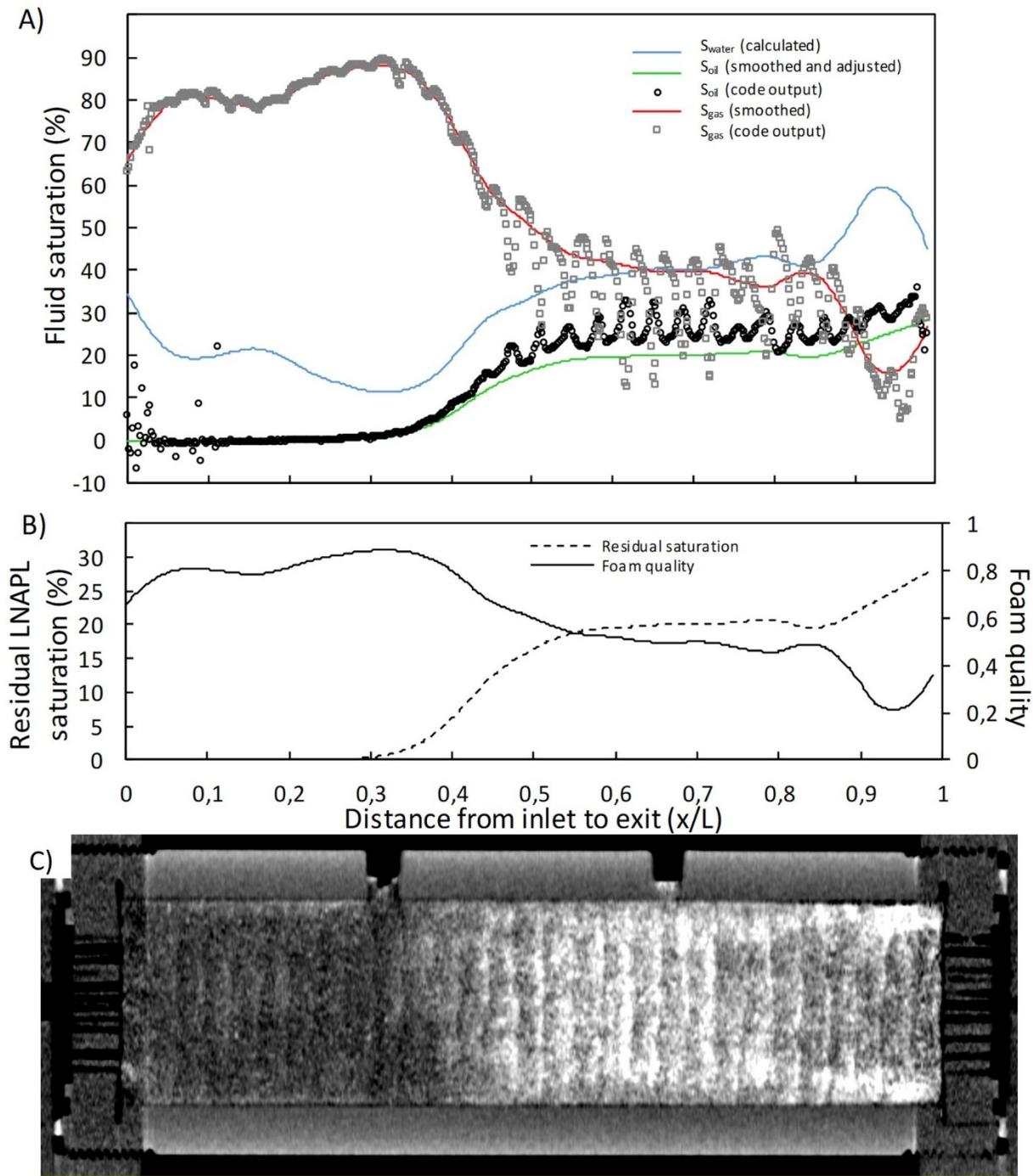


Figure 3-7: A) Graph presenting an example of the three-fluid saturation data obtained from CT images (black circles for LNAPL, grey squares for air), as well as the three-fluid saturation profiles (solid lines) obtained after data smoothing and calibration using the average LNAPL saturation value determined by mass-balance. B) Typical graph that shows foam quality and LNAPL saturation distributions across the sand column, used to interpret the foam injection experiments. C) Reconstructed CT image of the column showing a 2D slice through the centre of the XZ plane; the doped LNAPL phase is bright (highly attenuating), and the darker area in the first third of the column reflects trapped air (low attenuation) within the foam structure.

Table 3-5: Accuracy of LNAPL saturations extracted from CT images, for the three-fluid (foam-containing) system during foam injection

PV _{injected} (dimensionless time)	High-pressure experiment				Low-pressure experiment				
	CT image series ID	Average LNAPL saturation in column		Residual	CT image series ID	Average LNAPL saturation in column		Residual	
		Mass-balance	Code output			Mass-balance	Code output		
0.2 PV	M1	0.187	0.185	0.002	M1	0.166	0.192	0.026	
0.4 PV	M2	0.186	0.186	0.000	M2	0.166	0.190	0.024	
0.6 PV	M3	0.185	0.191	0.006	-	-	-	-	
0.8 PV	M4	0.185	0.193	0.009	M4	0.164	0.187	0.024	
1.0 PV	M5	0.183	0.186	0.003	M5	0.163	0.194	0.031	
1.2 PV	M6	0.172	0.177	0.005	-	-	-	-	
1.4 PV	M7	0.149	0.133	0.015	M7	0.162	0.186	0.023	
1.6 PV	-	-	-	-	M8	0.161	0.186	0.025	
1.8 PV	-	-	-	-	M9	0.161	0.180	0.019	
2.0 PV	M10	0.081	0.092	0.011	M10	0.160	0.184	0.024	
2.4 PV	M11	0.060	0.074	0.014	M11	0.149	0.174	0.025	
2.8 PV	-	-	-	-	M12	0.136	0.158	0.022	
3.0 PV	M13	0.027	0.041	0.013	-	-	-	-	
3.2 PV	M14	0.011	0.025	0.013	M14	0.113	0.136	0.023	
				Mean absolute error:	1.0%				
				Root mean square error:	0.8%				
				Mean absolute error:	2.4%				
				Root mean square error:	2.4%				

According to the results as presented in Table 3-5, the mean absolute errors for the MATLAB®-computed LNAPL saturations for three-phase conditions were found to be 1.0 % in the high-pressure experiment and 2.4 % in the low-pressure experiment. Given that the initial LNAPL saturation was approximately 20 % in both experiments, and that the objective is to ideally reach 0 % LNAPL saturation at the end of the experiments, an absolute error in saturation on the order of ± 2 % would not undermine our ability to draw valid conclusions regarding LNAPL desaturation and foam quality variation trends.

3.4 Conclusions

While surfactant foam injection appears to be a promising technology for the remediation of non-aqueous phase liquids (NAPL) via immiscible displacement, various technical challenges must be solved before its widespread implementation at the field scale. Pore plugging by viscous foam is a major concern, as injection pressures must be continually increased to maintain flow conditions, yet injection pressures in shallow unconfined aquifers are limited to avoid soil matrix failure. This challenge may possibly be overcome by gaining a better understanding of the relationship between foam morphology and NAPL desaturation within the porous medium. A significant portion of the laboratory foam experiments presented in the ER literature have used pressure drop measurements and mass-balance calculations to draw conclusions, however these

types of quantifications only represent averages across a flow field. This study aimed to develop a technique, using X-ray Computed Tomography, for measuring sand column characteristics (porosity and residual LNAPL saturation profiles) as well as for measuring transient three-fluid saturation profiles within the porous medium during foam injection experiments in sand columns.

The available settings of a medical CT scanner – including slice thickness, convolution kernel, energy levels, and organic-phase doping agent concentration – were systematically explored in order to build a Dual-energy CT scan protocol optimized for the specific materials used. The objective was to identify the combination of CT parameters resulting in the smallest possible CT number variation between the high- and low-energy levels for the aqueous phase, while maximizing the CT number variation between energy levels for the LNAPL. The following optimized imaging protocol was identified: doping agent added to the LNAPL at a concentration of 20 wt%, a slice thickness of 0.4 mm, a medium-resolution (U40u) kernel, and peak tube voltages of 140 kVp (high-energy level) and 80 kVp (low-energy level).

Using the two-fluid and three-fluid datasets produced by imaging sand columns at various stages of two distinct foam injection experiments (carried out in the context of a study detailed in Chapter 4), an algorithm was developed in MATLAB® in order to extract fluid saturation profiles from CT images. The algorithm included multiple scan averaging to reduce image noise, a sophisticated image realignment code, and finally the specific matrix operations required for calculating fluid saturation values for two- and three-fluid systems. A novel method of estimating CT_{oil} by preserving spatial variation was described.

The accuracies of the CT-extracted porosity and fluid saturation data were evaluated using experimentally determined average values. The calculated porosity profiles obtained from the algorithm presented a relative accuracy of $\pm 7\%$ with respect to the experimentally-determined average porosities for the sand column. In addition, the MATLAB®-calculated LNAPL saturation profiles were in good agreement with the average LNAPL saturation values determined experimentally: the mean absolute errors were found to be 1.0% in the high-pressure experiment and 2.4% in the low-pressure experiment.

The three-fluid saturation profiles that can be extracted from CT images using the code developed in this study provide new, quantitative information about processes occurring within the sand column, that can otherwise not be obtained using conventional laboratory techniques. This approach has the potential to improve our understanding of the LNAPL remobilization mechanisms and foam quality variations occurring within porous media during foam injection. The scan parameter optimization method developed in this study could also be applied to future

studies involving any combination of site-specific natural materials (groundwater, soil, LNAPL).

3.5 Acknowledgements

Funding for this study was provided by a NSERC-discovery grant (RGPIN-2016-06503) held by Dr. Richard Martel. Special thank you to Philippe Letellier for operating the CT-scanner. The authors would like to acknowledge INRS personnel: Louis-Frédéric Daigle for much-needed help in the early stages of the project, and Dr. Damien Pham Van Bang for graciously providing access to the powerful workstations required for running the code.

4 FOAM INJECTION FOR ENHANCED RECOVERY OF DIESEL FUEL IN SOILS: SAND COLUMN TESTS MONITORED BY CT SCAN IMAGERY

Injection de mousse pour la récupération assistée de diesel dans des sols :
essais en colonne de sable imagées par tomodensitométrie

Auteurs:

Emily Fitzhenry¹, Richard Martel¹, Thomas Robert¹

¹*Centre Eau Terre Environnement, Institut national de la recherche scientifique (INRS), 490 rue de la Couronne, Québec, QC G1K 9A9, Canada*

Contribution de l'étudiant et des coauteurs :

L'idée originale portant sur l'utilisation du CT Scan pour imager des injections de mousse en colonne 1D provient de R. Martel. R. Martel, T. Robert et E. Fitzhenry ont élaboré le montage expérimental. E. Fitzhenry élaboré le protocole de l'essai et a dirigé sa réalisation. T. Robert et E. Fitzhenry ont interprété les résultats. E. Fitzhenry a rédigé cet article. R. Martel a participé à chaque étape en tant que directeur de recherche, et il a révisé l'article. T. Robert a également révisé l'article.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier, à l'aide d'un scanographe tomodensitométrique (CT-scan), l'injection d'une mousse faite à partir d'une solution tensioactive pour la récupération de diesel, un liquide immiscible léger (LIL), dans une colonne de sable. Six tensioactifs ont fait l'objet de tests préliminaires afin d'identifier lequel était le mieux adapté pour l'application envisagée. Les propriétés physiques des six candidats, dont leur concentration micellaire critique ainsi que leur tension interfaciale (TIF) avec le LIL, ont d'abord été mesurées. Des essais de stabilité de mousse en lot (*batch*) ont été réalisés, dans lesquels de l'air a été bullé à travers chaque solution tensioactive à l'intérieur d'une colonne de verre, en l'absence et en présence de LIL, et le temps de demi-vie de la colonne de mousse résultante a été mesuré. Un essai d'injection de mousse par paliers croissants de débit constant a ensuite été réalisé avec chacun des six candidats. Ces essais ont compris l'injection simultanée d'air et de solution tensioactive (débit fractionnaire de gaz [f_q] de 85%) dans une colonne de sable de 405 cm³ contaminé à saturation résiduelle en LIL, avec un suivi en continu de la perte de charge résultante. Ces essais ont révélé que pour générer une mousse ayant une bonne capacité de propagation dans le milieu poreux contaminé, il est préférable d'utiliser une solution tensioactive composée d'un mélange 1:1 de lauryle sulfate de sodium et de cocamidopropyle bétaïne, et un débit d'injection total (Q_{foam}) de 45 mL/min. Enfin, deux essais d'injection de mousse en colonne de sable, réalisés à haute et à basse pression, respectivement, ont été imaginés au CT-scan afin de comparer les deux scénarios, au niveau de la structure de la mousse et de la dynamique de désaturation du LIL. La mobilisation s'est avérée être le principal mécanisme de récupération de LIL pour les essais à haute pression et à basse pression. Les forces capillaires réduites (grâce à l'abaissement de la TIF) couplées aux fortes forces visqueuses présentes lors de l'essai à haute pression ont résulté en une désaturation complète, cependant, les pressions impliquées seraient trop élevées pour une injection dans un aquifère à nappe libre peu profonde. Des travaux futurs seront nécessaires pour (1) optimiser la formulation de la solution tensioactive afin d'atteindre des valeurs de TIF ultra-basses; et (2) développer une stratégie d'injection pour faire en sorte que le phénomène de colmatage du milieu poreux par la mousse visqueuse soit minimisé.

Mots-clés : Liquides immiscibles légers, tomodensitométrie, mobilisation, tensioactifs, sable de silice, tension interfaciale, forces visqueuses, mousse, forces capillaires, aquifère, désaturation capillaire, gradient de pression.

Abstract

The use of surfactant foam for the remediation of diesel fuel, a Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL), was investigated in sand column experiments using X-ray Computed Tomography (CT). A preliminary series of tests were carried out on six surfactant candidates in order to measure their various physical properties, including critical micelle concentrations and interfacial tensions (IFT) with the LNAPL. Batch tests for foam stability were carried out by sparging air into each surfactant solution in a vertical glass column, with and without added LNAPL, and measuring the half-life of the resulting foam column. Foam flow-rate tests were carried out for each surfactant candidate, by co-injecting air and surfactant solution (at a fixed gas fractional flow rate (f_q) of 85%) directly into 405 cm³ sand columns contaminated with LNAPL at residual saturation, and continuously monitoring the pressure drop. These foam flow-rate tests revealed that a 1:1 mixture of sodium dodecyl sulfate and cocamidopropyl betaine, injected at a total volumetric flow-rate (Q_{foam}) of 45 mL/min, resulted in successful generation and propagation of foam within the contaminated porous medium. Two sand column tests, carried out respectively under high- and low-pressure conditions, were imaged with a CT-scanner in order to compare and contrast foam morphology evolution as well as the LNAPL desaturation dynamics involved in both cases. Mobilization was the dominant LNAPL removal mechanism for both the high- and low-pressure tests. Together with the reduced capillary force (achieved by lowering IFT), the viscous forces involved in the high-pressure scenario achieved nearly complete capillary desaturation, however the pressures involved would be too high for a field-scale application in a typical shallow contaminated aquifer. Further work is required in order to (1) optimize the surfactant solution to achieve ultra-low IFT values and improve recovery efficiency at low pressures; and (2) to develop an injection strategy that limits pore plugging by viscous foam.

Keywords: Non-aqueous phase liquids, computed tomography, mobilization, surfactants, silica sand, interfacial tension, viscous forces, capillary forces, aquifer, foam, capillary desaturation, pressure gradient.

4.1 Introduction

Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPL) are immiscible organic liquids commonly found in contaminated aquifers. They occur when petrochemical products such as gasoline, diesel fuel, or lubricating oils are released into the environment due to accidental surface spills or storage tank leaks. When a sufficient large volume of LNAPL is released, it migrates downwards into the unsaturated zone, eventually reaching and depressing the capillary fringe by accumulating and

forming a free-phase LNAPL lens that spreads laterally atop the water table (Charbeneau *et al.*, 2000). The LNAPL saturation in soil varies vertically across the thickness of the lens, as dictated by the respective properties of the immiscible liquids and the local soil texture (Lefebvre & Boutin, 2000). Excavation of contaminated soil can be technically infeasible on sites with existing aboveground (buildings) or underground (storage tanks, piping) infrastructure, on sites with ongoing operations, or on sites with deep contaminant source zones. *In situ* remediation strategies are appropriate in such cases.

Multiphase vacuum extraction (or *bioslurping*) is an effective *in situ* technology capable of extracting significant amounts of mass from LNAPL lenses by simultaneously pumping water, LNAPL and vapor from a point set at or just below the air/liquid interface (Suthersan, 1997). However, this technique reaches a technical limit at residual LNAPL saturation. In this configuration, the LNAPL is immobilized in the form of discrete ganglia trapped in soil pores by capillary forces. Given the toxicity of LNAPL-derived compounds and their limited solubility in water, a residual phase can persist in the long-term and represent a continuing source of dissolved contaminants for the flowing groundwater (Roy *et al.*, 1994). In order to achieve remediation criteria, LNAPL trapped at residual saturation can be mobilized through an increase in capillary number (N_{Ca} ; Jeong, 2005), which represents the ratio of the viscous forces promoting the mobilisation of droplets, over the capillary forces maintaining droplets trapped:

$$N_{Ca} = \frac{k \nabla P}{\sigma_{ow} \cos \theta} \quad \text{Equation 4-1}$$

Where k is the intrinsic permeability, ∇P is the pressure gradient, σ_{ow} is the interfacial tension between the aqueous and organic phases, and θ is the contact angle between the soil and the organic phase.

4.1.1 Enhanced NAPL recovery using surfactant foams

Surfactant foam injection has successfully been applied to improve gas-flooding in Enhanced Oil Recovery (EOR) processes plagued by channelling and gravity override (Blaker *et al.*, 1999; Hirasaki, 1989; Patzek, 1996), and is emerging as a promising technique for *in situ* aquifer remediation (Hirasaki *et al.*, 1997b; Maire *et al.*, 2018b). Foam in porous media is classically defined as a dispersion of gas within a continuous liquid phase, where the gas phase is rendered discontinuous by thin liquid films (Falls *et al.*, 1988). The thin liquid films, called lamellae, are stabilized by surfactant molecules that adsorb at the air-water interface.

A major challenge of *in situ* soil washing using micellar solutions (Martel *et al.*, 1998a; St-Pierre

et al., 2004) is the preferential flow of injected liquids within high-permeability layers, which results in bypassing of contaminants in zones of lower permeability. Foams have been shown to improve sweep efficiency in heterogeneous media (Longpré-Girard *et al.*, 2016), which can generally be attributed either to shear-thinning behaviour exhibited under specific conditions (Alvarez *et al.*, 2001; Maire *et al.*, 2018a), or to crossflow effects (Bertin *et al.*, 1998).

Compared to soil washing, foams are less subject to viscous fingering, which occurs when a less viscous, more mobile fluid is used to displace a more viscous, less mobile fluid leaving a portion of the contaminated soil uncontacted by the washing agent. The viscous properties of foam have two advantages: stabilization of the displacement front, as well as an increase in the viscous forces that promote NAPL mobilisation. This viscosity is the result of three mechanisms which occur during flow (Hirasaki & Lawson, 1985): a surface tension gradient within the liquid phase that creates a traction force exerted opposite to the direction of flow, deformation of bubbles caused by shearing of the gas/liquid interface against pore walls, as well as the Newtonian viscosity of the liquid slugs between bubbles.

Finally, foam injection introduces surfactants into the source zone, which are capable of reducing the capillary forces that maintain NAPL globules trapped by lowering the interfacial tension between the aqueous and organic phases.

Using foam in environmental remediation (ER) applications presents two main challenges. The first is finding a surfactant solution formulation capable of forming strong foam in the presence of the NAPL of interest. It is well documented that organic phases destabilize foams (Farajzadeh *et al.*, 2012; Manlowe & Radke, 1990; Mannhardt *et al.*, 1998), resulting in a low foam strength. Foam strength can be quantified by its Resistance Factor (RF , (Chou, 1991), the ratio of the pressure drop during foam injection (ΔP_{foam}) over that obtained during a single-phase waterflood (ΔP_{water}) at the same flow rate ($Q_{constant}$).

$$RF = \frac{\Delta P_{foam}}{\Delta P_{water}} \Big|_{Q_{constant}} \quad \text{Equation 4-2}$$

High RF values indicate an effective foam, one that is viscous and strongly resists flow due to a high density of stable lamellae in the porous medium. Upon contact with an organic phase, lamellae are at increased risk of rupturing, which lowers their density in the porous medium and decreases foam viscosity. Through laboratory-scale optimization tests, it is possible to identify surfactant solution formulation and injection conditions that result in the propagation of strong foam in soil containing NAPL (Maire *et al.*, 2015).

