

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

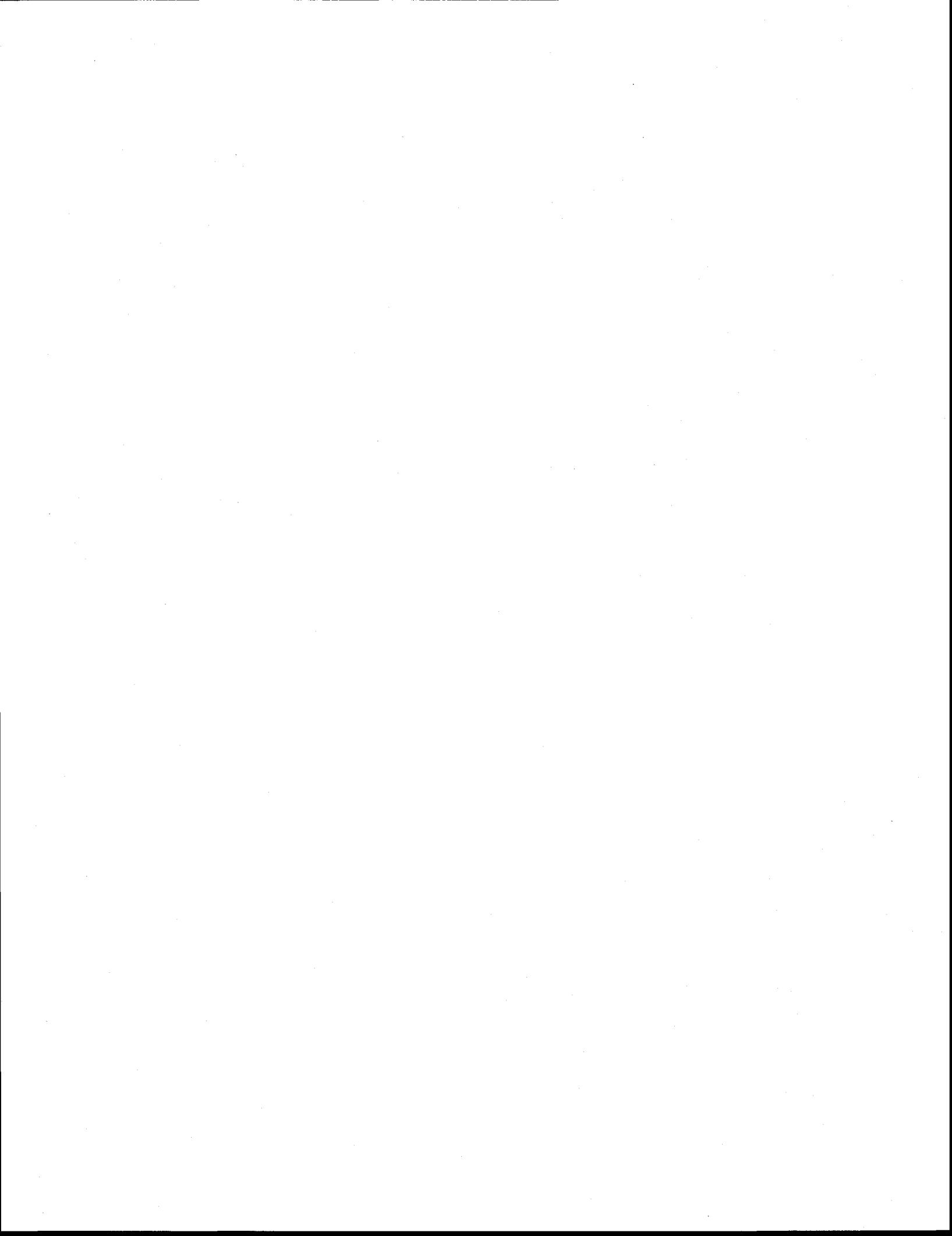
**DÉCONTAMINATION DE SOLS CONTAMINÉS PAR DU CUIVRE DU ZINC
ET DES HAP PROVENANT DE DÉCHETS MÉTALLURGIQUES**

Par
Sara Bisone

Thèse présentée pour l'obtention du grade
de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examinateur externe	Maria-Cornelia Iliuta Université Laval (Québec)
Examinateur externe	Catherine Mulligan Université Concordia (Montréal)
Examinateur interne	Mario Bergeron INRS - Eau Terre Environnement
Directeur de recherche	Guy Mercier INRS - Eau Terre Environnement
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS - Eau Terre Environnement



REMERCIEMENTS

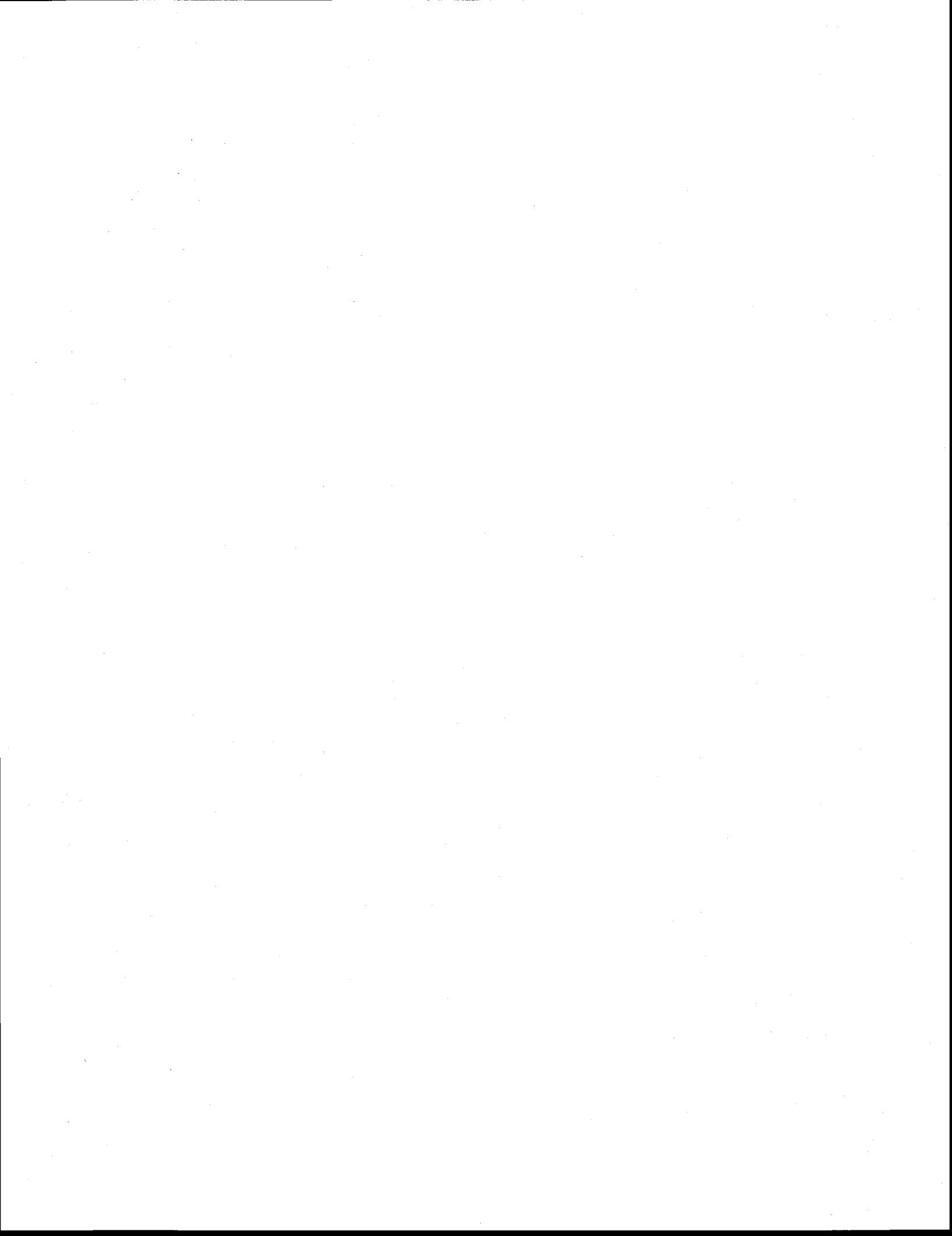
Je tiens à remercier les organismes qui ont permis l'accomplissement de ce projet de doctorat, la Tecosol Inc. et l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE).

Je remercie mon directeur de thèse Guy Mercier et mon co-directeur Jean-François Blais pour m'avoir guidé durant ces trois années de doctorat. J'ai beaucoup apprécié leur disponibilité et leur présence.

Je tiens à remercier Myriam Chartier pour son aide au labo, ses conseils et son enthousiasme.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce projet. Lan Huong Tran pour son support et pour les analyses des HAP. Les stagiaires, Laure Detolsan, Céline Dam Hieu et Valérie Potron, pour l'aide dans la réalisation des essais de laboratoire. Toute l'équipe du labo lourd pour la bonne ambiance au travail et les moments partagés.

Je termine en remerciant qui m'est resté proche malgré la distance.



AVANT-PROPOS

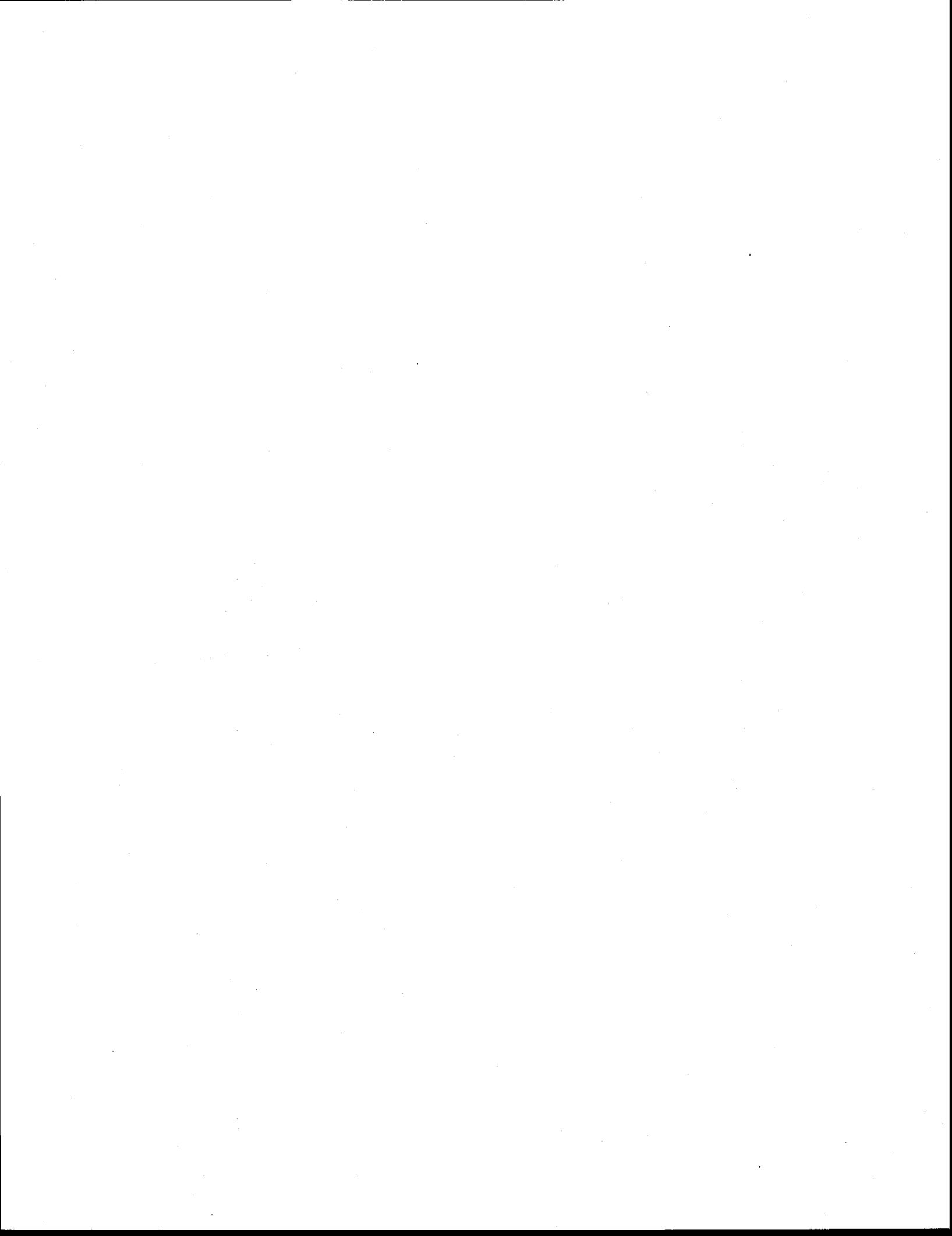
L'ensemble de cette thèse porte sur la décontamination d'un sol pollué par des métaux et d'un mélange de sols pollués par des métaux et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La thèse se compose de deux parties. La première, la synthèse (**Chapitre I**), aborde la problématique, illustre la méthodologie suivie, les objectifs du doctorat et donne un aperçu des principaux résultats.

La deuxième partie présente les trois articles rédigés au cours du doctorat. Le premier article "*Toxic metals removal from polluted soil by acid extraction*" (**Chapitre II**), publié dans la revue "*Water, Air & Soil Pollution*", traite principalement des résultats portant sur l'extraction des polluants présents dans les sols par lixiviation chimique et du choix des conditions opératoires.

Le deuxième article "*Counter-current metal leaching and precipitation for soil remediation*" (**Chapitre III**), soumis à la revue "*Soil and Sediment Contamination*", décrit le procédé de lixiviation en plusieurs étapes et son fonctionnement en mode contre-courant avec traitement final des effluents. Les procédés simple et en contre-courant sont comparés sur la base des quantités d'eau et d'acide utilisés ainsi que de leurs rendements. Une étude technico-économique figure également dans cet article.

Le troisième article "*Metals and polycyclic aromatic hydrocarbons decontamination from a slag polluted soil*" (**Chapitre IV**), soumis à la revue "*Journal of Hazardous Materials*", présente une filière complète de traitement de sols pollués, ainsi que les rendements d'extraction des contaminants. La faisabilité du procédé est évaluée grâce à une analyse technico-commerciale, ce qui a permis d'estimer les coûts du procédé à l'échelle industrielle. Les tests décrits dans les deux premiers articles ont permis l'obtention de meilleures conditions de lixiviation, utilisées par la suite dans le procédé complet qui est illustré au Chapitre IV.



RÉSUMÉ

L'industrie a contribué de façon très significative à la pollution des sols. Les activités métallurgiques en particulier sont cause de contamination en métaux. Ce type de contamination est souvent associé à une pollution organique (hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP). Il est estimé que 11% des sols contaminés au Québec sont affectés d'une contamination mixte (métaux et organiques). Malgré le grand nombre de cas de contamination mixte les études pour l'extraction simultanée des deux classes de contaminants sont assez rares par rapport aux traitements individuels, soit des métaux soit des composés organiques. L'objectif de l'étude est la mise au point d'un procédé simple et efficace qui puisse décontaminer de façon simultanée des métaux et des HAP.

Les sols, objets principaux de l'étude, ont été échantillonnés à Montréal sur le Site du Canal Lachine. Ces sols présentent une forte concentration en Cu et en Zn provenant de scories métallurgiques et une faible pollution en HAP. Afin de pouvoir vérifier les rendements d'extraction des HAP, un cinquième sol fortement contaminé en HAP a été utilisé. La provenance de ce dernier est confidentielle, par conséquent, aucune information ne sera donnée.

Le procédé présenté se base principalement sur l'utilisation de techniques physiques, tels que le concassage, les séparations gravimétriques et l'attrition. L'extraction des HAP a été effectuée par l'ajout de surfactant lors des attritions. Les fractions granulométriques plus fines ont été traitées par lixiviation avec l'acide sulfurique.

Les différentes techniques d'extraction ont été testées sur les fractions granulométriques opportunes pour établir les meilleures conditions opératoires. Une caractérisation physico-chimique du sol a supporté le choix des techniques.

En ce qui concerne la lixiviation, les conditions optimales (température, pourcentage de solide, pH et temps de réaction) ont d'abord été définies, puis un procédé en cinq étapes successives de lixiviation, suivies de trois étapes de rinçage à l'eau a été étudié. Ce procédé de décontamination par voie chimique a permis d'obtenir des rendements d'extraction de 88% pour le Cu et 86% pour le Zn sur la fraction < 0,125 mm.

Afin de minimiser l'utilisation d'eau et de réactif, un procédé en contre-courant pour la récupération des eaux a été mis en place. Les rendements d'extraction mesurés par ce procédé de contre-courant sont comparables à ceux obtenus par le procédé de lixiviation simple. En revanche, le procédé en contre-courant permet d'utiliser la moitié d'acide et huit fois moins d'eau.

La filière de traitement prévoit une séparation en plusieurs fractions granulométriques. Le sol de granulométrie supérieure à 25 mm ne nécessite pas de traitement car les concentrations en polluants sont inférieures aux limites du règlement québécois. La fraction entre 10 et 25 mm est traitée par attrition. Le sol entre 1 et 10 mm est concassé pour le réduire à un diamètre inférieur à 1 mm et attrité. Suite à l'attrition, il est séparé en deux sous-fractions : < 0,125 mm et 0,125-1 mm. La première est traitée par lixiviation chimique et la deuxième avec une table à secousses. Une attrition suivie par une séparation sur la table de Wilfley est appliquée aussi à la fraction entre 0,125 et 1 mm. Enfin, la fraction < 0,125 mm est traitée par lixiviation acide.

Le procédé global a été appliqué sur trois mélanges de sols avec différents niveaux de contamination métallique et sur un quatrième mélange caractérisé par une contamination mixte. Pour ce dernier, toutes les attritions ont été effectuées en ajoutant un surfactant pour permettre l'extraction des HAP. Les pourcentages d'extraction totale varient de 49% à 73% pour le Cu et de 43% à 63% pour le Zn. En ce qui concerne les HAP, un taux moyen d'extraction d'environ 92% a été observé.

Ce type de contamination métallique est difficile à traiter à cause de la présence de métaux dans les scories métallurgiques. Une séparation complète des scories du sol serait souhaitable. En ce qui concerne la pollution organique (HAP), la table de Wilfley contribue pour beaucoup à l'extraction des HAP.

Finalement, une étude technico-économique a été réalisée sur le procédé d'enlèvement des métaux et sur le procédé simultané d'enlèvement des métaux et des HAP. Cette étude révèle que l'adaptation du procédé pour le traitement d'une contamination mixte n'entraîne pas de hausse significative des coûts de traitement et est réalisable sur le plan technique.

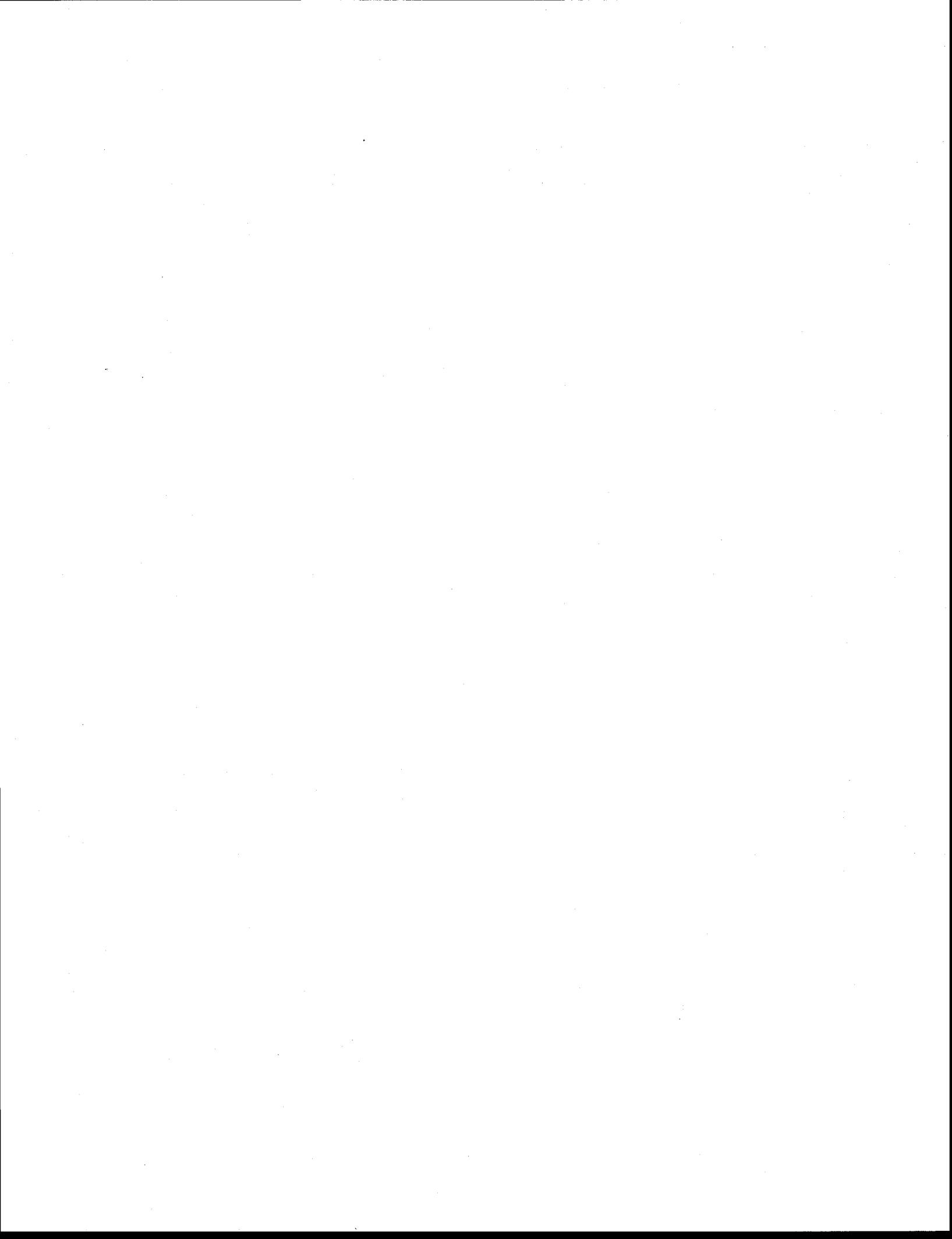


TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT-PROPOS	V
RÉSUMÉ.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES ÉQUATIONS	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XXI
PARTIE 1 : SYNTHESE	1
1 CHAPITRE I : SYNTHESE	3
1.1 INTRODUCTION	3
1.2 REVUE DE LITTERATURE	5
1.2.1 <i>Sols contaminés</i>	5
1.2.2 <i>Cadre réglementaire et actions</i>	7
1.2.3 <i>Contaminants à l'étude</i>	15
1.2.4 <i>Techniques de décontamination</i>	24
1.3 CONTEXTE DU CANAL LACHINE A MONTREAL.....	41
1.4 HYPOTHESE, OBJECTIFS ET ORIGINALITE DE LA THESE.....	43
1.5 METHODOLOGIE	46
1.5.1 <i>Démarche méthodologique</i>	46
1.5.2 <i>Échantillonnage</i>	47

1.5.3	<i>Caractérisation des sols étudiés</i>	48
1.5.4	<i>Essais de décontamination</i>	50
1.5.5	<i>Mesures analytiques</i>	54
1.5.6	<i>Filière complète de traitement</i>	54
1.5.7	<i>Étude technico-économique</i>	55
1.6	PRINCIPAUX RESULTATS ET DISCUSSION GENERALE.....	57
1.6.1	<i>Caractérisation</i>	57
1.6.2	<i>Lixiviation chimique</i>	66
1.6.3	<i>Procédé complet</i>	70
1.6.4	<i>Bilan technico-économique</i>	82
1.7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	83
1.7.1	<i>Recommandations</i>	85
	PARTIE 2 : ARTICLES	87
2	CHAPITRE II : TOXIC METALS REMOVAL FROM POLLUTED SOIL BY ACID EXTRACTION	89
2.1	RESUME	93
2.2	ABSTRACT.....	95
2.3	INTRODUCTION	97
2.4	METHODOLOGY	99
2.4.1	<i>Soil sampling and characterisation</i>	99
2.4.2	<i>Sequential extraction and microanalysis</i>	99
2.4.3	<i>Acid consumption</i>	100
2.4.4	<i>Acid extraction</i>	100
2.4.5	<i>Analytical</i>	101
2.5	RESULTS AND DISCUSSION	103
2.5.1	<i>Soil characteristics</i>	103
2.5.2	<i>Particle size and metals distribution</i>	106

2.5.3	<i>Metal speciation</i>	107
2.5.4	<i>SEM-EDS analysis</i>	110
2.5.5	<i>Acid consumption</i>	112
2.5.6	<i>Acid extraction assays</i>	113
2.6	CONCLUSION	127
3	CHAPITRE III: COUNTER-CURRENT METAL LEACHING AND PRECIPITATION FOR SOIL REMEDIATION....	129
3.1	RESUME	131
3.2	ABSTRACT.....	133
3.3	INTRODUCTION	135
3.4	MATERIALS AND METHODS.....	138
3.4.1	<i>Soil</i>	138
3.4.2	<i>Chemical leaching</i>	138
3.4.3	<i>Precipitation</i>	141
3.4.4	<i>Analytical</i>	141
3.4.5	<i>Modeling of the distribution of metal species</i>	142
3.4.6	<i>Techno-economic evaluation</i>	142
3.5	RESULTS AND DISCUSSION	144
3.5.1	<i>Chemical leaching tests</i>	144
3.5.2	<i>Precipitation</i>	152
3.5.3	<i>Modeling of the distribution of metal species</i>	158
3.5.4	<i>Techno-economic evaluation</i>	161
3.6	CONCLUSION	164
4	CHAPITRE IV: METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS DECONTAMINATION FROM A SLAG POLLUTED SOIL	167
4.1	RESUME	171

4.2	ABSTRACT.....	173
4.3	INTRODUCTION	175
4.3.1	<i>Remediation techniques</i>	176
4.4	MATERIALS AND METHODS.....	179
4.4.1	<i>Soil sampling and characterization</i>	179
4.4.2	<i>Analytical</i>	185
4.4.3	<i>Techno-economic evaluation</i>	186
4.5	RESULTS AND DISCUSSION	187
4.5.1	<i>Soil characteristics</i>	187
4.5.2	<i>Soil treatment</i>	196
4.5.3	<i>Techno-economic evaluation</i>	208
4.6	CONCLUSION.....	210
	RÉFÉRENCES.....	211

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Normes du MDDEP et CCME ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sol sec).....	11
Tableau 1.2	Gammes de valeur de concentration (mg kg^{-1}) des métaux dans les terrains naturels en France.....	13
Tableau 1.3	Concentrations (mg kg^{-1}) du seuil de contamination (CSC) dans le sol et sous-sol pour les différentes destinations (Annexe au D.lgs 3 avril 2006, n. 152) – Italie.....	14
Tableau 1.4	Caractéristiques physico-chimiques des quatre sols (fraction < 2 mm).....	58
Tableau 1.5	Granulochimie Cu et Zn (fraction < 2 mm).....	60
Tableau 1.6	Comparaison des procédés de décontamination par lixiviation simple et lixiviation en contre-courant.....	69
Tableau 1.7	Traitemen simultané des métaux et HAP sur le mélange MIX D.....	72
Tableau 1.8	Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 10 – 25 mm.....	73
Tableau 1.9	Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 0,125 – 1 mm provenant du concassage.....	74
Tableau 1.10	Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction < 0,125 mm provenant du concassage.....	76
Tableau 1.11	Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 0,125 - 1 mm provenant du tamisage 1.....	77
Tableau 1.12	Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction < 0,125 mm provenant du tamisage 1.....	78
Tableau 2.1	Physical and chemical characteristics of the soil samples (fraction <2 mm).....	104
Tableau 2.2	Inorganic pollutant concentrations (mg kg^{-1} of dry soil) in the fractions <2 and <0.125 mm of the soil samples.....	105
Tableau 2.3	Mineralogical study on fraction <0.125 mm. Repartition of Cu and Zn.....	111
Tableau 2.4	Operating parameters for the decontamination of the TE-19/23 soil sample using multiple leaching and washing steps (leaching time = 1 h, T = 20°C, PD = 10%).....	120
Tableau 2.5	Mass balance (mg) of the metals for the decontamination of the TE-19/23 soil sample using multiple leaching and washing steps (leaching time = 1 h, T = 20°C, PD = 10%).....	124
Tableau 3.1	Element removal during CCLP tests. All samples (from A to J) have been considered.....	145
Tableau 3.2	Mass balance (mg) of the metals during the CCLP tests.....	151
Tableau 3.3	Precipitation test conditions used for treatment of conventional and CCLP solutions*.....	155
Tableau 3.4	Leachats composition and precipitation yields using NaOH and Ca(OH) ₂ for treatment of conventional acid extraction and CCLP effluents.....	157
Tableau 3.5	Distribution of the metal species produced before and after addition of NaOH and Ca(OH) ₂ (pH 9.0) into the soil leaching solution according to MINEQL+ software (version 4.5).....	160
Tableau 3.6	Techno-economic evaluation of the different soil decontamination scenarios*.....	162
Tableau 4.1	Composition (%) of the four soil mixtures used for the decontamination process tests.....	181
Tableau 4.2	Pollutant concentrations (mg kg^{-1}) in soils and Quebec law limits for fraction < 2 mm.....	189
Tableau 4.3	SEM-EDS analysis. Classification of particles containing copper (TE-19 / TE-23).....	191
Tableau 4.4	Metal treatments results for Cu and Zn: MIX A, MIX B, MIX C.....	197
Tableau 4.5	Treatment for metal and HAP: MIX D.....	206
Tableau 4.6	Techno-economic evaluation of the two soil decontamination scenarios*.....	209

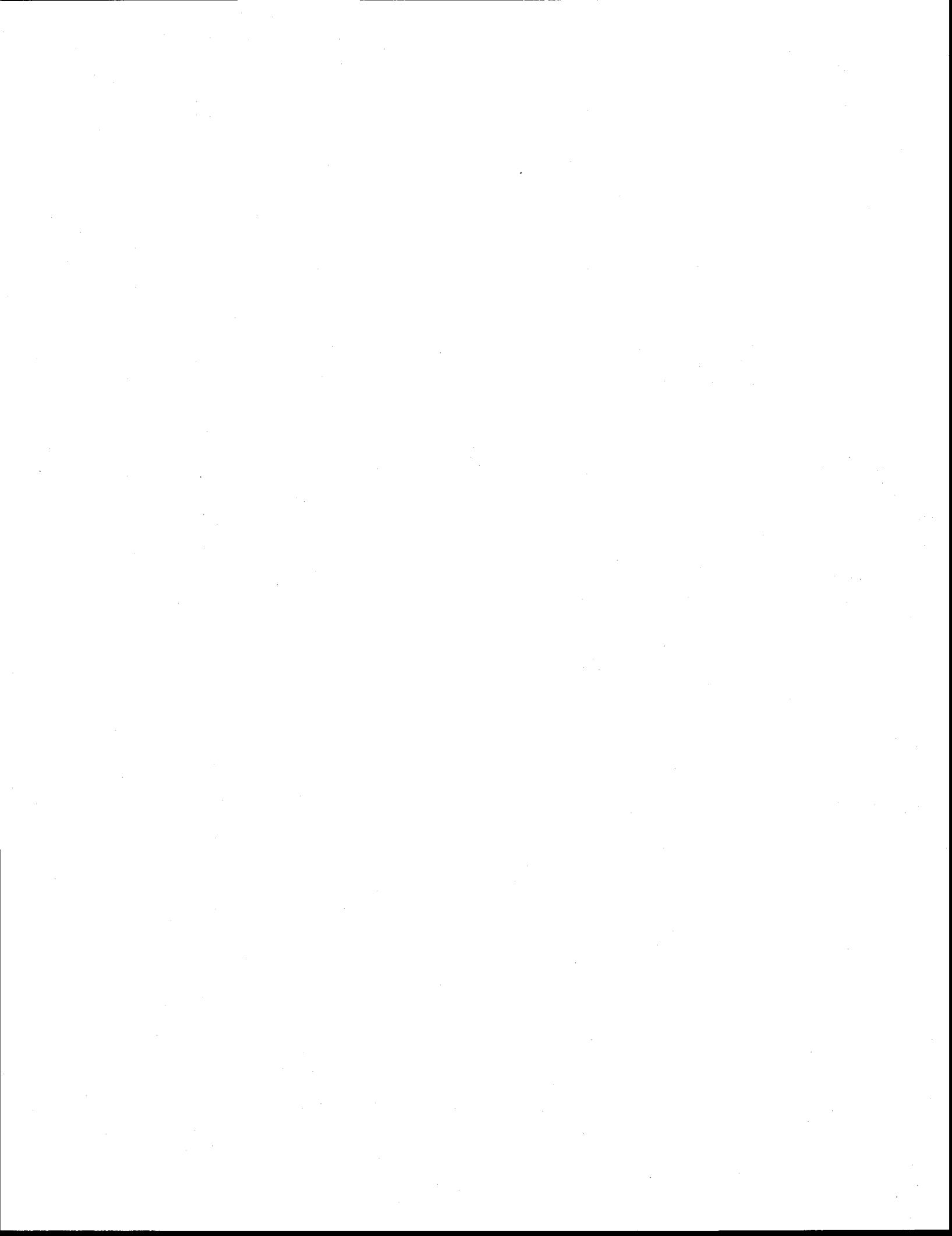
LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Source de pollution des sols contaminés répertoriés dans les suivant pays membres de l'EEA: Autriche, Belgique, Croatie, République Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, Grèce, Italie, Lituanie, Luxemburg, Malta, Romanie, Slovaquie, Espagne, Suède, Suisse (EIONET, 2007).	6
Figure 1.2	Structure des HAP normés par la loi du Québec sur les terrains contaminés.	16
Figure 1.3	Techniques de traitement de sols contaminés.	27
Figure 1.4	Structure des micelles : (a) micelle normale ; (b) micelle inversée.	37
Figure 1.5	Points d'échantillonnage sur le site du Canal Lachine de gauche à droite : TE-23, TE-19, TE-17, TE-09.	47
Figure 1.7	Diagramme du procédé complet.	56
Figure 1.8	Extraction séquentielle (fraction < 2 mm) réalisée sur les quatre échantillons de sol.	61
Figure 1.9	Photographie des scories vitreuses (fraction 2 – 5 mm).	63
Figure 1.10	Microphotographies au MEB des scories vitreuses (fraction 2 – 5 mm).	63
Figure 1.11	Photographie des déchets métallurgiques riches en oxydes de Fe (fraction 2 – 5 mm).	65
Figure 1.12	Microphotographies au MEB des déchets métallurgiques riches en Fe (fraction 2-5 mm).	66
Figure 1.14	Résultats global pour Cu et Zn sur les trois mélanges (MIX A, B et C).	80
Figure 1.15	Granulométrie des trois sols avant et après traitement.	81
Figure 2.1	Particle size distribution ($w\ w^{-1}$) of the of the soil samples TE-19 and TE-23.	106
Figure 2.2	Metal concentrations in the different particle size fractions of the soil samples TE-19 and TE-23.	108
Figure 2.3	Metal speciation in the <0.125 mm fraction of the soil samples TE-19 and TE-23.	109
Figure 2.4	Back-scattered image of <0.125 mm fraction of the soil samples TE-19 and TE-23. a) Iron Oxide with a small percentage of Cu b) Cu_2O ; c) CuO ; d) CuO included in a slag carrying phase.	111
Figure 2.5	Sulfuric acid consumption for the acidification of the soil samples TE-19 and TE-23.	113
Figure 2.6	Metals solubilization from TE-19/23 soil sample after 24 h in different leaching and temperature conditions (SC = 10%).	115
Figure 2.7	Kinetic of metals solubilization from TE-19/23 soil sample during sulfuric acid leaching (pH 1.5, T = 20°C) using different solids concentrations (SC).	119
Figure 2.8	Solubilized metals concentrations after the different leaching and washing steps from TE-19/23 soil sample (pH 1.5, leaching time = 1 h, T = 20°C, SC = 10%).	122
Figure 2.9	Metals solubilization yields after the different leaching and washing steps from TE-19/23 soil sample (pH 1.5, leaching time = 1 h, T = 20°C, SC = 10%).	123
Figure 3.1	Counter-current leaching process (CCLP) flowsheet.	140
Figure 3.2	Metal removal and acid consumption during conventional and CCLP tests. For conventional leaching test a triplicate has been done. For CCLP, the mean of last three soil samples (H, I, J) has been considered.	147
Figure 3.3	Metal concentrations in solution during conventional and CCLP tests. For conventional leaching test a triplicate has been done. For CCLP, the mean of last three soil samples (H, I, J) has been considered.	150
Figure 3.4	Effect of NaOH and and $Ca(OH)_2$ addition on pH of the leaching solution.	153
Figure 3.5	Precipitation curves of Cu and Zn during treatment of leaching solution using NaOH.	153
Figure 4.1	Diagram of soil treatment process.	180
Figure 4.2	Schematic representation of the Wilfley table (aerial view).	183
Figure 4.3	Particle size distribution of the four soils: TE-09; TE-17; TE-19; TE-23.	188
Figure 4.4	SEM-EDS analysis.	194

Figure 4.5 Correlation between Zn and Cu concentrations and density of the three fractions (concentrate, middling, tailing) resulting after WT treatment on MIX A.....201

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$PbSO_4(s) + 2Cl^- \leftrightarrow PbCl_2(aq) + SO_4^{2-}$	33
Équation 1.2	$PbCl_2 + Cl^- \leftrightarrow PbCl_3^-$	33
Équation 1.3	$PbCl_3^- + Cl^- \leftrightarrow PbCl_4^{2-}$	33
Équation 1.4	$Me^{n+} + n(OH)^- \leftrightarrow Me(OH)_n \downarrow$	41
Équation 1.5	$MeO + H_2SO_4 \rightarrow MeSO_4 + H_2O$	66
Équation 1.6	$MeCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MeSO_4 + H_2O + CO_2$	66
Équation 1.7	$2MeO \cdot SiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MeSO_4 + H_4SiO_4$	67



LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACA	Acénaphtène
ACN	Acénaphtylène
ADA	Alaninediacetic acid
ANT	Anthracène
BAN	Benzo[a]anthracène
BAP	Benzo[a]pyrène
BCF	Benzo[c]phénanthrène
BFL	Benzo[b,j,k]fluoranthène
BPC	Biphényles polychlorés
BPR	Benzo[g,h,i]pérylène
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
BSE	Back scattered incident electron
CAS	Cocamydopropylhydroxysultaine
CC	Contre-courant
CCLP	counter-current leaching process
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CEC	Capacité d'échange cationique (Cation-exchange capacity)
CERCLA	Comprehensive environmental reponse, compensation and liability act
CMC	Concentration micellaire critique
COH	Composés organiques hydrophobes
CRY	Chrysène
CSC	Concentrations de seuil de contamination
CSR	Concentrations de seuil de risque
DBA	Dibenzo[a,h]anthracène
DHP	Dibenzo[a,h]pyrène
DIP	Dibenzo[a,i]pyrène
DLP	Dibenzo[a,l]pyrène
DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic acid
EEA	European environment agency
EDDS	[S,S]-ethylenediaminedisuccinic acid
EDS	Energy dispersive spectroscopy
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EIONET	European environment information and observation network
EPA	Environmental protection agency
EXT	Acid extraction
FLR	Fluoranthène

FLU	Fluorène
GERLED	Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets
GTCS	Gestion des terrains contaminés
HAM	Hydrocarbures aromatiques monocycliques
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
H&G	Huiles et graisses
IARC	Agence internationale de recherche contre le cancer
ICP-OES	inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy
INP	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
INRA	Institut national de la recherche agronomique
INRS	Institut national de la recherche scientifique
LIX	Lixiviation
MEB-EDS	Microscope à balayage électronique équipé d'un détecteur de rayons X
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs
MGDA	Methylglycinediacetic acid
NAP	Naphtalène
NPL	National priority list
NTA	Nitrilotriacetic acid
ORP	Oxidation-reduction potential
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
PDA	2,6-pyridine dicarboxylic acid
PHE	Phénanthrène
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PYR	Pyrène
RIVM	National institute for public health and the environment (Hollande)
RP	redox potential
SC	Solids concentration
SEM-EDS	Scanning Electron Microscope equipped with a X-ray energy dispersion spectrometer
S/S	Solidification/stabilisation
TCA	Tolerable concentration in air
TDI	Tolerable daily intake
TOC	Total organic carbon
TW	Table de Wilfley ou table à secousses
USEPA	United States environmental protection agency
WT	Wilfley table

**DÉCONTAMINATION DE SOLS CONTAMINÉS PAR DU CUIVRE DU ZINC ET DES
HAP PROVENANT DE DÉCHETS MÉTALLURGIQUES**

PARTIE 1 : SYNTHÈSE



1 CHAPITRE I : SYNTHÈSE

1.1 Introduction

Une faible conscience environnementale a généré une mauvaise gestion des déchets issus d'activités industrielles et, plus généralement, des activités polluantes. Par conséquent, de nombreux sites dans le monde et au Canada sont contaminés par des substances comme les métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Zn, etc.), les composés organiques hydrophobes (COH), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphenyls polychlorés (BPC), les huiles et graisses (H&G), les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), les composés phénoliques, etc. Un sol pollué présente un risque pour la santé de l'homme, les ressources biologiques, et les écosystèmes.

La croissance de l'intérêt écologique et le manque de surfaces exploitables pour de nouvelles activités ont engendré un marché. En outre, les obligations environnementales imposées par les lois sur la gestion des sols ont favorisé le développement de techniques de décontamination fiables, efficaces et économiquement concevables.

Au cours des dernières décennies, une attention plus particulière s'est portée vers la rémédiation de sites aux prises avec une contamination mixte, par exemple, les HAP et les métaux. La coexistence des deux types de polluants est en effet un phénomène répandu. Cependant, la littérature n'a cité que peu de procédés efficaces pour traiter les cas de contamination mixte. Ce n'est que tout récemment qu'ont commencé à se développer les premières technologies capables de traiter simultanément, de manière performante et à un

coût raisonnable, ce type de contamination. Auparavant, plusieurs étapes de traitement étaient requises, impliquant des coûts d'exploitation très élevés.

Les activités industrielles sont parmi les causes principales de pollution. Dans le milieu urbain, les surfaces laissées vacantes par les industries (*brownfield*) présentent un fort intérêt pour la décontamination en raison de leur proximité par rapport aux quartiers résidentiels. Ces terrains sont caractérisés par une forte hétérogénéité de la contamination. Il n'est pas rare de retrouver dans ces sites une contamination mixte (métaux et composés organiques).

Les sols, objets principaux de l'étude, ont été échantillonnés à Montréal sur le Site Canal Lachine actuellement géré par Parc Canada. Ces sols présentent des concentrations en métaux qui dépassent les normes du Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) et présentent, de plus, une faible pollution en HAP.

L'objectif de l'étude est la mise au point d'un procédé simple et efficace qui puisse décontaminer de façon simultanée les métaux et HAP. Si l'objet est le cas du site de Canal Lachine, l'idée est aussi de réaliser un procédé efficace qui puisse être appliqué à d'autres sites présentant une contamination similaire.

1.2 Revue de littérature

1.2.1 Sols contaminés

La pollution des sols est un problème majeur. Cependant, il est difficile d'avoir une estimation détaillée et complète des sites pollués. Bien que la majorité des pays dispose d'un inventaire des sites pollués, une comparaison reste difficile car les données se basent sur des notions différentes.

Aux États-Unis, le 8 mai 2012, 1 305 sites sont inscrits dans la liste NPL (National Priority List) (USEPA, 2012), mais le nombre réel de sites pollués est sûrement plus élevé. Une proportion de 77% des sites inclus sur la NPL sont contaminés par des métaux et 87% d'entre eux sont également contaminés par des composés organiques (USEPA, 2004a).

Pour les pays membres de l'European Environment Agency (EEA), approximativement 250 000 sites nécessitent une dépollution. Les prévisions de l'EEA estiment à environs 3 millions les sites potentiellement pollués. Plus de 80 000 sites ont été décontaminés dans les 30 dernières années dans les pays où les données sont disponibles (EIONET, 2007).

Bien que les causes de pollution soient légèrement différentes d'un pays à l'autre de l'Europe, les activités industrielles, commerciales ainsi que le traitement et l'enfouissement des déchets sont les plus importantes sources de pollution. La Figure 1.1 présente un aperçu des activités polluantes dans certains pays européens. Les pourcentages sont calculés sur le total des sols contaminés répertoriés dans les pays nommés dans la légende.

Selon les dernières estimations de l'EEA, 37,3% des sols sont contaminés par les métaux, 33,7% par les produits pétroliers et 13,3% par les HAP (EIONET, 2007).

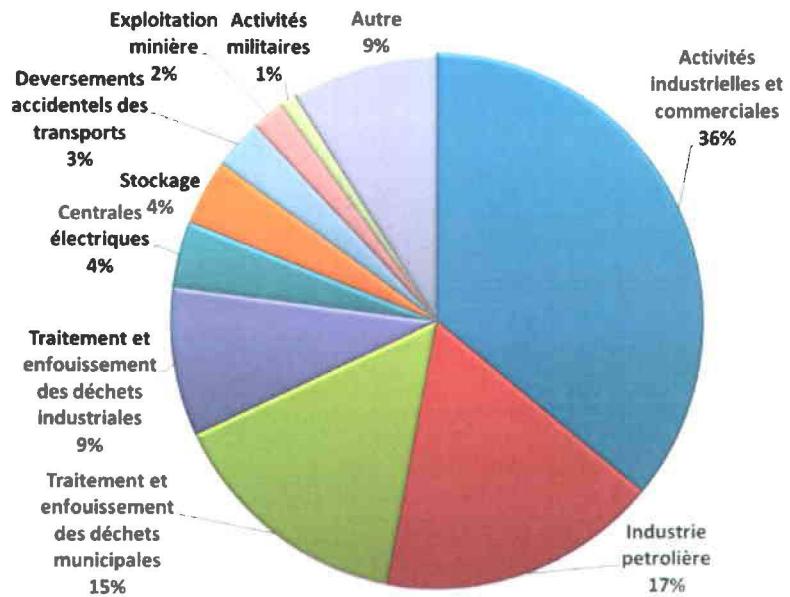


Figure 1.1 Source de pollution des sols contaminés répertoriés dans les suivant pays membres de l'EEA: Autriche, Belgique, Croatie, République Tchèque, Danemark, Estonie, Finlande, Grèce, Italie, Lituanie, Luxemburg, Malte, Roumanie, Slovaquie, Espagne, Suède, Suisse (EIONET, 2007).

Au Québec, la principale source d'information est le "Système de gestion des terrains contaminés" (Système GTC) du MDDEP. Les terrains inventoriés sont ceux qui ont démontré un niveau de contamination supérieur au critère B de la "Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés". En date du 1^{er} février 2005, le Système GTC comptait 6 240 inscriptions (Hébert, 2006). Le programme GERLED (Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets) a permis au Ministère de réaliser un inventaire des dépôts de résidus industriels au Québec. En 1984, l'inventaire initial comptait 315 sites.

Chaque dossier inscrit au Système GTC est répertorié selon sa classe principale de contaminants : organiques, inorganiques ou contamination mixte. Sur les 6 240 cas, 81% présentent une contamination uniquement de type organique, 8% de type inorganique, et le 11% restant une contamination mixte. Il faut noter que les pourcentages se basent sur le nombre de terrains et non sur la surface totale. Le plus grand nombre de sols affectés par une contamination mixte se trouve dans la région de Montréal (Hébert, 2006).

La présence de contaminants dans le milieu urbains est un problème connu (Wong *et al.*, 2006). Plusieurs villes et municipalités au Québec possèdent des terrains contaminés qui, une fois réhabilités, peuvent être mis en valeur.

1.2.2 Cadre réglementaire et actions

L'intérêt pour les enjeux environnementaux et, par conséquent, pour la décontamination des sols est désormais considéré essentiel dans la plupart des pays. Par contre, les actions promues et les fonds alloués ne sont pas toujours adéquats. La diversité de réglementations de chaque pays est aussi surprenante.

Aux États-Unis, une loi fédérale "*Comprehensive Environmental Response Compensation and Liability Act*" (CERCLA) ou "*Superfund*" a été établie dans les années 80 pour nettoyer et permettre la réutilisation de sites pollués abandonnés. Elle prévoit en plus un fond pour financer les opérations. La loi atteste que l'EPA (Environmental Protection Agency) procède à une étude des sites considérés pollués. En fonction du danger, l'EPA décide, si nécessaire, de déclencher une action immédiate. Autrement, le site est inclus dans la NPL et sera dépollué

selon les disponibilités techniques et financières. La loi se base théoriquement sur le principe "pollueur-payeur".

Au Québec en 1988 a été publiée la *Politique de réhabilitation des terrains contaminés*, qui sera successivement mise à jour. Elle est basée sur quatre principes fondamentaux : prévention, réhabilitation/revalorisation, pollueur/payeur, et principe d'équité.

La gestion des sols contaminés repose actuellement sur le règlement de protection et réhabilitation des terrains. Ce dernier fixe des valeurs limites (critères A, B, C) pour une gamme de contaminants et détermine les catégories d'activités acceptables pour l'utilisation du site (*Loi sur la qualité de l'environnement* (MDDEP, 2003)). En plus des critères génériques, des concentrations limites pour l'enfouissement technique des sols ont été introduites plus récemment afin de limiter l'importation de sols contaminés. Les critères sont définis comme suit :

- **Niveau A** : teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques ;
- **Niveau B** : limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale, situés dans un secteur résidentiel ;
- **Niveau C** : limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel ;
- **Niveau D** : limites de pollution des sols acceptables en centre d'enfouissement (valeurs non exhaustives).

Au niveau fédéral, le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) demande de calculer le risque lié à la cancérogénicité des HAP sur la base d'un indicateur défini. Deuxièmement, les concentrations des HAP doivent être confrontées avec les recommandations environnementales pour la qualité du sol (CCME, 2010). Les seuils sont définis selon l'utilisation du sol (CCME, 2007):

- Agricole ;
- Résidentiel et parcs ;
- Commercial ;
- Industriel.

Le Tableau 1.1 présente les concentrations correspondantes au niveau B, C et D du MDDEP et les recommandations pour les sols résidentiel (Rés.), commerciales (Comm.) et industriels (Ind.) du CCME pour métaux, métalloïdes et HAP.

Dans l'Union Européenne, malgré la tendance à uniformiser les réglementations, les lois varient d'un pays à l'autre, ainsi que les stratégies adoptées et les sources de financement. À titre d'exemple, on reporte ici le cas de la France et de l'Italie.

Il n'existe pas en France de lois concernant exclusivement les sols pollués. La réglementation française se base actuellement sur deux textes :

- Art. L541-1 et suivants, du Code de l'environnement (relatif à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux) [LIVRE V, TITRE IV : déchets];
- Art. L541-1 et suivants, du Code de l'environnement (relatif aux installations classés pour la protection de l'environnement) [LIVRE V, TITRE I : Installations classés pour la protection de l'environnement].

Une politique spécifique de prise en compte des sites pollués a été développée depuis 1993 selon les cinq principes suivants : prévenir les pollutions futures ; connaître, surveiller et maîtriser les impacts ; mettre en sécurité un site ; traiter et réhabiliter en fonction de l'usage puis pérenniser cet usage ; garder la mémoire, impliquer l'ensemble des acteurs.

Une note ministérielle du 8 février 2007, accompagnée de trois annexes (la politique et la gestion des sites pollués en France, les modalités de gestion et de réaménagement des sites pollués et les outils en appui aux démarches de gestion), présente les démarches de gestion qui sont depuis reconnues comme l'état de l'art dans le domaine (ADEME, 2012).

Tableau 1.1 Normes du MDDEP et CCME ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de sol sec).

Contaminants		MDDEP			CCME		
		B	C	D	Rés.	Comm.	Ind.
Arsenic	As	30	50	250	12	12	12
Baryum	Ba	500	2000	10000	500	2000	2000
Cadmium	Cd	5	20	100	10	22	22
Cobalt	Co	50	300	1500			
Chrome	Cr	250	800	4000	64	87	87
Cuivre	Cu	100	500	2500	63	91	91
Étain	Sn	50	300	1500			
Manganèse	Mn	1000	2200	11000			
Mercure	Hg	2	10	50	6,6	24	50
Molybdène	Mo	10	40	200			
Nickel	Ni	100	500	2500	50	50	50
Plomb	Pb	500	1000	5000	140	260	600
Sélénium	Se	3	10	50	1	2,9	2,9
Zinc	Zn	500	1500	7500	200	360	360
Acénaphtène	ACA	10	100	100			
Acénaphtylène	ACN	10	100	100			
Anthracène	ANT	10	100	100			
Benzo[a]anthracène	BAN	1	10	34	1	10	10
Benzo[a]pyrène	BAP	1	10	34	0,7	0,7	0,7
Benzo[b,j,k]fluoranthène	BFL	1*	10*	136*	1**	10**	10**
Benzo[c]phénanthrène	BCF	1	10	56			
Benzo[g,h,i]pérylène	BPR	1	10	18			
Chrysène	CRY	1	10	34			
Dibenzo[a,h]anthracène	DBA	1	10	82			
Dibenzo[a,i]pyrène	DIP	1	10	34			
Dibenzo[a,h]pyrène	DHP	1	10	34	1	10	10
Dibenzo[a,l]pyrène	DLP	1	10	34			
Fluoranthène	FLR	10	100	100			
Fluorène	FLU	10	100	100			
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	INP	1	10	34	1	10	10
Naphtalène	NAP	5	50	56	0,6	22	22
Phénanthrène	PHE	5	50	56	5	50	50
Pyrène	PYR	10	100	100	10	100	100

(*) combinaison ou chacun, (**) pour chaque isomère

Le ministère a conçu des outils de gestion cependant il n'y a pas une réglementation spécifique édictée par les pouvoirs publiques pour définir les niveaux de contamination acceptables. Dans la note ministérielle du 8 février 2007 il est suggéré de recourir à la comparaison aux milieux naturels : si les caractéristiques sont cohérentes avec le fond géochimique, le sol n'est pas considéré pollué. Les états de référence devraient être construits en fonction du contexte local et des finalités des plans de gestion. Le bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) suggère à ce propos l'utilisation des bases de données géologiques et pédologiques (BRGM, 2008). Le Tableau 1.2 présente la gamme de valeurs pour certains métaux proposés par l'Institut national de la recherche agronomique (INRA) pour la fraction < 2 mm (BRGM, 2008).

