

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Eau, Terre et Environnement

**TRAITEMENT PHYSIQUE DE SOLS CONTAMINÉS PAR DES HAP ET
RETRAITEMENT
DES CONCENTRÉS DE HAP POUR VALORISER LES SOLS**

Par

Guillaume Nielsen

Mémoire présenté

Pour l'obtention du grade de Maître en sciences (M.Sc.) en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Examineur externe	Catherine Mulligan Université Concordia
Examineur interne	Mario Bergeron INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE
Directeur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant travaillé à mes côtés durant ces deux années d'étude et qui ont contribué à l'aboutissement de ces recherches.

Ma plus vive reconnaissance revient à mon directeur de recherche, Monsieur Guy Mercier pour son accueil au sein de l'INRS, son encadrement et la confiance qu'il a montré à mon égard. Je remercie également mon co-directeur Monsieur Jean François Blais pour ses conseils avisés.

Je remercie tous ceux qui ont contribué au quotidien au bon déroulement de mes recherches soit Madame Lan Huong Tran pour son expertise quant à l'analyse des HAP, Monsieur Aymeric Desmoulin, stagiaire qui a été d'une grande aide au niveau des opérations et manipulations et Vincent Taillard, ancien étudiant en maîtrise pour lequel j'ai travaillé en tant que stagiaire, qui m'a donné l'envie de continuer dans ce domaine et qui m'a fait profiter de son expérience et de son savoir.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant envers Madame Myriam Chartier avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler et qui, plus qu'une collègue de travail, a su me guider implicitement dans mes travaux.

RÉSUMÉ

Au XIX^{ème} siècle, le développement de l'industrialisation a laissé des marques et des terrains contaminés un peu partout à travers le monde. Ces activités industrielles ont une importance capitale pour la santé économique d'une nation. Elles sont aussi hélas génératrices de contamination et de pollution pouvant mettre en danger la santé des écosystèmes et de la population.

Au Québec seulement en 2005, 102 356 t.m ont été enfouies. Pour cette même année, 425 000 t.m. de sols ont été gérées au total, la proportion enfouie était d'environ 25 %. En 2009, le tonnage total géré a été de 785 000 t.m. dont 296 658 t.m. ont été enfouies. La proportion de l'enfouissement a donc augmenté de plus de 200 % depuis 2005 et le marché issu du traitement de sol est donc en plein essor.

Les travaux de recherche du présent projet ont permis de développer deux techniques de traitement adaptées à deux sols contaminés en hydrocarbures aromatiques polycyclique. Le premier sol est issu de la base militaire de Valcartier et est contaminé en HAP sous la forme de morceaux de pigeons d'argile de 2mm à 10mm.

Les attritions successives ont été développées pour répondre à la contamination grossière de l'ancien champ de tir aux pigeons d'argile et peut être résumé comme suit.

Le sol est tamisé et les fractions 2-5mm (qui représente 11% du sol total) et 5-10mm (6% du sol total) subissent des attritions avec surfactants et dont la rotation de l'hélice induit une abrasion des morceaux de pigeons d'argile. Cette abrasion permet de faire passer les pépites de HAP, moins denses que les roches du sol dans une fraction granulométrique inférieure et sont

séparées du reste du sol par tamisage. Après trois étapes d'attritions-tamisages, 53,6% de la fraction 2-5mm passe d'une contamination initiale de 790 mg.kg^{-1} à 111 mg.kg^{-1} et subit donc un abattement de la concentration en HAP de 86%. Pour sa part, 60% de la fraction 5-10mm passe d'une contamination initiale de 2634 mg.kg^{-1} à 110 mg.kg^{-1} et subit donc un abattement de 96%. En raison des normes MDDEPQ qui établit des critères à respecter pour chaque molécule de HAP, ces 2 fractions restent dans la plage C-D du MDDEPQ.

La fraction <2mm (qui représente 76% du sol total) est traitée par flottation avec surfactant ce qui permet de faire passer 96% de cette fraction dans la plage A-B du MDDEPQ.

Le deuxième sol est un « concentré », c'est-à-dire un sol ayant une grande proportion de sol fin (environ 99%) et 1% de HAP ayant concentré la contamination de façon très importante pendant un procédé de traitement des HAP.

Il est pour sa part traité par extraction chimique par solvant : le sol à traiter est mis en pulpe dans le solvant (dichlorométhane). La solution est alors brassée par un agitateur magnétique durant une durée déterminée. Une fois le brassage ou « l'extraction » terminée, le solvant est séparé du sol par centrifugation et est remis en pulpe dans une nouvelle solution de dichlorométhane. On répète ce processus d'extractions successives trois fois ce qui permet de faire passer le sol dans la plage B-C du MDDEPQ en passant d'une contamination initiale de 5510 mg.kg^{-1} à $89,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Une analyse technico-économique a montré que le procédé d'extractions successives est compétitif par rapport à l'enfouissement ou l'incinération des concentrés et une demande de brevet est à l'étude.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES ÉQUATIONS	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xv
INTRODUCTION	1
1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques	7
1.1.1 Définition, structures et propriétés	7
1.1.2 Sources de HAP.....	11
1.1.3 Toxicité.....	14
1.2 Aspects réglementaires	17
1.2.1 Au Québec	17
1.2.2 Au Canada.....	18
1.2.3 En France	18
1.3 Techniques de réhabilitation des sols contaminés	20
1.3.1 Introduction	20
1.3.2 Avant traitement	21
1.3.3 Techniques de réhabilitation de sol contaminés en HAP	24
2 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE ET OBJECTIFS.....	33
2.1 Introduction	33
2.2 Hypothèses et objectifs	35
3 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	37
3.1 Caractérisation des sols	37
3.1.1 Caractérisation du sol Valcartier.....	37
3.1.2 Caractérisation des concentrés	39
3.2 Techniques et procédés de décontamination.....	40
3.2.1 Attritions successives.....	40
3.2.2 Traitement des concentrés.....	43

3.2.3	Méthodes d'analyse.....	47
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	49
4.1	Caractérisation du sol Valcartier	49
4.1.1	Granulométrie du sol Valcartier	49
4.1.2	Granulochimie du sol Valcartier	50
4.2	Caractérisation des concentrés	52
4.2.1	Granulométrie des concentrés	52
4.2.2	Granulochimie des concentrés	53
4.3	Présentation des résultats d'attritions successives	55
4.3.1	Fraction granulométrique 5-10 mm	55
4.3.2	Fraction granulométrique 2-5 mm	63
4.3.3	Fraction granulométrique < 2 mm.....	70
4.3.4	Traitement des fractions fines du procédé d'attritions successives.....	71
4.3.5	Conclusion – Attritions successives	72
4.4	Premiers essais de décontamination avec le Soxhlet	74
4.4.1	Solvants.....	74
4.4.2	Résultats Soxhlet	75
4.4.3	Conclusion Soxhlet.....	76
4.5	Extractions successives pour traiter les concentrés.....	77
4.5.1	Principe de fonctionnement	77
4.5.2	Premières expériences.....	78
4.5.3	Résultats	81
4.5.4	Interprétation des résultats.....	83
4.5.5	Détermination du procédé optimal d'extractions successives	84
4.5.6	Détermination par analyse statistique	92
5	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	105
6	BIBLIOGRAPHIE.....	109
7	ANNEXES	117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés physico-chimiques de quelques HAP (Mouton, 2008).....	9
Tableau 1.2	HAP prédominants dans les émissions de différentes sources (Leoz-Garziandia et al, 2000)	13
Tableau 1.3	Toxicité des HAP (Leoz-Garziandia et al, 2000).....	15
Tableau 1.4	Valeur toxicologiques de référence pour quelques HAP (Doornaert & Pichard, 2003)	16
Tableau 1.5	Comparaison de quelques valeurs limites (mg.kg^{-1}) de quelques HAP en fonction du pays d'origine	19
Tableau 1.6	Résultats de décontamination du sol TR29C par le procédé Organometox (Mercier et al, 2010a).....	32
Tableau 4.1	Concentration (mg.kg^{-1}) en HAP et de chaque fraction pour le sol Valcartier	51
Tableau 4.2	Concentration (mg.kg^{-1}) en HAP d'un pigeon d'argile selon les analyses Maxxam et INRS.....	51
Tableau 4.3	Concentration (mg.kg^{-1}) en HAP des boues d'attrition de Valcartier selon la fraction granulométrique concernée.....	54
Tableau 4.4	Abattement de la concentration en HAP selon les attritions-tamisages sur la fraction 5-10 mm	59
Tableau 4.5	Teneurs (mg.kg^{-1}) des molécules de HAP dépassant le critère C imposé par les normes gouvernementales en fonction des attritions successives sur la fraction 5-10 mm du sol Valcartier étudié.....	60
Tableau 4.6	Moyenne des sols, en fonction de leur granulométrie, récupérés après chaque attrition sur la fraction de 5-10 mm.....	62
Tableau 4.7	Abattement de la concentration en HAP selon les attritions-tamisages sur la fraction 2-5 mm (tous les ST confondus 30 et 60% ST).....	66

Tableau 4.8	Teneurs (mg.kg^{-1}) des molécules de HAP dépassant le critère C imposé par les normes gouvernementales en fonction des attritions successives sur la fraction 2-5 mm du sol Valcartier étudié.....	67
Tableau 4.9	Bilan massique des pépites de HAP contenues dans les sols traités au cours de différentes attritions successives sur la fraction 2-5 mm	68
Tableau 4.10	Moyenne des sols, en fonction de leur granulométrie, récupérés après chaque attrition sur la fraction de 5-10 mm	69
Tableau 4.11	Solvants et quelques une de leurs caractéristiques (Windholz et al, 1983)	74
Tableau 4.12	Présentation des résultats obtenus par extraction Soxhlet.....	75
Tableau 4.13	Détails des résultats obtenus sur le procédé no. 1 d'extractions successives pour 40 g de sol.....	82
Tableau 4.14	Présentation des 13 différents procédés expérimentés et la concentration en HAP du sol traité.....	85
Tableau 4.15	Coûts ($\$. \text{tm}^{-1}$) des produits et technologies utilisés dans le procédé d'extractions successives. (Chemical Market Reporter, ICIS Chemical Business, 2006).....	89
Tableau 4.16	Estimation du coût approximatif de traitement du procédé no. 1 (progiciel INRS) (selon les prix Chemical Market Reporter, ICIS Chemical Business, 2006).....	90
Tableau 4.17	Description des 13 procédés d'extractions successives et leurs coûts de traitement.....	91
Tableau 4.18	Conditions expérimentales et résultats de la matrice d'essais du plan Box-Behnken.....	96
Tableau 4.19	Résultats et désirabilité du plan Box Behnken	97
Tableau 4.20	Coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé.....	102
Tableau 4.21	Affectation du bilan économique en fonction de la modification de certains paramètres	103

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Composition approximative d'une terre de surface représentative: (A) Volume en pourcentage de sol total; (B) pourcentage massique de la phase solide d'un sol (Kabata Pendias, 2001).....	6
Figure 1.2	Représentation chimique de quelques HAP (Mouton, 2008)	8
Figure 1.3	Distribution de la matière organique dans un goudron de houille, exprimée en pourcentage de Carbone Organique Total (COT), avec $COT = 900 \text{ g.kg}^{-1}$ (selon les 16 HAP de la liste USEPA) (Jouannin, 2004).....	12
Figure 1.4	Étapes d'avant traitement (Costes, 1997).....	22
Figure 1.5	Différentes classes de procédés d'assainissement des sols (Mouton, 2008).....	24
Figure 1.6	Formation d'une micelle (Iturbe et al, 2003; Deshpande et al, 1999).....	26
Figure 1.7	Attrition utilisée comme première étape du procédé Organometox	30
Figure 1.8	Flottation et rinçage utilisés comme deuxième et troisième étapes du procédé Organometox	31
Figure 3.1	Tamis Sweco utilisé pour effectuer les essais de tamisage	38
Figure 3.2	Schéma de procédé des attritions successives	42
Figure 3.3	Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet	44
Figure 4.1	Répartition granulométrique du sol Valcartier	49
Figure 4.2	Diagramme détaillant la granulométrie des boues d'attrition de Valcartier.....	52
Figure 4.3	Entraînement particulaire (EP) en fonction des ST de chaque attrition 5-10 mm.....	56
Figure 4.4	Protocole de décontamination par attritions-successives sur la fraction 5-10 mm	57
Figure 4.5	Entraînement particulaire en fonction des ST de chaque attrition réalisée sur le 2-5 mm	64

Figure 4.6	Protocole de décontamination par attritions-successives sur la fraction 2-5 mm	65
Figure 4.7	Schémas de procédé no. 1 d'extractions successives. 20% de ST, 3 extractions successives de 20 min.....	80
Figure 4.8	Schéma de procédé no. 2	86
Figure 4.9	Schéma de procédé no. 6	87
Figure 4.10	Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken ($k=3$)	93
Figure 4.11	Modélisation du système de réponse Box-Behnken	98
Figure 4.12	Schéma de procédé optimal	99
Figure 7.1	Schéma de procédé 2	119
Figure 7.2	Schéma de procédé 3	120
Figure 7.3	Schéma de procédé 4	121
Figure 7.4	Schéma de procédé 5	122
Figure 7.5	Schéma de procédé 6	123
Figure 7.6	Schéma de procédé 7	124
Figure 7.7	Schéma de procédé 8	125
Figure 7.8	Schéma de procédé 9	126
Figure 7.9	Schéma de procédé 10	127
Figure 7.10	Schéma de procédé 11.....	128
Figure 7.11	Schéma de procédé 12.....	129
Figure 7.12	Schéma de procédé 13.....	130

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 $y = b_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + \beta_4 x_1^2 + \beta_5 x_2^2 + e_i \dots\dots\dots 94$

Équation 2 $R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{\text{résidus}}}{(SS_{\text{résidus}} + SS_{\text{modèle}})} \right] \dots\dots\dots 95$

Équation 3 $R^2_{\text{prédit}} = 1 - \left[\frac{PRESS}{SS_{\text{résidus}} + SS_{\text{modèle}}} \right] \dots\dots\dots 95$

Équation 4 $PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2 \dots\dots\dots 95$

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ANT	Anthracène
ATSDR	Agency for toxic substances and disease registry
BAN	Benzo[a]anthracène
BAP	Benzo[a]pyrène
BPR	Benzo[g,h,i]pérylène
CAS	Cocamidopropyl hydroxysultaïne
CCM	Concentration micellaire critique
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CITEPA	Centre interprofessionnel de techniques d'étude de la pollution atmosphérique
COT	Carbone organique total
CRY	Chrysène
DBA	Dibenzo[a,h]anthracène
DCM	Dichlorométhane
EP	Entraînement particulaire
FC	Flottation classique
FLR	Fluoranthène
FLU	Fluorène
FSA	Flottation sans air
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IARC	International agency for research on cancer
ICPE	Installations classées pour la protection de l'environnement
INP	Indéno[1,2,3,c-d]pyrène
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec
MENV	Ministère de l'environnement
MRD	Matière résiduelle dangereuse
NPN	Naphtalène
PHE	Phénanthrène
PYR	Pyrène

RIVM	Base de données contenant des valeurs toxicologiques de référence établies par les Pays Bas
RPM	Rotation par minute
ST	Solides totaux
TDI	Tolerable daily intake
tm	Tonne métrique
USEPA	United States environmental protection agency
VCI	Valeur de constat d'impact
VDSS	Valeur de définition de source-sol

INTRODUCTION

La société de consommation qui s'est développée au 20^{ième} siècle dans tous les pays industrialisés a engendré des méthodes de production et une gestion des déchets auxquelles la planète n'avait jamais été confrontée auparavant. L'essor de l'industrialisation et sa mauvaise gestion a donc généré une grande quantité de sites pollués. Les contaminants ayant été introduits dans le sol le sont souvent dans des quantités qui leur donne un caractère dangereux, tant pour le site, que pour les nappes phréatiques et les éventuels usagers. En effet certains contaminants possèdent des caractéristiques toxiques et la présence d'un contaminant dans un sol peut avoir une répercussion importante sur l'utilisation qui sera faite du terrain.

Avec l'essor d'une nouvelle idéologie, le Développement Durable, et la conscientisation des erreurs passées, une volonté morale et financière a vu le jour pour traiter ces sols contaminés afin de les revaloriser et de réduire les impacts environnementaux.

La problématique des sols pollués est donc réelle et le traitement des sols est un domaine en pleine expansion (Transfert-Environnement, 2000). Bien sûr, à chaque type de contamination existe un moyen de traitement. Mais certains contaminants sont plus fréquents que d'autre et plusieurs technologies visant à les traiter ont été testées et développées. C'est le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques, communément appelés les HAP. Résidus de mauvaise combustion, les HAP sont des déchets très courant issus de l'industrie. Mais on leur reconnait aussi des origines naturelles, comme les incendies de forêt qui produisent environ 2 000 tm de HAP par année, ce qui représente la source la plus considérable (Environnement Canada, 2002). Ils sont aussi abondamment retrouvés dans les fractions lourdes du pétrole

(diesel, bitume, créosote, goudrons, etc.) et dans les cigarettes (Kyrtopoulos *et al*, 2002; Li *et al*, 2011).

Les sols ayant fait l'objet de ce sujet de maîtrise sont des sols contaminés en HAP. Le premier est un sol issu de la base militaire de Valcartier où l'on pratiquait le tir au pigeon d'argile. Ces pigeons d'argile, dont les liants sont fait à base d'HAP, constitue une contamination importante en HAP et se situe dans une granulométrie grossière (entre 2 mm et 10 mm). Très peu de technologies de décontamination ont été développées pour faire face à une contamination si grossière, les HAP se trouvant plutôt dans des sols fins (< 2 mm). La première partie de cette étude vise donc à trouver une nouvelle méthode de décontamination susceptible de s'adapter à une contamination en HAP dans des fractions de granulométrie importante.

La deuxième partie de cette étude vise à traiter les « concentrés » des technologies traitant les HAP. En effet, les méthodes utilisées pour décontaminer les sols par des procédés d'attrition, de lavages ou de flottation génèrent très souvent des résidus ayant concentré les HAP dans une relative petite fraction, (5 à 20% en général) (Mercier *et al*, 2010a) mais très fortement contaminée. Cette petite fraction, composée de sols fins à 98-99% et de HAP à 2-1% est souvent très coûteuse à gérer (par incinération ou enfouissement en général (Mercier, 2010b) à enfouir du fait de sa forte contamination. Le traitement de ces concentrés constitue donc un enjeu économique de taille.

Le présent document comporte quatre parties. La première présente une revue de littérature dans laquelle est présenté le type de contamination auquel nous aurons à faire face et les aspects globaux pouvant faciliter la compréhension de la suite de l'étude. Après avoir défini précisément les objectifs de recherche dans la partie deux, l'intérêt sera porté sur les matériaux

et méthodes utilisés, notamment la caractérisation des sols sur lesquels le travail a été fait. Enfin, dans la quatrième partie seront présentés les résultats des travaux ainsi qu'une évaluation des coûts. Le développement de ce chapitre suit par ailleurs les différentes étapes des traitements mis en place.

1 REVUE DE LITTÉRATURE

Les sols, contrairement aux croyances populaires, ne sont pas de simples mélanges et amas de roches qui se sont accumulés au cours du temps. Un sol est un corps naturel ayant des composants à la fois organique et minérale et des propriétés chimiques, physiques et biologiques. La classification des sols reste néanmoins difficile car les mécanismes entraînant sa formation restent des phénomènes complexes et peu connus (Kabata Pendias, 2001).

La composition des sols est très diversifiée et peut être influencée par bon nombre de facteurs climatiques. La composition de base d'un sol est toujours composée de trois phases: une phase solide (minérale et organique); une phase liquide et une phase gazeuse (Kabata Pendias, 2001).

La Figure 1.1 montre la composition approximative d'un sol.

De façon générale, trois grands types de roches forment la croûte terrestre (Bourgue, 2010) :

- La cristallisation du magma engendre un processus qui conduit à la formation d'un cortège de minéraux silicatés. Ce premier processus de cristallisation forme les **roches ignées**;
- L'érosion par l'eau, la glace et le vent transportent les particules pour former un dépôt meuble, un sédiment (gravier, sable, boue). Puis, ce sédiment se transforme progressivement en roche qui évidemment s'appelle une **roche sédimentaire**;
- Dans les chaînes de montagnes, une portion du matériel sédimentaire est enfouie sous des conditions de températures et de pressions très élevées; les roches sédimentaires se transforment alors en **roches métamorphiques**.

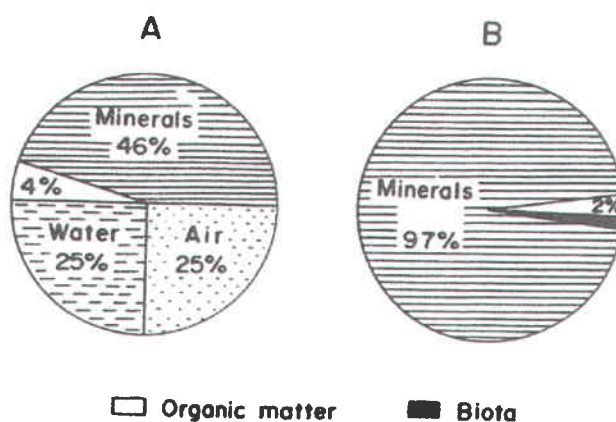


Figure 1.1 Composition approximative d'une terre de surface représentative: (A) Volume en pourcentage de sol total; (B) pourcentage massique de la phase solide d'un sol (Kabata Pendias, 2001)

Les sols peuvent être la cible de différents types de pollution, comme des pollutions organiques et métalliques. En effet, le problème de la pollution des sols par différents types de contaminants est bien connu des institutions gouvernementales. En Amérique du Nord, l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) et au Québec, la MDDEP (Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs) ont répertorié un grand nombre de terrains et sites contaminés et ont pris des mesures adéquates pour protéger et réhabiliter les terrains contaminés. Au Québec, des normes spécifiques à chaque contaminant organique (notamment les HAP) et à chaque métal ont été déterminées.