Foam injection implementation in an ER context is confronted with a second main challenge: poor

injectivity. Indeed, strong foams can exhibit apparent viscosities several orders of magnitude (10 to 100 mPa·s) higher than their gas or liquid fractions alone (Patton *et al.*, 1983). Though the resulting increase in N_{Ca} promotes NAPL recovery, if the foam is too viscous, the pressure gradient induced in the porous medium to maintain flow conditions becomes too high for technical feasibility at the field scale. Unlike in deep petroleum reservoirs, injection pressures in shallow unconfined aquifers are limited to avoid soil matrix fracturing (Chowdiah *et al.*, 1998), water table mounding caused by groundwater displacement from within the radius of influence of wells (Suthersan, 1997), or surfacing (“daylighting”) of injected fluids due to excessive hydrostatic pressure buildup.

4.1.2 Research hypothesis, approach and objectives

The study presented in this paper aims to test the hypothesis that adopting a systematic approach for adjusting foam injection operating parameters (surfactant solution formulation, injection strategy) can promote the immiscible displacement of an organic contaminant, resulting in significant mass removal, while also maintaining low injection pressures that can be feasibly implemented at the field scale.

Foam injection experiments were carried out in diesel-contaminated silica sand columns to investigate the relationships between foam morphology (trapped gas saturation) and NAPL recovery mechanisms (mobilization, solubilization, and volatilization). In this study, foam properties and dynamics are partly inferred from the evolution of the measured pressure drops across the column over the course of an injection experiment. Contaminant mass removal was quantified by sampling and analyzing effluent liquids.

Though effluent analysis can provide some insight into the mechanisms involved in NAPL recovery, the interactions between organic phases and foam occurring at specific positions within the flow field at any given time cannot be assessed. This is partly because mass-balance is calculated using effluent samples, which only provide information about average desaturation, and the final concentrations analyzed in soil. Dual-energy X-ray Computed Tomography (CT) imaging is a proven method of studying three-phase flow experiments in 1D porous media (Andrianov *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2019; Farajzadeh *et al.*, 2010; Janssen *et al.*, 2019; Janssen *et al.*, 2018; Simjoo *et al.*, 2013a; Simjoo & Zitha, 2013; Tang *et al.*, 2019). In this study, CT imaging techniques were applied during foam flow to monitor the fluid saturations within the sand column, and gain insight into the relationship between foam morphology and NAPL recovery mechanisms.

In a study reported in Chapter 3, an algorithm was developed in MATLAB® (MathWorks, 2020)

enabling the extraction of two-phase and three-phase saturation profiles from CT images. In addition, given that the CT-scanner used in the present study is designed for medical applications, a comprehensive optimization process was carried out in order to identify which acquisition and reconstruction parameters are ideally suited for our specific experimental setup (column dimensions, soil composition, and fluid densities).

The specific objectives of this research are (i) to evaluate whether the qualitative and quantitative information gleaned from CT images is helpful for investigating the nature of foam generation and propagation in soils, as well as the ability of foam to recover contaminant mass; and (ii) using the results of laboratory tests carried out using ideal materials, to define the initial conditions (depth of source zone, soil permeability, injection-recovery well spacing) for which an optimized foam injection protocol could be feasibly implemented at the field scale.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Chemicals

An initial selection of six candidates – five surfactants and one surfactant mixture – was made based on a literature survey (Table 4-1). Surfactants used for ER purposes must be biodegradable and non-toxic, a restriction that does not apply to EOR applications. A fresh commercial diesel fuel obtained from a local service station was used as the contaminant for the experiments. The diesel fuel was doped with 1-iododecane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{I}$; Sigma-Aldrich), hereafter referred to as IDD, at a concentration of 20 wt% to enhance the contrast between the aqueous and organic phases, based on the results of a prior CT optimization study (Chapter 3).

The logistics of a field-scale application of foam injection were considered while developing the experimental protocol for the sand column experiments in this study. For example, considering the types of water sources typically available in the field (i.e. fire hydrants, water trucks), unaltered potable tap water containing dissolved oxygen as well as various minerals was used to prepare the surfactant solutions for all experiments. The pH, alkalinity and conductivity of the tap water were measured at 7.49, 58 mg CaCO_3/L , and 242 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Surfactant solutions were prepared by weighing the respective amounts of surfactant and water in a beaker, and then placing the mixture on a magnetic stirrer for 60 minutes.

4.2.1.1 Measurement of viscosities, densities, interfacial tensions and CMCs

Various physical properties of the diesel fuel and the 20% IDD-diesel mixture (Table 4-2) as well

as of the prepared surfactant solutions were measured. Kinematic viscosities were measured using a glass-tube viscometer (size no. 50; Cannon Instrument Co., State College, Pennsylvania); five measurements were averaged. The kinematic viscosities were converted to dynamic (absolute) viscosities by multiplying by the densities of the respective fluids. Density measurements were carried out using a DMA 35N density meter (precision ± 1 kg/m³; Anton Paar, Austria); three measurements were averaged. Density and viscosity measurements were performed at a temperature of 22.0 ± 1.0 °C.

Surface as well as interfacial tensions were measured using an FTA 200 Dynamic Contact Angle Analyzer (First Ten Angstroms, Portsmouth, Virginia) which uses the pendant drop technique (Woodward, 2000). For the surface tension measurements, droplets of surfactant solution were suspended from the tip of a straight flat-ended needle (O.D. = 0.711 mm). For the interfacial tension measurements, droplets of the organic phase were suspended from the tip of a U-shaped flat-ended needle (O.D. = 0.305 mm) in a glass cell filled with the aqueous surfactant solution of interest. A droplet needs to be large enough to be distorted by gravity as interfacial tension tries to balance the distortion. The droplet was left in suspension for approximately two minutes (the time required to obtain stable values) then 25 photographs of the droplet were recorded over a 20-second period. For each image, the FTA35 instrumental software fits the droplet shape using the Laplace–Young equation to estimate the surface/interfacial tension (Lake, 1989); captured video images were calibrated with the size of the needle tip and with the previously measured phase densities. This measurement process was repeated for two additional droplets, and the final reported value represents the calculated average for three droplets. The overall uncertainty for measured surface and interfacial tension values is less than $\pm 0.5\%$ for values over 1 mN/m, and less than $\pm 0.05\%$ for values below 1 mN/m. For each surfactant candidate, surface tensions were measured for aqueous solutions of different concentrations, and the results were plotted on a semi-log graph of surface tension vs. active matter concentration. The CMC was determined from the breaking point of the resulting curve (Figure 4-1). A concentration of 20 times the CMC was used for all experiments, to ensure that the amount of surfactant is high enough to maintain a reserve of monomers able to stabilize foam films rapidly despite the loss of micelles to the oil-water interface (Del Campo Estrada *et al.*, 2015; Farajzadeh *et al.*, 2012) or adsorbed on sand particles. Physical properties of the prepared surfactant solutions are summarized in Table 4-1.

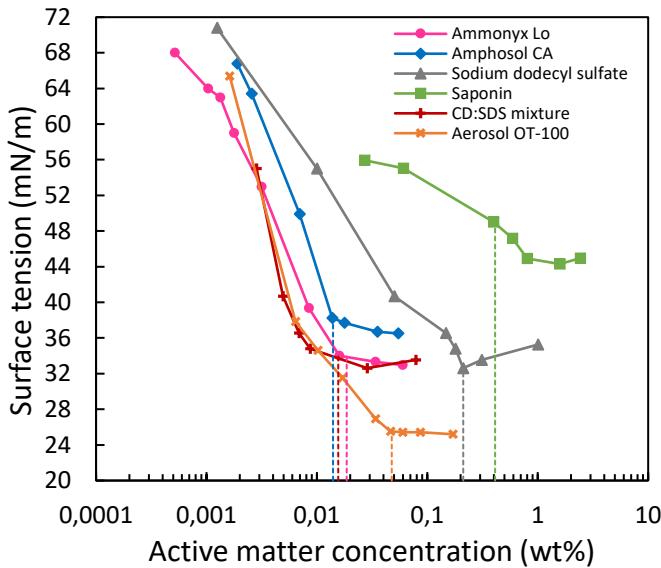


Figure 4-1: Critical micelle concentration results for the six surfactant candidates. The dashed lines mark the breaking point of each curve.

4.2.2 Batch tests for foam stability

Batch foam tests were carried out in a glass column ($H = 60$ cm, I.D. = 4 cm; Ace Glass Inc., Vineland, New Jersey). A given quantity (100 mL) of the surfactant solution of interest was introduced into the column, and air was bubbled from the bottom of the column at a constant flow rate of 100 mL/min. The air passes through a sintered glass disk (pore size distribution 70-100 μm) which occupies the entire cross-sectional area at the base of the glass column, thus ensuring the production of a homogeneous foam column. Once the foam column reached a height of 40 cm, the air valve was closed. Foam was then allowed to collapse, and the height of the foam column was monitored over time. Images were taken at given time intervals using a high-resolution digital camera (Nikon D750). The foam half-life ($t_{1/2}$) is defined as the time it took for the foam column to fall to a height of 20 cm. A second series of batch tests were carried out in order to study the effect of an organic phase on each surfactant's foam, by gently adding 100 mL of surfactant solution and 5 mL of diesel fuel to the glass column before air sparging began. In these tests, the diesel fuel was dyed with Oil Red-O ($C_{26}H_{24}N_4O$; Sigma-Aldrich) at a concentration of 6 mg/L to provide visual contrast with the surfactant solutions.

Batch tests provide a quick method to screen a large number of surfactant formulations and assess their suitability for a particular soil remediation project (Longpré-Girard *et al.*, 2019; Osei-Bonsu *et al.*, 2015). However, previous studies (Jones *et al.*, 2016) have suggested that foam behaviour as observed in batch tests does not provide an accurate prediction of the same foam's

Table 4-1: Surfactant candidates and their measured physical properties

Commercial name	Abbreviation	Chemical name	CAS number	Charge	Active matter (%w/w) ^a	Supplier	Biodegradability	Measured CMC (wt% active matter)	Surface tension at 1 CMC (mN/m)	20 CMC solution				
										Concentration (wt% active matter)	Density ^{g,h} (g/cm ³)	Absolute viscosity ^{g,i} (mPa·s)	Interfacial tension Pure diesel fuel (mN/m)	
Aerosol OT-100	AOT	Sodium dioctyl sulfosuccinate	1639-66-3	Anionic	97% ^b	Cytec Solvay Group	95% (12 Days) ^c	0.05%	25.5	0.95%	0.9988	1.076	0.112	0.121
Ammonyx Lo	LO	Lauramine oxide	1643-20-5	Amphoteric	31% ^b	Stepan	100% (28 Days) ^d	0.02%	33.9	0.37%	0.9977	0.979	0.27	0.39
Amphosol CA	CB	Cocamidopropyl betaine	61789-40-0	Amphoteric	35% ^b	Stepan	80% (28 Days) ^e	0.01%	38.2	0.28%	0.9984	0.955	0.93	1.68
Saponin	SPN	--	8047-15-2	Non-ionic	100%	Sigma-Aldrich	Readily ^f	0.41%	49.0	8.22%	1.0316	1.266	2.2	3.1
Sodium dodecyl sulfate	SDS	--	151-21-3	Anionic	100%	Sigma-Aldrich	85% (14 Days) ^d	0.21%	32.6	4.23%	1.0039	1.349	1.16	2.05
--	CB:SDS	1:1 CB:SDS mixture	--	--	--	--	--	0.02%	34.1	0.31%	0.9982	1.59	0.19	0.16

^a Percent of all chemicals except water in the surfactant

^b Water content of surfactants as received from suppliers measured by Karl-Fischer analysis (Aquastar V-200 titrator, EM science, USA)

^c Hammerton C (1955) Observations on the decay of synthetic anionic detergents in natural waters. *J. appl. Chem.* 5:517-524.

^d NITE (2020) CHEmicals Collaborative Knowledge database (J-CHECK). National Institute of Technology and Evaluation, Japan. https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/top.action?request_locale=en, Accessed June 8, 2020.

^e Gheorghe S, Lucaci I & Pascu L (2012) Biodegradability assessment of cationic and amphoteric raw materials. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 13(1):155-163.

^f Liu Z, Li Z, Zhong H, Zeng G, Liang Y, Chen M, Wu Z, Zhou Y, Yu M & Shao B (2017) Recent advances in the environmental applications of biosurfactant saponins: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(6):6030-6038.

^g Measured at 22.0 ±1.0 °C

^h Error : ± 0.0008 g/cm³

ⁱ Error : ± 0.07 mPa·s

Table 4-2: Physical properties of the organic phase

Properties ^a	LNAPL	
	Diesel fuel	Diesel fuel +20wt% IDD
Density (g/cm ³)	0.8401 ± 0.0003	0.8975 ± 0.0001
Absolute viscosity (mPa·s)	3.07 ± 0.02	3.09 ± 0.02
Surface tension (mN/m)	27.0 ± 0.1	28.1 ± 0.2
IFT with water (mN/m)	20.5 ± 0.2	20.4 ± 0.5

^a Measured at 22 ± 1.0 °C

behaviour in a porous medium containing an organic phase, possibly due to important differences in the physics controlling foam stability in the two environments (Osei-Bonsu *et al.*, 2017b). The main objective of the batch tests carried out in this study was to weigh in on this debate. We sought out to determine, for our surfactant candidates, whether long-term foam stability in a glass column was systematically associated with a strong performance – ability to generate and propagate foam – in a contaminated porous medium.

For the purposes of our study, performing NAPL displacement tests in a porous medium was assumed to provide the best insights into the suitability of different surfactant solution formulations for contaminant mass recovery. Therefore, regardless of their performance in batch tests, all surfactants were subject to further tests in sand columns.

4.2.3 Sand column experiments

4.2.3.1 Experimental setup

4.2.3.1.1 Sand columns

A medium Flint (Bell & Mackenzie Co.) silica sand (99.88% quartz; $d_{50} = 0.53$ mm, $d_{60}/d_{10} = 1.6$) was used in order to minimize fines (clay and silt) and organic matter content, as well as to minimize the interaction of surfactants with other minerals. Figure 4-2 shows a schematic of the column used. Teflon® was selected for the construction of all column components, as it is resistant to most chemicals and is X-ray transparent; the column had to be exempt of any metallic pieces to ensure compatibility with the CT-scanner. Each column consists of a cylinder, closed with a perforated disk and sealed with a screwcap at each end. To minimize wall effects, the column length ($L = 20$ cm) is four times its internal diameter (I.D. = 5.08 cm). The cylinder's thick walls (1.2 cm) reduce possibilities of bulging and deformation during injection experiments. A nylon screen (125- μm mesh) placed between the sand and the perforated disk at each end of the column prevents the loss of fines. A small void is built into the perforated disks at the inlet and outlet of the column to ensure uniform distribution of injected liquids over the entire cross-section. A double seal between the cylinder and each screwcap is provided by a Viton® O-Ring, as well as by form-in-place expanded PTFE gasket tape (Gore-Tex®).

Two holes were drilled into the side of the cylinder respectively at $x/L = 0.33$ (P-2) and 0.66 (P-3) to connect pressure transducers. This configuration ensured that the pressure gradient was always evaluated within the porous medium, instead of relying on the pressure values measured upstream of the inlet (P-1) and downstream of the outlet (P-4) to avoid possible overestimation of

the pressure drop caused by cap effects. The pressure transducers (GP-50 model 311, $\pm 0.5\%$; InterTechnology, Toronto, Canada) are linked to electronic data loggers, and their electric signal is converted to pressure values with DicksonWare software. The pressure data were recorded by the data-acquisition system through HOBOware 3.7.16 software.

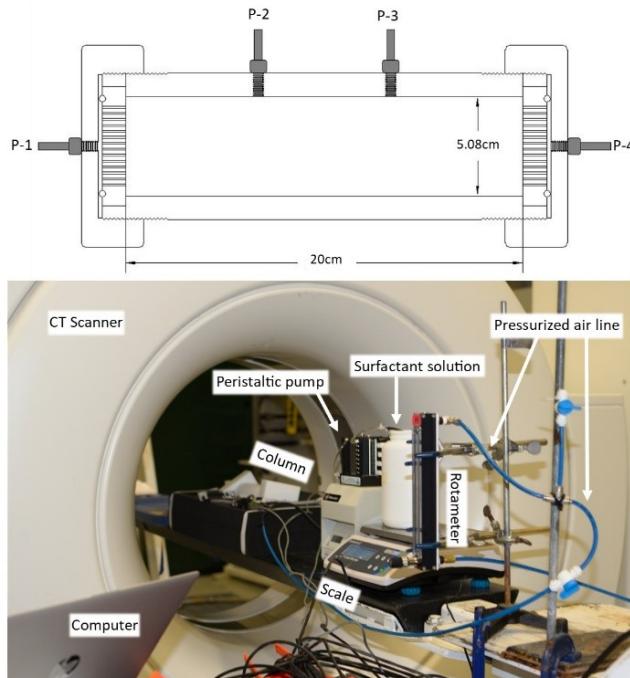


Figure 4-2: Schematic of the Teflon® column's internal construction (top), and experimental foam injection setup in the CT Scan room (bottom).

The columns were filled progressively in steps of 25-g dry sand layers. The compaction of each layer was standardized according to the method described by Martel and Gélinas (1996), by dropping a 380 g weight onto the layer from a controlled height of 13 cm a total of 12 times. The surface of each sand layer was lightly scarified after its compaction to allow a better connection between subsequent layers, thus minimizing the risk of forming preferential flow paths. The degree of compaction obtained using this technique ($>1.70 \text{ g/cm}^3$) prevents preferential liquid channelling (Ripple *et al.*, 1973). The permeabilities of three different columns were calculated using Darcy's law by measuring the pressure drop across the column at different flow rates. With this information, it was possible to establish baseline pressure drops for water injection (ΔP_{water}) for given injection rates, which are used to calculate foam resistance factors (RF). The properties of the columns used in the experiments are summarized in Table 4-3. Figure 4-3A depicts a porosity profile obtained from CT images that is representative of the sand columns used in this study. The cyclic porosity trend observed reflects the compaction method that was used, which

resulted in slight soil density gradients within each sand layer.

Table 4-3: Properties of the sand columns used in foam flow experiments

Values	
Sand dry density (g/cm^3)	1.81 ± 0.02
Porosity	0.315 ± 0.006
Total pore volume (cm^3)	128 ± 2
Intrinsic permeability (10^{-11} m^2)	5.8 ± 0.2
Hydraulic conductivity (10^{-4} m/s)	5.7 ± 0.2
Residual diesel fuel saturation (%)	19 ± 2
Initial mass of diesel fuel in porous medium (g)	22 ± 2

4.2.3.1.2 *Injection apparatus*

A peristaltic pump (MINIPULS®3; Gilson Inc., Middleton, Wisconsin) equipped with Viton® tubing (Masterflex®, I.D. = 3 mm) was used to deliver liquids into the column at constant flow rates. Air tubing was connected to a rotameter (FL-3461SA-HRV; Omega Environmental, St-Eustache, Canada) used to adjust the flow rate of air supplied by a compressed air system in the lab. Air and surfactant solution flowed simultaneously through their respective tubing and met in a T-junction connected to the column inlet.

The configuration of the CT-scanner required horizontal positioning of the column for imaging purposes (as pictured in Figure 4-2), so to ensure consistency, columns were held horizontally for all foam injection tests completed in the present study. A horizontal orientation is representative of field applications where remedial fluids are injected into vertical wells and

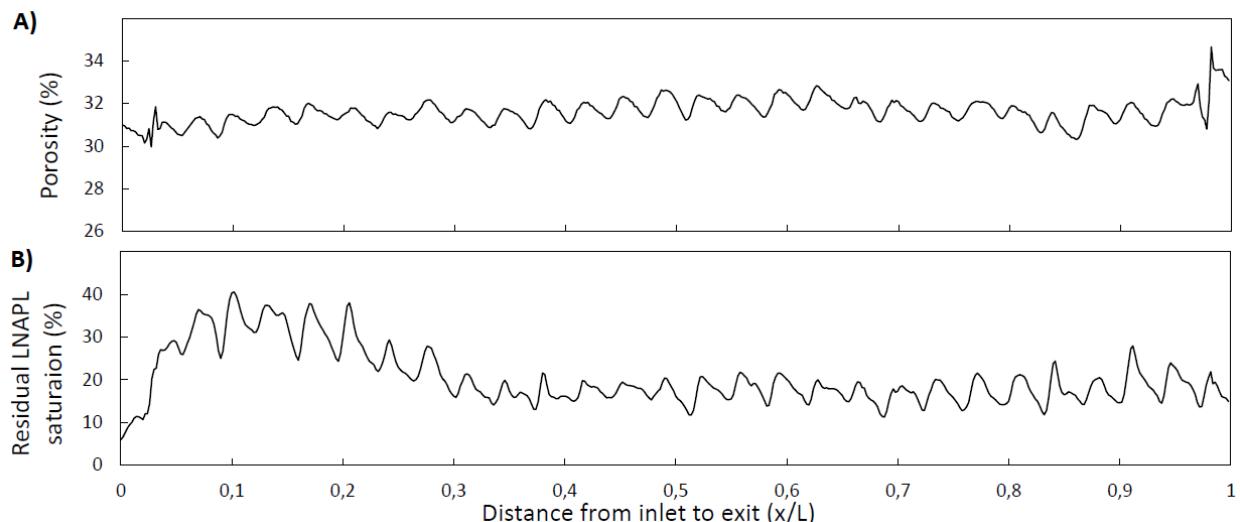


Figure 4-3: Typical sand column a) porosity profile, and b) LNAPL saturation profile at residual saturation, obtained from CT images.

propagate radially outward, displacing LNAPL laterally towards recovery wells (Maire & Fatin-Rouge, 2017). The liquid effluent was produced at the column outlet at atmospheric pressure. The surfactant solution container was placed on a scale throughout the tests, allowing for continuous verification of the liquid injection rate supplied by the peristaltic pump, as well as a precise measurement of the total mass of surfactant solution injected at any given time.