En Italie, le texte de loi de référence est le "*Testo Unico ambientale (D.Lgs. 152/06) parte quarta titolo quinto*" (CdM, 2006). Le règlement définit des concentrations de seuil de contamination (CSC). Si les concentrations dans un sol dépassent les CSC ce site est considéré potentiellement contaminé et une analyse de risque spécifique doit être effectuée.

En considérant les caractéristiques du sol et du danger potentiel, des limites sont calculées : les concentrations du seuil de risque (CSR). Si les concentrations dans le sol dépassent les CSR calculées, le site doit être décontaminé jusqu'à l'obtention des CSR. Le choix des technologies doit être effectué sur la base des aspects techniques et économiques. Les CSC sont donc des limites fixes à atteindre, alors que les valeurs de contamination acceptables (CSR) sont déterminées cas par cas. Il est toutefois possible de reporter directement le site aux valeurs CSC sans effectuer une analyse de risque.

Tableau 1.2 Gammes de valeur de concentration (mg kg^{-1}) des métaux dans les terrains naturels en France.

Contaminants	Teneurs couramment observées dans les sols "ordinaires" de toutes granulométries	Teneurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées	Teneurs observées dans le cas de fortes anomalies naturelles
As	1,0 à 25,0	30 à 60	60 à 284
Cd	0,05 à 0,45	0,70 à 2,0	2,0 à 46,3
Cr	10 à 90	90 à 150	150 à 3180
Co	2 à 23	23 à 90	105 à 148
Cu	2 à 20	20 à 62	65 à 160
Hg	0,02 à 0,10	0,15 à 2,3	
Ni	2 à 60	60 à 130	130 à 2076
Pb	9 à 50	60 à 90	100 à 10180
Se	0,10 à 0,70	0,8 à 2,0	2,0 à 4,5
Tl	0,10 à 1,7	2,5 à 4,4	7,0 à 55,0
Zn	10 à 100	100 à 250	250 à 11426

Le Tableau 1.3 reporte quelques valeurs CSC pour les sols. En général, à partir d'une comparaison avec les valeurs proposées par le MDDEP du Québec, il ressort une certaine cohérence entre les deux séries de limites. Les valeurs de la loi italienne sont généralement plus sévères, notamment pour les terrains à destination résidentielle. Il faut toutefois remarquer que les CSC sont des valeurs d'attention ; les concentrations à atteindre seront plutôt les CSR calculés après analyse de risque, qui pourraient être plus élevées. Les limites pour le Cu et le Ni sont, au contraire, légèrement supérieures.

Tableau 1.3 Concentrations (mg kg^{-1}) du seuil de contamination (CSC) dans le sol et sous-sol pour les différentes destinations (Annexe au D.lgs 3 avril 2006, n. 152) – Italie.

Contaminants	Sites à destination résidentielle, publique et privé	Sites à destination commerciale ou industrielle
Inorganiques		
Sb	10	30
As	20	50
Be	2	10
Cd	2	15
Co	20	250
Cr_{tot}	150	800
Cr^{VI}	2	15
Hg	1	5
Ni	120	500
Pb	100	1000
Cu	120	600
Sn	1	350
Tl	1	10
V	90	250
Zn	150	1500
HAP		
Benzo[a]anthracène	0,5	10
Benzo[a]pyrène	0,1	10
Benzo[b]fluoranthène	0,5	10
Benzo[k]fluorantene	0,5	10
Chrysène	5	50
Dibenzo[a,l]pyrène	0,1	10
Dibenzo[a,i]pyrène	0,1	10
Dibenzo[a,h]pyrène	0,1	10
Dibenzo[a,h]anthracène	0,1	10
Indénopyrène	0,1	5
Pyrène	5	50

1.2.3 Contaminants à l'étude

1.2.3.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux cycles aromatiques condensés dans un arrangement linéaire, angulaire, ou en grappe. Il existe plus de 100 HAP différents et ceux-ci se rencontrent dans l'environnement comme mélanges complexes de plusieurs identités et non comme composé isolé. Selon le nombre de cycles, ils sont classés en HAP légers (jusqu'à trois cycles) ou lourds (au-delà de trois cycles), et ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques très différentes. Les structures des HAP dont la concentration est normée par la loi du Québec sont présentées à la Figure 1.2.

De façon générale, les HAP sont hydrophobes (ou liposolubles) et pour la plupart non-volatils. Ils ont tendance à s'adsorber sur la matière organique, ainsi qu'aux particules de sol (De Pontevès *et al.*, 2005; Khodadoust *et al.*, 2005a).

Les HAP peuvent provenir soit de sources naturelles ou d'activités anthropiques. Les sources d'origine naturelle sont, par exemple, les feux de forêt, les activités volcaniques, les processus géochimiques. La biosynthèse par des organismes vivants est également à l'origine de l'émission d'HAP, mais en quantités plus faibles par rapport aux sources nommées avant. Les sources anthropiques peuvent être regroupées en trois catégories, selon qu'elles soient d'origine pyrolytiques, diagénétiques et pétrogéniques. Les deux dernières sont négligeables dans l'atmosphère en comparaison des sources pyrolytiques. Les HAP pyrolytiques sont générés par des processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température. La

plupart proviennent de la combustion de carburant automobile, de la combustion domestique (charbon, bois, gaz), de la production industrielle (aciéries, aluminerie), de la production d'énergie (centrales électriques fonctionnant au pétrole ou au charbon) ou encore d'incinération d'ordures ménagères (ATSDR, 1995; CCME, 2010; Leoz-Garziandia *et al.*, 2000).

Dans l'environnement, les HAP sont présents à la fois dans l'air, dans l'eau et dans les sols sous forme de mélanges complexes. Cependant, 90% des HAP émis dans l'environnement sont stockés dans les sols (Wild *et al.*, 1995).

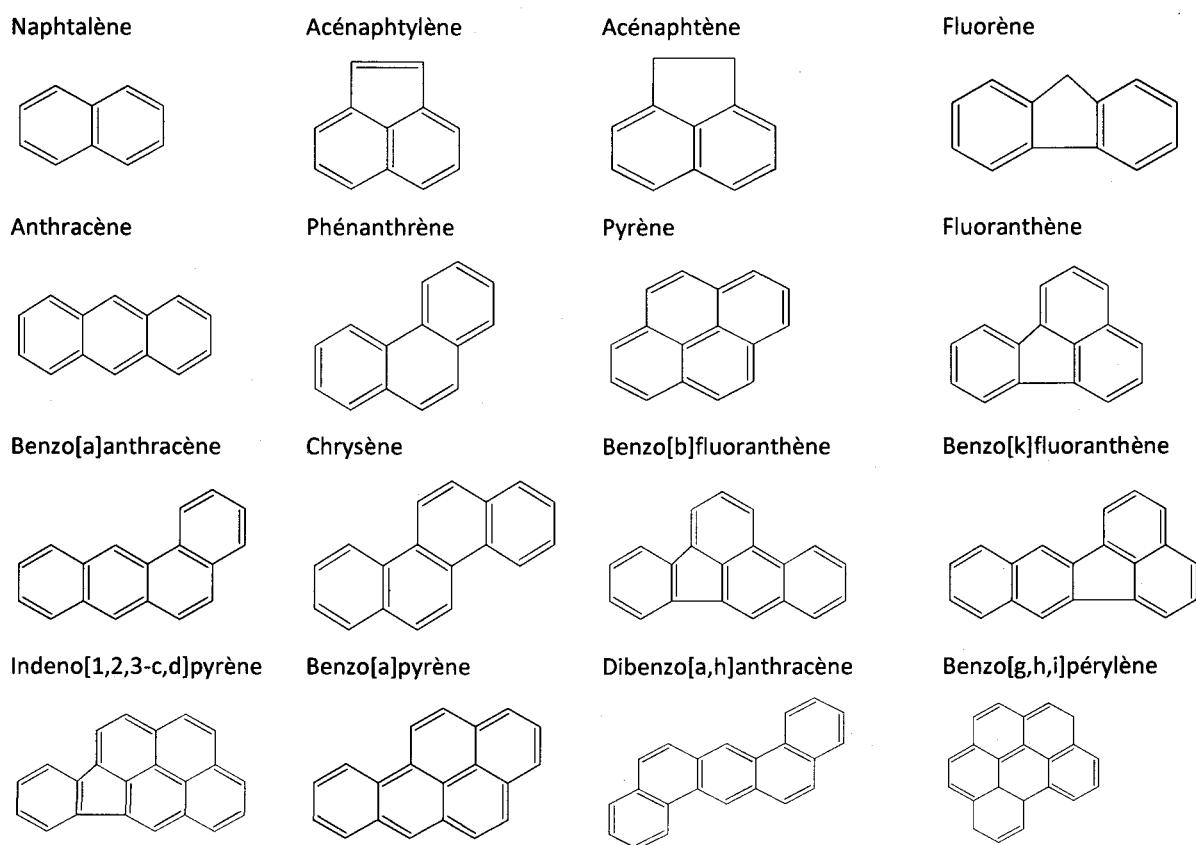


Figure 1.2 Structure des HAP normés par la loi du Québec sur les terrains contaminés.

Certains HAP, dans les conditions favorables, peuvent être biodégradés (ATSDR, 1995; Lee et al., 1983), mais la plupart sont récalcitrants et persistent dans le sol. Généralement, la difficulté de dégradation augmente avec le nombre d'anneaux aromatiques.

Les HAP sont des substances hydrophobiques et ont tendance à se lier à la matière organique, sur la surface des particules et aux lipides. Ce comportement est plus évident avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques. Les HAP avec plus de 5 ou 6 cycles sont souvent très peu biodisponibles (CCME, 2010).

Concernant la toxicité sur les plantes, les données sont limitées ou parfois inexistantes. Les plantes montrent en général une faible capacité d'accumulation et d'absorption des HAP. Les molécules à plus faible poids moléculaire peuvent être absorbées par les racines mais aucun phénomène de concentration n'a été observé, par conséquent, le risque lié à l'ingestion par les herbivores semble être faible (CCME, 2010).

Chez l'être humain, ces composés peuvent entrer dans l'organisme par les voies respiratoires et alimentaires. Cette dernière est la source majoritaire (70% de l'exposition) pour les non-fumeurs (ATSDR, 1995). L'absorption totale journalière d'HAP pour la population américaine peut varier de 0,2 à 20 mg·jr⁻¹, à l'exception des personnes sujettes à une exposition au travail.

L'agence internationale de recherche contre le cancer (IARC) ainsi que l'USEPA ont déterminé le degré de toxicité de certains HAP. Ces molécules ont été insérées dans la liste des polluants prioritaires de l'USEPA. Les HAP sont des molécules très réactives au niveau biologique, puisqu'elles interviennent lors des réactions enzymatiques qui conduisent à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés, elles ont aussi la capacité de se lier à l'ADN et de

causer des mutations. Plusieurs HAP ont été classés comme cancérogènes, notamment le benz[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b,j,k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, chrysène, benzo[g,h,i]perylène et indeno[1,2,3-c,d]pyrène (CCME, 2010).

1.2.3.2 Métaux

Les métaux lourds sont présents dans de nombreux sites pollués et posent de sérieux risques pour les systèmes écologiques et les humains. Ils sont persistants et ne peuvent pas être dégradés. Les principales causes de la contamination en métaux sont l'industrie et les activités militaires (USEPA, 2007; Williford *et al.*, 2001). Le Cd, le Cu, le Pb, le Cr et le Zn sont considérés parmi les polluants les plus dangereux et ont été insérés dans la liste des polluants prioritaires par l'USEPA dans le cadre du "*Clean Water Act*".

Le comportement des métaux dans le sol dépend de nombreux facteurs: le pH du sol, son potentiel redox, sa capacité d'échange cationique, le type et la distribution de matières organiques, la présence d'oxydes, la vitesse de décomposition de la matière organique, les proportions d'argile, de limon et de sable, le climat, le type de végétation présente (Adriano, 2001). Les métaux peuvent être adsorbés dans le sol; dans le cas où sa capacité de rétention est saturée, ou si les métaux sont solubilisés (ex. à pH bas), ils peuvent être lixiviés dans les eaux souterraines ou transportés dans les eaux de surface (Iskandar, 2001).

Chez les êtres vivants l'exposition prolongée peut entraîner des phénomènes d'accumulation ; leur entrée dans la chaîne alimentaire intensifie l'effet toxique (Peralta-Videa *et al.*, 2009). Plusieurs recherches affirment que les sols agricoles contaminés par des métaux lourds peuvent abimer les feuilles et réduire la croissance des cultures. De plus, les métaux peuvent être

absorbés par certaines plantes comestibles et nuire à la santé humaine à travers la chaîne alimentaire (Alloway, 1995).

Dans le sol, les métaux peuvent être retrouvés dans leur forme élémentaire mais le plus souvent ils se trouvent sous forme de sel. Tel que proposé par McLean et Bledsoe (1992) on peut distinguer plusieurs "réservoirs" : (1) dissout dans une solution ; (2) occupant les sites d'échange sur les constituants inorganiques du sol ; (3) adsorbés sur les composés inorganiques du sol ; (4) complexés ou adsorbés sur les composés insolubles organiques ; (5) précipités sous la forme de minéraux solides ; (6) présents dans la structure cristalline des minéraux. La spéciation chimique peut varier dépendamment de la conformation, de l'état électronique, de l'état d'oxydation, de la nature chimique des complexes et des substituants liés par covalence.

1.2.3.3 Cuivre

Dans la nature, le cuivre se trouve aux états d'oxydation I ou II. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures : Covellite (CuS) et Chalcocite (Cu_2S), dans la tétrahédrite ($(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) et l'énargite (Cu_3AsS_4) et sous forme d'oxyde Cu_2O (cuprite). Le minerai le plus important est la chalcopyrite (CuFeS_2) mais on le trouve également dans la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), la chalcocite (Cu_2S) et la bornite (Cu_3FeS_4) (Pichard *et al.*, 2005b).

La teneur en Cu dans les minerais varie de 0,5% à 5%. Elle est de 0,01% dans les roches volcaniques et 0,0055% dans les roches cristallines. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg kg^{-1} (30 à 100 mg kg^{-1}) (Pichard *et al.*, 2005b).

Le Cu a été largement utilisé dans la fabrication de textiles, de peintures anticorrosion, de conducteurs électriques, de tuyaux et d'appareillages de plomberie et de pièces de monnaie.

Certains composés du Cu sont aussi des ingrédients actifs dans des pesticides et des fongicides. La plupart des producteurs de métaux au Canada produisent du sulfate de Cu pour leur propre utilisation. Des composés à base de Cu étaient largement utilisés comme conservateurs du bois sous forme d'arséniate de cuivre chromaté (CCME, 1997), d'ammonium quaternaire de cuivre d'azole de Cu et de cuivre micronisé (Coudert *et al.*, 2011).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, la décomposition végétale, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition (Pichard *et al.*, 2005b). Le milieu environnemental le plus exposé au Cu est le sol: 97% du Cu libéré dans l'environnement s'y retrouve (ATSDR, 2004). Les concentrations de Cu dans le sol varient considérablement selon le type de sol, les amendements, la distance des sources anthropogéniques et la composition de la roche-mère, entre autres facteurs. Il est donc difficile de donner une estimation de la concentration naturelle de Cu dans le sol (CCME, 1997). Le CCME estime à 20 mg kg^{-1} la concentration moyenne de Cu dans les sols canadiens mais la variation est plutôt élevée. Dans les sols ruraux, elle peut varier de 2 à 100 mg kg^{-1} (Mulligan *et al.*, 2001b).

Certaines tendances de comportement du Cu peuvent être mises en évidence. Le Cu est plus soluble et plus mobile à des pH inférieurs à 5 et la rétention maximale se trouve à pH neutres ou légèrement alcalin (Adriano, 2001). En général, plus la capacité d'échange cationique (CEC) est élevée, plus le sol peut adsorber de Cu. Il forme normalement des liaisons très fortes avec les composants du sol, surtout avec la matière organique; ce phénomène le rend moins biodisponible comparé à d'autres métaux (Adriano, 2001; ATSDR, 2004). Toutefois, il a été observé que la matière organique peut être dégradée et, selon la voie de dégradation aérobie

ou anaérobie, du Cu monovalent ou divalent sera relâché. Pour bien déterminer le comportement du Cu dans les sols, il faut prendre en considération la nature géologique du sol.

Il faut remarquer que ces tendances générales ne sont valides que pour les faibles teneurs en Cu. Dans les sols fortement contaminés, la présence de Cu élémentaire ou de carbonates ou d'oxydes ou de sulfures de Cu sera élevée.

La contamination des sols avec le Cu est due principalement aux déchets d'extraction et de broyage des minerais dans lesquelles le Cu est présent sous forme de sulfures ou de silicates insolubles. Les autres sources de contamination des sols sont les boues provenant des usines de traitement des eaux usées, les déchets de galvanoplastie, l'industrie du fer et de l'acier et les dépôts de Cu non recyclés provenant de la plomberie et des installations électriques (Pichard et al., 2005b).

Le Cu est un oligo-élément essentiel pour les animaux et les plantes, mais il peut devenir毒ique à des concentrations élevées. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine, comme cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure (ICPS, 1998). Chez les plantes, il joue un rôle particulièrement important dans la production de graines, la résistance aux maladies et la régularisation de l'eau. Cependant, il est très toxique pour les champignons et les algues et a tendance à inhiber la croissance des plantes quand les concentrations dans les sols sont élevées (les valeurs tolérées varient selon les espèces) (CCME, 1997).

Les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le Cu chez l'homme sont la détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques. Le

RIVM (National Institute for Public Health and the Environment - Holland) propose des valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil: une TCA (Tolerable concentration in air) de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'inhalation et une TDI (Tolerable daily intake) de $140 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{jr}^{-1}$ pour l'ingestion orale (Pichard *et al.*, 2005b).

1.2.3.4 Zinc

Le Zn est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme du sulfure blende sphalérite (ZnS), plus rarement sous d'autres formes telles que la smithsonite (ZnCO_3), l'hémimorphite ($\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7]\text{H}_2\text{O}$), ou l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Il est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (de 40 à 120 mg kg^{-1}); sa concentration est plus élevée dans les sédiments argileux (de 80 à 120 mg kg^{-1}) et les schistes, alors qu'elle est plus faible dans les roches-mères sableuses. Les concentrations naturelles de Zn dans les sols se situent entre 30 et 150 mg kg^{-1} , alors qu'une concentration de $400 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ est toxique pour les plantes (Mulligan *et al.*, 2001b).

Les sources de transport naturelles du Zn sont identiques à celles du Cu, les sources anthropiques les plus importantes sont les activités minières et industrielles (traitement du minerai, raffinage, galvanisation du fer, construction de toitures, fabrication de gouttières, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc etc.); d'autres activités telles que l'incinération des ordures contribuent aussi (Pichard *et al.*, 2005a).

Dans le sol, le Zn est normalement divalent et mobile. Il est assez rapidement adsorbé par les carbonates et hydroxydes. Normalement, la majorité du Zn dans les sols contaminés se trouve

associée aux oxydes de Fe et Mn (Mulligan *et al.*, 2001b). Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du Zn.

L'absorption augmente avec le pH et il peut précipiter en $Zn(OH)_2$ à $pH > 7,7$. À pH élevé, il devient biodisponible à cause de la solubilité de ses composés organiques et des minéraux colloïdaux (Mulligan *et al.*, 2001b), et il est aussi complexé davantage à la matière organique (Iskandar, 2001). Les oxydes et les carbonates de Zn sont les principales formes présentes aux concentrées élevées.

La fraction de Zn liée aux oxydes de fer et de manganèse est la plus facilement assimilable par les plantes. Parmi les facteurs qui affectent la disponibilité du Zn dans les sols, on distingue: le pH, la quantité de matière organique, la disponibilité des sites d'adsorption, l'activité microbienne, l'humidité (Adriano, 2001; Alloway, 1995).

Le Zn est un élément essentiel à la santé humaine et l'homme peut absorber des quantités importantes de Zn avant de présenter des effets d'intoxication. Des niveaux très élevés de Zn peuvent endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose. Suite à des expositions dans le milieu du travail, des effets cardiaques et gastro-intestinaux ont été observés. Les effets toxiques sont présents également sur les animaux, par exemple une diminution des taux d'hémoglobine, de l'hématocrite, du nombre d'hématies et/ou de leucocytes ont été observés après ingestion de composés du Zn chez le rat, la souris et le lapin (Pichard *et al.*, 2005a).

Les valeurs toxicologiques de référence proposées par l'USEPA considèrent comme seuil limite pour une exposition orale : $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$ de Zn et ses composés ; $3 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$ pour les

phosphures de Zn et $5 \cdot x 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$ pour le cyanure de Zn. Le RIVM fixe à $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jr}^{-1}$ la seuil de sécurité pour l'exposition orale (Pichard *et al.*, 2005a).

1.2.3.5 Contamination mixte

Les HAP et les métaux lourds sont fréquemment rencontrés de manière simultanée dans les sols, en particulier dans les anciennes zones industrielles urbaines qui ont hébergé des usines sidérurgiques, des raffineries ou des incinérateurs. Cette présence simultanée produit des interactions entre les polluants qui peuvent modifier les activités microbiennes souterraines (Rogers *et al.*, 1985; Shen *et al.*, 2006). Dans le contexte de la décontamination ce phénomène peut poser un obstacle à l'utilisation de techniques biologiques de dépollution des composés organiques.

1.2.4 Techniques de décontamination

La solution la plus simple de gestion des sols pollués est l'excavation suivie de l'enfouissement dans un site approprié. Par contre, la réutilisation du sol, si possible, est fortement suggérée et devrait être encouragée par les gouvernements. Si le confinement et l'enfouissement règlent le problème de la contamination au niveau de la gestion des risques, il s'agit de techniques ne pouvant pas s'insérer dans un cadre de développement durable.

La réhabilitation des sols peut être effectuée aussi bien *in-situ* qu'*ex-situ* en utilisant différentes technologies, tels que les traitements physiques, thermiques, chimiques et les procédés biologiques. Les technologies *ex-situ* demandent toujours une excavation du matériel contaminé avant le traitement ; deux solutions sont possibles : soit l'usage d'une usine mobile sur le site, soit le traitement dans des usines fixes. Dans le deuxième cas, un transport du

matériel sera nécessaire. Bien que les techniques de traitement *in-situ* soient bien acceptées par l'opinion publique, la généralisation d'une méthode est difficile à cause de la variabilité des caractéristiques des sites.

Les techniques de décontamination peuvent aussi être séparées dans différents groupes selon la stratégie utilisée : on parle d'immobilisation quand les contaminants sont laissés dans la matrice mais les risques sont contrôlés ; toutes stratégies qui prévoient une séparation des polluants de la matrice peuvent être classifiées comme techniques d'extraction. Dans certains cas, les polluants peuvent être dégradés ou transformés en formes moins dangereuses. La Figure 1.3 propose quelques techniques classifiées sur la base des stratégies utilisées. Certaines peuvent être pratiquées *in-situ*, d'autre *ex-situ* ou les deux à la fois.

La sélection d'une stratégie dépend de plusieurs facteurs, tels que les conditions hydrologiques, la situation environnementale, la grandeur du site, le type de sol et le niveau de saturation en eau. Elle dépend aussi de la concentration et du type de polluant et de l'usage envisagé du site (Mulligan *et al.*, 2001b). Le choix des techniques dépend du type de pollution (étendue, profondeur, ancienneté, etc.), des objectifs visés, des impératifs législatifs, des conditions de terrain et des coûts. Les propriétés des contaminants sont très importantes pour la sélection des techniques efficaces pour la décontamination (Xing *et al.*, 2006).

Depuis 1996, pour chaque dossier inscrit au Système GTC, le MDDEP est en mesure de préciser quelles sont les techniques utilisées pour la réhabilitation de terrain. En date du 1^{er} février 2005, ces informations étaient connues pour 3 837 dossiers sur les 4 671 pour lesquels une réhabilitation de terrain a été amorcée (Hébert, 2006). Des 3 837 sites décontaminés, 67,3%

ont été excavés et enfouis, 1,7% revalorisés et 31% traités. Parmi les traitements, pour plus de la moitié on retrouve des traitements de biodégradation, cela indique aussi que la plupart de terrains traités avaient un problème de contamination organique. 78 sites ont été traités par des procédés physiques et 11 par lavage (Hébert, 2006).

L'EEA dans le rapport du 2007 reporte une statistique sur les techniques utilisées, divisées en grandes catégories: 22% des sols ont été traités par des techniques biologiques *in-situ*; 15% par des techniques physiques/chimiques *in-situ*; 6% par des techniques thermiques *in-situ*; 20% par des techniques biologiques *ex-situ*; 16% par des techniques physiques/chimiques *ex-situ*; 5% par des techniques thermiques *ex-situ* et le restant 37% par des techniques autres que les précédentes. Les données ne sont pas complètes puisqu'un manque d'information existe pour plusieurs pays (EIONET, 2007).

IMMOBILISATION	EXTRACTION
Physiques :	Physiques :
<ul style="list-style-type: none"> • Solidification • Confinement <i>in situ</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation physique
Thermiques :	Thermiques :
<ul style="list-style-type: none"> • Vitrification 	<ul style="list-style-type: none"> • Incinération • Séparation pyrométallurgique • Traitements de vaporisation
Chimiques :	Chimiques :
<ul style="list-style-type: none"> • Stabilisation • Neutralisation • Redox 	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviation chimique • Électrocinétique
Biologiques :	Biologiques :
<ul style="list-style-type: none"> • Stabilisation biologique • Phytostabilisation 	<ul style="list-style-type: none"> • Biodégradation • Phytoextraction

Figure 1.3 Techniques de traitement de sols contaminés.

Selon un rapport de l'USEPA, sur 977 projets de décontamination effectués entre 1982 et 2005, 53% des traitements ont été effectués *ex-situ*. Les technologies plus communément utilisées sont le *soil vapor extraction* (26%), la solidification/stabilisation (S/S) (23%) effectuée aussi bien *in-situ* que *ex-situ* et l'incinération (15%). La biorémédiation a été utilisée dans 11% des projets, alors que 2% des cas ont été traités par voie physique et un autre 2% par voie chimique. En comparant ces données avec les statistiques de traitement des dernières années on peut observer un changement de tendance, avec une utilisation plus importante des traitements *in-situ*. De 2000 à 2005, la S/S a été utilisée dans 22% des 126 projets, les procédés physiques dans 4% des cas et une augmentation des procédés chimiques avec 11% des cas (USEPA, 2007).

Malgré que les technologies de S/S ne soient pas considérées comme idéales, elles sont encore très utilisées pour le traitement des sites contaminés en particulier aux États-Unis (USEPA, 2007). L'association canadienne du ciment relate également quelques applications récentes de la S/S (Brousseau, 2009; CAC, 2011). Les technologies de S/S s'appliquent aussi bien *in-situ* que *ex-situ*. Le but de l'immobilisation est de stabiliser les contaminants de façon à minimiser leur migration et biodisponibilité, autrement dit, leur facilité d'assimilation par les plantes et les animaux.

Les processus de solidification produisent des blocs dans lesquels les contaminants sont piégés sans pour autant réagir avec la matrice. La stabilisation consiste en l'addition de substances liantes tels que le ciment, les aluminosilicates, les phosphates, la chaux, les cendres volantes ou les pouzzolanes, qui limitent la solubilité et la mobilité des contaminants (FRTR, 2012). Dans les cas de stabilisation, les traitements d'immobilisation ne sont pas permanents. En plus, les métaux ne sont pas enlevés du sol et la revégétalisation des sites n'est pas encouragée.

Dans le cadre d'une revalorisation des sites les techniques d'extraction sont préférées. L'extraction concerne toutes les méthodes qui permettent de séparer les contaminants de la matrice (le sol). Dans la plupart des cas, les techniques d'extraction sont utilisées pour réduire la concentration en métaux jusqu'au niveau jugé acceptable. Une fraction très concentrée en contaminants est obtenue suite au traitement. Ce rejet devra être enfoui ou dans les meilleurs des cas, récupéré et revalorisé.

1.2.4.1 Techniques pour métaux et métalloïdes

Le nombre de sites contaminés en métaux est très élevé, toutefois les projets de traitement relatifs aux métaux sont plutôt rares par rapport aux traitements des composés organiques (Dermont *et al.*, 2008a; Mercier *et al.*, 2007). La réhabilitation des sols pollués par les métaux représente un défi, les métaux ne sont pas dégradables et leur distribution hétérogène rend le traitement plus difficile.

Des stratégies de S/S peuvent être mises en place. Plusieurs études ont démontré que l'ajout de certaines substances (chaux et phosphates) peut sensiblement réduire la solubilité des métaux (Lens *et al.*, 2005). La stabilisation des métaux peut aussi s'effectuer en utilisant des plantes capables de lier les métaux aux racines (phytostabilisation) (FRTR, 2012).

Parmi les techniques d'extraction on peut nommer la phytoextraction qui utilise des plantes tolérantes et accumulatrices pour l'extraction des métaux (Cooper *et al.*, 1999; Leštan *et al.*, 2008). La phytodépuration est normalement bien acceptée par l'opinion publique, par contre, le processus est lent, se limite à la surface du sol et est efficace juste pour les métaux les plus libérés dans la matrice (Lens *et al.*, 2005).

Une autre technique d'extraction des métaux utilise des processus d'électrocinétique *in-situ*. Ces techniques ne peuvent être utilisées que pour les sols saturés et fins et si la contamination est adsorbée à la surface des particules, en plus elles sont très peu efficaces pour des contaminations multi-métalliques. En Europe, cette technique a été utilisée pour le Cu, le Zn, l'arsenic, le cadmium, le chrome et le nickel (Lens *et al.*, 2005; Mulligan *et al.*, 2001b).

Une classe importante de techniques est souvent regroupée dans la littérature sous le terme de lavage de sol (*soil washing*) qui comprend un grand nombre de techniques physiques et chimiques.

Généralement, la séparation physique est appliquée quand les métaux se trouvent sous forme particulière (idéalement libéré), alors que l'extraction chimique est plus efficace pour les formes ioniques adsorbées sur le sol, ou lorsque les métaux sont présents sous forme de sels solubilisables (Dermont *et al.*, 2008b).

Les principes de séparation physiques se basent sur l'exploitation de différentes caractéristiques de particules telles que la taille, la densité, le magnétisme et l'hydrophobicité des surfaces. Elles sont souvent utilisées pour réduire le volume de sol à gérer et sont de plus en plus utilisées dans le domaine de la décontamination, surtout pour les métaux.

Les techniques physiques utilisent souvent des appareils relativement bien connues, empruntés de l'industrie minière (Bouchard, 2001; Gosselin *et al.*, 1999; Lens *et al.*, 2005; Wills, 1988). Les techniques utilisées peuvent être classifiées en fonction des propriétés physiques exploitées : la séparation granulométrique qui utilise les forces centrifuge (ex. hydrocyclone) ou de gravité (séparateur à lits fluidisés, tamisage) ; la flottation qui utilise les propriétés de surface ; les séparateurs magnétiques (propriétés magnétiques des métaux) ; enfin, les techniques qui utilisent la densité comme critère de séparation (jig, tables à secousses, spirales). À chaque technique correspond un intervalle granulométrique idéal, ce qui explique la nécessité d'une séparation par taille (Bouchard, 2001; Gosselin *et al.*, 1999).

La taille des particules et les concentrations en contaminants sont les paramètres qui déterminent la faisabilité des procédés. De plus, des essais à petite échelle sont aussi importants pour évaluer l'efficacité de ces techniques. Les méthodes physiques sont particulièrement adaptées aux sites "*anthropogéniques*" plutôt que ruraux. Elles seront en conséquence efficaces sur les terrains contaminés par les incinérateurs, cokeries, par les résidus miniers, par les scories et déchets métallurgiques, ainsi que sur les champs de tirs militaires (Dermont *et al.*, 2008a).

Parmi les techniques chimiques, la plus employée est la lixiviation chimique qui utilise un fluide extracteur qui contient un réactif chimique pour transférer le métal du sol à la solution aqueuse. L'efficacité du procédé d'extraction dépend des caractéristiques géochimiques du sol (texture, capacité d'échange cationique, capacité tampon et concentration en matière organique); des caractéristiques des contaminants (type, concentration et spéciation des métaux); du dosage et de la chimie de l'extractant; des conditions de lixiviation (pH de la solution, temps de réaction, nombre de lavages successifs, modalité d'ajout du réactif, rapport liquide/solide, etc.).

Les facteurs qui peuvent limiter l'application des procédés chimiques incluent : le contenu élevé en argile, le contenu élevé en humus, le contenu élevé en Fe, Ca et calcite, la capacité tampon élevée du sol, ainsi que la présence simultanée de cations et d'anions problématiques.

Différents acides sont utilisés: les inorganiques (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, HNO_3) (Masscheleyn *et al.*, 1999; Mercier *et al.*, 2002; Mouton *et al.*, 2009b; Mouton *et al.*, 2010) et les organiques (acide acétique, acide citrique, acide tartarique) (Bassi *et al.*, 2000; Peters, 1999; Wuana *et al.*, 2010).

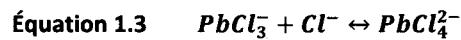
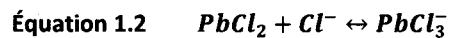
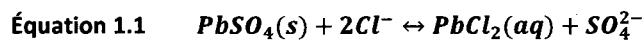
D'autres procédés de lixiviation se servent d'agents chélatants (Xu *et al.*, 2005). L'extraction des métaux avec des agents chélatants est assez efficace, par contre, leur application est fortement freinée par le coût des agents utilisés. La toxicité de la plupart des chélateurs pose aussi un problème. Dans la littérature l'EDTA (Na_2EDTA) est l'agent chélatant le plus utilisé, soit seul ou en association à d'autres réactifs chimiques (DiPalma *et al.*, 2005; DiPalma *et al.*, 2007; Peters, 1999; VanBenschoten *et al.*, 1997). Toutefois, d'autres chélateurs ont été testés: le $\text{Ca}_2\text{-EDTA}$, le $\text{H}_2\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (Zeng *et al.*, 2005), EDDS (Finzgar *et al.*, 2005; Hauser *et al.*, 2005), l'ADA, le DTPA, le NTA, le PDA (Barona *et al.*, 1999; Papassiopi *et al.*, 1999; Peters, 1999).

L'utilisation de biosurfactants (Hong *et al.*, 2002; Juwarkar *et al.*, 2007; Mulligan *et al.*, 2001a) et d'agents oxydants (KMnO_4 , H_2O_2 , etc.) (Reddy *et al.*, 2000) a aussi été proposée dans les dernières années.

Il faut remarquer que les acides sont, en général, moins coûteux par rapport aux agents chélatants. Parmi eux, l'acide sulfurique s'avère efficace et économique (approximativement 80-100 \$·t⁻¹ pour H_2SO_4 à 93%) et ce, bien que l'accumulation d'acide sulfurique puisse provoquer des problèmes d'apparition de minéraux comme le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

La solubilité des métaux peut être améliorée par différentes stratégies. La manipulation du potentiel rédox et l'usage d'oxydants ont été démontrés (Reddy *et al.*, 2000). Une autre stratégie possible combine l'action de la lixiviation acide à la formation de chloro-complexes. L'effet s'obtient en ajoutant des concentrations élevées en chlorure. Cette stratégie est particulièrement efficace pour le Pb (Nedwed *et al.*, 2000) grâce à la formation d'espèces solubles (PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- ou $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$). Le Pb en présence de H_2SO_4 forme des complexes solubles

PbSO_4 ; grâce à l'ajout de NaCl il peut être dissous suite à la formation de chloro-complexes solubles :



En opposition à ses avantages, la lixiviation est souvent critiquée à cause des altérations physico-chimiques et de la destruction de la microflore qu'elle génère dans le sol (Neilson *et al.*, 2003). Un ajout de compost suite au procédé peut annuler cet effet.

La combinaison typique des techniques de lavage enchaîne la séparation primaire par taille, densité ou flottation, suivie par l'extraction chimique. Plusieurs études appliquent la lixiviation chimique comme dernière étape après la séparation physique (Lin *et al.*, 2001; Mercier *et al.*, 2007; Mercier *et al.*, 2002; USEPA, 2000; VanBenschoten *et al.*, 1997). Le lavage chimique est plus onéreux que les procédés physiques, c'est pour cette raison qu'il faudrait favoriser l'usage des techniques de séparation physique avant de passer à la lixiviation (Mercier *et al.*, 2002). Cependant, plusieurs études utilisent uniquement la lixiviation chimique pour le traitement de sol (Wasay *et al.*, 1999; Wasay *et al.*, 2001).

Le succès d'un procédé de décontamination par *soil washing* requiert une caractérisation exhaustive du sol, une étude de spéciation et la connaissance des interactions contaminants-

matrice. L'efficacité de la séparation physique dépend de plusieurs facteurs: la distribution granulométrique, la forme des particules, le contenu en argile, l'humidité, l'hétérogénéité de la matrice du sol, la différence de densité entre la matrice et les contaminants, les propriétés magnétiques et hydrophobiques de la surface (Dermont *et al.*, 2008a; Iskandar, 2001). Par conséquent, la connaissance de la teneur totale en métal n'est pas suffisante, l'utilisation complémentaire d'une extraction séquentielle et des observations en microscopie électronique sont des outils nécessaires pour prévoir l'efficacité des traitements (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier, 2000; Mercier *et al.*, 2001).

1.2.4.2 Techniques de décontamination pour les composés organiques

Tel que pour les métaux, la dépollution des HAP peut être mise en œuvre à travers plusieurs techniques qui se basent sur des principes physiques, chimiques (action d'un solvant, oxydation, etc.), thermiques ou biologiques.

Parmi les procédés thermiques deux techniques *ex-situ* sont utilisées : l'incinération et la désorption thermique. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les polluants. Les produits de cette combustion sont le CO₂, l'H₂O, et différents autres résidus de combustion (Lecomte, 1995). L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant, elle est extrêmement coûteuse et les fumées toxiques se dégageant nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts et des risques environnementaux (Dadkhah *et al.*, 2002).

Les traitements biologiques, difficilement applicables pour les métaux, peuvent au contraire être appliqués aux composés organiques. Ils ont comme principe la stimulation de la capacité

de biodégradation microbienne. Différentes stratégies ont été étudiées. La plus simple est la biodégradation *in-situ* qui utilise le pompage d'oxygène et de nutriments dans le sol. La dégradation microbienne peut aussi s'effectuer dans des réacteurs (*bioslurry*) ou par *landfarming*, technique qui consiste à excaver du sol pour le disposer en couche sur une surface imperméable (Simeon *et al.*, 2008). Le rendement varie selon la molécule: pour des HAP à trois noyaux aromatiques le taux d'élimination est de 98-99%; il diminue à 85-95% pour ceux à quatre noyaux et à 55-85% pour ceux à plus de quatre noyaux (Dueso *et al.*, 2009). Les coûts sont assez faibles, par contre la durée de traitement est assez longue de 9 à 24 mois (Lecomte, 1995).

Le lavage de sols *ex-situ* par des solvants est considéré comme étant une technologie de dépollution viable (USEPA, 1990a; USEPA, 1990b). Plusieurs solvants ont été testés. Khodadoust (2005) a étudié l'éthanol, le 2-propanol, l'acétone, le pentane2-ol et l'eau pour solubiliser les HAP (Khodadoust *et al.*, 2000; Khodadoust *et al.*, 2005b). L'éthanol et le dichlorométhane (Lee *et al.*, 2000) ont aussi été utilisés. Rehmann (2008) a étudié l'utilisation d'un polymère thermoplastique comme solvant solide.

Les agents de surface peuvent aussi être utilisés dans le lavage des sols pour l'extraction de composés hydrophobes, tels que les HAP (Abdul *et al.*, 1990; Edwards *et al.*, 1991; Guha *et al.*, 1998a; Guha *et al.*, 1998b; Prak *et al.*, 2002).

Les agents de surface (communément désignés sous les noms de surfactants, agents tensioactifs, détergents, etc.) sont des molécules amphiphiles, constituées d'une partie (la queue) apolaire et lipophile et une autre (la tête) polaire et hydrophile. Il s'agit de molécules

capables de réduire les tensions inter-faciales entre une ou deux phases de polarité différente comme l'huile et l'eau, l'air et l'eau ou encore l'eau et un solide. Ils sont principalement utilisés en tant qu'agents émulsifiants ou dispersants. Les tensioactifs peuvent être classés sur la base de la nature du groupe polaire en anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques (Rosen, 1989).

La caractéristique principale est la capacité de former des micelles. Les micelles sont des supra-molécules constituées de molécules de surfactant regroupées en agrégats. La formation des micelles se produit aussi bien dans une solution aqueuse que dans une solution non aqueuse à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC).

L'utilisation des surfactants permet de diminuer la tension interfaciale entre les molécules et, ainsi, d'augmenter la solubilisation des contaminants grâce à la formation de micelles.

L'extraction des hydrocarbures du sol résulte principalement de deux mécanismes : la solubilisation ou la mobilisation (McCray *et al.*, 2001; Pennell *et al.*, 1993; West *et al.*, 1992). De façon simplifiée, dans le processus de solubilisation les monomères de surfactants s'assemblent pour former des micelles normales (tête polaire vers l'extérieur et queue apolaire vers l'intérieur). Le contaminant hydrophobe est piégé à l'intérieur des micelles et séparé du sol par l'eau de rinçage.

La mobilisation dépend de la capacité du surfactant à diminuer les tensions interfaciales entre les phases non aqueuses et l'eau. Elle a lieu lorsqu'une phase non aqueuse (organique) commence à se déplacer. Il se produit alors une séparation nette des phases organique et non organique. Les micelles sont des micelles inversées, c'est-à-dire, ont leur entité apolaire

hydrocarbonée dirigée vers la phase organique et leur entité polaire qui piége les gouttelettes d'eau. Dans la Figure 1.4 sont présentés une micelle normale (a) et une micelle inversée (b).

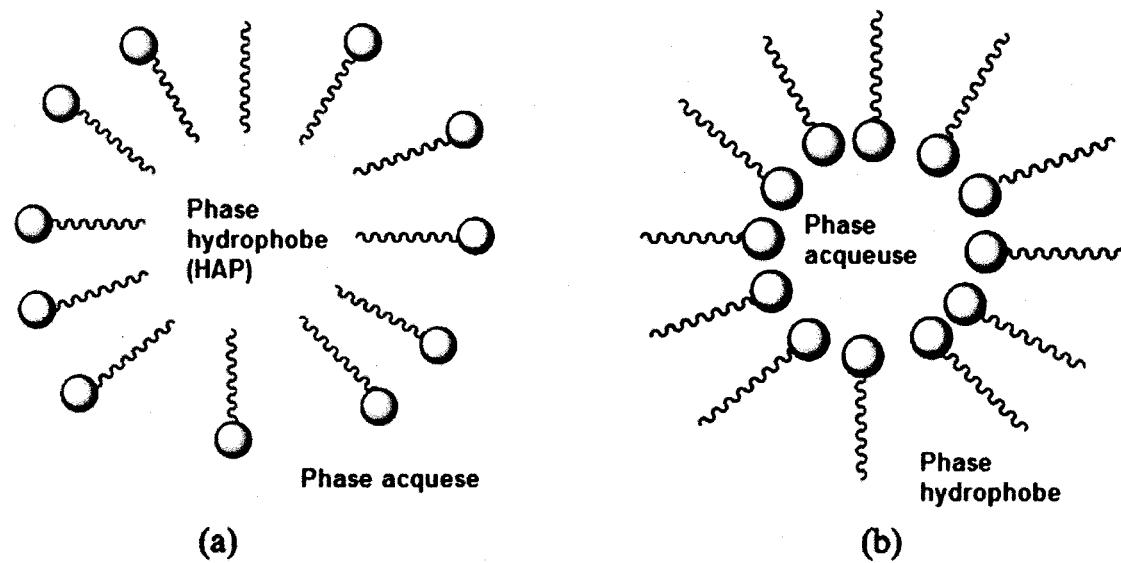


Figure 1.4 Structure des micelles : (a) micelle normale ; (b) micelle inversée.

A chaque surfactant correspond une CMC spécifique. Plusieurs facteurs influencent la CMC et, par conséquent, la solubilité: la structure chimique du surfactant, le nombre de carbones de l'entité hydrophobe, la nature de l'entité hydrophile, la présence d'électrolytes (sels), de composés organiques (toluène, hexane, etc.), le pH de la solution, la température, etc. (Haigh, 1996; Rosen 1989; Yeom *et al.*, 1996). Généralement pour les HAP les plus hydrophobes, la solubilité augmente avec des concentrations élevées en surfactants.

Plusieurs tensioactifs ont été utilisés pour solubiliser les hydrocarbures, en règle générale les tensioactifs anioniques (Huang *et al.*, 2001), non-ioniques (Li *et al.*, 2002) et des mélanges de

ces deux types de surfactants (Zhu *et al.*, 2003) sont plus utilisés que des tensioactifs cationiques ou amphotères.

La plupart des surfactants commercialement disponibles sont d'origine chimique et sont des produits dérivés du pétrole. Ils présentent un risque pour l'environnement car ils sont généralement toxiques et non biodégradables (Vipulanandan *et al.*, 2000). Pour cette raison, depuis plusieurs années, les scientifiques se sont intéressés à des surfactants produits par des organismes vivants (les tensioactifs biologiques ou biosurfactants) (Desai *et al.*, 1997; Mulligan, 2005). Cependant, leurs coûts de production sont encore assez élevés pour une application plus intensive. L'utilisation du surfactant cocamydopropylhydroxysultaine (CAS) issus d'acides gras de noix de coco s'est avéré efficace (Mouton *et al.*, 2009a).

1.2.4.3 Contamination mixte

La contamination en métaux se trouve souvent en combinaison avec une contamination organique (Dermon et *al.*, 2008b; Dubé *et al.*, 2002; Mouton, 2008) ce qui peut rendre plus difficile la réhabilitation (USEPA, 2004a).

Les procédés communs pour traiter la contamination mixte d'un sol de manière industrielle sont basés sur des technologies de solidification/stabilisation (Brousseau, 2009), de bio-extraction et de lavage de sols (Maturi *et al.*, 2006). Les recherches concernant le traitement de la contamination simultanée sont relativement rares par rapport aux études sur l'enlèvement d'une seule classe de contaminants. Concernant le lavage des sols, il est difficile d'identifier une seule étape ou de trouver des réactifs capables d'extraire à la fois les composées organiques et

inorganiques. Normalement, plusieurs étapes successives sont effectuées (Khodadoust *et al.*, 2005b).

Un procédé pilote datant de 1996 a démontré la possibilité d'enlèvement simultané du Cd, de Ag et de Cu, ainsi que des composés organiques par une solution d'acide sulfurique 1N et d'alcool isopropylique (Semer *et al.*, 1996).

Khodadoust (2005b) a proposé l'utilisation de différents solvants pour solubiliser dans une seule cellule de lavage des HAP et métaux. Des surfactants non-ioniques ont été sectionnés (Tween 80 et Igepal CA-720) et des co-solvants (*n*-butylamine et trahydrofuron) grâce à leur efficacité d'extraction prouvée. Pour faciliter l'extraction des métaux des chélatants (EDTA et DTPA) ont été ajoutés. Aucun agent chimique n'est apparu efficace simultanément sur le phénanthrène et les métaux, ce qui a porté les auteurs à la conclusion qu'une extraction séquentielle des différents contaminants était la meilleure solution.

Maturi et Reddy en 2006 ont testé la possibilité d'extraction simultanée des HAP et des métaux avec des techniques électrocinétiques en utilisant des cyclodextrines (Maturi *et al.*, 2006). En 2008, le lavage chimique à l'aide de différents solvants a été étudié par les mêmes auteurs (Maturi *et al.*, 2008). La stratégie implique l'utilisation d'un procédé successif d'extraction avec différents agents d'extraction (deux surfactants, deux co-solvants, deux cyclodextrines, deux chélatants, acide phosphorique et six acides organiques). Lors de ces études, le phénanthrène a été suivi comme indicateur pour les HAP et trois métaux (Ni, Zn et Pb) ont été analysés.

Récemment à l'INRS-ETE, le traitement des sols pollués par des HAP et du Pb a été étudié (Mouton *et al.*, 2009a; Mouton *et al.*, 2010). Le traitement a été effectué par flottation en

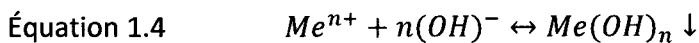
utilisant un surfactant et du NaCl à pH 3,0. Le procédé a aussi été testé à l'échelle pilote avec des bon résultats (Taillard, 2010). Cependant, ce procédé n'est pas directement adaptable pour une contamination métallique différente.

En 2005, un brevet a été développé à l'INRS pour l'extraction des matières organiques et des métaux par lavage à l'aide de surfactants et des techniques physiques (Bergeron, 2009). Le procédé a été développé pour des sols présentant un degré de libération de la contamination inorganique d'au moins 60%. Les jigs et les spirales sont utilisés pour la fraction sableuse et la flottation ou le séparateur multi gravimétrique pour les fractions plus fines. L'extraction des organiques se fait dans une étape d'attrition séparée sur les fractions qui présentent une contamination organique. Dans ce procédé, le surfactant anionique Hostapur SAS 60 est utilisé.

1.2.4.4 Traitement des effluents

La lixiviation produit généralement un sol décontaminé et des eaux du procédé (Peters, 1999). Les eaux de procédé doivent être traitées et possiblement réutilisées dans le procédé. Les techniques existantes sont nombreuses (Blais *et al.*, 1999): précipitation ou co-précipitation (Djedidi *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006a), adsorption et biosorption (Ahluwalia *et al.*, 2007; Demirbas, 2008; Meunier *et al.*, 2004), électrocoagulation (Meunier *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006b) ou électrodéposition (Ortega *et al.*, 2008), séparation par membranes (DiPalma *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 2008) ou échange ionique (Janin *et al.*, 2009a). La précipitation est l'une des méthodes les plus utilisées et consiste à précipiter des métaux sous forme d'oxydes/hydroxydes, sulfures, carbonates ou phosphates (Blais *et al.*, 2008). Plusieurs substances peuvent être utilisées: CaO ou Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃,

NaOH ou NH₄OH (Blais *et al.*, 1999). Les réactifs alcalins tels que CaO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH, NH₄OH, provoquent la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes selon la réaction suivante:



La récupération des métaux et leur recyclage, bien qu'envisageables, sont des défis encore existants (Arevalo *et al.*, 2002).

1.3 Contexte du Canal Lachine à Montréal

Le site Canal Lachine a été l'un des centres industriels les plus importants de Montréal à partir de la moitié du 19^{ème} siècle. En 1848, l'élargissement du canal de Lachine pousse les investisseurs à démarrer de nouvelles entreprises en particulier des meuneries et des fonderies. Une première expansion (de 1880 à 1896) entraîne graduellement l'occupation de l'ensemble des rives du canal, à l'est de l'écluse de Côte Saint-Paul. Plus tard, l'occupation continue dans le secteur ouest du canal, dans les villes de Saint-Pierre et de La Salle. Les nouvelles entreprises se spécialisent dans la chimie, la pétrochimie et dans la production de fer et d'acier (Parcs-Canada, 2012).

Si l'industrialisation du canal a contribué au développement socio-économique de la ville les activités industrielles ont laissé sur le site des déchets, sources d'une contamination en métaux et composés organiques. Actuellement, les activités industrielles sont encore présentes dans la

partie ouest du canal, mais plusieurs quartiers ont été revalorisés et le site a acquis une vocation résidentielle, ce qui explique l'intérêt d'un projet de décontamination de ces sites.

La zone objet de cette étude est actuellement gérée par Parc Canada et des études de caractérisation ont déjà été effectuées pour évaluer le niveau de contamination. Le site en question et les points d'échantillonnage des études de caractérisation effectuées par Parc Canada sont montrés à l'Annexe I.

Les activités encore présentes dans la zone échantillonnée sont des activités métallurgiques, il est néanmoins difficile de reconstruire complètement l'historique des sites du Canal Lachine. La contamination est souvent très hétérogène à cause de la succession de différentes activités. Plus de 600 entreprises ont occupé les terrains avoisinant le canal, depuis sa construction jusqu'à nos jours. Les productions manufacturières présentes couvrent plusieurs domaines et un remplacement continu a fait varier dans le temps les industries présentes (Parcs-Canada, 2012).

La caractérisation des sols examinés démontrent une forte présence de déchets métallurgiques et scories. Les scories métallurgiques ont été classées comme déchets non dangereux par le congrès américain de 1990 "*Special wastes from mineral processing*" (Alter, 2005), car elles ont une nature assez stable et la biodisponibilité des métaux qu'elles contiennent est faible (Remon et al., 2005). Cependant, une fois dans le terrain elles constituent une forte source de pollution.

1.4 Hypothèse, objectifs et originalité de la thèse

Des études récentes ont démontré la possibilité de traiter des sols contaminés en métaux et HAP. Le brevet de Bergeron (2009) concerne des sols pollués par des métaux et des composés organiques mais le traitement n'est pas fait de façon simultané et il est efficace que pour des métaux avec un haut degré de libération, ce qui n'est pas le cas du sol étudié dans cette thèse. Le procédé mis au point par Mouton *et al.* (2008; 2009b; 2010) s'est avéré efficace pour le Pb et les HAP, toutefois les performances de ce procédé n'ont jamais été testées sur d'autres types de métaux et sur des sols avec une distribution différente de la contamination. L'hypothèse de cette thèse est donc de déterminer une décontamination simultanée d'un sol pollué par des scories métallurgiques pour son contenu en Cu, Zn et HAP

Dans ce projet de doctorat, l'extraction des HAP se fait de façon simultanée aux métaux et l'utilisation de la table de Wilfley est efficace pour l'enlèvement des HAP, alors que dans la littérature elle est utilisée exclusivement pour l'extraction des métaux.

Il existe plusieurs études sur l'utilisation des procédés physiques et de lixiviation. Cependant, il est rare de trouver des procédés efficaces pour des fractions granulométriques supérieures à 1 ou 2 mm. Les exemples pour lesquels la capacité de décontamination des fractions granulométriques supérieures à 2 mm est démontrée, abordent le plus souvent les contaminants sous formes métalliques plus facilement séparables. La fraction fine est souvent considérée comme la plus contaminée, néanmoins, dans les sols urbains pollués par des déchets industriels, il n'est pas rare de trouver la contamination distribuée dans toutes les fractions granulométriques (Dermont *et al.*, 2008a).