Les sols sur lesquels se porte cette étude sont des sols contaminés exclusivement en HAP. Ces derniers seront donc détaillés dans la revue de littérature, alors que les métaux ne seront pas abordés.

1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

1.1.1 Définition, structures et propriétés

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) représentent une sous-partie des hydrocarbures aromatiques: molécules composées exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. La structure particulière des HAP comprend au moins deux noyaux benzéniques fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire ou en grappe (Mouton, 2008). Leur poids moléculaire varie de 128 à plus de 300 g.mol⁻¹.

À température ambiante, les HAP se présentent généralement sous forme solide. Ils sont peu solubles car hydrophobes (ou liposolubles), semi volatils (point d'ébullition entre 200 et 530°C) et possèdent une faible pression de vapeur, ainsi qu'un point de fusion élevé (>80°C) (Windholz, 1983)

La Figure 1.2 présente quelques HAP et leur structure chimique, alors que le Tableau 1.1 regroupe quelques caractéristiques principales de ces contaminants.

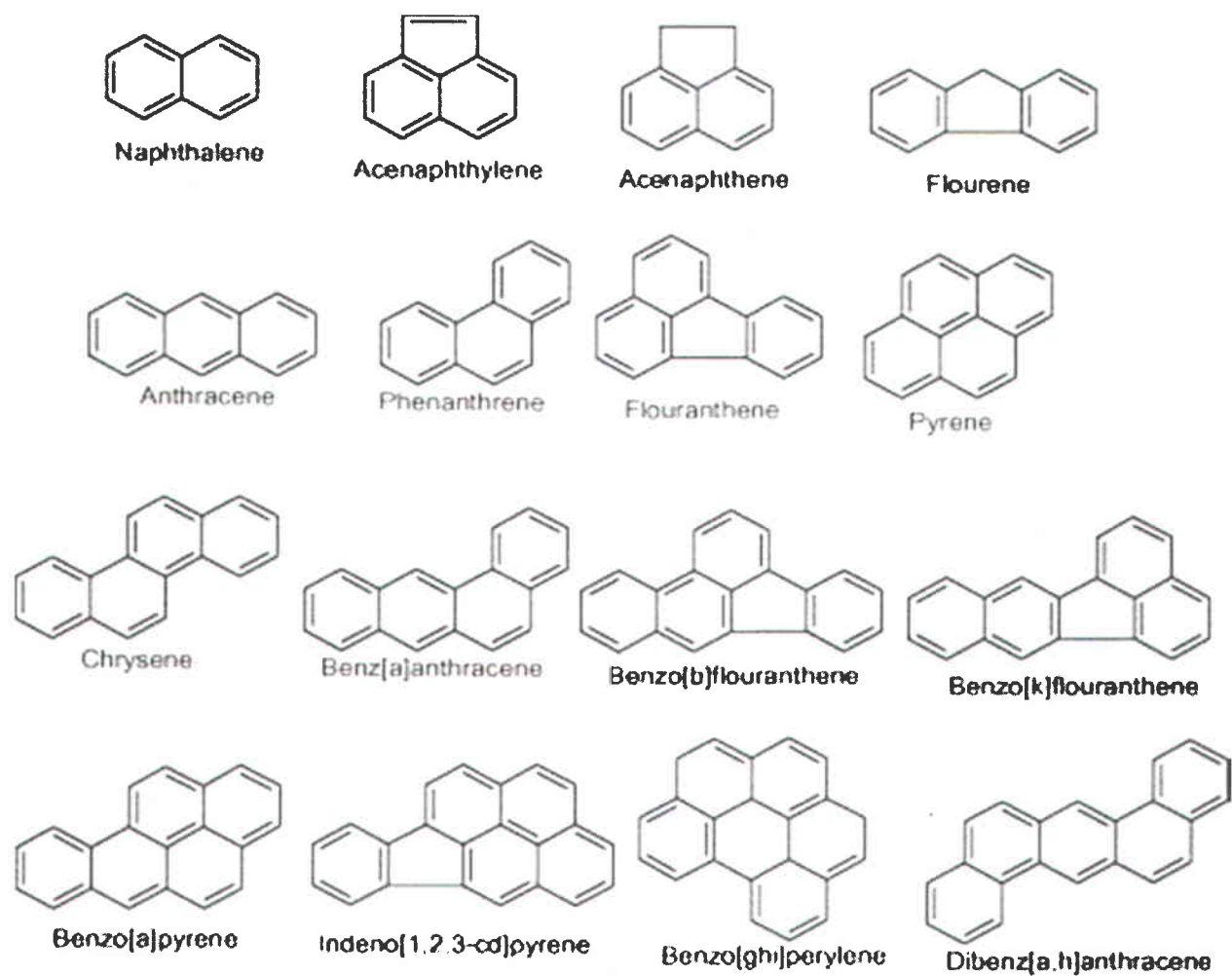


Figure 1.2 Représentation chimique de quelques HAP (Mouton, 2008)

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de quelques HAP (Mouton, 2008)

Name	Formule chimique	No. Enregistrement CAS	P.É. ^a (°C)	P.F. ^b (°C)	Pression de vapeur (Pa à 25°C)	Solubilité aqueuse ^c (mg.L ⁻¹)	Groupe IARC
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	91-20-3	218	80.2	11	30	n.e.
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	342	216	1×10 ⁻³	0.015	3
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	340	101	2×10 ⁻²	1–2	3
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	150	393	6.0×10 ⁻⁴	0.12–0.18	3
Fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	375	109	1.2×10 ⁻³	0.25	3
Benzo[k]fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	207-08-9	480	216	5.2×10 ⁻⁸	—	2B
Benzo(e)pyrène	C ₂₀ H ₁₂	192-97-2	493	179	4×10 ⁻⁷	—	3
Benzo[b]fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	205-99-2	481	168	6.7×10 ⁻⁵	—	2B
Benzo[ghi]pérylène	C ₂₂ H ₁₂	191-24-2	500	277	6×10 ⁻⁸	—	3

^a Température d'ébullition.

^b Température de fusion.

^c Solubilité aqueuse à 20°C.

1.1.2 Sources de HAP

Naturellement présent dans les combustibles fossiles, les HAP se retrouvent dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre.

Les HAP peuvent provenir de sources anthropiques mais aussi de sources naturelles.

Concernant les sources anthropiques, l'industrialisation est un facteur d'augmentation des concentrations en HAP dans les sols. Les HAP sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matières organiques (les produits pétrolifères comme l'essence le diesel, le kérosène, l'asphalte, mais aussi le gaz, le bois, etc.) (Atsdr, 1996).

Ainsi, dès le milieu de 19^{ième} siècle, l'exploitation du charbon et le développement des industries pétrolifères ont intensifié la production de HAP pour atteindre un maximum de rejet dans les années 1950-1960 (Juhasz & Naidur, 2000). Parmi les procédés de pyrolyse, les anciennes usines à gaz et les anciennes cokeries ont systématiquement pollué les sols en HAP. En effet, le traitement thermique du charbon de houille aboutissait, entre autre, au goudron de houille utilisé notamment comme revêtement de chaussée (Figure 1.3).

Au Canada, les plus grandes sources sont toutefois d'origines naturelles comme les processus géochimiques, les activités volcaniques et les feux de forêts qui, à eux seuls, rejettent 2 000 tm de HAP par année (Environnement Canada, 2002). Ces sources étant diffuses ce ne sont pas celles qui sont étudiées généralement en décontamination de sols.

En fonction de l'origine, certains HAP se formeront préférentiellement. Ceci permet de les utiliser comme indicateurs d'origine. Ainsi, les rapports de concentration en différents HAP permettent de calculer des indices moléculaires. L'utilisation des HAP comme traceurs de

source est intéressante, puisque ceux-ci peuvent être transportés sur de grandes distances, des HAP ayant été retrouvés au Groenland (Leoz-Garziandia *et al*, 2000). En France, les émissions anthropiques de HAP sont dominées par le secteur domestique du fait de la consommation énergétique, notamment le chauffage au bois, émetteur largement majoritaire de HAP dans l'atmosphère. L'inventaire du centre interprofessionnel de techniques d'étude de la pollution atmosphérique (CITEPA) fourni des valeurs d'émissions atmosphériques pour l'année 2002 de 251 tm.an^{-1} . Ensuite, viennent le secteur des transports routiers, notamment des véhicules diesel, puis celui de l'industrie manufacturière. Le Tableau 1.2 rend compte des différentes activités anthropogéniques responsables des émissions de HAP.

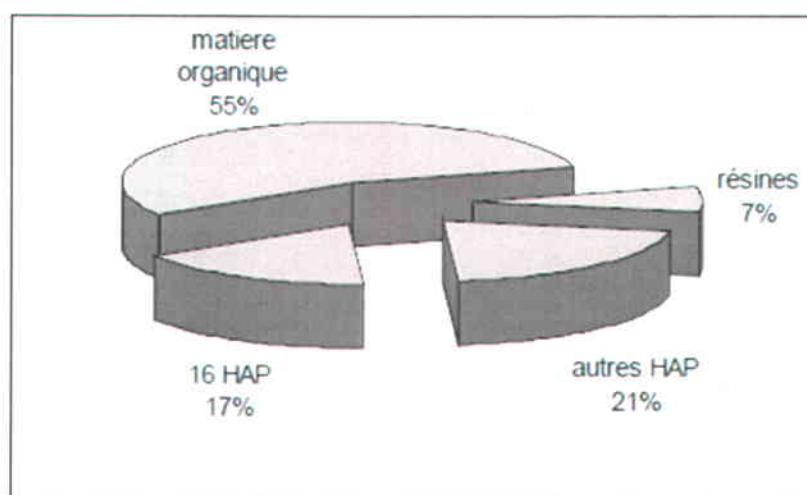


Figure 1.3 Distribution de la matière organique dans un goudron de houille, exprimée en pourcentage de Carbone Organique Total (COT), avec $\text{COT} = 900 \text{ g.kg}^{-1}$ (selon les 16 HAP de la liste USEPA) (Jouannin, 2004)

Tableau 1.2 HAP prédominants dans les émissions de différentes sources (Leoz-Garziandia *et al*, 2000)

HAP	Chauffage domestique	Véhicule à essence	Véhicule diesel	Usine engrais	Raffinerie pétrole	Centrale électrique au charbon	Usine d'incinération des déchets	Fonderie
Fluorène (FLU)					+	+		
Phénanthrène (PHE)			+	+	+	+	+	
Anthracène (ANT)					+			
Fluoranthène (FLR)	+	+		+		+		+
Pyrène (PYR)	+		+		+		+	
Benzo[a]anthracène (BAN)	+			+				+
Chrysène (CRY)	+						+	
Benzo[b]fluoranthène (B)								+
Benzo[e]pyrène (BEP)							+	
Benzo[a]pyrène (BAP)		+						+
Benzo[g,h,i]pérylène (BPR)	+							
Indéno[1,2,3-c-d]pyrène (INP)								

1.1.3 Toxicité

L'homme est exposé aux HAP par l'ingestion de denrées alimentaires (légumes, viandes grillées, etc.). (Phillips, 1999) indique que l'alimentation est la source majoritaire d'exposition aux HAP pour les non-fumeurs (70% de l'exposition). Il y a encore beaucoup d'incertitude quant à l'incidence des propriétés du sol et des sites sur la biodisponibilité des HAP et les réponses toxicologiques associées aux mécanismes de contact direct avec le sol (CCME, 2008).

En effet, les effets toxicologiques de tous les HAP sur l'être humain sont imparfaitement connus car la majorité des tests ont été effectués sur des animaux et micro-organismes en laboratoire.

Du fait de leur forte hydrophobicité liée à la présence de noyaux aromatiques, ces molécules s'adsorbent fortement aux matières particulaires rendant leur élimination et/ou leur transformation par réaction chimique difficile. De plus, les HAP sont peu biodégradables car faiblement biodisponibles, ce qui les rend persistants dans l'environnement. Ainsi, leur sort dans l'environnement est devenu un sujet préoccupant.

L'IARC (International Agency for Research on Cancer, 1983) indique que les HAP les plus potentiellement carcinogènes sont les benzo[fluoranthènes, le benzo[a]pyrène, le benzo[a]anthracène, le dibenzo[a,h]anthracène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène. Le Tableau 1.3 regroupe les données fournies par le USEPA pour les 16 HAP prioritaires.

Tableau 1.3 Toxicité des HAP (Leoz-Garziandia *et al*, 2000)

HAP	Toxicité	Cancérogenèse	Mutagenèse	Rapporté dans
NAP	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
AC	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
ACE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
FLN	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
PHE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
ANT	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
FL	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
PY	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
B(a)A	Élevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
CHR		Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
B(b)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(k)F		Confirmée	Constatée	IARC
B(a)P	Élevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
B(e)P		Non confirmée	Constatée*	IARC
IP		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
B(g,h,i)P		Non confirmée	Constatée	IARC
DB(a,h)A	Élevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC

* Mutagène pour l'homme.

IARC Centre international de recherche sur le cancer.

EPA-TSCA Environmental Protection Agency - Toxic Substances Control Act.

Le Tableau 1.4 présente les valeurs toxicologiques de quelques HAP caractéristiques. La « *Reference Dose* » est définie par l'USEPQ, le « *Minimum Risk Level* » par l'ATSDR et le « *Tolerable Daily Intake* » (ou TDI: c'est-à-dire la dose de substance pouvant être acceptée quotidiennement par l'organisme sans avoir de risque pour la santé) par le RIVM.

Tableau 1.4 Valeur toxicologiques de référence pour quelques HAP (Doornaert & Pichard, 2003)

HAP	Exposition	Valeur de référence	Organes cibles
ANT	Orale	RfD = 0,3 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique) MRL = 10 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (subchronique) TDI = 0,04 mg.kg ⁻¹ .p.c. ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique)	Pas d'organes cibles
FLU	Orale	RfD = 0,04 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique) MRL = 0,4 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (subchronique) TDI = 0,04 mg.kg ⁻¹ .p.c. ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique)	Foie et sang
NPN	Orale	RfD = 0,02 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique) MRL = 0,2 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (subchronique) TDI = 0,04 mg.kg ⁻¹ .p.c. ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique)	Sang et yeux, système gastro intestinal et nerveux
	Inhalation	RfD = 0,003 mg.m ⁻³ (chronique) MRL = 0,01 mg.m ⁻³ (subchronique)	
PYR	Orale	RfD = 0,03 mg.kg ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique)	Reins
PHE	Orale	TDI = 0,04 mg.kg ⁻¹ .p.c. ⁻¹ .j ⁻¹ (chronique)	Non défini

1.2 Aspects réglementaires

1.2.1 Au Québec

Du fait du caractère toxique des HAP, des réglementations ont été mises en place sur les teneurs maximales admissibles pour éviter tout risque environnemental ou humain. Les modes de gestion et les réglementations varient en fonction des continents et des pays qui n'ont pas hésité à créer leurs propres normes.

Au Québec, c'est le Ministère de l'environnement (MENV) qui prend en charge les aspects réglementaires des territoires contaminés sur l'ensemble de la province depuis 1983.

En 1998 est publiée la «Nouvelle politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés ». En ce qui concerne la qualité des sols, le MENV définit quatre niveaux:

- **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:** Limite de pollution des sols acceptables au centre d'enfouissement spécifique pour les sols contaminés (valeurs non exhaustives).

1.2.2 Au Canada

Sur le plan fédéral, quatre seuils de qualité ont été mis en place par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME):

- **Agricole** (Agris): teneur pour le secteur agricole;
- **Résidentiel et parcs** (Res./Parc): teneur pour sol résidentiel;
- **Commercial** (Comm.): teneur pour sol commercial;
- **Industriel** (Ind.): teneur pour sol industriel.

1.2.3 En France

En France, pour l'instant, il n'existe pas de réglementation sur les teneurs en HAP présentes dans les sols. Les seules données disponibles sont les VCI (Valeur de Constat d'Impact), défini par la législation sur le ICPE (Installations classées pour la Protection de l'Environnement), au-delà desquelles une étude de la nature de la pollution et de ses impacts est nécessaire (Gabet, S, 2004). L'ICPE définit trois critères:

- **VDSS: Valeurs de définition de source-sol** équivalent le critère de fond (Niveau A) au Québec;
- **VCI_{usage sensible}**: Valeurs établies dans le cas où le sol est un milieu d'exposition pouvant générer un impact sur la population (dans son sens le plus large);
- **VCI_{usage non sensible}**: Valeurs établies dans le cas où le sol est un milieu d'exposition pouvant générer un impact sur une population ciblée. (voir Tableau 1.5).

Il faut noter cependant que la loi du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages et son décret d'Application du 16 septembre 2005 ont permis des avancées notables en modifiant les conditions de cessation d'activité des installations classées industrielles et clarifiant les responsabilités en matière de remise en état d'un site industriel (MDDEP, 2007).

Tableau 1.5 Comparaison de quelques valeurs limites (mg.kg^{-1}) de quelques HAP en fonction du pays d'origine

HAP	France ^a	Québec ^b
Anthracène (ANT)	Pvl	100
Benzo[a]anthracène (BAN)	252	10
Benzo[k]fluoranthène (K)	2520	10
Chrysène (CRY)	25200	10
Benzo[a]pyrène (INP)	25	10
Fluoranthène (FLR)	Pvl	100
Indéno[1,2,3,c-d]pyrène (INP)	252	10
Naphtalène (NPN)		50

^a Référence (BRGM, 2000) – VCI usage non sensible.

^b Référence (MDDEP, 1999) - Critère C.

1.3 Techniques de réhabilitation des sols contaminés

1.3.1 Introduction

Au sens large, la réhabilitation de sol est un domaine d'activité émergent qui répond au besoin grandissant d'une gestion écologique maîtrisée, dans la logique du développement durable. Même compte tenu de la forte augmentation des terrains contaminés à travers le monde, la concurrence dans ce domaine s'est développée beaucoup plus rapidement que la taille du marché et plusieurs technologies ont vu le jour en un cours laps de temps. Les normes et les contraintes imposées par les pouvoirs publics et institutions en font un marché réglementaire.

Une des grandes difficultés consiste à définir le projet de dépollution d'un site. La recherche d'un niveau de pollution « zéro » n'étant, ni techniquement, ni financièrement réaliste.

Plus précisément, une contamination en HAP va bien entendu restreindre les technologies de dépollution applicables. Les HAP sont faiblement solubles dans les solutions aqueuses et présentent un fort pouvoir absorbant sur les matières solides. Pour les molécules organiques comme les HAP, la matière organique est l'adsorbant principal des sols (Huang *et al*, 2003; Luthy *et al*, 1997; Pignatello, 1998; Wickle, 2000). La sorption est le processus par lequel une substance, ici les HAP, est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance (Huang *et al*, 2003). Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption).

Cette phase de sorption pouvant se dérouler sur plusieurs années, les HAP adsorbés sont particulièrement difficiles à séparer du sol par des méthodes classiques. Une phase de « désorption » est souvent nécessaire.

Le traitement des sols contaminés est l'aboutissement d'une longue série d'études visant à déterminer les types de polluants, la cause de la contamination et le type de traitement qui devra être choisi.

1.3.2 Avant traitement

En France, avant qu'une quelconque technique ne soit choisie pour le traitement de sols contaminés, il existe différentes étapes qui s'inscrivent dans une démarche d'évaluation de risque qui précisera si le traitement est nécessaire et quel type de traitement est approprié.