4.2.3.2 CT measurements

CT measurements were performed on a SOMATOM *Definition AS+ 128* scanner (Siemens, Germany) at the INRS-ETE *Laboratoire multidisciplinaire de tomodensitométrie pour les ressources naturelles et le génie civil*. The CT scanner parameter values used for the dual-energy scans are specified in Table 4-4. CT scans started from the column inlet, and were taken perpendicular to flow direction. The spatial resolution (one voxel) was $0.0166 \times 0.0166 \times 0.04 \text{ cm}^3$ (x, y, z). CT images were saved in DICOM format and visualized in Fiji, an image-processing package of ImageJ (Rasband, 1997; Schindelin *et al.*, 2012). The method used to extract fluid saturation data from CT images in this study was based on the principle of image subtraction of the column at different saturation states. A detailed explanation of the methodology behind the numerical code developed to analyze the CT images in this study is presented in Chapter 3.

Porosity (ϕ) profiles were obtained using two different series of CT images of the column, in which the pore space was occupied with a single fluid (air and water, respectively), according to the following equation (Withjack, 1988):

$$\phi = \frac{CT_{wet} - CT_{dry}}{HU_{water} - HU_{gas}} \quad \text{Equation 4-3}$$

Where HU_{water} and HU_{gas} correspond respectively to the CT numbers of air (-1000 HU) and water, and where CT_{dry} and CT_{wet} correspond respectively to the dry and water-saturated column. The LNAPL saturation profile at residual saturation (S_{or}) was obtained using images of the water-saturated column (CT_{wet} ; single-fluid system) and images of the column at residual LNAPL saturation (CT_{Sor} ; two-fluid system), according to the following equation (Farajzadeh *et al.*, 2010):

$$S_{or} = \frac{1}{\phi} \left(\frac{CT_{Sor} - CT_{wet}}{HU_{oil} - HU_{water}} \right) \quad \text{Equation 4-4}$$

Where HU_{oil} and HU_{water} correspond respectively to the CT numbers of pure LNAPL and water, and ϕ is the average porosity of the sand. The following system of equations was used to obtain the aqueous phase (S_{water}), NAPL (S_{oil}), and air (S_{gas}) saturations profiles in the three-fluid (foam-containing) system (Simjoo *et al.*, 2013a; Simjoo & Zitha, 2013; Vinegar & Wellington, 1987),

requiring a series of scans taken of the column at different saturation states and at two different energy levels:

$$S_{oil} = \frac{[(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wog})_2 - (CT_{dry})_2] - [(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wog})_1 - (CT_{dry})_1]}{[(CT_{oil})_2 - (CT_{dry})_2][(CT_{wet})_1 - (CT_{dry})_1] - [(CT_{oil})_1 - (CT_{dry})_1][(CT_{wet})_2 - (CT_{dry})_2]} \quad \text{Equation 4-5}$$

$$S_{gas} = 1 - \left[\frac{(CT_{wog})_1 - (CT_{dry})_1}{(CT_{Sor})_1 - (CT_{dry})_1} \right] \quad \text{Equation 4-6}$$

$$S_{water} = 1 - S_{oil} - S_{gas} \quad \text{Equation 4-7}$$

Where CT_{oil} , CT_{wet} , and CT_{dry} correspond respectively to the NAPL-saturated, water-saturated, and dry columns, CT_{wog} to the contaminated column into which foam has been injected, and the subscripts 1 and 2 to the high and low energy levels, respectively. A detailed explanation of the equations used in this study to obtain saturation profiles from CT images is presented in Chapter 3. In order to solve Equation 4-5 for S_{oil} , the two energy beams must yield two independent CT numbers in each voxel (Tang *et al.*, 2019), i.e. the respective CT numbers of the aqueous phase and the LNAPL must vary differently between 140 kVp and 80 kVp. This can be achieved by adding a doping agent to one of the liquids. A doping agent is a chemical containing an element with a high atomic number ($Z \geq 50$), that when added to a fluid alters its X-ray absorption properties (Larmagnat *et al.*, 2019).

Table 4-4: Summary of CT-scanner acquisition and reconstruction parameters used

	Low Energy Scans	High Energy Scans
Acquisition parameters		
Energy level	80 kVp	140 kVp
Tube current-time product	300 mAs	300 mAs
Pitch	1	1
Collimation	12 x 0,4 mm	12 x 0,4 mm
Reconstruction parameters		
Kernel	U40u	U40u
Field of view	85 mm	85 mm
Pixel size	0.1660 mm x 0,1660 mm	0.1660 mm x 0.1660 mm
Slice thickness	0.4 mm	0.4 mm
HU scale	normal	normal
Focal spot	0.7 mm	0.7 mm

As mentioned previously, the fresh diesel fuel used in this experiment was doped with 20 wt% IDD. Fluid calibrations reported in Chapter 3 showed that while there is little variation between the CT numbers of water at 140 kVp (-37 HU) and 80 kVp (-43 HU), diesel fuel doped with 20 wt% IDD presents with a much larger difference in CT number at the two energy levels (1435 HU at 140 kVp, versus 3036 HU at 80 kVp). The larger variation in CT number for the doped organic phase is the result of an increased contribution from the photoelectric effect to overall attenuation in the presence of iodine. Thus, differentiation between two liquids of similar density in CT data

was achieved by doping one phase, and combining information from scans performed at two different energy levels.

IDD is commonly used in the enhanced oil recovery literature as a doping agent for CT imaging purposes (Janssen et al., 2019; Janssen et al., 2018; Tang et al., 2019). Tang et al. (2019) performed a series of experiments in sandstone cores involving the simultaneous injection of gas, surfactant solution, and a model oil (hexadecane) with and without the addition of IDD (20 wt%). Their results revealed no noticeable difference between the pressure gradients generated along the length of the core in the two experiments. In addition, as presented in Table 4-2, the difference between the measured density and interfacial tension values of diesel fuel with and without IDD is minimal. These findings support the idea that the use of IDD as a CT contrast agent in our experiments does not significantly alter foam behaviour or capillary desaturation mechanisms.

Quantitative analysis of CT images in this study was performed using a series of numerical codes developed in-house using MATLAB®. Prior to the matrix operations, the CT volumes at different saturation states and energy levels were aligned using an intensity-based image registration algorithm (detailed in Chapter 3).

4.2.3.3 Water and diesel fuel saturation

Prior to each foam injection experiment, sand contamination was carried out according to the procedure below. This procedure was applied to mimic the drainage and imbibition cycles associated with seasonal fluctuations of the water table, which traps LNAPL at residual saturation below the water table in an aquifer. The filling, compaction, saturation and contamination procedure used ensured very consistent initial conditions from one experiment to the next. Also detailed below is the particular imaging sequence that was followed for experiments involving the CT-scanner, required to extract three-phase saturation profiles in MATLAB®.

Step 1. Interstitial air was eliminated from the sand column by circulating at least 30 pore volumes (PV) of CO₂ through the column. CT scan of the dry column (CT_{dry}).

Step 2. The water-soluble CO₂ was then eliminated by placing the column vertically and saturating it, from the bottom upwards to prevent air trapping, with 4 PV degassed tap water at a flow rate of 15 mL/min. CT scan of the wet column (CT_{wet}).

Step 3. Approximately 1 PV of the 20% IDD-diesel fuel mixture was injected vertically, from the top downwards at a flow rate of 5 mL/min, into the water-saturated column until water production ceased. The low injection velocity produced a stable mobilisation front between diesel fuel and

water in the column.

Step 4. Approximately 2.3 PV of degassed tap water was injected vertically, from the bottom upwards at a flow rate of 15 mL/min, to remove excess diesel fuel from the column and reach residual saturation. CT scan of the column at residual LNAPL saturation (CT_{Sor}). Figure 4-3b depicts a typical LNAPL saturation profile obtained from CT images that is representative of the initial conditions for the foam injection experiments. The residual saturation follows the same cyclic trend as the porosity profile of the sand, as the LNAPL is preferentially trapped in areas with higher porosity, where the pore-entry pressure is lower.

In each step, the injection direction corresponds to the gravity-stable direction, whereby the viscous force acts against buoyancy forces. Injection rates were kept relatively low for the saturation and contamination step in order to reduce possibilities of fines migration in the column. The liquid effluents recovered in sand column experiments were collected in a 500-mL funnel (Nalgene® Teflon® FEP; Thermo Fischer Scientific) and the immiscible phases were separated gravitationally. The residual saturation was determined by mass balance, by subtracting the total mass of 20% IDD-diesel mixture recovered from the total mass injected, and by removing the estimated mass of 20% IDD-diesel mixture contained in column tubing and caps.

The column was emptied and repacked after each foam injection test. Each column component was cleaned between experiments according to the following protocol: soaking in an Alconox®-water solution then thoroughly scrubbing, rinsing with deionized water to remove soap residue, submerging in methanol then allowing evaporation overnight, then rinsing with deionized water and drying with compressed air.

4.2.3.4 Preliminary foam flow-rate tests

In the first set of sand column experiments, foam was injected into sand columns contaminated with diesel at residual saturation in order to evaluate each of the six surfactant candidates' relative ability to generate and propagate foam within a porous medium containing an organic phase. Simultaneous injection of surfactant solution and gas at fixed volumetric flow rates (*co-injection*) was the method used for all sand column experiments. With a co-injection setup, foam is generated either in the tubing before the column inlet or shortly after both fluids enter the column. The co-injection method benefits from a continuous supply of surfactant solution as well as excellent mixing of flowing gas and liquid, which together promote the generation of strong foams that are generally associated with better sweep efficiency (Huh *et al.*, 1989; Jeong & Corapcioglu, 2003a; Simjoo *et al.*, 2013a), though poor injectivity concerns at the field-scale have been noted

(Blaker *et al.*, 1999). Fixed flow-rate co-injection was selected for use in this study because it is simple to implement and allows good control of the injected foam quality.

The total flow rates of injected foam (Q_{foam}) reported are evaluated at the inlet pressure, and refer to the summation of the respective volumetric flow rates of the surfactant solution and air. The results of foam injection tests are presented as a function of dimensionless time expressed as the cumulative pore volumes of liquid injected ($PV_{injected}$), i.e. the ratio of the cumulative volume of surfactant solution injected to the total volume of the column (including the void spaces in the tubing and Teflon caps, and the pore volume of the sand).

The gas fractional flow rate (or *foam quality*, f_q) for all experiments was fixed at 85% (evaluated at the inlet pressure):

$$f_q(\%) = \frac{V_g}{V_g + V_l} \cdot 100 \quad \text{Equation 4-8}$$

Where V_g is the volume of gas (air) and V_l is the volume of liquid (surfactant solution). An injected foam quality of $f_q = 85\%$ was used, as it has been reported in the literature that a relatively high liquid proportion can improve the displacement of organic phases by foam (Janssen *et al.*, 2018; Osei-Bonsu *et al.*, 2017a). For each foam flow-rate test, the column was packed, saturated and contaminated according to the procedure outlined previously. As is common practice in the literature (Aarra *et al.*, 2014; Andrianov *et al.*, 2012; Hussain *et al.*, 2020; Portois *et al.*, 2018a), before foam injection 2 PV of surfactant solution were injected to satisfy the adsorption requirements of the sand. The foam injection experiments began with the co-injection of surfactant and gas (air) at a total volumetric flow rate (Q_{foam}) initially fixed at 10 mL/min. Subsequently, the total flow rate was increased stepwise in 5 mL/min increments (up to a maximum of $Q_{foam} = 100$ mL/min) thus bringing the porous medium to a series of steady states at increasingly higher flow rate. This was continued until a steep, sustained increase in the RF was measured, which was taken to signify that (1) strong foam had been generated in the column, and (2) the foam front had successfully propagated within the column and reached the P-2 pressure port ($x/L = 0.33$). This experimental protocol was an effective way to determine the minimal flow rate required to initiate strong foam generation and propagation (Gauglitz *et al.*, 2002; Ransohoff & Radke, 1988), thereby ensuring a balance between maximizing foam strength and minimizing the total volume of surfactant solution injected.

Following the first series of foam flow-rate tests, the surfactants that demonstrated a potential for generating and propagating strong foam in the contaminated porous medium were retained for a second flow-rate test. The objective of the second series of tests was to determine whether the

selected surfactants perform equally well when injected into a column that has not been pre-treated with a 2 PV injection of surfactant solution.

4.2.3.5 Foam injection with CT imaging

The surfactant candidate that presented the most promising results in the preliminary flow-rate tests (CB:SDS mixture) was selected for further testing in two final foam injection experiments with CT imaging. The objective of these experiments was to compare and contrast high- and low-pressure foams in terms of: (1) their contaminant recovery efficiency, as measured by chemical analysis of effluent and sand samples, mass-balance calculations, and capillary number; (2) the displacement mechanisms involved, deduced from the LNAPL saturation profiles extracted from CT images, and; (3) the evolution of the *in situ* foam quality over the course of an experiment, as observed by the air and aqueous phase saturation profiles extracted from CT images.

Both experiments began with the same initial conditions, i.e. the same residual saturation and initial foam injection parameters ($f_q = 80\%$, $Q_{foam} = 45 \text{ mL/min}$). This initial injection rate was maintained steady as foam texture became increasingly fine within the porous medium and the pressure gradient across the column (measured between P-2 and P-3) gradually increased. In an effort to produce two different experiment outcomes for comparison of high-pressure and low-pressure conditions, in each experiment an effort was made to approach a pre-determined target pressure gradient value in small increments over relatively long time intervals. This was accomplished by carefully monitoring the pressure gradient in the column and reducing Q_{foam} stepwise by 5 mL/min at a time, approximately for every 90 kPa/m increase (high-pressure test) and 6 kPa/m increase (low-pressure test) in pressure gradient, to gradually limit further foam generation and avoid overshooting. This was done with the technical constraints of a field-scale application in mind, specifically the injection pressure limits imposed by shallow unconsolidated aquifers. A dry run bench test was completed before each experiment involving the CT-scanner to assess the logistics involved ahead of time (scan frequency, volume of effluent produced, approximate timing of flow rates changes, etc).

Simultaneous dual-energy scanning was not possible in this study, because the medical CT-scanner used is not equipped with dual-tube nor rapid kV-switching technologies. Therefore, foam injection had to be temporarily paused during CT image acquisition, ensuring that the fluids in the porous medium remained static and the two consecutive scans at different kVp captured the same image. This method was able to provide multiple snapshots of the *in situ* foam texture and oil displacement pattern over the course of a foam injection experiment. The column was imaged 11

times during each experiment, which respectively lasted approximately 250 minutes (high-pressure test) and 440 minutes (low-pressure test). The combined acquisition and cooling time required for two consecutive scans (80 kVp and 140 kVp) was relatively short at approximately 9 minutes. The pressure measurements and CT data did not show evidence of significant fluid redistribution by capillary or viscous forces within the column during the pauses.

4.2.3.5.1 Sampling and TPH (C_{10} - C_{50}) analysis

Throughout both foam injection experiments carried out under the CT-scanner, the liquid effluent was continuously sampled using 125-mL clear glass bottles (TraceClean®; VWR International). In addition, at the end of each experiment the sand contained in the column was collected in four 250-mL clear glass jars (1 sample per 5 cm segment of column). After collection, all samples were stored in a refrigerator to minimize the possibility of hydrocarbon degradation.

For analysis of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH, C_{10} - C_{50}) all samples were extracted into hexane, by agitation for the effluent samples, and in an ultrasonic bath for the sand samples. The extracts were analyzed by gas chromatography/flame ionization detection (GC-FID) using an Agilent 7890B®. The carrier gas was hydrogen and the column was an Agilent J&W DB-1 (length 30 m, I.D. = 0.25 mm, film thickness of 0.25 µm). Analysis of TPH in a pure sample of the 20 CMC CB:SDS surfactant solution did not detect any concentration of C_{10} - C_{50} (<1.2 mg/L).

Mass balance was calculated for each column test based on the mass of diesel initially present in the column at residual saturation, the concentration of TPH analyzed in the liquid effluent samples (reported in mg/L), and the final concentration of TPH remaining in the sand at the end of the experiment (reported in mg/kg_{dry sand}). Analysis of TPH in a sample of pure 20 wt%-IDD doped diesel fuel provided a conversion factor of 0.81 g C_{10} - C_{50} per 1 g of diesel fuel, which was the value applied to complete the mass-balance calculations.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Bulk foam stability in the presence and absence of diesel

A summary of the results of the batch tests for foam stability are presented in Figure 4-4. The compilation of images in Figure 4-4A provides a visual comparison between the surfactants' foams at different moments in time. The graphs in Figure 4-4B indicate the extent to which each foams' stability was affected by the presence of diesel fuel. The main findings are summarized as follows:

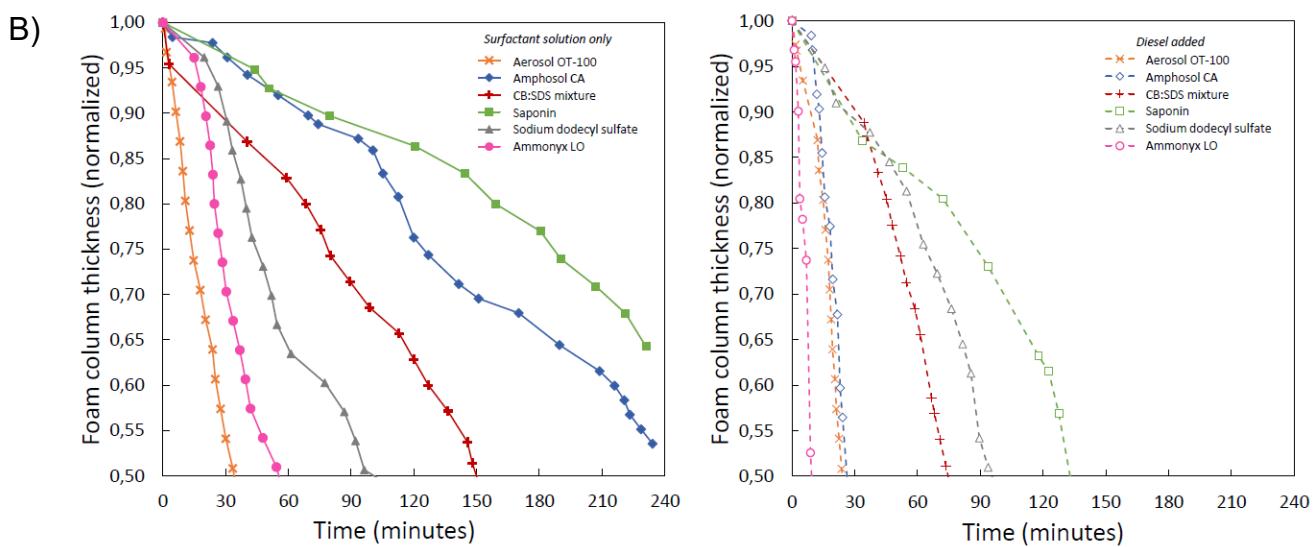
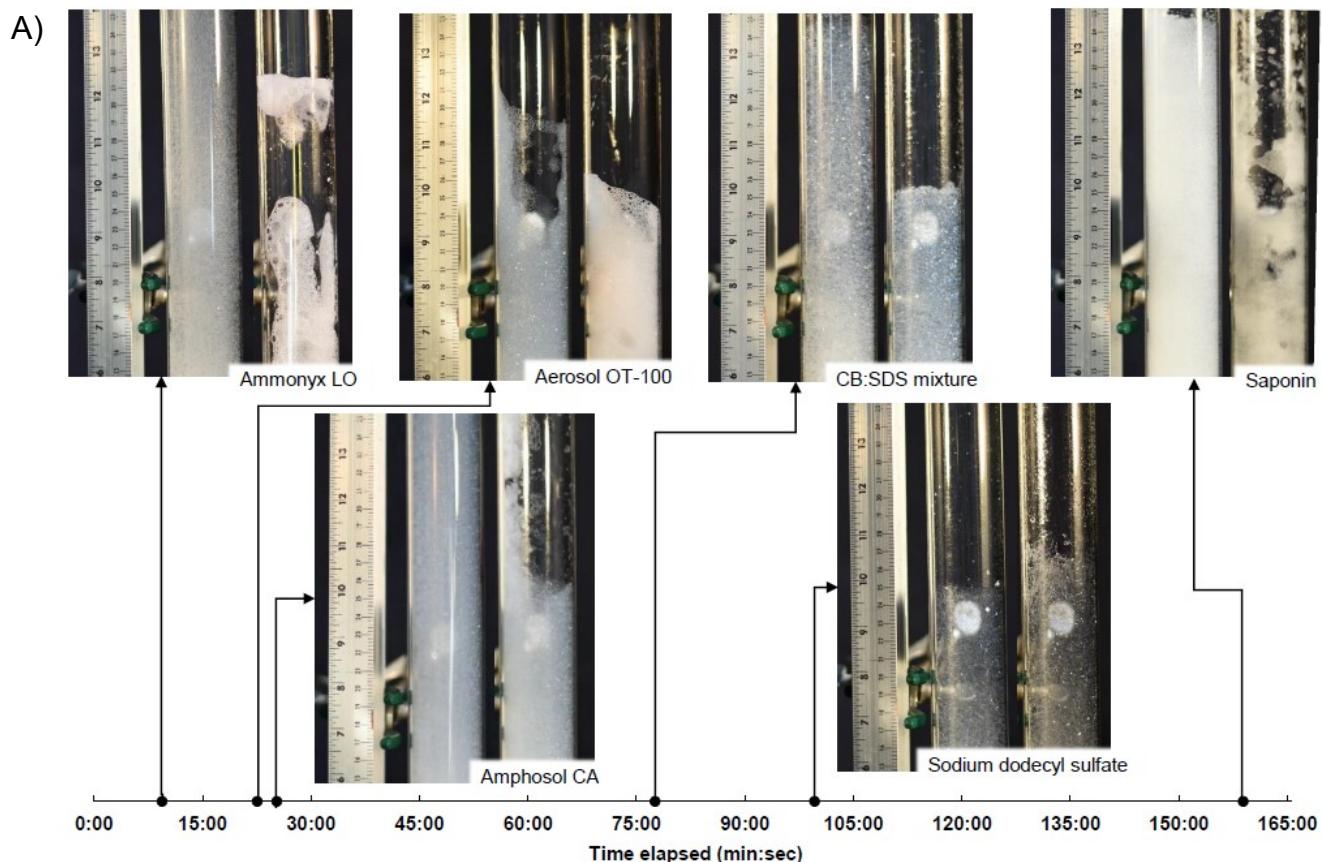


Figure 4-4: Results of batch tests for foam stability. A) Columns on the left are surfactant solution only; columns on the right are with diesel. B) Foam column thickness evaluated as a function of time for each surfactant candidate. The graphs on the left and right present the results of the tests carried out without and with the addition diesel, respectively.