Le sol considéré dans l'étude est caractérisé par une forte concentration en Cu et par la présence de scories métallurgiques. Bien que cela ne soit pas rare dans le milieu urbain, très peu d'études ont abordé des procédés de traitement autres que l'excavation et l'enfouissement pour ce genre de contamination.

Enfin, la littérature scientifique se concentre le plus souvent sur l'étude des techniques et des conditions de traitement. Il est plus rare de trouver des études qui prennent en compte le processus au complet, notamment le traitement des eaux issues du procédé, le bilan exhaustif du traitement, ainsi que la récupération des métaux.

L'objectif principal de cette étude est le développement d'une filière technologique permettant de décontaminer simultanément (HAP et métaux), par une combinaison de traitements physiques et chimiques, des sols pollués à la fois par des métaux (Cu, Zn) et des HAP. La réalisation de ce projet passe à travers des objectifs spécifiques qui peuvent être définis comme suit :

- Caractériser les sols, provenant du site Canal Lachine de Montréal, contaminés par des scories métallurgiques dans une perspective de décontamination (caractérisation élémentaire, étude granulochimique de la distribution des contaminants, étude de la spéciation chimique et étude microscopique) ;
- Identifier les techniques les plus adéquates pour l'extraction des métaux dans les différents fractions granulométriques ;

- Optimiser les conditions de lixiviation chimique pour les métaux (concentration des réactifs, pourcentage de solides totaux, temps, température, pH, nombre d'étapes d'extraction et de rinçage, etc.) ;
- Étudier des schémas de lixiviation qui permettent une récupération optimale des eaux de procédé, évaluer l'efficacité et les avantages économiques ;
- Déterminer la performance de différents procédés physiques de séparation pour l'enlèvement du Cu et du Zn (table à secousses, jig, concassage, etc.) et mettre au point une filière simple et efficace pour l'extraction des métaux ;
- Compléter la filière en rendant possible une extraction simultanée des deux classes de contaminants sans pour autant ajouter des étapes et vérifier les performances de la filière sur un sol avec une contamination mixte ;
- Vérifier le rendement sur des mélanges de sols présentant différents niveaux de contamination dans le but de rendre prévisible le rendement d'extraction dans le cas réel ;
- Réaliser une étude technico-économique afin d'établir les coûts d'exploitation du procédé sous différentes conditions opératoires.

1.5 Méthodologie

1.5.1 Démarche méthodologique

L'objectif de ce projet de doctorat est la mise au point d'un procédé performant pour traiter un sol contaminé par des scories métallurgiques. Le procédé doit être aussi efficace pour traiter une contamination mixte (métaux et HAP). Pour ce faire, le travail s'est déroulé en plusieurs étapes. Premièrement, une caractérisation approfondie du sol a été effectuée. Sur la base des résultats obtenus, les techniques chimiques ou physiques les plus adaptées ont été testées sur les différentes fractions granulométriques. La lixiviation chimique a été choisie comme méthode d'extraction des métaux sur la fraction inférieure à 0,125 mm. Par conséquent, des tests préliminaires portant sur les conditions de lixiviation ont été menés. Après avoir optimisé les conditions de lavage chimique (pH, temps de contact, température, pourcentage de solides), une étude sur le nombre d'étapes et sur la recirculation des eaux a été effectuée.

Des techniques de séparation gravimétrique ont été testées pour l'extraction des métaux sur les fractions supérieures à 0,125 mm. Plusieurs attritions avec un surfactant ont été effectuées pour l'extraction des HAP. Le choix du surfactant se base sur les résultats d'études précédentes (Mouton *et al.*, 2009a).

Les meilleures conditions de traitement ont été prises en compte pour l'élaboration d'une filière complète qui considère toutes les étapes de décontamination, ainsi que la gestion des effluents. Cette filière a été l'objet d'une étude technico-économique qui a permis l'évaluation du potentiel commercial du procédé.

1.5.2 Échantillonnage

Les sols ont été échantillonnés sur le site Cintube-Stelfill du Parc Canal Lachine à Montréal en juin 2009. Les quatre points d'échantillonnage ont été choisis sur la base d'une caractérisation déjà existante (Figure 1.5) (Enviroconseil, 2001; Parcs-Canada, 2009). D'après les informations présentes dans les rapports les zones choisies auraient une forte concentration en métaux et HAP. En plus des quatre sols de Lachine, un sol fortement contaminé par des HAP (TR-29) a été utilisé dans le but d'augmenter la concentration des contaminants organiques pour évaluer l'efficacité d'extraction de ces polluants.



Figure 1.5 Points d'échantillonnage sur le site du Canal Lachine de gauche à droite : TE-23, TE-19, TE-17, TE-09.

1.5.3 Caractérisation des sols étudiés

Pour chaque sol, la concentration de polluants dans la fraction < 2 mm a été analysée et comparée avec les limites prescrites par le Gouvernement du Québec afin de fixer des objectifs de décontamination. En plus de la concentration en métaux et HAP d'autres paramètres physico-chimiques ont été analysés : pH, potentiel d'oxydo-réduction (POR), concentration en carbone total et carbone organique, concentration en soufre et en azote. Successivement, des analyses de spéciation chimique et de distribution des métaux ont été menées dans le but de sélectionner les techniques de traitement les plus pertinentes.

1.5.3.1 Étude granulochimique de la distribution des polluants métalliques

La granulochimie a été analysée dans les quatre sols tel que spécifié dans l'article au Chapitre II. Les sols ont été tamisés à l'aide d'un tamis à 25 mm pour enlever la fraction plus grosse et après avec un tamis SwecoTM à 5 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,053 mm et 0,020 mm. Pour chaque fraction, les teneurs en métaux, métalloïdes et autres éléments (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, Zn) ont été analysés après une digestion partielle dont la méthode est spécifiée dans les chapitres suivants.

1.5.3.2 Étude de fractionnement chimique des principaux contaminants métalliques (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn)

Plusieurs études dans la littérature considèrent que le fractionnement et la distribution des métaux sont des paramètres fondamentaux pour déterminer l'efficacité des traitements chimiques (Ko *et al.*, 2005, Peters, 1999). L'extraction séquentielle est une méthode efficace pour obtenir ces informations (Kaasalainen *et al.*, 2003).

Le fractionnement des principaux métaux (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans la fraction inférieure à 2 mm et dans la fraction inférieure 0,125 mm a été déterminée grâce à une extraction séquentielle. La procédure, reportée à l'Annexe II, est une modification de la méthode décrite par Tessier *et al.* (1979).

1.5.3.3 Étude microscopique des polluants métalliques

Les extractions chimiques séquentielles sélectives permettent d'estimer certaines familles de composés mais elles ne peuvent pas renseigner sur les caractéristiques physiques et minéralogiques (densité, composition, susceptibilité au magnétisme, distribution granulométrique, phase minéralogique) qui sont à la base des principes de séparation physiques (Duchesne *et al.*, 2003). L'utilisation complémentaire de l'extraction séquentielle et des analyses au microscope à balayage électronique (MEB) équipé d'un détecteur de rayons à dispersion d'énergie (EDS) apportent des informations très utiles sur la distribution des métaux dans le sol (Dahlin *et al.*, 2002). Ces techniques permettent d'évaluer le degré d'association des métaux à la matrice, la morphologie des phases contaminées et de la phase porteuse, leur taille relative et la composition de la phase porteuse (Duchesne *et al.*, 2003). Ces informations aident à prévoir l'efficacité des procédés de séparation physique (Dermont *et al.*, 2008a; Mercier *et al.*, 2001).

Des lames minces de différentes fractions granulométriques (2 - 5 mm, 1 - 2 mm, 0,125 - 1 mm, < 0,125 mm) ont été préparées à partir d'un mélange des deux sols les plus contaminés (TE-19 et TE-23). Quatre fractions ont été choisies afin d'avoir un portrait complet de la distribution de la contamination. Successivement, deux lames ont été produites à partir d'un tri des scories et

des déchets métallurgiques sur la fraction granulométrique 2 - 5 mm, dans l'objectif d'approfondir la connaissance des sources de contamination dans le sol.

Les appareils utilisés et les conditions d'utilisation sont décrits dans les Chapitres II et IV.

1.5.4 Essais de décontamination

1.5.4.1 Lixiviation

La fraction < 0,125 mm a été traitée par lixiviation avec H_2SO_4 . La première partie de l'étude se concentre sur le choix des conditions optimales de lixiviation. Il s'agit de l'objet principal de l'article au Chapitre II, qui décrit la méthodologie de lixiviation et les paramètres testés : pH, température, pourcentage de solides, temps de réaction et ajout de $FeCl_3$ et NaCl.

Après avoir optimisé les paramètres opératoires, le nombre d'étapes de lixiviation et de rinçage a été étudié. Cette partie est encore présentée dans le premier article (Chapitre II). L'étape suivante de l'étude porte l'attention sur la possibilité de recirculer l'eau de lixiviation. Pour se faire, une lixiviation en mode contre-courant (CC) a été mise en place. Le schéma est présenté à la Figure 3.1 au chapitre 3. Les méthodes et les résultats de la lixiviation en CC sont décrits au Chapitre III.

Un processus de lixiviation doit aussi tenir compte de la gestion des eaux de procédé. Pour cette raison, des tests de précipitation avec NaOH et $Ca(OH)_2$ ont été effectués sur les lixiviats (eaux de procédé). Après avoir déterminé le pH optimal, les deux réactifs ont été ajoutés aux lixiviats sortant du procédé de lixiviation simple et aux lixiviats du procédé issu du mode CC. La comparaison entre NaOH et $Ca(OH)_2$ se fait surtout sur la quantité de réactif utilisée et sur la

quantité de résidu métallique produit. Ces paramètres sont en effet importants dans le cadre de l'évaluation économique du procédé. Suite aux tests de précipitation, les lixiviats ont été analysés. Les modalités de précipitation ainsi que les résultats obtenus sont décrits au Chapitre III.

1.5.4.2 Techniques physiques

Les fractions supérieures à 0,125 mm ont été décontaminées par des traitements gravimétriques. La contamination est présente dans toutes les fractions inférieures à 25 mm. La fraction entre 0,125 et 25 mm a donc été séparée en sous-fractions sur la base des conditions optimales d'utilisation des techniques sélectionnées. La séparation des fractions a été effectuée à l'aide d'un tamis Sweco™.

Pour simplifier la compréhension, les techniques et les tests effectués seront décrits séparément pour chaque fraction obtenue après tamisage. Les techniques ont été optimisées pour les deux métaux ciblés, ensuite le traitement des HAP a été introduit sans pour autant modifier les étapes nécessaires pour le traitement des métaux. La seule modification dans le procédé pour l'adapter au traitement des HAP a été l'ajout du surfactant CAS. Dans les paragraphes qui suivent, il sera spécifié à quel moment le surfactant est utilisé et quelles sont les étapes qui contribuent à l'extraction des HAP.

Fraction 10 - 25 mm

Tel que décrit au Chapitre IV, des essais d'attrition ont été menés sur des échantillons d'environ 600 g en utilisant une roue verticale qui permet un brassage du sol. Le pourcentage de solides pour les essais a été fixé à 60%. Des tests préliminaires ont été effectués pour déterminer l'influence du pH de la solution dans l'extraction des métaux. Pour ce faire, neuf échantillons ont été attrités avec de l'eau et neuf avec une solution acide à pH 1,5 (acidification avec H₂SO₄). Puisque les résultats n'ont pas démontré des différences significatives, l'ajout d'acide n'a pas été considéré dans le procédé global.

Pour l'extraction des HAP, une concentration de 0,2 g CAS·L⁻¹ de solution a été ajoutée. Au début, trois étapes de 20 min à 350 tr·min⁻¹ ont été effectuées. D'après les résultats obtenus une seule étape s'est avérée suffisante pour l'enlèvement des HAP. Après les tests, le sol a été séparé des boues et ces deux derniers ont été analysés pour les métaux et les HAP.

Fraction 1 - 10 mm

Des essais préliminaires de séparation par densité ont été effectués sur la sous-fraction entre 1 et 3,18 mm avec un jig de laboratoire à grille fixe (Denver). Les conditions opératoires utilisées sont issues d'une étude effectuée sur le même type d'appareil (Laporte-Saumure *et al.*, 2010). Les essais ont confirmé la difficulté d'extraction des métaux avec des méthodes gravimétriques dans les fractions > 1 mm. Par conséquent, des étapes de concassage ont été considérées nécessaires afin de libérer les contaminants et rendre l'extraction possible.

Après le concassage, le sol a subit une attrition. L'attrition sert à préparer le sol pour la séparation sur la table de Wilfley (TW) car elle libère d'avantage les métaux (Marino *et al.*,

1997). Des essais ont confirmé une extraction plus efficace des métaux suite à l'attrition du sol.

Si l'attrition est nécessaire pour l'extraction des métaux elle peut être aussi exploitée pour extraire les HAP simultanément. Pour ce faire, une masse de 2 mg de CAS a été ajoutée pour chaque litre de solution.

Les conditions d'attrition sont décrites au Chapitre IV. Suite à l'attrition, la fraction a été séparée par tamisage en deux sous fractions : 0,125 - 1 mm et < 0,125 mm. La première a été traitée avec la table à secousses et la deuxième par lixiviation. Les conditions de traitement sont les même pour les fractions 0,125 - 1 mm et < 0,125 mm issues du premier tamisage (fractions non concassées) et seront décrites dans les paragraphes suivants.

Fraction 0,125 - 1 mm

La fraction 0,125 - 1 mm a subit une attrition dans les mêmes conditions que précédemment et a ensuite été traitée avec la Table de Wilfley. Différents ajustements ont été essayés au niveau des secousses et de la pente de la table. Par ailleurs, même s'il existe dans la littérature des études traitant des paramètres d'utilisation des tables à secousses (Manser *et al.*, 1991; Tucker *et al.*, 1991), il est plus facile d'agir de façon empirique. Les conditions optimales sont reportées au Chapitre IV. Dans le même chapitre, la Figure 4.2 présente un schéma de la TW avec une explication du fonctionnement et une définition des trois fractions produites (*concentrate* = concentré, *middling* = mixte, *tailing* = léger).

Fraction < 0,125 mm

La fraction < 0,125 mm du sol et celle produite suite au concassage ont été traitées par lixiviation. Sur la base des résultats préliminaires, un traitement par lixiviation en trois étapes

suivie d'un rinçage a été effectué. Le procédé complet considère aussi l'utilisation d'un schéma en CC pour le recyclage des eaux.

1.5.5 Mesures analytiques

Les techniques de préparation des échantillons et les techniques analytiques sont décrites dans les articles, qui reportent aussi les spécifications des matériels et des appareils utilisés.

Chaque essai de traitement a été effectué en triplicata, ainsi que l'analyse des fractions obtenues après les tests : sol traité et boues dans le cas des attritions ; concentré, mixte et léger dans le cas des séparations avec la table de Wilfley. Dans tous les cas où une fraction liquide était présente elle a été analysée pour les métaux afin de vérifier le bilan massique de l'essai.

1.5.6 Filière complète de traitement

La Figure 1.7 montre la filière complète de traitement dont les résultats sont approfondis au Chapitre IV. Dans la figure, les techniques appliquées, décrites dans les paragraphes précédents, sont situées dans un schéma unique qui prend aussi en considération le flux des eaux. La Figure 1.7 met également en évidence les fractions produites par chaque étape (le sol décontaminé ou les résidus). Afin de rendre la lecture du schéma plus simple certains détails ont été omis.

1.5.7 Étude technico-économique

Le procédé, tel que présenté dans la Figure 1.6, a été l'objet d'une étude technico-économique.

Pour ce faire, un modèle conçu sur le chiffrier Microsoft Excel a été utilisé.

Le modèle donne une estimation des coûts du procédé une fois appliqué à l'échelle industrielle, ce qui permet d'en évaluer le potentiel commercial. Le modèle appliqué utilise les paramètres décrits dans les essais et adaptés à l'échelle industrielle : une capacité de traitement de 200 t de sol traité par jour pour 350 jours d'opération par an, il en résulte une capacité annuelle de 63 000 t de sol traité.

Les coûts pour les produits chimiques utilisés sont reportés dans les Chapitres III et IV, ainsi que le coût du carburant et de l'énergie utilisée. Le modèle considère les coûts direct (coût d'opération, main d'œuvre, électricité, eau, matériaux, gestion des déchets, carburants, etc.), mais aussi les coûts indirects et généraux, tels que les dépenses d'administration, les avantages sociaux, assurances, taxes, coûts liés au marketing et ventes et à la recherche et développement. L'amortissement et les flux liés au financement sont aussi calculés.

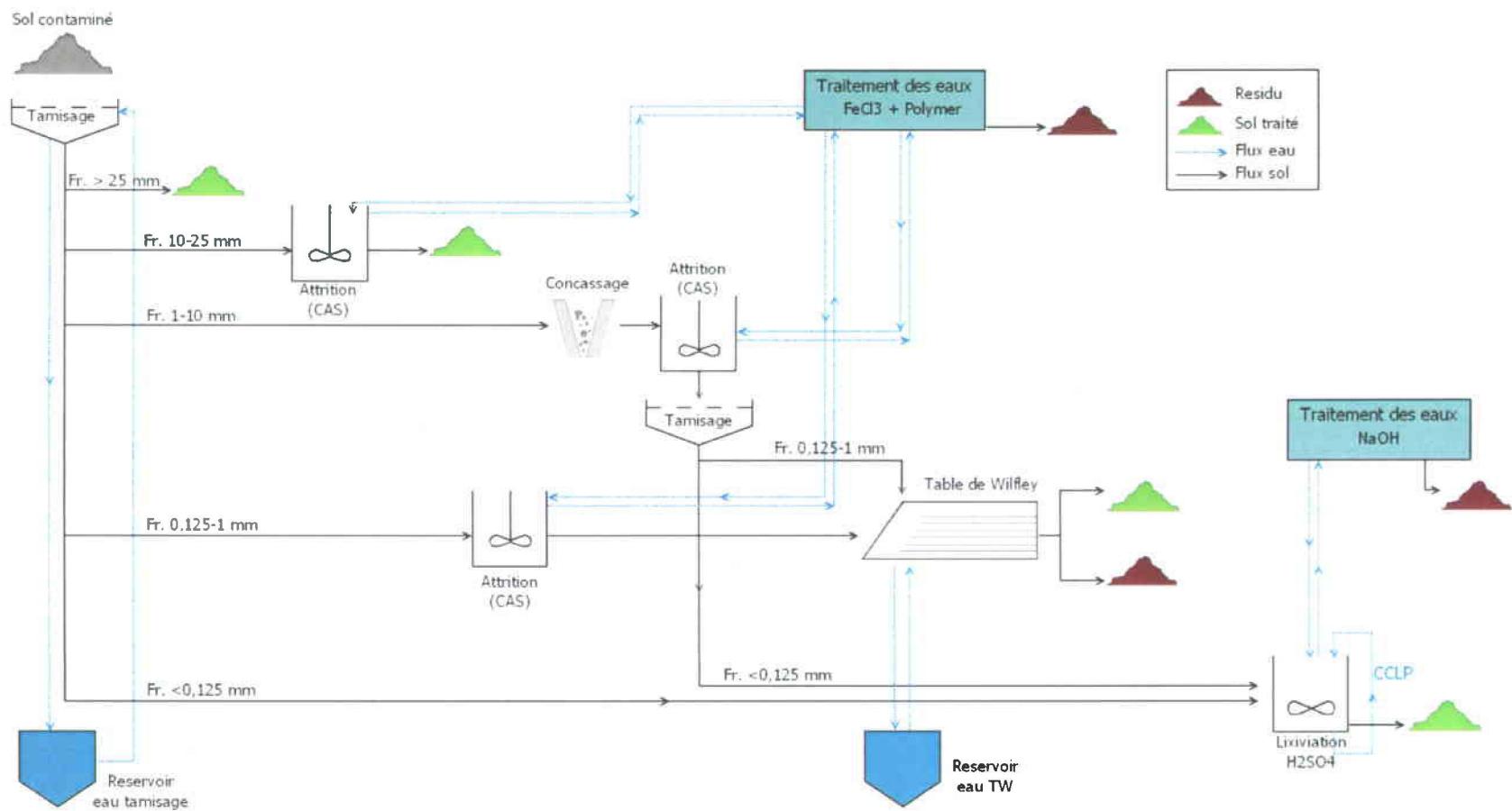


Figure 1.6 Diagramme du procédé complet.

1.6 Principaux résultats et discussion générale

1.6.1 Caractérisation

Les concentrations de polluants dans la fraction < 2 mm et les limites prescrites par le Gouvernement du Québec sont reportées au Tableau 4.2 du Chapitre IV. Dans les quatre sols principalement contaminés par les métaux (TE), le Cu dépasse le critère D dans deux cas sur quatre (TE-19 et TE-23) et le critère B pour les deux autres (TE-09 et TE-17). Le Zn dépasse le critère C et B. Une présence de Pb et Cd au dessus du critère B a aussi été observée. La contamination en HAP dans les 4 sols (TE) est faible, alors que dans le sol TR-29 elle dépasse le critère D pour la plupart des HAP analysés.

Les caractéristiques physico chimiques des quatre sols (TE) sont reportées au Tableau 1.4. Les quatre sols sont légèrement alcalins ($\text{pH } 7,5 - 7,8$) avec un contenu élevé en calcium (54 to 250 g Ca kg^{-1}). Le contenu en carbone organique est relativement bas et le carbone total est inférieur à 1%. La concentration en nutriments (P, K) est assez élevée.

Pour mieux choisir les techniques à appliquer la répartition granulométrique et la granulochimie des quatre sols ont été étudiées. Bien que la granulochimie ait été étudiée pour plusieurs éléments, le Tableau 1.5 se limite aux résultats pour le Cu et le Zn.

Les résultats indiquent une distribution des contaminants dans toutes les fractions granulométriques et une certaine similitude entre les sols TE-19 et TE-23 et entre TE-09 et TE-17. En considérant cela, les essais de traitement ont été effectués sur des mélanges de quatre sols de manière à cibler trois différents degrés de contamination.

Tableau 1.4 Caractéristiques physico-chimiques des quatre sols (fraction < 2 mm).

Paramètres	Unités	TE-09	TE-17	TE-19	TE-23
Humidité	(%)	5,7	5,4	12,7	10,5
pH	dans eau (1:1)	7,8	7,8	7,5	7,8
C _{org}	(%)	1,9	2,5	3,6	9,9
C _{inorg}	(%)	2,0	6,4	1,5	1,3
C _{tot}	(%)	3,8	8,8	5,2	11,1
N	(%)	0,1	0,1	0,2	0,2
S	(%)	< 0,05	0,1	< 0,05	0,1
P	(mg·kg ⁻¹)	400	590	780	650
K	(mg·kg ⁻¹)	990	2 200	2 000	2 400
Ca	(mg·kg ⁻¹)	60 000	250 000	54 000	82 000
CEC	(meq/100 g)	37,3	94,3	21,9	24,7

La Figure 1.7 reporte la spéciation chimique de la fraction < 2 mm pour les quatre sols analysés.

Le Cu et le Zn sont majoritairement liés aux oxydes de fer et, dans une moindre mesure, à la matière organique et aux carbonates. Ces fractions sont en théorie facilement extractibles par lixiviation chimique (Dermont *et al.*, 2008b). Notons qu'un pourcentage considérable de Cu (entre 5 et 30%) reste lié à la matière cristalline.

Les informations provenant de la spéciation chimique sont surtout importantes pour l'application des techniques d'extraction chimique. Pour prévoir le comportement des sols par rapport aux techniques physiques, les observations microscopiques s'avèrent plus efficaces.

L'étude des quatre fractions granulométriques a permis de connaître la distribution de la contamination. Dans le Tableau 4.3 au Chapitre IV une étude statistique de distribution du Cu est reportée. Une sélection de photos pour toutes les fractions analysées est présentée à la Figure 4.3 du Chapitre IV et dans la Figure 2.4 du Chapitre II. Globalement, les résultats ont

montré une tendance à avoir des particules plus libérées pour les fractions plus fines (spécialement pour les fractions < 0.125 mm) et une plus forte présence de Cu à l'intérieur d'une phase porteuse pour les fractions plus grosses, surtout à partir de 1 mm.

La morphologie et l'analyse chimique qualitative de la phase porteuse permettent de confirmer qu'il s'agit d'une contamination due à des déchets métallurgiques (Alter, 2005; Gorai *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2004). Plusieurs facteurs différencient les scories des roches. Premièrement, les teneurs des éléments trouvés dans les scories sont différentes de la composition d'une roche naturelle (même si les éléments contenus dans la scorie peuvent être identiques à ceux d'une roche naturelle, les quantités relatives varient).

Tableau 1.5 Granulochimie Cu et Zn (fraction < 2 mm).

	Fraction granulométrique						
	1-2 mm	0,5-1 mm	0,250-0,5 mm	0,125-0,250 mm	0,053-0,125 mm	0,020-0,053 mm	< 0,020 mm
TE-09							
Masse (%)	16,0	12,0	16,0	6,0	3,9	0,6	4,1
Cu (mg·kg ⁻¹)	380 ± 10	170 ± 30	86 ± 13	133 ± 5	154 ± 8	239 ± 6	480 ± 50
Zn (mg·kg ⁻¹)	970 ± 20	560 ± 40	310 ± 2	605 ± 9	693 ± 4	958 ± 4	2 900 ± 300
TE-17							
Masse (%)	8,8	9,9	16,7	9,7	4,8	1,2	5,3
Cu (mg·kg ⁻¹)	326 ± 2	189 ± 4	164 ± 8	260 ± 20	239 ± 4	340 ± 30	360 ± 10
Zn (mg·kg ⁻¹)	780 ± 10	762 ± 5	540 ± 10	800 ± 20	760 ± 20	749 ± 4	1 010 ± 20
TE-19							
Masse (%)	11,8	9,3	13,3	3,4	2,9	0,7	3,9
Cu (mg·kg ⁻¹)	4 920 ± 80	3 200 ± 100	3 000 ± 500	6 000 ± 100	4 280 ± 30	2 570 ± 50	2 090 ± 30
Zn (mg·kg ⁻¹)	3 460 ± 50	2 100 ± 100	1 900 ± 300	4 480 ± 70	3 600 ± 50	2 420 ± 20	2 440 ± 20
TE-23							
Masse (%)	6,5	8,9	22,3	7,0	6,9	1,1	6,5
Cu (mg·kg ⁻¹)	5 000 ± 1 600	3 100 ± 100	3 970 ± 90	4 700 ± 10	4 900 ± 200	4 240 ± 10	3 460 ± 50
Zn (mg·kg ⁻¹)	5 720 ± 60	2 550 ± 80	1 910 ± 20	2 210 ± 20	2 200 ± 100	2 300 ± 20	3 184 ± 3

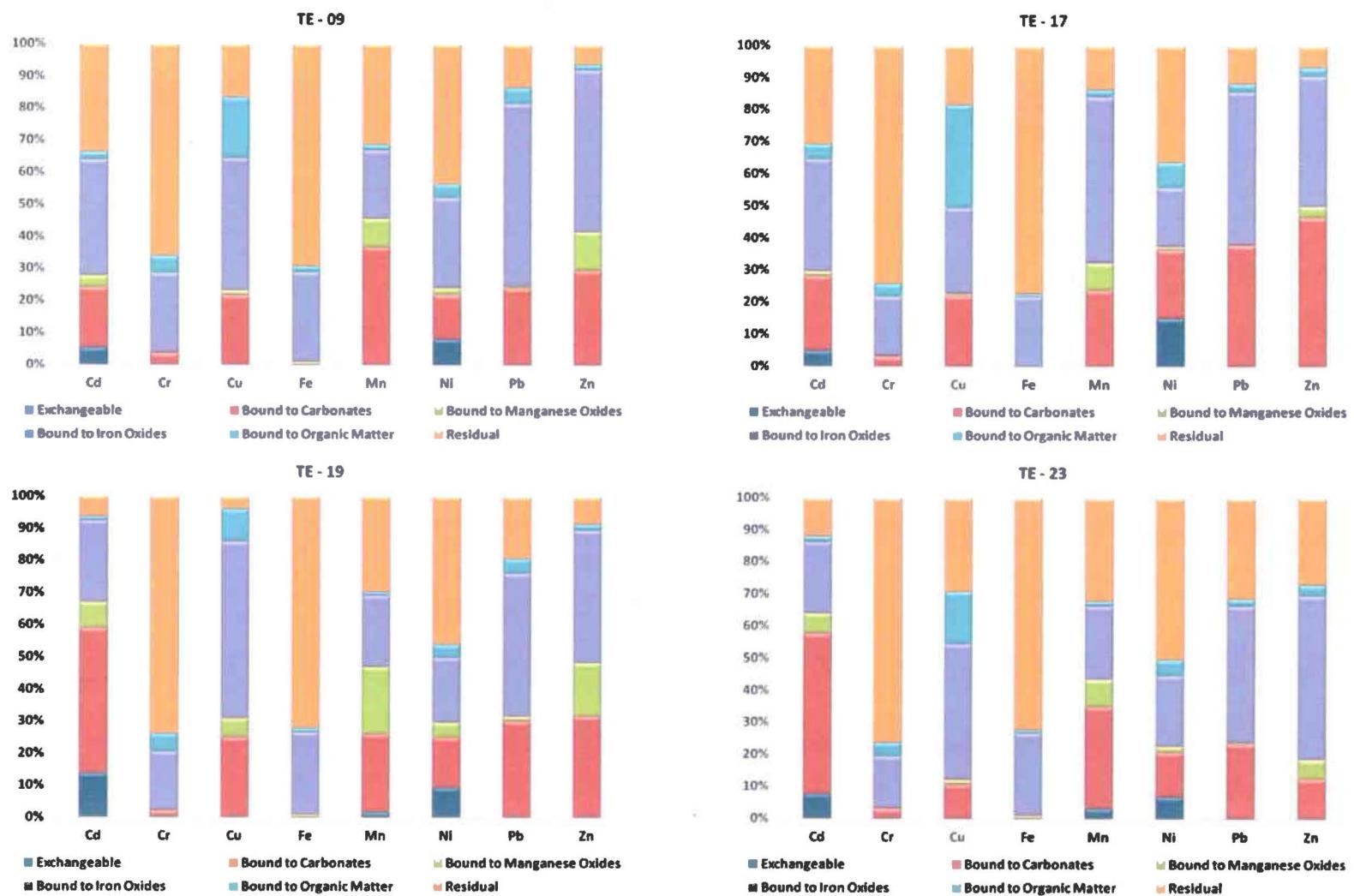


Figure 1.7 Extraction séquentielle (fraction < 2 mm) réalisée sur les quatre échantillons de sol.

Deuxièmement, les scories ne présentent pas une texture cristalline définie (les cristaux n'ont pas d'orientation privilégiée) souvent elles ont une structure amorphe. Toutefois, il faut remarquer que les procédés d'extraction des minéraux produisent des déchets très variables, parfois la variation est évidente au sein d'un même procédé. La quantité de métal extrait, la quantité d'oxygène, la température, etc. sont des facteurs qui peuvent influencer les caractéristiques des déchets produits. Pour cette raison, il est difficile de définir une morphologie spécifique ou de comparer des scories provenant de procédés différents (Chopin et al., 2007). Pour simplifier, les déchets contenant Cu et Zn ont été classés en deux catégories : scories vitreuses et déchets riches en oxydes de fer. Les deux ont été l'objet d'une caractérisation consistant à analyser quantitativement la composition chimique après digestion, mesurer la densité et effectuer des observations microscopiques. La fraction entre 2 et 5 mm a été utilisée afin de pouvoir sélectionner visuellement les débris.

Les scories vitreuses (Figure 1.8) sont caractérisées par une composition assez stable et une morphologie homogène.

La Figure 1.9 présente une photo au MEB d'une score vitreuse. La phase porteuse est assez homogène (gris) et les phases métalliques (blanc) sphériques. Des fissures entre la phase métallique et la phase porteuse ont été observées (Figure 1.9.A), ce qui pourrait rendre possible un détachement de la phase métallique par utilisation d'un procédé de concassage. Toutefois, il existe plusieurs phases métalliques très petites (diamètre d'environ 5 µm) distribuées uniformément dans la matrice, dont la libération peut être difficile.



La règle de référence est en centimètres.

Figure 1.8 Photographie des scories vitreuses (fraction 2 – 5 mm).

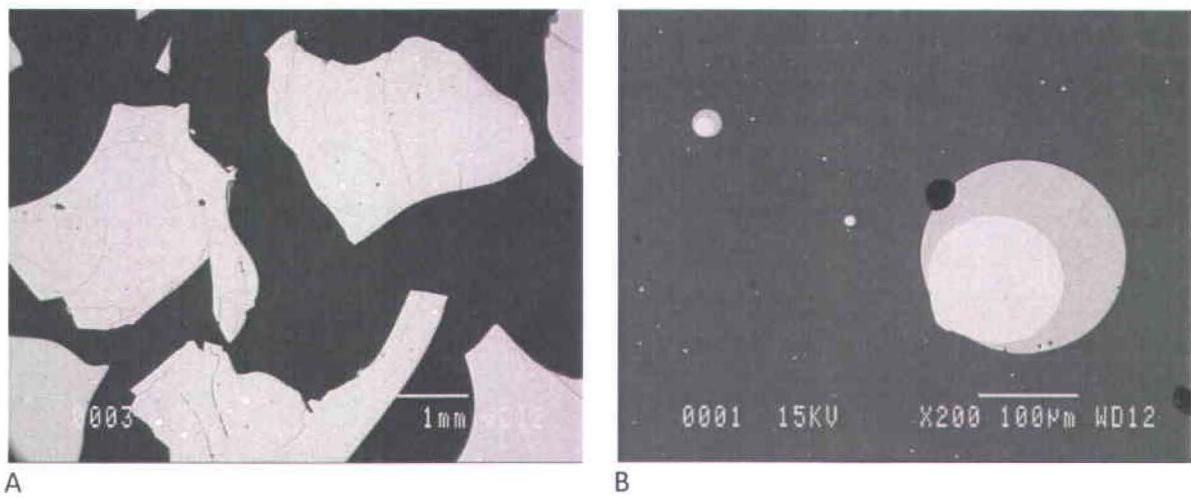


Figure 1.9 Microphotographies au MEB des scories vitreuses (fraction 2 – 5 mm).

La présence de bulles ou de cratères a aussi été observée (Figure 1.9.B). Les bulles pourraient être le résultat de fuites ou de volatilisation du gaz SO₂ pendant la fusion du minéral.

Les analyses au EDS ont donné la composition moyenne suivante de la phase porteuse : O $62,4 \pm 0,7\%$, Na $0,1 \pm 0,2\%$, Mg $0,8 \pm 0,5\%$, Al $3,3 \pm 0,4\%$, Si $15,1 \pm 1,0\%$, S $0,1 \pm 0,2\%$, K $0,4 \pm 0,1\%$, Ca $7,4 \pm 0,8\%$, Fe $10,1 \pm 1,6\%$ and Zn $0,3 \pm 0,6\%$ (les concentrations sont exprimées en poids atomiques). La littérature mentionne que la composition typique d'une scorie est caractérisée par des composants majeurs: Fe, O, SiO₂, Al₂O₃, CaO (Biswas *et al.*, 1976) mais les pourcentages de chacun peuvent varier.

Le Cu est distribué uniformément dans la matrice sous forme de sphères, le plus souvent en association avec du S. L'image en Figure 1.9.B, par exemple, montre une première sphère plus blanche et composée principalement de Cu, et une couronne externe plus grise où le Cu est associé au S. Le Zn au contraire semble faire partie de la matrice et est très dispersé. Pendant les analyses, aucune particule de Zn n'a été observée. Par contre, le Zn est bien présent dans la composition de la phase porteuse.

Les analyses chimiques des scories vitreuses reportent des concentrations moyennes de $7\,200 \pm 3\,400 \text{ mg}\cdot\text{Cu kg}^{-1}$ et $13\,000 \pm 4\,000 \text{ mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$. La densité moyenne des scories est de l'ordre de $3,3 \pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Il est évident que la différence de densité avec le sol complet qui est de $2,9 \pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ est trop faible pour utiliser des techniques gravimétriques.

Les déchets riches en oxydes de Fe (Figure 1.10) sont beaucoup plus hétérogènes que des scories vitreuses au niveau de la morphologie, de l'aspect visuel et de la composition. Ils se caractérisent par la forte présence d'oxydes de Fe.



Figure 1.10 Photographie des déchets métallurgiques riches en oxydes de Fe (fraction 2 – 5 mm).

La Figure 1.11.A montre une vue d'ensemble des déchets métallurgiques, alors que la Figure 1.11.B expose le grossissement d'un grain contenant du Zn. Dans ce cas, la phase porteuse est riche en Si et des oxydes de Zn sont retrouvés dans les phases métalliques (blanc).

Tel que mentionné auparavant, cette classe de déchets est très variable. À titre indicatif, on reporte des valeurs moyennes de $4\,500 \pm 3\,000 \text{ mg Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $2\,700 \pm 1\,600 \text{ mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$. La densité est autour $4.2 \pm 0.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

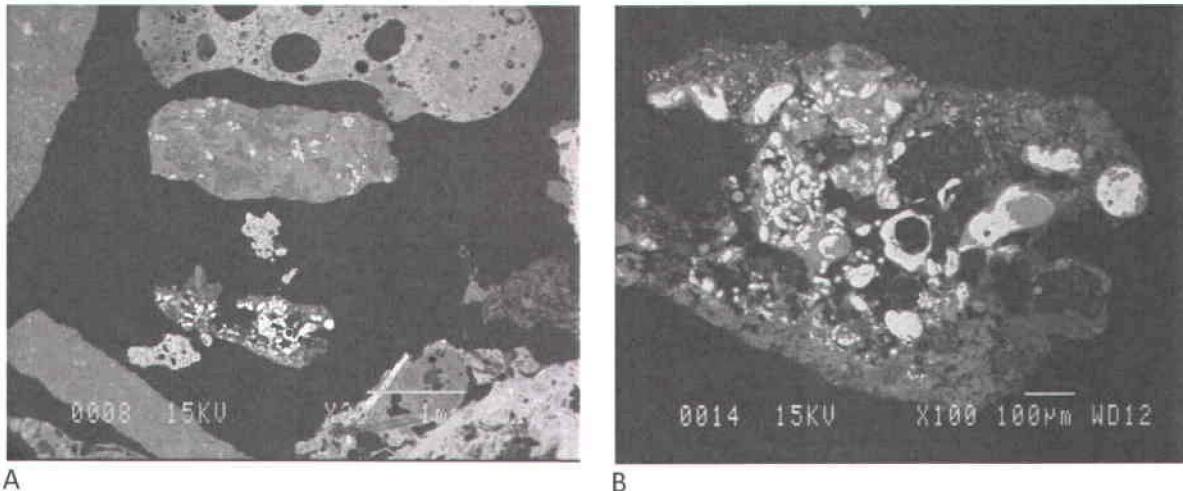


Figure 1.11 Microphotographies au MEB des déchets métallurgiques riches en Fe (fraction 2-5 mm).

1.6.2 Lixiviation chimique

D'après les résultats de caractérisation, le Cu et le Zn se trouvent surtout sous forme d'oxyde et de carbonates. Pour les métaux sous forme d'oxyde, une simple réaction de lixiviation avec H_2SO_4 peut être illustrée comme suit :



(Me = Zn, Cu)

Dans le cas des carbonates, la réaction de lixiviation sera la suivante :



(Me = Zn, Cu)

D'après Banza et Yang (Banza *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2010), la lixiviation des scories amène à la formation d'un gel de silice selon l'Équation 1.7 qui compromet l'extraction des métaux et la filtration de la pulpe.



(Me = Fe, Co, Zn, Cu)

Les essais préliminaires pour définir les conditions de pH, température, pourcentage de solides, sont décrits au Chapitre II. Les Figures 2.6 et 2.7 du Chapitre II présentent les effets les plus importants des paramètres étudiés. Sur chaque condition, des tests statistiques ont été effectués afin de valider la significativité des différences. Les résultats montrent globalement qu'une diminution de pH jusqu'à 1,5 est nécessaire pour maximiser l'extraction. L'augmentation de la température n'apporte pas de bénéfices, le chauffage de la pulpe de sol n'est donc pas nécessaire. Le pourcentage de solides qui représente le meilleur compromis entre le volume requis des réacteurs et le rendement de solubilisation est de 10%. Le Chapitre II explore aussi la possibilité d'effectuer plusieurs lavages successifs pour maximiser l'extraction. Les effets des lavages sont présentés aux Figures 2.8 et 2.9 du Chapitre II.

Lors des essais menés sur 24 h, il est évident que l'extraction rejoint un plateau après quelques heures. Les deuxième et troisième étapes sont en effet très efficaces pour l'extraction, sûrement plus que la seule augmentation du temps de réaction. Par contre, à partir de la quatrième étape, l'extraction est beaucoup plus faible. Le comportement est similaire pour Cu,

Zn et Cd. Le Pb est beaucoup moins bien extrait. Pour augmenter l'efficacité pour ce métal un ajout de FeCl_3 serait nécessaire tel qu'observé dans les premiers tests (Chapitre II).

Les résultats de la lixiviation en mode contre-courant (CC) sont principalement discutés au Chapitre III. Le Tableau 1.6 reporte les concentrations initiales dans la fraction < 0,125 mm non traitée et dans le sol traité par lixiviation simple (après cinq étapes de lixiviation et trois rinçages) et après la lixiviation en CC. Les rendements respectifs sont également calculés.

Il est évident que pour les métaux ciblés dans l'étude (Cu et Zn), le rendement d'extraction ne varie pas entre le procédé simple et celui en CC. Cd et Mn ont aussi un comportement comparable. Les différences majeures entre le sol après lixiviation simple et après lixiviation en CC sont identifiables dans la concentration de Ca. Si dans la lixiviation simple il y a une extraction du Ca, il est évident qu'en réutilisant les eaux le Ca précipite. La précipitation du Ca et l'enrichissement en S expliquent aussi la différence de masse du sol récupéré dans les deux cas (84% pour la lixiviation simple et 98% pour le CC). En ce qui concerne la consommation d'acide, le procédé simple utilise environ $420 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$ de sol traité, alors qu'avec la recirculation des eaux, la consommation baisse à environ $230 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$.

Tableau 1.6 Comparaison des procédés de décontamination par lixiviation simple et lixiviation en contre-courant.

Paramètres	Sol non traité	Lixiviation simple		Lixiviation contre courant	
	Teneur (mg·kg ⁻¹)	Teneur (mg·kg ⁻¹)	Rendement (%)	Teneur (mg·kg ⁻¹)	Rendement (%)
As	19 ± 3	13 ± 3	27	11 ± 1	40
Ca	52 400 ± 5 800	17 900 ± 2 700	66	58 700 ± 1 800	-12
Cd	14 ± 1.5	1,7 ± 0,2	88	1,37 ± 0,03	90
Co	17 ± 2	11,5 ± 0,8	33	8,7 ± 0,2	49
Cr	75 ± 11	85 ± 8	-13	60 ± 2	21
Cu	2 800 ± 350	394 ± 50	86	470 ± 19	83
Fe	42 100 ± 5 200	42 600 ± 2 800	-1	34 660 ± 60	18
K	7 150 ± 1 300	8 900 ± 1 000	-24	6 060 ± 710	15
Mg	9 500 ± 1 020	8 160 ± 590	14	5 650 ± 290	41
Mn	720 ± 80	220 ± 16	69	169 ± 6	76
Na	540 ± 42	530 ± 190	1	330 ± 40	39
Ni	41 ± 6	39 ± 3	8	25,1 ± 0,2	40
P	930 ± 100	296 ± 56	68	216 ± 17	77
Pb	550 ± 60	535 ± 55	2	568 ± 15	-4
S	1 560 ± 160	13 100 ± 2 020	-740	53 600 ± 1 400	-3330
Si	1 140 ± 400	1 200 ± 310	-3	1 890 ± 400	-65
Zn	2 980 ± 330	520 ± 50	82	400 ± 10	87
Quantité acide (H ₂ SO ₄ kg·t ⁻¹ de sol)	422 ± 76		226 ± 50		
Récupération masse (%)	84 ± 1		98 ± 1		

Des comparaisons approfondies sur la consommation d'acide et le rendement des deux procédés sont reportés aux Figures 3.2 et 3.3 du Chapitre III. Les deux procédés ont aussi été comparés par rapport au traitement des effluents (lixiviats). Deux bases ont été appliquées pour la précipitation des métaux : NaOH et Ca(OH)₂. La consommation en base et le pH nécessaire pour précipiter le Cu et le Zn sont montrés aux Figures 3.4 et 3.5 du Chapitre III. Les conditions de précipitation sont reportées au Tableau 3.3. Après la précipitation, la composition des liquides et des précipités a été analysée (Tableaux 3.3 et 3.4). Les résultats montrent que les deux bases sont efficaces. Toutefois, il y a une différence dans la production de boues due à

la précipitation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) quand le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est utilisé. Les deux options de précipitation ont été considérées lors de l'étude technico-économique proposée au Chapitre III. Il en résulte que la précipitation avec le NaOH est plus économique en raison d'une production inférieure de boues.

1.6.3 Procédé complet

Le procédé complet, présenté à la Figure 1.6, a été appliqué sur quatre différents mélanges de sols : un mélange (MIX D) fortement contaminé en métaux et en HAP et trois mélanges contaminés seulement par des métaux, mais à des niveaux différents de contamination (MIX A, MIX B, MIX C). La composition des quatre mélanges est spécifiée au Tableau 4.1 du Chapitre IV. L'article présenté au Chapitre IV regroupe les résultats des traitements ainsi que des bilans qui permettent d'estimer la contamination finale dans le sol traité et la comparer aux limites prescrites par le Gouvernement du Québec.

Les résultats pour le traitement des HAP et des métaux sur le mélange MIX D sont montrés au Tableau 1.7. Globalement, il résulte une efficacité élevée d'extraction des HAP avec des rendements qui vont de 70% à 100% environ. Dans le cas de l'attrition sur roue, l'extraction est due à l'ajout du surfactant CAS conjointement à l'effet de frottement des particules de sol. Concernant les fractions 0,125 - 1 mm, soit celle provenant du tamisage et celle provenant du concassage, il a été observé que la contribution majeure à l'extraction est due à la séparation sur la table de Wilfley (TW), plutôt que à l'attrition. Les teneurs en HAP des trois fractions sortant de la TW (concentré, mixte et léger) sont reportées au Tableau 1.7. Il est incontestable que la plupart des HAP se concentre dans la fraction légère où s'accumule la matière organique

dont la densité est faible. La TW permet donc de décontaminer davantage le sol par rapport à la seule attrition. Une discussion plus approfondie est proposée au Chapitre IV et un bilan final du sol traité est proposé au Tableau 4.5.

Les résultats concernant l'extraction des métaux pour les trois mélanges contaminés par Cu et Zn (MIX A, MIX B, MIX C) sont exposés au Chapitre IV. Certains résultats sont discutés dans la présente synthèse, alors que le bilan global est présenté au Chapitre IV, ainsi que dans l'étude technico-économique.

Tableau 1.7 Traitement simultané des métaux et HAP sur le mélange MIX D.

Masse (%)	10 - 25 mm			1 - 10 mm			0,125 - 1 mm		
	Attrition sur roue			Concassage + Attrition + TW			Attrition + TW		
	Avant T.	Après T.	R.E.	Avant T.	Après T.	R.E.	Avant T.	Après T.	R.E.
	100	96,5		100	2,8	85,3	11,9		
	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(%)		(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(mg·kg ⁻¹)	(%)	
Cu	465	280	40	2 400	48 700	2 000	800	16	2 900
Zn	678	406	40	3 500	8 700	3 700	1 100	-6	3 530
NAP	2,8	0,01	100	3,5	<0,01	0,41	35	88	2,0
ACN	0,5	<0,01	>98	0,66	<0,01	0,02	2,3	97	0,22
ACA	2,9	<0,01	>99	20	0,02	0,47	53	98	5,0
FLU	2,9	0,07	98	20	0,30	0,90	46	96	7,6
PHE	38	0,50	99	270	1,6	14	990	95	120
ANT	3,7	0,02	100	22	0,67	3,0	330	86	3,1
FLR	51	0,19	100	280	1,7	13	940	96	110
PYR	37	0,14	100	210	1,2	9,0	700	96	76
BAN	15	0,12	99	96	0,95	5,5	500	94	35
CRY	14	0,13	99	93	0,94	5,3	450	94	36
BFL	22	0,20	99	140	1,8	8,0	740	94	48
BAP	13	0,08	99	89	1,0	4,8	550	95	29
INP	9,5	0,05	99	61	1,1	4,2	390	93	21
DBA	1,1	0,04	97	4,6	0,6	1,2	79	75	2,7
BPR	9,1	0,05	99	57	0,8	3,3	270	94	19
Σ HAP	91	1,6	98	1367	12,7	73,1	6075	95	515

Avant T. = Avant traitement, Après T. = Après traitement, R.E. = Rendement d'extraction

Tel que mentionné dans les paragraphes précédents, la fraction > 25 mm n'est pas traitée car la contamination est très faible. La fraction entre 10 et 25 mm subit une attrition qui sert à extraire les HAP mais qui est également utile pour baisser la concentration en métaux. Les résultats pour le Cu et le Zn dans les trois mélanges sont montrés au Tableau 1.8.

Tableau 1.8 Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 10 – 25 mm.

Sols		Cu	Zn
MIX A	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	995 ± 232	1057 ± 203
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	546 ± 452	607 ± 425
	Rendement d'extraction (%)	45	43
	Récupération sol (%)	$95,7 \pm 1,3$	
MIX B	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	576 ± 470	493 ± 223
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	464 ± 431	369 ± 155
	Rendement d'extraction (%)	19	25
	Récupération sol (%)	$97,2 \pm 0,6$	
MIX C	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	483 ± 539	3549 ± 3696
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	422 ± 501	3510 ± 3740
	Rendement d'extraction (%)	13	1
	Récupération sol (%)	$96,7 \pm 0,3$	

Globalement, les résultats montrent un faible enlèvement, surtout pour le Zn. Les résultats se caractérisent par des écarts-types très élevés, malgré que les essais aient été effectués en triplicata. Cela est certainement dû à la taille de la fraction et l'hétérogénéité de la contamination. Étant donné que la contamination se trouve dans des scories et déchets métallurgiques et non sur la surface des roches, un tri sélectif des grains permettrait un enlèvement plus élevé par rapport à une attrition. Une sélection visuelle a été effectuée sur quelques échantillons pour simuler l'effet d'un tri sélectif ; les analyses chimiques ont montré

que le tri permettrait d'obtenir un enlèvement de 96% du Cu. Par contre, aucune différence significative n'a été observée pour le Zn, ce qui implique une concentration élevée de Zn dans les roches. À présent, aucune technique n'a été identifiée pour faire ce type de séparation. Des essais de séparation optique sont actuellement à l'étude sur les fractions 1 - 2 mm, 2 - 5 mm, 5 - 10 mm.

Tel que spécifié à la Figure 1.6, la fraction 1 - 10 mm est concassée, attritée et ensuite séparée dans les deux sous-fractions 0,125 - 1 mm et < 0,125 mm. La première est traitée avec une TW et la deuxième par lixiviation. Les Tableaux 1.9 et 1.10 présentent les résultats correspondants aux deux sous-fractions.

Tableau 1.9 Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 0,125 – 1 mm provenant du concassage.

Sols		Cu	Zn
MIX A	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$4\ 500 \pm 400$	$4\ 340 \pm 330$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$1\ 020 \pm 100$	$2\ 220 \pm 400$
	Rendement d'extraction (%)	77	49
	Récupération sol (%)	82 ± 4	
MIX B	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$1\ 320 \pm 75$	$1\ 840 \pm 130$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	860 ± 240	$1\ 650 \pm 420$
	Rendement d'extraction (%)	35	10
	Récupération sol (%)	87 ± 4	
MIX C	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	910 ± 190	$1\ 390 \pm 16$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	620 ± 150	$1\ 550 \pm 320$
	Rendement d'extraction (%)	32	-12
	Récupération sol (%)	92 ± 3	

Dans le Tableau 1.9 la concentration avant traitement représente la teneur en métaux dans la fraction 1 - 10 mm avant le concassage, alors que la concentration après traitement représente la teneur dans le sol après attrition et trois passages sur la TW. Il est évident que l'extraction est meilleure pour le Cu (jusqu'à 77%) que pour le Zn (jusqu'à 49%). Tel qu'observé pour la fraction 10 - 25 mm, plus la concentration est élevée au début, plus le rendement est élevé.

Les résultats d'extraction des métaux de la sous-fraction < 0,125 mm sont nettement meilleurs (Tableau 1.10). Les rendements d'extraction se situent entre 73% et 80% pour le Cu et environ 85% pour le Zn. Il faut remarquer l'augmentation de masse après la lixiviation soit 10% en plus pour le MIX A et 20% pour les MIX B et C. Il est évident que la fraction < 0,125 mm provenant du concassage est différente par rapport à la fraction < 0,125 mm originelle du sol, ce qui explique la quantité importante d'acide nécessaire et la plus forte précipitation d'ions (sulfates) lors de la lixiviation.

Le Tableau 1.11 présente les résultats d'extraction après attrition et TW du Cu et Zn sur la fraction 0,125 - 1 mm provenant du première tamisage (sol non concassé).

Tableau 1.10 Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction < 0,125 mm provenant du concassage.