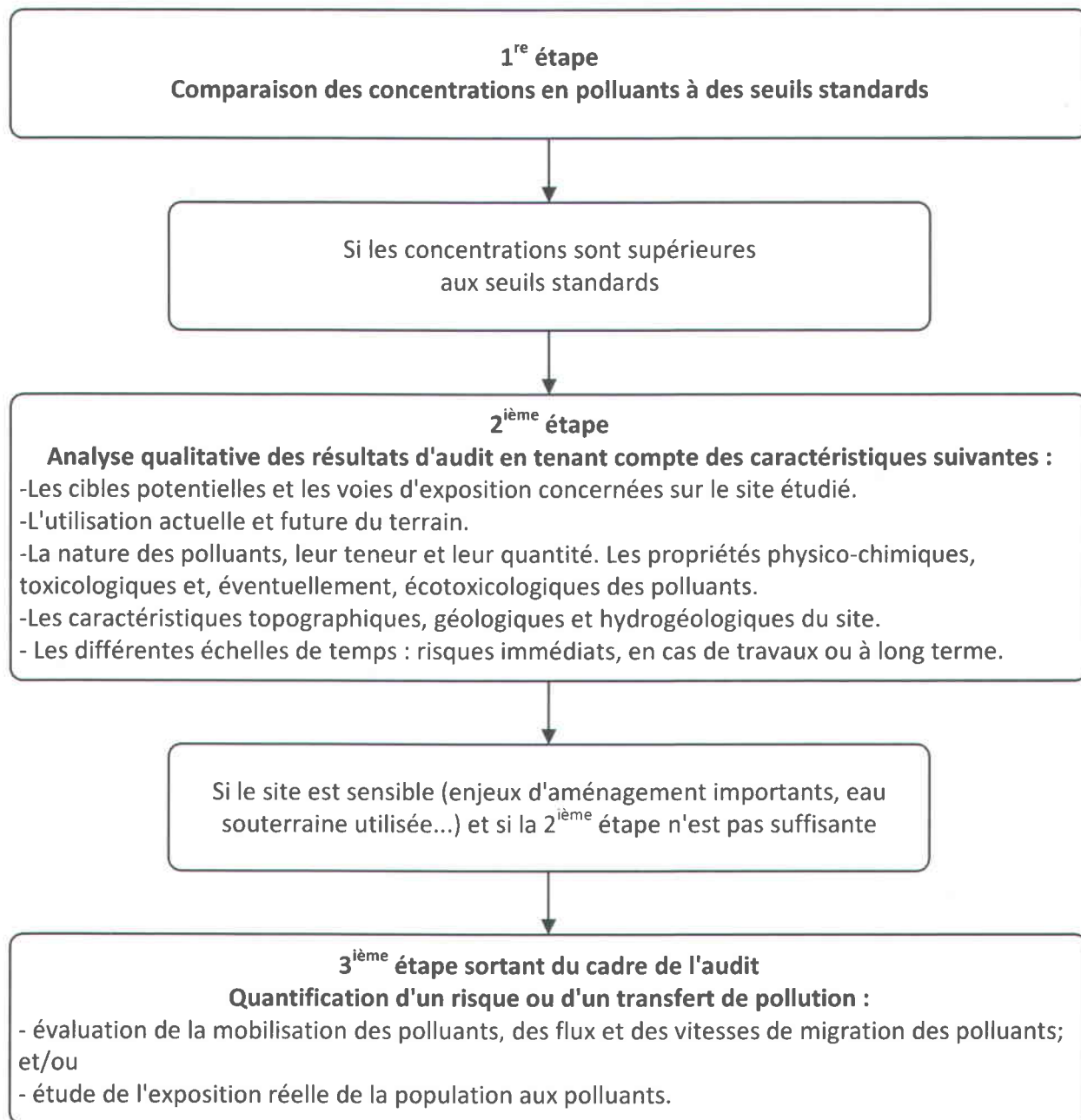


Figure 1.4 **Étapes d'avant traitement (Costes, 1997)**

Au Québec, la démarche s'initie lorsque le propriétaire du terrain ou le promoteur d'un projet entreprend la réalisation du profil environnemental d'un terrain potentiellement contaminé dans le but de réutiliser ce terrain. Elle peut comporter jusqu'à six étapes. Outre les quatre étapes apparaissant dans la démarche générale, une étape d'information publique s'ajoute dans tous les cas où un terrain contaminé est réutilisé sans avoir été préalablement décontaminé aux critères génériques d'usage, alors que l'étape visant l'obtention d'un certificat de conformité est optionnelle.

Ainsi, les étapes nécessaires à la prise en charge d'un terrain contaminé sont:

- Le profil expérimental;
- L'étude de caractérisation (vise à déterminer la présence de déchets et le degré de contamination de l'environnement (sol et eau), des bâtiments et des infrastructures qui se trouvent sur le terrain);
- L'avis de contamination;
- L'estimation des impacts sur l'environnement;
- L'estimation du risque (l'estimation du risque se fait, dans un premier temps, à l'aide des critères génériques de sol) (MDDEPQ).

1.3.3 Techniques de réhabilitation de sol contaminés en HAP

Trois approches sont possibles en fonction de l'analyse détaillée illustrée précédemment. La première considère la terre polluée comme un déchet qu'il faut excaver. La deuxième nécessite des techniques de pompages, d'extraction sous vide, de confinement ou de lavage. La troisième est représentée par les biotechnologies.

Ces méthodes sont elles-mêmes classées en deux grandes catégories: le traitement sur place (*in-situ*) et le traitement avec excavation (*ex-situ*).

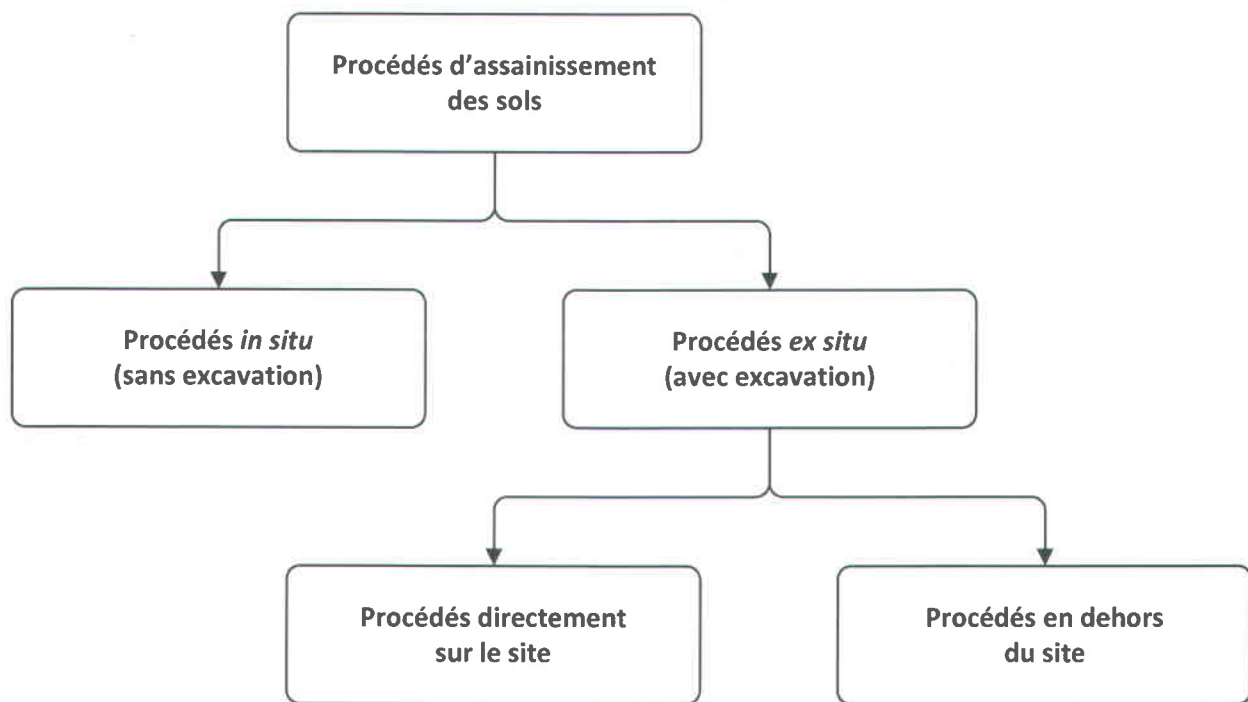


Figure 1.5 Différentes classes de procédés d'assainissement des sols (Mouton, 2008)

1.3.3.1 Lavage des sols, flottation et surfactants

Le lavage des sols, ou « *soil washing* » en anglais, est un procédé *ex-situ* basé sur une étape de rinçage à l'eau dans laquelle des produits chimiques sont souvent ajoutés pour enlever les contaminants du sol. Les méthodes d'extraction sont nombreuses et souvent dérivées des procédés miniers. Dans le cas des HAP, c'est leur hydrophobicité ou leur densité qui est utilisée pour les séparer de la matrice de sol. C'est donc souvent par flottation ou par des procédés gravitaires qu'ils sont séparés. Dans le cas de la flottation, on utilise un collecteur, ou surfactant, pour améliorer le rendement d'extraction (Peng *et al*, 2010 ; Abdul *et al*, 1990).

La flottation est un procédé physico chimique complexe dont le principe repose sur des propriétés de surface naturelles ou stimulées de la matrice considérée (hydrophobe ou hydrophile) (Bouchard, 2001). Le système repose sur une pulpe (matrice/eau/agents de flottation comme les surfactants) maintenue sous agitation et subissant, à des intervalles de temps définis, des injections d'air à débit précis. L'air injecté va permettre aux contaminants hydrophobes de « flotter » en se fixant sur des bulles d'air, alors que les particules hydrophiles restent en solution. Les processus de flottation s'opèrent souvent en cellule de flottation mais peut aussi s'effectuer en colonne de flottation (Bergeron *et al*, 2001).

L'utilisation de la flottation dans le domaine de la décontamination n'est pas un phénomène nouveau puisque dans les années 1990 en Allemagne, des articles traitaient déjà de la flottation comme méthode de séparation par densité, efficace contre les HAP (Richet *et al*, 1997).

Les surfactants, utilisés notamment dans le processus de flottation, sont des molécules dont la particularité est la capacité à réduire la tension superficielle entre une ou deux phases de

polarités différentes comme l'huile et l'eau, l'air et l'eau, ou encore, l'eau et un solide (Banat *et al.*, 2000; Fiechter, 1992; West et Harwell, 1992; Mouton, 2008). Les surfactants sont eux même composés de molécules amphiphiles qui, à partir d'une certaine concentration (la « concentration micellaire critique » ou CMC), s'agrègent pour former des micelles (Figure 1.6). Ce sont ces micelles qui mobilisent les contaminants hydrophobes, dans notre cas des HAP (Edwards *et al.*, 1991; Guha *et al.*, 1998; Prak et Pritchard, 2002).

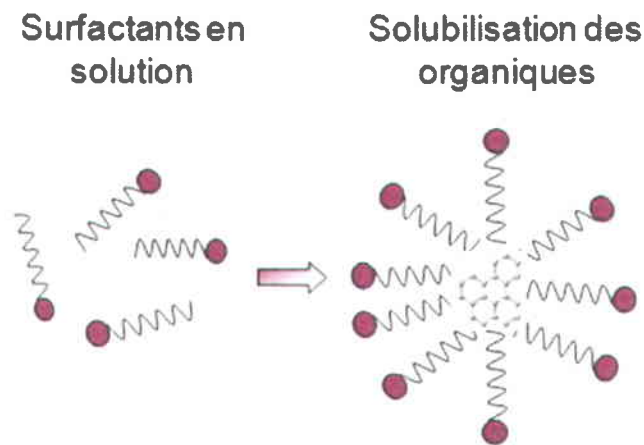


Figure 1.6 Formation d'une micelle (Iturbe *et al.*, 2003; Deshpande *et al.*, 1999)

Le processus de flottation génère alors une « mousse » chargée et contaminée qui se forme alors sur le dessus de la cellule de flottation et peut être collectée.

De façon plus générale, le lavage de sol est un procédé physico-chimique toujours associé à des procédés minéralurgiques de séparation et d'extraction, ainsi qu'à des procédés de traitement d'effluents contaminés (Blais *et al.*, 2008; Kuhlman et Greenfield, 1999). Cette méthode a été

suggérée comme un procédé d'avenir pour le traitement des contaminants organiques des sols et des eaux souterraines (Abdul *et al*, 1990; Mercier *et al*, 2010a; Mouton *et al*, 2008).

1.3.3.2 Désorption thermique

La désorption thermique est un procédé très répandu. Il s'agit d'une méthode qui consiste à chauffer entre 400 et 600°C les sols contaminés dans le but de voir les polluants organiques se volatiliser. Les gaz émis étant dépoussiérés et épurés par des filtres (ITRC, 2005). La désorption thermique décontamine presque intégralement les terres: elle est bien adaptée aux hydrocarbures lourds (fiouls lourds, goudrons, HAP) et légers (solvants: benzène, toluène, xylène). Les terres traitées sont facilement valorisables comme matériel de remblais et le procédé ne génère ni odeur, ni déchet. Cependant, il nécessite tout de même beaucoup d'énergie pour chauffer les sols à la température voulue et reste une technologie onéreuse.

Au Québec, à Saint Ambroise, Recupersol (filiale de Bennett Environmental. Inc.) est une compagnie spécialisée dans la réhabilitation des sols contaminés par désorption thermique. La capacité de traitement de leur usine est de 100 000 tm par année à 12,5 tm.h⁻¹, et la capacité maximale à l'heure de destruction des contaminants organiques chlorés (15 kg.h⁻¹), nonobstant le débit.

1.3.3.3 Organometox

Le procédé Organometox a été mis au point au sein de l'INRS, en collaboration avec l'entreprise Tecosol Inc. Cette technologie permet le traitement, de manière simultanée, des sols affectés par une contamination mixte (métaux lourds et organiques) sur le site, évitant ainsi le transport et l'enfouissement de ces sols, pour lesquels il n'existe que très peu de solutions de traitement au Québec. Le procédé fonctionne à l'aide de surfactants qui délogent les contaminants organiques. Ensuite, dans la cellule de flottation, une séparation simultanée du plomb et des HAP est effectuée grâce à un contrôle précis d'ajout de produits chimiques qui permet la flottation des HAP et la solubilisation du plomb. Ce procédé permet de traiter les métaux lourds sur le site, d'économiser sur les frais de transport, de favoriser l'environnement en évitant l'enfouissement et de s'inscrire dans une philosophie de développement durable du MDDEP (www.tecosol.com). Une thèse de doctorat a porté sur ce sujet (Mouton, 2008). Un approfondissement et des études économiques ont été effectués durant des travaux de maîtrise (Taillard, 2010) et une demande de brevet a été déposée (Mercier *et al*, 2008; Mouton *et al*, 2009).

En 2009, six tonnes de sols ont été traitées par ce procédé sur la base militaire de Valcartier, à l'échelle pilote, en étroite collaboration entre l'INRS-ETE et Tecosol (Mercier *et al*, 2010a).

Tout d'abord, les fractions grossières du sol sont d'abord tamisées et lavées pour déloger les particules fines et les contaminants (Figure 1.7). La fraction du sol à traiter est par la suite transférée dans le réacteur principal qui est une cellule de flottation (Figure 1.8). C'est là que se produit la séparation simultanée du plomb et des HAP grâce à un contrôle précis d'ajout de produits chimiques (acide et surfactants) qui permet la flottation des HAP et la solubilisation du

Pb. Les mousses qui débordent par la surverse sont accumulées, avant d'être concentrées sur une centrifugeuse industrielle, pour minimiser la teneur en eau du concentré de HAP. Ce résidu, appelé « concentré », est géré comme une matière résiduelle dangereuse ou comme un sol fortement contaminé selon la teneur et les règlements en vigueur dans les états concernés. Des alternatives de valorisation feront l'objet d'un des objectifs de ce mémoire.

Le sol traité est séparé de la solution dans laquelle il a été flotté. Le liquide contenant le métal lourd subit une étape de précipitation des métaux par ajustement du pH. Ce précipité est décanté, puis la boue de ce résidu est déshydratée sur un filtre-pressé à plateaux. Le résidu métallique est géré comme matière résiduelle dangereuse et pourrait éventuellement être valorisé si de grandes quantités sont produites.

Le procédé Organometox, dont l'étude s'est faite à l'échelle pilote, a permis de démontrer qu'il était possible de traiter de façon simultanée une contamination mixte par des HAP et du plomb. L'utilisation d'une flottation à l'aide de surfactant jumelée à une lixiviation chimique dans une cellule de flottation a permis des taux d'enlèvement très élevés des contaminants.

Le procédé permet de façon globale d'obtenir entre 80 et 92% de sol décontaminé et des concentrés de HAP et de sel de Pb qui comptent pour 8 à 20% du sol (Mercier *et al*, 2010a). Le détail des bilans d'abattement sont détaillés au Tableau 1.6. En 2010-2011, l'équipe de l'INRS et Tecosol Inc. ont réalisé un projet de démonstration financé par Tecosol Inc. et le Programme de Démonstration des Technologies Vertes (PDTV) du Ministère du Développement Économique, de l'Innovation et de l'Exportation du Québec (MDEIE). Un tonnage total de 70 tonnes de deux sols militaires ont été traités efficacement. Ce projet a permis d'améliorer le procédé et de démontrer sa compétitivité au niveau technique et économique.

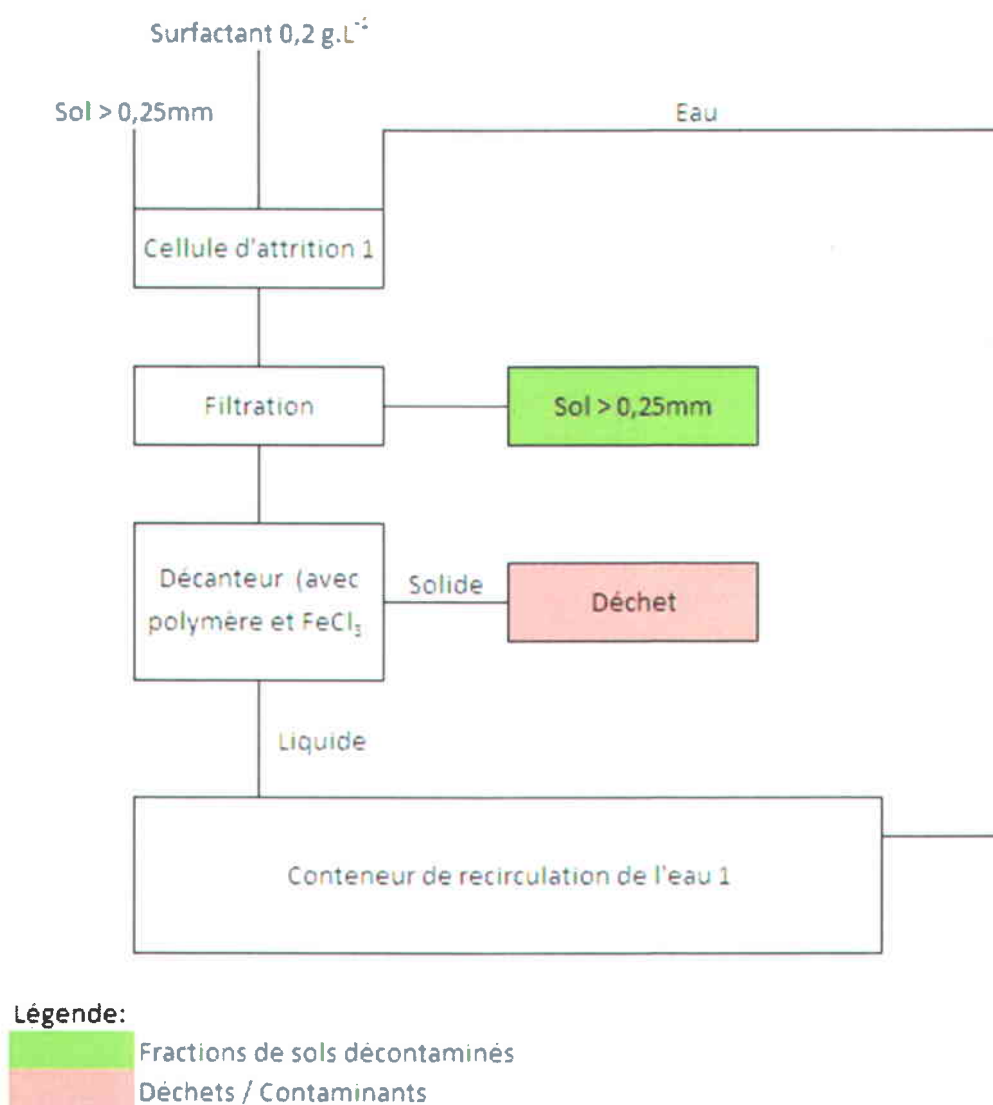


Figure 1.7 Attrition utilisée comme première étape du procédé Organometox

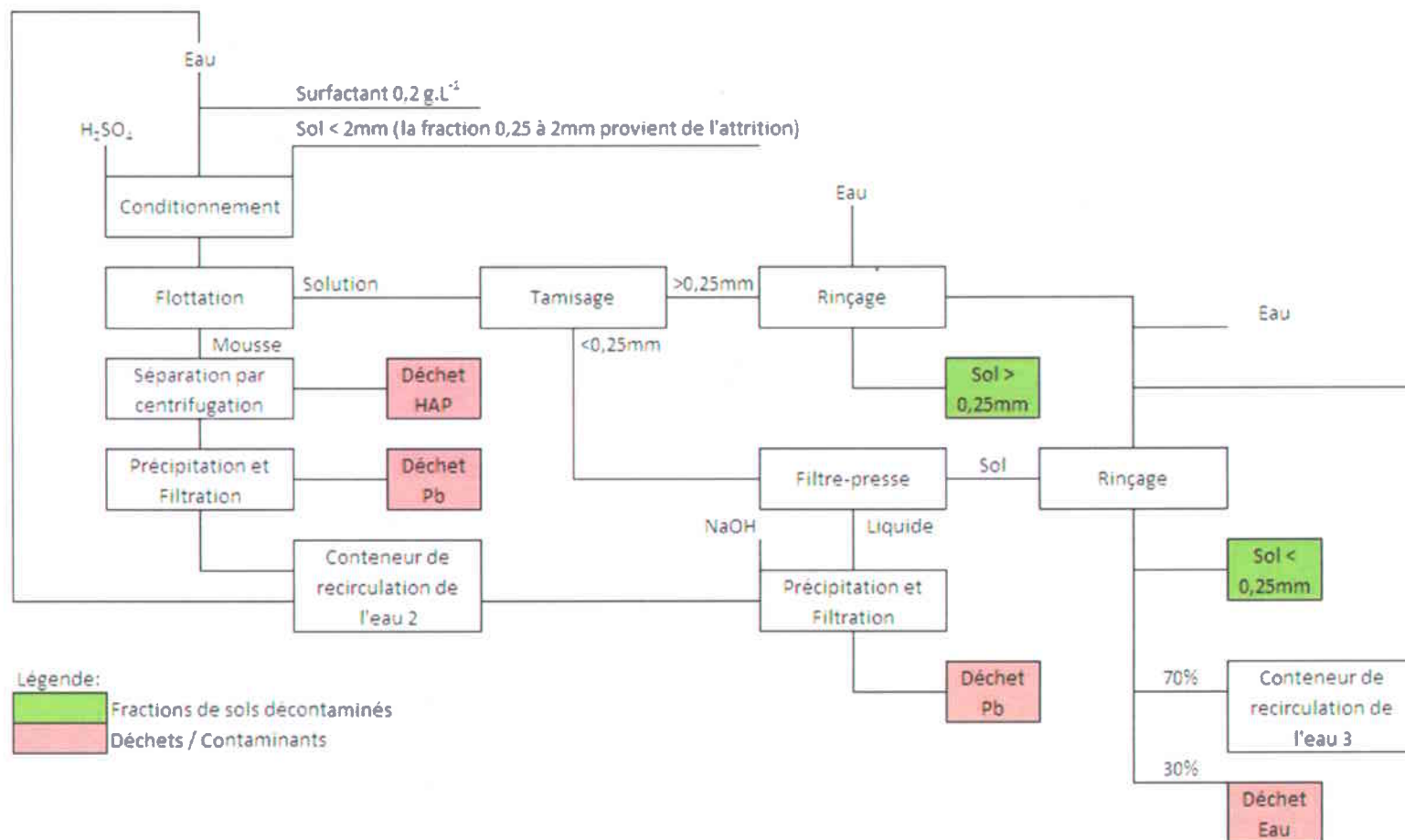


Figure 1.8 Flottation et rinçage utilisés comme deuxième et troisième étapes du procédé Organometox