- Saponin foam demonstrated the longest half-life of all the surfactants, both in the absence and presence of LNAPL;
- Though the half-life of SDS foam was generally intermediate relative to those of the other surfactants, it was practically unaffected by the presence of LNAPL, with a half-life around 90 minutes in both tests;
- While Amphosol CA foam had the second-longest half-life in the absence of LNAPL, its half life was dramatically (approximately 90 %) shorter in the presence of LNAPL;
- Aerosol OT-100 and Ammonyx LO performed poorly in both tests; their measured half-lives were the two shortest of all the surfactants, in the presence as well as absence of LNAPL.

Determining foam half-life requires regular measurement of the foam column height over a period of time, which requires some subjective interpretation. As other authors have already pointed out (Osei-Bonsu *et al.*, 2015), the catastrophic nature of bubble coalescence, which is amplified in the presence of LNAPL, results in an irregular-shaped foam column. The image of Ammonyx LO foam on Figure 4-4a depicts an example of non-uniform breakdown, where the foam column height is ambiguous and difficult to measure. Not only is the process of measuring foam column height ambiguous, but it provides an incomplete picture of foam characteristics. Namely, half-life tests do not take into account the relative opacity of the foam, which can be observed visually but is difficult to quantify in a straightforward way. Consider for example the SDS and CB:SDS tests in the presence of LNAPL (images on the right in Figure 4-4A). Though the SDS foam column maintained its height over a period of 99 minutes, it became nearly transparent. In comparison, the CB:SDS foam column appears to contain a higher proportion of liquid (i.e., it is more opaque), though its height fell faster than the SDS foam. Based solely on these observations, which of the two surfactants would be most suitable for our purposes remains debatable.

The results of the bulk foam tests suggest that Saponin would be the most suitable surfactant for displacing an organic phase using foam as it presented the longest half-life of all candidates, in the presence and absence of LNAPL.

4.3.2 Foam injection flow-rate tests

In the first series of flow-rate tests, the sand columns were subjected to a surfactant solution flood (2 PV) prior to foam injection. The results, represented by the foam RF as a function of injection time, are plotted in Figure 4-5. Four of the six surfactants (Ammonyx LO, SDS, Saponin and Amphosol CA) failed to induce a measurable pressure gradient in the column over the course of their respective tests, each of which involved the co-injection of a total of 125 PV (19 PV of liquid and 107 PV of air) as Q_{foam} was increased stepwise from 10 to 100 mL/min. The lack of increase in pressure gradient for these surfactants was indicative of at least one of following problems: (1) the surfactant was unable to generate foam in the contaminated porous medium; and/or (2) any

foam that was generated was unable to propagate far enough over the course of the experiment to reach the pressure port at $x/L = 0.33$ (P-2). The four surfactants were thus deemed unsuitable for foam-assisted diesel fuel mobilisation in sand columns, and were eliminated as candidates. The results of the batch tests for foam stability, however, had suggested that Saponin would be a good candidate for displacing an organic phase using foam. This is not in agreement with the flow-rate test results.

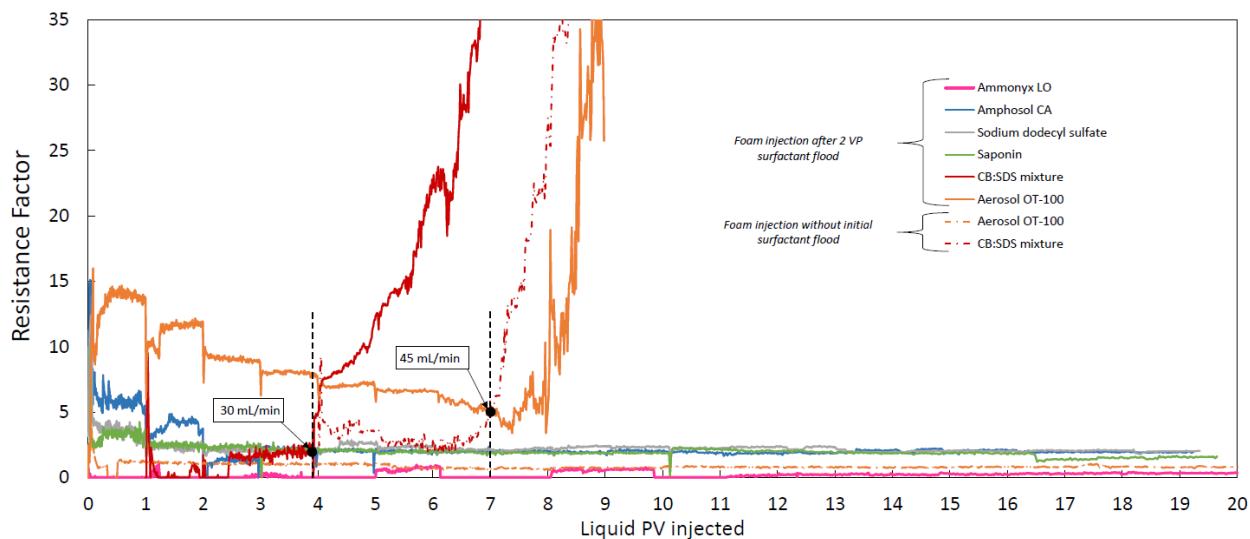


Figure 4-5: Results of the preliminary foam flow-rate tests.

Two of the surfactant candidates – Aerosol OT-100 and the CB:SDS mixture – induced strong, sustained increases in pressure gradient along the column when co-injected with air. For Aerosol OT-100 this occurred at $Q_{foam} = 45 \text{ mL/min}$, and for the CB:SDS mixture it occurred at $Q_{foam} = 30 \text{ mL/min}$. Given these promising results, the two surfactants were retained for further study.

A second series of foam flow-rate tests was carried out to verify whether the performance of Aerosol OT-100 and the CB:SDS mixture was impacted if the 2 PV surfactant pre-flush was omitted. Skipping the surfactant solution pre-flush felt appropriate for two reasons. First, given that the sand used in our experiments consisted of pure silica, there was likely little to no surfactant adsorption occurring in the first place. Second, one of foam's major advantages is its low sensitivity to differences in hydraulic conductivity, making it ideal for use in heterogeneous aquifers; injection of a liquid surfactant solution in such environments would fail to satisfy adsorption in fine-grained soil horizons. Besides, using relatively high surfactant solution concentrations (i.e. 20 CMC) for foam injection may ensure that a sufficient quantity of surfactant molecules remains available in solution after adsorption takes place to maintain foamability. Experiments using site-specific natural materials (groundwater, soil, LNAPL) would need to be

conducted to confirm this hypothesis prior to any field application.

The results of the second series of flow-rate tests (without a surfactant solution pre-flush) revealed that, unlike it had in the previous test, Aerosol OT-100 was unable to induce a measureable increase in pressure gradient in the column. This observation agrees with the bulk tests for foam stability, where Aerosol OT-100 foam was relatively weak when compared with other candidates in the presence of diesel fuel. The CB:SDS mixture, however, demonstrated a pressure gradient increase nearly identical in magnitude to the one it had induced in the first test (with a 2 PV surfactant solution pre-flush). The only difference was a slight delay in the onset of the increase in pressure because a slightly higher injection rate was required ($Q_{foam} = 45 \text{ mL/min}$).

Thus, the CB:SDS mixture demonstrated an ability to efficiently generate and propagate foam regardless of whether the sand was pre-treated with surfactant solution. Mixtures of CB and SDS have been applied in previous foam-injection studies to mobilize a DNAPL (Maire *et al.*, 2015) and an isoparaffinic fluid (Osei-Bonsu *et al.*, 2017a). The mixture's success is probably related to the synergism that can develop between two different types of surfactants, resulting in substantially lower CMCs and interfacial tensions than would be expected for either of the unmixed surfactants (Singh & Marangoni, 2007) and in potentially increased stability of pseudo-emulsion films (Manlowe & Radke, 1990). In light of the preliminary flow-rate test results, ideal initial injection conditions were identified ($Q_{foam} = 45 \text{ mL/min}$, $f_q = 80\%$) for use in subsequent CB:SDS foam-assisted LNAPL mobilisation experiments studied with the CT-scanner.

When considering all the surfactants tested, no clear correlation was found between the stability of a column of foam observed in a glass tube (batch tests) and a demonstrated ability to generate and propagate foam in a diesel fuel-contaminated sand column. Batch foam tests may be more appropriate for studying foam applications in uncontaminated zones (Jones *et al.*, 2016), such as the injection of foam in the periphery of a source zone to form a hydraulic barrier prior to the injection of remedial reagents (Portois *et al.*, 2018a), or the selective blocking of certain soil layers to improve the selectivity of hydrocarbon pumping (Forey *et al.*, 2020).

4.3.3 CB:SDS foam injection experiments studied with the CT-scanner

The high- and low-pressure LNAPL displacement experiments were examined using the information provided by CT scan images (fluid saturation profiles), pressure transducer measurements (used to calculate average capillary number in the sand column), as well as chemical analysis of effluent samples (incremental LNAPL recovered at the column outlet) and analysis of LNAPL in soil at the end of each experiment.

4.3.3.1 General progression of the experiments

The experimental conditions for both the high- and low-pressure experiments are summarized in Table 4-5. While the two experiments had the same initial conditions, in the low-pressure experiment, Q_{foam} was first reduced earlier (after 0.6 PV_{injected}, as opposed to 1.5 PV_{injected} for the high-pressure experiment). As expected, from that point forward the desaturation dynamics as well as foam structure observed began to diverge from those observed in the high-pressure experiment. Figure 4-6A and -8B show, for the high-pressure experiment, the LNAPL saturation and foam quality variation, respectively, as a function of position within the column at different points in time, as extracted from CT images. Figure 4-6C and -8D show the same profiles for the low-pressure experiment.

Table 4-5: Experimental conditions for foam injection tests studied with the CT Scanner

PV _{injected}	High-pressure experiment			Low-pressure experiment		
	Injection rate (Q _{foam})	Average pressure gradient	CT image series ID	Injection rate (Q _{foam})	Average pressure gradient	CT image series ID
0.2 PV	45 mL/min	9 kPa/m	M1	45 mL/min	5 kPa/m	M1
0.4 PV	45 mL/min	18 kPa/m	M2	45 mL/min	17 kPa/m	M2
0.6 PV	45 mL/min	24 kPa/m	M3	40 mL/min ^a	30 kPa/m	-
0.8 PV	45 mL/min	68 kPa/m	M4	30 mL/min	41 kPa/m	M4
0.9 PV	45 mL/min	114 kPa/m	-	15 mL/min	40 kPa/m	-
1.0 PV	45 mL/min	141 kPa/m	M5	10 mL/min	37 kPa/m	M5
1.2 PV	45 mL/min	165 kPa/m	M6	10 mL/min	39 kPa/m	-
1.4 PV	45 mL/min	203 kPa/m	M7	10 mL/min	49 kPa/m	M7
1.5 PV	40 mL/min ^a	241 kPa/m	-	10 mL/min	63 kPa/m	-
1.6 PV	25 mL/min	281 kPa/m	-	10 mL/min	72 kPa/m	M8
1.8 PV	15 mL/min	360 kPa/m	-	10 mL/min	85 kPa/m	M9
2.0 PV	15 mL/min	385 kPa/m	M10	10 mL/min	92 kPa/m	M10
2.4 PV	15 mL/min	417 kPa/m	M11	10 mL/min	119 kPa/m	M11
2.8 PV	15 mL/min	480 kPa/m	-	10 mL/min	159 kPa/m	M12
3.0 PV	10 mL/min	515 kPa/m	M13	10 mL/min	156 kPa/m	-
3.2 PV	10 mL/min	732 kPa/m	M14	10 mL/min	214 kPa/m	M14

^a The injection rate was incrementally lowered in an effort to limit pressure increase.

Though the specific differences between the high-pressure and low-pressure experiments will be discussed in detail in the next sections, it is worth noting that the same overall trend was observed over the course of both tests. As soon as injection began, the initially null pressure drop across the column began to increase steadily (albeit at different rates in the two tests) as foam was gradually generated *in situ*. This trend is reflected in Figure 4-6B and -6D, which shows a general increase in foam quality over the course of the experiments, indicating the continuous accumulation of a trapped air saturation within the columns. The effluent fluids also reflected this trend: in the early stages of both experiments, separate slugs of air and liquid were observed at the column outlet, but over time, the effluent progressively changed to a continuous foam stream, with an initially coarse bubble texture that became increasingly fine.

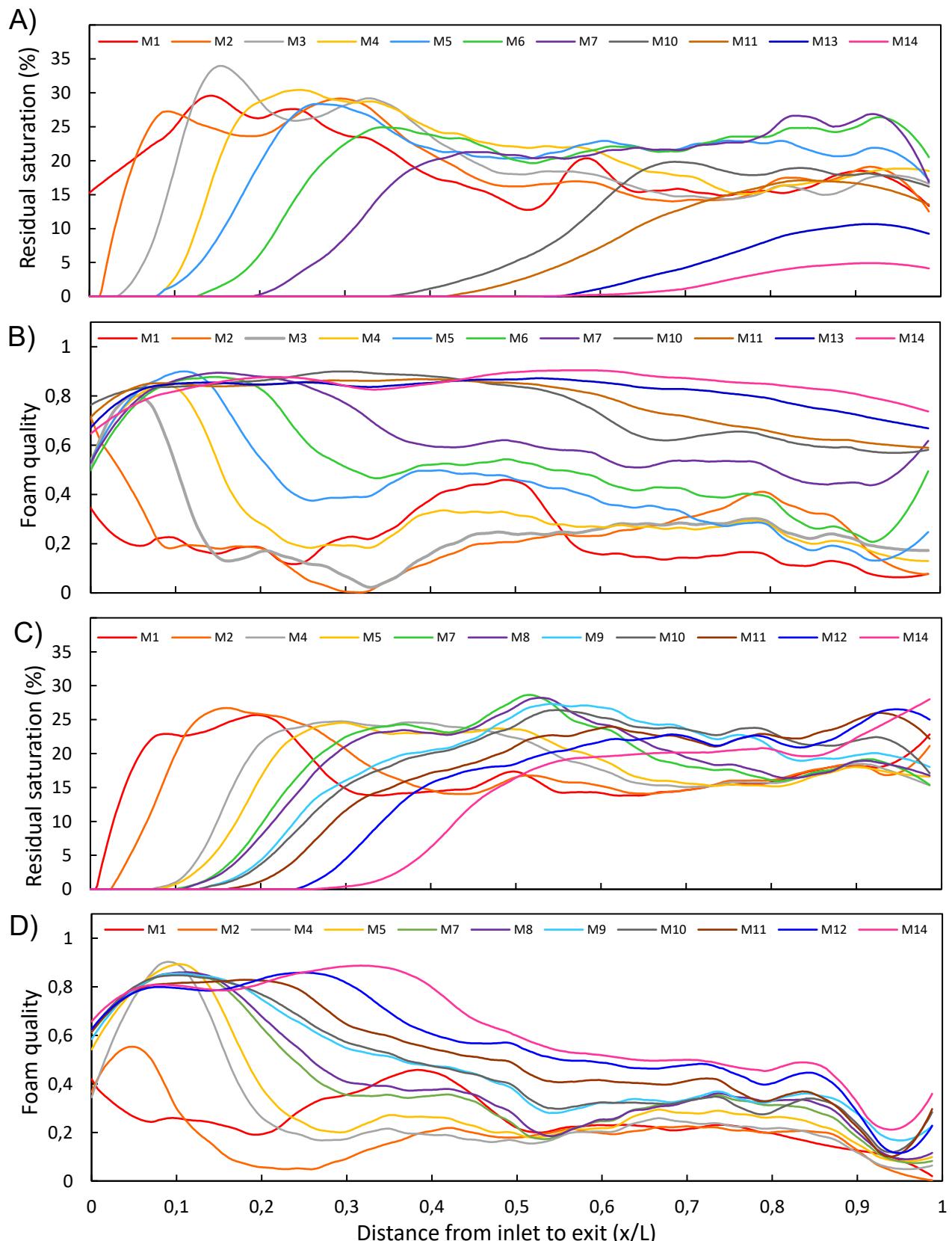


Figure 4-6: LNAPL saturation [A] high pressure experiment, C) low-pressure experiment] and foam quality variation [B] high pressure experiment, D) low-pressure experiment] as a function of position within the column at different points in time, as extracted from CT images

4.3.3.2 Mass-balance

The results of the mass-balance calculations that were completed for each experiment, including the hypothesized contributions of the different LNAPL recovery mechanisms to overall mass removal, are presented in Table 4-6. The LNAPL mass removed by solubilization (dissolved in the aqueous phase) and mobilization (displaced within lamellae as a milky macroemulsion [Figure 4-7]) was evaluated using the concentrations of C₁₀-C₅₀ analyzed in the liquid effluent samples. For the high-pressure test, of the initial 21.5 g of LNAPL contained in the column at S_{or}, a total of 20.6 g was recovered (96% recovery), of which 93 % was removed by mobilization and 7 % by solubilization. For the low-pressure test, of the initial 19.2 g of LNAPL contained in the column at S_{or}, a total of 6.15 g was recovered (32% recovery), of which 80 % was removed by mobilization and 20 % by solubilization.

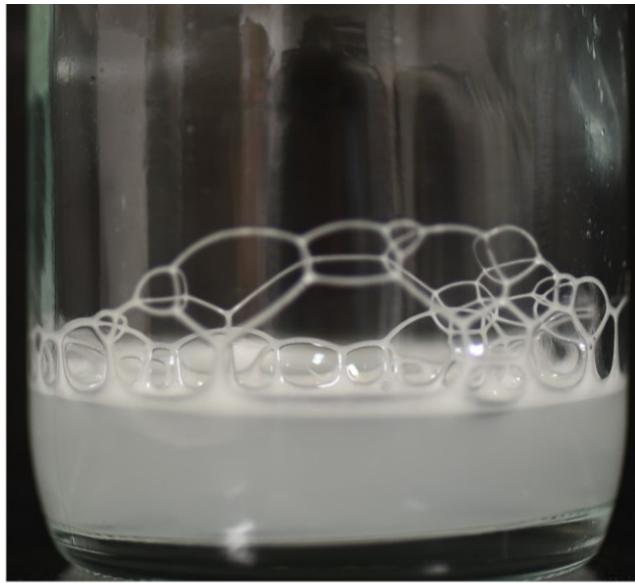


Figure 4-7: Photo of an effluent fluid sample, showing LNAPL displaced within foam lamellae as a milky macroemulsion.