Sols		Cu	Zn
MIX A	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$4\ 500 \pm 400$	$4\ 340 \pm 330$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	990 ± 190	640 ± 160
	Rendement d'extraction (%)	78	85
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	58 ± 1	
	Récupération sol (%)	110	
MIX B	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$1\ 320 \pm 80$	$1\ 840 \pm 130$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	355 ± 62	272 ± 67
	Rendement d'extraction (%)	73	85
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	74 ± 6	
	Récupération sol (%)	120	
MIX C	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	910 ± 190	$1\ 386 \pm 16$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	186 ± 23	219 ± 43
	Rendement d'extraction (%)	80	84
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	76 ± 2	
	Récupération sol (%)	122	

Pour le Cu, l'extraction obtenue est élevée (jusqu'à 68%), alors que pour le Zn l'extraction ne dépasse pas 44%. Cette différence de résultat pour les deux métaux est justifiable. Les observations microscopiques ont relevé une distribution différente. Si les deux éléments sont concentrés dans les scories, le Cu est plus souvent sous forme de petites particules insérées dans une phase porteuse, alors que le Zn fait partie de la composition de la phase porteuse (le Zn est "dissout" dans la phase porteuse), par conséquent, plus difficile à extraire. Le résultat est aussi confirmé par les mesures de densité. La densité des fractions (concentré, mixte, léger) obtenues après le traitement sur la TW a été mesurée. Il existe une corrélation entre la densité et la concentration de Cu, alors qu'il n'existe aucune corrélation pour le Zn. La courbe de corrélation entre la densité et la teneur en Cu et Zn, ainsi que le coefficient de corrélation sont représentés à la Figure 4.5 du Chapitre IV.

Tableau 1.11 Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction 0,125 - 1 mm provenant du tamisage 1.

Sols		Cu	Zn
MIX A	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$3\ 030 \pm 390$	$1\ 880 \pm 180$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	960 ± 190	$1\ 100 \pm 70$
	Rendement d'extraction (%)	68	42
	Récupération sol (%)	83 ± 3	
MIX B	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$1\ 480 \pm 190$	$1\ 200 \pm 380$
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	505 ± 57	674 ± 37
	Rendement d'extraction (%)	66	44
	Récupération sol (%)	90 ± 4	
MIX C	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	544 ± 22	621 ± 15
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	306 ± 51	435 ± 62
	Rendement d'extraction (%)	44	30
	Récupération sol (%)	90 ± 4	

Enfin, il a été observé que la fraction la plus contaminée est évidemment la fraction lourde. Néanmoins, une partie de la contamination reste aussi dans la fraction très légère probablement liée aux fibres organiques de bois, au charbon ou à la matière organique. La TW permet d'isoler cette fraction et décontaminer davantage le sol.

Le Tableau 1.12 présente les résultats de la lixiviation en trois étapes et une étape de rinçage effectuée sur la fraction < 0,125 mm provenant du tamisage (sol non concassé).

Les rendements obtenus varient entre 63% et 77% pour le Cu et entre 65% et 86% pour le Zn. Il faut remarquer une augmentation de la quantité d'acide utilisée du sol A au sol C. Au Tableau 1.4, il apparaît une concentration en Ca et une CEC beaucoup plus élevées pour le sol TE-17. Les MIX A, B, C contiennent respectivement 0%, 25% et 37,5% de TE-17, ce qui pourrait expliquer le comportement différent pendant la lixiviation.

Tableau 1.12 Résultats d'extraction de Cu et Zn sur la fraction < 0,125 mm provenant du tamisage 1.

Sols		Cu	Zn
MIX A	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2921 ± 549	2674 ± 746
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	867 ± 116	608 ± 59
	Rendement d'extraction (%)	70	77
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	27 ± 1	
	Récupération sol (%)	94 ± 3	
MIX B	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1599 ± 201	1891 ± 265
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	599 ± 25	669 ± 32
	Rendement d'extraction (%)	63	65
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	35 ± 3	
	Récupération sol (%)	100 ± 3	
MIX C	Avant traitement ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1231 ± 22	2583 ± 513
	Sol traité ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	277 ± 29	352 ± 75
	Rendement d'extraction (%)	77	86
	Quantité acide (mL H_2SO_4 sur 100g de sol)	45 ± 2	
	Récupération sol (%)	106 ± 6	

Le Tableau 4.4 du Chapitre IV propose un bilan global des sols traités et la concentration finale de Cu et de Zn dans les sols décontaminés. Ces dernières permettent, entre autre, une comparaison avec les limites prescrites par le Gouvernement du Québec. La Figure 1.12 montre une synthèse du procédé global sur les trois mélanges (MIX A, B et C).

Les deux histogrammes en Figure 1.12 représentent la concentration en Cu et en Zn dans les différentes fractions granulométriques après traitement. La fraction plus pénalisante au niveau du résultat global reste la fraction 0,125 - 1 mm, surtout à cause de la contribution du sol provenant du concassage qui s'avère plus difficile à traiter. Le phénomène est encore plus évident pour le Zn. Une deuxième observation générale concerne les taux d'extraction. Tel que montré dans les diagrammes à ligne de la Figure 1.12, la différence de concentration entre le

sol traité et le sol non traité est plus évidente dans les sols avec une contamination plus importante.

Le traitement comporte enfin une modification de la granulométrie du sol conséquence du concassage. La Figure 1.13 représente la distribution granulométrique dans les trois sols avant et après traitement. La fraction 0,125 - 1 mm qui au début représentait 19% pour le MIX A, 27% pour le MIX B et 23% pour le MIX C augmente respectivement à 32%, 49% et 35%. Il faut constater une augmentation de la fraction < 0,125 mm : de 16% à 30% pour le MIX A; de 23% à 30% pour le MIX B et de 10% à 25% pour le MIX D. La fraction 1 - 10 mm n'est évidemment plus présente.

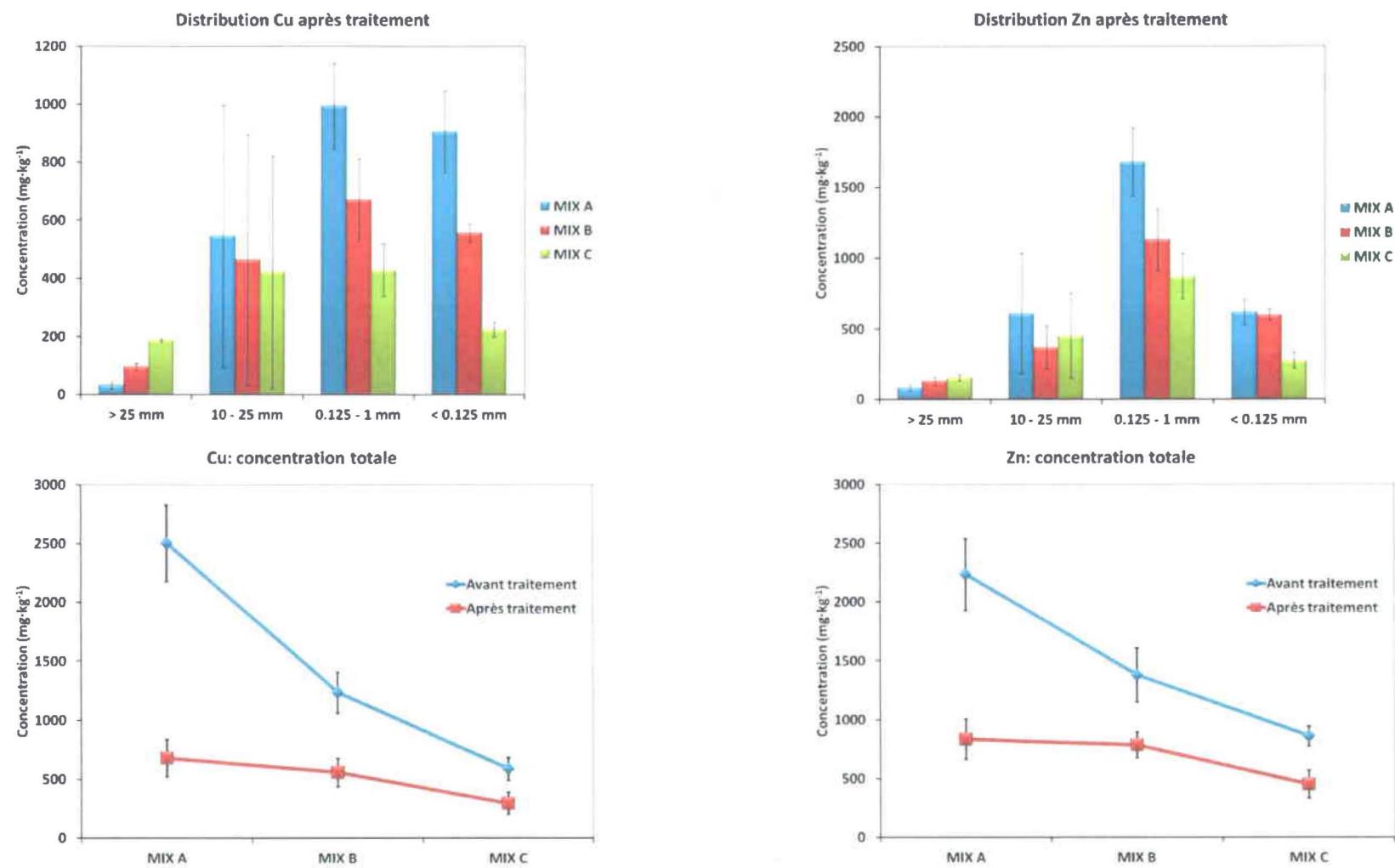


Figure 1.12 Résultats global pour Cu et Zn sur les trois mélanges (MIX A, B et C).

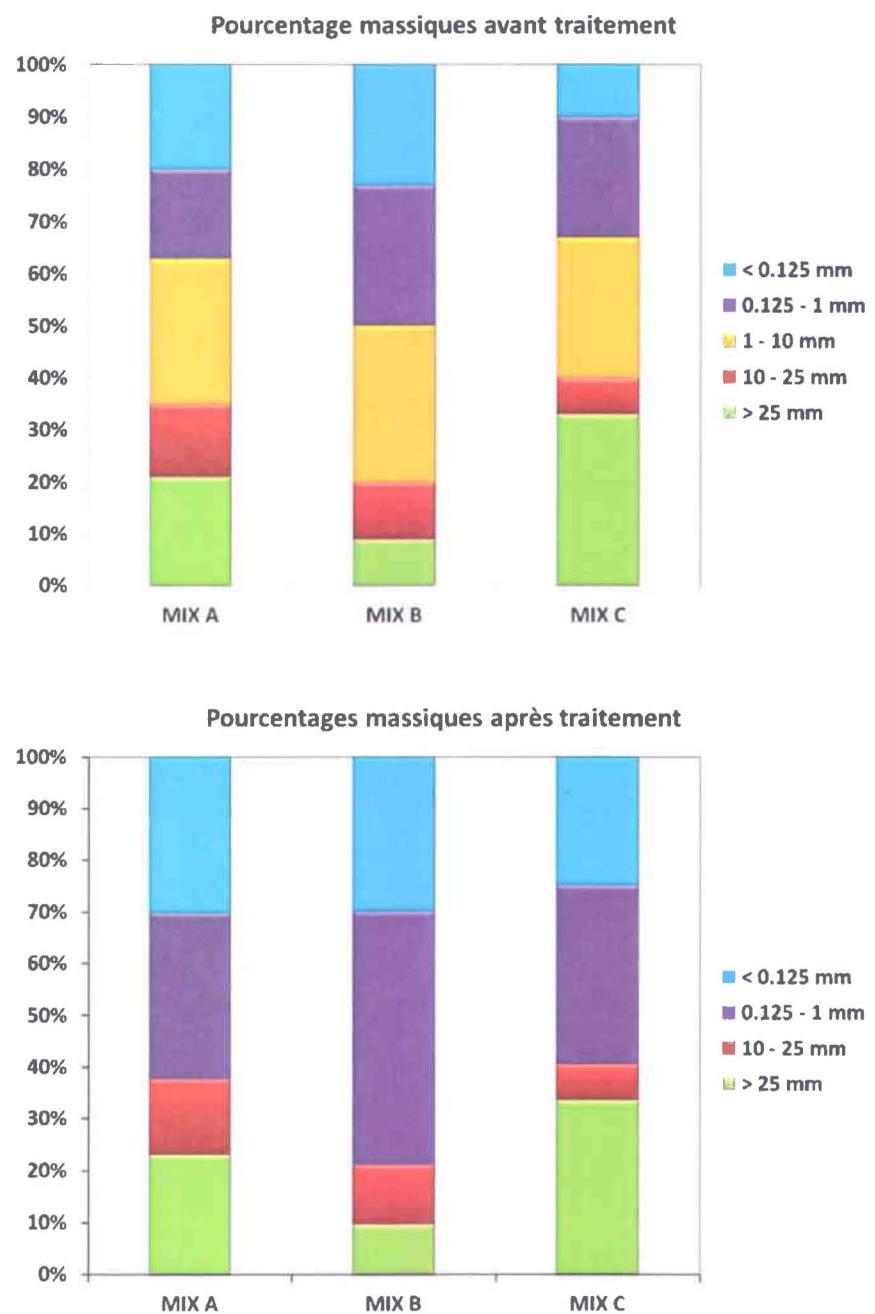


Figure 1.13 Granulométrie des trois sols avant et après traitement.

1.6.4 Bilan technico-économique

Une première évaluation technico-économique, effectuée sur la partie chimique, a permis d'identifier la filière de lixiviation la plus économique (Tableau 3.6 du Chapitre III). La modélisation sur le procédé complet (Tableau 4.6 du Chapitre IV) prend en compte ces premiers résultats. Dans l'étude du procédé complet, deux scénarios ont été considérés : un traitement pour métaux seulement et un traitement simultané pour métaux et HAP. L'estimation est de $116 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ de sol traité pour les métaux seulement et $118 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ pour les mixtes. La comparaison des deux montre que le traitement des HAP de façon simultanée aux métaux ne comporte pas une augmentation élevée des coûts, puisque les étapes du procédé restent presque inchangées.

Le rapport rédigé par CLARINET (Contaminated land rehabilitation network for environmental technologies) reporte les prix de traitement des projets de restauration accomplis en Europe (Vik *et al.*, 2002). Parmi les technologies *ex-situ*, sans faire la distinction de contaminant, on retrouve les coûts suivants: traitement biologique $20 - 100 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; *landfarming* $8 - 200 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; compostage $8 - 350 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; biopile $32 - 600 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; extraction par solvant $75 - 890 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; *soil washing* $25 - 250 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; traitement thermique $25 - 330 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; incinération $250 - 1410 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; traitement physico-chimique $30 - 110 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$; S/S $40 - 250 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$. Le coût estimé pour le procédé rentrerait dans les moyennes proposées, en Euro il coûterait environ $90 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ ce qui est cohérent avec les prix des procédés physico-chimiques utilisés en Europe. Il faut en plus considérer que le procédé traite simultanément les HAP et les métaux, ce qui est présentement effectué par des traitements successifs avec une forte augmentation des coûts.

Pour les États-Unis des données peuvent être trouvées sur le site du FRTR (FRTR, 2012). Les prix suivants sont indiqués pour des procédés *ex-situ* : *landfarming* 100 \$·m⁻³ ; compostage 490 – 578 \$·m⁻³ ; biopile 130 – 260 \$·m⁻³ ; *soil washing* 70 – 187 \$·m⁻³ ; incinération 914 – 1 399 \$·m⁻³ ; séparation physique 70 - 187 \$·m⁻³ ; solidification/stabilisation 124 - 248 \$·m⁻³ ; lixiviation 358 – 1 717 \$·m⁻³. En considérant la masse volumique apparente moyenne des sols utilisés dans l'étude (1,1 g·cm⁻³), le prix estimé du procédé arriverait à 130 \$·m⁻³, ce qui est assez bas par rapport aux prix d'un procédé chimique et dans la moyenne pour les procédés physiques. Enfin, le procédé est compétitif comparé à l'alternative plus couramment utilisée pour le traitement d'une contamination mixte, c'est à dire la solidification/stabilisation.

1.7 Conclusion et recommandations

Cette thèse de doctorat visait à trouver des solutions pour les cas de contamination mixte de sols d'origine métallurgique. Les sols utilisés dans cette étude, provenant du site Canal Lachine de Montréal, sont touchés par une forte contamination en Cu et en Zn provenant de scories métallurgiques. Un procédé efficace a donc été développé pour l'extraction de ces deux métaux. Ensuite, grâce à l'utilisation d'un sol contaminé en HAP, le procédé a pu être adapté pour une contamination mixte. Des techniques de décontamination ont été expérimentées pour toutes les fractions granulométriques polluées en considérant les deux classes de contaminants (métaux et HAP).

Les extractions séquentielles et les observations au MEB-EDS ont permis une caractérisation géochimique et minéralogique détaillée des phases métallifères. Ces outils permettent de

choisir les traitements et comprendre le comportement du sol par rapport aux techniques de séparation physique et procédés d'extraction chimique.

Les pourcentages d'extraction par lixiviation chimique et avec la TW sont élevés, cependant, il est difficile d'abaisser les teneurs sous les critères B ou C prescrits par le Gouvernement du Québec, surtout à cause de la fraction 1 - 10 mm plus difficile à traiter. La forte difficulté à traiter la contamination métallique est principalement due au faible degré de libération des métaux, aux caractéristiques des phases porteuses (scories) et de la concentration élevée de métaux dans les fractions granulométriques > 1 mm.

Les résultats d'enlèvement des HAP sont très positifs avec des rendements avoisinant 100%. La TW s'est avérée performante pour l'extraction des HAP, ce qui suggère que cette option technologique pourrait être employée pour la décontamination des organiques en plus des contaminants métalliques.

Il faut souligner qu'une meilleure extraction des métaux a été observée lorsque ceux-ci sont traités seuls et non simultanément aux HAP. Ce point doit être amélioré en vue d'une possible application de la filière. Évidemment, le développement à plus grande échelle du procédé impliquerait d'effectuer une étude pilote, afin d'ajuster les paramètres opératoires de la filière retenue. Une étude plus approfondie des techniques alternatives de séparation, tel que les techniques optiques, pourrait être utile pour l'amélioration des rendements du procédé.

La filière de traitement étudiée est globalement compétitive au niveau économique, avec un coût comparable aux procédés couramment utilisés en Europe et aux États-Unis.

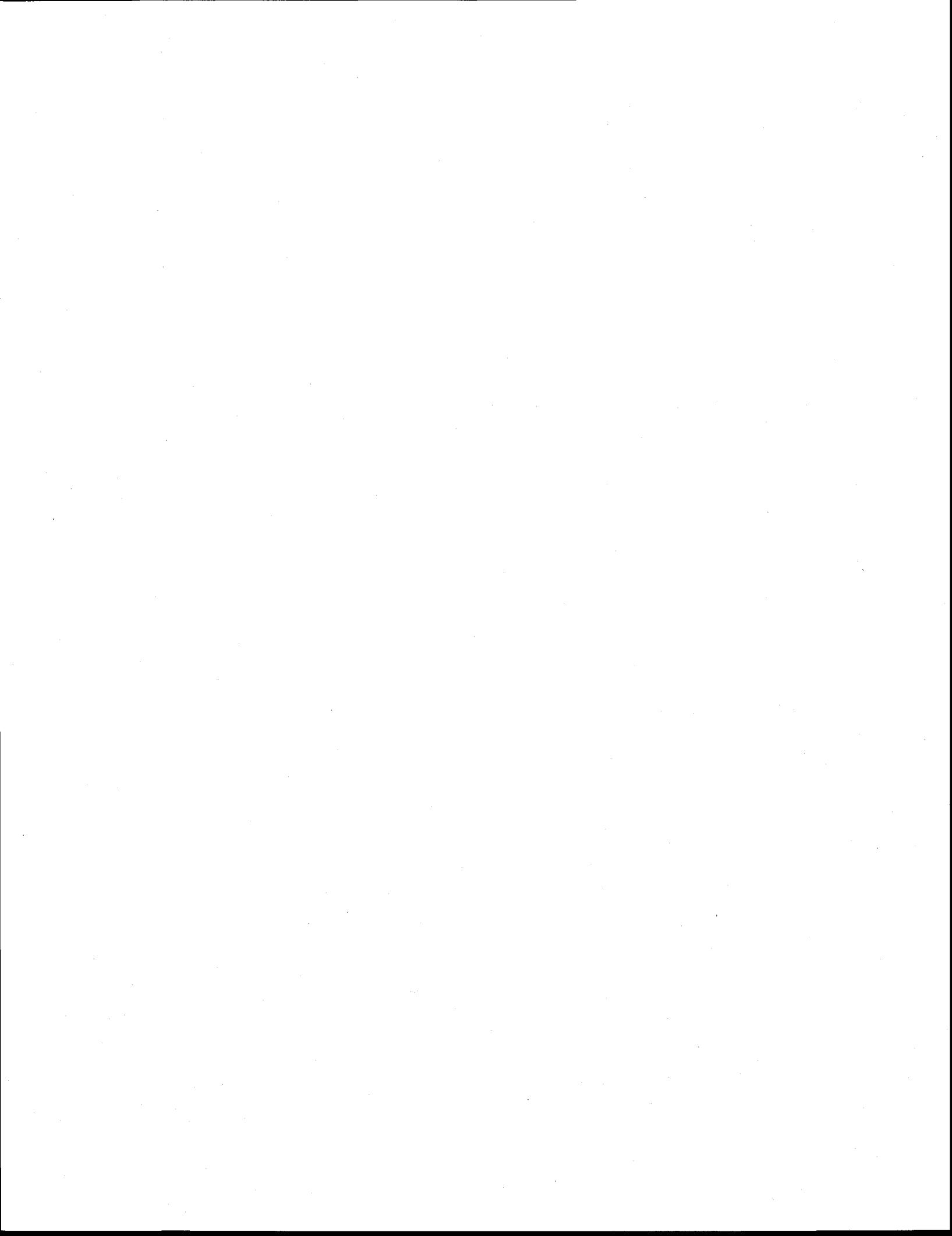
1.7.1 Recommandations

Les performances de décontamination du sol pourraient être difficilement améliorées en utilisant les techniques étudiées. En considérant la distribution du Cu dans les scories, la seule façon probable de diminuer la teneur en métaux dans le sol traité nécessiterait une séparation complète des scories du sol. Pour l'instant, aucune technique basée sur des propriétés physiques n'a permis une séparation complète des scories du sol. Actuellement, la possibilité d'une séparation optique est à l'étude.

Les analyses microscopiques ont donné des informations essentielles pour l'interprétation des résultats. Il serait intéressant d'appliquer ces techniques pour effectuer une étude de libération des métaux après les traitements de concassage et d'attrition.

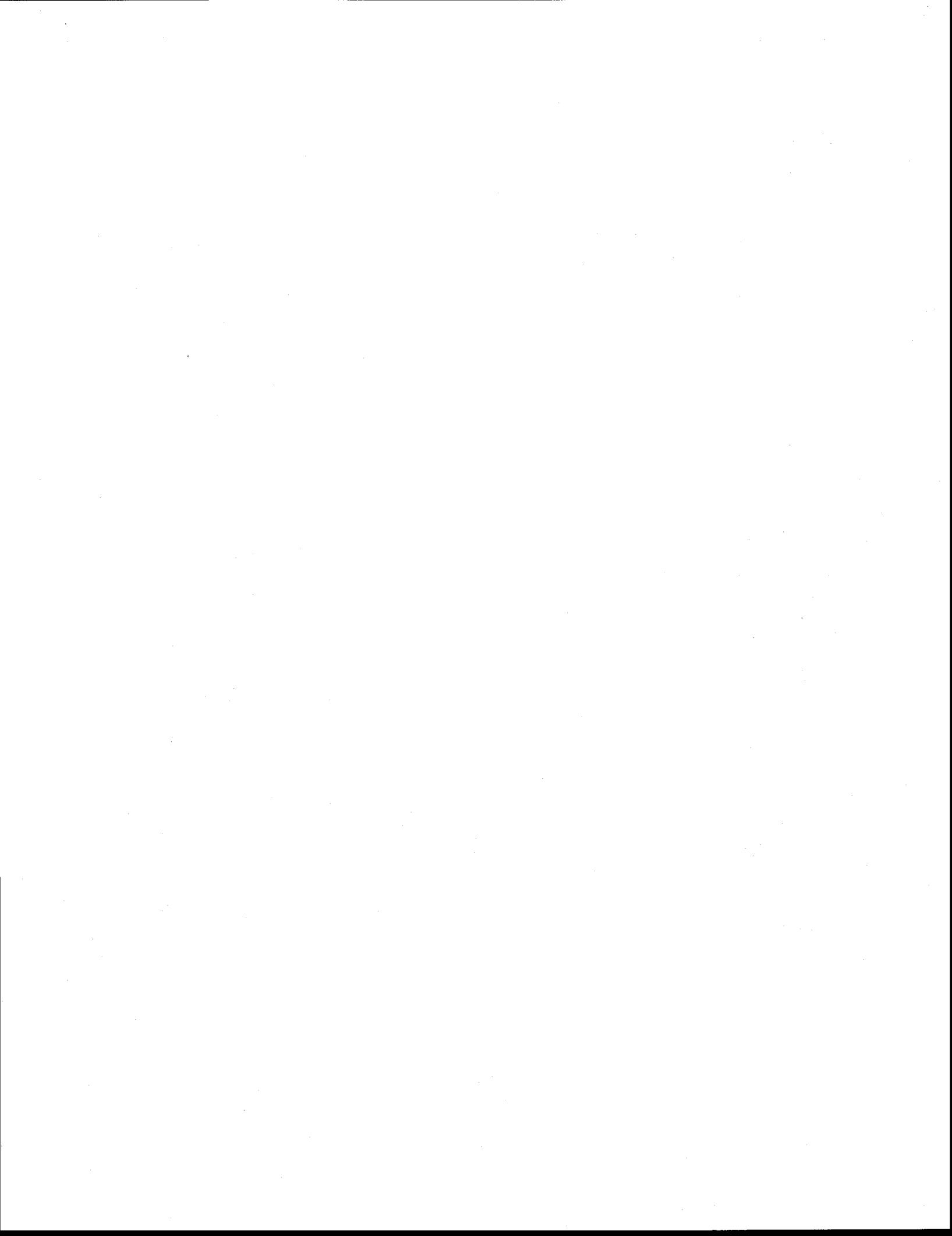
Les paramètres de lixiviation ont été optimisés sur la fraction fine originairement présente dans le sol. Comme il a été observé que sur le sol concassé une quantité importante d'acide est nécessaire dans la lixiviation, il serait intéressant de parfaire cette partie du procédé pour permettre une consommation moindre en acide.

Évidemment, le développement à plus grande échelle du procédé impliquerait d'effectuer une étude pilote, afin d'ajuster les paramètres opératoires de la filière retenue, vérifier les rendements, ainsi que les bilans massiques.



**DÉCONTAMINATION DE SOLS CONTAMINÉS PAR DU CUIVRE DU ZINC ET DES
HAP PROVENANT DE DÉCHETS MÉTALLURGIQUES**

PARTIE 2 : ARTICLES



2 CHAPITRE II : TOXIC METALS REMOVAL FROM POLLUTED SOIL BY ACID EXTRACTION

EXTRACTION PAR LIXIVIATION DE METAUX TOXIQUES D'UN SOL POLLUE

Revue : Water, Air & Soil Pollution

Soumis le 6 Octobre 2011 / Accepté le 13 Mars 2012 / Publié online le 19 Mars 2012

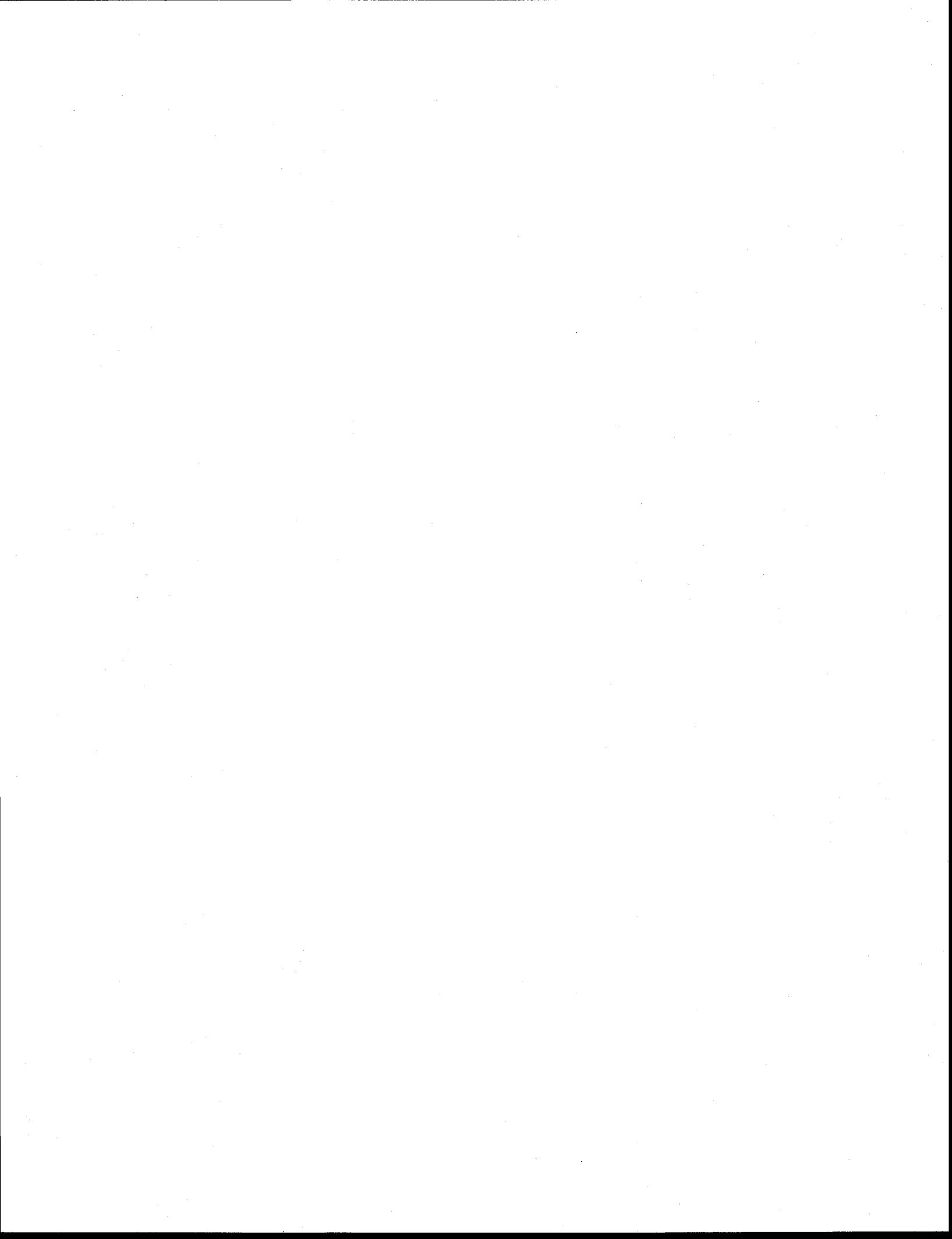
Auteurs :

Sara Bisone, M.Sc., Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: sara.bisone@ete.inrs.ca.

Jean-François Blais, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca.

Patrick Droguic, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-3119, Fax: (418) 654-2600, email: Patrick_Droguic@ete.inrs.ca.

Guy Mercier, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: guy_mercier@ete.inrs.ca.



Note

L'étudiante est le premier auteur de l'article. L'ensemble des travaux ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des deux directeurs de recherche, les professeurs Guy Mercier et Jean-François Blais. Les travaux de terrain, les expériences de laboratoire et la manipulation des échantillons ont été principalement effectués par le premier auteur avec le support des techniciens et l'aide des stagiaires. Toutes les analyses physico-chimiques (ICP-EOS, MEB-EDS, etc.) à exception du carbone et de l'azote, ont aussi été réalisées par le premier auteur, ainsi que l'interprétation et le traitement statistique des données. L'étudiante a également rédigé cet article en tenant compte des suggestions et corrections des coauteurs.

Modifications exigées par le comité de révision de la revue

Des corrections mineures ont été exigées par le comité de lecture de la revue. Les corrections concernaient principalement la forme et la terminologie utilisée. Des explications sur les choix des auteurs (par exemple le type d'acide utilisé) ont aussi été demandées.

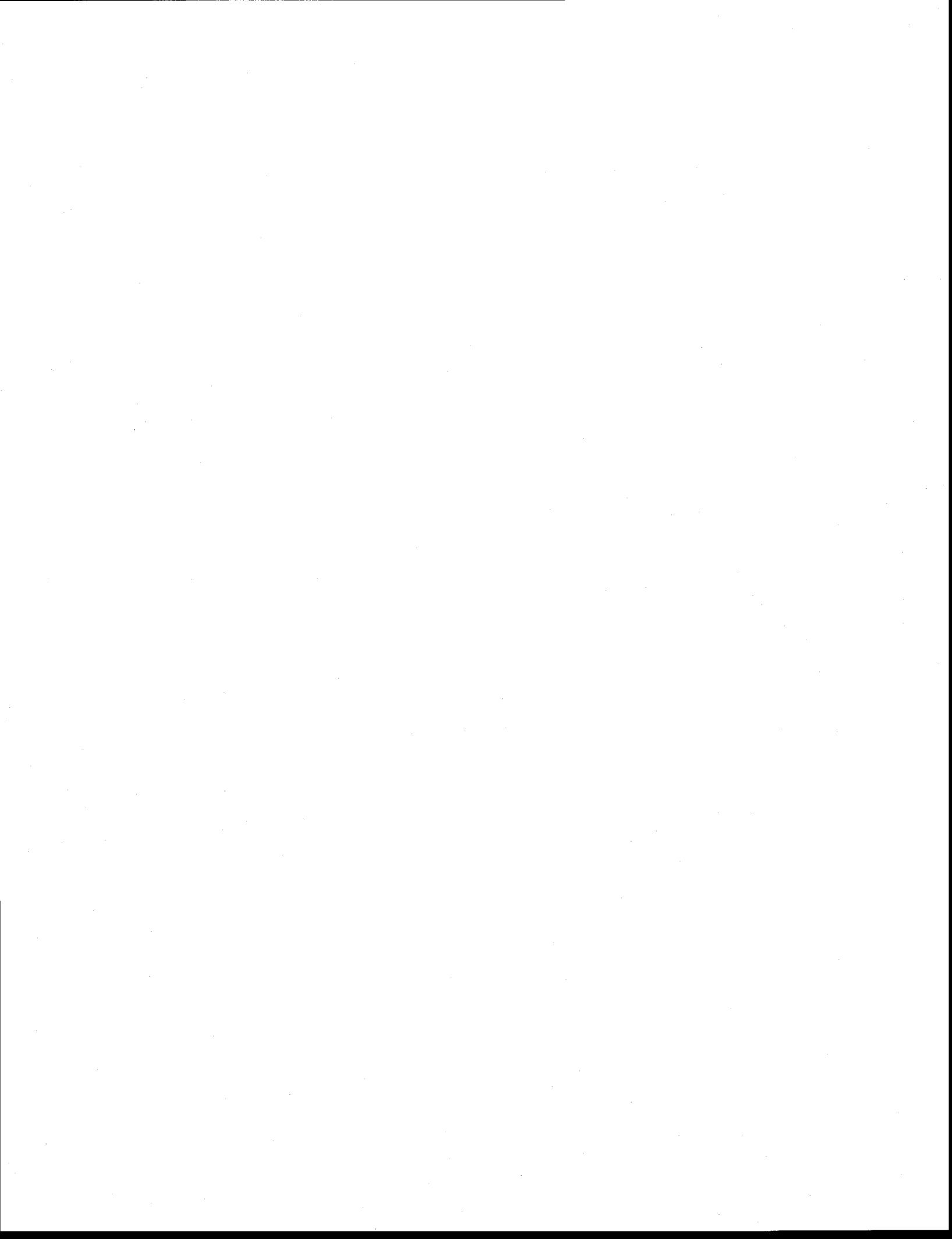


2.1 Résumé

La lixiviation chimique avec l'acide sulfurique est une technique prometteuse pour extraire les métaux toxiques de sols pollués. L'objectif de cette étude était de définir les conditions optimales de lixiviation avec acide sulfurique pour la décontamination d'un sol contaminé par l'industrie métallurgique. La lixiviation a été appliquée à la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) présentant les teneurs suivantes en polluants : Cd (16.8 mg kg^{-1}), Cu (3350 mg kg^{-1}), Pb (631 mg kg^{-1}) et Zn (3010 mg kg^{-1}). Les tests effectués en fioles d'Erlenmeyer ont montré qu'un pH entre 1,5 et 2,0 était nécessaire pour extraire les métaux et que la gamme optimale du pourcentage de solides (DP) se situait entre 5 et 20%. Les tests de lixiviation menés à différentes températures (20, 40, 60 et 80°C) ont révélé que le chauffage de la pulpe de sol n'apporte aucun bénéfice à l'extraction. Le procédé optimisé ($t = 1 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$, DP = 10%) a ensuite été appliqué dans un réacteur de type cuve agitée de 1 L de capacité en cinq étapes successives de lixiviation, suivies de trois étapes de rinçage à l'eau. Les rendements suivants ont été observés : 30% As, 90% Cd, 43% Co, 7% Cr, 88% Cu, 75% Mn, 26% Ni, 18% Pb et 86% Zn. Le sol décontaminé est conforme aux directives québécoises pour un sol à usage commercial ou industriel.

Mots clés

extraction acide, sol contaminé, métal, HAP, extraction séquentielle, lavage de sol

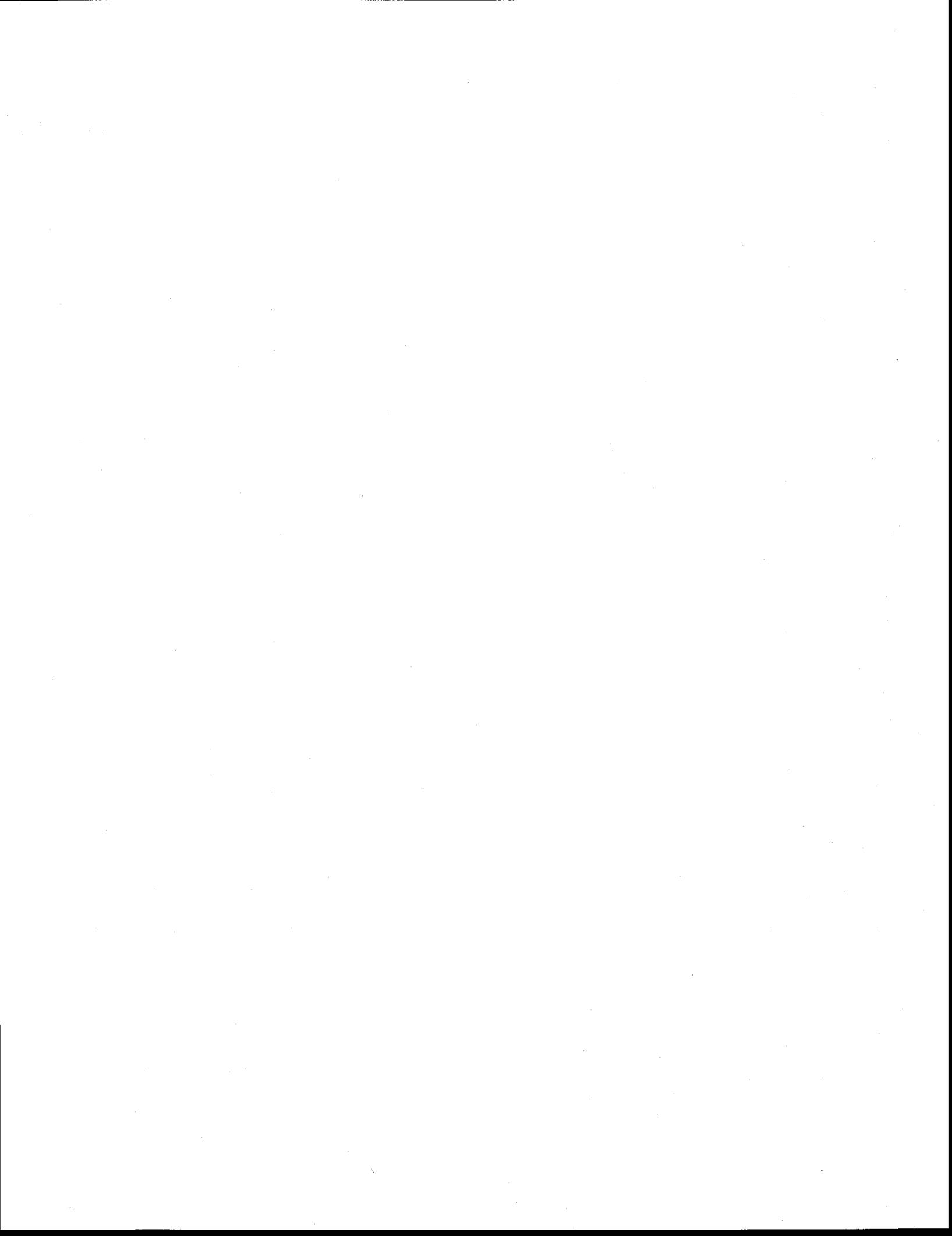


2.2 Abstract

Sulfuric acid leaching is a promising technique to extract toxic metals from polluted soils. The objective of this study was to define the optimum sulfuric acid leaching conditions for decontamination of the fine particle fraction (< 125 µm) of an industrial soil polluted by Cd (16.8 mg kg⁻¹), Cu (3 350 mg kg⁻¹), Pb (631 mg kg⁻¹) and Zn (3 010 mg kg⁻¹). Batch leaching tests in Erlenmeyer shake flasks have established that a soil pulp pH between 1.5 and 2.0, using a solids concentration (SC) ranging from 5 to 20%, is adequate to efficiently solubilize toxic metals. Leaching tests carried out at different temperatures (20, 40, 60 and 80°C) have also revealed that it is not beneficial to heat the soil suspension during the leaching treatment. The application in 1-L capacity stirred tank reactor of five consecutive 1-h leaching steps at 10% SC and at ambient temperature, follow by three water washings steps, gave the following metal extraction yields: 30% As, 90% Cd, 43% Co, 7% Cr, 88% Cu, 75% Mn, 26% Ni, 18% Pb, and 86% Zn. The decontaminated soil is conformed to Quebec norms for commercial or industrial use of soil.

Keywords

acid extraction, contaminated soil, metal, PAH, sequential extraction, soil-washing



2.3 Introduction

The contamination of soils with toxic metals and metalloids is a major environmental concern in industrialized countries. Several thousands of sites are polluted by toxic metals in Europe (ETCS, 1998, Paspaliaris *et al.*, 2010), North America (USEPA, 1997a) and China (Li, 2006).

The risks associated with the presence of potentially toxic metals in soils and waters have been intensively described in the literature (Allen, 2002; Kabata-Pendias *et al.*, 2001; Lippman, 2000).

Many metallic and metalloids ions are toxic towards living organisms, in particular, humans (Chapman *et al.*, 2003; Florea *et al.*, 2006; Naja *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 2005). The metals and metalloids most often encountered include lead (Pb), chromium (Cr), mercury (Hg), copper (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), nickel (Ni) and cadmium (Cd) (Shammas, 2009; USEPA, 1997b).

The physical separation technologies, like gravimetric and magnetic separators, can be efficiently used to remove and concentrate metals from soils, particularly in the larger soil particle fractions (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2002). Chemical extraction technologies are frequently proposed for removing toxic metals from the finest soil particle fractions (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2007).

Metal solubilization techniques include leaching with inorganic acids (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, HNO_3) (Masscheleyn *et al.*, 1999; Neale *et al.*, 1997), organic acids (citric acid, acetic acid, tartaric acid) (Bassi *et al.*, 2000; Peters, 1999; Wuana *et al.*, 2010), autotrophic or heterotrophic bioleaching (Chen *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2009), use of chelating agents (EDTA, EDDS, ADA, DTPA, MGDA, NTA, PDA) (Arwidsson *et al.*, 2010; Leštan *et al.*, 2008; Pociecha *et al.*, 2010; Zeng *et al.*, 2005)

or biosurfactants (Hong *et al.*, 2002; Juwarkar *et al.*, 2007; Mulligan *et al.*, 2006), and oxidative agents (KMnO_4 , H_2O_2) (Reddy *et al.*, 2000).

The possibility of removing metals, and mostly Pb, from soils using a concentrated saline (NaCl) solution as leaching agent has also been proposed by Nedwed and Clifford (2000) and Djedidi *et al.* (2005). In this process, chloride ions react with Pb and form soluble metallic species, such as PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- or $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$.

Subsequently, metals solubilized by chemical leaching can be safely recovered in order to avoid environmental contamination. Heavy metal contained in soil acid leachates can be effectively removed by methods of precipitation or co-precipitation (Djedidi *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006b), ion-exchange (Janin *et al.*, 2009b), membrane separation (Ortega *et al.*, 2007; Ortega *et al.*, 2008), adsorption and biosorption (Ahluwalia *et al.*, 2007, Demirbas, 2008, Meunier *et al.*, 2004), electrocoagulation (Meunier *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006b) and electrodeposition (Ortega *et al.*, 2008).

The main objective of the present research acid extraction was to define the optimum acid leaching operating conditions for the economic treatment of a multi-metallic polluted industrial soil. The studied leaching parameters were: 1) the sulfuric acid concentration, 2) the soil suspension (solids content) concentration, 3) the temperature, 4) the leaching duration, and 5) the number of leaching steps. This study was focused on the treatment of the fine particle soil fraction of the soil ($< 125 \mu\text{m}$). The coarse fraction of soil ($> 125 \mu\text{m}$) is generally treated more economically by physical treatment methods (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2002).

2.4 Methodology

2.4.1 Soil sampling and characterisation

Two soil samples (TE-19 and TE-23) were sampled from an industrial site located in Montreal (QC, Canada). The soils were sampled with a stainless steel shovel from the upper part of the soil (less than 30 cm from the surface for the TE-23 sample and between 0.3 m and 1 m of depth for the TE-19 sample) and placed into 20-L capacity plastic containers.

Granulometry was analyzed using eight sieves sizes as follows: 5-2-1-0.5-0.25-0.125-0.0053-0.020 mm as described in Mercier *et al.* (2002). Three samples of each particle size fraction were digested and analyzed to determine the metals contents.

2.4.2 Sequential extraction and microanalysis

Fractional speciation of metals in soil was performed by a modified method of the procedure of Tessier *et al.* (1979). Specifically, six fractions of metals were extracted: exchangeable, bound to carbonates, bound to manganese oxides, bound to ferric oxides, bound to organic matter and sulfides and linked to the crystalline phase (residual phase).

Soil particle analysis was performed on thin sections of the soil fraction <0.125 mm coated with gold. A Scanning Electron Microscope (SEM) (Carl Zeiss, model EVO[®] R50) equipped with a X-ray energy dispersion spectrometer (EDS) (Oxford Instrument, INCAx-sight EDS Detectors) was employed. An accelerating voltage of 20 kV and beam current of 100 µA were used, and Back Scattered incident Electron (BSE) soil particle images and qualitative chemical analysis were produced.

2.4.3 Acid consumption

Acid consumption during the acidification of the TE-19 and TE-23 soil samples (fraction < 125 µm) has been measured in agitated 500-mL Erlenmeyer flasks using a 10% w/v soil suspension (20 g of soil sample in 200 mL water volume). Small volumes (0.1 to 1.0 mL) of a sulfuric acid solution (4 N, ACS grade) have been added to the soil solutions and the pH was measured after 5 min of agitation.

2.4.4 Acid extraction

Almost all acid extraction tests were carried out in triplicate on the soil fraction smaller than 125 µm. The soil sample (TE-19/23) used for leaching experiments is an equal weight mixture of the TE-19 and TE-23 samples. Acid extraction methods essentially consist of exposing the soils to solutions for a given time period in order to solubilize the metals, removing them from the contaminated soils. All tests were performed in 500 mL Erlenmeyer flasks with internal baffles. Following leaching tests, 20 mL samples of the leachates were filtered using Whatman 934-AH membranes (1.5 µm pore size) and acidified using 5% HNO₃. Acidified samples were analyzed for metal concentrations using ICP-OES.

2.4.4.1 Effect of pH and temperature

Leaching tests have been carried out in different pH (non-adjusted, 3.0, 2.5, 2.0 and 1.5) and temperature conditions (20, 40, 60 and 80°C). These tests have been done using a 10% SC of the TE-19/23 soil sample and for a 24-h leaching period. The pH of the soil suspension was frequently adjusted during all the leaching period.

2.4.4.2 Effect of ferric chloride and sodium chloride solution

Leaching tests have also been done at pH 1.5 and at the different temperature conditions (20, 40, 60 and 80°C) with the addition of 3 g Fe³⁺ L⁻¹ (FeCl₃, Laboratoire Mat, Québec, Canada) and 2 M NaCl (ACS grade).

2.4.4.3 Effect of solids concentration and metal leaching kinetic

Leaching tests have been done with different solids concentration (5, 10, 15 and 20% SC) of the TE-19/23 soil sample. These tests have been carried out at ambient temperature (20°C) and at pH 1.5. Five mL samples have been taken for metal analysis at different time intervals for a 24-h leaching period.

2.4.4.4 Effect of successive leaching and washing steps

Five consecutive leaching steps followed by three successive washing steps have been applied on the TE-19/23 soil sample. This experiment has been done in triplicates using 100 g of soil, a 10% SC solution and at 20°C. During the leaching steps, the pH was adjusted at pH 1.5 by sulfuric acid addition. The leaching time was 1 h for each step, whereas a 5-min period was used for each washing step. Between each leaching and washing step, the soil suspensions were separated by centrifugation (3 000 x g for 15 min).

2.4.5 Analytical

The pH and redox potential were determined before and after each experiment by using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with Ag/AgCl reference cell for

pH (daily calibration between 2 and 10). Redox potential was measured with a platinum electrode. Total solids were measured according to the APHA method 2540B (APHA, 1999).

Total carbon (C), total nitrogen (N) and sulfur (S) were analyzed by a CHNS Leco analyser. Metals in solution were measured by plasma emission spectroscopy with a simultaneous ICP-OES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-OES from Varian, Mississauga, Canada). Analytical quality controls were performed with a certified standard solution (PlasmaCal Multielement Standard 900-Q30-100, SCP Science, Baie d'Urfé, Canada).

Concentrated HCl and HNO₃ were used for the digestion (in triplicates) of 0.5 g dry soil samples (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec MA.205 – Mét/P 1.0, Éd. 2003-12-11). A control (PACS-2, Canada National Research Council, Ottawa, Canada) was also digested in parallel.

2.5 Results and discussion

2.5.1 Soil characteristics

The physical and chemical characteristics of the soil samples (fraction < 2 mm) are given in Table 2.1, whereas the concentrations of selected elements are shown in Table 2.2. Both soil fractions are slightly alkaline (pH 8.5-8.6) with a high calcium content with 54 and 82 g Ca kg⁻¹ in TE-19 and TE-23 soils samples, respectively. The organic content in the soil is relatively low, with a total carbon concentration lower than 1% (< 10 g C kg⁻¹).

The analysis of the soil samples under 2 mm and 125 µm have also shown that Cu and Zn concentrations largely exceed criteria C (500 mg Cu kg⁻¹ and 1 500 mg Zn kg⁻¹) of the Quebec Government for commercial or industrial use of the soil, whereas Cd and Pb concentrations are found above the criteria B for residential use (5 mg Cd kg⁻¹ and 500 mg Pb kg⁻¹). As concentration is under the B and C criteria with an average value of 14 mg As kg⁻¹ in the < 2 mm soil fraction. Finally, Al concentrations are 9 960 and 10 300 mg Al kg⁻¹ for TE-19 and TE-23, respectively, whereas Fe concentrations are 37 800 and 47 700 mg Fe kg⁻¹ for both soil samples.

Tableau 2.1 Physical and chemical characteristics of the soil samples (fraction <2 mm).

Parameters	Units	Soil samples	
		TE-19	TE-23
Humidity	(% w w ⁻¹)	12.7	10.5
Bulk density	(g cm ⁻³)	0.99	1.03
pH	-	8.63	8.51
CEC*	(meq 100 g ⁻¹)	21.9	24.4
Total carbon (C)	(g kg ⁻¹)	3.9	9.3
Total nitrogen (N)	(g kg ⁻¹)	0.16	0.17
Sulfur (S)	(g kg ⁻¹)	< 0.05	0.10
Phosphorous (P)	(g kg ⁻¹)	0.78 ± 0.01	0.65 ± 0.01
Calcium (Ca)	(g kg ⁻¹)	54.3 ± 0.4	82.0 ± 8
Magnesium (Mg)	(g kg ⁻¹)	5.35 ± 0.06	6.62 ± 0.09
Sodium (Na)	(g kg ⁻¹)	0.58 ± 0.01	1.10 ± 0.48
Potassium (K)	(g kg ⁻¹)	2.02 ± 0.05	2.42 ± 0.02

* Cation-exchange capacity (meq 100 g⁻¹)

Tableau 2.2 Inorganic pollutant concentrations (mg kg^{-1} of dry soil) in the fractions <2 and <0.125 mm of the soil samples.

Pollutants	Soil fraction < 2 mm		Soil fraction < 0.125 mm			Criteria ^a	
	TE-19	TE-23	TE-19	TE-23	TE-19/23	B	C
Al	9 960 ± 150	10 300 ± 1 100	13 000 ± 100	11 600 ± 300	12 100 ± 300	-	-
As	14.6 ± 0.8	13.3 ± 0.2	14.9 ± 0.9	23.3 ± 1.3	20.1 ± 0.6	30	50
B	46.6 ± 0.9	59.0 ± 8.8	57.4 ± 0.6	58.7 ± 1.4	55.5 ± 1.5	-	-
Ba	149 ± 3	152 ± 13	190 ± 2	172 ± 3	177 ± 5	500	2 000
Cd	11.4 ± 0.1	19.0 ± 1.6	12.8 ± 0.1	21.4 ± 0.4	16.8 ± 0.2	5	20
Co	13.2 ± 0.1	11.3 ± 0.6	16.3 ± 0.3	14.3 ± 0.4	14.8 ± 0.5	50	300
Cr	155 ± 3	98.4 ± 3.5	57.7 ± 0.5	46.7 ± 0.6	51.2 ± 1.7	250	800
Cu	3 310 ± 40	3 690 ± 440	3 080 ± 30	3 710 ± 70	3 350 ± 90	100	500
Fe	37 800 ± 600	47 700 ± 7 100	35 900 ± 200	35 900 ± 600	35 300 ± 700	-	-
Mn	598 ± 6	410 ± 10	780 ± 5	612 ± 9	688 ± 20	1 000	2 200
Mo	7.23 ± 0.19	7.41 ± 1.22	2.64 ± 0.08	2.79 ± 0.16	2.84 ± 0.22	10	40
Ni	31.0 ± 0.1	33.6 ± 0.2	37.0 ± 0.2	49.3 ± 0.8	42.3 ± 0.6	100	500
Pb	920 ± 155	464 ± 25	584 ± 7	705 ± 8	631 ± 5	500	1 000
Sb	3.37 ± 0.37	0.54 ± 0.11	2.41 ± 0.41	1.24 ± 0.42	1.54 ± 0.79	-	-
Si	1 920 ± 25	2 520 ± 610	1 280 ± 50	1 350 ± 30	1 340 ± 60	-	-
Sn	10.8 ± 0.4	42.2 ± 20.7	4.95 ± 0.40	5.31 ± 0.30	5.26 ± 0.60	50	300
Ti	313 ± 6	525 ± 114	322 ± 3	405 ± 6	362 ± 7	-	-
Zn	2 830 ± 10	3 100 ± 710	3 330 ± 20	2 830 ± 60	3 010 ± 30	500	1 500

^a Regulatory level into force in Quebec (Canada), for residential use (criteria B) and commercial/industrial use (criteria C) (Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec 1999)

2.5.2 Particle size and metals distribution

Particle size distribution and metal concentrations in each particle size fraction of the soil samples are given in Figure 2.1 and Figure 2.2, respectively.