Tableau 1.6 Résultats de décontamination du sol TR29C par le procédé Organometox (Mercier *et al*, 2010a)

Paramètres	Critères MEF (mg.kg ⁻¹)			Critères du CCME –Sol (ppm)				TR 29 C (ppm)	
	A	B	C	Agri.	Rés./parc	Comm.	Indus.	Non traité	Traité
Plomb (Pb)	50	500	1000	70	<u>140</u>	260	<u>600</u>	<u>622</u>	131
Naphtalène	< 0,1	5	50	0,1	<u>0,6</u>	22	<u>22</u>	NC	NC
2-méthylnaphtalène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	NC	NC
1-méthylnaphtalène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	NC	NC
1,3-diméthylnaphtalène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	NC	NC
Acénaphtylène	< 0,1	10	100	-	-	-	-	NC	NC
Acénaphène	< 0,1	10	100	-	-	-	-	NC	NC
Triméthyl-2,3,5 naphtalène	0,2	5	50	-	-	-	-	NC	NC
Fluorène	< 0,1	10	100	-	-	-	-	NC	NC
Phénanthrène	< 0,1	5	50	0,1	<u>5</u>	50	<u>50</u>	<u>477</u>	<u>11</u>
Anthracène	< 0,1	10	100	-	-	-	-	NC	NC
Fluoranthène	< 0,1	10	100	-	-	-	-	463	11
Pyrène	< 0,1	10	100	0,1	<u>10</u>	100	<u>100</u>	<u>355</u>	9
Benzo(a)anthracène	< 0,1	1	10	0,1	<u>1</u>	10	<u>10</u>	<u>9</u>	<u>4</u>
Chrysène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	183	5
Benzo(b,j,k)fluoranthène	< 0,1	1*	10*	0,1	<u>1*</u>	10*	<u>10*</u>	<u>288**</u>	<u>9**</u>
Benzo(a)pyrène	< 0,1	1	10	0,1	<u>0,7</u>	0,7	<u>0,7</u>	<u>160</u>	<u>5</u>
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	< 0,1	1	10	0,1	<u>1</u>	10	<u>10</u>	<u>108</u>	<u>4</u>
Dibenzo(a,h)anthracène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	35	1
Benzo(g,h,i)pénilène	< 0,1	1	10	-	-	-	-	88	4
Sommation des HAP	-	-	-	-	-	-	-	2166	63

* Pour chaque isomère, ** Pour les 3 isomères de Benzo(b,j,k) fluoranthène.

NC: Ne dépassant pas le critère B; Italique: Dépasse critère B; Gras: Dépasse critère C.

Souligné fin: Dépasse résidentiel CCME; Souligné trait épais: Dépasse industriel du CCME.

Agri: Agricole; Rés: Résidentiel; Comm: Commercial; Indus: Industriel.

2 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE ET OBJECTIFS

2.1 Introduction

Au 21^{ème} siècle, ère du Développement Durable qui se voit obligé de faire face à la contamination engendrée par l'industrialisation, et plus précisément au cours des deux dernières décennies, poussée par une demande sans cesse croissante induite par l'émergence d'une législation spécifique à la gestion des terrains et des sols contaminés, une nouvelle industrie s'est développée au Québec: celle du traitement des sols contaminés. D'abord en 1989 avec la *Politique de gestion intégrée des déchets solides*, puis en 1995 avec les audiences publiques sur la gestion des matières résiduelles, et enfin en 1998 avec la *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles (MDDEP)*, le gouvernement provincial affirmait sa volonté de détourner de l'enfouissement des quantités importantes de matières pouvant être valorisées ou traitées. Au Québec seulement en 2005, 102 356 t.m. ont été enfouies. Pour cette même année, 425 000 t.m. de sols ont été gérées au total, la proportion enfouie était d'environ 25 %. En 2009, le tonnage total géré a été de 785 000 t.m. dont 296 658 t.m. ont été enfouies ce qui équivaut à environ 48 000 000 \$ en tenant compte de tous les coûts (caractérisation par firmes spécialisées, excavation, transport et enfouissement). La proportion de l'enfouissement a donc augmenté de plus de 200 % depuis 2005. En 2009, 338 293 t.m. ont été traitées biologiquement, 94 343 t.m. traitées thermiquement et 55 760 t.m. traitées chimiquement (Données obtenues par Richard Martel, MDDEPQ en novembre 2011). Ces autres modes de gestion ont aussi augmenté mais moins drastiquement. La proportion enfouie a monté à près de 38 % ce qui est loin d'être optimal.

La première partie de cette étude concerne la décontamination même d'un terrain contaminé. La deuxième partie vise à combattre l'enfouissement en proposant une technologie de traitement de concentrés.

Des recherches de brevets et de technologies susceptibles de s'appliquer aux sols et concentrés étudiés ont été effectuées. Aucune technologie ni aucun brevet portant sur le traitement des concentrés de HAP n'ont été référencés. Par contre, plusieurs techniques de lavages de sols pour les composés organiques sont répertoriées dans la banque de procédés de la USEPA (U.S EPA Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 2011)

2.2 Hypothèses et objectifs

La première hypothèse de cette étude est qu'il est possible de traiter les sols de Valcartier par attritions successives basée sur l'abrasion des morceaux de pigeons d'argile et ce, afin d'obtenir une fraction décontaminée importante de sol respectant le critère C du Gouvernement du Québec.

Il est acquis que toutes les technologies de décontamination par lavage (comprend la flottation) génèrent des concentrés. En effet, les mousses de flottation et boues d'attritions sont considérées comme matières résiduelles potentiellement dangereuses ou comme sols fortement contaminés (au Québec). C'est-à-dire, des fractions contaminées qui ne sont pas classées comme MRD (matière résiduelle dangereuse) mais qui dépassent le critère C du Québec et le critère D limitant l'enfouissement. Ces concentrés comportent donc une problématique au niveau de la destination ultime. La deuxième hypothèse de recherche est donc qu'il est possible de traiter par un procédé d'extraction les concentrés de HAP par une méthode simple et applicable économiquement, afin de concentrer de façon très importante les HAP dans une faible proportion de masse et obtenir un sol fin « décontaminé » respectant le critère C du Québec.

Deux principaux objectifs ont été fixés pour ces travaux de recherche de maîtrise. Le premier vise à décontaminer un sol issu de la base militaire de Valcartier. La difficulté particulière de cette forte contamination en HAP se trouve dans la forme « grossière » des grains portant les HAP. En effet, le sol provient d'un ancien champ de tir aux pigeons d'argile ou « plateau de ball-trap » dont la composition contient des liants à base d'hydrocarbures. Les contaminations du

sol par les morceaux de pigeons d'argile touche les fractions entre 2 et 10 mm, ce qui constitue une contamination grossière peu commune. Pour répondre à cette première problématique, nous utiliserons une des techniques potentielles, soit l'attrition.

En réponse aux deux hypothèses, l'objectif premier de cette étude consiste donc à développer un procédé visant à traiter ce sol de Valcartier par attritions successives afin d'obtenir une fraction importante de sol décontaminée respectant le critère C du Québec.

Le deuxième objectif porte sur le développement d'un procédé mettant en jeu des extractions chimiques en réacteur, en présence de différents solvants, permettant de concentrer de façon très importante les HAP dans une faible quantité de résidus, lui-même très concentré en HAP. Serait alors récupérée une fraction de sol fin qui respecterait le critère C du Québec.

3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Caractérisation des sols

3.1.1 Caractérisation du sol Valcartier

Le sol utilisé est un sol issu de la base militaire de Valcartier à Québec sur lesquels des entraînements de tirs aux pigeons d'argile ont été effectués pendant plusieurs années.

La réelle particularité est que la contamination en HAP réside dans les morceaux de pigeons d'argile de 2 à 10 mm dont les liants sont faits à base d'hydrocarbures lourds. Une contamination grossière aussi élevée est peu banale et les méthodes de traitement peu développées. Des analyses faites par la société Maxxam pour le Ministère de la Défense Nationale montrent que la composition d'un pigeon d'argile en HAP atteint plus de 19000 mg.kg⁻¹ sec.

En raison de la forte proportion de sol fin, la technique du tamisage humide a été retenue. La fraction inférieure au plus petit tamis utilisé (ici le tamis 2 mm) est entraînée dans l'eau de tamisage. Cette fraction est alors estimée par la mesure des ST (ST) à l'aide de l'appareil moisture analyser AND MX-50 (A&D Company Limited). L'ensemble du sol a été tamisé à l'aide d'un tamis SWECO (voir Figure 3.1) sur lequel étaient fixés verticalement les tamis suivants: 5 mm, 2 mm et 250 µm. Les fractions 10 mm et 25 mm sont séparées à la main préalablement à l'aide de tamis adaptés. La quantité d'eau nécessaire au tamisage de 10 kg de sol avoisine les 70 L.



Figure 3.1 Tamis Sweco utilisé pour effectuer les essais de tamisage

Environ 600 kg ont ainsi été tamisés répartis en sept essais de tamisage: six essais de 100 kg et deux essais de 50 kg de sol.

Après chaque tamisage, un échantillon représentatif et homogène de chaque fraction est prélevé pour analyse afin de déterminer la granulochimie du sol Valcartier.

3.1.2 Caractérisation des concentrés

Sont définis comme « concentrés » les déchets ultimes du procédé Organometox. Il s'agit des mousses de flottation et des boues d'attrition qui ont pour but de concentrer très fortement les HAP dans une faible quantité de matière. Les mousses de flottation et les boues d'attrition sont donc très fortement contaminées et, actuellement, ils sont systématiquement envoyés en enfouissement de matière résiduelle dangereuse, car ils sont trop concentrés pour être enfouis dans un site d'enfouissement de sol contaminé (dépassement des valeurs de l'Annexe 1 du règlement sur l'enfouissement des sols contaminés) (MDDEPQ, 2011)

Dans cette classe de contamination, la disposition par enfouissement comme matière résiduelle dangereuse ou en incinération sont des solutions très onéreuses (environ 300 \$/tm). Pour cette raison, travailler à la réduction des concentrés est un enjeu économique de taille.

Sur ce projet, l'attrition a été largement plus utilisée que la flottation puisque cette dernière ne s'applique que sur les sols < 2 mm et que cette fraction est relativement peu contaminée pour le sol Valcartier. Les boues d'attrition générées par les expériences sont donc en plus grandes quantités et bien plus contaminées que les mousses de flottation. Ainsi, il a été décidé de travailler sur les boues d'attrition. Là aussi, la méthode du tamisage humide a été utilisée sur des tamis 250 µm, 125 µm et 53 µm.

3.2 Techniques et procédés de décontamination

Face aux deux matériaux présentés ci-dessus (sol Valcartier et concentré), il a fallu mettre en place des stratégies de décontamination spécifiques. Pour les sols Valcartier contaminés en pigeons d'argile, le traitement par attritions successives a été mis en place.

3.2.1 Attritions successives

Comme il l'a été mentionné, la contamination en HAP est importante et peu commune en raison de la forme grossière des contaminants (2-10 mm). De ce fait, les techniques de décontamination traditionnelles comme la flottation avec surfactant ne pouvaient s'appliquer et il a fallu développer un principe de traitement adapté spécialement à ce type de contamination.

Dans un premier temps, l'attrition a été retenue puisque bien connue comme procédé de traitement des sols grossiers. En effet, dans le cadre de ce projet, l'attrition permet dans un premier temps d'opérer comme une attrition « normale » générant des boues d'attrition chargées en HAP (après analyse, il a été établi que ces boues peuvent atteindre $5\,000\text{ mg.kg}^{-1}\text{ sec}$) et donc, d'effectuer une première phase de décontamination.

Puis, dans un deuxième temps, l'abrasion réduit la taille des morceaux de pigeons d'argile. Cette abrasion découle de la rotation de l'hélice, du bon choix de l'hélice, de la vitesse de rotation (RPM) et la détermination optimale du pourcentage de ST de sol mis en pulpe. Cette abrasion permet de faire passer les pépites de HAP, moins denses que les roches du sol dans une fraction granulométrique inférieure. Laquelle peut être récupérée par un simple tamisage. De fait les roches subissent peu d'abrasion alors que les pigeons d'argile pour leur part

diminuent de taille par abrasion. En répétant l'opération attrition-tamissage trois fois sur la fraction que l'on souhaite décontaminer, on arrive à un résultat d'abattement intéressant, d'où le nom « d'attritions-successives». La Figure 3.2 présente le schéma de procédé général des attritions successives.

Les expériences d'attritions-successives ont été menées sur les fractions de sols 2-5 mm et 5-10 mm qui ont été séparées par tamisage en raison des différences de contamination qu'elles présentaient. La détermination des paramètres optimaux sera présentée dans cette étude.

En ce qui concerne les fractions < 2 mm, elles seront traitées par flottation avec surfactant. N'ayant pas de métaux lourds dans ces sols Valcartier, l'ajout d'acide est inutile mais les paramètres de bases de la flottation Organometox sont conservés ($[CAS] = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$; $ST = 10\%$; 3 étapes de flottation).

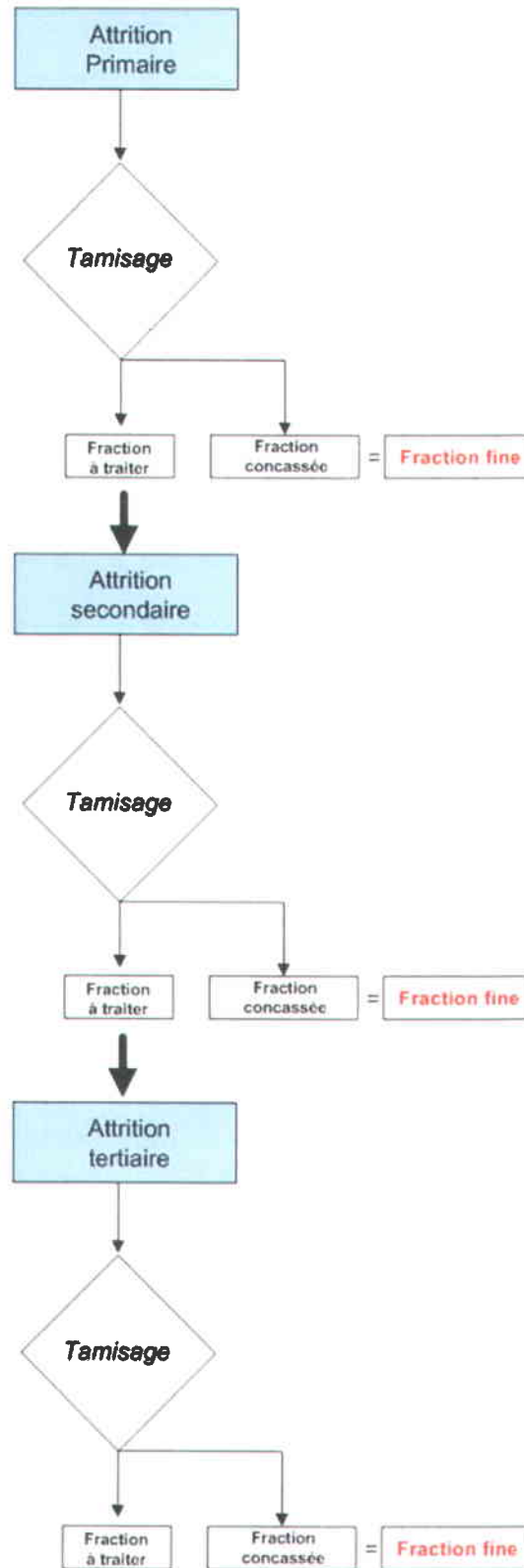


Figure 3.2 Schéma de procédé des attritions successives

3.2.2 Traitement des concentrés

Le traitement des concentrés a nécessité plusieurs expériences totalement nouvelles puisque rien n'avait vraiment été fait auparavant sur les concentrés. Certains procédés ont été mis en place mais n'ont donné aucun résultat. Ils seront néanmoins présentés avec les résultats obtenus.

3.2.2.1 Flottation classique (FC) et flottation sans air (FSA)

Le principe de la flottation sans air (FSA) a été développé pour la séparation des sables bitumineux en Alberta et en Utah (Miller & Misra, 1982). Le principe d'une FSA consiste à brasser le sol dans de l'eau dans une cellule de flottation et à un pourcentage de ST déterminé. La concentration de surfactant est définie pour chaque FSA, ainsi que le temps de brassage.

La flottation s'opère après le brassage durant la phase de décantation où la mousse monte à la surface du liquide et se sépare du sol. On observe alors trois phases distinctes: le sol, plus dense, en bas. Une phase liquide, supposée propre, ainsi que la mousse sur le dessus. La durée de flottation est aussi déterminée.

La particularité de cette méthode consiste aussi à opérer le brassage dans de l'eau chaude, à température déterminée (80°C) pour faciliter la mise en solution des HAP.

Nous avons aussi utilisé le principe de flottation classique, dont le principe a été détaillé dans la *section 1.3.3.1*.

3.2.2.2 Extraction Soxhlet

La technique d'extraction Soxhlet permet de faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Cet appareil (Figure 3.3) porte le nom de son inventeur: Franz von Soxhlet.

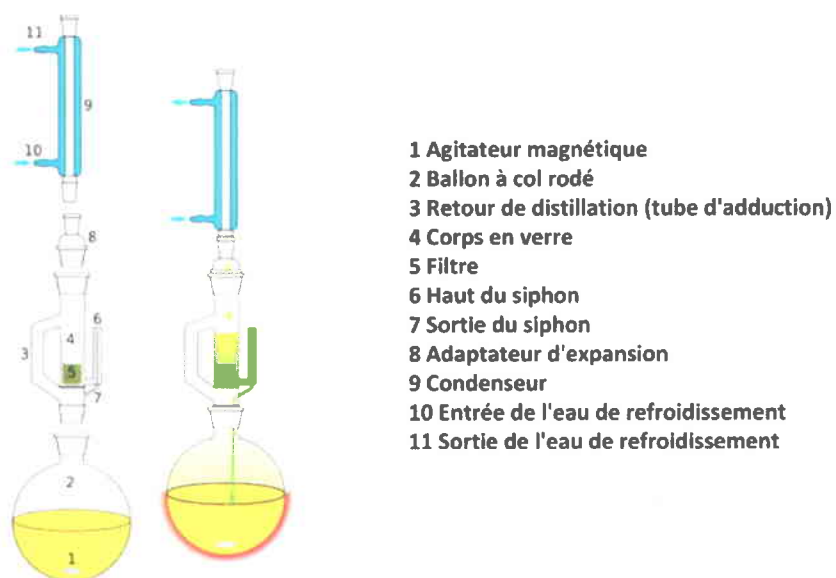


Figure 3.3 Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi l'extraction des molécules solubilisables du solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné

des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

Cette technique d'extraction est utilisée par notre laboratoire pour extraire les HAP, solubles dans certains solvants, et nous permet ainsi d'analyser le solvant enrichi en HAP par chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, il est possible de quantifier la contamination du sol ayant subi l'extraction.

Mais si les HAP sont solubles dans certains solvants, pourquoi ne pas utiliser cette méthode d'extraction comme un « lavage » et décontaminer les sols subissant l'extraction Soxhlet ? Ce principe a donc été testé pour la décontamination des concentrés de HAP.