Given that no effluent gas samples were collected during the experiments for chemical analysis, a volatilization test was carried out to investigate whether an approximate LNAPL mass removal rate by volatilisation could be estimated for our experimental conditions. This test involved placing 30.0 g of the 20 wt% IDD-diesel fuel mixture in the same glass column used for the foam stability batch tests (H = 60 cm, I.D. = 4 cm), bubbling air from the bottom of the column through a sintered glass disk, and periodically weighing the column (precision ± 0.1 g) every 15 minutes. The different air flow-rates used as well as the total air volume injected were identical to those of the high-

pressure foam injection test, in order to reproduce the original experimental conditions. The results revealed that the LNAPL mass inside the glass column remained constant over the course of the entire test, suggesting that for the experimental conditions in the present study, volatilisation does not meaningfully contribute to contaminant mass removal. This is consistent with the mass-balance calculations (Table 4-6) in which all the LNAPL mass that was removed from the column is already accounted for when both mobilization and solubilization are considered. This result is expected for diesel as it contains few volatile components, especially when compared to other LNAPLs, such as gasoline. The latter would likely experience much more significant mass removal through volatilisation.

Table 4-6: Mass-balance calculations

	High-pressure experiment		Low-pressure experiment	
	Measured	Hypothesized	Measured	Hypothesized
LNAPL in soil at residual saturation	21.5 ± 0.6 g	-	19.2 ± 0.7 g	-
Mass removed by mobilization and solubilization (combined)	20.59 ± 0.02 g (96 %)	-	6.15 ± 0.02 g (32 %)	-
Mobilization	-	19.2 g (93 %)	-	4.9 g (80 %)
Solubilization	-	1.4 g (7 %)	-	1.2 g (20 %)
Volatilization	-	0 g (0 %)	-	0 g (0 %)
Remaining in sand	0.90 ± 0.02 g (4 %)	-	13.09 ± 0.02 g (68 %)	-
Mass balance	0.0 ± 0.6 g		0.0 ± 0.7 g	

To avoid losing mass through handling in the laboratory, for every effluent sample, chemical analysis was carried out on the entire liquid volume, i.e. without separating the aqueous phase and the macroemulsion. In order to estimate the contribution of solubilization (and by subtraction, the contribution of mobilization) to overall mass removal, the apparent solubility of C₁₀-C₅₀ in the CB:SDS solution was used to infer what portion of the contaminant mass in each sample would have been removed in the aqueous phase. For the high-pressure test, the apparent solubility value used (1800 mg_{C10-C50}/L) was obtained by averaging the C₁₀-C₅₀ concentrations obtained in the first six effluent samples, i.e. before breakthrough of the mobilized phase at the column outlet. Similarly, the apparent solubility used for the low-pressure test mass-balance calculations was obtained by averaging the C₁₀-C₅₀ concentrations obtained in the first 17 effluent samples (1533 mg_{C10-C50}/L), also before breakthrough of the mobilized phase.

Pressure measurements at P-2 and P-3 were collected continuously over the course of the foam injection experiments. These measurements were used to monitor the evolution of the transient ratio between viscous and capillary forces, evaluated as an average over the entire column. The graph in Figure 4-8 presents, on the x-axis, the value of the average force ratio within the column after each effluent sample bottle was filled, and on the y-axis, the contaminant mass remaining in the column. Overall, higher capillary desaturation was achieved in the high-pressure experiment,

with 96% removal of the initial contaminant mass, compared with 32% removal in the low-pressure experiment, for the same injected volume of surfactant solution.

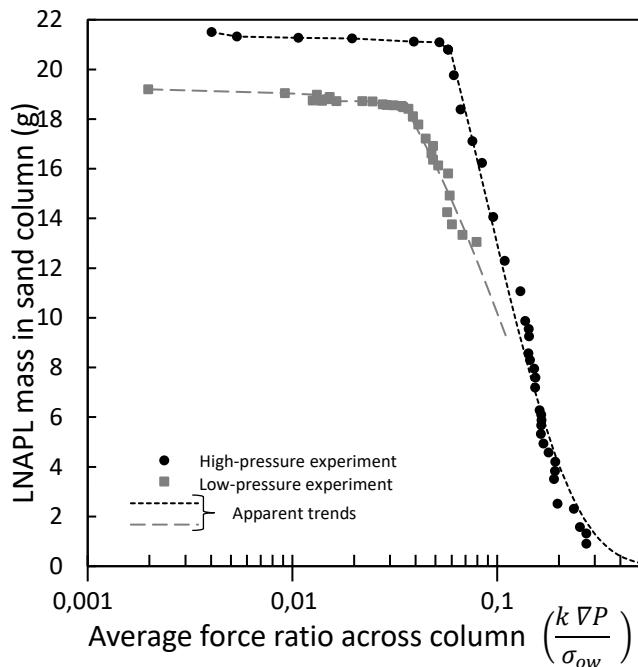


Figure 4-8: On the x-axis, the value of the average force ratio within the column after each effluent sample bottle was filled, and on the y-axis, the contaminant mass remaining in the column as determined by chemical analysis.

4.3.3.3 Evolution of foam morphology

In Figure 4-9, snapshots of the foam quality and residual LNAPL saturation profiles at key moments (identified by the CT image series ID) during the experiments were selected to highlight various phenomena of interest. The M1 plot for the high-pressure test (Figure 4-9A) shows a very low and relatively uniform foam quality across the column (approximate f_q of 0.17), with the exception of a singular peak ($f_q = 0.47$) at position $x/L = 0.5$. Directly adjacent, downstream of the f_q peak (1st foam front), is a corresponding localized increase in LNAPL saturation, interpreted as a mobilized LNAPL bank. A similar pattern is also observed for the low-pressure test (M1; Figure 4-9B), with a peak in foam quality ($f_q = 0.39$) at position $x/L = 0.4$ (1st foam front). These profiles show that in both tests, a relatively weak foam front was able to develop in the early stages of injection and displace some LNAPL (high-pressure test peak $S_o = 23.6\%$ [M1; Figure 4-9A], low-pressure test peak $S_o = 19.7\%$ [M1; Figure 4-9B]).

The subsequent plots for the high-pressure (M2; Figure 4-9A) and low-pressure experiments (M2; Figure 4-9B) both show an eventual resurgence in foam quality near the column inlet (2nd foam front), and the re-formation of an LNAPL bank directly downstream. The f_q profiles documented

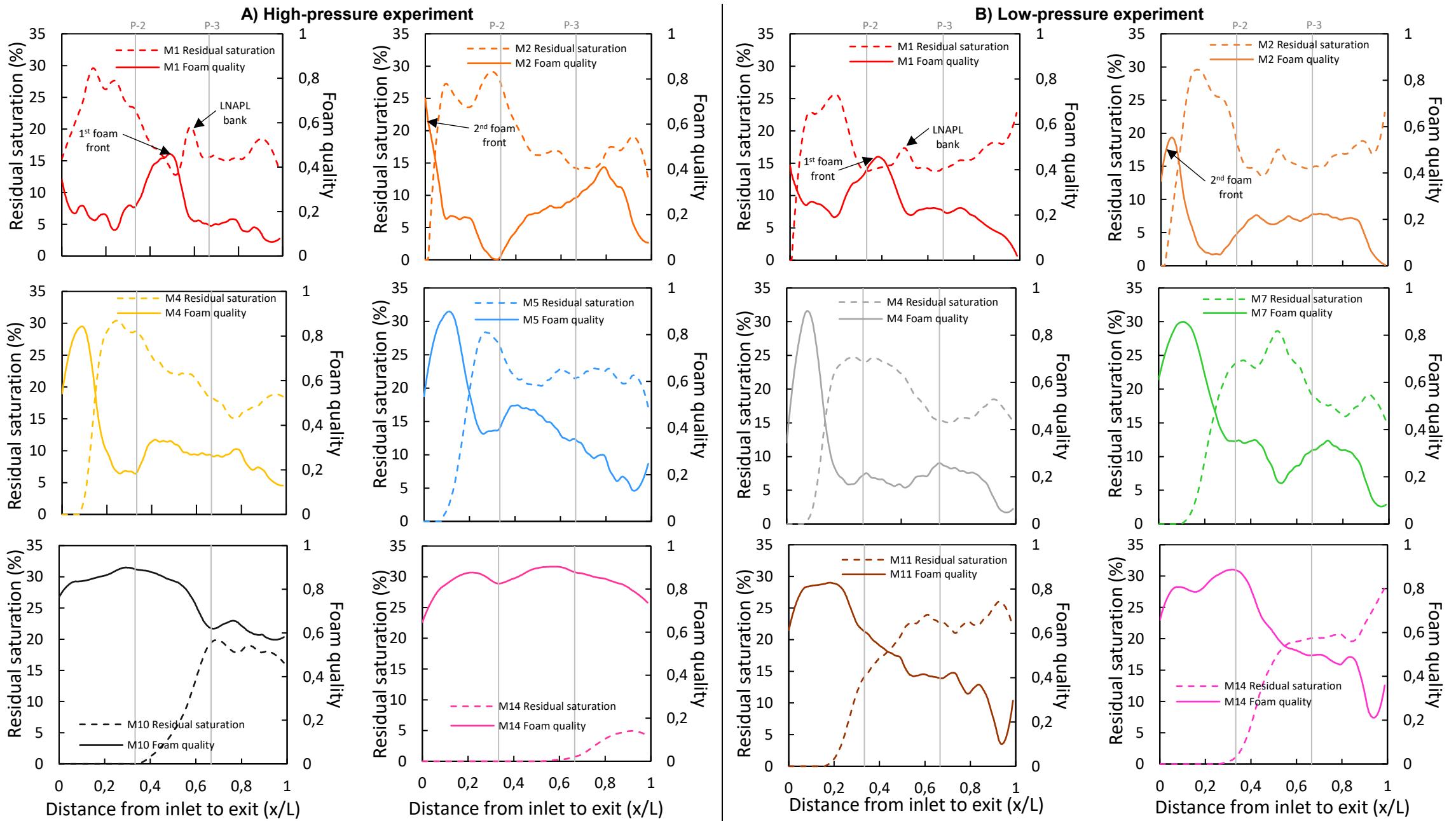


Figure 4-9: Snapshots of foam quality and LNAPL saturation profiles at key moments, respectively for the A) high-pressure and B) low-pressure experiments.

for the remainder of both experiments (M3 – M14; Figure 4-6B and -8D) show that the second foam fronts persisted in the porous medium, and that their foam qualities gradually increased over the course of the injections. Two successive foam fronts were also noted by other authors, in uncontaminated layered sandbox experiments (Longpré-Girard *et al.*, 2016) as well as in the enhanced oil recovery literature (Janssen *et al.*, 2018).

The graphs pictured in Figure 4-6B and -6D show that *in situ* foam quality was clearly independent of injected foam quality in the early stages of both experiments. Instead, the morphology of the CB:SDS foam was probably dictated by the conditions inside the porous medium, including the LNAPL saturation magnitude and distribution as well as the uneven pressure profiles across the column. Interestingly, the final foam quality profiles measured (M14; Figure 4-9A and -9B) show that within the sand column sections where significant LNAPL desaturation was achieved, *in situ* foam qualities were similar in both experiments, regardless of the magnitude of the pressure gradient in the column. The average *in situ* foam qualities measured in the sections of the columns where $S_o < 4.0\%$ (for the high-pressure test, $\bar{f}_q = 0.90$; for the low-pressure test, $\bar{f}_q = 0.82$) agree with the injected foam quality ($f_q = 0.85$) within ± 0.05 .

In the late stages of the injection experiments, the difference between the pressure gradients induced along the sand column in the two tests became quite high: between 1.8 and 3.2 PV_{injected}, the pressure gradient increased from 360 to 732 kPa/m in the high-pressure test, and from 85 to 214 kPa/m in the low-pressure test (Table 4-5). These different pressure conditions appear to be associated with two different foam front configurations. The foam front in the late stages of the high-pressure experiment (M10; Figure 4-9A) shows an abrupt drop in foam quality where the foam front meets the LNAPL saturation peak downstream, which suggests a stable displacement. As for the low-pressure experiment (M11 and M14; Figure 4-9B), the leading edge of the foam front appears more diffuse, as it experiences a very gradual decrease in foam quality downstream, towards the sand column section containing accumulated LNAPL.

4.3.3.4 Investigation of recovery mechanisms

The information gleaned from the CT image saturation profiles, as well as the effluent sample analytical results, was used to determine the relative contributions of the different LNAPL removal mechanisms to overall mass removal in each experiment. Given that the interfacial tension between the aqueous phase and the LNAPL was reduced by a factor of 125, down to 0.16 mN/m (Table 4-1) in the presence of the CB:SDS solution, mobilization is expected to be responsible for

a significant portion of any recovered LNAPL.

The graphs presented in Figure 4-10A and -10B show the cumulative LNAPL mass recovered in the effluent (as determined by sample chemical analysis) over the course of the high- and low-pressure experiments, respectively. The plots indicate that the breakthrough of the mobilised LNAPL at the column outlet occurred shortly after 1.0 PV_{injected} in the high-pressure test (Figure 4-10A), and after 2.2 PV_{injected} in the low-pressure test (Figure 4-10B), where sudden sharp increases are observed in the mass recovery rate (slope of the data points). In both tests, prior to mobilized LNAPL breakthrough, relatively low LNAPL concentrations were measured in the effluent samples, which were the result of the solubilization of contaminant mass by passing surfactant solution that was liberated as unstable foam bubbles burst in the early stages of the injection. In the high-pressure test, after breakthrough of LNAPL at the column outlet, mobilization proved to be the main driver of LNAPL removal, accounting for 95% of the mass recovered in the liquid effluent, while the remaining 5% was removed by solubilization. After LNAPL breakthrough in the low-pressure test, 92% of the contaminant mass in the liquid effluent was recovered by mobilization, while solubilization was responsible for the remaining 8% of mass recovered, suggesting that the latter mechanism contributed slightly more in the low-pressure test than it had in the high-pressure test.

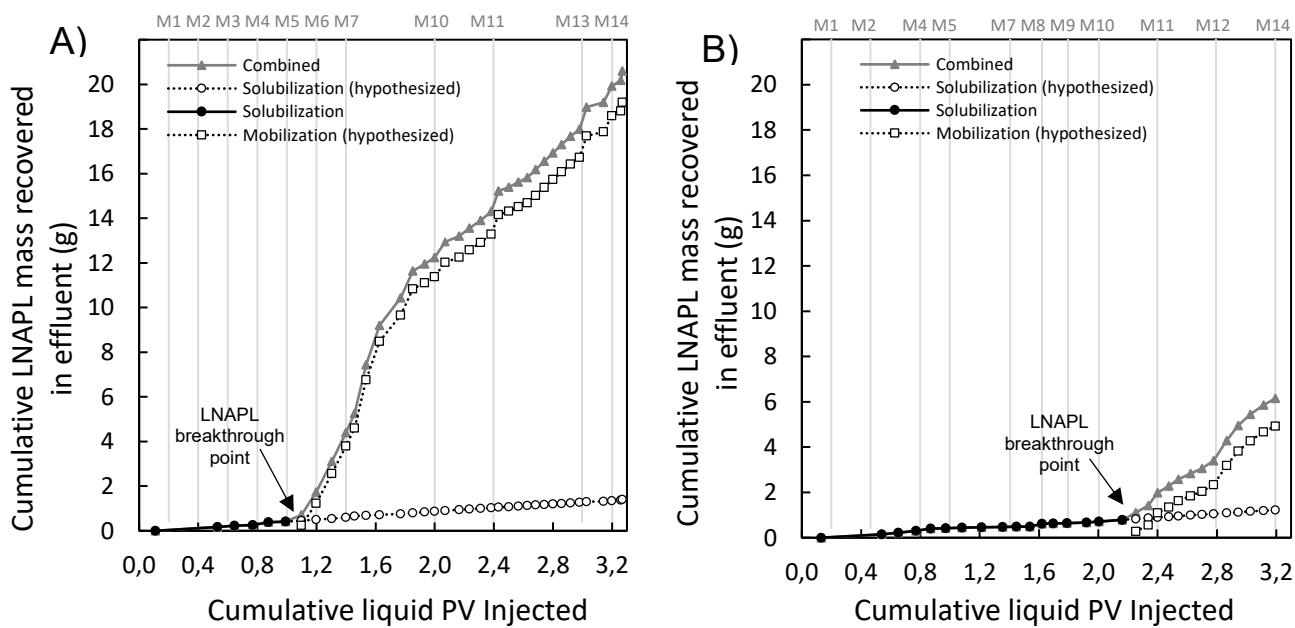


Figure 4-10: Cumulative LNAPL mass recovered in the effluent (as determined by sample chemical analysis) over the course of the (A) high-pressure and (B) low-pressure experiments. The corresponding PV_{injected} values for each CT image series (M1 through M14) are detailed in Table 4-5.

The LNAPL saturation profiles extracted from CT scan images of the sand column (Figure 4-6A and -6C) taken at different points in time over the course of the experiments provide a valuable second perspective on the mass removal mechanisms that are in operation. For our analysis, the total amount of LNAPL mass that was displaced inside the column in the time between the different CT image acquisitions was determined, and classified as having either been removed in the effluent or redistributed by mobilization. The total contaminant mass removed in the effluent over each time interval was calculated using the liquid effluent analytical results, and by interpolating between samples when necessary. Then, the total amount of mass that underwent redistribution within the column was determined by calculating the area between pairs of LNAPL saturation profiles extracted from CT images taken in sequence. The mass represented by any area between the profiles that resulted from a downstream increase in saturation was attributed to mobilization. The results of this analysis are presented in Figure 4-11A and -11B for the high- and low-pressure experiments, respectively. Both graphs show that redistribution of LNAPL mass within the column by mobilization began in the early stages of injection (i.e. before M1).

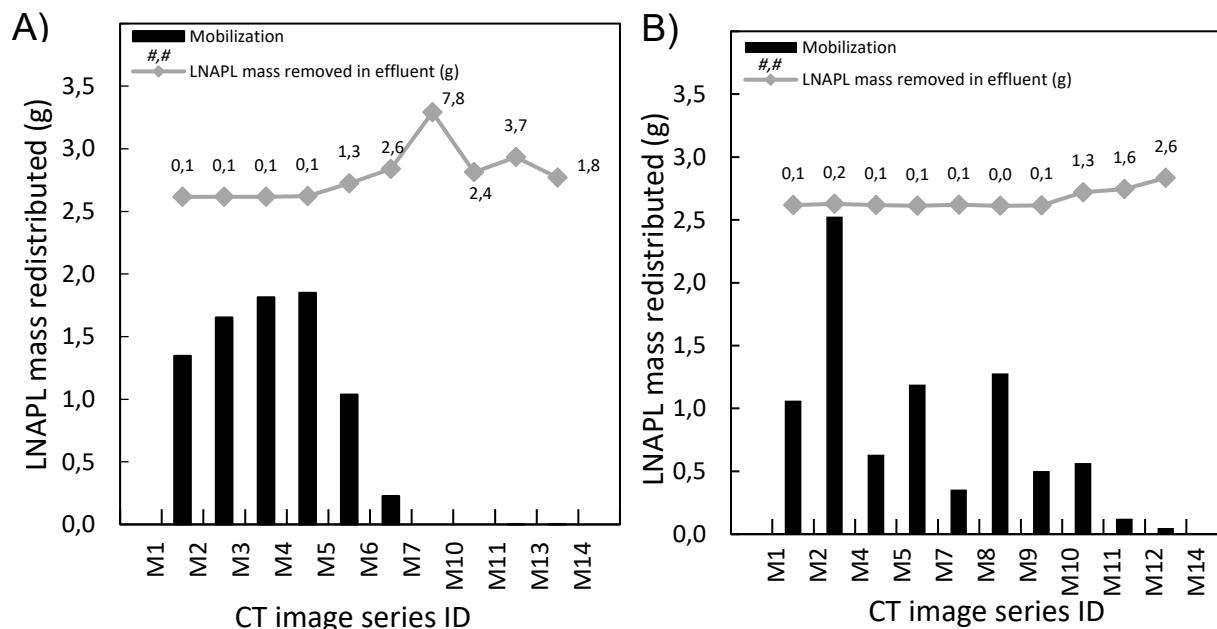


Figure 4-11: Total amount of LNAPL mass displaced inside the column in the time between the different CT image acquisition events, classified as having either been removed in the effluent or redistributed by mobilization, for the A) high-pressure and B) low-pressure injection experiments.

4.3.3.5 LNAPL desaturation dynamics

It is well documented that organic phases tend to rupture foam bubbles, due to the entering and spreading of oil droplets across the gas-water interface. In the enhanced oil recovery literature,

critical oil saturation values between 9 and 15% have been noted, above which abrupt decreases in foam apparent viscosity were observed (Mannhardt *et al.*, 1998; Mannhardt & Svorstøl, 1999). In the present study, mobilization can be observed in the LNAPL saturation profiles as early as M1 (0.2 VP_{injected}), for both the high- and low-pressure experiments.