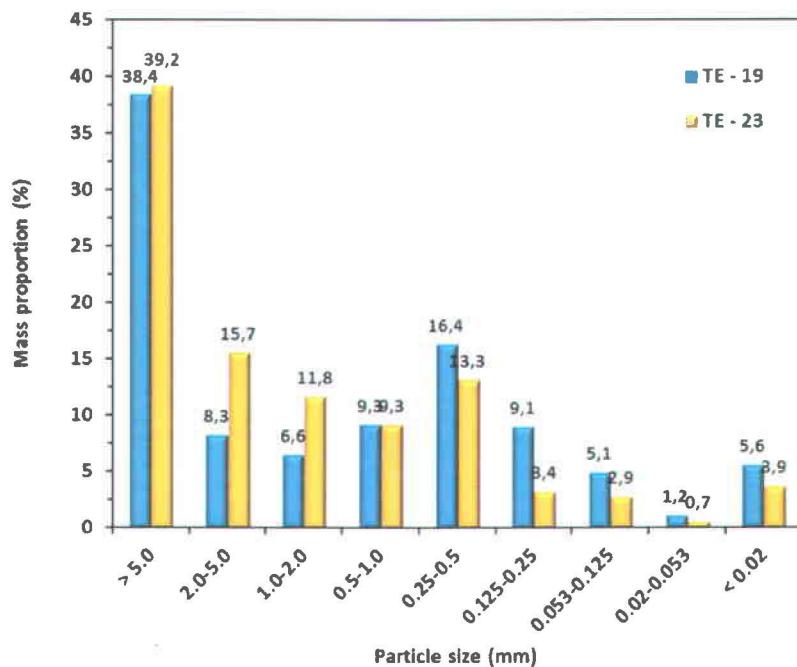


Figure 2.1 Particle size distribution ($w\text{ }w^{-1}$) of the of the soil samples TE-19 and TE-23.

According to Figure 2.1, the coarser fraction of the soil particles ($> 2 \text{ mm}$) represents an average of 51% of the soil weight. The weight of the sand fraction (between $53 \mu\text{m}$ and 2 mm) is equivalent to approximately 43% of the total soil weight, whereas the silt/clay fraction ($< 53 \mu\text{m}$) constitutes less than 6% of the soil weight. For a pedologist, the soil could be only the particles smaller than 2 mm as it is the more active part in all the processes interesting such a specialist. In fact, in a soil there is often a lot of coarse sand (2 to 4 mm), gravel ($> 4 \text{ mm}$) and

rocks and in the practice for the Ministry of environment of the province of Québec, those parts of the soil must also respect the limits in concentration of contaminants established in the regulation.

The analysis of the metals distribution in the different particle size fractions of the soil reveals that no physical treatment, involving only particle size separation of the soil is conceivable. In fact, Figure 2.2 shows that all the particle size fractions exceed the criteria C for Cu and Zn concentrations and the criteria B for Cd. The observation of the metals distribution in the different particle size fractions does not allow the establishment of a relationship between the metals content and the particle size of this soil.

2.5.3 Metal speciation

The metals proportion of each fraction in TE-19 and TE-23 soil samples resulting from the Tessier's speciation procedure is shown in Figure 2.3. The metals distribution in both soil's fractions is comparable. Cr (76-78%), Fe (75-77%), Mn (30-32%) and Ni (46-51%) are mainly found in the residual fraction of the soil, whereas Cd (26-33%), Cu (55-56%), Pb (46-51%) and Zn (39-66%) are mostly associated to Fe oxides. The Tessier's procedure also showed that a significant proportion of Cd (37-40%), Cu (8-21%), Mn (20-22%), Pb (17-25%) and Zn (10-28%) is linked to carbonates.

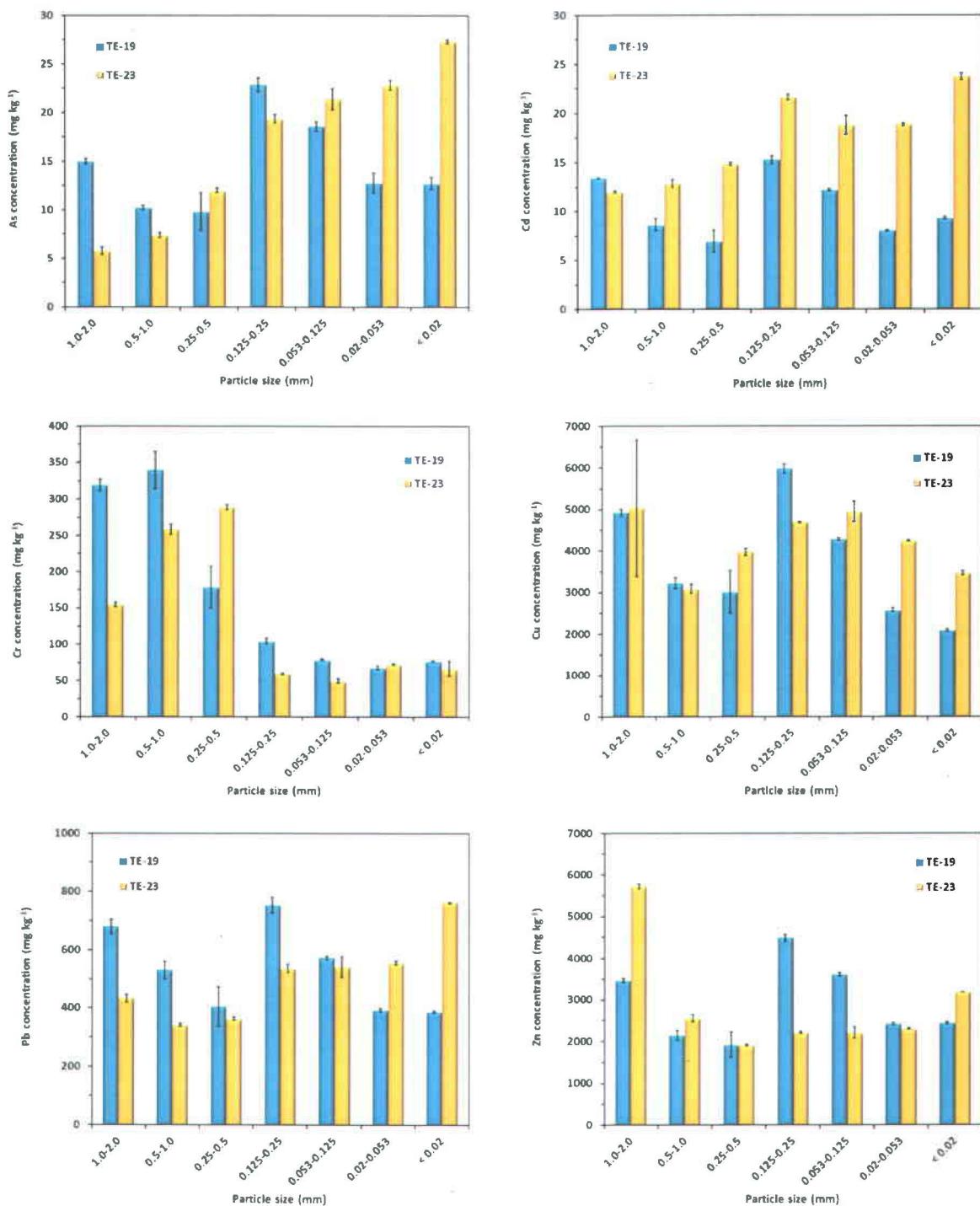


Figure 2.2 Metal concentrations in the different particle size fractions of the soil samples TE-19 and TE-23.

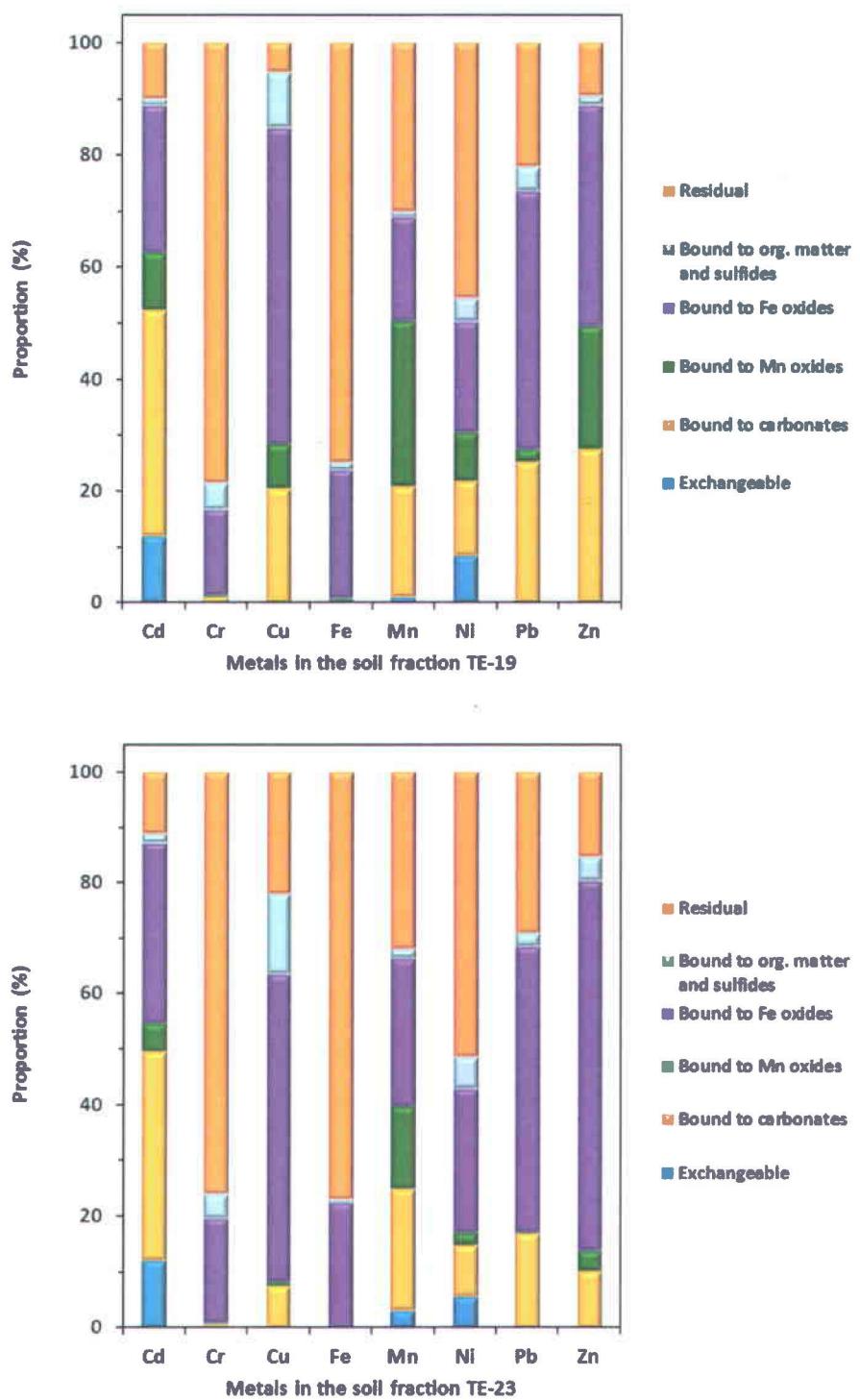


Figure 2.3 Metal speciation in the <0.125 mm fraction of the soil samples TE-19 and TE-23.

2.5.4 SEM-EDS analysis

SEM-EDS analysis of soil particles (Figure 2.4 and Table 2.3) showed that 59% of observed particles containing Cu were composed by copper oxides (Cu_2O or CuO); examples of both are reported in Figure 2.4a and 2.4b respectively. 28% of Cu-contaminated particles were mainly composed by iron oxides. In Figure 2.4c is there an example of a particle composed by iron oxide and containing copper. According to EDS-analysis (atomic percentage: 55.8% O; 38.3% Fe; 4.4% Cu; 1.5% Al) the iron oxide should be Fe_2O_3 .

10% of Cu-containing particles are slag residues where copper oxides or copper sulfide are included in the volume of a carrying phase mainly composed by silicon oxides, iron oxides and smaller concentrations of Ca, Zn, Al, K, mg (Figure 2.4d). Finally, 3% of the observed Cu is included in other minerals than iron or copper oxides. Zn is more difficult to observe. Zn detected was found as part of the slag-carrying phase and no free particles of Zn were found.

There is coherence between what observed at SEM and sequential extraction results. It is believable that CuO and Cu_2O are solubilized at strong acid conditions used to extract iron oxides, furthermore a smaller quantity should has been solubilized at weakly acid pH, used for extract carbonates bounded metals in Tessier's method. It is evident that the two methods give different information. Sequential extraction is useful to anticipate leaching behavior of the soil otherwise SEM analysis gives more information of contamination characteristics but it is not completely reliable for knowing the precise metal distribution because of the difficulties to observe and analyze very small particles.

Tableau 2.3 Mineralogical study on fraction <0.125 mm. Repartition of Cu and Zn.

Metals	Carrying phase (%)			
	Copper oxide	Iron oxide	Slag	Other minerals
Cu	59	28	10	3
Zn	-	-	100	-

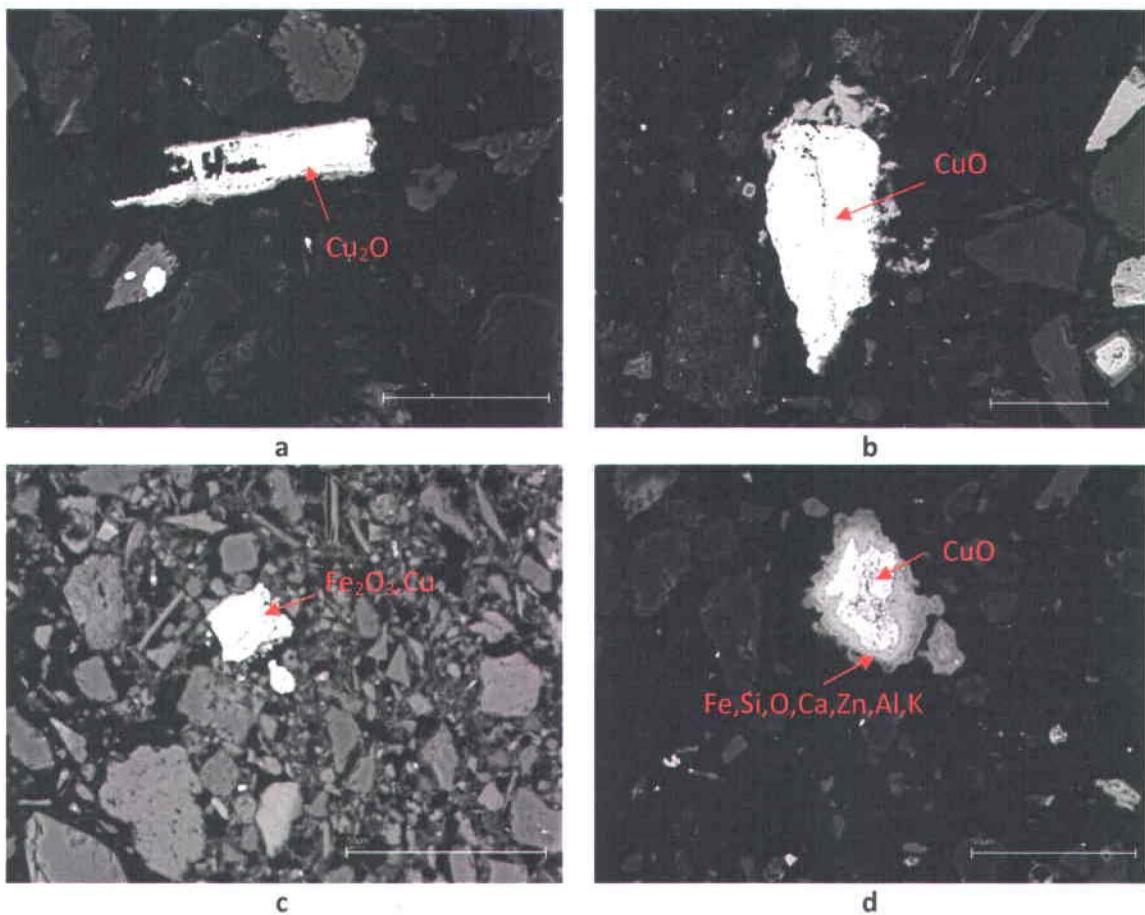


Figure 2.4 Back-scattered image of <0.125 mm fraction of the soil samples TE-19 and TE-23. a) Iron Oxide with a small percentage of Cu b) Cu₂O; c) CuO; d) CuO included in a slag carrying phase.

2.5.5 Acid consumption

The pH decrease during sulfuric acid addition in the TE-19 and TE-23 soil samples is shown in Figure 2.5. The acidification curves of the two soil samples are clearly different with more acid required to decrease the pH of the TE-23 soil suspension (10% SC). In comparison, 95 and 165 kg H₂SO₄ t⁻¹ of dry soil are required to reach pH 2.0 with TE-19 and TE-23 soil samples, respectively. Similarly, 150 and 225 kg H₂SO₄ t⁻¹ are required to reach pH 1.5 with TE-19 and TE-23 soil samples. During acid extraction assays, an equal weight mixture of the TE-19 and TE-23 samples was used. In this case, an average acid consumption of 185 kg H₂SO₄ t⁻¹ was required to reach pH 1.5 with a 10% SC.

It should be noted that sulfuric acid is the cheapest inorganic acid (approximately 80 \$ t⁻¹ of concentrated H₂SO₄). For that reason, it was used for metal solubilization from the TE-19 and TE-23 soil samples.

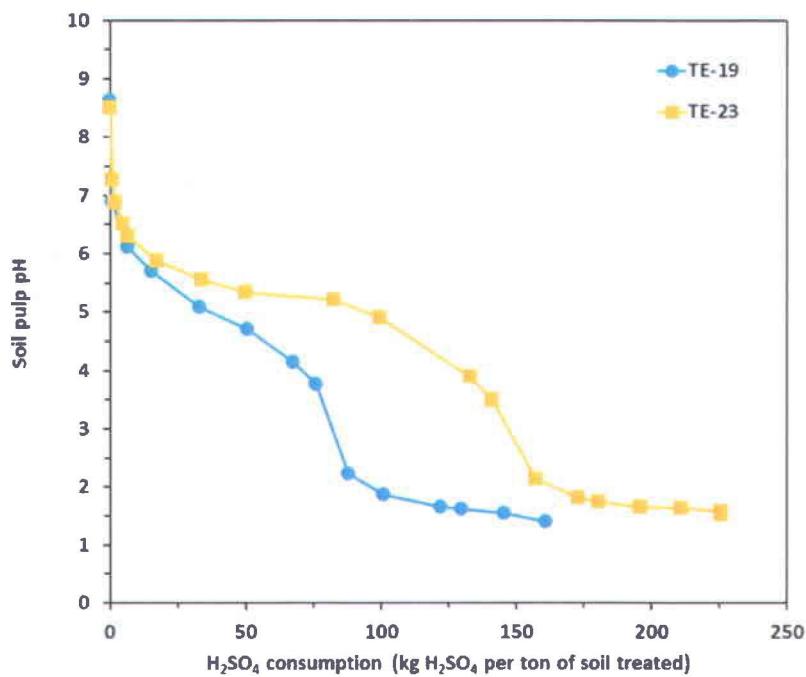


Figure 2.5 Sulfuric acid consumption for the acidification of the soil samples TE-19 and TE-23.

2.5.6 Acid extraction assays

2.5.6.1 Effect of pH

Figure 2.6 illustrates the metals solubilization during leaching tests (24 h, 10% SC) in different pH and temperature conditions. Comparing metal extraction for the four temperatures tested, the difference between pH was highly significant with a $P < 0.001$ for any metals considered (a Friedman test has been applied).

The results showed that a decrease of the pH to 2.0 or less is required to efficiently solubilize Cu and Zn. A Wilcoxon test on pH 1.5 and pH 2.0 shows a significant difference for both metals ($P < 0.001$), consequently a pH of 1.5 has been chosen for successive extractions tests. Cd is also

well extracted ($\geq 80\%$) to pH 2.5 and less, although the difference between pH 1.5 and 2.0 wasn't significant ($P = 0.133$). In reverse Pb is weakly solubilized even in very acidic conditions (removal of 9% at pH 1.5 and 40°C). This can be explained by the low solubility of PbSO_4 . The addition of NaCl could significantly improve the solubilization of lead from soil (Zied Djedidi *et al.*, 2005).

Moreover, As and Cr are also slightly extracted in all conditions tested. In fact, the highest solubilization yields (18% As and 12% Cr) were measured after 24 h of leaching at pH 1.5 and 20°C. Cheng *et al.* (2011) have showed that 0.5 M HCl and 0.5 M citric acid are not efficient to solubilize chromium from different types of soils. Reddy and Chinthamreddy (2000) have also showed that the use of oxidizing agents, like KMnO_4 or H_2O_2 , is required for an efficient chromium solubilization. They have also showed that other acids (acetic acid, phosphoric acid) or chelating agents (EDTA and citric acid) were not efficient to extract chromium.

Tokunaga and Hakuta (2002) and Ko *et al.* (2006) showed that H_3PO_4 is slightly more efficient than H_2SO_4 for arsenic solubilization from contaminated soils. However, these studies demonstrated that the use of H_2SO_4 allows a greater extraction of this element than HCl or HNO_3 . In fact, in the cases where arsenic extraction is absolutely required, the use of H_3PO_4 or NaOH is recommended (Giacomino *et al.*, 2010; Jang *et al.*, 2005).

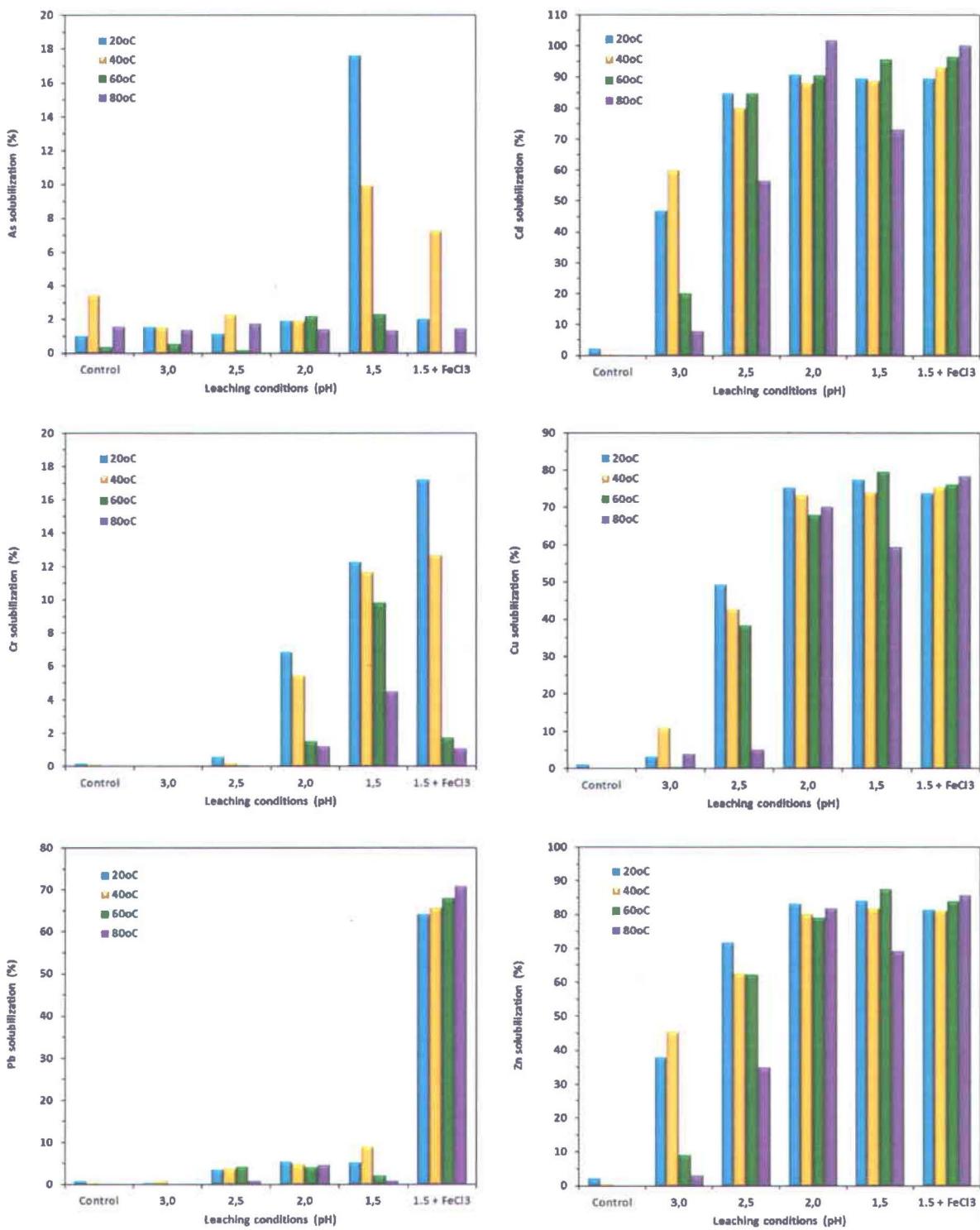


Figure 2.6 Metals solubilization from TE-19/23 soil sample after 24 h in different leaching and temperature conditions (SC = 10%).

2.5.6.2 Effect of temperature

The effect of the temperature on metals solubilization is shown in Figure 2.6. The metal solubilization yields measured after 24h for tests carried out at 20°C were not significantly different from those determined for leaching tests at 40 and 60°C ($P = 0.25$ for As, $P = 0.44$ for Cd, $P = 0.10$ for Cr, $P=0.39$ for Cu and $P = 0.272$ for Zn, using a Friedman test). Moreover, for As, Cd, Cr, Cu and Zn,, the leaching tests at 80°C were less performing than those at lower temperatures if the solubilization yields after 1, 2 and 4 h is considered. In that case, difference between temperatures became significant with a P value always lower than 0.01. The possibility to operate the leaching process at ambient temperature is an important advantage because it avoids the heating of the soil suspension and can contribute to reduce the treatment costs.

2.5.6.3 Effect of ferric chloride and sodium chloride solution

The influence of sodium chloride addition (2 M NaCl) and ferric chloride addition ($3 \text{ g Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$) to the soil suspension during leaching tests is also shown in Figure 2.6. Previous studies have shown that the addition of a chloride salt enhances the solubilization of Pb from polluted soils by production of soluble lead chlorocomplexes (Djedidi *et al.*, 2005; Nedwed *et al.*, 2000). Similarly, ferric salts can be used as leaching reagents to solubilize Cu ion from solid matrixes (Bouda *et al.*, 2009; Paul *et al.*, 1992).

Figure 2.6 reveals that the addition of ferric chloride and sodium chloride is beneficial to solubilize Pb. Comparing Pb solubilization at the same condition of pH (1.5) and temperature the difference is highly significant ($P < 0.001$ with a Wilcoxon test). Then, at 20°C and pH 1.5, the Pb solubilization yield has been increased from 5% to 64% with these leaching agents. It is

clear that the increase of the lead solubilization is linked to the presence of a very high chloride concentration (2 M).

However, the addition of ferric ion ($3 \text{ g Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$) into the leaching solution (this increases the redox potential of the solution) did not improve the solubilization of the other metals. In addition, the comparison of solubilization yield during the 24 h for the four temperatures tested reveals that extraction without ferric ion and NaCl is significantly better for Cu and Zn ($P = 0.002$ and $P = 0.001$, respectively).

Since the initial Pb concentration in the studied soil was under the criteria C, the addition of sodium chloride was not used for the next step.

2.5.6.4 *Effect of solids concentration*

Figure 2.7 shows the metals solubilization during leaching tests ($\text{pH } 1.5$ and $T = 20^\circ\text{C}$) with different total solids concentrations (SC). Even though the difference between SC is statistically significant ($P < 0.001$ with a 2 factor ANOVA), the solubilization curves show that Cd, Cr, Cu and Zn are not greatly influenced by SC in the range of 5 to 20%. In fact, there was only a slight increase of the solubilization for the test carried out using 5% SC in comparison to the other tests. In the other hand, the variation of the As and Pb solubilization was more important in relation to SC, with a range of 3 to 22% of solubilization yields for As and 3 to 10% for Pb after 24 h of leaching. Finally, the difference between 15% and 20% was not significant for Cu and As and poorly significant for Cd.

2.5.6.5 Metal leaching kinetic

The observation of Figure 2.7 reveals the kinetic of the metals solubilization during the leaching experiments. The principal phenomenon observed is that the metal solubilization is mostly accomplished in the first hours of leaching. For As and Pb, the maximum solubilization yields (10% As and 8% Pb at 10% SC) have been reached after only 1 h of acid leaching. In the same manner, 74%, 47% and 66% of Cd, Cu and Zn, respectively, have been measured at 10% SC after 1 h of reaction. However, for these metals, the removal yields slowly increase to reach maximum values (86% Cd, 75% Cu and 81% Zn) after 24 h of treatment.

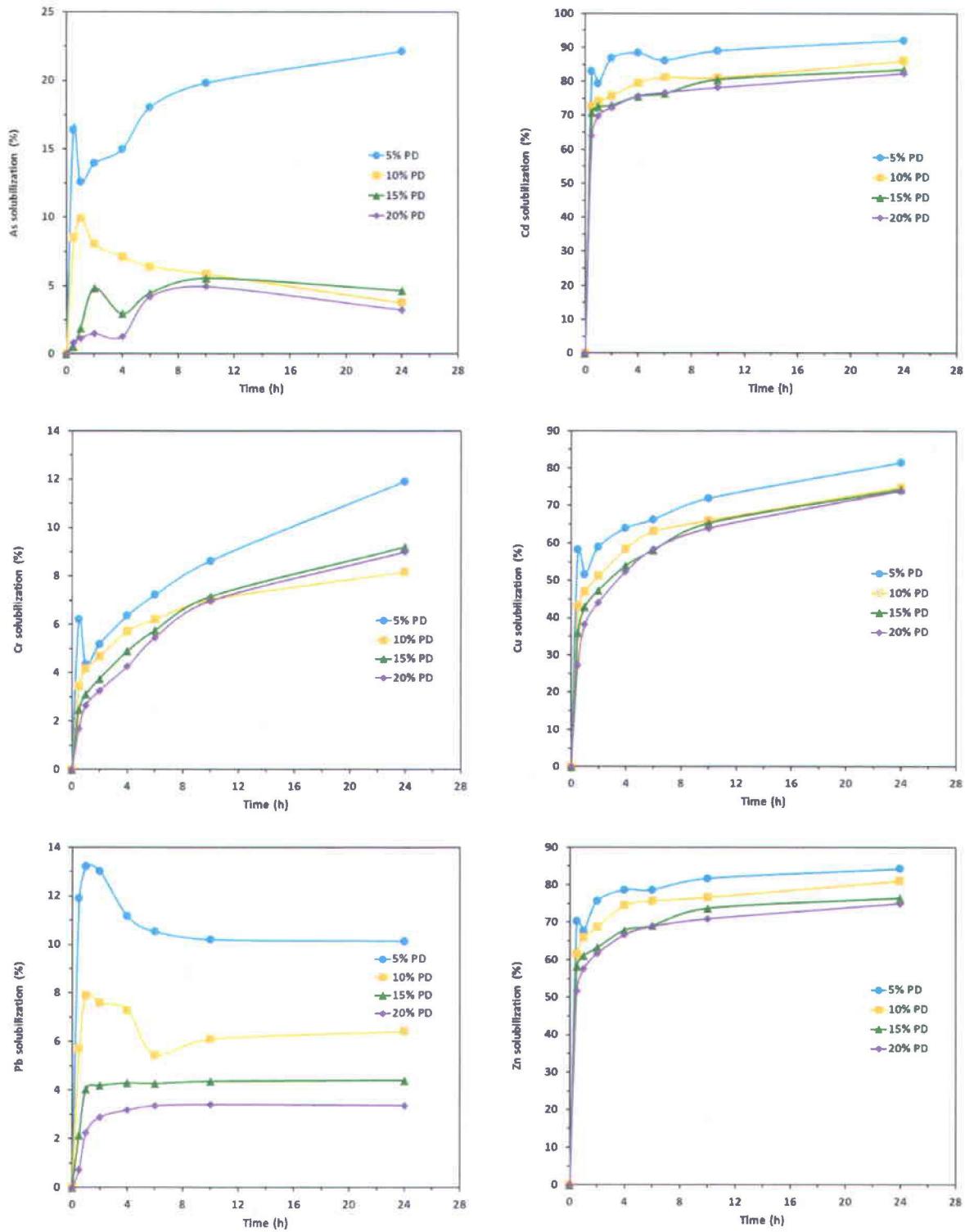


Figure 2.7 Kinetic of metals solubilization from TE-19/23 soil sample during sulfuric acid leaching (pH 1.5, T = 20°C) using different solids concentrations (SC).

Contact time is an important parameter from an economic point-of-view in relation to the soil decontamination using acid extraction techniques. Then, instead of using a very long reaction period, such as 24 h, to reach good metal removal yields, it could be more economic and efficient to apply some successive short leaching treatments. This approach has been verified in this study.

2.5.6.6 Effect of successive leaching and washing steps

The acid consumption associated to each of the five successive leaching steps followed by washing steps of the soil is shown in Table 2.4. The corresponding pH and redox potential values of the soil suspension are also given. The pH and redox potential conditions during the five consecutive leaching treatments were relatively stable with a pH range of 1.36 to 1.60 and a redox potential range of 483 to 495 mV. The acid consumption was equivalent to 185 kg t^{-1} of treated soil for the first leaching step and markedly decreased from 78 to 47 kg t^{-1} for the last four leaching steps. The total acid consumption for the five leaching treatments was $422 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$.

Tableau 2.4 Operating parameters for the decontamination of the TE-19/23 soil sample using multiple leaching and washing steps (leaching time = 1 h, T = 20°C, PD = 10%).

Leaching steps	pH	ORP (mV)	Acid consumption (kg H ₂ SO ₄ t ⁻¹)
Lix 1	1.60 ± 0.16	490 ± 8	185 ± 15
Lix 2	1.44 ± 0.05	494 ± 6	78 ± 28
Lix 3	1.49 ± 0.07	485 ± 10	62 ± 16
Lix 4	1.36 ± 0.04	488 ± 3	50 ± 7
Lix 5	1.41 ± 0.02	483 ± 3	47 ± 10
Total	-	-	422 ± 44

It is also important to note that an average mass of 84.0 ± 1.2 g (dry basis) of decontaminated soil was recovered after the application of the leaching and washing steps. Consequently, a weight loss of 16% of the initial soil mass (100 g) has been recorded during the process. The final SC value of the decontaminated soil after dewatering by centrifugation was $57.7 \pm 0.2\%$.

The soluble Cu, Zn and Mn concentrations in the different leachates and rinsing waters produced during the successive leaching and washing steps experiment are presented in Figure 2.8. The soluble metal concentrations measured after each leaching and washing steps revealed that the metal solubilization is almost completed after three leaching steps. Then, the soluble Cu, Mn and Zn concentrations measured after the fourth leaching treatment were under 10 mg L^{-1} . In the same matter, the soluble metal concentrations in the waters from the third washing step are very low with values under 0.5 mg L^{-1} .

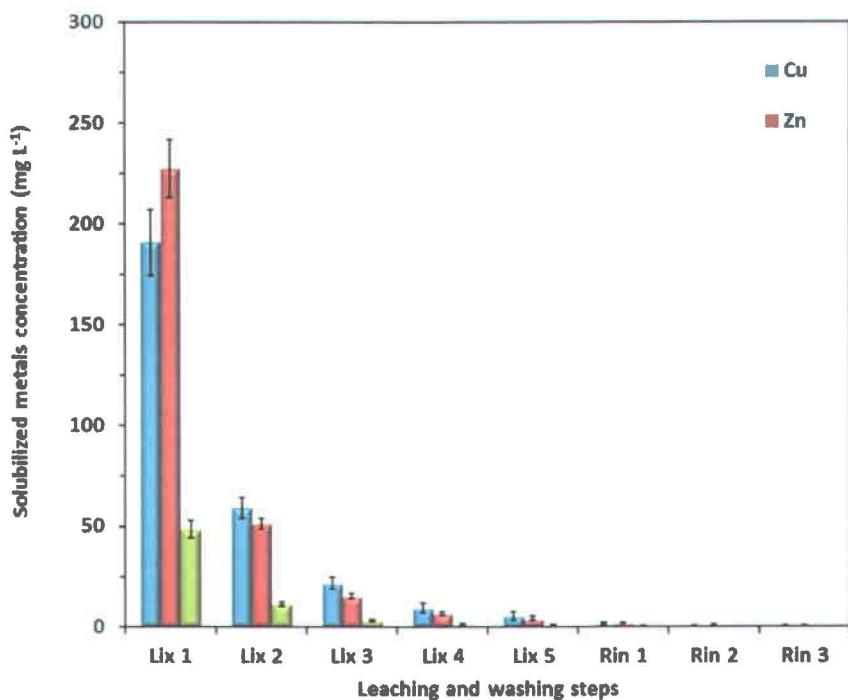


Figure 2.8 Solubilized metals concentrations after the different leaching and washing steps from TE-19/23 soil sample (pH 1.5, leaching time = 1 h, T = 20°C, SC = 10%).

Figure 2.9 illustrates the final solubilization yields of the different metals obtained during the successive leaching and washing steps experiment. This Figure also shows that the metals solubilization is mostly carried out in the three first leaching steps. Then, the cumulative solubilization yields obtained after three leaching steps were as following: 36% As, 99% Cd, 51% Co, 17% Cr, 101% Cu, 86% Mn, 35% Ni, 18% Pb, and 96% Zn. By comparison, the total solubilization yields determined after five leaching steps and three washing steps were 47% As, 103% Cd, 54% Co, 21% Cr, 107% Cu, 89% Mn, 40% Ni, 32% Pb, and 101% Zn. Consequently, it appears that three leaching steps with one or two washing steps would be sufficient for the treatment of this soil.

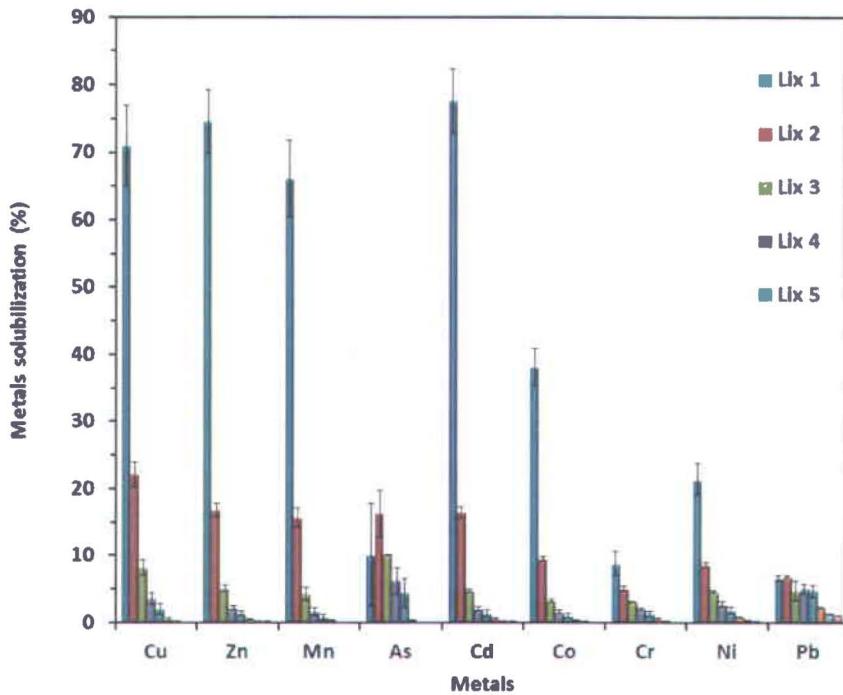


Figure 2.9 Metals solubilization yields after the different leaching and washing steps from TE-19/23 soil sample (pH 1.5, leaching time = 1 h, T = 20°C, SC = 10%).

The Table 2.5 presents the mass balance (in term of mg of metal) of the different metals analyzed during the successive leaching and washing steps. The mass balance results for this experiment is very good with O/I ratio ranging from 0.95 to 1.10. The final metal extraction yields based on residual metals content in the decontaminated soil in comparison to initial metals content in the soil were as following: 30.0% As, 90.0% Cd, 43.1% Co, 7.4% Cr, 87.7% Cu, 74.7% Mn, 26.4% Ni, 17.7% Pb, and 85.6% Zn.

The performance of this acid leaching process can also been evaluated on the basis of the final metal concentrations in the decontaminated soil. The residual concentrations in the treated soil were as following: $16.7 \pm 3.0 \text{ mg As kg}^{-1}$, $1.7 \pm 0.2 \text{ mg Cd kg}^{-1}$, $11.5 \pm 0.8 \text{ mg Co kg}^{-1}$, $85.4 \pm 7.6 \text{ mg Cr kg}^{-1}$, $394 \pm 51 \text{ mg Cu kg}^{-1}$, $222 \pm 16 \text{ mg Mn kg}^{-1}$, $38.7 \pm 3.0 \text{ mg Ni kg}^{-1}$, $535 \pm 55 \text{ mg Pb kg}^{-1}$, and $523 \pm 55 \text{ mg Zn kg}^{-1}$. These concentrations are under the criteria C (Table 2.2) for all the tested metals and only Cu, Pb and Zn exceed the criteria B for residential use of the soil.

Tableau 2.5 Mass balance (mg) of the metals for the decontamination of the TE-19/23 soil sample using multiple leaching and washing steps (leaching time = 1 h, T = 20°C, PD = 10%).

	Cu	Zn	Mn	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb
Input									
Initial soil	268.900	305.233	73.487	1.997	1.412	1.691	7.755	4.416	54.583
<i>Total - Input</i>	268.900	305.233	73.487	1.997	1.412	1.691	7.755	4.416	54.583
Output									
Lix 1	155.763	185.636	39.646	0.165	0.894	0.526	0.557	0.771	2.947
Lix 2	49.606	42.895	9.568	0.270	0.193	0.134	0.324	0.317	3.134
Lix 3	18.179	12.744	2.634	0.167	0.055	0.045	0.197	0.169	2.140
Lix 4	8.001	5.499	0.982	0.104	0.024	0.022	0.129	0.099	2.337
Lix 5	4.519	3.441	0.513	0.075	0.015	0.015	0.088	0.070	2.158
Rin 1	1.262	1.508	0.190	0.005	0.007	0.006	0.036	0.033	1.165
Rin 2	0.263	0.746	0.060	0.001	0.003	0.003	0.013	0.013	0.674
Rin 3	0.122	0.497	0.029	0.000	0.003	0.001	0.006	0.007	0.573
Decontaminated soil	33.128	43.980	18.615	1.400	0.142	0.963	7.180	3.249	44.930
<i>Total - Output</i>	270.842	296.945	72.238	2.187	1.336	1.713	8.531	4.729	60.058
Ratio O/I	1.007	0.973	0.983	1.095	0.946	1.013	1.100	1.071	1.100

The use of three leaching steps with a 10% soil suspension would require a large volume of water for the treatment of a contaminated soil. Counter-current leaching process (CCLP) with

water recycling, after metal precipitation, would allow a significant reduction of the process water requirement. By example, Janin *et al.* (2012) has reduced by 12 times the required process water volume for decontamination (copper leaching with sulfuric acid) of copper azole treated wood waste using a CCLP approach. These authors have also shown that this technique has also reduced the acid consumption by 86% in comparison to a conventional acid leaching procedure. The interest of the CCLP for soil decontamination by acid washings has also been demonstrated by Masscheleyn *et al.* (1999).

By using a counter-current leaching procedure, the acid consumption should be approximately equivalent to the acid requirement for the first leaching step ($\sim 185 \text{ kg t}^{-1}$). In this case, the cost for H_2SO_4 use can be estimated to $16 \text{ \$ t}^{-1}$ ($80 \text{ \$ t}^{-1}$ H_2SO_4 at 93% w/w). It is possible to compare this cost with the use of other inorganic acids. Then, for the same quantity of protons (H^+) requires to extract metals, the HCl , HNO_3 and H_3PO_4 requirements should be 138 kg t^{-1} , 238 kg t^{-1} and 123 kg t^{-1} , respectively. The industrial price for these three acids are approximately $85 \text{ \$ t}^{-1}$ (HCl 35%), $220 \text{ \$ t}^{-1}$ (HNO_3 67%) and $450 \text{ \$ t}^{-1}$ (H_3PO_4 75%), respectively. Consequently, the cost for acid consumption is evaluated to $34 \text{ \$ t}^{-1}$ (HCl), $78 \text{ \$ t}^{-1}$ (HNO_3) and $74 \text{ \$ t}^{-1}$ (H_3PO_4). It is obvious that, in these conditions, sulfuric acid use is the most interesting option, from an economic point-of-view, for metals extraction from polluted soils. Moreover, considering that the use of H_2SO_4 , as leaching agent, allows as good metal solubilization as other inorganic acids (H_3PO_4 , HCl and HNO_3) (Ko *et al.*, 2006; Moutsatsou *et al.*, 2006; Tokunaga *et al.*, 2002), with the exception of lead, it appears that the use of this acid is a relevant choice for soil decontamination.

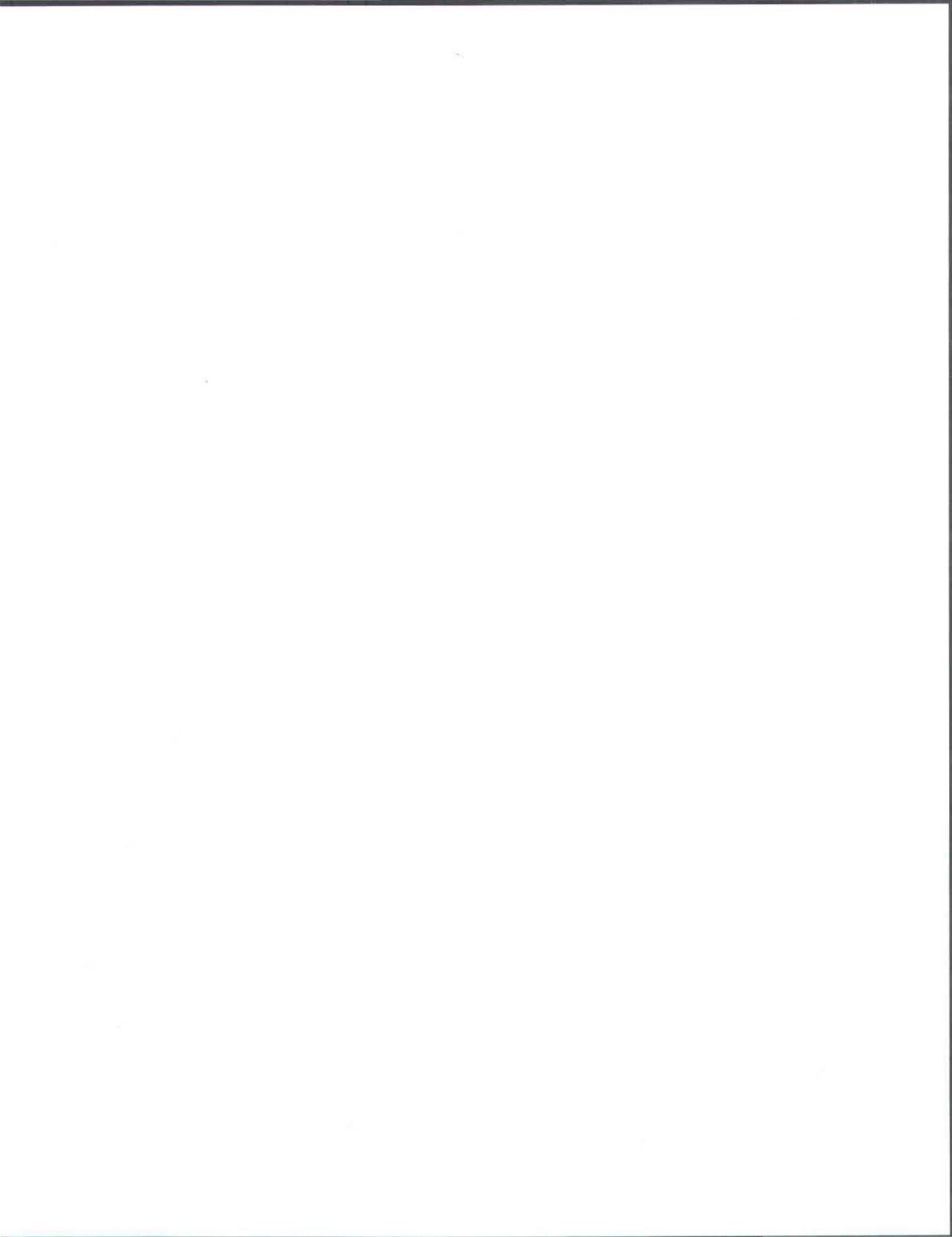
The extraction efficiency is mainly related to the effective pH achieved and/or the presence of complexing anions like chlorocomplex which increase very much the soluble concentration of lead at a particular pH. If the soil is a calcareous soil, it will increase the quantity of acid to establish a particular acidic pH so it will be an important parameter for the cost. Moreover, calcareous soil would probably dissolve itself and liberate carbon dioxide at pH 1.5 (the pH used here), so it would be quite problematic to apply this process on calcareous soil. A soil containing a high organic matter will probably be less problematic to treat than calcareous soil as the organic matter will not be destroyed at a great extent at this pH considering the relatively short residence time. The organic matter will consume more acid than the silicate portion of the soil but it will consume a lot less acid than calcareous soil.

2.6 Conclusion

The optimum sulfuric acid leaching conditions have been defined for the decontamination of the fine particle fraction (< 125 µm) of an industrial soil heavily polluted by Cu and Zn, and moderately contaminated by Cd and Pb. This study has shown that a pH range of 1.5 to 2.0 using a SC ranging from 5 to 20% is adequate to efficiently solubilize toxic metals, whereas it is not necessary to heat the soil suspension during the leaching treatment. The application of three to five short (1 h) consecutive leaching steps follows by one to three washing steps is sufficient to extract a large part of the available toxic metals initially present in the polluted soil. The following metal extraction yields have been reached after five consecutive 1-h leaching steps at 10% SC and at ambient temperature follow by three water washing steps: 30% As, 90% Cd, 43% Co, 7% Cr, 88% Cu, 75% Mn, 26% Ni, 18% Pb, and 86% Zn.

Acknowledgments

This project was funded by NSERC CRD and Tecosol inc. The authors would like to express their gratitude to Lan Huong Tran and Myriam Chartier for their technical assistance.



3 CHAPITRE III: COUNTER-CURRENT METAL LEACHING AND PRECIPITATION FOR SOIL REMEDIATION

LIXIVIATION DES MÉTAUX EN CONTRE-COURANT ET PRÉCIPITATION POUR LA DÉCONTAMINATION DE SOL

Revue : Soil and Sediment Contamination

Soumis le 14 mars 2012

Auteurs :

Sara Bisone, M.Sc., Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: sara.bisone@ete.inrs.ca.

Jean-François Blais, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca.

Guy Mercier, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Tél: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: guy_mercier@ete.inrs.ca.

Note

L'étudiante est le premier auteur de l'article. L'ensemble des travaux ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des deux directeurs de recherche, les professeurs Guy Mercier et Jean-François Blais. Les travaux de terrain, les expériences de laboratoire et la manipulation des échantillons ont été principalement effectués par le premier auteur avec le support des techniciens et l'aide des stagiaires. Toutes les analyses physico-chimiques (ICP-EOS, MEB-EDS, etc.) ont aussi été réalisées par le premier auteur, ainsi que l'interprétation et le traitement des données. Les simulations sur le logiciel d'équilibre chimique MINEQL+ ont également été réalisées par l'étudiante. L'étude technico-économique a été adaptée sur la base d'un modèle d'analyse déjà utilisé par l'équipe et conçu par Jean-François Blais. L'étudiante a également rédigé cet article en tenant compte des suggestions et corrections des coauteurs.

3.1 Résumé

La lixiviation chimique est une technique efficace pour l'extraction des métaux contenus dans les fractions fines des sols pollués. Néanmoins, l'utilisation de quantités importantes de réactifs et d'eau entraîne des coûts opératoires prohibitifs. Le but de l'étude est d'évaluer les avantages techniques et économiques de la récupération des eaux de lixiviation grâce à un procédé en contre-courant (CC). Les tests de lixiviation ont été réalisés sur la fraction fine (< 0,125 mm) d'un sol pollué par des activités industrielles présentant les concentrations initiales suivantes en métaux : Cd ($13,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Cu ($3\ 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Mn ($685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Pb ($550 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) et Zn ($2\ 840 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). L'article compare les résultats d'une lixiviation simple et d'une lixiviation en contre-courant utilisant les mêmes conditions opératoires. Cinq étapes de lixiviation d'une heure à pH 1,5 suivies par trois étapes de rinçage de 5 min ont été effectuées. Les tests ont été réalisés à température ambiante, avec une densité de pulpe de 10% sur un volume total de 1 L et avec une acidification par de l'acide sulfurique. Les pourcentages d'extraction en CC pour le Cu (85%), le Zn (86%), le Mn (75%) et le Cd (90%) sont similaires aux résultats obtenus avec une lixiviation conventionnelle. Par contre, la lixiviation en CC utilise la moitié d'acide et huit fois moins d'eau. Les eaux de procédé (lixiviats) ont été traités par précipitation avec NaOH et Ca(OH)₂. Les deux bases ont donné de bons résultats au niveau de l'enlèvement des métaux, mais nécessite une consommation élevée de réactif. Une production importante de boues a également été constatée, notamment lors de l'utilisation du Ca(OH)₂. Les procédés simple et en contre-courant, simultanément aux deux options de précipitation, ont été objet d'une étude

technico économique. La lixiviation en CC combinée à la précipitation avec NaOH apparaît être la meilleure des options testées.