3.2.2.3 Extractions successives

Suite aux résultats encourageants obtenus sur les expériences Soxhlet visant à utiliser ce procédé pour décontaminer les boues d'attrition et mousses de flottation, les recherches se sont orientées vers la création d'un procédé de décontamination par solvant.

Celui-ci doit, si possible, s'approcher des abattements obtenus par le procédé Soxhlet tout en limitant l'apport d'énergie et la durée de traitement.

La force du procédé Soxhlet réside dans la recirculation permanente du solvant grâce au chauffage du ballon. Chaque lavage (ou cycle) se fait alors dans du solvant propre. Si l'apport

d'énergie de chauffage est limité, ces cycles ne pourront pas se faire. Il faut par conséquent trouver une alternative.

Le principe d'extractions successives a été mis au point pour répondre à ces problématiques. Dans un contenant en verre, le sol à traiter est mis en pulpe dans le solvant. La solution est alors brassée par un agitateur magnétique durant une durée déterminée. Une fois le brassage ou « l'extraction » terminée, le solvant est séparé du sol par une méthode de séparation physique.

Le solvant est recirculé par distillation. D'une part, un solvant propre est donc récupéré et, d'autre part, le concentré généré sera notre déchet ultime et le sol est remis en solution dans du solvant pour une nouvelle extraction.

Quatre paramètres peuvent alors être modifiés pour trouver le procédé optimal d'extractions successives:

- Le pourcentage de sol mis en solution dans le solvant (20, 40 et 60% ST);
- La durée de chaque extraction (20, 40 et 60 min);
- Le nombre d'extractions appliquées au sol ($n = 1, 2, 3$);
- La méthode de séparation solide-solvant (filtration sous vide sur papier filtre de 53 μm de porosité ou par centrifugeuse Allegra 6 de Beckman coulter à 1 000 x g).

3.2.3 Méthodes d'analyse

L'analyse des HAP a été effectuée au sein de l'INRS avec un spectromètre de masse couplé à une séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) (CEAEQ, 2002).

Les échantillons ont été soumis à une extraction Soxhlet dont le principe est détaillé dans la *section 3.2.2.2*, puis ont été analysés par spectrométrie de masse. La température initiale du four a été maintenue à 80°C et a été élevée à 220°C à raison de 15°C.min⁻¹. Puis, la vitesse de chauffe a été réduite à 5°C.min⁻¹ pour atteindre 320°C. La durée totale d'analyse était de 36 min par échantillon.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation du sol Valcartier

4.1.1 Granulométrie du sol Valcartier

Comme il l'a été développé dans la *section 3.1.1*, différentes fractions granulométriques ont été séparées par tamisage. La Figure 4.1 indique la répartition en pourcentage de chaque fraction granulométrique du sol de Valcartier.

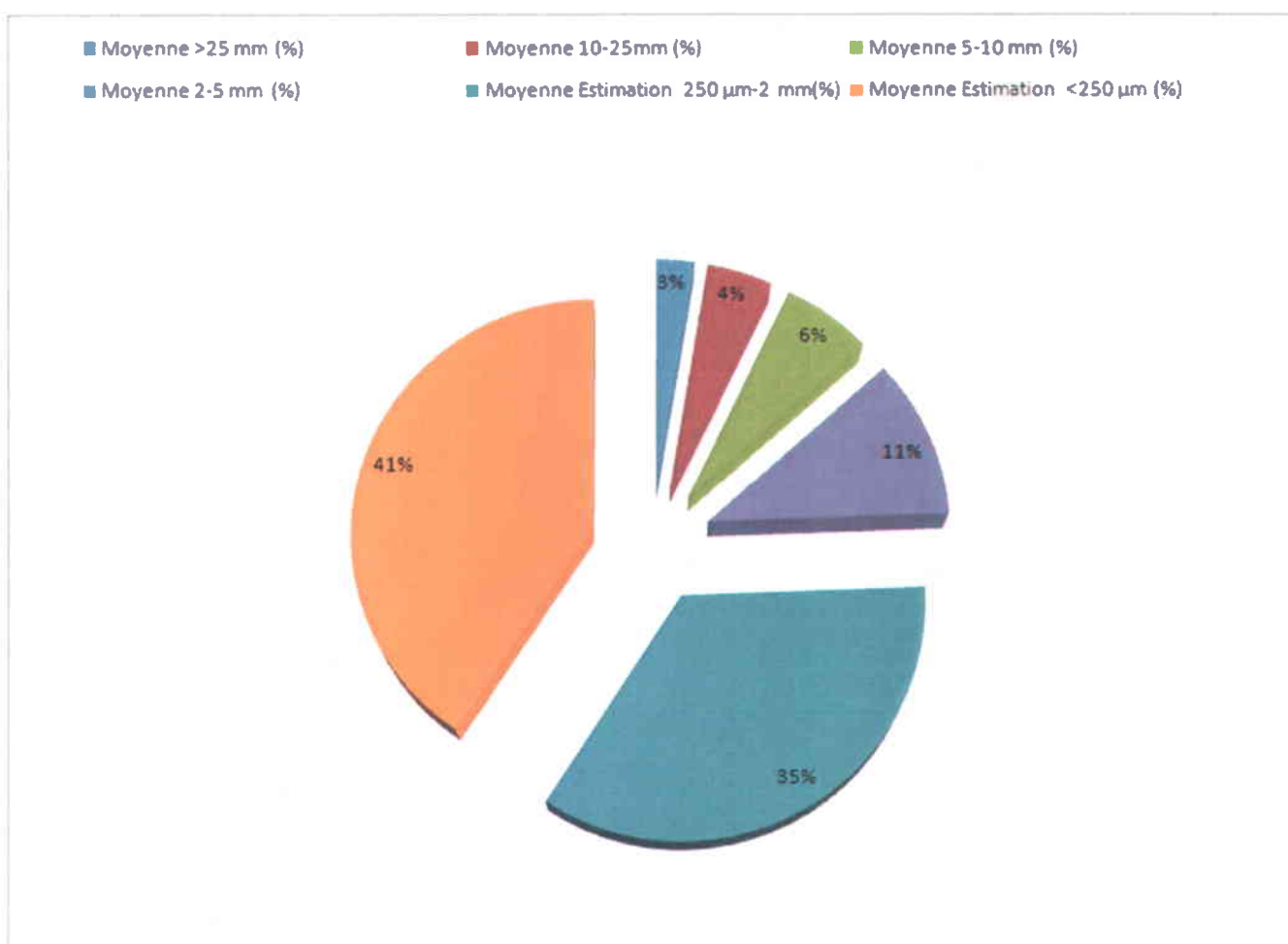


Figure 4.1 Répartition granulométrique du sol Valcartier

La figure ci-dessus a été obtenue en séparant le sol sur le tamis Sweco utilisé. On remarque la prédominance de la fraction inférieure à 250 µm (41%). Le sol est classé dans une catégorie de sol fin sablonneux, car 76% du sol est de fraction granulométrique de taille inférieure à 2 mm.

4.1.2 Granulochimie du sol Valcartier

La détermination de la granulochimie des sols nécessite des analyses spécialisées. Tout d'abord, des analyses larges ont été effectuées pour cibler le type de contamination. Puis, des analyses plus précises ont été effectuées à l'INRS et par les entreprises Maxxam et Exova.

La réglementation en vigueur, mise en place par le MDDEPQ, indique des normes pour chaque HAP. Dans les tableaux suivants, les valeurs correspondantes au critère C de la MDDEPQ est rappelée à titre de comparaison.

Tableau 4.1 Concentration (mg.kg⁻¹) en HAP et de chaque fraction pour le sol Valcartier

Fractions	ACN	FLU	PHE	ANT	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Σ HAP
10-25 mm	0	0	0	0	1	2	1	2	1	2	1	1	2	13
5-10 mm	27	6	89	21	266	211	215	257	520	475	230	58	261	2634
2-5 mm	9	2	25	6	75	71	58	67	141	137	99	23	88	790
250-2 mm	0	0	2	0	2	2	1	2	3	2	2	1	2	46
< 250 µm	ND	ND	1,1	0,1	3,9	3,9	2,5	3,4	11,6	8,0	7,7	6,4	6,7	40,3
Critère C (MDDEPQ)	-	-	50	100	100	100	10	10	30	10	10	10	10	

Tableau 4.2 Concentration (mg.kg⁻¹) en HAP d'un pigeon d'argile selon les analyses Maxxam et INRS

	ACN	FLU	PHE	ANT	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Σ HAP
Pigeons d'argile	2,4	3,7	93,3	16,5	77,4	552	325	453	167	342	84,0	56,5	177	2351
Critère C (MDDEPQ)	-	-	50	100	100	100	10	10	30	10	10	10	10	

Il est possible de constater dans le Tableau 4.1 la grande majorité de la contamination est concentrée dans les fractions 2-5 mm et 5-10 mm. La présence d'un grand nombre de morceaux de pigeons d'argile dans ces fractions confirme la relation contamination/pigeons d'argile. La contamination en HAP des pigeons d'argile est d'ailleurs exposée au Tableau 4.2. La méthode de décontamination devra donc être adaptée à une contamination si grossière.

4.2 Caractérisation des concentrés

4.2.1 Granulométrie des concentrés

La granulométrie des boues d'attrition, obtenue par tamisage, est présentée dans le diagramme suivant. La méthode du tamisage humide a été utilisée sur des tamis 250 μm , 125 μm et 53 μm .

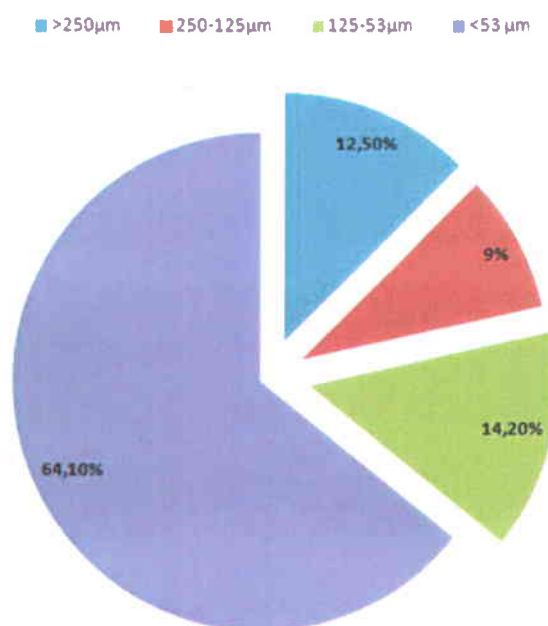


Figure 4.2 Diagramme détaillant la granulométrie des boues d'attrition de Valcartier

4.2.2 Granulochimie des concentrés

Au regard des analyses granulométriques et granulochimiques (Tableau 4.3), il apparaît qu'il existe un gradient de concentration en HAP en fonction de la granulométrie. Plus la fraction est fine, plus elle est contaminée. Ainsi, 64,1% du concentré est contaminé en HAP à une concentration supérieure à $[\Sigma\text{HAP}] = 5\,500\text{ mg kg}^{-1}\text{ sec}$. Un pré-traitement par tamisage serait très coûteux et difficile à mettre en place car il reste toujours du surfactant présent dans les concentrés, ce qui rend impossible le tamisage humide (formation de mousses). Il faut donc mettre au point un procédé de décontamination qui couvrira l'ensemble des fractions.

Tableau 4.3 Concentration (mg.kg⁻¹) en HAP des boues d'attrition de Valcartier selon la fraction granulométrique concernée

Fractions	ACN	FLU	PHE	ANT	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Σ HAP
>250 µm	0,0	0,8	25,1	4,0	53,3	50,1	32,5	35,8	67,1	57,1	41,8	13,5	44,4	425
125-125 µm	0,0	0,0	23,7	32,0	60,5	73,6	211	167	170	153	123	40,2	134	1190
125-53 µm	0,0	3,2	83,6	118	259	311	187	240	738	728	532	156	566	3920
<53 µm	0,0	6,6	138	197	381	449	305	340	959	1049	710	209	763	5510
<i>Critère C (MDDEPQ)</i>	-	-	50	100	100	100	10	10	30	10	10	10	10	

4.3 Présentation des résultats d'attritions successives

Comme il l'a été mentionné dans la *section 3.2.1*, la première étape du procédé commence par un tamisage donnant cinq fractions distinctes:

- > 25 mm;
- 10-25 mm;
- 5-10 mm;
- 2-5 mm;
- < 2 mm.

Les fractions > 25 mm et 10-25 mm seront traitées par simple rinçage.

Les résultats obtenus seront présentés selon les différentes fractions granulométriques prises en compte.

4.3.1 Fraction granulométrique 5-10 mm

4.3.1.1 Détermination des ST de l'attrition 5-10 mm

Des essais d'attrition ont été effectués en utilisant plusieurs ST différents. C'est-à-dire des pourcentages de sol différents par rapport à un volume d'eau. Il a fallu déterminer une « attrition optimale » qui sera répétée un grand nombre de fois afin d'améliorer la représentativité des résultats et récupérer assez de « fractions fines » (c'est-à-dire la fraction 2-5 mm récupérée après tamisage dans laquelle est concentrée la majorité des HAP. Il a donc été

décidé de sélectionner l'attrition qui engendre le moindre taux de production de fines ou entraînement particulaire pour la même efficacité.

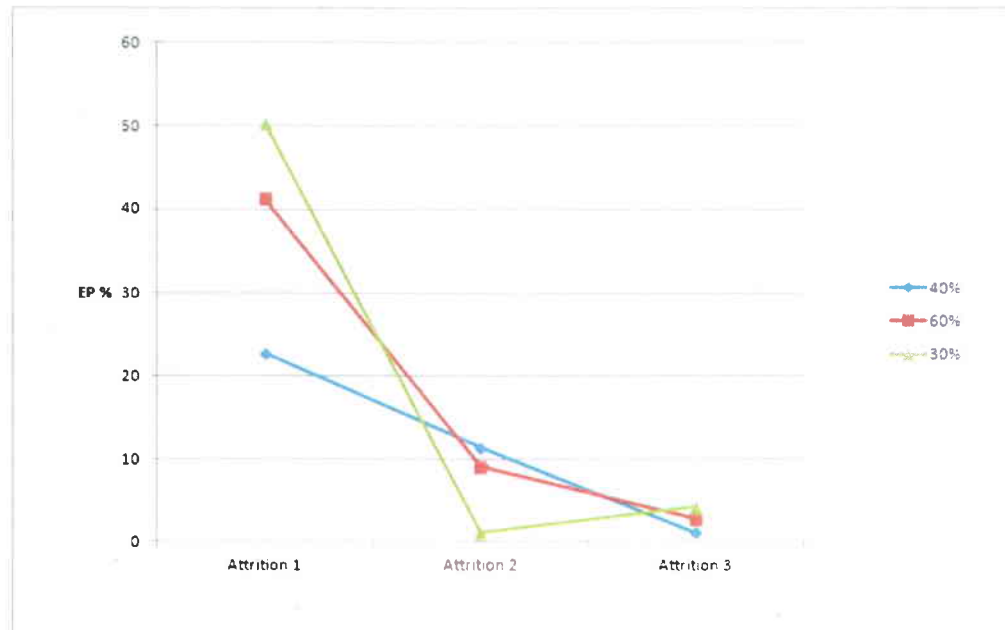


Figure 4.3 Entraînement particulaire (EP) en fonction des ST de chaque attrition 5-10 mm

Ce graphique a été réalisé avec deux expériences par attrition. Les délais d'analyse des échantillons imposent des décisions rapides et il a fallu savoir quelle expérience répéter pour travailler sur la « fraction fine ».

Des analyses ont été effectuées sur les sols traités selon ces différents ST (30, 40 et 60%) et il apparaît que les résultats d'abattement de la contamination soient relativement identiques. Selon ce graphique, il a donc été choisi comme « attrition optimale » sur le 5-10 mm, une attrition à 40% de ST car, c'est le pourcentage de ST qui engendre la plus petite moyenne d'entraînement particulaire (EP), donc la plus petite perte de sol.

Pour des efficacités de traitement similaires, les attritions successives à 40% de ST permettront de traiter un maximum de sol contaminé.

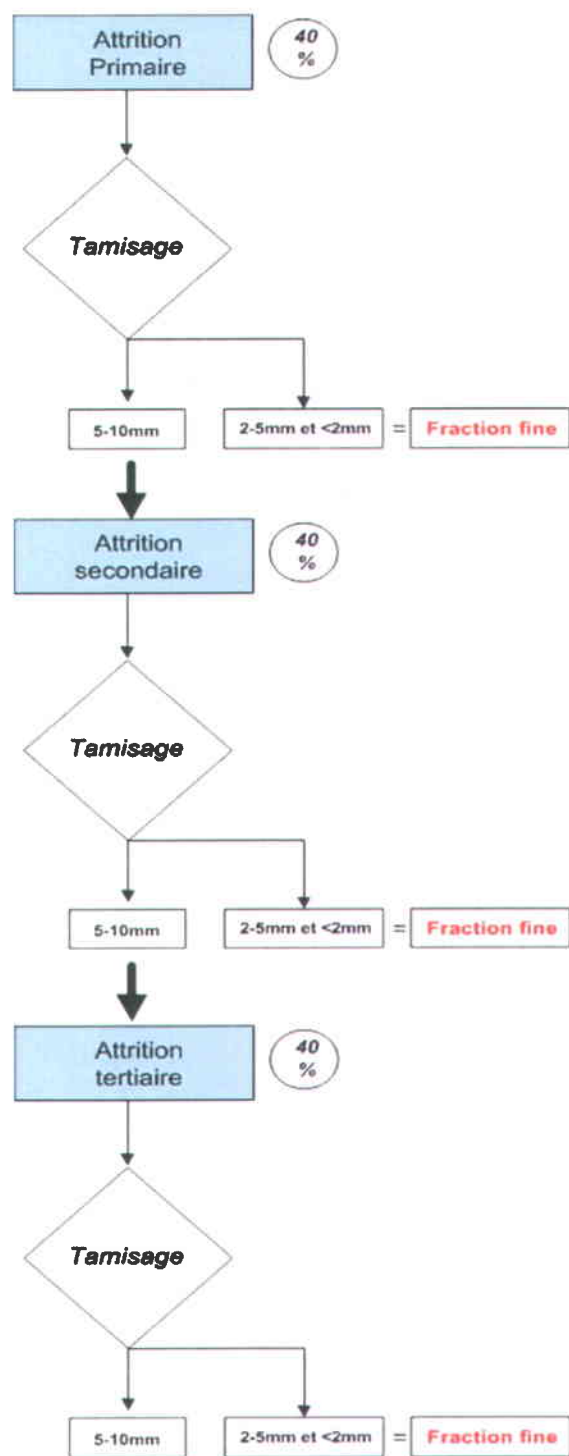


Figure 4.4 Protocole de décontamination par attritions-successives sur la fraction 5-10 mm

4.3.1.2 Résultats

Le Tableau 4.4 présente les moyennes de contamination en HAP totaux de toutes les attritions réalisées sur la fraction 5-10 mm, ainsi que l'abattement de la contamination calculée par rapport à la contamination du sol avant traitement. Les calculs qui ont permis la réalisation de ce tableau ont pris en compte toutes les attritions pour lesquelles des analyses ont été obtenues, quel que soit le ST (30, 40 ou 60%). Le nombre d'expérience « n », gage de la représentativité des résultats est aussi présenté dans les tableaux et résultats.

Le Tableau 4.4 indique en fonction de l'attrition (primaire, secondaire, tertiaire) la contamination du sol ayant subi l'attrition et les contaminations de chaque fraction après l'étape de tamisage. Ici, la fraction 5-10 mm représente la fraction à traiter. L'abattement est calculé par rapport à la contamination initiale en HAP de la fraction 5-10 mm: $[HAP] = 2\,634 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$ (Tableau 4.1).

Il peut être constaté que l'abattement de la contamination augmente au fur et à mesure de l'expérience jusqu'à atteindre 96% après le tamisage de l'attrition tertiaire.

Tableau 4.4 Abattement de la concentration en HAP selon les attritions-tamisages sur la fraction 5-10 mm

Étapes	<i>n</i>	Contamination moyenne HAP (mg.kg ⁻¹ sec)	Enlèvement (%)
Attrition primaire			
Sol 5-10 mm attrité (att.1)	7	916	66
<i>Fraction 5-10 mm</i>	<i>6</i>	<i>398</i>	<i>85</i>
Fraction 2-5 mm	7	3190	x
Fraction < 2 mm	6	2600	x
Attrition secondaire			
Sol 5-10 mm attrité (att.2)	7	473	82
<i>Fraction 5-10 mm</i>	<i>5</i>	<i>167</i>	<i>93</i>
Fraction 2-5 mm	4	1700	x
Fraction < 2 mm	3	2050	x
Attrition tertiaire			
Sol 5-10 mm attrité (att.3)	3	409	85
<i>Fraction 5-10 mm (sol traité)</i>	<i>1</i>	<i>110</i>	<i>96</i>
Fraction 2-5 mm	2	1220	x
Fraction < 2 mm	2	1420	x

Les normes imposées par le gouvernement stipulent que les résultats doivent prendre en compte chaque molécule de HAP. Pour chaque molécule existe une série de critères (A, B ou C) qui, s'il est dépassé par une molécule, entraîne l'ensemble de l'échantillon dans ce critère.