Figure 4-12 presents plots of foam quality versus residual saturation at six positions along the length of the sand column, over the course of the injection experiments. For the low-pressure test (Figure 4-12B), a relatively straightforward inverse relationship between LNAPL saturation and foam quality is apparent. In the high-pressure test however (Figure 4-12A), the increasingly high average pressure gradients measured across the column starting midway through the experiment (M7 onwards, >200 kPa/m; Table 4-5) coincide with the coexistence of high-quality foams and high LNAPL saturations (data points above the dashed line on the graph). These findings suggest that foam injected under high-pressure conditions may demonstrate better stability when in contact with an organic phase, as compared to foam injected in low-pressure conditions.

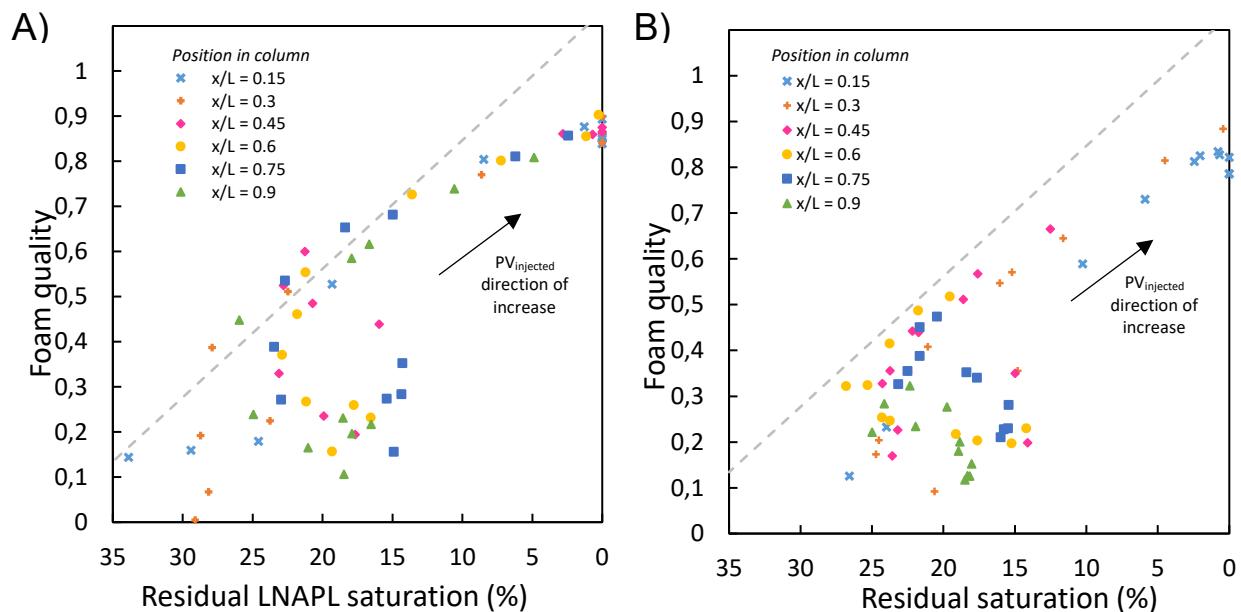


Figure 4-12: Foam quality plotted against residual LNAPL saturation at six positions along the length of the sand column, over the course of the (A) high-pressure and (B) low-pressure injection experiments. Data points located above the dotted line on the graph for the high-pressure test (left) represent instances where foam of relatively high quality coexisted with a relatively high residual LNAPL saturation at a given position within the sand column.

The desaturation dynamics at play in the high- and low-pressure foam injection experiments can be effectively compared and contrasted by integrating the information provided by the CT images (evolution of foam morphology, LNAPL redistribution mechanisms) and the effluent analytical results (contaminant mass recovery). For the high-pressure experiment, the following was

observed:

- A sharp mobilized LNAPL bank with a peak S_o of 34.9% formed after 0.6 $PV_{injected}$ (M3; Figure 4-6A).
- Foam quality is shown to have exceeded $f_q = 0.80$ for the first time at 0.8 $PV_{injected}$ (M4; Figure 4-6A). This foam quality threshold was therefore surpassed sometime between M3 and M4. It was within that same time interval that the highest amount of LNAPL mass was redistributed within the column by mobilization (Figure 4-11A).
- The successive M4 and M5 saturation profiles (Figure 4-9A) illustrate the gradual dispersion of the LNAPL bank, as indicated by the gradual reduction of LNAPL saturation on the leading edge of the foam front ($S_o = 33.2\%$ at M4, to $S_o = 28.3\%$ at M5).
- Breakthrough of the leading edge of the mobilized LNAPL bank at the column outlet began at 1.1 $PV_{injected}$ (Figure 4-10A), between M5 and M6. The saturation profile at M5 (Figure 4-9A) shows that most of the LNAPL displaced from the first 4.0 cm of the column was accumulated in the last 9.6 cm of the column. This supports the finding in Figure 4-11a, which shows a significant drop-off in LNAPL mass redistribution within the column by mobilization after M5.
- At M10, the entirety of the mobilized LNAPL bank had been produced at the column outlet, as indicated by the relatively small amount of LNAPL mass that remained behind in the first half of the column (Figure 4-9A). A small amount of mass was redistributed by mobilization within the column between M10 and M11 (Figure 4-11A), and there continued to be relatively small amounts of mass recovered in the effluent by mobilization before the end of the experiment at M14 (tail production).

As mentioned previously, Q_{foam} was first reduced after 0.6 $PV_{injected}$ in the low-pressure test (as opposed to 1.5 $PV_{injected}$ for the high-pressure test). For the low-pressure experiment, the following was observed:

- A sharp mobilized LNAPL bank with a peak S_o of 29.6% formed after 0.4 $PV_{injected}$ (M2; Figure 4-6C).
- Foam quality is shown to have exceeded $f_q = 0.80$ for the first time at 0.8 $PV_{injected}$ (M4; Figure 4-6D). As was the case in the high-pressure experiment, this coincided with the time interval that saw the highest amount of LNAPL mass redistribution within the column by mobilization, which occurred prior to M4, specifically sometime between M2 and M4 (Figure 4-11B).
- As the initially sharp LNAPL bank slowly propagated downstream, it continually expanded while maintaining, or slightly increasing (M7; Figure 4-9B), its peak saturation. Overall, lower peak LNAPL saturation values were observed in the mobilized bank (Figure 4-6C) compared to the high-pressure experiment. This was probably due to the weaker viscous forces in the column – associated with the lower induced pressure gradient – insufficient for dislodging LNAPL droplets trapped in the smallest pores by capillary forces.
- Breakthrough of the leading edge of the mobilized LNAPL bank at the column outlet began at 2.3 $PV_{injected}$ (Figure 4-10B), between M10 and M11. From that point forwards, a slowly increasing trend in LNAPL mass recovery was recorded in the effluent (Figure 4-11B).
- Unlike in the high-pressure experiment, no significant drop-off in mass redistribution within

the column was observed before the end of the low-pressure experiment (Figure 4-11B). This suggests that had the experiment been prolonged, small amounts of mass would have continued to be steadily recovered in the effluent by mobilization (assuming a continued increase in the induced pressure gradient across the column). This is in agreement with the trend of the low-pressure experiment desaturation curve illustrated on Figure 4-8.

As stated previously, effluent sample results indicated that solubilization contributed to overall mass recovery slightly more in the low-pressure test, compared to the high-pressure test. The high-pressure gradients attained in the high-pressure test were able to mobilize more residual LNAPL, which coalesced to form a large LNAPL bank. The increase in relative permeability associated with the high LNAPL saturations within the bank resulted in the accessibility of a high number of pores for the continued propagation of the mobilized phase. In the low-pressure test, the initial formation of a smaller LNAPL bank resulted in decreased mobilization overall, which may have left more LNAPL available for solubilisation. The relatively low injection rate ($Q_{foam} = 10$ mL/min) used during a large portion of the low-pressure experiment (Table 4-5) resulted in a longer residence time for the 20 CMC surfactant solution in the sand column, which also likely enhanced LNAPL solubilization.

4.3.4 Evaluation of field-scale feasibility

For a contaminated site impacted by hydrocarbons at which all the producible mass has already been removed from the LNAPL lens (for example, using multiphase vacuum extraction), the results of these sand column experiments demonstrate great potential for foam injection as a follow-up technology for the immiscible displacement and subsequent recovery of the LNAPL trapped at residual saturation (S_{or} of 18.7 % and 16.7 % for the high- and low-pressure experiments, respectively).

To evaluate field-scale applicability range of the foam injection protocols tested in the present study (high- and low-pressure), four hypothetical scenarios were conceived (Table 4-7). The parameters examined for each scenario were the depth to groundwater (i.e. approximate depth to LNAPL lens) and the spacing between injection and recovery wells. For the purposes of the exercise, it was assumed that air and surfactant solution would be injected into the formation from two points near the base of a 10-ft (3 m) vertical well screen. Calculation of the maximum allowable injection pressure for each scenario was based on the method presented in USACE (2013), which considers the weight of soil and fluid columns above the injection zone, as well as a design safety factor. The following equations were used to estimate the pressure exerted by the weight of the soil ($P_{soil\ matrix}$ in kPa) and water column ($P_{water\ column}$ in kPa) overlying the foam

injection point at a given depth:

$$P_{\text{overburden}}^{\text{tot}} = P_{\text{soil matrix}} + P_{\text{water column}} \quad \text{Equation 4-9}$$

$$P_{\text{soil matrix}} = h_{\text{injection point}} \cdot sg_{\text{soil}} \cdot (1 - \phi) \cdot \gamma_{\text{water}} \quad \text{Equation 4-10}$$

$$P_{\text{water column}} = (h_{\text{water table}} - h_{\text{injection point}}) \cdot sg_{\text{water}} \cdot \phi \cdot \gamma_{\text{water}} \quad \text{Equation 4-11}$$

$$P_{\text{injection}}^{\text{max}} = \frac{P_{\text{overburden}}^{\text{tot}}}{1.25} \quad \text{Equation 4-12}$$

Where γ_{water} is the specific weight of water (9.8 kN/m^3), ϕ is soil porosity (0.293), sg_{soil} is soil grain specific gravity (2.65), sg_{water} is the specific gravity of water (1), and 1.25 is the safety factor (with a minimum difference between $P_{\text{injection}}$ and $P_{\text{overburden}}$ of 35 kPa). The foam injection scenarios devised are presented in Table 4-7 (1 through 4), along with two additional scenarios (5 and 6) representing realistic field conditions, for comparative purposes. These calculations only apply for the soil conditions used in our column experiments, i.e. an homogenous medium sand with an hydraulic conductivity around $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, and a conventional field injection/extraction system using vertical wells.

Table 4-7: Field-scale applicability scenarios for LNAPL remediation using foam

Pressure gradient reached	High-pressure experiment 736 kPa/m		Low-pressure experiment 214 kPa/m		Realistic range of field conditions	
	1	2	3	4	5	6
Scenario #						-
Depth to source zone/ groundwater table	41 mbgs	128 mbgs	10 mbgs	35 mbgs	6 mbgs	10 mbgs
Injection-recovery well spacing	1 m	3 m	1 m	3 m	10 m	5 m
Allowable pressure at injection point	731 kPa	2210 kPa	204 kPa	629 kPa	135 kPa	204 kPa
Maximum achievable pressure gradient	-	-	-	-	14 kPa/m	41 kPa/m

mbgs : metres below ground surface

As expected, the applicability range for the high-pressure system is very limited, requiring an unrealistically deep source zone (>40 mbgs) together with close well spacing. The feasibility of a high-pressure protocol could be improved by installing a confining layer atop the ground surface prior to foam injection, such as asphalt or a cement slab, though this would increase the cost of remediation and is a less sustainable solution. The low-pressure system would be more realistic to implement, however as our laboratory results have shown, the maximum pressure gradient attained (214 kPa/m) was not high enough to reach soil remediation objectives for an industrial site (3500 mg/kg C₁₀-C₅₀, which corresponds to S_o $\leq 3.1\%$) along the entire length of the column (ROI of 7.5 cm). The successful formation of an LNAPL bank in the early stages of the low-pressure experiment indicated that the local capillary number near the column outlet was sufficiently high for diesel fuel mobilization in the Flint sand. Had the low-pressure foam injection been continued, complete capillary desaturation would have been possible, however the

experiment would have been dogged by the following two problems: (1) a higher volume of injected surfactant solution required for the same LNAPL mass removal, compared to the high-pressure experiment (lower efficiency); and (2) total desaturation could only be achieved if the progressive increase in pressure gradient were allowed to continue, and the pressure gradient after $3.2 \text{ PV}_{\text{injected}}$ was already too high for feasible implementation at the field-scale (Table 4-7). Studies in homogeneous porous media have been carried out comparing the removal efficiency of foam (mass of surfactant used per mass of NAPL removed) to those of more commonly used remediation methods (Maire *et al.*, 2015).

More realistic field configurations are presented in scenarios 5 and 6 (Table 4-7). For a depth to source zone of 6 mbgs and a well spacing of 10 m, the maximum achievable pressure gradient is 14 kPa/m; for total desaturation, an ultra-low IFT on the order of 0.0042 mN/m would be required. Deeper source zones and tighter well spacing (i.e. 10 mbgs and 5 m) would make for a more forgiving scenario (allowable pressure gradient of 41 kPa/m, requiring an IFT on the order of 0.012 mN/m for total desaturation). Thus, further laboratory testing is required in order to reach the goal of complete recovery of contaminant mass via mobilization using low-pressure foam injection. When foam texture becomes too fine, foam becomes too viscous to maintain flow conditions without increasing injection pressure. The issue of low recovery efficiency associated with low-pressure foam injection could potentially be mitigated via optimization of the surfactant solution in order to further lower IFT values and promote mobilization, which is the most efficient contaminant removal mechanism in terms of NAPL mass recovered per pore volume foam injected.

4.3.5 Considerations for future research

An ideal implementation of foam injection technology for ER purposes would strategically leverage foams' most useful characteristics to maximize organic contaminant mobilisation. This may be achieved by first benefitting as much as possible from a strong viscous force without exceeding safe injection pressure limits, then by using IFT reduction (via surfactant solution optimization) to attain the capillary number required for complete desaturation.

Hirasaki *et al.* (1997a; 1997b) completed comprehensive phase behaviour testing as part of their pioneering foam field test, in which Winsor Type III microemulsion systems were investigated. Surfactant formulation optimization for foam injection in an ER context presents specific challenges. For example, salinity must be limited to respect groundwater quality criteria, as well as to avoid undesired buoyancy effects. Given the presence of an amphoteric surfactant

(Amphosol CA) in the mixture, modifying the pH of the solution may be an avenue to explore in an effort to further reduce IFT. The addition of alcohols to the surfactant solution could also be tested for IFT reduction, and might have the added benefit of reducing foam viscosity (Chowdiah *et al.*, 1998), though alcohols are expensive and should be used sparingly (Martel *et al.*, 1998a). A built-in advantage of the foam injection technique is the potentially reduced dilution of injected liquids within the aquifer: given that foam effectively blocks groundwater circulation, necessary conditions such as pH and optimal salinity may be easier to control in the treatment zone.

Once the IFT is reduced to a minimum, different injection strategies will need to be systematically tested in order to strike the right balance between reduction of pore plugging by viscous foam, and maintaining a reasonably high recovery efficiency (i.e. minimal surfactant volume injected for maximum LNAPL mass recovered). In their study, Maire *et al.* (2015) began investigating the effects of injected foam quality, injection rate, gas type, and injection method (co-injection, surfactant-alternating-gas [SAG]) on the induced pressure gradient and contaminant recovery. These types of experiments could benefit from the supplemental information CT imaging can provide.

Foam injection into an aquifer via vertical wells will exhibit 3D radial flow behaviour, and as a result the optimal flow rates in 1D lab experiments will not scale up to field operations. Therefore, testing of foam injection strategies for organic phase mobilization will have to be further studied in two and three dimensions at the lab-scale and intermediate-scale (Robert *et al.*, 2011). Finally, the CT-scanning technique used in this study could be a useful tool for determining relative permeabilities as a function of saturation for the foam-LNAPL system, which could help inform future modelling studies in view of planning an eventual field-scale pilot test.

4.4 Conclusion

When column experiments are primarily examined using effluent sample analysis, information is lost due to the time delay between the occurrence of NAPL displacement mechanisms within the porous medium and the production of associated effluent fluids, which varies according to column length as well as velocity of the displacing fluid. Organic-soluble dyes have been applied to study NAPL displacement by surfactant foams in micromodels (Jeong & Corapcioglu, 2003a). Certain parameters quantified through visualization in tightly controlled micromodel experiments, such as foam bubble density and NAPL saturation, cannot be easily measured in experiments where soil constitutes the porous medium. The present study aimed to evaluate whether quantitative three-fluid saturation data, extracted from CT images taken of sand column foam injection experiments,

can improve our understanding of the complex interdependence between foam morphology, LNAPL saturation distribution, pressure gradient, and contaminant removal efficiency.

Studies have shown that significant capillary desaturation can be achieved by immiscible displacement of NAPLs using surfactant foam injected at high pressures (Longpré-Girard *et al.*, 2016; Maire *et al.*, 2015). However, for a field-scale application, injection pressures in shallow unconfined aquifers are limited by soil fracturing concerns. With this in mind, two experiments were carried out by injecting foam (respectively under high- and low- pressure conditions) into sand columns contaminated at residual LNAPL saturation, and imaging the experiments using a CT-scanner in order to compare and contrast the two scenarios. To maximize the opportunities for data collection using the CT-scanner, a series of preliminary tests were carried out on six surfactant candidates in order to identify the experimental conditions (surfactant choice and foam injection rate) most conducive for generating and propagating strong foam within the contaminated sand column. The preliminary tests included measuring the various physical properties of the surfactant solutions, completing batch tests in a glass column to evaluate foam stabilities with and without added LNAPL, and carrying out foam flow-rate tests for each surfactant candidate in a contaminated sand column.

The main findings of this study are summarized as follows. Mobilization was the dominant removal mechanism for both the high- and low-pressure experiments, though the contribution of solubilization to overall mass recovery was slightly higher in the low-pressure experiment. Together with the reduced capillary force, the strong viscous forces involved in the high-pressure scenario enabled complete capillary desaturation (96% removal), while the low-pressure experiment was plagued by low LNAPL mass removal (32%). A significant difference in efficiency between the two scenarios was also observed, as the volume of surfactant solution that would have been required for complete desaturation in the low-pressure experiment (had it been continued) is projected to be much higher than the total volume used in the high-pressure experiment. The foam quality profiles obtained showed that within the sand column sections where significant desaturation was achieved, *in situ* foam qualities were similar in both experiments, regardless of the magnitude of the pressure gradient across the column. Finally, in the high-pressure experiment, relatively high foam qualities were observed to coexist with high LNAPL saturations at given positions within the porous medium. This suggests that high-pressure foam may be more resistant to collapse when it enters into contact with an organic phase, compared to low-pressure foam.

The types of analyses presented in this study, made possible through CT imaging techniques,

can be of valuable use to future laboratory-scale studies focused on optimizing the foam injection technology for low-pressure scenarios without compromising LNAPL mass recovery. Moving forward, efforts should be focused on optimizing the surfactant solution formulation in order to achieve ultra-low IFT values, as well as on developing an injection strategy that limits pore plugging by viscous foam.

4.5 Acknowledgements

Funding for this study was provided by a NSERC-discovery grant (RGPIN-2016-06503) held by Dr. Richard Martel. We gratefully acknowledge Stepan for surfactant sample donation. Thank you to Stéphane Moïse for completing the chemical analyses, to Mathieu Des Roches for coding support, and to Philippe Letellier for operating the CT-scanner.

**APPLICATION DE LA SCANOGRAPHIE À L'ÉTUDE DE L'INJECTION
DE MOUSSE POUR LE TRAITEMENT DE SOLS CONTAMINÉS AU
DIESEL**

SECTION III : CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

5 CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS

L'objectif général de ce projet était d'étudier, à l'aide d'un scanographe tomodensitométrique (CT-scan), l'injection d'une mousse faite à partir d'une solution tensioactive pour la récupération de diesel, un liquide immiscible léger (LIL), dans une colonne de sable.

Dans un premier temps, le CT-scan médical à l'INRS-ETE a été optimisé pour l'imagerie d'essais d'injection de mousse. Cette optimisation a impliqué l'acquisition d'images CT d'une colonne de sable en utilisant 80 différentes combinaisons de paramètres d'acquisition et de reconstruction. Les paramètres étudiés pour l'optimisation du protocole de scan étaient l'épaisseur des coupes, le niveau d'énergie, le filtre, ainsi que la concentration d'agent dopant ajoutée à la phase organique. Pour chaque combinaison de paramètres testée, les intensités tomographiques (en unités HU) ont été mesurées sur les images CT pour les phases liquides pures (l'eau et le LIL, contenues dans des fioles insérées dans la colonne de sol). Suite à l'analyse des intensités tomographiques des fluides d'intérêt, la combinaison de paramètres qui s'est avérée être la mieux adaptée pour permettre l'extraction des profils de saturation en fluides, à partir d'images CT acquises lors d'un essai d'injection de mousse en colonne de sable, est la suivante : une épaisseur de coupe de 0,4 mm, des énergies de 80 kVp et 140 kVp, le filtre U40u (résolution moyenne), et un agent dopant (1-iododécane) ajouté au LIL à une concentration de 20 % massique.