Mots clés

Lixiviation chimique, sol contaminé, lixiviation en contre courant, extraction métaux, précipitation.

3.2 Abstract

Chemical acid leaching is an effective technique to extract toxic metals from the finest fractions of polluted soils. Nevertheless, the use of large quantities of reagents and process water results in prohibitive operating costs. The purpose of this study was to evaluate the technical and economic advantages to recirculate water in a counter-current leaching process (CCLP). Five 1-h sulfuric acid extraction steps (at pH 1.5) followed by three 5-min water-washing steps have been applied on the fine particle fraction (< 0.125 mm) of an industrial soil polluted by Cd (13.2 mg·kg⁻¹), Cu (3 100 mg·kg⁻¹), Mn (685 mg kg⁻¹), Pb (550 mg·kg⁻¹) and Zn (2 840 mg·kg⁻¹). The leaching experiments were carried out at ambient temperature using a 10% soil suspension and in 1 L working volume stirred tank reactors. This paper presents results of conventional and counter-current leaching tests and reveals that the CCLP gives similar removal for Cu (85%), Zn (86%), Mn (75%) and Cd (90%) in comparison to the conventional leaching process. Moreover, the CCLP uses half quantity of acid and one eighth of water. Metal precipitation with NaOH and Ca(OH)₂ has been applied for treating the acidic leachates and good metal removals were achieved with both reagents. However, the large consumption of chemicals implies high operating costs. In the same way, the precipitation causes high sludge production, particularly by using Ca(OH)₂. Overall, the CCLP coupled to metal precipitation using NaOH and water recycling, appears the most attractive option for the toxic metals removal from this industrial soil.

Keywords

Chemical leaching, contaminated soil, counter-current leaching, metal removal, precipitation.

3.3 Introduction

Soil contamination has become a major problem in industrial countries. Although it is difficult to have a complete evaluation of the number of polluted sites, it is certain that several thousands of them are polluted by toxic metals in Europe (EIONET, 2005; ETCS, 1998), North America (Hébert, 2006; USEPA, 2004a) and Asia (Li, 2006).

According to the U.S. National Priority List (NPL) 77% of polluted sites are contaminated by metals and metalloids, more frequently by lead (Pb), arsenic (As), copper (Cu), nickel (Ni), chrome (Cr) and zinc (Zn) (Evanko *et al.*, 1997; USEPA, 1997b; USEPA, 2004b).

Cd, Cu, Pb, Cr and Zn are among the most dangerous pollutants and considered in the list of the priority pollutants in the "Clean Water Act" by the U.S. Environment Protection Agency EPA. The risks associated with their presence in environment are intensively described in the literature (Allen, 2002; Kabata-Pendias *et al.*, 2001; Lippman, 2000) with particular attention to their toxic effects towards living organisms (Adriano, 2001; Alloway, 1995; Chapman *et al.*, 2003). Moreover, metal accumulation along the food chain intensifies their toxic effect on human (Peralta-Videa *et al.*, 2009).

Except for *ex-situ* solidification and stabilization techniques, soil washing is the most common method used for soil remediation in USA (Dermont *et al.*, 2008a). A typical soil washing treatment plan uses a combination of physical techniques and chemical extraction. Physical techniques, as magnetic and gravimetric separation, are mainly used on larger particle soil fractions (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2002). Leaching is consequently used on

smaller fraction as last step (Lin *et al.*, 2001; Mercier *et al.*, 2007; Mercier *et al.*, 2002; USEPA, 2000; VanBenschoten *et al.*, 1997).

Chemical leaching uses an extracting solution that contains a chemical reagent in order to transfer metals from soil to solution. Several classes of chemical reagents have been investigated as to their effectiveness in extracting heavy metals from soils (Abumaizar *et al.*, 1999).

The use of inorganic acids (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , e.g.) (Dijkstra *et al.*, 2004; Masscheleyn *et al.*, 1999; Mercier *et al.*, 2002; Mouton *et al.*, 2009b; Mouton *et al.*, 2010) and chelating agents (citric acid, acetic acid, tartaric acid, EDTA, EDDS, ADA, DTPA, MGDA, NTA, PDA, e.g.) (Arwidsson *et al.*, 2010; Bassi *et al.*, 2000; DiPalma *et al.*, 2007; Leštan *et al.*, 2008; Peters, 1999, Sun *et al.*, 2001; Wuana *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2005). The use of biosurfactants (Hong *et al.*, 2002; Juwarkar *et al.*, 2007; Mulligan *et al.*, 2006) and oxidative agents (KMnO_4 , H_2O_2 , e.g.) (Reddy *et al.*, 2000) has also been proposed in the last years.

It should be noted that acids are generally cheaper than chelating agents and among them sulfuric acid is the cheapest one (approximately $80 \text{ \$}\cdot\text{ton}^{-1}$ of concentrated H_2SO_4). Moreover, metals solubilized by acid extraction can be safely recovered in order to avoid environmental contamination; the treatment of leachates coming from a chelating agent is more difficult to achieve.

Chemical leaching is more expensive than physical techniques (Mercier *et al.*, 2002) and normally produces, in addition to decontaminated soil, a large volume of leachates which have to be treated (Peters, 1999). Considering these aspects during the development of a

decontamination strategy is of prior importance. Counter-current leaching should be an effective strategy in order to reduce water and reagent consumption (De Michelis *et al.*, 2007; Gaber *et al.*, 1978; Shen *et al.*, 2008).

Metals from leachates can be removed by different techniques (Blais *et al.*, 1999): precipitation or co-precipitation (Djedidi *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006a), adsorption and biosorption (Ahluwalia *et al.*, 2007; Demirbas, 2008; Meunier *et al.*, 2004), electrocoagulation (Meunier *et al.*, 2006b; Meunier *et al.*, 2009) or electrodeposition (Ortega *et al.*, 2008), membrane separation (DiPalma *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 2008) and ion exchange (Janin *et al.*, 2009a). Precipitation and co-precipitation are the most used and studied methods for metal removal from effluents. They consist of precipitation of metals as oxides/hydroxides, sulfides, carbonates, and phosphates (Blais *et al.*, 2008), for the purpose chemicals such as lime (CaO or Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, NaOH or NH₄OH can be used (Blais *et al.*, 1999).

This study was focused on the treatment of the fine particle of the soil (< 0.125 mm); the coarse fraction of soil (> 0.125 mm) was treated by physical techniques. The main objective of the present research was to study the possibility to recirculate water in a multi-step leaching process using a CCLP. Hence, an evaluation of how recirculation affects the effectiveness of the process and wastewater treatment has been done. The aim was to maintain a high metal extraction efficiency and minimizing water and reagent consumption.

3.4 Materials and Methods

3.4.1 Soil

All chemical leaching tests were performed on an equal weight mixture of two soils sampled from an industrial site located in Montreal (QC, Canada). Metallurgical slags and by-products of smelting processes are the main causes of contamination; consequently soils were mainly polluted by Cu and Zn.

Soil samples have been separated by particle size in different fractions with a SwecoTM sieve, and all fractions were analyzed for metal content. The soil fraction smaller than 0.125 mm has been used for this work; the coarse fraction (> 0.125 mm) was treated by physical methods which are not considered in this paper.

3.4.2 Chemical leaching

Chemical leaching is commonly used in soil decontamination to extract undesired elements from soil through solubilization. The acid extraction conditions were optimized in a previous study (Bisone *et al.*, 2012a). All tests were performed in 2000 mL beaker and solutions were mixed with a magnetic stirrer. A 10% w·v⁻¹ soil suspension was used (100 g of soil sample in 1000 mL of water volume). During the acid extraction steps, the pH was adjusted at 1.5 by the addition of small volumes (1 - 5 mL) of a sulfuric acid solution (50% v·v⁻¹, ACS grade). The leaching assays were carried out at ambient temperature (20°C). At the beginning and at the end of the extraction period the pH and redox potential (RP) were measured.

In a first time, five consecutive acid extraction steps of 1 h have been applied, they were followed by three successive rinse steps of 5 min with distilled water. For each step, fresh water has been used. Between each acid extraction and rinse steps, solids and solutions have been separated by centrifugation ($3\ 000 \times g$ for 15 min). These tests were carried out in triplicate.

In a second time, the same leaching conditions (five acid extraction steps of 1 h followed by three washing steps of 5 min) were applied using a counter-current leaching protocol.

3.4.2.1 CCLP

A counter-current leaching is a process where treated waters are reused in a flow opposite to the flow of solid. In this way, the acidified water can be reused for new leaching steps. The CCLP is shown in Figure 3.1. The water getting out a step (n) of leaching is reused in the step ($n-1$) of the next soil loop. For example, the water of the third step of acid extraction (EXT 3) of the soil B is used in the second step (EXT 2) of the soil C. Following the chart, one can see that the three last soil loops (H, I, J) have been completely treated by the CCLP (water has been recirculated the largest number of times). These three assays will be considered as triplicate of the CCLP in discussion in order to compare conventional and CC leaching.

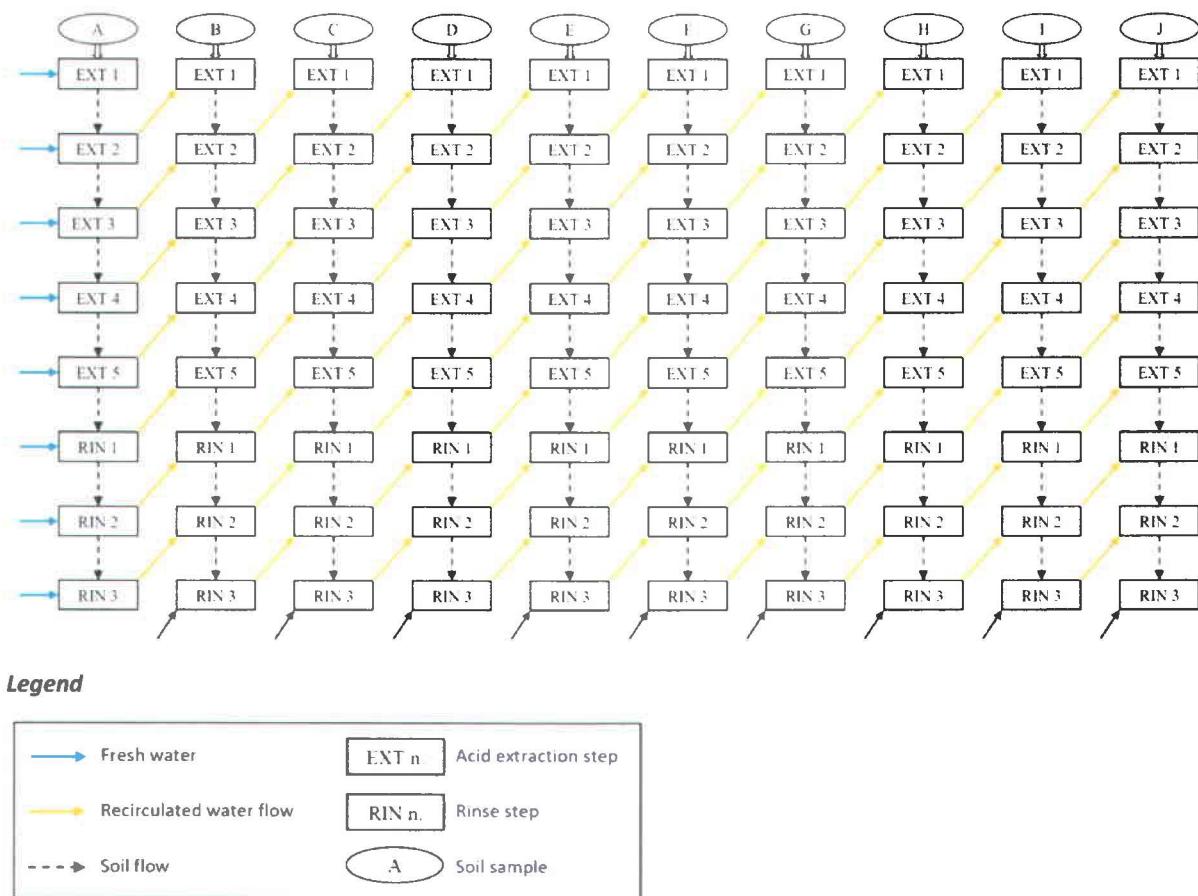


Figure 3.1 Counter-current leaching process (CCLP) flowsheet.

After each extraction and washing step, 20 mL samples of the leachates were filtered using Whatman 934-AH membranes (1.5 µm pore size) and acidified using 5% HNO₃. Acidified samples were analyzed for metal concentrations by ICP-OES (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry).

For each leaching test, soils before and after treatment were analyzed for metals and P. The soil digestion method used was a standard method of the Quebec Government: 0.5 g dry soil samples were digested at 90°C with HCl and HNO₃ (CEAQ, 2003). Soil samples have been

digested in triplicate, a blank and a control (PACS-2, National Research Council of Canada, Ottawa, ON, Canada) were also digested in parallel.

3.4.3 Precipitation

Precipitation tests were performed using two different strong bases: NaOH (100 g L^{-1}) and Ca(OH)₂ (50 g L^{-1}). Preliminary tests were done on leachates coming from the first step of simple leaching experiment, in order to determine the pH necessary to precipitate the two main contaminants (Cu and Zn) and the quantity of reagent. The pH was increased until pH 10.0 ± 0.2 . An equilibrium period of 5 min between pH adjustments was allowed, and at every interval of 0.5 unit of pH, samples were taken for metal analysis.

Secondly, precipitation tests were performed in triplicate on leachates coming from the first step of leaching for both conventional and CCLP tests. In agreement of preliminary test results, the final pH was fixed at 9.0 and the tests were performed on 300 mL of leachate in a 1000 mL beaker. Solutions were mixed with a magnetic stirrer with a speed mixing of 160 rpm and at ambient temperature. Leachate composition was analyzed before and after precipitation using ICP-OES. The precipitates were also weighed and analyzed after acid digestion with the method used for soil samples described before.

3.4.4 Analytical

pH and RP were determined by using a pH-meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, ON, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with Ag/AgCl reference cell for pH (daily calibration between 2 and 10).

RP was measured with a platinum electrode. Total solids were measured according to the APHA method 2540B (APHA, 1999).

Metal concentrations in solution were measured by plasma emission spectroscopy with a simultaneous ICP-OES (Vista Ax CCO simultaneous ICP-OES from Varian, Mississauga, ON, Canada). Analytical quality controls were performed with a certified standard solution (PlasmaCal Multielement Standard 900-Q30-100, SCP Science, Baie d'Urfé, QC, Canada).

3.4.5 Modeling of the distribution of metal species

The metal speciation in the leachates before and after precipitation was studied using a chemical equilibrium modeling software MINEQL+ (version 4.5). This software can be used to compute equilibrium among dissolved, solid and adsorbed phases. All calculations were performed at a constant temperature of 25°C with a maximum number of 100 iteration cycles. The inputs for modeling were pH and chemical components of the solutions; the software gives as output the distribution of dissolved chemical species in the solution.

3.4.6 Techno-economic evaluation

A techno-economic evaluation of the different soil decontamination scenarios has been performed with an Excel calculation spreadsheet, which considers operating, indirect, general and capital costs. The cost evaluation is based on the North America market conditions in 2011. For chemicals, the following unitary costs were considered: 0.080 CAN\$·kg⁻¹ for H₂SO₄, 0.140 CAN\$·kg⁻¹ for Ca(OH)₂, 0.500 CAN\$·kg⁻¹ for NaOH. The transportation and hazardous waste disposal cost of the metallic sludge was evaluated using a unitary cost of 300 CAN\$·t⁻¹ of

wet sludge. The electricity cost was estimated using a unitary cost of 0.050 CAN\$·kWh⁻¹. Fuel and process water costs were estimated to be 14 CAN\$·MBtu⁻¹ and 0.05 CAN\$·m⁻³ respectively.

Four different scenarios have been evaluated: conventional leaching with either Ca(OH)₂ or NaOH precipitation and CCLP with the two bases precipitation. Treatment capacity has been hypothesized of 100 t·of soil d⁻¹ and 31 500 t·yr⁻¹ for an operating period of 24 h·d⁻¹. The total cost for each scenarios was evaluated in term of CAN\$ spent per ton of dry soil treated.

3.5 Results and discussion

3.5.1 Chemical leaching tests

The initial concentrations of metals and nutrients in the fine (< 0.125 mm) fraction of the soil are shown in Table 3.1. The concentration of Cu and Zn largely exceed criteria C of the Quebec Government for commercial or industrial use of the soil ($500 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ and $1\,500 \text{ mg Zn kg}^{-1}$) (MDDEP, 2003), whereas Cd and Pb concentrations are found above the criteria B for residential use (5 mg Cd kg^{-1} and $500 \text{ mg Pb kg}^{-1}$).

Table 3.1 shows the ranges and the average removal yields of metals and nutrients measured during all the CCLP tests (from A to J). The removal percentage is calculated on the basis of the element concentration in soil samples before and after each leaching loop.

The removals for Cd, Cu, Mn and Zn are very good with average values of 89.5%, 84.5%, 74.4% and 85.9% respectively; this value would permit reaching Quebec law limits for a commercial use of the soil. The difference of the removal yields for these metals during the 10 CCLP tests is almost negligible ($\leq 4\%$). This shows that the solubilization of Cd, Cu, Mn and Zn is not affected by the augmentation of the number of cycles of process water recycling.

Some elements like Ca and K show a larger variation in the different cycles due to the water recycling already loaded with metals. In fact, in the last treatment loops, the negative removal values observed resulted probably due to the precipitation of these elements in the last steps of the process.

Tableau 3.1 Element removal during CCLP tests. All samples (from A to J) have been considered.

	Concentration in untreated soil (mg·kg ⁻¹)	Removal (%)		
		Min	Max	Mean
Al	22500 ± 500	1.3	23.9	13.2
As	16 ± 2	16.6	37.2	27.0
Ca	53800 ± 500	-13.1	73.7	10.8
Cd	13.2 ± 0.2	89.1	89.9	89.5
Co	17.2 ± 0.4	41.4	50.7	48.1
Cr	70.9 ± 0.5	6.4	24.3	17.9
Cu	3100 ± 60	83.6	85.7	84.5
Fe	45600 ± 400	12.9	27.7	22.9
K	6500 ± 200	-0.4	25.2	11.8
Mg	9610 ± 10	31.1	46.4	41.4
Mn	685 ± 4	72.3	76.2	74.4
Mo	3.2 ± 0.1	8.8	39.0	22.5
Na	520 ± 20	27.8	45.8	35.7
Ni	37.3 ± 0.3	21.9	36.7	33.3
P	960 ± 10	76.3	79.5	77.3
Pb	550 ± 9	-6.0	20.7	6.9
Sb	8.1 ± 0.7	19.7	49.8	35.2
Sn	21 ± 5	21.6	33.3	27.7
Ti	1010 ± 60	17.8	35.9	25.4
Zn	2840 ± 50	84.0	87.1	85.9

The leaching conditions used are not effective for Pb solubilization. In order to improve lead solubilization it would be necessary to add a chloride salt, like NaCl, to enable the formation of soluble chloro-complexes (Nedwed *et al.*, 2000).

In order to compare the conventional leaching and the CCLP, a triplicate of a simple leaching loop without any recirculation of water (equivalent of the loop A) has been considered. For the CCLP the three last loops (H, I, J) results were used. The metal removals and acid consumption of these two leaching techniques are given in Figure 3.2.

The final metal extraction percentages for conventional leaching were as follows: 16.6% As, 88.0% Cd, 32.3% Co, -10.2% Cr, 85.3% Cu, 69.9% Mn, 12.5% Ni, 2.0% Pb, and 82.9% Zn. As regards CCLP, the final removal yields were as follows: 28.5% As, 89.6% Cd, 49.6% Co, 15.7% Cr, 84.8% Cu, 75.2% Mn, 32.7% Ni, -3.3% Pb, and 86.0% Zn. Both processes were equally efficient to remove Cd, Cu, Mn and Zn; removal yields for As, Co and Ni are slightly better using the CCLP. Finally, both processes were inefficient for extracting Cr and Pb.

The comparison of the metal removal efficiency from soils between different studies depends on many parameters: soil geochemistry, metal contamination characteristics (type, concentration, metal speciation and fractionation), and finally experimental conditions (solution pH, reagents used, liquid/soil ratio, residence time, number of successive extraction steps, etc.).

In general, metal removal obtained in the present study for Cu and Zn are comparable with the higher range found in literature for acid and chelator leaching agents processes. Moutsatsou et al. (2006) tested different acids and EDTA to leach metals from a soil contaminated by mining and metallurgical activities. The source of contamination and the copper concentration ($4\ 100\ mg\ kg^{-1}$) of this work were similar to the conditions of the present study. Solution concentrations were 6 M for acids and 0.1 M for EDTA. Copper removal obtained was as follows: 46% with HCl; 10% with HNO_3 ; 30% with H_2SO_4 and 41% with EDTA. Pb and Zn removal are less comparable because their concentration in soil were very high 64 200 and 55 900 mg kg^{-1} respectively. HCl was very effective (83 and 97%), solubility in nitric acid was low (44 – 45%) and sulfuric acid was problematic for lead.

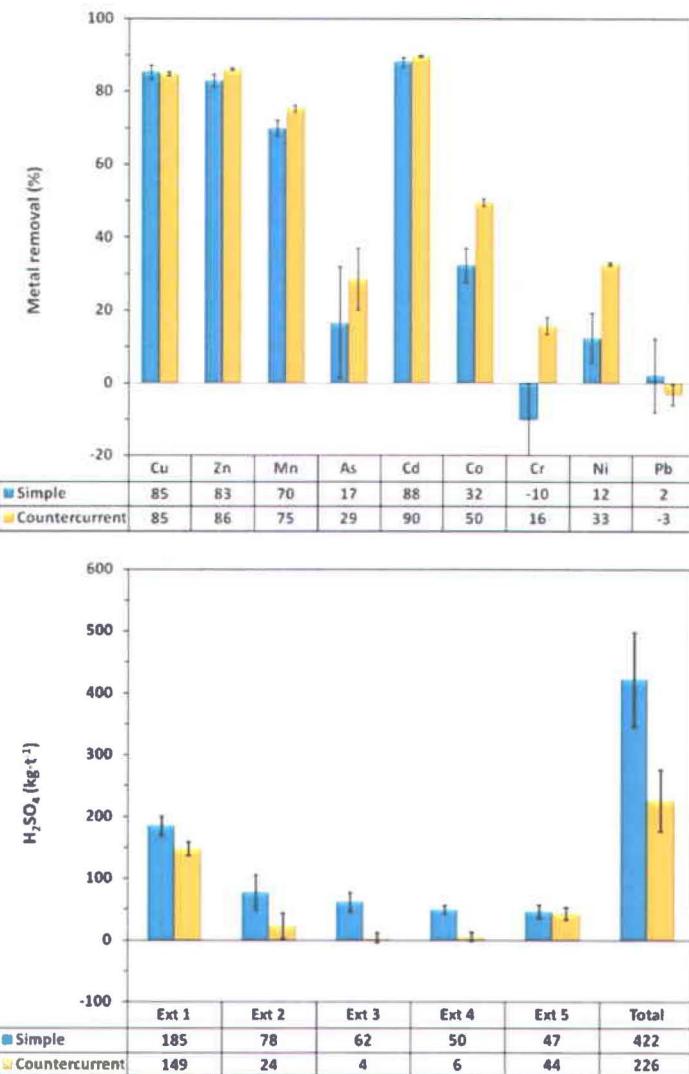


Figure 3.2 Metal removal and acid consumption during conventional and CCLP tests. For conventional leaching test a triplicate has been done. For CCLP, the mean of last three soil samples (H, I, J) has been considered.

Concerning lead, saline leaching has proven to be more effective than leaching with H_2SO_4 alone (Djedidi *et al.*, 2005). Laporte-Saumure *et al.* (2010) reported an extraction of 39% for Cu and 40% for Zn using H_2SO_4 and NaCl for a soil having initial concentrations of 1 800 – 3 800 mg

Cu kg^{-1} and $460 - 530 \text{ mg Zn kg}^{-1}$. Steele and Pichtel (1998) obtained a removal efficiency of 35% for Pb and 40 – 56% for Cd after three successive extraction steps.

Regarding chelating agents, results for copper extraction are numerous. Many studies report extraction going from 80 to 100% (Chen *et al.*, 1995; DiPalma *et al.*, 2005; Peters, 1999), but even lower results (26 – 50%) are also reported (DiPalma *et al.*, 2007; Pociecha *et al.*, 2009) especially the soil object of study wasn't an artificially contaminated soil. Many different chelators have been tested for soil washing. However in the literature, EDTA is the most frequently mentioned because of its efficiency, availability and relatively low cost (Leštan *et al.*, 2008). Effectiveness depends on target metal. Di Palma and Mecozzi (2007) in a leaching experiment on sediments found that citric acid was effective for Zn but not for Cu and Pb, while EDTA reported good results for Pb and Cu and very low extraction rate for Zn. Lee and Kao (2004), studying two contaminated soils, concluded that Cu removal efficiency follows the decreasing order EDTA > DTPA > citric acid. Tandy *et al.* (2004) studying biodegradable chelating agents found that [S,S]-EDDS gives the best removal for Cu comparing with NTA and EDTA.

In the second chart of Figure 3.2 acid consumptions are shown. It resulted that CCLP needs almost half quantity of acid ($226 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$ soil) in comparison to the conventional leaching process ($422 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ t}^{-1}$ soil). The saving came mostly from the second, third and fourth leaching steps (EXT 2, 3, 4), because the water was already acidified. The quantity of acid for the first leaching step (EXT 1) was elevated in both processes, even if the water was already acidified, due to the buffer capacity of soil. It is also important to notice that the fifth step

needed almost the same quantity of acid in both processes because the water used comes from a washing step and therefore doesn't contain acid (Figure 3.1).

In terms of water saving, the CCLP has required approximately only 1/8 volume of the water quantity used in the conventional leaching process. In comparison, Janin *et al.* (2012) has reduced by 12 times the required process water volume for decontamination (copper leaching with sulfuric acid) of copper azole treated wood waste using a CCLP approach. These authors have also shown that this technique has also reduced the acid consumption by 86% in comparison to a conventional leaching procedure.

The average solid mass recovered of the initial mass (100 g) after the five steps of leaching and the three washing step was of 84.0 ± 1.2 g (dry basis) for the conventional leaching process and 98.2 ± 0.8 g for the CCLP (tests H-J). This higher mass measured in the CCLP probably results from the precipitation of different elements caused by the saturation of the water solution through the experiment.

The soluble Cd, Cu, Mn and Zn concentrations in the different leachates and rinsing waters produced during both processes are presented in Figure 3.3. CCLP leachates are more loaded of metals because of the water recycling. However, in both cases, concentration decreases from the first to the last step. The behavior is similar for the four metals considered. Finally, it comes out that three leaching steps with one washing step would be sufficient for the treatment of this soil.

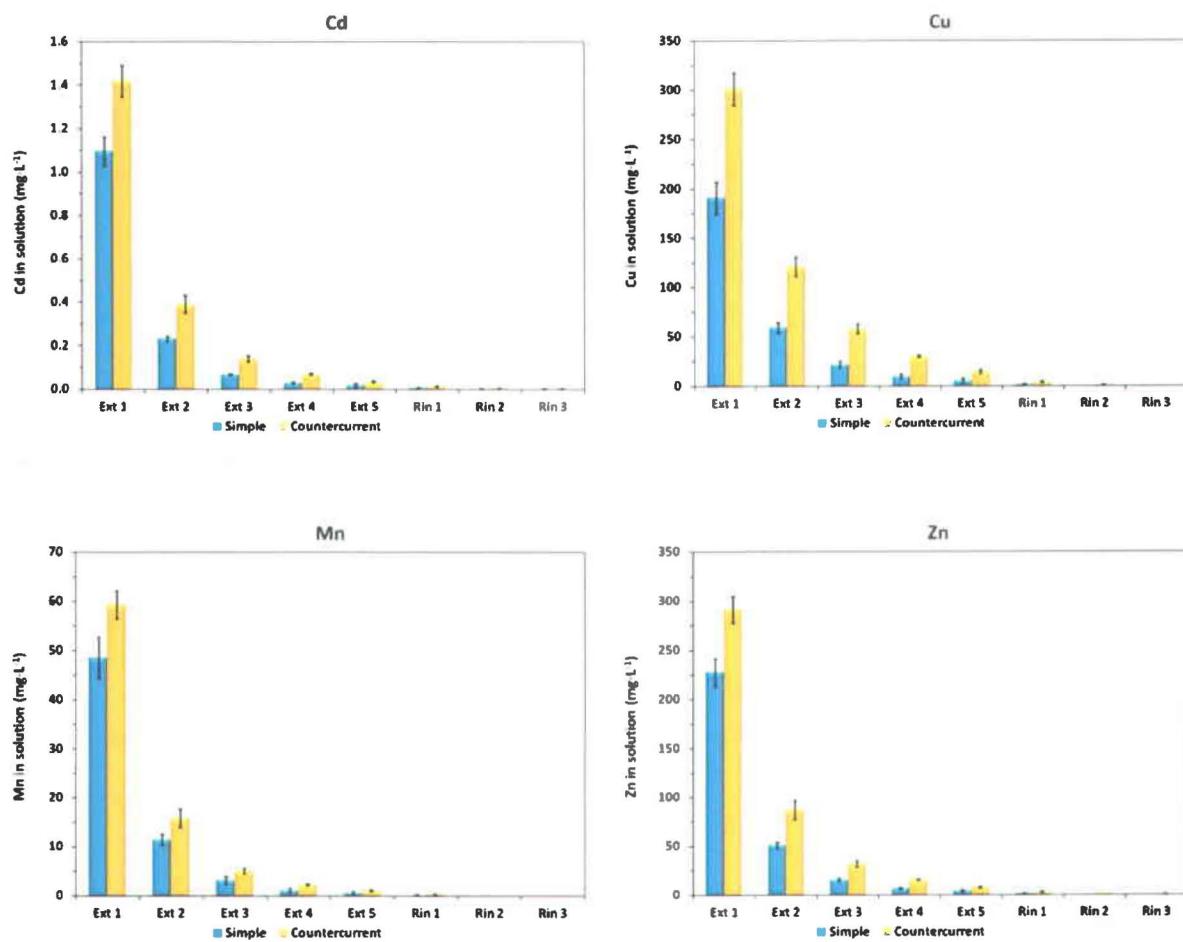


Figure 3.3 Metal concentrations in solution during conventional and CCLP tests. For conventional leaching test a triplicate has been done. For CCLP, the mean of last three soil samples (H, I, J) has been considered.

Tableau 3.2 Mass balance (mg) of the metals during the CCLP tests.

	Cu	Zn	Mn	As	Cd	Co	Cr	Fe	Ni	Pb
INPUT (I)										
Initial soil (for each sample)	309.8	284.4	68.5	1.6	1.3	1.7	7.1	4563.5	3.7	55.0
Total input	3098	2844	685	16	13	17	71	45635	37	550
OUTPUT (O)										
Leaching solutions										
Ext 1 (A+B+C+D+E+F+G+H+I+J)	2207.0	2250.5	456.9	3.5	10.9	6.4	10.2	4652.6	10.6	37.4
Ext 2 (J)	93.1	64.9	11.6	0.4	0.3	0.2	0.7	527.7	0.6	3.4
Ext 3 (J)	45.8	24.8	3.8	0.3	0.1	0.1	0.4	362.6	0.3	3.1
Ext 4 (J)	24.6	12.4	1.8	0.2	0.1	0.1	0.3	222.8	0.2	2.8
Ext 5 (J)	11.0	5.9	0.8	0.1	0.0	0.0	0.1	98.2	0.1	1.9
Rin 1 (J)	3.2	2.7	0.3	0.0	0.0	0.0	0.1	17.3	0.0	0.9
Rin 2 (J)	0.8	1.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	0.6
Rin 3 (J)	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.5
Decontaminated soil										
A	37.5	38.4	16.0	1.0	0.1	0.9	5.6	3358.7	2.5	39.6
B	44.8	39.2	17.0	1.2	0.1	0.9	5.5	3303.9	2.4	50.0
C	49.6	36.7	17.8	1.0	0.1	0.9	5.4	3448.3	2.4	43.6
D	49.9	40.4	18.0	1.1	0.1	0.9	5.6	3481.3	2.5	47.9
E	51.5	40.0	18.3	1.1	0.1	0.9	6.0	3591.5	2.5	51.9
F	51.1	40.4	18.1	1.1	0.1	0.9	5.8	3650.5	2.5	53.6
G	51.4	40.3	17.1	1.3	0.1	0.9	5.5	3519.0	2.4	50.4
H	48.7	40.4	16.1	1.2	0.1	0.8	5.7	3439.7	2.5	57.8
I	45.2	37.7	17.0	1.1	0.1	0.9	5.9	3388.2	2.4	53.9
J	44.6	39.1	16.8	1.0	0.1	0.9	6.0	3386.3	2.5	55.6
Total output	2860.1	2755.5	647.5	15.7	12.7	15.5	69.0	40452.7	36.3	554.9
Ratio output/input (O/I)	0.92	0.97	0.95	1.01	0.97	0.90	0.97	0.89	0.97	1.01

Table 3.2 presents the mass balance (in term of mg of metal) of the different metals analyzed during the CCLP experiment. For each metal considered, the input is the quantity of this element presents in the soil before treatment, hence the total input takes into account the ten samples (A to J). The output is composed by the quantity of the considered element presents in the treated soil and in the leachates coming out. More precisely leachates considered were: the first leachates for all soil loops (A to J), leachates from 2 to 5 and rinse waters for the last soil loop (J). The mass balance results for this experiment were very good for all metals with output/input ratio ranging from 0.89 to 1.01.

3.5.2 Precipitation

3.5.2.1 *Base consumption and precipitation curve*

Chemical precipitation was evaluated using either calcium hydroxide or sodium hydroxide. Figure 3.4 shows the pH – base curves for the leachate coming from the first step of the simple leaching process. Initial pH of the leachates was 1.8 – 1.9. According to Figure 3.4, almost 7 g NaOH·L⁻¹ leachate and around 8 g Ca(OH)₂·L⁻¹ are required to reach pH 9.0. The precipitation curves for Cu and Zn using NaOH are presented in Figure 3.5. Metal concentration in the water solution is quite stable until pH 4.0 for Cu and pH 5.0 for Zn, then the concentration decreases rapidly until pH 6.5 for Cu and pH 8.0 for Zn, it has been considered that for pH ≥ 9.0 both Cu and Zn are largely precipitated. The same profile has been observed for the precipitation with Ca(OH)₂.

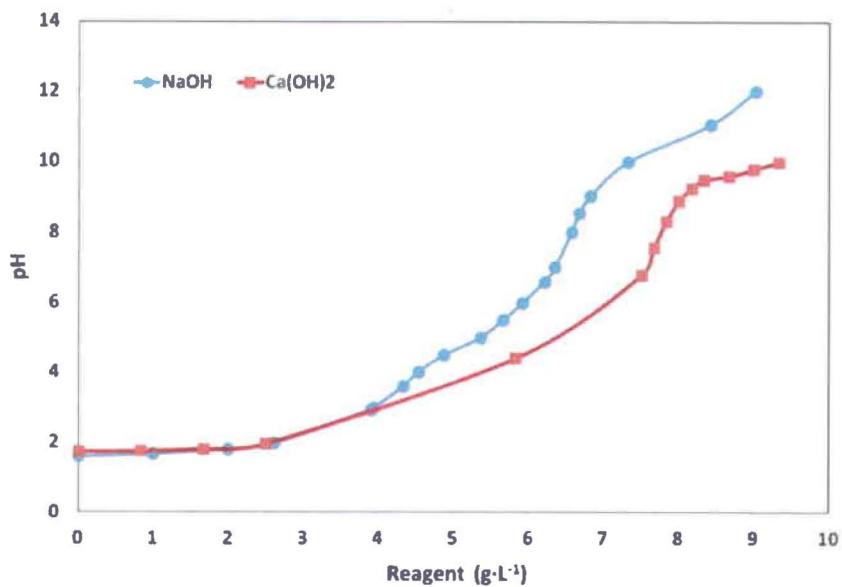


Figure 3.4 Effect of NaOH and and Ca(OH)₂ addition on pH of the leaching solution.

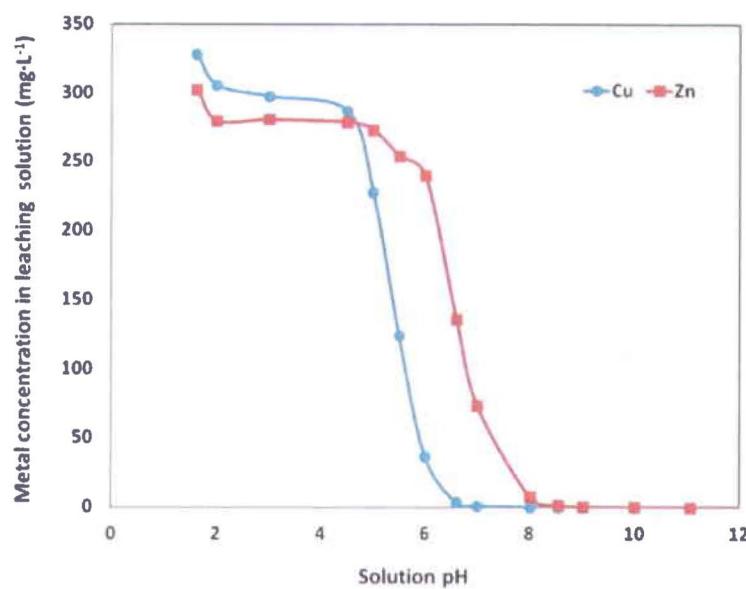


Figure 3.5 Precipitation curves of Cu and Zn during treatment of leaching solution using NaOH.

3.5.2.2 Precipitation conditions and efficiency

The two reagents (NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$) have been tested on both conventional and CCLP solutions. Precipitation test conditions for the four scenarios are shown in Table 3.3. For both bases, CCLP solutions needed a larger quantity of reagent compared to the conventional leaching: $9.6 \pm 0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ instead of $5.0 \pm 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $8.9 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ instead of $4.8 \pm 0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for NaOH . The larger consumption of base in CCLP experiment is caused by the higher concentration of metals in the solution. For the same reason, the total dry precipitate is also higher for CCLP. It increases from $15.6 \pm 0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ solution to $33.9 \pm 0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and from $13.8 \pm 2.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $15.6 \pm 0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for NaOH . The higher values for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are mainly caused by the precipitation of CaSO_4 . It is known that precipitation of acid leachates containing sulfates, with common alkaline agents as calcium hydroxide, leads to the formation of high quantity of secondary products as $(\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (Blais *et al.*, 1999). Furthermore, at pH 9.0 sodium sulfate is more soluble than calcium sulfate.

Table 3.3 also reports the precipitates composition. One can notice that part of the Na and Ca found in the precipitates originated from the reagents added (NaOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Because of the high concentration of metals, the precipitates should be probably considered as hazardous wastes and disposed of safely according to the regulations.

Tableau 3.3 Precipitation test conditions used for treatment of conventional and CCLP solutions*.

Reagents	Ca(OH) ₂		NaOH	
	CCLP	Conventional	CCLP	Conventional
Total humid precipitate (g·L ⁻¹)	110.9 ± 3.3	43.4 ± 4.2	85.8 ± 0.7	52.2 ± 1.7
Total dry precipitate (g·L ⁻¹)	33.9 ± 0.9	15.6 ± 0.6	15.6 ± 0.5	13.8 ± 2.9
Reagent concentration (g·L ⁻¹)	9.6 ± 0.3	5.0 ± 0.2	8.9 ± 0.1	4.8 ± 0.9
Precipitate composition (mg·kg⁻¹)				
Al	8900 ± 400	16500 ± 900	26300 ± 700	28400 ± 400
As	18 ± 1	20 ± 2	62 ± 2	36 ± 1
Ca	139000 ± 4600	115300 ± 1300	23400 ± 1500	24600 ± 3200
Cd	51 ± 2	133 ± 8	164 ± 4	249 ± 4
Co	30 ± 1	77 ± 4	96 ± 2	139 ± 2
Cr	59 ± 3	90 ± 4	174 ± 4	158 ± 4
Cu	10800 ± 400	23700 ± 1300	34000 ± 800	43300 ± 600
Fe	25800 ± 1100	22900 ± 1300	81200 ± 1900	40800 ± 600
Mn	2220 ± 90	5800 ± 300	6900 ± 200	10600 ± 100
Na	140 ± 10	89 ± 5	31900 ± 2800	20600 ± 1500
Ni	56 ± 2	106 ± 5	171 ± 3	190 ± 3
Pb	153 ± 7	380 ± 20	480 ± 10	698 ± 7
Sb	4 ± 1	7 ± 2	10 ± 2	11 ± 1
Zn	10500 ± 400	28100 ± 1600	33700 ± 500	51900 ± 800

* Initial pH 1.8-1.9; Final pH 9.0; Solution initial volume = 300 mL.

Regarding efficiency of metal removal from leaching solutions, results are comparable for the two reagents. As shown in Table 3.4, precipitation is effective for all metals that are a general concern in soil contamination. Arsenic final concentration in solution varies from $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cadmium is almost completely removed, with an efficiency that goes from 99.7% to 100.0%. Aluminum, cobalt, chromium, iron, manganese, nickel, lead and zinc are also well removed with efficiencies higher than 99.0%. Copper concentration in solution was $216 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ before treatment and varies from 0.08 to $0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after precipitation in conventional leaching, while for CCLP experiment it decreases from $315 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ before treatment to 0.11 – $0.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after treatment.

Tableau 3.4 Leachats composition and precipitation yields using NaOH and Ca(OH)₂ for treatment of conventional acid extraction and CCLP effluents.

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Si	Zn
Conventional acid extraction test solution																
Before precipitation																
Concentration (mg·L ⁻¹)																
Concentration (mg·L ⁻¹)	145.3	0.14	462.4	1.22	0.70	0.77	215.8	194.2	349.8	52.3	9.96	1.06	2.58	2286	107.5	242.4
After precipitation with Ca(OH)₂																
Concentration (mg·L ⁻¹)	0.40	0.03	778	0.00	0.00	0.00	0.08	0.14	121.1	0.30	12	0.01	0.01	718	1.79	0.05
Efficiency (%)	99.7	81.7	-68.3	99.9	99.6	99.5	100.0	99.9	65.4	99.4	-22.3	99.2	99.6	68.6	98.3	100.0
After precipitation with NaOH																
Concentration (mg·L ⁻¹)	0.33	0.05	373	0.00	0.01	0.00	0.09	0.05	44.0	0.22	2419	0.01	0.01	2204	1.74	0.10
Efficiency (%)	99.8	66.6	19.4	99.7	99.0	99.4	100.0	100.0	87.4	99.6	-24183	99.3	99.8	3.6	98.4	100.0
Countercurrent leaching test solution																
Before precipitation																
Concentration (mg·L ⁻¹)	249.9	0.53	471.7	1.53	0.90	1.55	314.9	688	510.4	65.8	37.47	1.734	3.389	3623	193	298.9
After precipitation with Ca(OH)₂																
Concentration (mg·L ⁻¹)	0.60	0.03	619	0.00	0.00	0.00	0.15	0.11	78.9	0.15	32	0.01	0.01	554	1.88	0.03
Efficiency (%)	99.8	94.3	-31.2	100.0	99.6	99.7	100.0	100.0	84.5	99.8	15.6	99.4	99.6	84.7	99.0	100.0
After precipitation with NaOH																
Concentration (mg·L ⁻¹)	0.68	0.01	283	0.00	0.00	0.00	0.11	0.07	52.4	0.22	4177	0.01	0.03	3540	1.50	0.04
Efficiency (%)	99.7	97.7	39.9	100.0	99.4	99.8	99.9	99.9	89.7	99.7	-11048	99.5	99.1	2.3	99.2	100.0

It should be noticed that the final soluble metal concentrations, after treatment using NaOH or Ca(OH)₂, are inferior to the Quebec City permissive levels (1 mg As L⁻¹, 0.1 mg Cd L⁻¹, 1 mg Cr L⁻¹, 1 mg Cu L⁻¹, 17 mg Fe L⁻¹, 1 mg Ni L⁻¹, 0.1 mg Pb L⁻¹, and 1 mg Zn L⁻¹) for effluent discharge in receiving waters (Ville de Québec, 2004). Finally, it can be observed an increase of Ca and Na concentration due to the addition of the two reagents. That does not affect water quality since Na and Ca are not considered as pollutants for effluent discharge in sewer.

3.5.3 Modeling of the distribution of metal species

The outputs elaborated by MINEQL+ for Cu and Zn are reported in Table 3.5. The solutions pH before precipitation was fixed at 1.5, while after precipitation the pH was equal to 9.0. It can be observed that before precipitation, the species distribution was almost similar for both metals and types of leaching (CCLP or conventional). Cu and Zn should mainly found in their ionic form (Cu²⁺, Zn²⁺) and sulfates in aqueous form. A small portion of Zn was predicted as sulfate ion, Zn(SO₄)₂⁻².

After precipitation, distributions of the two metals diverge. Most of the Cu (53 – 59%) should be in aqueous hydroxides, the second specie in order of importance should be the CuOH⁺. The other minor soluble species forecasted were Cu²⁺, CuSO₄ (aq), Cu₂(OH)₂⁺² and Cu(OH)₃⁻. This speciation was similar for both CCLP and conventional leaching and did not depend on the reagent used.

Zn was differently distributed according to the type of reagent and leachate. In the case of Ca(OH)₂ precipitation, there was a slight difference between CCLP and conventional leaching process effluents but a general distribution can be observed. Almost 35% was forecasted in

ionic form (Zn^{2+}), the rest of Zn should be distributed as follows: 17 - 19% $ZnSO_4$ (aq), 1.5 – 1.6% $Zn(OH)_3$, 18 - 19% $ZnOH^+$, 24 – 25% $Zn(OH)_2$ (aq) and 1.7 – 2.3% $Zn(SO_4)_2^{2-}$. In the case of NaOH precipitation, the larger fraction was represented by $ZnSO_4$ (aq). It can be noticed that the $Zn(SO_4)_2^{2-}$ fraction is higher in comparison to $Ca(OH)_2$ precipitation, whereas $ZnOH^+$ percentage is smaller.

Tableau 3.5 Distribution of the metal species produced before and after addition of NaOH and Ca(OH)₂ (pH 9.0) into the soil leaching solution according to MINEQL+ software (version 4.5).

Metals	Before precipitation (%)		After precipitation (%)			
			Ca(OH) ₂		NaOH	
	CCLP	Conventional	CCLP	Conventional	CCLP	Conventional
Copper (Cu)						
Cu ²⁺	59.3	62.1	2.0	2.1	3.1	2.8
CuSO ₄ (aq)	40.7	37.9	1.1	1.2	4.4	3.2
Cu ₂ (OH) ₂ ⁺²	0.0	0.0	1.1	0.6	1.1	0.9
Cu(OH) ₃ ⁻	0.0	0.0	1.5	1.5	1.5	1.5
CuOH ⁺	0.0	0.0	35.7	36.1	36.7	36.7
Cu(OH) ₂ (aq)	0.0	0.0	58.6	58.4	53.2	54.9
Zinc (Zn)						
Zn ²⁺	54.3	58.5	34.8	35.0	23.7	28.0
ZnSO ₄ (aq)	35.4	34.0	17.3	18.9	32.3	31.0
Zn(OH) ₃ ⁻	0.0	0.0	1.6	1.5	0.7	0.9
ZnOH ⁺	0.0	0.0	19.4	18.5	9.0	11.6
Zn(OH) ₂ (aq)	0.0	0.0	25.3	23.8	10.3	13.8
Zn(SO ₄) ₂ ⁻²	10.3	7.5	1.7	2.3	23.9	14.6

3.5.4 Techno-economic evaluation

Table 3.6 shows the techno-economic evaluation for the four scenarios proposed: conventional or CCLP; and for both precipitation techniques: with Ca(OH)_2 or NaOH. The costs are calculated for a process of five acid extraction steps and three rinse steps. Moreover, model considers costs related to the leachate treatment, which includes precipitation process and waste management.

The approximate total costs for the CCLP are $440 \text{ CAN\$}\cdot\text{t}^{-1}$ of soil treated (if Ca(OH)_2 is used) and $390 \text{ CAN\$}\cdot\text{t}^{-1}$ (if NaOH is used). Considering conventional leaching, the costs are largely higher with $600 \text{ CAN\$}\cdot\text{t}^{-1}$ (with Ca(OH)_2) and $650 \text{ CAN\$}\cdot\text{t}^{-1}$ (with NaOH).

Firstly, it can be observed that the options including the CCLP are cheaper than the corresponding options with the conventional leaching technique. The saving comes, in both cases, from lower reagents (acids and bases) consumption, and metallic residue production.

For Ca(OH)_2 scenarios, precipitation is the major cost due to the waste management. As seen before, Ca(OH)_2 utilization leads to a higher production of metallic sludge, this is the reason why this cost is more important comparing to NaOH precipitation. It has already been observed that the formation of secondary precipitates increases the quantity of metallic sludge produced, that leads to a cost augmentation in waste management (Baltpurvis *et al.*, 1996).

Despite the high cost of NaOH, its use instead of Ca(OH)_2 appears attractive in the case of the CCLP.

Tableau 3.6 Techno-economic evaluation of the different soil decontamination scenarios*.

Cost (\$ t ⁻¹)	Ca(OH) ₂		NaOH	
	CCLP	Conventional	CCLP	Conventional
Direct operating cost				
Chemicals				
Sulfuric acid	18.16	33.76	18.16	33.76
Caustic soda	-	-	47.31	224.44
Hydrated lime	14.29	67.10	-	-
Labor				
Operating	25.54	25.54	25.54	25.54
Maintenance	3.83	3.83	3.83	3.83
Utilities				
Electricity	4.16	4.96	4.01	4.72
Process water	0.08	3.81	0.08	3.81
Fuel	36.33	51.44	16.72	25.08
Soil disposal	28.00	28.00	28.00	28.00
Waste management	107.05	151.58	49.26	73.89
Repair/Maintenance	13.55	15.27	13.20	14.83
Consumable	3.39	3.82	3.30	3.71
Laboratory	2.55	2.55	2.55	2.55
Sub-total	257.93	392.67	212.96	445.16
Indirect and general costs				
Administrative staff	4.40	4.40	4.40	4.40
Overhead	8.81	8.81	8.81	8.81
Insurance and taxes	20.33	22.91	19.80	22.24
Capital costs†				
Debt service	49.01	55.23	47.74	53.62
Sub-total	181.53	207.06	175.43	204.83
Total	439.46	599.73	388.39	649.99

* Treatment capacity: 100 t d⁻¹ and 31 500 t yr⁻¹; Operating period: 24 h d⁻¹. 5 steps of leaching and 3 washing step.

† Debt reimbursement period: 10 yrs, Annual interest rate: 5%.

The soluble metal concentrations measured after each acid extraction and washing steps revealed that the metal solubilization is almost completed after three acid extraction steps (see Figure 3.3). It can be assumed that three leaching steps followed by one rinse step should be sufficient to decontaminate the soil. In the case of an industrial application of the process, this option could be chosen to simplify the operation and limit the costs. For this reason, the techno-economic evaluation has been also performed considering just three acid extraction steps and one rinse step. In order to better fit to the real experimental conditions it has been decided to consider that condition of the first and second steps would be the same and the third step would be more similar at the fifth (as seen before the quantity of acid in the last step of leaching is not very different between conventional and CCLP). Here are reported just the final costs of the fours scenarios. For CCLP with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitation, the final cost would be of 350 CAN\$·t⁻¹, whereas a cost of 295 CAN\$·t⁻¹ has been calculated in the case of NaOH precipitation. For the conventional leaching, it has been estimated a total cost of 380 CAN\$·t⁻¹ for $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitation and 397 CAN\$·t⁻¹ using NaOH.