Afin de ne pas surcharger le Tableau 4.5 en données inutiles, seulement les molécules de HAP (indiquées par leur couleur rouge) dépassant le critère C dans le cadre d'expériences d'attritions successives sur le 5-10 mm ont été présentées. Ce qui implique que, à cause de ces quelques molécules, les sols traités se situent dans la plage C-D, ceci même si l'abattement final est considérable.

Tableau 4.5 Teneurs (mg.kg⁻¹) des molécules de HAP dépassant le critère C imposé par les normes gouvernementales en fonction des attritions successives sur la fraction 5-10 mm du sol Valcartier étudié

Étapes	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	ΣHAP
Sol 5-10 mm attrité (att.1) avant tamisage	75,3	82,7	184	155	76,6	17,6	78,3	916
Fraction 5-10 mm (att.1)	32,4	42,0	73,5	64,3	40,0	9,2	36,4	398
Sol 5-10 mm attrité (att.2) avant tamisage	43,7	47,9	93,9	76,5	40,5	9,8	42,0	473
Fraction 5-10 mm (att.2)	13,6	14,0	30,7	28,1	15,0	3,8	15,9	167
Sol 5-10 mm attrité (att.3) avant tamisage	38,0	42,9	76,5	64,6	39,1	10,4	32,3	409
Fraction 5-10 mm (att.3)	15,4	16,0	31,5	32,4	42,2	6,0	28,9	110
Critère C	10	10	30	10	10	10	10	440

4.3.1.3 Bilan massique

La fraction 5-10 mm ne représentant que 6% des sols Valcartier, le facteur temps est très contraignant pour tamiser une quantité suffisante et effectuer une expérience complète d'attritions successives. Il a alors été décidé de vérifier les données par un bilan massique afin de voir si les résultats sont identiques.

En prenant la « méthode des camemberts », on fractionne notre sol 5-10 mm attrité en « parts » et on isole chaque pépite de HAP du reste du sol. Il ne reste plus qu'à établir le pourcentage de HAP par rapport au sol total.

Il apparaît alors les faits suivants:

- Sur une attrition 5-10 mm (sol traité, essai à 40 %ST), les pépites de HAP représentent 0,234% de la masse totale;
- On sait, après analyse de ces pépites, que leur concentration en HAP est de 19 000 mg.kg⁻¹ sec (moyenne de trois analyses faites par Exova sur une pépite de pigeon d'argile);
- La concentration finale de notre fraction 5-10 mm traitée est de 44,4 mg.kg⁻¹ sec.

Même si la méthode des bilans massiques paraît donner de meilleurs résultats, il est impossible de savoir avec exactitude quelles sont les concentrations de chaque molécule de HAP. Il est donc décidé de garder les résultats obtenus par GC puisque ces résultats restent les plus crédibles auprès des normes imposées par le gouvernement.

4.3.1.4 Pourcentage de récupération

Le pourcentage de récupération de chaque fraction révélera quel pourcentage final du sol contaminé est finalement traité. Le Tableau 4.6 indique ces pourcentages.

Tableau 4.6 Moyenne des sols, en fonction de leur granulométrie, récupérés après chaque attrition sur la fraction de 5-10 mm

Étapes	Moyenne de sol récupéré (%)		
	(5-10 mm)	(2-5 mm)	(< 2 mm)
Attrition primaire <i>n</i> = 10	79,4	9,5	0,5
Attrition secondaire <i>n</i> = 6	82,3	15,3	0,5
Attrition tertiaire <i>n</i> = 3	91,9	2,8	0,1

Les pourcentages présentés ont été calculés en fonction du sol récupéré après l'étape d'attrition et juste avant le tamisage. Après attrition-tamisage, les différentes fractions obtenues sont indiquées au-dessus.

Il apparaît que pendant les expériences d'attritions-successives, un certain pourcentage de sol est perdu (la somme des % n'est jamais égale à 100%). Cette perte est due aux erreurs humaines de manipulation pendant les expériences et n'est pas prise en compte car il est impossible de savoir s'il s'agit de sol ou de boues. De plus, un procédé industriel permettra de réduire considérablement ces pertes.

4.3.1.5 Conclusion 5-10 mm et chiffres clés

- 5-10 mm avant traitement= 6% (du sol total);
- Contamination avant traitement HAP= 2 634 mg.kg⁻¹ sec;
- Contamination après traitement HAP = 110 mg.kg⁻¹ sec;
- Abattement = 96%;
- Se situe dans la catégorie C-D.

Au final, la proportion de sol décontaminée peut se calculer, à partir des données du Tableau 4.6 par:

- $79,4\% \times 82,3\% \times 91,9 = 60\%$ de la fraction est décontaminée mais reste dans la plage C-D.

4.3.2 Fraction granulométrique 2-5 mm

La fraction 2-5 mm représente 11% du volume total du sol Valcartier (Figure 4.1) et les analyses avant traitement révèlent que cette fraction est contaminée en HAP à 790 mg.kg⁻¹ sec (Tableau 4.1).

4.3.2.1 Détermination des ST de l'attrition 2-5 mm

En suivant le même raisonnement que pour la fraction 5-10 mm, il faut commencer par déterminer une attrition optimale sur la fraction 2-5 mm.



Figure 4.5 Entraînement particulière en fonction des ST de chaque attrition réalisée sur le 2-5 mm

Les données ayant permis l'élaboration de ce graphique ont pris en compte deux attritions à 60% et huit attritions à 30% (Figure 4.5).

Selon ce graphique, il a donc été choisi comme « attrition optimale » sur le 2-5 mm, une attrition à 30% de ST car c'est le pourcentage de ST qui engendre la plus petite moyenne d'entraînement particulière (EP), donc la plus petite perte de sol pour des efficacités de traitement similaires, les attritions successives à 30% de ST permettront de traiter un maximum de sol contaminé.

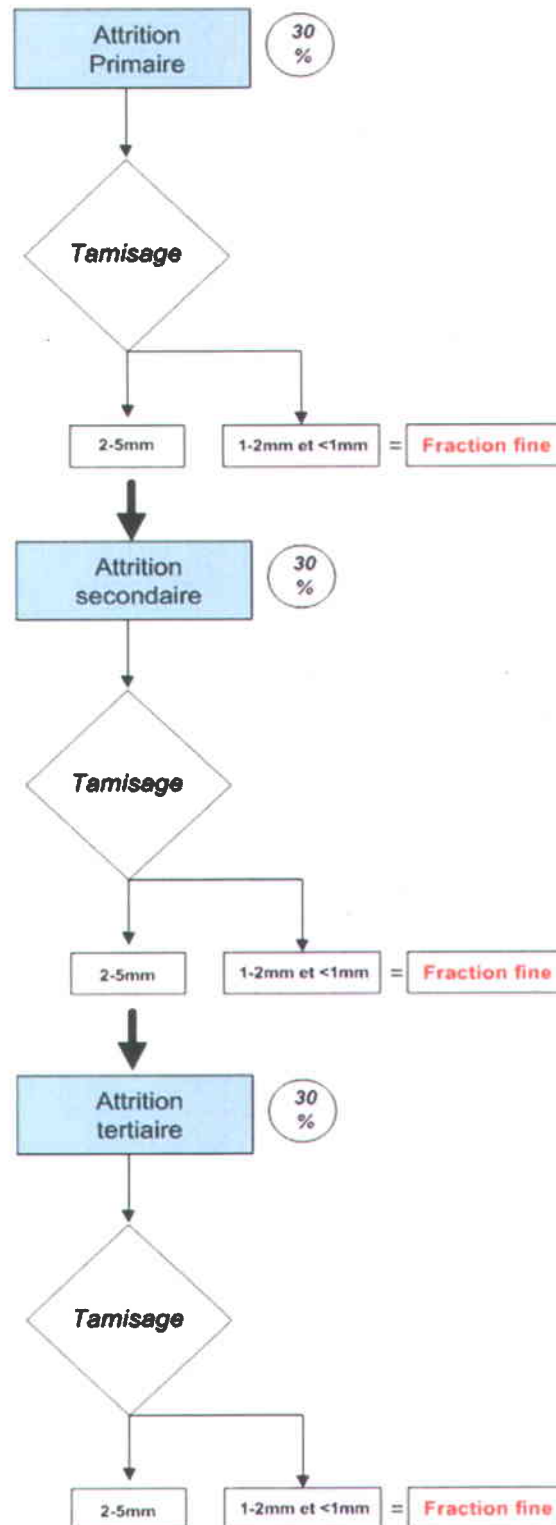


Figure 4.6 Protocole de décontamination par attritions-successives sur la fraction 2-5 mm

4.3.2.2 Résultats

Les trois étapes d'attritions-tamisages répétées successivement (Figure 4.6) permettent là aussi une décontamination du sol 2-5 mm comme le montre le Tableau 4.7.

Les molécules de HAP (indiquées par leur couleur rouge) dépassant le critère C dans le cadre d'expériences d'attritions successives sur la fraction 2-5 mm sont montrées au Tableau 4.8.

L'abattement est calculé par rapport à la contamination initiale en HAP de la fraction 2-5 mm, soit 790 mg.kg⁻¹ sec (Tableau 4.1).

Tableau 4.7 Abattement de la concentration en HAP selon les attritions-tamisages sur la fraction 2-5 mm (tous les ST confondus 30 et 60% ST)

Étapes	<i>n</i>	Contamination moyenne HAP (mg.kg ⁻¹ sec)	Enlèvement (%)
Attrition primaire			
Sol 2-5 mm attrité (att.1)	18	188	76,2
<i>Fraction 2-5 mm</i>	<i>12</i>	<i>157</i>	<i>80</i>
Fraction 1-2 mm	8	185	x
Tamissage <1 mm	7	284	x
Attrition secondaire			
Sol 2-5 mm attrité (att.2)	8	136	82,7
<i>Fraction 2-5 mm</i>	<i>7</i>	<i>115</i>	<i>85,4</i>
Fraction 1-2 mm	4	199	x
Fraction <1 mm	4	342	x
Attrition tertiaire			
Sol 2-5 attrité (att.3)	7	138	82,7
<i>Fraction 2-5 mm (sol traité)</i>	<i>5</i>	<i>111</i>	<i>85,4</i>
Fraction 1-2 mm	1	116	x
Fraction <1 mm	1	30,8	x

Tableau 4.8 Teneurs (mg.kg⁻¹) des molécules de HAP dépassant le critère C imposé par les normes gouvernementales en fonction des attritions successives sur la fraction 2-5 mm du sol Valcartier étudié.

Étapes	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	TOTAL
Sol 2-5 mm attrité (att.1) avant tamisage	16,7	18,5	40,4	42,7	25,3	5,7	20,9	188
Tamisage 2-5 mm (att.1)	8,3	10,1	16,2	16,1	11,0	3,2	10,0	157
Sol 2-5 mm attrité (att.2) avant tamisage	11,3	12,5	24,1	23,2	15,1	3,8	13,3	136
Tamisage 2-5 mm (att.2)	8,7	17,1	17,3	16,8	12,9	2,8	10,7	115
Sol 2-5 mm attrité (att.3) avant tamisage	16,2	21,9	43,4	45,3	33,5	6,7	31,8	138
Tamisage 2-5 mm (att.3)	11,6	12,7	24,5	23,8	18,4	3,2	14,5	111
<i>Critère C</i>	10	10	30	10	10	10	10	440

4.3.2.3 Bilan massique

Le Tableau 4.9 montre les bilans massiques effectués sur le sol 2-5 mm ayant subi des attritions successives.

Tableau 4.9 Bilan massique des pépites de HAP contenues dans les sols traités au cours de différentes attritions successives sur la fraction 2-5 mm

Étapes	ST (%)	Pourcentage massique (%)	[HAP] estimé (mg.kg ⁻¹ sec)
Attrition III (2-5 mm)	30	0,347	65,8
Attrition III (2-5 mm)	60	0,117	22,2

Il peut être remarqué que la méthode des bilans massiques avantage quelque peu les résultats. En effet, le Tableau 4.9 présente une contamination de 65,8 mg.kg⁻¹ sec et 22,2 mg.kg⁻¹ sec versus la moyenne d'échantillons analysés par GC nous indiquant une moyenne de 111 mg.kg⁻¹ sec (Tableau 4.8). Pour les même raisons que la fraction 5-10 mm, il est impossible de savoir avec exactitude quelles sont les concentrations de chaque molécule de HAP par la méthode des bilans massique. Il est donc décidé de garder les résultats obtenus par GC puisque ces résultats restent les plus crédibles auprès des normes imposées par le gouvernement.

4.3.2.4 Pourcentage de récupération

Le pourcentage de récupération de chaque fraction révélera quel pourcentage final de notre sol contaminé est finalement traité. Le Tableau 4.10 indique ces pourcentages.

Tableau 4.10 Moyenne des sols, en fonction de leur granulométrie, récupérés après chaque attrition sur la fraction de 5-10 mm

Étapes	Moyenne de sol récupéré (%)		
	(5-10 mm)	(2-5 mm)	(< 2 mm)
Attrition primaire <i>n</i> = 16	75,2	14,0	1,4
Attrition secondaire <i>n</i> = 8	81,4	6,8	0,5
Attrition tertiaire <i>n</i> = 7	87,5	5,4	0,3

Les pourcentages présentés ont été calculés en fonction du sol récupéré après l'étape d'attrition et juste avant le tamisage. Sont donc récupérées, après attrition-tamisage, les différentes fractions dans les proportions indiquées au Tableau 4.10.

Il apparaît que pendant les expériences d'attritions-successives, un certain pourcentage de sol est perdu (la somme des % n'est jamais égale à 100%). Là encore, cette perte est due aux erreurs humaines de manipulation pendant les expériences et n'est pas prise en compte car il est impossible de savoir s'il s'agit de sol ou de boues. De plus, un procédé industriel permettra de réduire considérablement ces pertes.

4.3.2.5 Conclusion 2-5 mm et chiffres clés

- 2-5 mm avant traitement = 11% (du sol total);
- Contamination avant traitement HAP= $790 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$;
- Contamination après traitement HAP = $111 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$;
- Abattement = 86%.

Au final, la proportion de sol décontaminée, à partir des données du Tableau 4.11 peut se calculer par:

- $75,2\% \times 81,4\% \times 87,5\% = 53,6\%$ de la fraction est décontaminée mais reste dans la plage C-D.

4.3.3 Fraction granulométrique < 2 mm

Avant traitement, les fractions inférieures à 2 mm sont légèrement contaminées. Avec une étape de tamisage, nous déterminons:

- 250 μm - 2 mm ([HAP] = $46 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$);
- < 250 μm ([HAP] = $40,3 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$). La norme B pour la sommation des HAP est fixée à $44 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$.

Pour décontaminer cette fraction, elle subit une étape d'attrition sur la fraction $250\ \mu\text{m} - 2\ \text{mm}$ et une étape de flottation où sont mélangés dans des proportions définies le $250\ \mu\text{m} - 2\ \text{mm}$ et le $< 250\ \mu\text{m}$ (40% de $< 250\ \mu\text{m}$ non traité et 60% de $250\ \mu\text{m} - 2\ \text{mm}$ attrité pour que le total de ces deux fractions mises en pulpe représente 10% de ST).

Les résultats suivants sont obtenus:

- Attrition (ST = 20%; [CAS] = $0,2\ \text{g.L}^{-1}$; $250\ \mu\text{m} - 2\ \text{mm}$).

Sol récupéré [HAP] = $14,7\ \text{mg.kg}^{-1}\ \text{sec}$ ($n = 2$), soit un abattement de 68%.

- Flottation (ST = 10%; [CAS] = $0,2\ \text{g.L}^{-1}$).

$< 2\ \text{mm}$ traité [HAP] = $11,9\ \text{mg.kg}^{-1}\ \text{sec}$ ($n = 7$).

- Entraînement particulaire = 4,2%.

4.3.4 Traitement des fractions fines du procédé d'attritions successives

Les fractions fines sont les fractions ayant « concentré » la contamination en HAP lors de l'étape de tamisage suivant l'étape d'attrition. Il s'agit du $0-5\ \text{mm}$ récupéré après l'attrition successive du $5-10\ \text{mm}$ et le $0-2\ \text{mm}$ récupéré après l'attrition successive du $2-5\ \text{mm}$.

Il est difficile de récupérer assez de sol pour faire plusieurs expériences puisque très peu de concentrés sont récupérés à chaque attrition.

C'est la raison pour laquelle n'ont été pris en compte que les résultats d'une de ces expériences menée sur la fraction 1-2 mm récupérée après les attritions successives de la fraction 5-2 mm.

- Concentration en HAP des fractions fines 1-2 mm issues des attritions successives
($n = 21$) :
 - [HAP] 1-2 mm = 223 mg.kg⁻¹ sec.
- Résultat d'attritions successives:
 - Attrition primaire, [HAP] 1-2 mm = 164 mg.kg⁻¹ sec;
 - Attrition secondaire, [HAP] 1-2 mm = 76,3 mg.kg⁻¹ sec.

Il apparaît que deux attritions successives opérées sur la fraction fine 1-2 mm permettent un abattement de 65,8%. La fraction fine 1-2 mm reste dans le critère B-C. Il apparaît qu'il n'est pas judicieux de traiter les fractions fines issues des attritions successives par ce principe de traitement.

4.3.5 Conclusion – Attritions successives

Le principe d'attritions successives développé sur ce sol militaire de Valcartier est un principe de traitement particulièrement adapté aux sols dont la contamination en HAP si situe dans des fractions grossières comprises entre 2 et 10 mm. En effet, l'attrition permet dans un premier temps d'opérer comme une attrition « normale » générant des boues d'attrition chargées en HAP (d'après les résultats, ces boues peuvent contenir jusqu'à 6 000 mg.kg⁻¹ sec) et donc, d'effectuer une première phase de décontamination.

Puis, dans un deuxième temps, l'abrasion induit par la rotation de l'hélice due au bon choix de celle-ci, de la maîtrise de la vitesse de rotation de l'hélice et la détermination optimale du pourcentage de ST de sol mis en pulpe, permet de faire passer les pépites de HAP, moins denses que les roches du sol dans une fraction granulométrique de taille inférieure. Cette fraction peut être récupérée par un simple tamisage. En répétant l'opération attrition-tamisage trois fois, un résultat satisfaisant peut être obtenu, d'où le nom « d'attritions-successives ».

Les résultats obtenus en ne prenant en compte que les moyennes totales de la contamination en HAP de sols sont encourageants et rendent compte d'abattement proche de 80%. Mais lorsque l'étude de la contamination se fait molécule de HAP par molécule de HAP, il apparaît que les molécules dites « lourdes » de HAP, c'est-à-dire comprenant le plus grand nombre de cycles aromatiques, dépassent très souvent le critère C et entraînent avec elles l'ensemble du sol dans cette catégorie.

Il faut savoir que ce sont ces « grosses » molécules qui prédominent à la base dans ce sol militaire de Valcartier.

Le traitement des concentrés issus des attritions successives, c'est-à-dire la fraction 0-5 mm pour le sol 5-10 mm et la fraction 0-2 mm pour le sol 2-5 mm, reprend lui aussi le principe d'attritions-successives. Étant donné que, par définition, le concentré est constitué de pépites de HAP, on savait celui-ci difficile à décontaminer. Même si après traitement, l'abattement de la contamination en HAP avoisine les 35%, le sol traité est dans le critère BC. Les avantages économiques resteront donc limités mais à étudier.

En ce qui concerne la fraction < 2 mm, la contamination est relativement faible avant traitement. La flottation avec surfactant semble être le traitement physique le mieux adapté et donne des résultats satisfaisants, puisque le sol < 2 mm traité se classe dans le critère A-B. Ce fait est très important car 76% de ce sol est constitué de cette fraction qui est facilement traitée à cette faible teneur.

4.4 Premiers essais de décontamination avec le Soxhlet

4.4.1 Solvants

Le solvant utilisé pour l'extraction Soxhlet est le dichlorométhane (DCM). Mais dans le cadre d'utilisation de Soxhlet comme procédé de décontamination, plusieurs solvants ont été testés (Tableau 4.11). En effet, les quantités de sols à traiter peuvent être considérables et les enjeux économiques pourront affectés le choix définitif du solvant si le procédé s'avère viable.

Tableau 4.11 Solvants et quelques une de leurs caractéristiques (Windholz *et al*, 1983)

Solvant	Prix (\$·L ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Masse moléculaire (g·mol ⁻¹)	Point éclair (°C)
Essence	1,20	121		13
Dichlorométhane	0,68	40	84,9	Aucun
Méthanol	0,23-0,63	65		11
Toluène	0,7-0,9	111		4
Hexane	0,30-0,32	69		-23,3

Outre la capacité de chaque solvant à solubiliser les HAP (celle-ci sera déterminée par les différents essais présentés plus bas), les deux caractéristiques retenues pour leur choix sont leur prix et leur température d'ébullition. Le ballon devant être chauffé pour l'évaporation du

solvant dans l'extracteur en verre (partie 4 de la Figure 3.3), la température d'ébullition devient alors une contrainte car le coût de l'énergie requise pourrait vite devenir une forte contrainte économiques et environnementale, via l'émission de gaz à effet de serre.

De plus, l'efficacité du procédé mis en place réside dans le nombre de « lavage » où le nombre de cycles que fera le solvant au sein du dispositif. On entend par « cycle » le cheminement complet du solvant de son évaporation, en passant par la phase de contact avec le sol jusqu'au retour du distillat dans le tube d'adduction d'où il tombe dans le ballon. Plus la température d'ébullition est forte, plus il faudra chauffer le ballon pour avoir un nombre de cycles suffisants à une bonne décontamination.