Suite à la mise au point du CT-scan, une série d'essais en laboratoire a été réalisée afin d'identifier la formulation tensioactive ainsi que les conditions d'injection les mieux adaptées pour la génération et la propagation de mousse en colonne de sable contaminé. Six tensioactifs, qui avaient démontré un bon potentiel de récupération de phases organiques lors d'études antérieures, ont été sélectionnés pour des essais préliminaires. Les propriétés physiques des six candidats, dont leur CMC ainsi que leur TIF avec le LIL, ont été mesurées. Des essais de stabilité de mousse en lot (*batch*) ont été réalisés, dans lesquels de l'air a été bullé à travers chaque solution tensioactive à l'intérieur d'une colonne de verre, en l'absence et en présence de LIL, et le temps de demi-vie de la colonne de mousse résultante a été mesuré. Un essai d'injection de mousse par paliers croissants de débit constant a ensuite été réalisé pour chacun des six candidats. Ces essais ont compris l'injection simultanée d'air et de solution tensioactive ($f_q = 85\%$) dans une colonne de sable (405 cm^3) contaminé à saturation résiduelle en LIL, avec un suivi en continu de la perte de charges résultante. Ces essais ont révélé que pour réussir à générer une mousse ayant une bonne capacité de propagation, il est nécessaire d'utiliser une solution

tensioactive composée d'un mélange 1:1 de CB et de SDS, et un débit d'injection total de 45 mL/min.

Un algorithme a été développé à l'aide de MATLAB® permettant d'extraire, à partir d'images CT, la distribution des saturations en fluides sur toute la longueur de la colonne, pour les systèmes à deux fluides (eau, LIL) et à trois fluides (eau, air, LIL). Cet algorithme de traitement d'images a essentiellement compris cinq grandes étapes. D'abord, certains scans de la colonne acquis en triplicata sont moyennés, voxel par voxel, afin de réduire le bruit des images CT résultantes. Par la suite, un recalage automatique fondé sur le principe de maximisation de l'information mutuelle entre deux images d'intensité différente (multi-modal) est appliqué aux différentes séries d'images afin de les aligner. Les séries d'images alignées sont ensuite utilisées pour effectuer les opérations matricielles permettant de calculer les valeurs de saturation en fluides désirées. Les volumes calculés résultats sont rognés (enlèvement des bouchons et du périmètre de la colonne en Teflon®) afin de conserver uniquement l'information qui concerne le milieu poreux. Enfin, la valeur de saturation moyenne est calculée pour chaque coupe axiale, puis les valeurs obtenues sont présentées sur un graphique en fonction de la distance le long de la colonne.

À l'aide de la solution tensioactive et du débit d'injection identifiés à l'issu des essais préliminaires, deux essais d'injection de mousse en colonne de sable contaminé ont été réalisés et imagés à l'aide du CT-Scan. Les essais ont été réalisés respectivement à haute et à basse pression, afin d'évaluer dans quelle mesure les données extraites d'images CT permettent de comparer les deux scénarios, notamment en termes de la structure de la mousse et de la dynamique de désaturation du LIL. Les profils de saturation en LIL extraits par l'algorithme développé concordaient bien avec les valeurs de saturation moyenne déterminées par bilan de masse, avec des erreurs absolues moyennes de 1,0 % et de 2,4 % pour les essais à haute et à basse pression, respectivement. Néanmoins, avant d'interpréter les résultats, deux étapes de traitement ont été appliquées aux données brutes de saturation issues de l'algorithme MATLAB® : (1) les profils de saturation ont été lissés et les données aberrantes enlevées grâce à l'application d'une méthode de régression locale robuste; et (2) les profils de saturation en LIL ont été ajustés afin qu'ils produisent les mêmes valeurs de saturation moyenne que celles calculées par bilan de masse.

La colonne a été scannée 11 fois au cours de chacun des essais à haute et à basse pression, ce qui a fourni pour chaque essai 11 aperçus instantanés de la qualité de mousse et de la saturation en LIL à l'intérieur du sable. L'analyse des résultats a permis d'observer la formation de deux fronts de mousse successifs, un premier front faible et éphémère suivi d'un deuxième front plus persistant et de plus haute qualité. Au début des deux expériences, la qualité de mousse (f_q) dans

le sable était indépendante de la qualité de mousse injectée, ce qui suggère que le milieu poreux impose une morphologie à la mousse en fonction des conditions *in situ* (saturation en LIL, profil de pression). Par contre, les valeurs de f_q mesurées vers la fin des deux essais dans les sections de colonne désaturées en LI étaient sensiblement les mêmes (plus ou moins égales à la qualité de mousse injectée), peu importe le gradient de pression dans la colonne. De plus, il a été observé vers la fin de l'essai à haute pression que le front de mousse était abrupt, alors que le front de mousse apparaissait plus diffus à ce même stade lors de l'essai à basse pression. Finalement, il a été observé lors de l'essai à haute pression qu'à certaines positions le long de la colonne de sable, une mousse de haute qualité (0,39 – 0,65) coexistait avec des saturations en LIL élevées (18 % – 28 %); de telles valeurs élevées n'ont pas été observées lors de l'essai à basse pression.

À l'issu des essais en laboratoire, les plages de conditions initiales de terrain pour lesquelles la mise en œuvre des procédés d'injection de mousse à haute et à basse pression est envisageable ont été estimées. L'essai à haute pression a permis un taux de récupération du LIL de 96 %, cependant le gradient de pression maximal mesuré lors de l'essai (736 kPa/m) serait impraticable dans un aquifère à nappe libre peu profonde. L'essai à basse pression a atteint un gradient de pression maximal de 214 kPa/m, ce qui serait envisageable par exemple dans le cas d'une nappe profonde (10 m) avec un espacement de puits serré (1 m). Par contre, le taux de récupération (32 %) obtenu pour l'essai en colonne n'a pas permis d'atteindre les objectifs de réhabilitation dans le sable. À la fin de l'essai à basse pression, une mousse de haute qualité était en place dans le premier tiers de la colonne. Pour faire avancer le front de mousse et poursuivre l'enlèvement du LIL, il aurait fallu appliquer une pression croissante à l'entrée de la colonne, en poursuivant l'injection à débit constant.

Pour mettre en œuvre la technique d'injection de mousse de façon stratégique, il convient de profiter le plus possible de la forte force visqueuse de la mousse (sans dépasser les limites de pression pour une injection sécuritaire) puis de minimiser autant que possible la TIF (en optimisant la solution tensioactive), pour atteindre un nombre capillaire permettant une désaturation capillaire complète. Ainsi, des travaux futurs seront nécessaires pour optimiser la formulation de la solution tensioactive afin d'atteindre des valeurs de TIF ultra-basses, par exemple en ajoutant des sels ou des alcools, ou en modifiant le pH de la solution et du milieu. De plus, il sera nécessaire de tester différentes stratégies d'injection pour minimiser l'effet de colmatage du milieu par la mousse visqueuse, sans pour autant diminuer l'efficacité de récupération.

Enfin, les techniques de scanographie développées dans le cadre de cette étude pourraient être appliquées afin de quantifier la relation entre la perméabilité relative et la saturation pour le système mousse-LIL dans une colonne de sable, ce qui pourrait s'avérer utile pour effectuer une étude de modélisation, en vue d'un éventuel essai pilote sur le terrain. L'arrivée du micro-scan au laboratoire de scanographie de l'INRS, avec une résolution spatiale encore plus fine (à l'échelle du micron), permettra d'augmenter la précision sur les bilans de masse des trois fluides présents dans les colonnes de sable.

BIBLIOGRAPHIE

- Aarra MG, Skauge A, Solbakken J & Ormehaug PA (2014) Properties of N₂- and CO₂-foams as a function of pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 116:72-80.
- Akin S & Kovscek AR (2003) Computed Tomography in Petroleum Engineering Research. *Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences*, Mees F, Swennen R, Van Geet M & Jacobs P (Édit.) Geological Society, London Vol 215. p 23-38.
- Alvarez JM, Rivas HJ & Rossen WR (2001) Unified Model for Steady-State Foam Behavior at High and Low Foam Qualities. *SPE Journal* 6(03):325-333.
- Andrianov A, Farajzadeh R, Mahmoodi Nick M, Talanana M & Zitha PLJ (2012) Immiscible Foam for Enhancing Oil Recovery: Bulk and Porous Media Experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(5):2214-2226.
- Baran JR, Jr., Pope GA, Wade WH & Weerasooriya V (1994a) Phase Behavior of Water/Perchloroethylene/Anionic Surfactant Systems. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 10(4):1146-1150.
- Baran JR, Jr., Pope GA, Wade WH, Weerasooriya V & Yapa A (1994b) Microemulsion Formation in Chlorinated Hydrocarbons of Differing Polarity. *Environmental Science & Technology* 28(7):1361-1366.
- Baran JR, Jr., Pope GA, Wade WH, Weerasooriya V & Yapa A (1994c) Microemulsion Formation with Mixed Chlorinated Hydrocarbon Liquids. *Journal of colloid and interface science* 168:67-72.
- Basheva ES, Ganchev D, Denkov ND, Kasuga K, Satoh N & Tsujii K (2000) Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 16(3):1000-1013.
- Beaulieu M (2016) *Guide d'intervention - Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, ISBN 978-2-550-76171-6. 210 p
- Bertin HJ, Apaydin OG, Castanier LM & Kovscek AR (1998) Foam flow in heterogeneous porous media: effect of crossflow. *Soceity of Petroleum Engineers, DOE Improved Oil Recovery Symposium*. (Tulsa, Oklahoma, April 19-22), p 13.
- Bird RB, Stewart WE & Lightfoot EN (1960) Viscosity and the Mechanisms of Momentum Transport. *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, New York, NY. p 780.
- Blaker T, Celius HK, Lie T, Martinsen HA, Rasmussen L & Vassenden F (1999) Foam for gas mobility control in the Snorre Field: The FAWAG project. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. (Houston, Texas, Society of Petroleum Engineers).
- Bond DC & Holbrook OC (1958) *Gas Drive Oil Recovery Process*. Brevet 2,866,507 (United States Patent Office) Attribué.
- Boonamnuayvitaya V, Jutaporn P, Sae-ung S & Jarudilokkul S (2009) Removal of pyrene by colloidal gas aphrons of a biodegradable surfactant. *Separation and Purification Technology* 68(3):411-416.
- Bourgault-Brunelle C, Des Roches M, Daigle L-F, Francus P, Long B & Després P (2016) Combining CT scan and particle imaging techniques: applications in geosciences. *4th International Conférence on Image Formation X-Ray Computed Tomography*. (Bamberg, Germany, 18-22 July).
- Bouzid I, Maire J & Fatin-Rouge N (2019) Comparative assessment of a foam-based method for ISCO of coal tar contaminated unsaturated soils. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(5).
- Brooks RH & Corey AT (1964) Hydraulic Properties of Porous Media. *Hydrology Papers* 3, Colorado State University, Fort Collins. p 27.

- Brunelle C, Long B, Francus P, Daigle L-F, Des Roches M & Takayama H (2015) Wave-sediment interaction imaging with X-ray tomography: A small-scale experiment to characterize the artefacts. *2nd International Conference on Tomography of Materials and Structures - ICTMS 2015*. (Quebec City, Canada, 29 June - 3 July).
- Burdine NT (1953) Relative Permeability Calculations From Pore Size Distribution Data. *Journal of Petroleum Technology* 5(03):71-78.
- CCME (2014) Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons in Soil - 2014 Progress Report. (Canadian Council of Ministers of the Environment).
- Charbeneau RJ, Johns RT, Lake LW & McAdams MJ (2000) Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids. *Groundwater Monitoring & Remediation* 20(3):147-158.
- Chatzis I, Morrow NR & Lim HT (1983) Magnitude and Detailed Structure of Residual Oil Saturation. *Society of Petroleum Engineers Journal* 23(2):311-326.
- Chevallier E, Demazy N, Cuenca A & Chabert M (2019) Correlation Between Foam Flow Structure in Porous Media and Surfactant Formulation Properties. *Transport in Porous Media* 131(1):43-63.
- Chevron (2007) Diesel Fuels Technical Review. (Chevron Corporation, San Ramon, California).
- Chou SI (1991) Conditions for Generating Foam in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers, Annual Technical Conference and Exhibition*. (Dallas, Texas, October 6-9), p 12.
- Chowdiah P, Misra B, Kilbane JJ, Srivastava VJ & Hayes TD (1998) Foam propagation through soils for enhanced in-situ remediation. *Journal of hazardous materials* 62:265-280.
- Cohen RM & Mercer JW (1990) A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of contaminant hydrology* 6:107-163.
- Conrad SH, Glass RJ & Peplinski WJ (2002) Bench-scale visualization of DNAPL remediation processes in analog heterogeneous aquifers: surfactant floods and in situ oxidation using permanganate. *Journal of contaminant hydrology* 58(1-2):13-49.
- Couto HJ, Massarani G, Biscaia EC, Jr. & Sant'Anna GL, Jr. (2009) Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. *Journal of hazardous materials* 164(2-3):1325-1334.
- Del Campo Estrada E, Bertin H & Atteia O (2015) Experimental Study of Foam Flow in Sand Columns: Surfactant Choice and Resistance Factor Measurement. *Transport in Porous Media* 108(2):1-20.
- Denkov ND (2004) Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 20(22):9463-9505.
- Du D-X, Beni AN, Farajzadeh R & Zitha PLJ (2008) Effect of Water Solubility on Carbon Dioxide Foam Flow in Porous Media: An X-ray Computed Tomography Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(16):6298-6306.
- Du D, Li Y, Zhang D, Dong X, Wang F & Chao K (2019) Experimental study on the inlet behavior of CO₂ foam three phase displacement processes in porous media. *Experimental Thermal and Fluid Science* 103:247-261.
- Dwarakanath V, Jackson RE & Pope GA (2002) Influence of wettability on the recovery of NAPLs from alluvium. *Environ Sci Technol* 36(2):227-231.
- Dwarakanath V & Pope GA (2000) Surfactant Phase Behavior with Field Degreasing Solvent. *Environmental Science & Technology* 34(22):4842-4848.
- Ettinger RA & Radke CJ (1992) Influence of Texture on Steady Foam Flow in Berea Sandstone. *SPE Reservoir Engineering* 7(01):83-90.
- Falls AH, Hirasaki GJ, Patzek TW, Gauglitz DA, Miller DD & Ratulowski T (1988) Development of a Mechanistic Foam Simulator: The Population Balance and Generation by Snap-Off. *SPE Reservoir Engineering* 3(03):884-892.

- Falls AH, Musters JJ & Ratulowski J (1989) The Apparent Viscosity of Foams in Homogeneous Bead Packs. *SPE Reservoir Engineering* 4:155-164.
- Falta RW (1998) Using Phase Diagrams to Predict the Performance of Cosolvent Floods for NAPL Remediation. *Groundwater Monitoring & Remediation* 18(3):94-102.
- Falta RW & Jensen KH (2005) Fundamentals. *Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase Liquids – Water Resources Monograph 17*, Mayer AS & Majid Hassanzadeh S (Édit.) American Geophysical Union, <https://doi.org/10.1029/17WM02>.
- Farajzadeh R, Andrianov A, Bruining H & Zitha PLJ (2009) Comparative Study of CO₂and N₂Foams in Porous Media at Low and High Pressure-Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(9):4542-4552.
- Farajzadeh R, Andrianov A, Krastev R, Hirasaki GJ & Rossen WR (2012) Foam-oil interaction in porous media: implications for foam assisted enhanced oil recovery. *Advances in colloid and interface science* 183-184:1-13.
- Farajzadeh R, Andrianov A & Zitha PLJ (2010) Investigation of Immiscible and Miscible Foam for Enhancing Oil Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(4):1910-1919.
- Farajzadeh R, Eftekhari AA, Hajibeygi H, Kahrobaei S, van der Meer JM, Vincent-Bonnieu S & Rossen WR (2016) Simulation of instabilities and fingering in surfactant alternating gas (SAG) foam enhanced oil recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34:1191-1204.
- Forey N, Atteia O, Omari A & Bertin H (2020) Saponin foam for soil remediation: On the use of polymer or solid particles to enhance foam resistance against oil. *Journal of contaminant hydrology* 228:103560.
- Fried AN (1961) Report of investigations 5866. *The Foam-Drive Process for Increasing the Recovery of Oil*, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C.
- Garrett PR (1993) The Mode of Action of Anitfoams. *Defoaming : Theory and Industrial Applications*, (Surfactant Science Series, Garrett PR (Édit.) CRC Press, Boca Raton, Florida Vol 45.
- Gauglitz PA, Friedmann F, Kam SI & Rossen WR (2002) Foam generation in homogeneous porous media. *Chem Eng Sci* 57(19):4037-4052.
- Higo Y, Oka F, Morishita R, Matsushima Y & Yoshida T (2014) Trinarization of µX-ray CT images of partially saturated sand at different water-retention states using a region growing method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 324:63-69.
- Hildenbrand A, Schlomer S, Krooss BM & Littke R (2004) Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: comparative study with N₂, CO₂ and CH₄. *Geofluids* 4(1):61-80.
- Hirasaki GJ (1989) The Steam-Foam Process. *Journal of Petroleum Technology* 41(05):449-456.
- Hirasaki GJ & Lawson JB (1985) Mechanisms of Foam Flow in Porous Media: Apparent Viscosity in Smooth Capillaries. *Society of Petroleum Engineers Journal* 25(02):176-190.
- Hirasaki GJ, Miller CA, Szafranski R, Lawson JB & Akiya N (1997a) Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation. *Society of Petroleum Engineers, International Symposium on Oilfield Chemistry*. (Houston, Texas, February 18-21), p 10.
- Hirasaki GJ, Miller CA, Szafranski R, Tanzil D, Lawson JB, Meinardus H, Jin M, Lonergan JT, Jackson RE, Pope GA & Wade WH (1997b) Field Demonstration of the Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation. *Society of Petroleum Engineers, Annual Technical Conference and Exhibition*. (San Antonio, Texas, October 5-8), p 16.
- Hounsfield GN (1973) Computerized transverse axial scanning (tomography). 1. Description of system. *Br J Radiol* 46(552):1016-1022.

- Huang C-W & Chang C-H (2000) A laboratory study on foam-enhanced surfactant solution flooding in removing n-pentadecane from contaminated columns. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173(1-3):171-179.
- Huh DG, Cochrane TD & Kovarik FS (1989) The Effect of Microscopic Heterogeneity on CO₂-Foam Mobility: Part 1--Mechanistic Study. *Journal of Petroleum Technology* 41(08):872-879.
- Hunt JR, Sitar N & Udell KS (1988) Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: 1. Analysis of mechanisms. *Water Resources Research* 24(8):1247-1258.
- Hussain AAA, Vincent-Bonnieu S, Kamarul Bahrim RZ, Pilus RM & Rossen WR (2019) The impacts of solubilized and dispersed crude oil on foam in a porous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 579.
- Hussain AAA, Vincent-Bonnieu S, Kamarul Bahrim RZ, Pilus RM & Rossen WR (2020) Impact of Crude Oil on Pre-Generated Foam in Porous Media. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 185.
- Janssen MTG, Pilus RM & Zitha PLJ (2019) A Comparative Study of Gas Flooding and Foam-Assisted Chemical Flooding in Bentheimer Sandstones. *Transport in Porous Media* 131(1):101-134.
- Janssen MTG, Zitha PLJ & Pilus RM (2018) Oil Recovery by Alkaline-Surfactant-Foam ASF Flooding: Effect of Drive Foam Quality on Oil Bank Propagation. *Society of Petroleum Engineers, Improved Oil Recovery Conference*. (Tulsa, Oklahoma, USA, April 14-18).
- Jeong S-W & Corapcioglu MY (2003a) A micromodel analysis of factors influencing NAPL removal by surfactant foam flooding. *Journal of contaminant hydrology* 60(1-2):77-96.
- Jeong S-W & Corapcioglu MY (2003b) Physical model analysis of foam-TCE displacement in porous media. *AIChE Journal* 49(3):782-788.
- Jeong S-W, Corapcioglu MY & Roosevelt SE (2000) Micromodel Study of Surfactant Foam Remediation of Residual Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology* 34(16):3456-3461.
- Jeong SW (2005) Evaluation of the use of capillary numbers for quantifying the removal of DNAPL trapped in a porous medium by surfactant and surfactant foam floods. *Journal of colloid and interface science* 282(1):182-187.
- Jeong SW & Corapcioglu MY (2005) Force analysis and visualization of NAPL removal during surfactant-related floods in a porous medium. *Journal of hazardous materials* 126(1-3):8-13.
- Jones SA, van der Bent V, Farajzadeh R, Rossen WR & Vincent-Bonnieu S (2016) Surfactant screening for foam EOR: Correlation between bulk and core-flood experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 500:166-176.
- K.E. Martel, Martel R, Lefebvre R & Gélinas PJ (1998) Laboratory Study of Polymer Solutions Used for Mobility Control During In Situ NAPL Recovery. *Groundwater Monitoring & Remediation* 18(3):103-113.
- Kadri T, Magdouli S, Rouissi T & Brar SK (2018) Ex-situ biodegradation of petroleum hydrocarbons using Alcanivorax borkumensis enzymes. *Biochemical Engineering Journal* 132:279-287.
- Karthick RA & Chattopadhyay P (2017) Remediation of Diesel Contaminated Soil by Tween-20 Foam Stabilized by Silica Nanoparticles. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 8(3):194-198.
- Kelcz F, Joseph PM & Hilal SK (1979) Noise considerations in dual energy CT scanning. *Med Phys* 6(5):418-425.
- Ketcham RA & Iturrino GJ (2005) Nondestructive high-resolution visualization and measurement of anisotropic effective porosity in complex lithologies using high-resolution X-ray computed tomography. *Journal of Hydrology* 302(1-4):92-106.
- Khatib ZI, Hirasaki GJ & Falls AH (1988) Effects of Capillary Pressure on Coalescence and Phase Mobilities in Foams Flowing Through Porous Media. *SPE Reservoir Engineering* 3(03):919-926.