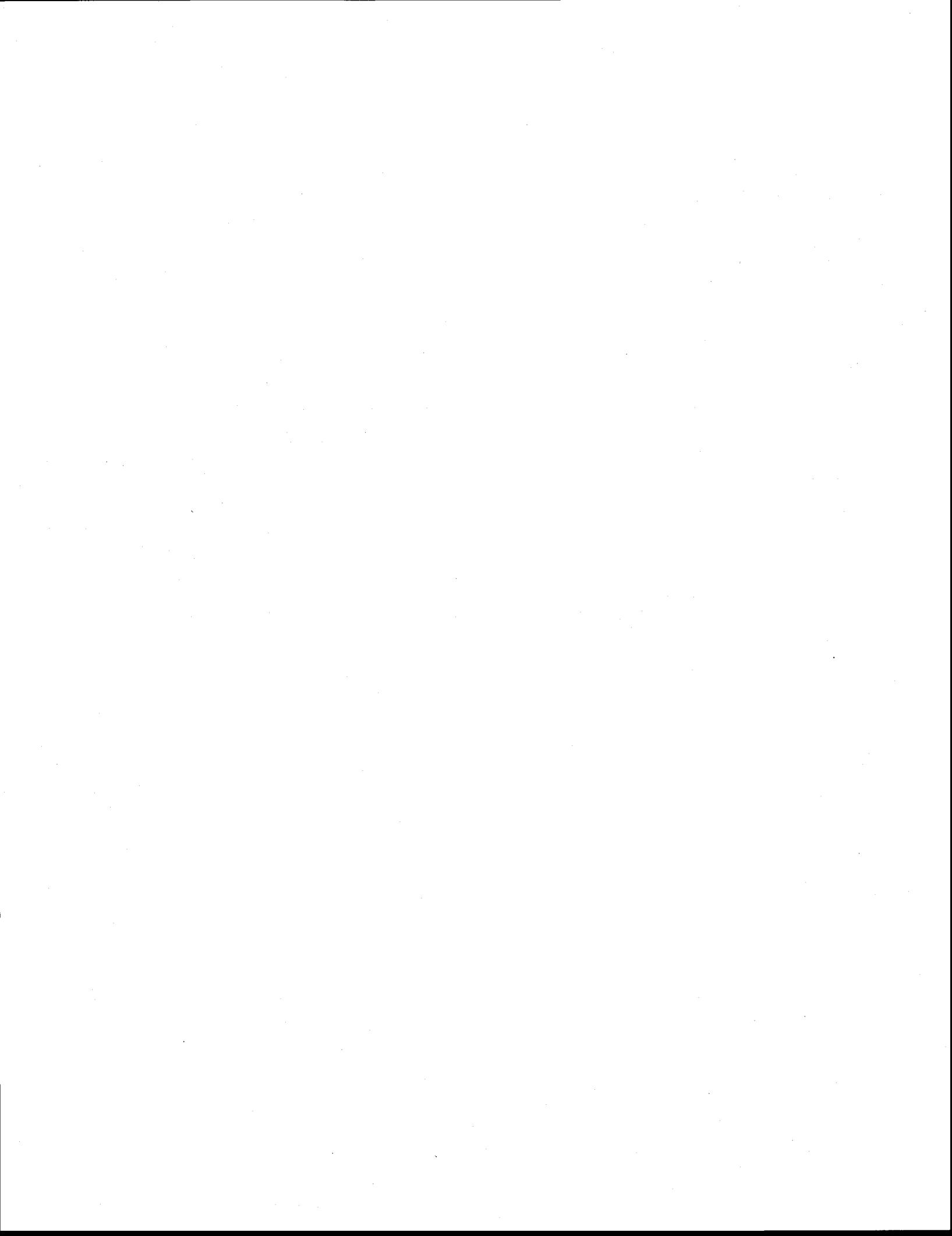
It can be observed that the difference between CCLP and conventional leaching is smaller in comparison to the five leaching steps process. However, the CCLP remains the cheaper option. Among the four options, the CCLP followed by NaOH precipitation shows the best performance in term of cost.

3.6 Conclusion

A counter-current leaching process (CCLP) using sulfuric acid coupled with metal precipitation as metal hydroxides and water recycling has been tested on the finest soil fraction (< 0.125 mm) of an industrial site soil in order to remove toxic metals, especially Cu and Zn. In parallel, the same leaching conditions including five 1-h sulfuric-acid leaching steps (at pH 1.5) and three 5-min water-washing steps, but without CCLP operation mode and water recycling, have been evaluated. The CCLP gave similar removal for Cu (85%), Zn (86%), Mn (75%) and Cd (90%) in comparison to the conventional leaching process. Moreover, the CCLP operation mode used a half quantity of acid and one eighth the amount of water in comparison to the conventional leaching process. Results have also shown that the application of three consecutive leaching steps followed by one washing steps could be sufficient to extract a large part of toxic metals from the industrial soil. Precipitation with NaOH and Ca(OH)₂ has been applied for treating the acidic leachates. Good metal extractions were achieved for both reagents. However, the large consumption of chemicals implies relatively high operating costs. In the same way, the precipitation causes high sludge production, particularly for Ca(OH)₂, which induces high costs for metallic residue management. Overall, the CCLP including three sulfuric acid leaching steps and one water-washing step, coupled to metal precipitation using NaOH and water recycling, appears the most attractive option for the toxic metals removal from this industrial soil.

Acknowledgments

This project was funded by a NSERC CRD and Tecosol inc. The authors would like to thank Myriam Chartier for her technical assistance.



4 CHAPITRE IV: METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

DECONTAMINATION FROM A SLAG POLLUTED SOIL

DÉCONTAMINATION D'UN SOL POLLUÉ PAR DES SCORIES CONTENANT DES MÉTAUX ET DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

Revue : Journal of Hazardous Materials

Soumis le 25 juin 2012.

Auteurs :

Sara Bisone, M.Sc., Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: sara.bisone@ete.inrs.ca.

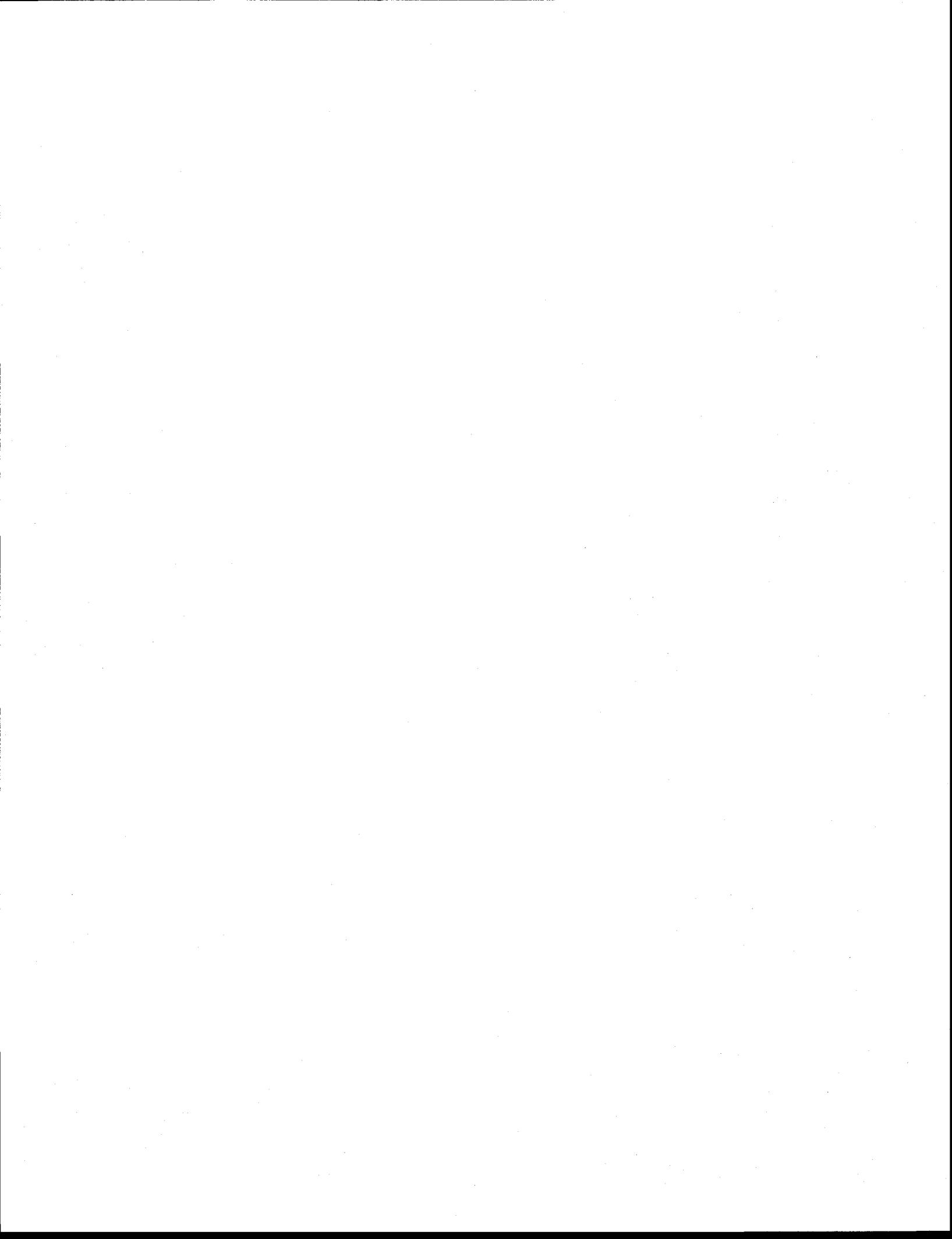
Jean-François Blais, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Tél.: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisif@ete.inrs.ca.

Guy Mercier, Ph.D., Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Tél: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: guy_mercier@ete.inrs.ca.



Note

L'étudiante est le premier auteur de l'article. L'ensemble des travaux ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des deux directeurs de recherche, les professeurs Guy Mercier et Jean-François Blais. Les travaux de terrain, les expériences de laboratoire et la manipulation des échantillons ont été principalement effectués par le premier auteur avec le support des techniciens et l'aide des stagiaires. Toutes les analyses physico-chimiques (ICP-EOS, MEB-EDS, etc.) à l'exception des analyses au GC-MS ont aussi été réalisées par le premier auteur, ainsi que l'interprétation et le traitement des données. L'étude technico-économique a été adaptée sur la base d'un modèle d'analyse déjà utilisé par l'équipe et conçu par Jean-François Blais. L'étudiante a également rédigé cet article en tenant compte des suggestions et corrections des coauteurs.



4.1 Résumé

L'industrie métallurgique est fortement contributrice de la pollution des sols par les métaux. Ce type de contamination est souvent associé à une pollution organique. Cependant, les études portant sur l'extraction simultanée des deux classes de contaminants sont assez rares par rapport aux traitements individuels, soit des métaux soit des composés organiques. Cet article présente un procédé efficace pour l'extraction des métaux d'un sol contaminé par des déchets métallurgiques et l'adaptation de ce procédé pour l'extraction simultanée des métaux et des HAP. Les procédés présentés se basent principalement sur l'utilisation de techniques physiques, tels que le concassage, les séparations gravimétriques et l'attrition. Les fractions granulométriques plus fines ont été traitées par lixiviation avec H_2SO_4 . L'extraction des HAP a été effectuée par ajout de surfactant lors des étapes d'attrition. Le procédé a été testé sur des sols présentant différents niveaux de contamination. Les rendements d'extraction totaux varient de 49% à 73% pour le Cu et de 43% à 63% pour le Zn. En ce qui concerne les HAP, un taux moyen d'extraction d'environ 92% a été observé. Enfin, une étude technico-économique a été effectuée sur le procédé d'enlèvement des métaux et sur le procédé simultané d'enlèvement des métaux et des HAP. Cette étude révèle que l'adaptation du procédé pour le traitement d'une contamination mixte n'entraîne pas de hausse significative des coûts de traitement et est réalisable sur le plan technique.

Mots clés

sol contaminé, Cu, Zn, HAP, traitement physique, extraction acide, scorie, surfactant

4.2 Abstract

Metallurgy is an industrial activity that is one of the largest contributors to soil contamination by metals. This contamination is often associated with organic compound contamination; however, little research has been aimed at the development of simultaneous processes for decontamination as opposed to treatments to heavy metals or organic compound alone. This paper presents an efficient process to decontaminate the soils polluted with smelting by-products rich in Cu, Zn and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). A simultaneous treatment for metals and PAHs was also tested. The process is mainly based on physical techniques, such as crushing, gravimetric separation and attrition. For the finest particle size fractions, an acid extraction with H_2SO_4 was used to remove metals. The PAH removal was enhanced by adding surfactant during attrition. The total metal removals varied from 49% to 73% for Cu and from 43% to 63% for Zn, whereas a removal yield of 92% was measured for total PAHs. Finally, a technical-economic evaluation was done for the two processes tested. The study reveals that the adaptation of the process for a mixed contamination did not cause a significant increase of treatment costs and is technically feasible.

Keywords

contaminated soil, Cu, Zn, PAH, physical treatment, acid extraction, slag, surfactant



4.3 Introduction

Industrial activities, such as oil and gas exploration and production, mineral extraction and processing, can contaminate surface and subsurface soils. Soil contamination is known to be one of the major causes of land degradation.

In Europe, according to the European Environment Information and Observation Network (EIONET), 41% of polluted sites are contaminated by industrial and commercial activities, 15% by municipal waste treatment and disposal and 14% by the oil industry. They estimate that 37.3% of contamination concerns heavy metals and 13.3% concerns PAHs (EIONET, 2007). In the USA, 77% of polluted sites on the US Environmental Protection Agency (USEPA) priority list are contaminated by metals, and 87% of them are co-contaminated by organic compounds and heavy metals (USEPA, 2004a). In Quebec, 81% of polluted sites contain organic contamination, 8% have inorganic contamination and 11% are affected by both (this estimation refers to the number of sites and not to the areas of contaminated soil) (Hébert, 2006).

Cd, Cu, Pb, Hg, Ni and Zn are considered the most hazardous metals and are included on the USEPA list of priority pollutants. Exposure to these heavy metals through ingestion or uptake of drinking water and foods can lead to accumulation in animals, plants and humans (Peralta-Videa *et al.*, 2009). Cu and Zn are both essential nutrients but can be toxic at elevated concentrations for plants and human.

PAHs are biologically active molecules; among them, a large number have been classified as carcinogenic (e.g., benz[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b,j,k]fluoranthene, chrysene,

dibenz[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene and indeno[1,2,3-c,d]pyrene) (ATSDR, 1995; CCME, 2010).

The first objective of the study was to evaluate physical and chemical extractions in an effective and economic way to treat soil highly polluted with Cu and Zn from metallurgical slag. The second objective was to define the optimized process to soil contaminated by both metals and by PAHs with the addition of CAS as a surfactant. The entire process was then evaluated in terms of removal efficiency, soil recovery and economic factors. The effectiveness of these methods was evaluated with special consideration for the regulations of Quebec (Canada) the law for environmental quality "*Loi sur la qualité de l'environnement*" enacted by the Ministry of Sustainable Development and of Parks (MDDEP) (MDDEP, 2003).

4.3.1 Remediation techniques

4.3.1.1 Metal decontamination techniques

Many treatment technologies have proven to be effective for metal decontamination. The two easiest and most widespread techniques include excavation and disposal or solidification/stabilisation (S/S) (USEPA, 2007). Stabilization employs the addition of a substance, such as cement, aluminosilicates, phosphates, lime, fly ash or pozzolan, to limit the solubility and mobility of contaminants.

The second group of techniques can be defined as extraction methods because they are based on the separation of metals from the matrix (soil). There are multiple examples of these techniques: phytoremediation, which uses hyperaccumulators plants or algae to remove contaminants from soils (Lens *et al.*, 2005); the electrokinetic technique, which has been

successfully applied to decontaminate Cu, Zn, Cd, Cr and Ni; and soil washing (Lens *et al.*, 2005; Mulligan *et al.*, 2001b). Soil washing includes many physical and chemical techniques; they can be used alone or in association to increase the efficiency. Physical techniques that have been essentially derived from the mining industry, are relatively simple to apply and are economical (Bouchard, 2001; Gosselin *et al.*, 1999; Wills, 1988). They are cheaper than chemical extraction but normally are only effective on coarser fractions; consequently, chemical techniques are used on the finest fractions (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2002).

Chemical leaching (or acid extraction) enhances the solubilization of metals in an aqueous solution by using chemical reagents. Several classes of reagents have been used: organic acids (citric acid, acetic acid, tartaric acid) (Bassi *et al.*, 2000; Reddy *et al.*, 2000); inorganic acids (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl, HNO_3) (Mercier *et al.*, 2002; Moutsatsou *et al.*, 2006; Reed *et al.*, 1996); and organic acids and chelating agents (e.g., citric acid, acetic acid, tartaric acid, EDTA, EDDS, ADA, DTPA, MGDA, NTA, PDA) (Chen *et al.*, 1995; Leštan *et al.*, 2008; Peters, 1999). Inorganic acids have proven to be effective, and among them, H_2SO_4 has the advantage of being relatively inexpensive.

4.3.1.2 PAH decontamination techniques

As seen with metals, soil remediation for PAHs can be approached using physical, chemical, thermal or biological principles (Côme *et al.*, 2001; Lafrance *et al.*, 1998; Lecomte, 1995; Simeon *et al.*, 2008). Soil washing can be successfully applied (Silva *et al.*, 2005; USEPA, 1990a). Different solvents have been tested by various studies: ethanol, 2-propanol, acetone, pentane2-ol (Khodadoust *et al.*, 2005b); ethanol and dichloromethane (Lee *et al.*, 2000); and

thermoplastic polymers (Rehmann *et al.*, 2008). Surfactants have also proven to be effective, although most of them are derived from petroleum, are toxic and are not very biodegradable ; hence, there are growing interests in biosurfactants (Desai *et al.*, 1997; Mulligan, 2005) and in more environmentally friendly surfactants in general. CAS is a surfactant derived from a fatty acid found in coconut, and it has proven to be effective in PAH removal (Mouton *et al.*, 2009a).

4.3.1.3 Mixed contamination

As mentioned before, metal contamination is often associated with organic contamination, and co-contamination makes soil restoration more difficult (USEPA, 2004a). Common practices for remediation are based on S/S, bio-extractions or chemical extractions (Maturi *et al.*, 2006). In performing extractions, it is difficult to set up a single washing step or to find a chemical agent that is simultaneously effective for both classes of contaminants; thus, successive steps are normally put in practice (Khodadoust *et al.*, 2005b).

Some researchers at INRS in Quebec describe the methods using mining processes for the extractions of metals and organics (Bergeron, 2009). The process was developed for inorganic contaminants and has a degree of liberation of at least 60%. It uses jig and spiral for the coarse fractions and flotation or a multi-gravity separator for the finest fraction. After the metal treatment, organic removal is performed on the fraction contaminated with organic pollutants using a separate step of attrition in the presence of Hostapur SAS 60 anionic surfactant.

Still, at INRS, Mouton *et al.* (2009a; 2010) have demonstrated the efficacy of treating a metal and organic co-contaminated soil by flotation with surfactants and NaCl at a pH of 3.0. However, the study targets Pb and cannot be adapted well to copper-contaminated soils.

4.4 Materials and methods

4.4.1 Soil sampling and characterization

Four soil samples (TE-09, TE-17, TE-19 and TE-23) were collected from an industrial site located in Montreal (QC, Canada). Using a stainless steel shovel, the surface soils were sampled (less than 30 cm from the surface for TE-09 and TE-23 and at depths between 0.3 m and 1 m for TE-17 and TE-19) and placed into 20-L plastic containers. The principal cause of contamination was industrial activity (essentially metallurgy), which has left slag and by-products of smelting processes on the site and has been a source of metal contamination, such as As, Cd, Cu, Pb and Zn.

In order to increase the PAH content, a fifth soil (TR-29) was used in this work. For each soil used, fractions smaller than 2 mm were analyzed for metal and PAH contents to determine the main contaminants. Because the proportion of TR-29 used is less important, only the particle size repartition, metals and PAH concentrations were analyzed. For the four TE-soils, the particle size distribution, metal soil fractions, SEM-analysis and sequential extraction were performed.

4.4.1.1 SEM analysis

The electronic microscope analyses were performed on an equal mixture of the two most contaminated soils (TE-19 and TE-23). Four soil fractions (2–5 mm, 1–2 mm, 0.125–1 mm and < 0.125 mm) were selected, and observations were made on thin sections coated with gold. A scanning electron microscope (SEM, Carl Zeiss, model EVO[®]50) equipped with an X-ray energy

dispersion spectrometer (EDS, Oxford Instrument, INCAx-sight EDS Detectors) was used. An accelerating voltage of 20 kV and a beam current of 100 µA were used. BSE imaging and qualitative chemical analysis were performed on soil particles.

4.4.1.2 Soil treatment

Separation techniques developed by the mining industry were used to treat the soils. The physical methods were applied for all > 0.125 mm fractions. For the finest fractions, chemical extraction was used.

Figure 4.1 shows the process that proved to be more effective. The soil was sieved at 25, 10, 5, 1 and 0.125 mm. Water was used during the sieving with a soil/water ratio of 1/3 (by weight). After sieving, a representative sample of all fractions was taken and analyzed for metals and PAHs.

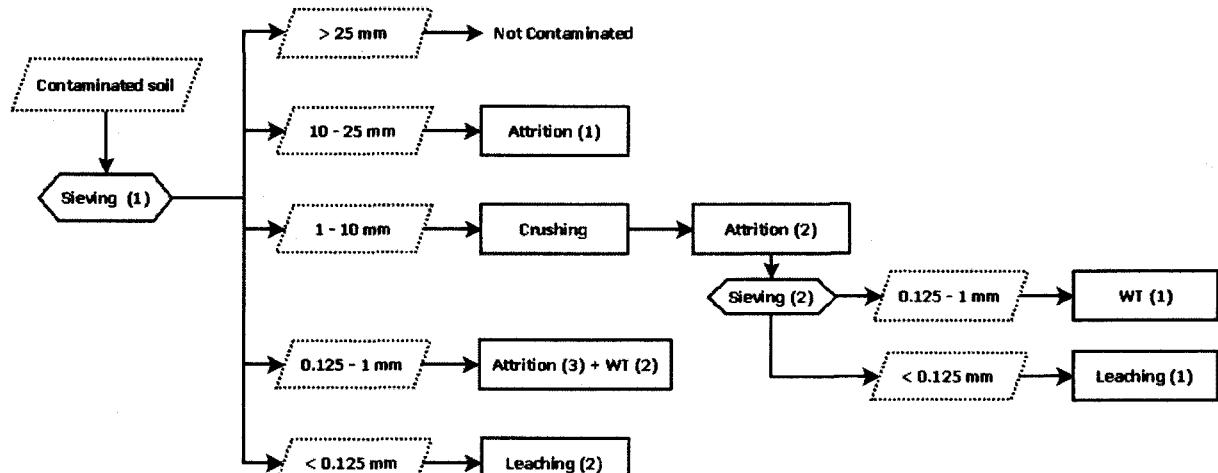


Figure 4.1 Diagram of soil treatment process.

The sieve separated the > 25 mm fraction, whom metals concentrations was under law limits, from the rest of the soil, which was strongly contaminated. The 10–25 mm fraction was attrited using a vertical wheel system. The 1–10 mm fraction was crushed and attrited. Subsequently, the soil was separated into two fractions : 0.125–1 mm and < 0.125 mm. The coarser one was then treated by a shaking table and the finer by acid extraction. Of the 0.125–1 mm and < 0.125 mm fractions coming from the primary sieve (not crushed soil), the first was treated by attrition and a shaking table and the second by acid extraction.

To evaluate the repeatability of the process and the effect of soil characteristics on metal removal, the entire process was repeated for three soil mixtures (MIX A, MIX B and MIX C). The three mixtures were produced using various percentages of the four TE soils (Table 4.1) to obtain different levels of metal contamination. In a second time, the process was tested on the mixture contaminated with both PAHs and metals (MIX D). This mixture was composed of TE-19, TE-23 and TR-29 (Table 4.1).

Tableau 4.1 Composition (%) of the four soil mixtures used for the decontamination process tests.

MIX	TE - 09	TE - 17	TE - 19	TE - 23	TR - 29
A	-	-	50	50	-
B	25	25	25	25	-
C	37.5	37.5	12.5	12.5	-
D	-	-	40	40	20

4.4.1.3 Physical treatments

Attrition of the 10–25 mm fraction was performed using a vertical wheel. Samples of approximately 600 g were put in plastic bottles, and water was added such that soil was 60% of the total weight. For the metal removal, the acidified (pH 1.5 with sulfuric acid) and fresh waters were compared. In the case of PAH-contaminated soil, 0.2 g CAS·L⁻¹ of solution was added. On the wheel system, bottles were hung at the edge of the wheel; the rotational movement permits friction between particles and contact between the surfactant and contaminants. After 20 min at 350 rpm, the soil was separated from the water and sludge by a 3 mm sieve. The treated soil and sludge were analyzed for metals and PAHs.

The soil fraction between 1 and 10 mm was crushed with a jaw crusher Fritsch (model Pulverisette 1). Between crushing cycles, the soil was sieved at 1 mm to minimize the production of fine particles.

Attrition on the < 1 mm fraction was performed in a 10-L attrition cell. A soil quantity of approximately 4 kg with a quantity of water equivalent to 2/3 of the soil weight was agitated for 20 min at 1,500 rpm. Cocamidopropylhydroxysultaine (CAS) was added when treating the PAH-contaminated soils. The CAS concentration was of 0.2 g·L⁻¹ of solution, in accordance with Mouton *et al.* (2009a). Two different protocols of treatment were adopted for the 1–10 mm and for the 0.125–1 mm fractions. In the first case, after crushing, the soil was attrited and subsequently sieved at 0.125 mm to separate the two fractions (0.125–1 mm and < 0.125 mm). In the second case, the fraction between 0.125 and 1 mm was attrited and treated with a Wilfley table without any separation in between.

The 0.125–1 mm fractions left from attrition were treated on a shaking table or Wilfley table (WT). The WT is a mine technology normally used to separate heavy mineral particles from lighter gangue. In Figure 4.2, a schematic view of a WT is proposed. It consists of an inclined percussion table with longitudinal riffles on its surface. The riffles block the downward flow, while a horizontal reciprocating motion carries the heavy particles to the end of the table (left on the figure). Meanwhile, lighter particles are carried by the water flow over riffles and exit at the right part of the desk.

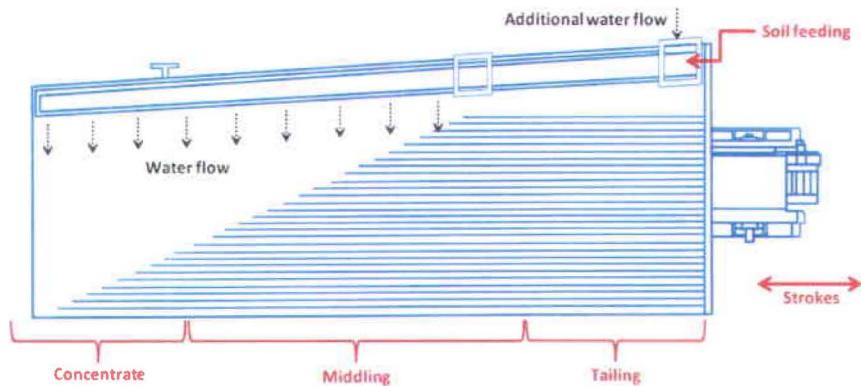


Figure 4.2 Schematic representation of the Wilfley table (aerial view).

The WT used in this study was a laboratory shaking table of Outokumpu Technology (model 13A) equipped of a standard riffle desk 1.02 m long and 0.46 m wide. The desk tilt, water flow, and stroke length are adjustable parameters. After some preliminary tests, the maximum tilt, a principal water flow of $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, a secondary flow of $3.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ and a stroke rate of 360 per min were judged to optimize the metal removal and soil recovery. The tests were conducted on

400–500 g of soil (dry weight). To maximize the separation, three passages on the WT were allowed ; for the second and the third passages, only the middling was retreated.

Representative samples of the concentrate, the middling and the tailing were collected ; samples were ground and digested in triplicate for metal analysis and were prepared for the PAH analysis when necessary.

4.4.1.4 Acid extraction

Chemical leaching is commonly used in soil decontamination to extract undesired elements from soil through solubilization. The acid extraction conditions (temperature, pH, soil suspension, number of steps) were optimized in a previous study (Bisone *et al.*, 2012a). All tests were performed in 5-L batches, and solutions were mixed with a propeller stirrer. A 10% w·v⁻¹ soil suspension was used (200 g of soil sample in 2,000 mL of water). During the acid extraction steps, the pH was adjusted to 1.5 by the addition of small volumes (1–5 mL) of a sulfuric acid solution (50% v·v⁻¹, ACS grade). The leaching tests were conducted at ambient temperature (20°C). ORP and pH were measured at the beginning and at the end of the extraction period.

Three consecutive acid extraction steps of 1 h were applied, and they were followed by one 5-min step of rinsing with water. Between each acid extraction and rinse step, the solids and solutions were separated by centrifugation (3,000 rpm for 15 min). These tests were conducted in triplicate ; the leachates and digested treated soil were analyzed.

4.4.2 Analytical

ORP and pH were measured using a pH meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Nepean, ON, Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell for pH (daily calibration between 2 and 10). ORP was measured with a platinum electrode.

The total carbon (C), total nitrogen (N) and sulfur (S) were analyzed by a CHNS-932 Leco analyzer. The soil digestion method used was a standard method of the Quebec Government: 0.5 g dry soil samples were digested at 90°C with HCl and HNO₃ (CEAEQ, 2007). The soil samples were digested in triplicate, and both a blank and a control (PACS-2, National Research Council of Canada, Ottawa, ON, Canada) were digested in parallel.

The metal concentrations were measured by plasma emission spectroscopy with a simultaneous ICP-OES (Vista Ax CCO simultaneous ICP-OES from Varian, Mississauga, ON, Canada). Cu and Zn were also analyzed with an atomic absorption spectroscopy (Varian-spectrAA, model 220FS). The analytical quality controls were performed with a certified standard solution (PlasmaCal Multielement Standard 900-Q30-100, SCP Science, Baie d'Urfé, QC, Canada).

The PAH concentrations were analyzed after a Soxhlet extraction on 10–20 dry soil samples, according to the standard protocol of the "Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec" (CEAEQ, 2008). This method uses dichloromethane as a solvent and anthracene D-10 and pyrene D-10 as the extraction recovery standards. The samples were analyzed with a GC-MS (Perkin Elmer, model Clarus 500, with column type RxI®-17, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm).

The soil density was measured by a Micromeritics AccuPyc 1330 Pycnometer using dry soil samples of approximately 20–25 g.

4.4.3 Techno-economic evaluation

A techno-economic evaluation of the entire decontamination process was performed with an Excel calculation spreadsheet. The cost evaluation was based on the North America market conditions on 2011. The model considers operating, indirect, general and capital costs of performing the process at the industrial scale. Moreover, the model considers costs related to the leachates and wastewater treatments, which are not explained in this paper. The leachate treatment includes a precipitation process with NaOH and a sludge disposal ; the attrition water treatment is performed by decantation with the addition of FeCl₃ and a polymer.

For chemicals, the following unit costs were considered : 0.08 US\$·kg⁻¹ for H₂SO₄ ; 0.50 US\$·kg⁻¹ for NaOH ; 1.0 US\$·kg⁻¹ for CAS ; 0.50 US\$·kg⁻¹ for FeCl₃ ; and 7.0 US\$·kg⁻¹ for polymer. The transportation and waste disposal costs were evaluated using a unitary cost of 90 US\$·t⁻¹ of contaminated soil fractions. The fuel and process water costs were estimated at 14 US\$·MBtu⁻¹ and 0.05 US\$·m⁻³, respectively, and the electricity cost (for Quebec province) was estimated at 0.050 US\$·kWh⁻¹. The model was programmed to reuse water as much as possible, and during acid extractions, counter-current processes of water recycling are considered. The efficiency of the counter-current mode of operation has been proven in a previous study (Bisone *et al.*, 2012b).

Treatment capacities of $200 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ of soil for an operating period of $20 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ and for a period of 10 years were hypothesized. The total cost for each scenario was evaluated in terms of US\$ spent per ton of dry soil treated.

4.5 Results and discussion

4.5.1 Soil characteristics

The four soils are slightly alkaline ($\text{pH } 7.5\text{--}7.8$) with a high calcium content from 54 to 250 g Ca kg^{-1} . The organic content in the soil was relatively low, with a total carbon concentration less than 1% ($< 10 \text{ g C kg}^{-1}$). The mineral nutrient concentration is generally high for P (from 400 to 780 mg kg^{-1}) and K (from 990 to 2,400 mg kg^{-1}).

The particle size distribution of the four TE soils is given in Figure 4.3. Particles $> 2 \text{ mm}$ represent more than 40% of the total weight. Using strictly pedagogical terminology, those are not considered part of the soil. However, in soil, there is often a lot of coarse sand (2 to 4 mm), gravel ($> 4 \text{ mm}$) and rocks, and as specified by the Ministry of Environment of the Province of Quebec, those parts must respect the contaminant concentration limits established in the regulation considered. Thus, these fractions were not excluded from the decontamination process, and in this paper, the term “soil” is used for all fractions.

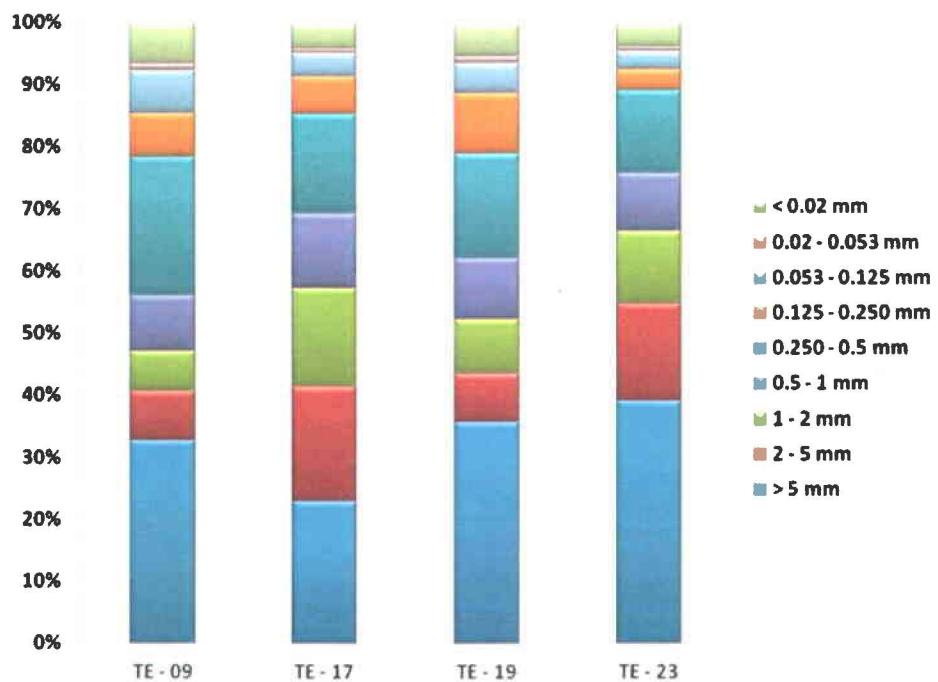


Figure 4.3 Particle size distribution of the four soils: TE-09; TE-17; TE-19; TE-23.

The weight of the sand fraction (between 53 µm and 2 mm) varied from 40 to 54%, whereas the silt/clay fraction (< 53 µm) ranged from 7 to 15% of the total weight.

In Table 4.2, the concentrations of the selected elements and PAHs are given for the five soils used. The table also reports the legal limits imposed by the Quebec Government (MDDEP, 2003): B is the limit imposed for a residential use of the soil; C is for commercial or industrial purposes; and D is the limit beyond which a soil cannot be disposed of at an appropriate site without a preventive treatment.

In two cases (TE-19 and TE-23) Cu exceeded criterion D ($2\ 500 \text{ mg Cu kg}^{-1}$) and Zn criterion C ($1\ 500 \text{ mg Zn kg}^{-1}$). TE-09 and TE-17 were less contaminated, as Cu and Zn exceeded criteria B, but no metal was above criterion C. Cd and Pb concentrations were found above criterion B for

residential use (5 mg Cd kg^{-1} and $500 \text{ mg Pb kg}^{-1}$) in TE-19 and TE-23. The TE soils were slightly contaminated in PAHs (above criterion B) ; however, most PAHs in TR-29 exceeded criterion D.

Tableau 4.2 Pollutant concentrations (mg kg^{-1}) in soils and Quebec law limits for fraction < 2 mm.

Pollutants	Soil samples					MDDEQ limits (1)		
	TE-09	TE-17	TE-19	TE-23	TR-29	B	C	D
Ag	0.3	0.1	0.4	0.2		20	40	200
As	5	3	15	13	7	30	50	250
Ba	45	100	150	150	75	500	2 000	10 000
Cd	0.6	0.6	11	19	0.9	5	20	100
Co	5	6	13	11	6.5	50	300	1 500
Cr	110	60	150	100	80	250	800	4 000
Cu	170	200	3 300	3 700	63	100	500	2 500
Mn	340	570	600	410	300	1 000	2 200	11 000
Mo	7	3	7	7	1.6	10	40	200
Ni	30	20	30	30	20	100	500	2 500
Pb	230	330	920	460	920	500	1 000	5 000
Sn	6	9	10	40	10	50	300	1 500
Zn	900	760	2 800	3 100	115	500	1 500	7 500
NAP	0.7	0.01	0.4	0.5	3.2	5	50	56
ACN	0.07	<0.01	0.09	0.3	0.7	10	100	100
ACA	0.3	0.02	0.2	0.2	17	10	100	100
FLU	0.6	0.08	0.4	0.6	23	10	100	100
PHE	3.2	2.2	2.4	2.8	360	5	50	56
ANT	0.6	0.3	0.5	0.7	14	10	100	100
FLR	4.7	2.6	2.8	3.5	350	10	100	100
PYR	3.6	1.9	2.3	2.7	250	10	100	100
BAN	1.9	0.9	0.7	1.7	120	1	10	34
CRY	2.0	0.9	1.3	1.6	120	1	10	34
BFL	3.9	1.5	2.1	2.8	170	1	10	136
BAP	2.1	0.9	1.3	1.7	102	1	10	34
INP	2.9	0.7	1.3	1.6	71	1	10	34
DBA	1.0	0.3	0.4	0.8	6.2	1	10	82
BPR	2.6	0.7	1.2	1.4	70	1	10	18

In color are underlined concentrations that exceed MDDEQ limits. Yellow for concentrations exceeding B limit (residential use), orange for concentration exceeding C limit (commercial or industrial use) and red for concentration exceeding D limit (burying limit).

4.5.1.1 SEM-EDS analysis

The effectiveness of physical separation techniques depend on soil characteristics, such as particle size distribution, particles shape, density difference, magnetic and hydrophobic property of the surface (Iskandar, 2001). Consequently, the total concentration of metals is not sufficient to choose the best strategy, and the use of complementary information (i.e., microscopic analysis) is necessary (Dermont *et al.*, 2008a; Mercier *et al.*, 2001).

SEM-EDS observations results are shown in Figure 4.4 and Table 4.3. For each sample, a portion of the thin section was scanned for regular displacement. Relating the scanned portion to the total surface of the section, which is approximately 800 mm² with respect to the approximate number of Cu containing particles found, resulted in the following : 185 for the < 0.125 mm fraction ; 475 for the 0.125–1 mm fraction ; 170 for the 1–2 mm fraction and 59 for the 2–5 mm fraction.

In the < 0.125 mm fraction, the contaminated phase is more often free (not linked to an uncontaminated carrying phase) and is composed of Cu oxides (Cu₂O or CuO) (59%) or iron oxides (28%); a smaller fraction (10%) is enclosed in a slag-carrying phase. Figure 4.4A and Figure 4.4B are examples of free particles composed of copper oxides ; the EDS analysis suggested that the first (Figure 4.4A) was CuO and the second (Figure 4.4B) was Cu₂O.

In the 0.125–1 mm fraction, the largest parts of Cu-containing particles are free, 35% are composed of copper oxides and 35% by iron oxides. Slags represent 24% of the particles containing Cu ; smelting by-products rich in iron oxides represent the final 6%. Figure 4.4C presents a photo of a particle composed principally by iron oxides ; in this case Cu and Zn were

found in the carrying phase. The analysis also revealed the presence of Si, Mg and Ca. The particles reported in Figure 4.4D are principally composed of CuO, but in the darker part, the presence of Si, Fe and Zn was observed.

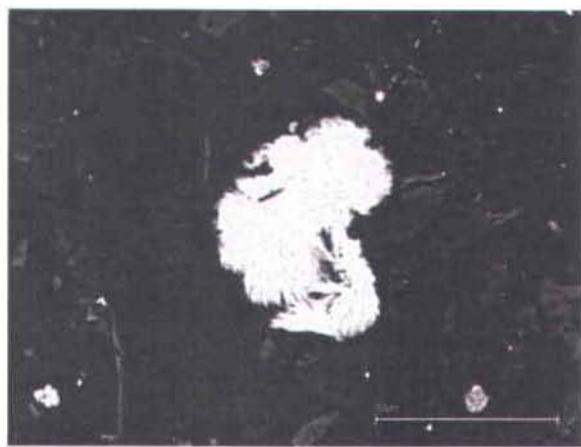
Tableau 4.3 SEM-EDS analysis. Classification of particles containing copper (TE-19 / TE-23).

Soil fraction	Metal phase	Carrying phase	Proportion (%)
< 0.125 mm	Copper oxides		59
	Iron oxides		28
	Iron oxides, CuS	Slag	10
		Minerals	3
0.125 - 1 mm	Copper oxides		35
	Iron oxides		35
	Iron oxides, CuS	Slag	24
		Smelting by-products rich in iron oxides	6
1 - 2 mm	Iron oxides, CuS	Slag	67
	Iron oxides	Smelting by-products rich in iron oxides	33
2 - 5 mm	Iron oxides, CuS	Slag	80
	Iron oxides	Smelting by-products rich in iron oxides	20

For the soil fraction between 1 and 2 mm, more than half of the Cu-contaminated grains were slag (67%), and the rest were composed of smelting by-products rich in iron oxide. Figure 4.4E contains an example of a slag, and Figure 4.4F has smelting waste.

Finally, in the coarse fraction (2–5 mm), 80% of the Cu-containing grains were slag and 20% were smelting by-products. For this fraction, a photo of a slag (Figure 4.4G) and magnification of a spot containing Cu (Figure 4.4H) are provided.

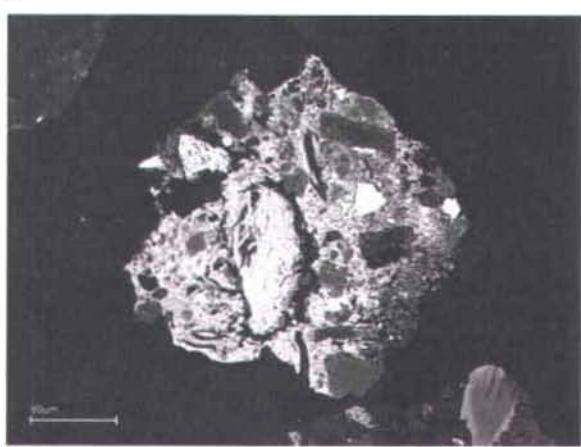
Contamination is essentially caused by the presence of smelting by-products. The metallurgical industry produces different wastes; a smelter operating with the same practice and process can produce particles of different morphology on a daily basis, depending on the quantity and quality of ore smelted, quantity of oxygen, smelting temperature, atmospheric conditions, among other factors (Chopin *et al.*, 2007). Thus, either a specific morphology or a composition of smelting by-products is difficult to define. For simplicity, they have been separated into two classes : copper slag and smelting by-products rich in iron oxide.



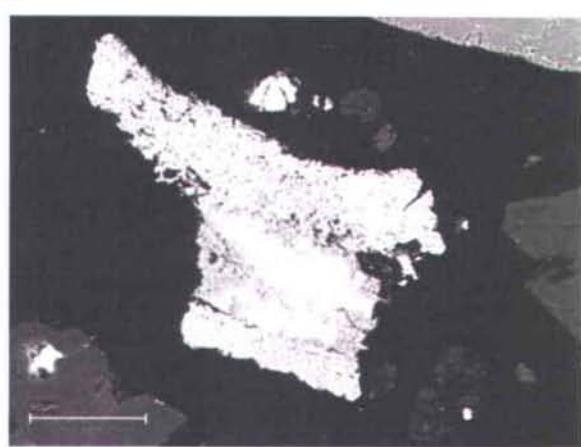
A



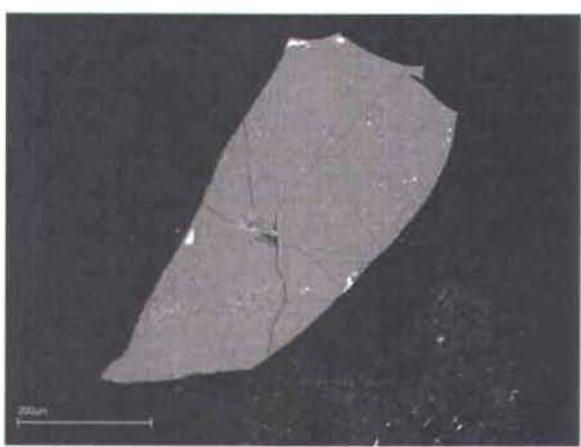
B



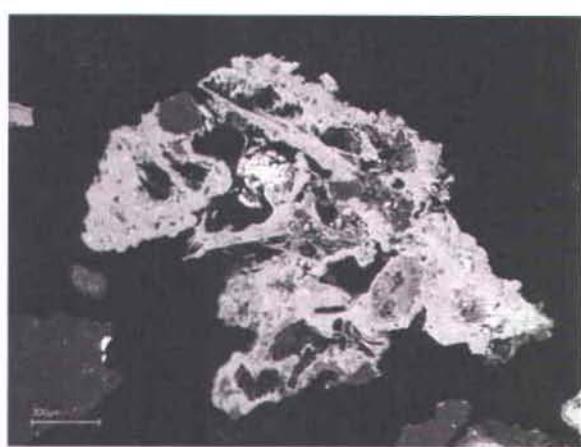
C



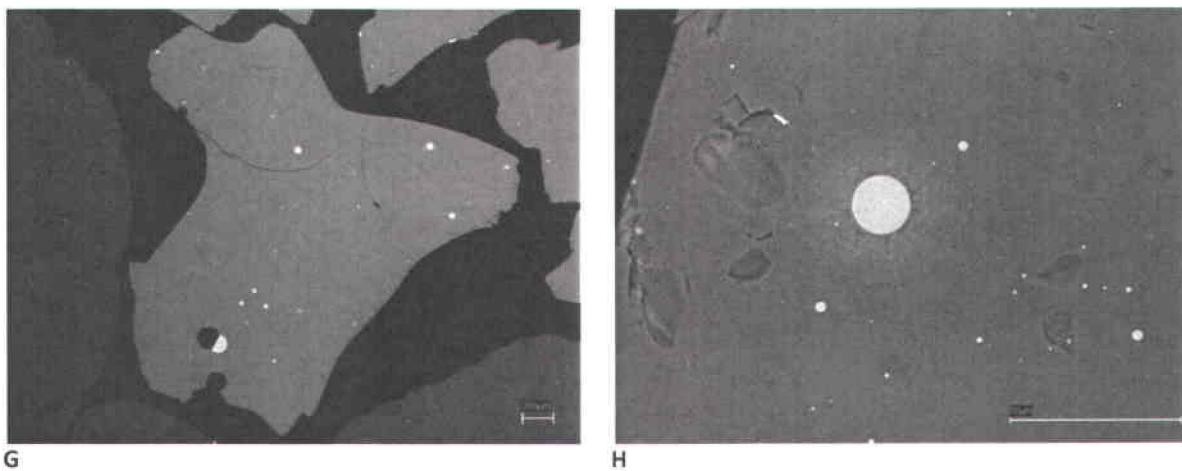
D



E



F



- A. Fraction < 0.125 mm. Copper oxides (CuO)
- B. Fraction < 0.125 mm. Copper oxides (Cu_2O)
- C. Fraction 0.125 – 1 mm. White: principally Iron oxides with Zn. Gray: principally Iron oxides with Si, Cu, Zn, Ca et Mg
- D. Fraction 0.125 – 1 mm. Copper oxides (CuO)
- E. Fraction 1 – 2 mm. Slag. Carrying phase (gray): O, Si, Fe, Ca, Al. Metal phase (white): Cu, S, O
- F. Fraction 1 – 2 mm. Smelting by-product. Gray: principally Iron oxides with Al, Zn, Si. White: O, Sn, Sb, Cu, Si, Zn
- G. Fraction 2 – 5 mm. Slag. Carrying phase (gray): O, Si, Fe, Ca, Al. Metal phase (white): Cu, S, O
- H. Fraction 2 – 5 mm. Magnification of a metal phase in the slag

Figure 4.4 SEM-EDS analysis.

Although the chemistry of slags can slightly vary; they present a typical composition characterized by the presence of some major elements: Fe, O, SiO_2 , Al_2O_3 , CaO (Biswas *et al.*, 1976). The carrying phase has a vitreous texture, which under a microscope can be seen as a homogeneous surface. The EDS analysis performed on approximately 20 slags gave the following composition of the carrying phase : O ($62.4 \pm 0.7\%$), Na ($0.1 \pm 0.2\%$), Mg ($0.8 \pm 0.5\%$), Al ($3.3 \pm 0.4\%$), Si ($15.1 \pm 1.0\%$), S ($0.1 \pm 0.2\%$), K ($0.4 \pm 0.1\%$), Ca ($7.4 \pm 0.8\%$), Fe ($10.1 \pm 1.6\%$) and Zn ($0.3 \pm 0.6\%$) (concentration are expressed in atomic weight). This type of analysis involves a high rate of error. The same slags were analyzed by ICP-EOS after a partial digestion

with some differences in the results. For example, iron was approximately $19.5 \pm 0.9\%$ of atomic weight, Cu ($0.8 \pm 0.3\%$) and Zn $1.5 \pm 0.2\%$. The results can be compared with the compositions of copper slag proposed by Gorai *et al.* (2003): Al₂O₃ (2.4–1.47%), CaO (0.7–17.4%), Fe (39–48%), MgO (1.0–3.51%), S (0.3–1.5%), SiO₂ (24–40%), and Zn (0.05–0.3%). Alter Alter (2005) also reports a typical slag composition, which is in agreement with that of Gorai *et al.* (2003), except the iron results seem to fall into the range reported in literature.

As can be seen in Figure 4.4G and Figure 4.4H, Cu is distributed in slag as small spherical particles (white points in photos); in the metal phase, Cu is mainly linked to sulfide, and in a small proportion to iron oxides. The Cu phases are generally small – in the 1–2 and 2–5 mm fractions, most Cu spheres have a diameter < 5 µm. For all slags observed in the two thin sections, a statistical analysis of the Cu-phase classified by diameter was performed, and the proportion of area occupied by the different classes was calculated. The area of slags occupied by the Cu-phase is mainly constituted by particles with a diameter < 5 µm (approximately 87%), 5% by particles having a diameter between 5 and 10 µm, 7% with a diameter between 10 and 50 µm, only 1% by particles between 50 and 100 µm and less than 0.5% with a diameter > 100 µm. All of the particles that have been grouped in the class smelting by-products are generally heterogeneous aggregates principally composed of iron oxides, but the specific particle morphology and the chemical composition are both difficult to establish.

In general, it was observed that in coarser fractions, the percentage of slags and conglomerate is higher, while in finer fractions, the metal phase is more often free. This kind of distribution suggested that an acid extraction is possible for the finest fractions; another reasonable conclusion was that crushing the coarser fraction could help to liberate the contaminated

particles from slags ; in support of this theory, as shown in the slag photos Figure 4.4E and Figure 4.4G, the particles evidently have the tendency to crack. On the other hand, as mentioned before, the Cu spheres are very small compared to the surface of the slags, so it could be quite difficult to liberate the Cu spheres without crushing the soil to a small size fraction (which is problematic in practice). Zn was more difficult to observe, and the detected Zn was principally found as part of the slag-carrying phase, while free particles of Zn were rarely found.

4.5.2 Soil treatment

4.5.2.1 Metal removal

For the three mixes mainly contaminated by metals (MIX A, MIX B, MIX C), the complete process illustrated in Figure 4.1 was applied. In Table 4.4, for each MIX, the Cu and Zn concentrations are reported for before and after treatment in the five fractions considered (> 25 mm, $10\text{--}25$ mm, $1\text{--}10$ mm, $0.125\text{--}1$ mm, < 0.125 mm) and for the soil as a whole. The > 25 mm fractions did not require treatment because their metal concentrations were already below criterion B.

Tableau 4.4 Metal treatments results for Cu and Zn: MIX A, MIX B, MIX C.

Fraction	MIX A			MIX B			MIX C		
	Mass (%)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Mass (%)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Mass (%)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)
Before treatment									
> 25 mm	21	32 ± 11	83 ± 19	9	97 ± 13	130 ± 25	33	190 ± 10	150±20
10 - 25 mm	14	990 ± 230	1 060 ± 200	11	580 ± 470	490 ± 220	7	480 ± 540	500±500
1 - 10 mm	28	4 500 ± 400	4 340 ± 330	30	1 320 ± 80	1 840 ± 130	27	910 ± 190	1 390±20
0.125 - 1 mm	17	3 030 ± 390	1 880 ± 180	27	1 480 ± 190	1 210 ± 380	23	540 ± 20	620±15
< 0.125 mm	20	2 920 ± 550	2 670 ± 740	23	1 600 ± 200	1 890 ± 260	10	1 230 ± 20	2 580±510
Total	100	2 500 ± 320	2 240 ± 300	100	1 240 ± 170	1 380 ± 230	100	590 ± 100	860±100
After treatment									
> 25 mm	21	32 ± 11	83 ± 19	9	97 ± 13	130 ± 25	33	190 ± 10	155±20
10 - 25 mm	13	550 ± 450	610 ± 420	11	460 ± 430	370 ± 150	7	420 ± 500	450±400
1 - 10 mm									
0.125 - 1 mm	15	1 020 ± 100	2 220 ± 400	21	860 ± 240	1 650 ± 420	13	620 ± 150	1 550±320
< 0.125 mm	9	990 ± 190	640 ± 160	5	350 ± 60	270 ± 70	14	190 ± 20	220±40
0.125 - 1 mm	14	960 ± 190	1 100 ± 70	24	500 ± 60	670 ± 40	21	300 ± 50	430±60
< 0.125 mm	19	870 ± 120	610 ± 60	23	600 ± 20	670 ± 30	11	280 ± 30	350±70
Total	91	680 ± 160	830 ± 170	93	560 ± 130	790 ± 140	98	300 ± 70	450±100
Total removal (%)	73	63		55	43		49	48	

Fraction between 10 and 25 mm

For the fraction between 10 and 25 mm, the Cu concentration decreased after the attrition of 45% for MIX A, 19% for MIX B and 13% for MIX C. The Zn removal was comparable for MIX A (43%) and MIX B (25%), but no removal was observed in MIX C. The mass recovery for this fraction was $96.5 \pm 0.5\%$ of the initial weight.

The standard deviations were very high because of the coarse size of the particles, which complicates obtaining a representative sample of a reasonable quantity of soil. The greatest part of the contamination remained in the soil; a characterization of six treated samples showed that approximately 5% and 10% of the total weight of the slag content is composed of other smelting by-products. Separating rocks from smelting wastes, sorting could remove as much as 96% of Cu; on the contrary, the Zn removal did not benefit from sorting, and this indicates a strong presence of Zn in the rocks in this fraction.