4.4.2 Résultats Soxhlet

Le Tableau 4.12 montre les résultats obtenus sur les essais Soxhlet avec différents solvants. Selon les caractéristiques de chaque solvant, ce tableau présente les durées de leur cycle au sein du procédé Soxhlet, leur facilité ou leur difficulté à être recirculé et, bien sûr, la concentration finale en HAP dans le sol traité.

Tableau 4.12 Présentation des résultats obtenus par extraction Soxhlet

	Essence	Dichlorométhane	Méthanol	Toluène	Hexane
Temps pour un cycle (min)	15	10	8	25	15
Recirculation	Difficile	Facile	Facile	Difficile	Difficile
[HAP] (mg.kg ⁻¹ sec)	1 228	25,9	800	77,8	1 523
Abattement (%)	69,3	99,4	80	98	61,9

4.4.3 Conclusion Soxhlet

Comme il est possible de voir au Tableau 4.13, les résultats obtenus avec les DCM et le toluène sont très intéressants. Ils permettent un abattement suffisant pour faire passer le sol traité dans la catégorie B-C, leur prix est sensiblement identique (Tableau 4.12). En revanche, certains solvants organiques sont toxiques ou reprotoxique. C'est le cas du toluène et du DCM qui présentent notamment des risques cancérigènes. Peut-on remplacer un type de contaminant (en l'occurrence les HAP) par un autre (ici un solvant organique) ? La question se pose. Bien évidemment, le sol traité imbibé de solvant organique devra respecter des normes précises existantes. Le problème serait donc tout simplement déplacé mais pas réglé.

Une fois encore, la température d'ébullition du DCM sera décisive pour le choix final puisque, après traitement, le sol passé à l'étuve à 100°C sera complètement débarrassé du DCM imbibé ayant servi à sa décontamination, sans avoir subi la moindre altération par rapport au solvant. Celui-ci pourra même être récupéré et recirculé via une hotte et un système de condensation relié à l'étuve.

La température d'ébullition du DCM inférieure à celle du toluène ainsi qu'un abattement plus important orienteront le choix sur le DCM comme solvant de base pour la suite des expériences. De plus, le dichlorométhane n'a aucun point éclair (Tableau 4.12) c'est-à-dire la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie. Il est donc plus sécuritaire de travailler avec le dichlorométhane. Sa grande volatilité suppose néanmoins de travailler avec des systèmes totalement hermétiques.

Deux points négatifs attirent néanmoins l'attention et viennent assombrir le bilan économique de ce procédé. Tout d'abord, l'énergie nécessaire au chauffage du ballon contenant le solvant coûtera chère, surtout à grande échelle. Et, d'autre part, le temps nécessaire à une bonne extraction (ou décontamination) varie entre 18 et 24 h, ce qui est beaucoup trop long. Ce mode d'opération par extraction à chaud semble donc assez peu intéressant et un nouveau mode est présenté à la section 4.5.

4.5 Extractions successives pour traiter les concentrés

4.5.1 Principe de fonctionnement

Suite aux résultats encourageants obtenus sur les expériences Soxhlet visant à utiliser ce procédé pour décontaminer les boues d'attrition et mousses de flottation, les recherches ont été orientées vers la création d'un procédé de décontamination par solvant.

Celui-ci doit, si possible, s'approcher des abattements obtenus par le procédé Soxhlet tout en limitant l'apport d'énergie et la durée de traitement.

La force du procédé Soxhlet réside dans la recirculation permanente du solvant grâce au chauffage du ballon. Chaque lavage (ou cycle) se fait alors dans du solvant propre. En décidant de limiter l'apport d'énergie de chauffage, ces cycles ne pourront pas se faire. Il faut par conséquent trouver une alternative efficace pour solubiliser les HAP.

Le principe d'extractions successives a été mis au point pour répondre à cette problématique. Dans un contenant en verre, le sol à traiter est mis en pulpe dans le solvant. La solution est

alors brassée par un agitateur magnétique durant une durée déterminée. Une fois le brassage ou « l'extraction » terminée, le solvant est séparé du sol par une méthode de séparation physique. Le solvant est recirculé, le « concentré » généré sera notre déchet ultime et le sol est remis en solution dans du solvant pur pour une nouvelle extraction. Néanmoins, le solvant recirculé peut être directement réutilisé pour les extractions puisque celui-ci ne perd pas ses propriétés lors de la recirculation.

En revanche, la grande volatilité du dichlorométhane implique l'investissement dans des technologies hermétiques et résistantes onéreuses qui seront prises en compte dans l'approche économiques.

Trois paramètres peuvent alors être modifiés pour trouver le procédé d'extractions successives optimal:

- Le pourcentage de sol mis en solution dans le solvant (20, 40 ou 60%);
- La durée de chaque extraction (20, 40 ou 60 min);
- Le nombre d'extractions appliqués au sol ($n = 1, 2$ ou 3).

4.5.2 Premières expériences

La première expérience d'extractions successives mise en place est un triple extraction, d'une durée de 20 min par extraction et 20% de ST (200 g.L^{-1}). La filtration sur papier filtre 53 microns est utilisée comme méthode de séparation solide-liquide.

La Figure 4.7 montre le schéma de procédé de la première expérience d'extractions successives. Chaque extraction est suivie d'une étape de filtration. À chaque fois, un bilan massique est effectué pour connaître exactement les quantités de sol et de HAP qui ont été solubilisées et la quantité de sol est par conséquent traitée. Les masses de DCM à recirculer et celle qui est imbibée dans le sol traité sont aussi déterminées.

masse initiale (g) = 40 CONDITIONS INITIALES 20 %
 Volume
 Dichloromethane (mL) = 200

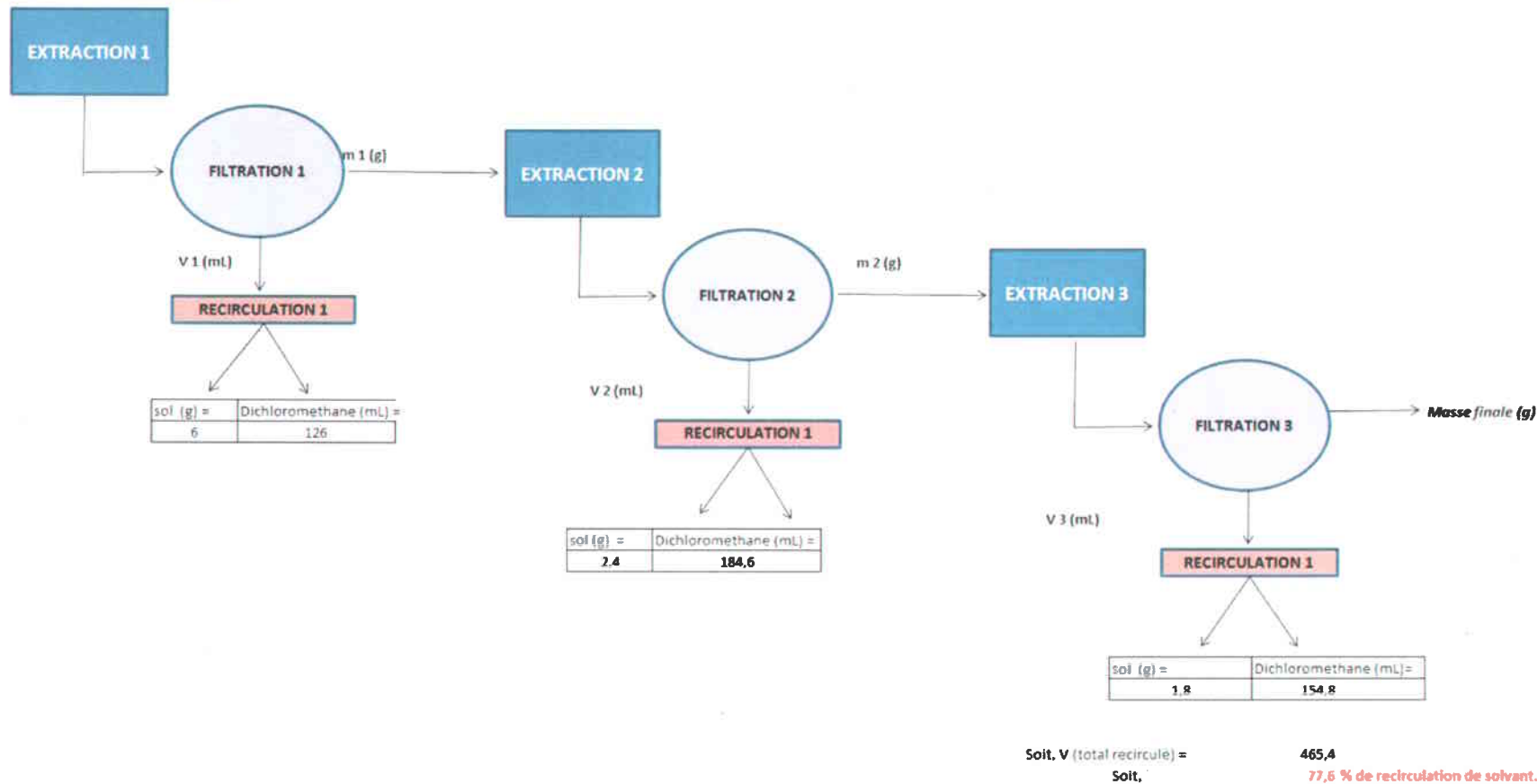


Figure 4.7 Schémas de procédé no. 1 d'extractions successives. 20% de ST, 3 extractions successives de 20 min

4.5.3 Résultats

Le Tableau 4.14 présente les résultats obtenus par le procédé illustré sur la Figure 4.7. Les analyses de concentration en HAP y sont présentées, ainsi que les bilans massiques nécessaires à l'élaboration d'un bilan économique.

Y sont retrouvés, en fonction des trois extractions appliquées sur le sol, la masse de DCM (DCM) obtenue après la filtration, les masses récupérées de chaque concentré de HAP après l'évaporation du DCM et, par un simple bilan de masse, la masse de sol traité.

Le concentré représente la masse de sol solubilisé et ses HAP. Le concentré est obtenu après recirculation du DCM à l'aide d'un évaporateur chauffé à 45°C. Il se retrouve ainsi séparé du solvant.

Après extraction, le sol est séparé du solvant par filtration sur papier filtre de 53 µm de porosité. Mais ce dernier est toujours imbibé de DCM. Le calcul de la différence de cette masse « sol+solvant » et de la masse « sol passé à l'étuve débarrassé du solvant » nous permet de savoir quelle quantité de DCM exactement est imbibée dans le sol. Avec l'équipement actuel, il est possible de quantifier le DCM imbibé mais pas le recirculé. Dans le cadre d'une exploitation industrielle, un système de refroidissement-condensateur placé en sortie d'étuve serait une solution.

Enfin le sol traité par extraction et récupéré sur le papier filtre est lui aussi quantifié.

Tableau 4.13 Détails des résultats obtenus sur le procédé no. 1 d'extractions successives pour 40 g de sol

Contamination initiale: [HAP] = 5 510 mg.kg ⁻¹ sec	Extraction 1	Extraction 2	Extraction 3
Masse de DCM (g)	163,8	239,9	202,2
Concentration HAP dans DCM non recirculé (mg.L ⁻¹)	323	49	9
Masse du concentré (g)	6	2,4	1,8
Masse du DCM imbibé dans sol traité (g)	25	23	20
Masse de sol traité (g)	34	29,2	26,4
Concentration de HAP dans sol traité (mg.kg⁻¹)	157	34,4	14

Soit, grâce aux données ci-dessus:

- Le pourcentage de sol traité par rapport au sol contaminé représente 66,0%;
- Le pourcentage de concentrés représente 25,5%;
- Par différence de ces 2 données, il est possible de calculer que 8,5% du sol se retrouve en suspension dans le DCM;
- La perte de DCM est de 13,6% trouvé par différence de masse et volume) (dans le cadre d'un procédé industriel, celle-ci ne devra pas excéder 1%, ceci sera possible via l'utilisation d'équipement complètement étanches.

4.5.4 Interprétation des résultats

Après trois extractions successives de 20 min, à 20% de ST, les résultats d'abattement de la contamination en HAP sont encourageants puisque ils atteignent 99,7% ($100 - (14 \times 100 / 5510)$) (cf Tableau 4.14). D'autre part, les extractions successives sont beaucoup moins longues que l'extraction Soxhlet ($3 \times 20 \text{ min} = 60 \text{ min}$ contre 24 h pour Soxhlet) et beaucoup moins onéreuses en terme d'énergie, car il y a beaucoup moins de chauffage mis en cause.

En revanche, les bilans massiques du sol et du solvant ne sont pas bons puisque seulement 66% du sol est traité et que 13,6% de DCM est perdu. Bien qu'il soit possible d'imaginer un circuit industriel performant en ce qui concerne la recirculation du DCM, les pertes de sols doivent être limitées; presque 10% de perte rendant le procédé inexploitable économiquement. Nous avons tout d'abord cru que le sol à traité se solubilisait dans le DCM. Il a alors effectué un dosage de la matière organique par perte au feu qui a indiqué que le pourcentage de matière organique du sol avoisinait 5,5%. La matière organique n'est donc pas la cause de ces pertes de sol.

La filtration est probablement responsable. En effet, le temps de manipulation est trop important et le DCM, extrêmement volatil, a le temps de s'évaporer. Une grande partie du sol reste prisonnier du filtre. Il faut donc trouver un moyen de séparation physique plus efficace. La centrifugation pourrait répondre à ces attentes. Munie d'un contenant en téflon résistant au DCM, la centrifugation permettra de séparer le sol traité du solvant sans perte et dans un délai raisonnable.

4.5.5 Détermination du procédé optimal d'extractions successives

Les objectifs du procédé optimal sont tout d'abord d'atteindre une capacité d'abattement de la contamination en HAP du sol à traiter de telle sorte que celui-ci se situe dans la plage B-C des critères du MDDEPQ. Le procédé doit aussi rester compétitif sur le marché en termes de coût.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le procédé optimal. La première vise à expérimenter toutes les extractions successives possibles selon les paramètres suivants: 20, 40 et 60% de ST, ainsi que 20, 40 et 60 min de temps d'extraction. La méthode comprend également 1 ou 2 extractions. Le nombre d'extractions a été limité à deux pour des raisons de coût de traitement. De plus, deux extractions devraient être suffisantes pour atteindre la plage B-C. Lorsque le nombre d'extraction est de deux, le temps d'extraction est limité à 20 min (Tableau 4.14).

La deuxième méthode qui sera étudiée plus loin (*section 4.5.6.1*) est une méthode statistique: la méthode Box-Behnken qui permettra, à l'aide d'un logiciel spécialisé, de n'expérimenter que quelques procédés un nombre de fois déterminé pour déterminer le procédé optimal de façon statistique.

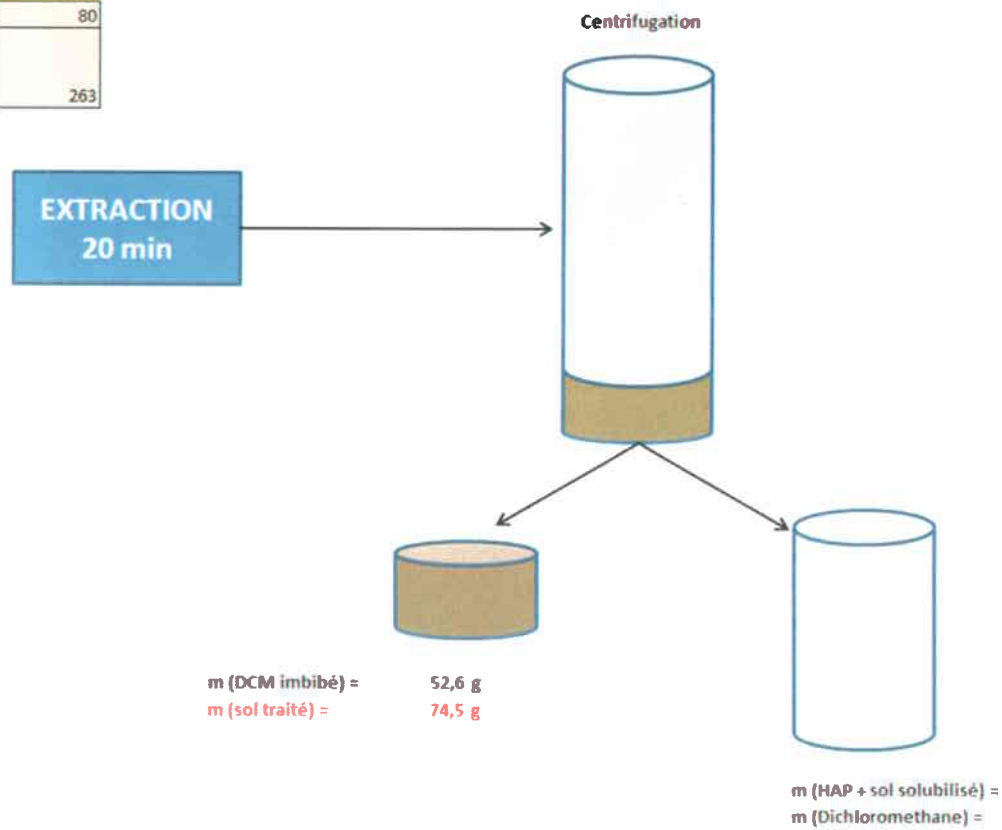
4.5.5.1 Essais des différents procédés et résultats

Les schémas des 13 procédés sont présentés en annexe avec les tableaux de résultats et bilans massiques correspondants. À titre d'exemple, deux schémas de procédé sont détaillés ci-dessous. Dans ces figures, le bleu pâle représente le liquide (DCM) et le marron représente le solide (Figures 4.8 et 4.9).

Tableau 4.14 Présentation des 13 différents procédés expérimentés et la concentration en HAP du sol traité

No. de procédé	ST %	Temps d'extraction (min)	Nb d'extraction (nb)	[HAP] dans le sol traité (mg.kg ⁻¹ sec)
1	40	20	3	14
2	40	20	1	353
3	40	60	1	324
4	60	60	1	375
5	60	20	2	135
6	40	20	2	44,3
7	40	40	1	798
8	20	60	1	1107
9	20	40	1	545
10	20	20	1	414
11	60	40	1	796
12	20	20	2	39,6
13	60	20	1	360

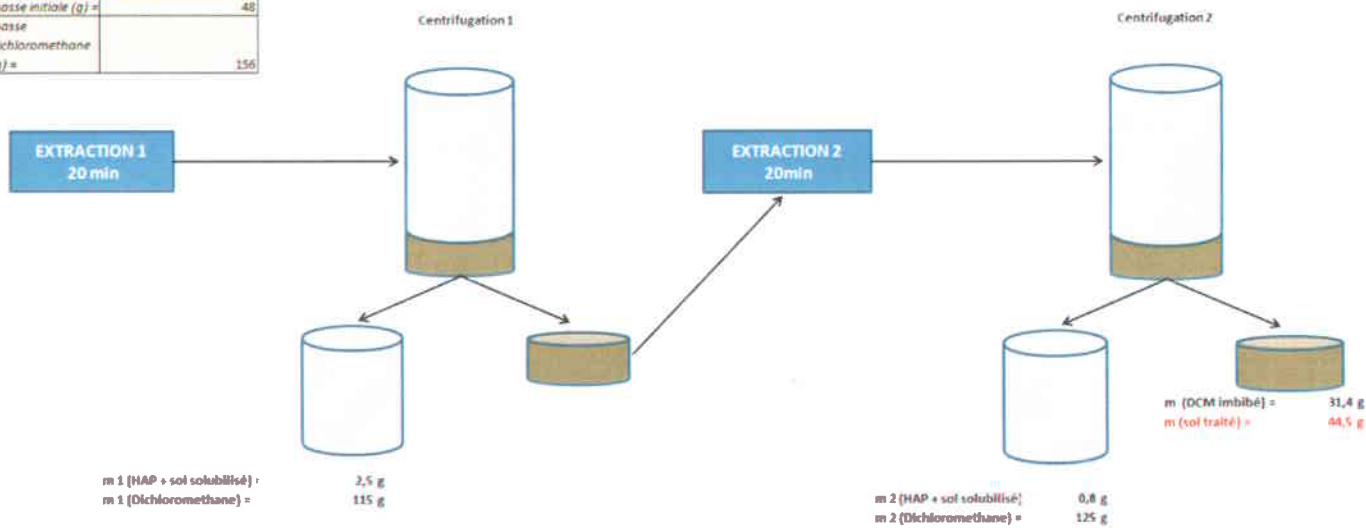
CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	80
masse Dichloromethane (g) =	263



RÉSULTATS	
Perte de DCM =	2 %
Pourcentage de sol traité =	93,13 %
Pourcentage concentré =	6,11 %
Perte de sol =	0,76 %
[HAP] sol traité =	353 $\text{mg.kg}^{-1}\text{sec}$

Figure 4.8 Schéma de procédé no. 2

CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	48
masse Dichloromethane (g) =	156



RÉSULTATS	
Perte de DCM =	2,9 %
Pourcentage de sol traité =	92,7 %
Pourcentage concentré =	6,9 %
Perte de sol =	0,4 %
[HAP] sol traité =	44,3 mg/L

Figure 4.9 Schéma de procédé no. 6

Comme il l'a été mentionné précédemment, l'abattement de la contamination est un critère primordial, mais il doit être associé à un coût de traitement acceptable sur le marché. Les coûts de traitement de chaque procédé ont donc été estimés en fonction de différents paramètres.