- Kilbane JJ, Chowdiah P, Kayser KJ, Misra B, Jackowski KA, Srivastava VJ, Sethu GN, Nikolov AD, Wasan DT & Hayes TD (1997) Remediation of contaminated soils using foams. *Land Contamination & Reclamation* 5(1):41-54.
- Koczo K, Lobo L & Wasan DT (1992) Effect of oil on foam stability: aqueous film stabilized by emulsions. *Journal of colloid and interface science* 150:492-506.
- Kommalapati RR, Valsaraj KT, Constant WD & Roy D (1998) Soil flushing using colloidal gas aphrons suspensions generated from a plant-based surfactant. *Journal of hazardous materials* 60(1):73-87.
- Kovscek AR & Bertin HJ (2003) Foam mobility in heterogeneous porous media: II. Experimental observations. *Transport in Porous Media* 52(1):37-49.
- Kovscek AR & Radke CJ (1994) Fundamentals of Foam Transport in Porous Media. *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, (Advances in Chemistry: 10.1021/ba-1994-0242.ch003. p 115-163.
- Lake LW (1989) *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 550 p
- Larmagnat S, Des Roches M, Daigle L-F, Francus P, Lavoie D, Raymond J, Malo M & Aubiès-Trouilh A (2019) Continuous porosity characterization: Metric-scale intervals in heterogeneous sedimentary rocks using medical CT-scanner. *Marine and Petroleum Geology* 109:361-380.
- Lefebvre R & Boutin A (2000) Evaluation of free LNAPL volume and producibility in soils. *1st Joint IAH-CNC and CGS Groundwater Specialty Conference, 53rd Canadian Geotechnical Conference*. (Montreal, Canada, October 15-18), p 143-150.
- Lefebvre R & Martel R (2019) Réhabilitation in situ des contaminants organiques. *Centre Eau-Terre-Environnement, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, Canada*. (Notes de cours).
- Li RF, Hirasaki G, Miller CA & Masalmeh SK (2013) Wettability Alteration and Foam Mobility Control in a Layered, 2D Heterogeneous Sandpack. *SPE Journal* 17(04):1207-1220.
- Li RF, Yan W, Liu S, Hirasaki G & Miller CA (2010) Foam Mobility Control for Surfactant Enhanced Oil Recovery. *SPE Journal* 15(04):928-942.
- Long B, Takayama H, Mukunoki T, Montreuil S, Brunelle C, Des Roches M & Daigle L-F (2015) Evolution of the ripple field under a wave regime on the offshore of the breaker bar, along the beach profile: Experiment using CT-Scan imaging. *2nd International Conference on Tomography of Materials and Structures - ICTMS 2015*. (Quebec City, Canada, June 29 - July 3).
- Longpré-Girard M, Martel R, Robert T, Lefebvre R, Lauzon J-M & Thomson N (2019) Surfactant Foam Selection for Enhanced Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPL) Recovery in Contaminated Aquifers. *Transport in Porous Media* 131(1):65-84.
- Longpré-Girard M, Martel R, Robert T, Lefebvre R & Lauzon JM (2016) 2D sandbox experiments of surfactant foams for mobility control and enhanced LNAPL recovery in layered soils. *Journal of contaminant hydrology* 193:63-73.
- Maire J (2018) *Développement de techniques pour la remédiation d'aquifères pollués par des composés organochlorés*. Thèse de doctorat (Institut UTINAM, Université Bourgogne Franche-Comté, Besançon, France). 282 p
- Maire J, Brunol E & Fatin-Rouge N (2018a) Shear-thinning fluids for gravity and anisotropy mitigation during soil remediation in the vadose zone. *Chemosphere* 197:661-669.
- Maire J, Coyer A & Fatin-Rouge N (2015) Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated compounds-DNAPLs. *Journal of hazardous materials* 299:630-638.
- Maire J & Fatin-Rouge N (2017) Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *Journal of hazardous materials* 321:247-255.
- Maire J, Joubert A, Kaifas D, Invernizzi T, Marduel J, Colombano S, Cazaux D, Marion C, Klein PY, Dumestre A & Fatin-Rouge N (2018b) Assessment of flushing methods for the removal of heavy

- chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *The Science of the total environment* 612:1149-1158.
- Manlowe DJ & Radke CJ (1990) A Pore-Level Investigation of Foam/Oil Interactions in Porous Media. *SPE Reservoir Engineering* 5:495-502.
- Mannhardt K, Novosad JJ & Schramm LL (1998) Foam/oil interactions at reservoir conditions. *Society of Petroleum Engineers, DOE Improved Oil Recovery Symposium*. (Tulsa, Oklahoma, April 19-22).
- Mannhardt K & Svorstøl I (1999) Effect of oil saturation on foam propagation in Snorre reservoir core. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 23(3-4):189-200.
- Mariano AP, Bonotto DM, de Franceschi de Angelis D, Pirollo MP & Contiero J (2008) Biodegradability of commercial and weathered diesel oils. *Brazilian Journal of Microbiology* 39(1):133-142.
- Martel R & Gélinas PJ (1996) Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers. *Ground Water* 34(1):143-154.
- Martel R, Gélinas PJ & Desnoyers JE (1998a) Aquifer washing by micellar solutions: 1. Optimization of alcohol-surfactant-solvent solutions. *Journal of contaminant hydrology* 29(4):319-346.
- Martel R, Gelinas PJ, Desnoyers JE & Masson A (1993) Phase Diagrams to Optimize Surfactant Solutions for Oil and DNAPL Recovery in Aquifers. *Ground Water* 31(5):789-800.
- Martel R, Hebert A, Lefebvre R, Gelinas P & Gabriel U (2004) Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *Journal of contaminant hydrology* 75(1-2):1-29.
- Martel R, Lefebvre R & Gélinas PJ (1998b) Aquifer washing by micellar solutions: 2. DNAPL recovery mechanisms for an optimized alcohol-surfactant-solvent solution. *Journal of contaminant hydrology* 30(1-2):1-31.
- MathWorks (2020) Image Processing Toolbox: User's Guide. (https://www.mathworks.com/help/pdf_doc/images/index.html).
- Mattes D, Haynor DR, Vesselle H, Lewellyn TK & Eubank W (2001) Nonrigid multimodality image registration. *Medical Imaging 2001: Image Processing*. July 3, 2001) Society of Photographic Instrumentation Engineers, p 1609-1620.
- Miao X, Wang Y, Zhang L, Wei N & Li X (2019) Improved Vinegar & Wellington calibration for estimation of fluid saturation and porosity from CT images for a core flooding test under geologic carbon storage conditions. *Micron* 124:102703.
- Mualem Y (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12(3):513-522.
- Mulligan CN & Eftekhari F (2003) Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. *Engineering Geology* 70(3-4):269-279.
- Mulligan CN & Wang S (2006) Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam. *Engineering Geology* 85(1-2):75-81.
- Mulligan CN & Yong RN (2004) Natural attenuation of contaminated soils. *Environment international* 30(4):587-601.
- Mulligan CN, Yong RN & Gibbs BF (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60(1-4):371-380.
- Myers D (1999) Surface Activity and Surfactant Structures. *Surfaces, interfaces and colloids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, New York. p 21-39.
- Myers TJ & Radke CJ (2000) Transient Foam Displacement in the Presence of Residual Oil: Experiment and Simulation Using a Population-Balance Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39(8):2725-2741.

- Nguyen P, Fadaei H & Sinton D (2014) Pore-Scale Assessment of Nanoparticle-Stabilized CO₂ Foam for Enhanced Oil Recovery. *Energy & Fuels* 28(10):6221-6227.
- Nguyen QP, Currie PK & Zitha PLJ (2005) Effect of Crossflow on Foam-Induced Diversion in Layered Formations. *SPE Journal* 10(01):54-65.
- Nikolov AD, Wasan DT, Huang DW & Edwards DA (1986) The effect of oil on foam stability: Mechanisms and implications for oil displacement by foam in porous media. *Society of Petroleum Engineers, 61st Annual Technical Conference and Exhibition*. (New Orleans, Louisiana, October 5-8), p 16.
- Osei-Bonsu K, Grassia P & Shokri N (2017a) Investigation of foam flow in a 3D printed porous medium in the presence of oil. *Journal of colloid and interface science* 490:850-858.
- Osei-Bonsu K, Grassia P & Shokri N (2017b) Relationship between bulk foam stability, surfactant formulation and oil displacement efficiency in porous media. *Fuel* 203:403-410.
- Osei-Bonsu K, Shokri N & Grassia P (2015) Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 481:514-526.
- Osterloh WT & Jante Jr MJ (1992) Effects of Gas and Liquid Velocity on Steady-State Foam Flow at High Temperature. *Society of Petroleum Engineers, Enhanced Oil Recovery Symposium*. (Tulsa, Oklahoma, April 22-24), p 12.
- Parker JC (1989) Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics* 27(3):311-328.
- Patton JT, Holbrook ST & Hsu W (1983) Rheology of Mobility-Control Foams. *Society of Petroleum Engineers Journal* 23(03):456-460.
- Patzek TW (1996) Field Applications of Steam Foam for Mobility Improvement and Profile Control. *SPE Reservoir Engineering* 11(2):79-86.
- Pauwels E, Dhaene J, De Muynck E. A, Dierick M & Van Hoorebeke L (2015) Optimization of scanner parameters for dual energy micro-CT. *2nd International Conference on Tomography of Materials and Structures*. (Quebec City, Canada, June 29 - July 3).
- Peksa AE, Wolf K-HAA & Zitha PLJ (2015) Bentheimer sandstone revisited for experimental purposes. *Marine and Petroleum Geology* 67:701-719.
- Pelc NJ (2008) Dual Energy CT: Physics Principles. *50th AAPM Annual Meeting, Session: CE-Imaging: Physics and Technology of Computed Tomography I*. (Houston, Texas, American Association of Physicists in Medicine).
- Pennell KD, Pope GA & Abriola LM (1996) Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Surfactant Flushing. *Environmental Science & Technology* 30(4):1328-1335.
- Pini R & Madonna C (2015) Moving across scales: a quantitative assessment of X-ray CT to measure the porosity of rocks. *Journal of Porous Materials* 23(2):325-338.
- Portois C, Boeije CS, Bertin HJ & Atteia O (2018a) Foam for Environmental Remediation: Generation and Blocking Effect. *Transport in Porous Media* 124(3):787-801.
- Portois C, Essouayed E, Annable MD, Guiserix N, Joubert A & Atteia O (2018b) Field demonstration of foam injection to confine a chlorinated solvent source zone. *Journal of contaminant hydrology* 214:16-23.
- Ransohoff TC & Radke CJ (1988) Mechanisms of Foam Generation in Glass-Bead Packs. *SPE Reservoir Engineering* :573-585.
- Rasband WS (1997) ImageJ. (U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA).
- Ripple CD, James RV & Rubin J (1973) Radial particle-size segregation during packing of particles into cylindrical containers. *Power Tech* 8:165-175.

- Robert T, Martel R, Conrad SH, Lefebvre R & Gabriel U (2006) Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model. *Journal of contaminant hydrology* 86(1-2):3-31.
- Robert T, Martel R & Lefebvre R (2011) Use of an intermediate scale physical model for 3D in situ trial of LNAPL remediation technology trains. *GeoHydro, Joint meeting of the Canadian Quaternary Association and the Canadian Chapter of the International Association of Hydrogeologists*. (Quebec City, Canada, p 8.
- Robert T, Martel R, Lefebvre R, Lauzon J-M & Morin A (2016) Field Tracer Test for the Design of LNAPL Source Zone Surfactant Flushing. *Groundwater Monitoring & Remediation* 36(2):68-82.
- Robert T, Martel R, Lefebvre R, Lauzon JM & Morin A (2017) Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation. *Journal of contaminant hydrology* 204:57-65.
- Rossen WR & Wang MW (1999) Modeling foams for acid diversion. *Society of Petroleum Engineers Journal* 4:92-100.
- Rothmel RK, Peters RW, St. Martin E & DeFlaun MF (1998) Surfactant Foam/Bioaugmentation Technology for In Situ Treatment of TCE-DNAPLs. *Environmental Science & Technology* 32(11):1667-1675.
- Roy D, Kommalapati RR, Valsaraj KT & Constant WD (1994) Soil flushing of residual transmission fluid: Application of Colloidal Gas Aphron suspensions and conventional surfactant solutions. *Water Research* 29(2):589-595.
- Roy D, Kongara S & Valsaraj KT (1995) Application of surfactant solutions and colloidal gas aphron suspensions in flushing naphthalene from a contaminated soil matrix. *Journal of hazardous materials* 42(3):247-263.
- Sabatini DA, Knox RC, Harwell JH & Wu B (2000) Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems. *Journal of contaminant hydrology* 45(1-2):99-121.
- Schindelin J, Arganda-Carreras I, Frise E, Kaynig V, Longair M, Pietzsch T, Preibisch S, Rueden C, Saalfeld S, Schmid B, Tinevez JY, White DJ, Hartenstein V, Eliceiri K, Tomancak P & Cardona A (2012) Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods* 9(7):676-682.
- Schramm LL & Marangoni DG (2000) Surfactants and their solutions : Basic principals. *Surfactants : Fundamentals and applications in the petroleum industry*, Schramm LL (Édit.) Cambridge University Press, Cambridge. p 3-50.
- Schramm LL & Novosad JJ (1990) Micro-visualization of foam interactions with a crude oil. *Colloids and Surfaces* 46(1):21-43.
- Schwille F (1984) Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone. *Pollutants in porous media*, (Ecological studies, Yaron B, Dagan G & Goldschmid J (Édit.) Vol 47. p 27-48.
- Seibert JA (2004) X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production. *Journal of Nuclear Medicine Technology* 32(3):139-147.
- Seibert JA & Boone JM (2005) X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 2: X-Ray Interactions and Image Formation. *Journal of Nuclear Medicine Technology* 33(1):3-18.
- Sheng JJ (2013) Introduction to MEOR and its Field Application in China. *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*, Sheng JJ (Édit.) Elsevier, Oxford. p 543-560.
- Siemens (<https://www.siemens-healthineers.com/en-us/computed-tomography/ecoline-refurbished-systems/somatomdefinitionas>).
- Simjoo M, Dong Y, Andrianov A, Talanana M & Zitha PLJ (2013a) CT Scan Study of Immiscible Foam Flow in Porous Media for Enhancing Oil Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(18):6221-6233.

- Simjoo M, Rezaei T, Andrianov A & Zitha PLJ (2013b) Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 438:148-158.
- Simjoo M & Zitha PLJ (2013) Effects of Oil on Foam Generation and Propagation in Porous Media. *Society of Petroleum Engineers, Enhanced Oil Recovery Conference*. (Kuala Lumpur, Malaysia, July 2-4).
- Singh K & Marangoni DG (2007) Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: the pH and spacer effect. *Journal of colloid and interface science* 315(2):620-626.
- Singh R & Mohanty KK (2017) Foam flow in a layered, heterogeneous porous medium: A visualization study. *Fuel* 197:58-69.
- St-Pierre C, Martel R, Gabriel U, Lefebvre R, Robert T & Hawari J (2004) TCE recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions: phase diagrams and sand column experiments. *Journal of contaminant hydrology* 71(1-4):155-192.
- Sun Q, Li Z, Li S, Jiang L, Wang J & Wang P (2014) Utilization of Surfactant-Stabilized Foam for Enhanced Oil Recovery by Adding Nanoparticles. *Energy & Fuels* 28(4):2384-2394.
- Suthersan S, Koons B & Schnobrich M (2015) Contemporary Management of Sites with Petroleum LNAPL Presence. *Groundwater Monitoring & Remediation* 35(1):23-29.
- Suthersan SS (1997) *Remediation Engineering : Design Concepts*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2
- Tang J, Vincent-Bonnieu S & Rossen W (2018) Experimental Investigation of the Effect of Oil on Steady-State Foam Flow in Porous Media. *SPE Journal* 24(01):140-157.
- Tang J, Vincent-Bonnieu S & Rossen WR (2019) CT coreflood study of foam flow for enhanced oil recovery: The effect of oil type and saturation. *Energy* 188.
- Tanzil D, Hirasaki GJ & Miller CA (2002) Conditions for Foam Generation in Homogeneous Porous Media. *Society of Petroleum Engineers, DOE Improved Oil Recovery Symposium*. (Tulsa, Oklahoma, April 13-17).
- Taylor TP, Rathfelder KM, Pennell KD & Abriola LM (2004) Effects of ethanol addition on micellar solubilization and plume migration during surfactant enhanced recovery of tetrachloroethene. *Journal of contaminant hydrology* 69(1-2):73-99.
- Tomlinson DW, Thornton SF, Thomas AO, Leharne SA & Wealthall GP (2014) *An Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface*. Contaminated Land: Applications in Real Environments (CL:AIRE), London
- Treyvaud G, Francus P, Daigle L-F & Des Roches M (2017) A broader view of the archaeological space ITRAX™ Core scanner (X-ray microfluorescence, microradiography) and CT-scan (tomography). *Congrès de l'Association Canadienne d'Archéologie - CAA*. (Gatineau, Canada, 4-7 May).
- USACE (2013) *Environmental quality: In-situ air sparging*. U.S. Army Corps of Engineers (USACE), Engineer Manual. EM 200-1-19, 31 December. 178 p
- van Genuchten MT (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* 44:892-898.
- Vikingstad AK, Aarra MG & Skauge A (2006) Effect of surfactant structure on foam-oil interactions: Comparing fluorinated surfactant and alpha olefin sulfonate in static foam tests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 279(1-3):105-112.
- Vikingstad AK, Skauge A, Høiland H & Aarra M (2005) Foam-oil interactions analyzed by static foam tests. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260(1-3):189-198.
- Vinegar HJ & Wellington SL (1987) Tomographic Imaging of Three-Phase Flow Experiments. *Review of Scientific Instruments* 58(1):96-107.

- Volgyes D, Pedersen M, Stray-Pedersen A, Waaler D & Martinsen AC (2017) How Different Iterative and Filtered Back Projection Kernels Affect Computed Tomography Numbers and Low Contrast Detectability. *J Comput Assist Tomogr* 41(1):75-81.
- Wang H & Chen J (2012) Enhanced flushing of polychlorinated biphenyls contaminated sands using surfactant foam: Effect of partition coefficient and sweep efficiency. *Journal of Environmental Sciences* 24(7):1270-1277.
- Wang S & Mulligan CN (2004) An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil. *Chemosphere* 57(9):1079-1089.
- Wasan DT, Nikolov AD, Huang DW & Edwards DA (1988) Foam stability: Effects of oil and film stratification. *Surfactant-Based Mobility Control*, Smith DH (Édit.) American Chemical Society, Washington, DC Vol 373. p 136-162.
- Wellington SL & Vinegar HJ (1987) X-Ray Computerized Tomography. *Journal of Petroleum Technology* 39(08):885-898.
- Withjack EM (1988) Computed Tomography for Rock-Property Determination and Fluid-Flow Visualization. *SPE Formation Evaluation* 3(04):696-704.
- Woodward RP (2000) Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method. *First Ten Angstroms*.
- Yan S, Wei-guo C, Ya-bin L, xin W & Jian W (2019) Enhanced removal efficiency and influencing factors of nitrobenzene in soil by foam flushing. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 295.
- Yang W, Wang T, Fan Z, Miao Q, Deng Z & Zhu Y (2017) Foams Stabilized by In Situ-Modified Nanoparticles and Anionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Energy & Fuels* 31(5):4721-4730.
- Yu Y, Soukup ZA & Saraji S (2019) An experimental study of in-situ foam rheology: Effect of stabilizing and destabilizing agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 578.