Fraction 1 – 10 mm

As observed in the SEM-EDS analysis, contamination in the > 1 mm fractions is mainly due to the presence of metallurgical wastes that, for simplicity, have been classified as slags and smelting by-products. Their Cu and Zn contents are inconsistent, but some average can be obtained. Slag contains $7,200 \pm 3,400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cu and $13,000 \pm 4,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn. Smelting by-products contain $4,500 \pm 3,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cu and $2,700 \pm 1,600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zn. The density for slags was $3.2 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and for the second class was $4.2 \pm 0.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The difference between soil and slags is too small to permit a gravity separation, and Gosselin (1999) affirms that the density required between materials for their separation must be $> 1 \text{ g cm}^{-3}$ because previous

studies used gravity separators even with smaller differences, while some tests were performed with a laboratory jig. The results were unsuccessful and are not reported in the present paper.

Crushing partially liberates the contaminated phase from slags. After crushing and attrition (attrition 2 in Figure 1) of the 1–10 mm fraction, the soil samples were separated into two fractions: 0.125–1 mm and < 0.125 mm. The first one represented approximately 70% and was treated with the WT (WT 1 in Figure 1). The mass recovery for this fraction ranged from 82% to 92%. The following removals were observed for Cu: 77% in MIX A ; 35% in MIX B and 32% in MIX C. The Zn removals were lower (49% and 10% for MIX A and B, respectively), and the treatment was not effective for MIX C, which is similar to what was observed for the 10–25 mm fraction.

The acid extraction was applied to < 0.125 mm soil fractions that were yielded from crushing and sieving 2 (Figure 1). The extraction yields ranged from 73% to 80% for copper and from 84% to 85% for Zn. The acid consumption varied depending on the soil and the type of fraction treated. The crushed soil required almost twice the acid of the < 0.125 mm fraction originally present in the soil. Parallel to the increase in acid consumption, a high precipitation was observed, and in crushed soil, the mass recoveries were 109% (MIX A), 120% (MIX B) and 122% (MIX C).

Fraction 0.125–1 mm

Attrition and WT were applied to the 0.125–1 mm soil fraction directly coming from sieving 1. The conditions of attrition and gravity separation were the same, but the results were better and more stable, with average removals of 68% (MIX A), 66% (MIX B) and 44% (MIX C) for Cu

and 42% (MIX A), 44% (MIX B) and 30% (MIX C) for Zn. The mass recoveries were close to those obtained for crushed soil and varied from 83% to 90%. Most of the metals are obviously in the "concentrate"; regardless, part of the contamination was found in the lighter fraction (tailing), too. Some metals are likely bound to organic matter, which has a large capacity to concentrate heavy metals (Iskandar, 2001), and the possibility for the WT to separate this fraction is an advantage.

The copper extraction was high (as much as 70%), whereas the Zn removal never exceeded 50%. The difference is attributed to soil characteristics, as revealed by the SEM-EDS analysis. Cu and Zn are distributed differently; both are present in slags and smelting by-products, but Cu is frequently found in small particles, while Zn is more often integrated and finely dispersed in the carrying phase. The results agree with the density measurements, too. After the WT treatment, the three fractions (concentrate, middling and tailing) were analyzed for Cu and Zn, and the density was measured. This test was repeated for 69 samples, and the results are reported Figure 4.5. The correlation coefficient between metal concentrations and density was 0.90, with a P value < 0.01 for Cu and 0.37 for Zn ($P < 0.01$). A linear relationship for Cu is stronger, and consequently, separation was more effective.

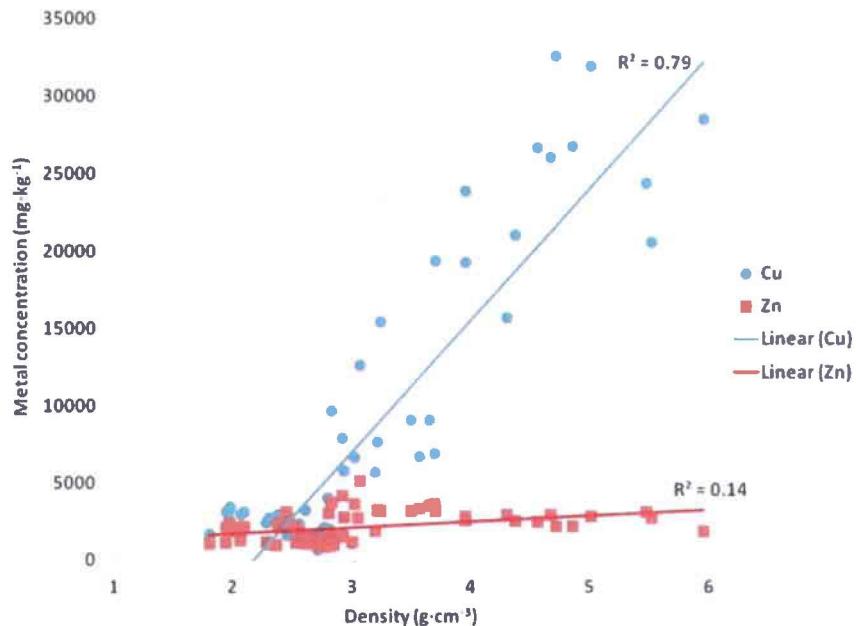


Figure 4.5 Correlation between Zn and Cu concentrations and density of the three fractions (concentrate, middling, tailing) resulting after WT treatment on MIX A.

Regarding attrition, this process has already been observed to maximize metal removal on the shaking table because it can liberate metals (Marino *et al.*, 1997). A test in triplicate was conducted to compare the WT removal for attrited and not-attrited soils, and they essentially confirmed that the removal was 50% more effective for the attrited soil.

Fraction < 0.125 mm

Acid extraction was applied to < 0.125 mm soil fractions that originated from sieving 1 (sieving 1 in Figure 4.1). Average removal rates between 63% and 77% were observed for copper. Concerning zinc, the extraction yields were 65–86%. As observed for crushed soil, the acid consumption varied depending on the soil treated. To obtain a pH of 1.5, a larger amount of acid was necessary for MIX C (45 mL H₂SO₄·L⁻¹ solution compared to 27 mL for MIX A).

All leaching tests were performed while maintaining conditions optimized for MIX A, although less strong conditions could be sufficient to decontaminate soil for MIX B and MIX C. In this case, a smaller quantity of acid would be used.

Global results

As can be observed in Table 4.4, the total process removals for Cu were 73%, 55% and 49% for MIX A, MIX B, and MIX C, respectively, and for Zn were 63%, 43% and 49%, respectively.

The results have to be related to the regulations of the territory; for Quebec province, some considerations can be made: the global decontamination process reduced the Zn concentration under criterion C for MIX A, and in MIX C, Zn passed from a criterion C to B. Despite the good extraction yield obtained for Cu in MIX A (73%), the final concentration still did not reach level B-C, which allows a commercial use of the soil. Nonetheless, the treatments were permitted to decrease contamination to attain level C-D; this is still an acceptable result because exceeding level D entails higher management costs. For MIX B, the Cu final concentration was close to level C, and for MIX C, the concentration was reasonably lower than C.

For all the three soils, the fraction that increasingly spoils the final balance is the fraction between 1 and 10 mm, especially the fraction that is treated by gravimetric separation. Finally, the more contaminated the soil is, the more effective the treatments.

If the final concentrations did not respect legal levels, the results are encouraging compared to similar studies found in the literature. A pilot study used mining separation techniques followed by chemical leaching on a Pb-, Cu-, Zn- and Sb-contaminated soil. The < 2 mm untreated fraction contained $350 \text{ mg Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $956 \text{ mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$. The spiral removes 22.7% of Cu and 4.3%

of Zn. The global process, including spiral and chemical leaching, gave an extraction rate of 43.7% for Cu and 51.8% for Zn (Mercier *et al.*, 2007). The application of a WT on six metal-contaminated soils is proposed by Mercier (2001). The untreated soils had concentrations varying from 284 to 12,864 mg Cu·kg⁻¹ and from 784 to 4,574 mg Zn·kg⁻¹, while the WT removal rates were 51.8– 78.0% for Cu and 34.1–58.2% for Zn. Using the jig and WT separations, Laporte-Saumure (2010) obtained removal rates of 94–98% for Cu and 72–93% for Zn. The soil from a Canadian small-arm firing zone presented initial concentrations ranging from 2,900 to 11,500 mg·kg⁻¹ for Cu and from 380 to 1,400 mg·kg⁻¹ of Zn. The degree of liberation of metals was higher.

4.5.2.2 Simultaneous metal and PAH removal

In Table 4.5 are reported the results of treatment for metals and PAHs for MIX D. For each fraction, the concentration after treatment and the removal rate are specified. In the last columns, there are the concentrations before and after treatment for the total soil. The finest fractions (< 0.125 mm) were not treated, that is why a removal rate of 0% was considered in the calculation, and for the 1–10 mm fraction, only the 0.125–1 mm sub-fraction (treated by attrition and WT) was considered. Consequently, a mass recovery rate of 60.3% was used in the calculation (60.3% represents the 0.125–1 mm sub-fraction after WT treatment).

Similar to what was observed for metals in the > 25 mm fraction, the PAH levels were already under the legal limit, except for benzo[b,j,k]fluoranthene, whose concentration was near the limit (1.1 ± 0.9 mg·kg⁻¹ dry soil).

Fraction 10–25 mm

Attrition on the 10–25 mm fraction was undoubtedly effective for PAHs, with removal rates increasing from 97% to 100%. The Cu and Zn removals were comparable to those observed in MIX A, and this result is quite coherent because 80% of MIX D has the same composition as MIX A.

As previously explained, the 1–10 mm fraction was crushed to create a particle size smaller than 1 mm and then attrited with CAS. After attrition, two fractions were separated by a 0.125 mm sieve. The coarser fraction (0.125–1 mm), which represents 77% of the weight, was treated by WT. After attrition and WT, the PAH removal rates varied from 75% to 96%, with a total removal of 95% for the sum of all PAHs (Σ PAH). The PAH concentrations after treatment did not exceed criterion C. An important part of PAHs was removed by WT and not by attrition. Considering Σ PAH 43% was extracted by attrition and 52% by Wilfley table, the analyses of the three fractions coming out of WT indicated that the PAHs are mainly concentrated in the tailing, and this condition allows their separation from the decontaminated soil (middling). The Σ PAH concentrations in the three fractions were as follows : $13 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the concentrate ; $73 \pm 38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the middling ; and $6,100 \pm 1,260 \text{ mg kg}^{-1}$ in the tailing. The same trend was observed for each PAH analyzed.

Contrary to what was observed for PAHs, metal removal yields were unsatisfactory and were lower than those obtained for MIX A, MIX B and MIX C. Only 16% of Cu was extracted after attrition and WT, and treatment was not effective for Zn.

In the present study, no test was performed on the finest fraction produced after crushing, although acid extraction could be performed, as seen for MIX A, MIX B and MIX C, or as an alternative, it could be disposed.

Fraction 0.125–1 mm

The treatment of the 0.125–1 mm fraction was significantly effective for removing PAHs. With the exception of anthracene, whose removal rate was 30%, all PAH extractions were between 70 and 94%, with an average removal rate of 83%. The removal was principally due to the WT table separation and not to attrition.

To quantify the contributions of attrition and WT, in the following calculation, Σ PAH concentrations must be considered. Before attrition, the Σ PAH concentration in untreated soil was $510 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. After the WT treatments, the three fractions had the following concentrations: $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the concentrate, which represents the 3.5% of the mass; $84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the middling (the decontaminated soil) (86.2% of the total weight); and $3,380 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the tailing (10.3% of the total weight). From these results, the total concentrations of PAHs after attrition but before WT can be calculated. The estimated value was $420 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \Sigma$ PAH. The WT separation decreases the PAH concentration from 420 to 84 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; hence, if the total removal of Σ PAH was approximately 83%, 96% of this was due to the WT.

Tableau 4.5 Treatment for metal and HAP: MIX D.

	Mass (BT)	> 25 mm		10 - 25 mm		1 - 10 mm		0.125 - 1 mm		< 0.125 mm		Total		
		AT	RE (%)	AT	RE (%)	AT	RE (%)	AT	RE (%)	AT	RE (%)	BT	AT	RE (%)
Mass (BT)	(%)	20.5		19.3		27.5		17.3		15.4		100		
MR	(%)	100		96.5 ± 0.3		60.3 ± 1.7		86.1 ± 1.7		100			86	
Cu	(mg·kg⁻¹)	32 ± 13	0	120 ± 160	40	2000 ± 510	16	1 600 ± 210	44	3 400 ± 740	0	1 780 ± 350	1 160 ± 260	35
Zn	(mg·kg⁻¹)	51 ± 11	0	410 ± 250	40	3700 ± 890	-5	1 290 ± 20	63	3 400 ± 840	0	2 240 ± 210	1 410 ± 330	37
NAP	(mg·kg⁻¹)	0.07 ± 0.10	0	0.01 ± 0.02	100	0.4 ± 0.4	88	0.17 ± 0.24	92	0.05 ± 0.01	0	1.9 ± 1.8	0.12 ± 0.14	94
ACN	(mg·kg⁻¹)	0.01 ± 0.01	0	<0.01	100	0.02 ± 0.02	97	0.010 ± 0.001	94	0.15 ± 0.01	0	0.3 ± 0.2	0.03 ± 0.01	91
ACA	(mg·kg⁻¹)	0.03 ± 0.02	0	<0.01	100	0.5 ± 0.3	98	0.6 ± 0.8	88	0.4 ± 0.2	0	7.1 ± 6.1	0.23 ± 0.21	97
FLU	(mg·kg⁻¹)	0.07 ± 0.04	0	0.07 ± 0.08	98	0.9 ± 0.4	96	0.9 ± 1.0	88	0.5 ± 0.4	0	7.6 ± 5.9	0.4 ± 0.3	95
PHE	(mg·kg⁻¹)	2.4 ± 0.6	0	0.5 ± 0.3	99	14.5 ± 9.2	95	17.4 ± 21.2	85	16.1 ± 1.2	0	105 ± 82	8.1 ± 5.0	92
ANT	(mg·kg⁻¹)	0.09 ± 0.03	0	0.02 ± 0.04	100	3.0 ± 1.6	86	2.1 ± 0.8	30	0.30 ± 0.01	0	7.4 ± 8.6	0.9 ± 0.4	88
FLR	(mg·kg⁻¹)	1.9 ± 0.8	0	0.19 ± 0.07	100	12.6 ± 1.6	96	16 ± 20	85	18.2 ± 0.5	0	109 ± 91	7.8 ± 4.7	93
PYR	(mg·kg⁻¹)	1.4 ± 0.2	0	0.14 ± 0.06	100	9.0 ± 6.1	96	12 ± 14	84	13.8 ± 1.3	0	79 ± 67	5.7 ± 3.4	93
BAN	(mg·kg⁻¹)	0.76 ± 0.08	0	0.12 ± 0.06	99	5.5 ± 2.3	94	6.3 ± 6.3	82	7.5 ± 0.9	0	37 ± 32	3.2 ± 1.5	91
CRY	(mg·kg⁻¹)	0.8 ± 0.6	0	0.13 ± 0.07	99	5.3 ± 2.0	94	6.2 ± 6.1	83	7.8 ± 1.1	0	36 ± 30	3.2 ± 1.6	91
BFL	(mg·kg⁻¹)	1.1 ± 0.9	0	0.2 ± 0.1	99	8.0 ± 2.3	94	9.1 ± 8.1	81	12.4 ± 1.4	0	53 ± 46	4.9 ± 2.0	91
BAP	(mg·kg⁻¹)	0.54 ± 0.90	0	0.08 ± 0.06	99	4.8 ± 1.9	95	5.1 ± 5.0	82	7.0 ± 0.3	0	33 ± 30	2.8 ± 1.1	92
INP	(mg·kg⁻¹)	0.5 ± 0.4	0	0.05 ± 0.12	99	4.2 ± 1.4	93	3.9 ± 2.9	81	5.2 ± 2.5	0	23 ± 21	2.2 ± 1.1	90
DBA	(mg·kg⁻¹)	0.15 ± 0.10	0	0.04 ± 0.08	97	1.2 ± 0.2	75	0.8 ± 0.1	70	0.9 ± 0.4	0	2.1 ± 1.5	0.5 ± 0.1	77
BPR	(mg·kg⁻¹)	0.4 ± 0.3	0	0.41 ± 0.08	99	3.3 ± 1.7	94	3.2 ± 3.0	83	4.8 ± 0.7	0	22 ± 19	1.9 ± 0.9	91
Σ PAH	(mg·kg⁻¹)	10.3 ± 4.3	0	1.60 ± 0.99	99	73 ± 38	95	84 ± 90	83	95 ± 10	0	520 ± 440	42 ± 22	92

MR = Mass recovery

BT = Before treatment

AT = After treatment

RE = Removal

This result is probably the effect of the bonding of PAH to organic matter. To confirm this theory, an analysis was performed on the three fractions to identify a possible correlation between the PAH concentrations and the organic matter content. The TOC concentrations were 0.4% in the concentrates, 2.7% in the middling and 46.2% in the tailing. The PAH concentrations and TOC have the same trend.

Regarding metals, the Cu removal was lower compared to MIX A (44% versus 73%), but the Zn removal was stable at 63%.

Global results

As a general rule, the metals removals were less effective in the simultaneous treatment. However, regarding the total removal presented in Table 4.5, the < 0.125 mm fraction was possibly not treated. The choice not to treat the finest fraction was determined by the low PAH concentrations in soil < 0.125 mm. Because the metal concentrations are high, this fraction could be treated by chemical leaching to decrease the Cu and Zn concentrations. The results comparable to those of MIX A should be expected. In that case, an extraction of approximately 70% for Cu and 77% for Zn should be considered, and consequently, the metal concentrations for the total soil after treatment would decrease to $790 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Cu and $1,010 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Zn. The treatments successfully decontaminated soil of PAHs. Six PAHs exceeded criterion D, and three PAH exceeded criterion C before treatment. After treatment, all of the PAHs were below criterion C, with total removal rates increasing from 77 to 97%.

4.5.3 Techno-economic evaluation

The techno-economic model was applied to the two processes proposed in this paper : metal treatment and simultaneous metal and HAP treatment. Table 4.6 shows the costs estimated for both. In the case of metal treatment, parameters used for MIX A were used.

The approximate total cost estimated for the metal removal process was $116 \text{ US\$}\cdot\text{t}^{-1}$ of soil treated and $118 \text{ US\$}\cdot\text{t}^{-1}$ for the simultaneous removal of metals and PAHs. The USEPA reports the costs for physical treatment rising from 70 to $187 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-3}$ and for lixiviation from 358 to $1717 \text{ \$ m}^{-3}$ (FRTR, 2012). In Europe, a 2002 report estimated an average cost of $38\text{--}140 \text{ US\$}\cdot\text{t}^{-1}$ for chemical-physical treatment (Vik *et al.*, 2002). Including the PAH treatment made the price rise just 2%. Excluding the general and capital costs, in both cases, the waste management, soil transportation and disposal constituted the major cost, while the addition of CAS and uses of FeCl_3 and polymers (needed for treating PAHs) did not add a large cost.

Tableau 4.6 Techno-economic evaluation of the two soil decontamination scenarios*.

Cost (\$ t ⁻¹)	Metals	Metals + PAH
Direct operating cost		
Chemicals		
Sulfuric acid	6.38	6.38
Caustic soda	4.67	4.67
Surfactant (CAS)	-	0.13
FeCl ₃	-	0.01
Polymer	-	0.02
Labor		
Operating	6.03	6.03
Maintenance	0.90	0.90
Utilities		
Electricity	0.63	0.63
Process water	0.10	0.10
Fuel	6.30	6.30
Soil disposal	23.79	23.79
Waste management	10.83	10.83
Repair/Maintenance	3.81	3.81
Consumable	0.95	1.00
Laboratory	0.60	0.60
Sub-total	66.01	66.40
Indirect and general costs		
Administrative staff	1.04	1.04
Overhead	2.08	2.08
Insurance and taxes	5.71	5.99
Research and development	2.25	2.27
Capital costs†		
Funding	21.90	22.96
Debt service	13.78	14.44
Sub-total	49.78	51.82
Total	115.79	118.22

* Treatment capacity: 200 t d⁻¹ and 63 000 t yr⁻¹; Operating period: 20 h d⁻¹.

† Debt reimbursement period: 10 yrs, Annual interest rate: 5%.

4.6 Conclusion

This study demonstrates that soil contaminated by slag can be quite difficult to treat because large proportions of Cu and Zn are dispersed in the slag matrix.

The decontamination process applied to metal-contaminated soil generally gave a positive result for the removal of Cu and Zn. Metal was more difficult to extract from the less contaminated soil. The SEM-EDS analyses were useful to understand the difficulties with the use of gravimetric treatments to separate slags from soil and with the lower extraction rate observed for Zn. Thus, the sorting of slag and by-products could provide better results.

The possibility to integrate a treatment for PAHs has also been shown. The same process with the use of CAS could efficiently remove PAH from soil without any treatment step addition and while minimizing the cost increase. Regardless, the reduction of metal concentrations in the simultaneous treatment should be better understood. Finally, the shaking table proved to be more effective for the removal of PAHs than attrition alone. The process seems to have comparable costs to the physical/chemical treatments applied in Europe and the USA.

Acknowledgments

This project was funded by NSERC CRD and Tecosol inc. The authors would like to thank Myriam Chartier and Lan Huong Tran for their technical assistance.

RÉFÉRENCES

- Abdul AS, Gibson TL & Rai DN (1990) Selection of surfactants for the removal of petroleum-products from shallow sandy aquifers. *Ground Water* 28(6):920-926.
- Abumaizar RJ & Smith EH (1999) Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 70(1-2):71-86.
- ADEME (2012) *Réglementation spécifique - Sites pollués et sols*. ADEME, Site web: <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=16293> (Consulté le 8 mai 2012).
- Adriano DC (2001) *Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 883 p.
- Ahluwalia SS & Goyal D (2007) Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology* 98(12):2243-2257.
- Allen HE (2002) *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems: Importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes, and plants*. Society of Environment Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida.
- Alloway BJ (1995) *Heavy metals in soils*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 368 p.
- Alter H (2005) The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention. *Resources, Conservation and Recycling* 43(4):353-360.
- APHA (1999) *Standards methods for examination of water and wastewaters*. 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Arevalo EF, Stichnothe H, Thoming J & Calmano W (2002) Evaluation of a leaching process coupled with regeneration/recycling of the extractant for treatment of heavy metal contaminated solids. *Environmental Technology* 23(5):571-581.
- Arwidsson Z, Elgh-Dalgren K, von Kronhelm T, Sjöberg R, Allard B & van Hees P (2010) Remediation of heavy metal contaminated soil washing residues with amino polycarboxylic acids. *Journal of Hazardous Materials* 173(1-3):697-704.
- ATSDR (1995) *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR (2004) *Toxicological profiles for copper*. U.S Department of Health and Human Sevices, Atlanta, GA.
- Baltpurvins KA, Burns RC & Lawrance GA (1996) Heavy metals in wastewater: Modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. *Waste Management* 16(8):717-725.
- Banza AN, Gock E & Kongolo K (2002) Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy* 67(1-3):63-69.

- Barona A, Aranguiz I & Elias A (1999) Zinc and copper distribution in soils and their removal by chelating extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74(7):700-708.
- Bassi R, Prasher SO & Simpson BK (2000) Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress* 19(4):275-282.
- Bergeron M (2009) *Method of decontaminating soil*. Brevet No. CA 6,915,908, 3 février.
- Bisone S, Blais JF, Drogui P & Mercier G (2012a) Toxic metal removal from polluted soil by acid extraction. *Water, Air, & Soil Pollution* (Article sous presse)
- Bisone S, Blais JF & Mercier G (2012b) Counter-current metal leaching and precipitation for soil remediation. *Soil and Sediment Contamination* (Article soumis le 14 mars 2012).
- Biswas AK, Davenport WG, King M & Schleisinger ME (1976) *Extractive metallurgy of copper*. Pergamon Press, Oxford, Angleterre, 452 p.
- Blais JF, Djedidi Z, Cheikh RB, Tyagi RD & Mercier G (2008) Metals precipitation from effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 12(3):135-149.
- Blais JF, Dufresne S & Mercier G (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* 12(4):687-711.
- Bouchard S (2001) *Traitement du minerai: flottation, méthodes physiques*. Éditions Le Griffon d'argile, Sainte-Foy, QC, Canada, 373 p.
- Bouda M, Hammy F, Mercier G & Blais J-F (2009) Chemical leaching of metals from sewage sludge: comparative study by use three oxidizing agents (H_2O_2 , $FeCl_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$). *Water Environment Research* 81(5):523-531.
- BRGM (2008) *Base de données relatives à la qualité des sols*. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Paris, France.
- Brousseau Y, Dubé, J.S., Hardy, É. (2009) La solidification/stabilisation au ciment: un nouvel outil pour une gestion durable des sols contaminés. *Vecteur environnement* 42(2):54-58.
- CAC (2011) *Remediation on contaminated site*. Site web: <http://www.cement.ca/en/Remediation-of-Contaminated-Sites.html> (Consulté le 8 juin 2011).
- CCME (1997) *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols concernant le cuivre: Environnement et santé humaine*. Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 91 p.
- CCME (2007) *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et Santé humaine - Tableaux sommaires*. Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada.

- CCME (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons. Dans: *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health*. Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- CdM (2006) Norme in materia ambientale - Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Dans: *Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96*, Consiglio dei Ministri, Rome, Italie.
- CEAEQ (2003) *Méthode d'analyse. Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments: Méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide. MA.205 - Mét/P 1.0*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada.
- CEAEQ (2007) *Détermination des métaux assimilables: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 14 p.
- CEAEQ (2008) Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. in *Méthode d'analyse*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada. 28 p.
- Chapman PM, Wang F, Janssen CR, Goulet RG & Kamunde CN (2003) Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids: current status. *Human and Ecological Risk Assessment* 9(4):641-647.
- Chen S-Y & Lin P-L (2010) Optimization of operating parameters for the metal bioleaching process of contaminated soil. *Separation and Purification Technology* 71(2):178-185.
- Chen T-C, Macauley E & Hong A (1995) Selection and test of effective chelators for removal of heavy metals from contaminated soils. *Canadian Journal of Civil Engineering* 22:1185 - 1197.
- Cheng SF, Huang CY & Tu YT (2011) Remediation of soils contaminated with chromium using citric and hydrochloric acids: the role of chromium fractionation in chromium leaching. *Environmental technology* 32(8):879-889.
- Chopin EIB & Alloway BJ (2007) Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment* 373(2-3):488-500.
- Côme JW & Ducreux J (2001) Dépollution par injection de tensio-actifs d'un forage d'alimentation en eau potable contaminé par du fioul domestique. *L'Eau, l'industrie, les nuisances* 240:41-47.
- Cooper EM, Sims JT, Cunningham SD, Huang JW & Berti WR (1999) Chelate-assisted phytoextraction of lead from contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 28(6):1709-1719.

- Coudert L, Blais JF, Mercier G, Cooper P, Janin A, Zaviska F & Castonguay L (2011) Optimisation of copper removal from ACQ-, CA- and MCQ-treated wood using an experimental design methodology. *Journal of Environmental Engineering* (Article soumis le 22 décembre 2011).
- Dadkhah AA & Akgerman A (2002) Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Materials* 93(3):307-320.
- Dahlin CL, Williamson CA, Collins WK & Dahlin DC (2002) Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils. *Environmental Forensics* 3(2):191-201.
- De Michelis I, Ferella F, Karakaya E, Beolchini F & Vegliò F (2007) Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources* 172(2):975-983.
- De Pontevès C, Moilleron R, Meybeck M, Guegen Y, Thery S, Teil MJ, Garban B, Ollivon D, Chevreuil M, Blanchard M & Azimi S (2005) Conception d'un système expert dédié à la synthèse des données disponibles en matière de contamination par les polluants organiques (SEQUAPOP). in *Guide technique de SequaPOP - version 1: 0. Unité de recherché "structure et fonctionnement des systèmes hydriques continentaux"*, Paris, France, 39 p.
- Demirbas A (2008) Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157(2-3):220-229.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & Richer-Laflèche M (2008a) Metal-Contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 12(3):188-209.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & RicherLaflèche M (2008b) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152(1):1-31.
- Desai JD & Banat IM (1997) Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61(1):47.
- Dijkstra JJ, Meeussen JCL & Comans RNJ (2004) Leaching of heavy metals from contaminated soils: An experimental and modeling study. *Environmental Science & Technology* 38(16):4390-4395.
- DiPalma L & Ferrantelli P (2005) Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *Journal of Hazardous Materials* 122(1-2):85-90.
- DiPalma L, Ferrantelli P, Merli C & Petrucci E (2003) Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation. *Annali di Chimica* 93(12):1005-1011.
- DiPalma L & Mecozzi R (2007) Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 147(3):768-775.

- Djedidi Z, Bouda M, Souissi MA, Ben Cheikh R, Mercier G, Tyagi RD & Blais JF (2009) Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 172(2-3):1372-1382.
- Djedidi Z, Drogui P, Ben Cheikh R, Mercier G & Blais J (2005) Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *Journal of Environmental Engineering* 131(2):305-314.
- Dubé JS, Galvez-Cloutier R & Winiarski T (2002) Heavy metal transport in soil contaminated by residual light non-aqueous phase liquids (LNAPLs). *Canadian Geotechnical Journal* 39(2):279-292.
- Duchesne J & Mercier G (2003) Établissement d'une méthode de caractérisation minéralogique décrivant les sols contaminés par le plomb. *Canadian Geotechnical Journal* 40(4):731-741.
- Dueso N & Cadiere F (2009) *Traitabilité des sols pollués: Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances*. Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie, France, 124 p.
- Edwards DA, Luthy RG & Liu ZB (1991) Solubilization of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions. *Environmental Science & Technology* 25(1):127-133.
- EIONET (2005) *Overview of progress in the management of contaminated sites in Europe*. European Environment Agency. Copenhague, Danemark. Site web : <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1> (Consulté le 20 janvier 2012).
- EIONET (2007) *Progress in management of contaminated sites (CSI 015)*. European Environment Agency, Copenhague, Danemark. Site web : <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1> (Consulté le 15 mai 2012).
- Enviroconseil (2001) *Caractérisation environnementale aux sites de Stelco, Lapalme, Rive-Sud et Cintube/Stelfill Montréal, Lachine (Québec)*. Rapport final. Parc Canada, Montréal, QC, Canada. 118 p.
- ETCS (1998) *Topic Report - Contaminated sites*. ETCS, European Environment Agency, Copenhague, Danemark.
- Evanko CR & Dzombak DA (1997) Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater. Dans: *E Series*. G-WRTA, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
- Finzgar N, Kos B & Lestan D (2005) Heap leaching of lead contaminated soil using biodegradable chelator [S,S]-ethylenediamine disuccinate. *Environmental Technology* 26(5):553-560.
- Florea A-M & Büsselberg D (2006) Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals* 19(4):419-427.

- FRTR (2012) *Remediation technologies screening matrix and references guide, Version 4.0.*, Site web: http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html (Consulté le 17 mai 2012).
- Gaber RCJ & Neylon DC (1978) Extraction of metals and phosphorus from incinerated municipal sewage sludge. *Proceeding of the 32nd Industrial Waste Conference*. Lafayette, Indiana, pp. 39-49.
- Giacomino A, Malandrino M, Abollino O, Velayutham M, Chinnathangavel T & Mentasti E (2010) An approach for arsenic in a contaminated soil: Speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution* 158(2):416-423.
- Gorai B, Jana RK & Premchand (2003) Characteristics and utilisation of copper slag - a review. *Resources, Conservation and Recycling* 39(4):299-313.
- Gosselin A, Blackburn D & Bergeron M (1999) *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologiques minéralurgiques*. Ministère des Travaux publics et Services gouvernementaux du Canada, Sainte-Foy, QC, Canada, 134 p.
- Guha S, Jaffe PR & Peters CA (1998a) Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environmental Science & Technology* 32(15):2317-2324.
- Guha S, Jaffe PR & Peters CA (1998b) Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant. *Environmental Science & Technology* 32(7):930-935.
- Haigh SD (1996) A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment* 185(1-3):161-170.
- Hauser L, Tandy S, Schulin R & Nowack B (2005) Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. *Environmental Science & Technology* 39(17):6819-6824.
- Hébert J (2006) *Bilan sur la gestion des terrains contaminés en date du 1er février 2005*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 77 p.
- Hong KJ, Tokunaga S & Kajiuchi T (2002) Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* 49(4):379-387.
- Huang HL & Lee WMG (2001) Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration. *Chemosphere* 44(5):963-972.
- ICPS (1998) *Copper: Environmental health criteria*. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. Site web: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm> (Consulté le 20 mars 2011).
- Iskandar IK (2001) *Environmental restoration of metals-contaminated soils*. Lewis Publishers - CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 304 p.

- Jang M, Hwang JS, Choi SI & Park JK (2005) Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere* 60(3):344-354.
- Janin A, Blais JF, Mercier G & Drogui P (2009a) Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3):1099-1105.
- Janin A, Riche P, Blais JF, Mercier G, Cooper P & Morris P (2012) Counter-current acid leaching process of copper azole treated wood waste. *Environmental Technologies* (Article sous presse).
- Janin A, Zaviska F, Drogui P, Blais JF & Mercier G (2009b) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy* 96(4):318-326.
- Juwarkar AA, Nair A, Dubey KV, Singh SK & Devotta S (2007) Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils. *Chemosphere* 68(10):1996-2002.
- Kaasalainen M & YliHalla M (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution* 126(2):225-233.
- Kabata-Pendias A & Pendias H (2001) *Trace elements in soils and plants*. 3^{ème} Edition, CRC Press LCL, Boca Raton, Florida.
- Khodadoust AP, Bagchi R, Suidan MT, Brenner RC & Sellers NG (2000) Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Journal of Hazardous Materials* 80(1-3):159-174.
- Khodadoust AP, Lei L, Antia JE, Bagchi R, Suidan MT & Tabak HH (2005a) Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged harbor sediments. *Journal of Environmental Engineering. ASCE* 131(3):403-409.
- Khodadoust AP, Reddy KR & Maturi K (2005b) Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials* 117(1):15-24.
- Ko I, Chang YY, Lee CH & Kim KW (2005) Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *Journal of Hazardous Materials* 127(1-3):1-13.
- Ko I, Lee CH, Lee KP, Lee SW & Kim KW (2006) Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing. *Environmental Progress* 25(1):39-48.
- Lafrance P & Lapointe M (1998) Mobilization and Co transport of pyrene in the presence of *pseudomonas aeruginosa* UG2 biosurfactants in sandy soil columns. *Ground Water Monitoring & Remediation* 18(4):139-147.
- Laporte-Saumure M, Martel R & Mercier G (2010) Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in canadian small arm firing ranges backstop soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 213(1):171-189.

- Lecomte P (1995) *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*. Lavoisier TEC & DOC, Paris, France, 198 p.
- Lee B-D & Hosomi M (2000) Ethanol washing of PAH-contaminated soil and Fenton oxidation of washing solution. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2(1):24-30.
- Lee CS & Kao MM (2004) Effects of extracting reagents and metal speciation on the removal of heavy metal contaminated soils by chemical extraction. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 39(5):1233-1249.
- Lee RF & Ryan C (1983) Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine waters and sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40(S2):86-94.
- Lens P, Grotenhuis T, Malina G & Tabak H (2005) *Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications*. IWA Publishing, London - Seattle, 523 p.
- Leoz-Garziandia E, Bocquet N, Marilere M & Lacroix G (2000) *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant*. INERIS - Laboratoire centrale de surveillance de la qualité de l'air, Verneuil-en-Halatte, France.
- Leštan D, Luo C-I & Li X-d (2008) The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution* 153(1):3-13.
- Li JL & Chen BH (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science* 57(14):2825-2835.
- Li MS (2006) Ecological restoration of mineland with particular reference to the metalliferous mine wasteland in China: A review of research and practice. *Science of the Total Environment* 357(1-3):38-53.
- Lin HK, Man XD & Walsh DE (2001) Lead removal via soil washing and leaching. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 53(12):22-25.
- Lippman M (2000) *Environmental toxicants. Human exposures and their health effects* John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 987 p.
- Manser R, Barley R & Wills B (1991) The shaking table concentrator-The influence of operating conditions and table parameters on mineral separation-The development of a mathematical model for normal operating conditions. *Minerals Engineering* 4(3-4):369-381.
- Marino MA, Brica RM & Neale CN (1997) Heavy metal soil remediation: The effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environmental Progress* 16(3):208-214.
- Masscheleyn PH, Tack FM & Verloo MG (1999) A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water, Air & Soil Pollution* 113(1-4):63-76.

- Maturi K & Reddy KR (2006) Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere* 63(6):1022-1031.
- Maturi K & Reddy KR (2008) Extractants for the removal of mixed contaminants from soils. *Soil & Sediment Contamination* 17(6):586-608.
- McCray JE, Bai G, Maier RM & Brusseau ML (2001) Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology* 48(1-2):45-68.
- MDDEP (2003) *Loi sur la qualité de l'environnement*. Éditeur officiel du Québec, Québec, QC, Canada.
- Mercier G (2000) *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre, Université Laval, Québec, QC, Canada, 201 p.
- Mercier G, Blais JF & Chartier M (2007) Pilot-scale decontamination of soils polluted with toxic metals by mineral processing technology and chemical leaching. *Journal of Environmental Engineering and Science* 6(1):53-64.
- Mercier G, Duchesne J & Blackburn D (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *Journal of Environmental Engineering* 127(4):348-358.
- Mercier G, Duchesne J & Blackburn D (2002) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water, Air, & Soil Pollution* 135(1):105-130.
- Meunier N, Blais JF & Tyagi RD (2004) Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* 73(3-4):225-235.
- Meunier N, Drogui P, Mercier G & Blais JF (2009) Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* 67(1):110-116.
- Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Blais JF & Mercier G (2006a) Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. *Journal of Environmental Engineering* 132:545 - 554.
- Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Mercier G & Blais JF (2006b) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials* 137(1):581-590.
- Mouton J (2008) *Procédé simultané de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb*. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Eau, Université du Québec - INRS-ETE, Québec, QC, Canada, 208 p.
- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2009a) Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water, Air, & Soil Pollution* 197(1):381-393.

- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2010) Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *Journal of Environmental Engineering* 136(10):1063-1075.
- Mouton J, Mercier G, Drogui P & Blais JF (2009b) Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of the Total Environment* 407(20):5402-5410.
- Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D & Protonotarios V (2006) Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere* 63(10):1632-1640.
- Mulligan CN, Yong R & Gibbs B (2001a) Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials* 85(1-2):111-125.
- Mulligan CN (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution* 133(2):183-198.
- Mulligan CN & Wang SL (2006) Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam. *Engineering Geology* 85(1-2):75-81.
- Mulligan CN, Yong RN & Gibbs BF (2001b) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60(1-4):193-207.
- Naja GM & Volesky B (2009) Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and radionuclides in the environment. Dans: *Heavy metals in the environment*, Wang LK, Chen JP Hung YT, Shammas NK (Éditeurs), CRC Press LCL, Boca Raton, Florida, pp. 13-61.
- Neale CN, Bricka RY & Chao AC (1997) Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. *Environmental Progress* 16(4):274-280.
- Nedwed T & Clifford DA (2000) Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions. *Environmental Progress* 19(3):197-206.
- Neilson JW, Artiola JF & Maier RM (2003) Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents. *Journal of Environmental Quality* 32(3):899-908.
- Ortega LM, Lebrun R, Blais JF & Hausler R (2007) Treatment of an acidic leachate containing metal ions by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 54(3):306-314.
- Ortega LM, Lebrun R, Blais JF, Hausler R & Drogui P (2008) Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Research* 42(8-9):1943-1952.
- Papassiopi N, Tambouris S & Kontopoulos A (1999) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water, Air & Soil Pollution* 109(1-4):1-15.
- Parcs-Canada (2009) *Réhabilitation Environnementale des sols. Site 3.1 du canal de Lachine*. Parcs Canada, Travaux publics et Services gouvernementaux Canada, Région du Québec, Montréal, QC, Canada.

Parcs-Canada (2012) *Lieu historique national du Canal-de-Lachine*. Site web: <http://www.pc.gc.ca/fra/lhn-nhs/qc/canallachine/index.aspx> (Consulté le 10 novembre 2011).

Paspaliaris I, Papassiopi N, Xenidis A & Hung YT (2010) Soil remediation. Dans: *Handbook of advanced industrial and hazardous wastes treatment*, Wang LK, Hung YT, Shammas, NK (Éditeurs) CRC Press LCL, Boca Raton, Florida, pp 519-570.

Paul BC, Sohn HY & McCarter MK (1992) Model for ferric sulfate leaching of copper ores containing a variety of sulfide minerals: Part I. Modeling uniform size ore fragments. *Metallurgical and Materials Transactions B* 23(5):537-548.

Pennell KD, Abriola LM & Weber WJ (1993) Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environmental Science & Technology* 27(12):2332-2340.

Peralta-Videa JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G & Gardea-Torresdey J (2009) The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 41(8-9):1665-1677.

Peters RW (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 66(1-2):151-210.

Pichard A, Bisson M, Diderich R, Hulot C, Houeix N, Lacroix G, Lefevre J, Leveque S, Magaud H & Morin A (2005a) Zinc et ses dérivés. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, Verneuil-en-Halatte, France, 69 p.

Pichard A, Bisson M, Houeix N, Gay G, Lacroix G, Lefevre J, Magaud H, Migne V, Morin A & Tissot S (2005b) Cuivre et ses dérivés. INERIS-Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, Verneuil-en-Halatte, France, 66 p.

Pociecha M & Lestan D (2009) EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution. *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3):533-539.

Pociecha M & Lestan D (2010) Electrochemical EDTA recycling with sacrificial Al anode for remediation of Pb contaminated soil. *Environmental Pollution* 158(8):2710-2715.

Prak DJL & Pritchard PH (2002) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Research* 36(14):3463-3472.

Reddy KR & Chinthamreddy S (2000) Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils. *Soil & Sediment Contamination* 9(5):449-462.

Reed BE, Carriere PC & Moore R (1996) Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂. *Journal of Environmental Engineering* 122(1):48-50.

Rehmann L, Prpich GP & Daugulis AJ (2008) Remediation of PAH contaminated soils: application of a solid-liquid two-phase partitioning bioreactor. *Chemosphere* 73(5):798-804.

Remon E, Bouchardon JL, Cornier B, Guy B, Leclerc JC & Faure O (2005) Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill:

- Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution* 137(2):316-323.
- Ren W-X, Li P-J, Geng Y & Li X-J (2009) Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3):164-169.
- Rogers JE & Li SW (1985) Effect of metals and other inorganic ions on soil microbial activity: Soil dehydrogenase assay as a simple toxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34(1):858-865.
- Rosen MJ (1989) *Surfactant and interfacial phenomena*. 2^{ème} Édition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 431 p.
- Semer R & Reddy KR (1996) Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam. *Journal of Hazardous Materials* 45(1):45-57.
- Shammas NK (2009) Management and Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil. Dans: *Heavy Metals in the Environment*, Wang LK, Chen JP Hung YT, Shammas NK (Éditeurs), CRC Press LCL, Boca Raton, Florida, pp. 381-429.
- Sharma RK & Agrawal M (2005) Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of Environmental Biology* 26(2):301-313.
- Shen GQ, Lu YT & Hong JB (2006) Combined effect of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons on urease activity in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63(3):474-480.
- Shen H, Forssberg E & Nordström U (2004) Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. *Resources, Conservation and Recycling* 40(3):245-271.
- Shen YF, Xue WY, Li W & Tang YL (2008) Selective recovery of nickel and cobalt from cobalt-enriched Ni-Cu matte by two-stage counter-current leaching. *Current Opinion in Biotechnology* 60(2):113-119.
- Silva A, Delerue-Matos C & Fiúza A (2005) Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* 124(1-3):224-229.
- Simeon N, Mercier G, Biais JF, Ouvrard S, Cébron A, Leyval C, Goergen J-L & Guedon E (2008) Décontamination de sols pollués par les hydrocarbures aromatiques polycycliques par biodégradation en présence de substrats organiques supplémentaires. *Journal of Environmental Engineering and Science* 7(5):467-479.
- Steele MC & Pichtel J (1998) Ex-situ remediation of a metal-contaminated Superfund soil using selective extractants. *Journal of Environmental Engineering* 124(7):639-645.
- Sun B, Zhao FJ, Lombi E & McGrath SP (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution* 113(2):111-120.
- Taillard V (2010) *Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb*. Mémoire de Maîtrise en Sciences de l'Eau, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 273 p.

- Tandy S, Bossart K, Mueller R, Ritschel J, Hauser L, Schulin R & Nowack B (2004) Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science & Technology* 38(3):937-944.
- Tessier A, Campbell P & Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7):844-851.
- Tokunaga S & Hakuta T (2002) Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere* 46(1):31-38.
- Tucker P, Lewis K & Wood P (1991) Computer optimisation of a shaking table. *Minerals Engineering* 4(3-4):355-367.
- USEPA (1990a) *Soil washing treatment*. Engineering Bulletin, EPA/540/2-90/017, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA (1990b) *Solvent extraction treatment*. Engineering Bulletin, EPA/540/2-90/013, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA (1997a) *Clean up the nation's waste sites: markets and technology trends*. EPA/542/R-96/005. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 256 p.
- USEPA (1997b) *Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb*. Engineering Bulletin EPA/540/S-97/500. U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC, 21 p.
- USEPA (2000) Innovative remediation technologies: field-scale demonstration projects in North America, 2nd Edition. Dans: *Office of Solid Waste and Emergency Response*, U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC, 139 p.
- USEPA (2004a) *Cleaning up the nation's waste sites markets and technology trends, 4th Ed.* U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC, 50 p.
- USEPA (2004b) Treatment technologies for site clean up: annual status report, 11th Ed., Dans: *Solid Waste and Emergency Response*, U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC, 170 p.
- USEPA (2007) Treatment technologies for site cleanup: annual status report, 12th Ed. Dans: *Solid Waste and Emergency Response*, U.S. Environment Protection Agency, Washington, DC, 66 p.
- USEPA (2012) *NPL Site totals by status and milestone*. USEPA. Site web: <http://www.epa.gov/superfund/sites/query/queryhtm/npltotal.htm> (Consulté le 8 mai 2012).
- VanBenschoten JE, Matsumoto MR & Young WH (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering* 123(3):217-224.
- Vik EA & Bardos P (2002) *Remediation of contaminated land - technology implementation in Europe*. Dans: the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental

- Technologies in Europe. CLARINET, Umweltbundesamt - Federal Environment Agency, Vienne, Autriche, 174 p.
- Ville de Québec (2004) *Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées*. Règlement R.V.Q. 416., Ville de Québec, QC, Canada, 22 p.
- Vipulanandan C & Ren X (2000) Enhanced solubility and biodegradation of naphthalene with biosurfactant. *Journal of Environmental Engineering* 126(7):629-634.
- Wasay SA, Barrington S & Tokunaga S (1999) Efficiency of GAC for treatment of leachate from soil washing process. *Water, Air & Soil Pollution* 116(3-4):449-460.
- Wasay SA, Barrington S & Tokunaga S (2001) Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns. *Water, Air & Soil Pollution* 127(1-4):301-314.
- West CC & Harwell JH (1992) Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* 26(12):2324-2330.
- Wild SR & Jones KC (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88(1):91-108.
- Williford CW & Bricka RM (2001) Physical separation of metal-contaminated soils. Dans: *Environmental Restoration of Metals Contaminated Soils*. Iskandar IK (Éditeur), Lewis Publishers, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, pp. 121-165.
- Wills B (1988) *Mineral processing technology*. Pergamon Books Inc., Elmsford, NY, 650 p.
- Wong CSC, Li XD & Thornton I (2006) Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution* 142(1):1-16.
- Wuana RA, Okiemen FE & Imborvungu JA (2010) Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *Environmental Science & Technology* 7(3):485-496.
- Xing W & Hendriks C (2006) Decontamination of granular wastes by mining separation techniques. *Journal of Cleaner Production* 14(8):748-753.
- Xu YH & Zhao DY (2005) Removal of copper from contaminated soil by use of poly(Amidoamine) dendrimers. *Environmental Science & Technology* 39(7):2369-2375.
- Yang Z, Rui-lin M, Wang-dong N & Hui W (2010) Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy* 103(1-4):25-29.
- Yeom IT, Ghosh MM & Cox CD (1996) Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 30(5):1589-1595.
- Zeng QR, Sauve S, Allen HE & Hendershot WH (2005) Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution* 133(2):225-231.

Zhu LZ & Feng SL (2003) Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nomonic surfactants. *Chemosphere* 53(5):459-467.



ANNEXE I

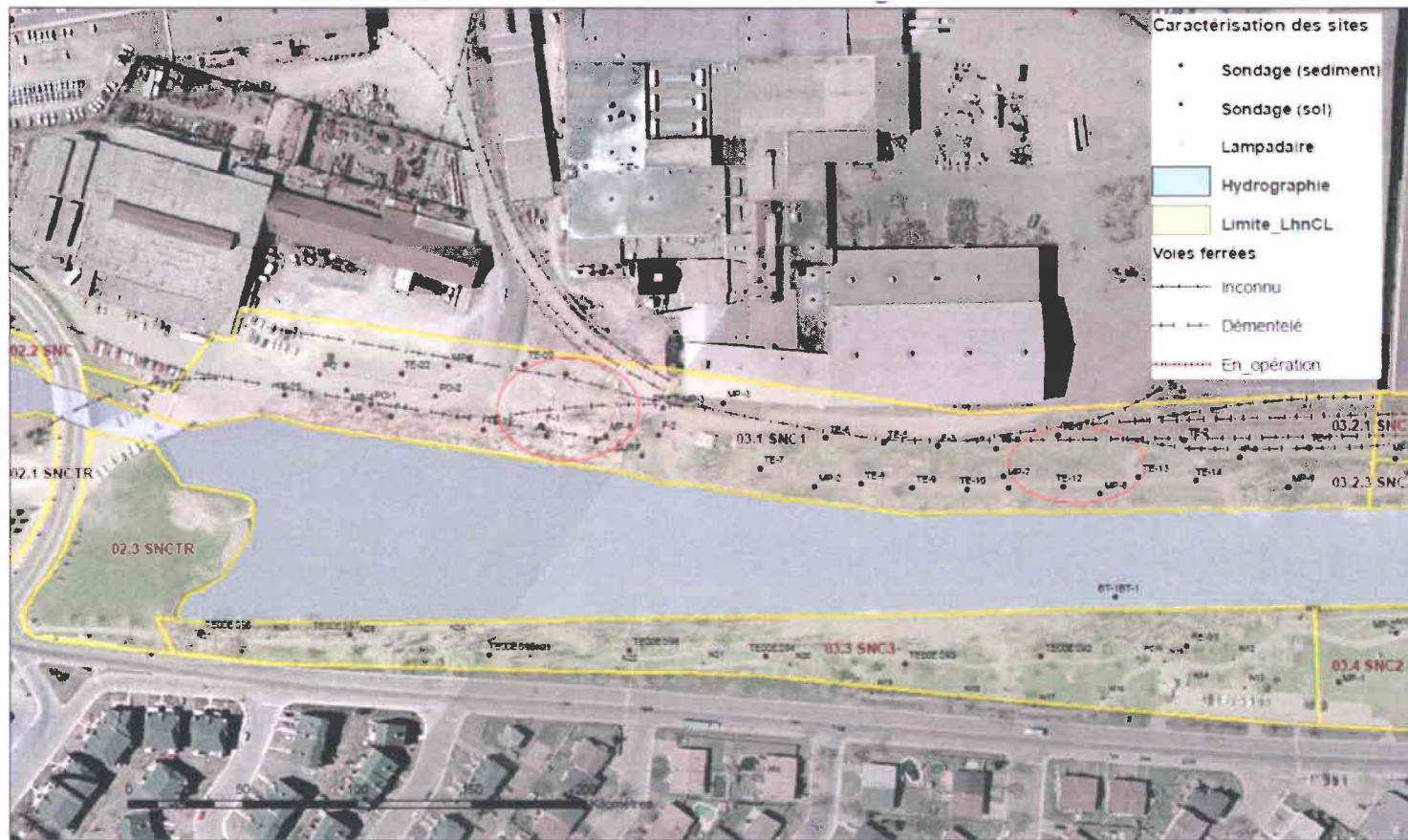


Photo aérienne du site d'échantillonnage dans le Secteur Lachine (Montréal). Source : base de données Parc Canada. Système de coordonnée : MTM, NAD 83, Zone 8. Conception : Service de géomantique, Secteur Lachine, septembre 2005.



ANNEXE II

Extractions séquentielles (Méthode de Tessier modifiée)

Pour chaque fraction sélectionnée sont reportés les réactifs utilisés.

1. Métaux échangeables :

Extraction avec $MgCl_2$ ajusté à pH 7 avec NaOH.

Les métaux en petits quantités sont adsorbés par les constituants majeurs du sol et des sédiments (argile, hydroxydes de Mg et de Fe, acides humiques). Les changements dans la composition ionique vont affecter les processus d'adsorption-désorption.

Le $MgCl_2$ n'affecte pas les silicates, les sulfures, ou la matière organique. Les oxydes de Fe et de Mg ne sont pas solubilisés de façon significative à pH 7,0. Les carbonates sont partiellement dissous (2-3 %).

2. Métaux liés aux carbonates :

NaOAc ajusté à pH 5 avec HOAc CH_3COOH .

Un pourcentage significatif de métaux peut être associé aux carbonates. Cette fraction est susceptible au changement de pH.

3. Oxydes de manganèse et de fer :

Les oxydes de Mg et de Fe existent sous forme de nodules, concrétions, liants entre les particules, ou simplement recouvrent les particules. Ils sont thermodynamiquement instables sous conditions anoxiques.

3a. Oxydes de manganèse :

NH₂OH·HCl 0,1M dans HNO₃ (pH 2).

3b. Oxydes de fer :

NH₂OH·HCl 0,04M dans HOAc et chauffer.

4. Métaux liés à la matière organique :

HNO₃ 0,02 M, H₂O₂ ajusté à pH 2 avec NH₄OAc et chauffer.

Les métaux peuvent se lier à différents formes de composés organiques : organismes vivants, détritus, particules minérales.

Sous conditions oxydantes la matière organique peut être dégradée et relarguer les métaux.

5. Métaux liés à la matière cristalline :

HNO₃ à 200°C, ensuite extraction avec HClO₄ et HF.

La fraction résiduelle représente ce qui reste après que les autres fractions ont été éliminées, autrement dit, les minéraux primaires et secondaires qui peuvent avoir des métaux en trace dans leur structure.