Le Tableau 4.15 présente les coûts des items pris en compte dans l'estimation de ces coûts de traitement.

Tableau 4.15 Coûts (\$·tm⁻¹) des produits et technologies utilisés dans le procédé d'extractions successives. (Chemical Market Reporter, ICIS Chemical Business, 2006)

Paramètres	Coût (\$·tm ⁻¹)
Dichlorométhane	682
Brassage	2
Filtration	25
Centrifugation	33
Gestion concentré (déchet spécial)	300
Gestion sol B-C	20

Grace aux indications du Tableau 4.15, il est possible d'estimer les coûts de traitement de chaque procédé. Le Tableau 4.16 est un exemple de l'estimation du calcul de coût de traitement du procédé no. 1. Dans ces calculs, il est estimé que pour que cette technologie soit viable, la recirculation du DCM doit se faire à un taux d'au moins 99%. De tels résultats en laboratoire ne peuvent être obtenus car l'équipement disponible et la façon de faire les essais au laboratoire ne rend pas possible l'atteinte de ce taux de recirculation, il est cependant

possible de faire cela selon un équipementier spécialisé dans des centrifugeuses opérées en vase clos.

Les estimations des coûts de traitement pour le sol répondant à la plage B-C et pour les concentrés (ou déchets spéciaux) sont calculées en fonction des bilans de masse propres à chaque procédé. Ces bilans massiques peuvent être vérifiés sur les Figures 4.8 et 4.9 ainsi que sur les figures présentées en annexe.

Les analyses minéralogiques (1% du sous total calculé), le suivi et les analyses chimiques (5%) et la supervision, l'ingénierie et la gestion (15%) aussi pris en compte. Les coûts de traitement physiques comme la filtration, le brassage ou la centrifugation ont été calculés à l'aide d'un progiciel utilisé par l'équipe d'assainissement de l'INRS.

Tableau 4.16 Estimation du coût approximatif de traitement du procédé no. 1 (progiciel INRS) (selon les prix Chemical Market Reporter, ICIS Chemical Business, 2006)

Items	Quantité (tm)	Nombre (nb)	Coût unitaire (\$)	Coût (\$)	Commentaires
m (sol à traiter)	1	x	X	X	
m (DCM)	13	x	682	13299	Recirculé à 99%
Brassage	x	3	2	6	
Filtration	x	3	33	99	
Gestion concentré (déchets spécial)	x	x	300	102	
Gestion du sol BC traité	x	x	20	13,2	
Sous-total	x	x	x	353	
Analyse minéralogique (1%)	x	x	x	3,5	
Suivi et analyses chimiques (5%)	x	x	x	17,7	
Supervision, ingénierie et gestion (15%)	x	x	x	53	
Total	x	x	x	427	

Selon le même principe, les coûts de chaque procédé ont été déterminés et présentés dans le Tableau 4.17 qui reprend les informations du Tableau 4.16 en y incluant les coûts de traitement.

Tableau 4.17 Description des 13 procédés d'extractions successives et leurs coûts de traitement

No. de procédé	ST (%)	Temps d'extraction (min)	Nombre d'extractions (nb)	[HAP] sol traité (mg.kg ⁻¹ sec)	Coût de traitement (\$.tm ⁻¹)
1	40	20	3	14	427
2	40	20	1	353	117
3	40	60	1	323	101
4	60	60	1	375	156
5	60	20	2	135	164
6	40	20	2	44,3	241
7	40	40	1	798	119
8	20	60	1	1107	142
9	20	40	1	545	140
10	20	20	1	414	140
11	60	40	1	796	99
12	20	20	2	39,6	242
13	60	20	1	432	156

4.5.5.2 Analyse et interprétation des résultats

Tous les procédés ont été testés en fonction des paramètres fixés. Cette première méthode mise en place pour déterminer « le procédé optimal » montre que pour atteindre l'objectif principal fixé, à savoir un abattement de la concentration en HAP suffisant pour situer le sol traité sans la plage B-C, deux extractions sont nécessaires.

- Si ST = 20%; [HAP] = 39,6 mg.kg⁻¹ sec pour un coût de traitement = 242 \$.tm⁻¹;

- Si ST = 40%; [HAP] = 44,3 mg.kg⁻¹ pour un coût de traitement = 241 \$.tm⁻¹;
- Si ST = 60%; [HAP] = 135 mg.kg⁻¹ pour un coût de traitement = 164 \$.tm⁻¹.

Selon cette première méthode de détermination, le procédé no. 6, à 40% semble être la meilleure solution et constituerait alors notre procédé optimal car, bien que plus chère que le procédé à 60% de ST, il est nettement plus efficace.

4.5.6 Détermination par analyse statistique

4.5.6.1 Plan Box-Behnken

Les plans Box-Behnken sont une structure symétrique dans lesquels chaque facteur prend 3 niveaux (Figure 4.10). Dans ce type de plan, chaque paire de facteurs est liée à une matrice factorielle 2² (mise à l'échelle ± 1), tandis que les autres facteurs restent fixés au centre du domaine expérimental. Les plans Box-Behnken sont ainsi caractérisés par une combinaison de plan factoriel à 2 niveaux ($k*(k-1)/2*2^2$) complété par des essais au centre du domaine expérimental.

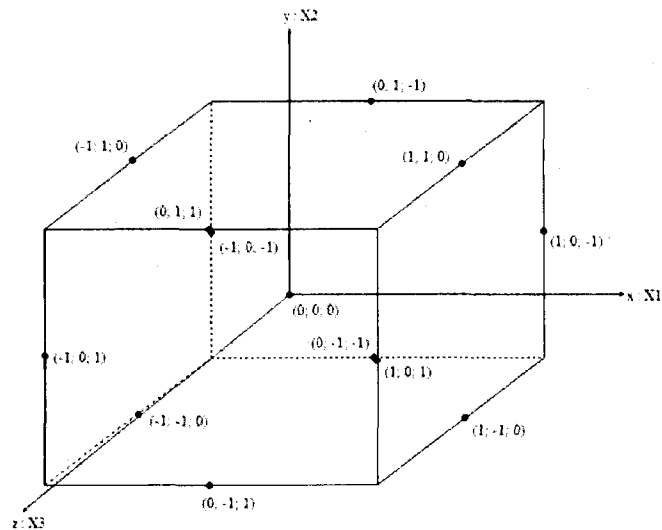


Figure 4.10 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken ($k=3$)

Contrairement au plan central composite, les plans Box-Behnken nécessitent moins d'expérimentation tout en conservant de bonnes propriétés statistiques (Myers *et al*, Montgomery, 2002).

4.5.6.2 Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale

L'exploitation des résultats issus de la matrice d'expérimentation choisie consiste à établir par un modèle mathématique, la relation entre la réponse et les différents facteurs d'étude. Dans un procédé d'optimisation, la réponse peut être simplement reliée aux facteurs choisis par un modèle linéaire ou quadratique. Le modèle quadratique inclut le modèle linéaire et peut être décrit comme suit:

Équation 1
$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j \cdot x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} \cdot x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e_i$$

Où y est la réponse, x_i et x_j sont les variables ($i=1-5$), b_0 est la moyenne, b_j , b_{ij} et b_{jj} (i et $j = 1-5$) sont les coefficients d'interactions linéaire, quadratique et de second degré respectivement et e_i l'erreur. Les modèles de degré supérieur à 2 (3, 4, 5, 6) ne peuvent être retenus puisque le nombre de points du plan utilisés pour déterminer l'ensemble des termes du modèle est insuffisant.

L'étape suivante consiste à étudier les différents modèles mathématiques proposés par le logiciel, de les comparer en termes de significativité et d'ajustement pour en sélectionner un qui servira à l'optimisation et à la prédiction des valeurs expérimentales. Afin d'évaluer correctement la significativité et la pertinence d'un modèle par rapport aux données expérimentales, plusieurs éléments statistiques doivent être pris en compte tel que le test de Fisher-Snédecour et les valeurs de R^2 actuel et prédit.

Le test de Fisher-Snédecour est utilisé afin d'évaluer la significativité du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur pure expérimentale.

Le résidu $e_i = y_i - \hat{y}_{i,-i}$ correspond à la différence entre la réponse mesurée y_i et la réponse prédite $\hat{y}_{i,-i}$. Ce terme comprend l'ensemble des erreurs liées au manque d'ajustement du modèle et des erreurs liées à l'expérimentation. Les coefficients de détermination R^2 et R^2_{adj} expriment la qualité d'ajustement du modèle polynomial résultant. R^2 se définit comme étant le

carré des réponses prédites corrigé de la moyenne divisé par le carré des réponses mesurées corrigé de la moyenne. L'inconvénient du R^2 est que la qualité du modèle n'est ainsi garantie selon le nombre de résultats et le modèle choisi (Goupy, 1999).

Équation 2
$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{résidus}}{(SS_{résidus} + SS_{modèle})} \right]$$

Le terme $R^2_{prédit}$ représente la somme des carrés des réponses prédites. Il correspond à la variation autour de la moyenne dans les données prédites. $R^2_{prédit}$ diminue en présence de trop de termes non significatifs.

Équation 3
$$R^2_{prédit} = 1 - \left[\frac{PRESS}{SS_{résidus} + SS_{modèle}} \right]$$

Le terme PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) mesure la qualité de l'ajustement du modèle à chaque point du plan. La position de chaque point est prédite sur la base d'un modèle contenant tous les points excepté le point en question. La somme des carrés des résidus, c'est à dire la somme des écarts entre les réponses mesurées et prédites, est réalisée.

Équation 4
$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2$$

Une fois le modèle mathématique choisi et validé en terme de significativité, celui-ci peut être utilisé pour décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi pouvoir

prédire des réponses des variables dépendantes selon des valeurs de variables indépendantes déterminées.

4.5.6.3 Présentation des résultats

En fonction des paramètres suivants: Pourcentage de ST (20, 40, 60%), nombre d'extraction (1, 2, 3) et temps d'extraction (20, 40, 60 min), le logiciel informatique a déterminé 17 expériences à réaliser.

Les différentes expériences sont présentées au Tableau 4.18, ainsi que les résultats de concentration en HAP des sols traités et le coût estimé de chaque procédé.

Tableau 4.18 Conditions expérimentales et résultats de la matrice d'essais du plan Box-Behnken

No. de procédé	Factor 1 A ST (%)	Factor 2 B Étapes extraction (Nb)	Factor 3 C Temps (min)	Réponse 1 Concentration HAP finale (mg.kg ⁻¹)	Réponse 2 Coût (\$.tm ⁻¹)
1	20	1	40	545	124
2	40	2	40	50,7	220
3	40	3	20	218	233
4	40	1	60	324	101
5	20	3	40	21,5	316
6	40	1	20	353	97,5
7	20	2	60	40,3	152
8	40	2	40	124	169
9	60	2	20	135	148
10	40	2	40	224	167
11	40	3	60	31,1	232
12	40	2	40	106	167
13	60	3	40	95	207
14	40	2	40	103	167
15	60	1	40	796	99
16	60	2	60	262	132
17	20	2	20	50,6	221

Tableau 4.19 Résultats et désirabilité du plan Box Behnken

No. de procédé	ST (%)	Étapes d'extraction (nb)	Temps (min)	Concentration HAP (mg.kg ⁻¹)	Coût (\$.tm ⁻¹)	Désirabilité (fraction)
1	40,2	1,84	60	89,2	151	0,83
2	40,4	1,84	60	89,7	151	0,83
3	40,8	1,85	60	88,3	151	0,83
4	40,9	1,85	60	90,3	151	0,83
5	39,3	1,82	60	87,8	152	0,83
6	42,7	1,89	60	90,2	151	0,83
7	48,3	1,74	20	158	154	0,78
8	48,2	1,75	20	155	155	0,78
9	49,0	1,74	20	161	153	0,78
10	48,8	1,73	20	164	152	0,78
11	47,1	1,73	20	153	155	0,78
12	50,5	1,81	20	153	155	0,78
13	54,6	1,82	20	177	151	0,78

Le Tableau 4.19 chiffre la désirabilité, laquelle se chiffre sur une échelle de 0 à 1. Elle représente un indicateur de qualité permettant de classer les différents procédés selon les paramètres pris en compte.

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Desirability
 1.000
 0.000

X1 = C Temps
 X2 = A ST

Actual Factor
 B: Extraction = 200

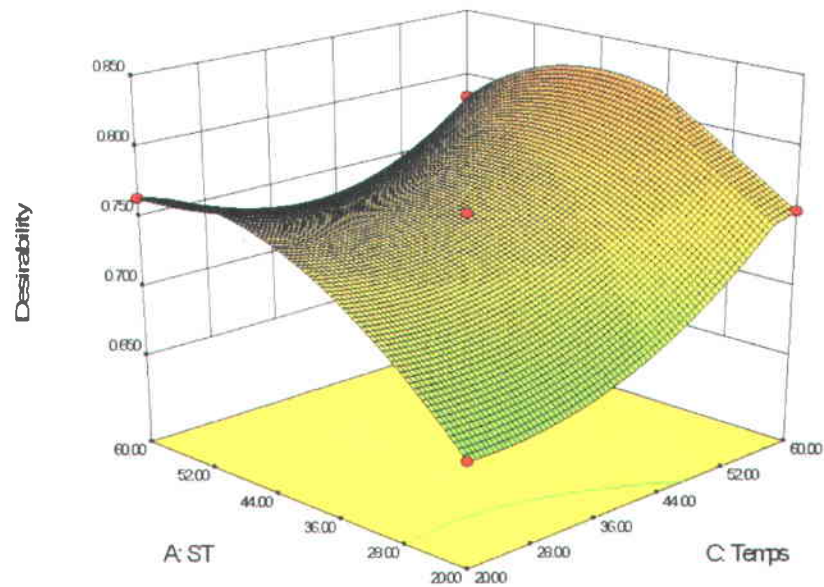


Figure 4.11 Modélisation du système de réponse Box-Behnken

La Figure 4.11 montre que le procédé à deux extractions a été retenu au sein de la matrice Box Behnken. Le point au milieu indique le procédé optimal qu'il est possible de voir au Tableau 4.19.

Ce dernier tableau et cette dernière figure indiquent donc que le procédé optimal retenu est:

- Solides Totaux = 40%;
- Nombre d'étapes d'extraction = 2;
- Durée de chaque extraction = 60 min.

Le schéma de procédé optimal est présenté à la Figure 4.12.

CONDITIONS INITIALES (40%)

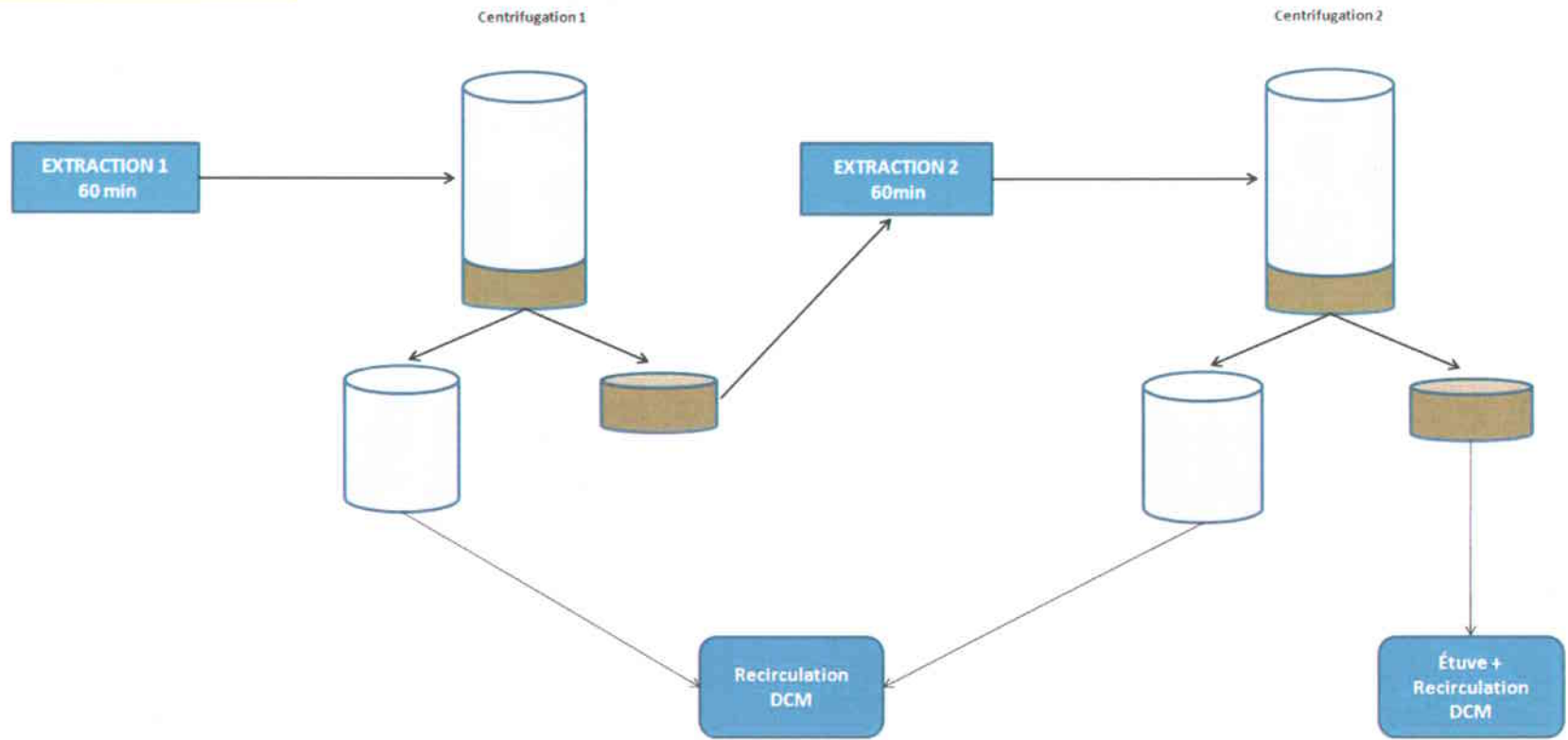


Figure 4.12 Schéma de procédé optimal

4.5.6.4 Calcul du coût du procédé optimal

En tout premier lieu, des estimations des différents procédés ont été faites comme il l'a été montré au Tableau 4.16. Ces estimations ne sont toutefois pas suffisantes pour démontrer de façon précise si le procédé est compétitif sur le marché actuel, notamment par rapport à l'enfouissement qui reste le choix le plus répandu au Québec.

Un progiciel de calcul de coût de traitement utilisé par notre équipe a donc été élaboré sur le logiciel Microsoft Excel. Ce progiciel prend en compte de façon très précise et complète tous les paramètres pouvant influencer le coût de traitement.

Ainsi, dans les paramètres d'exploitation de base, se trouvent les périodes d'opération, les capacités de traitement de l'usine, le nombre d'heures d'opération par jour et le facteur d'efficacité d'opération. Les facteurs influençant le marché et les paramètres de capitalisation sont aussi pris en compte. Les matériaux et technologies nécessaires à la maîtrise du dichlorométhane et ses caractéristiques ont été considérés dans le coût des matériaux.

Bien sûr, les coûts directs d'opération sont déterminés pour les matériaux bruts (produits chimiques), la main d'œuvre d'opération, les différents besoins et utilités (électricité, gestion des déchets), l'entretien et la réparation, les matériaux courants et les frais de laboratoire.

Ne sont pas oubliés les coûts indirects et généraux (salaire du personnel administratif, assurances et taxes, redevances etc.) et les frais liés aux étapes même du projet, tels que les coûts d'extraction, de centrifugation et de recirculation du DCM. Les frais d'opération, de main d'œuvre et de maintenance, l'immobilisation (incluant tous les facteurs pour l'électricité, la plomberie, bâtiments, terrains, taxes et assurances, etc.), les coûts en énergie, le financement,

les taux d'intérêt à 5% et le taux d'inflation à 2%. La durée de vie et l'amortissement sont fixés à 20 ans. Le Tableau 4.20 détaille ces paramètres et les coûts qui en découlent.

Dans ce type de scénario, le procédé optimal coûterait donc 213 \$/tm. Mais même avec les meilleurs logiciels de calcul de coût, il est intéressant de savoir quels sont les paramètres qui affectent le plus l'économie du procédé.

Le Tableau 4.21 montre le prix de traitement final calculé si certains paramètres sensibles sont modifiés. Ainsi, les paramètres dits « sensibles » sont:

- Le prix de la main d'œuvre (prix de base; prix de base + 50%; prix de base + 100%);
- Le prix du DCM (prix de base; prix de base + 50%; prix de base + 100%);
- La capacité de traitement (capacité de base; prix de capacité de base + 50%; prix de capacité de base + 100%);
- L'énergie nécessaire au procédé. Cette dernière prend en considération l'électricité et le gaz nécessaires au procédé. (coût d'énergie de base, coût d'énergie de base + 50%; coût d'énergie de base + 100%);
- Le pourcentage de recirculation du DCM (recirculation de base (99%); 98% et 100%).

Tableau 4.20 Coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tcs)	(\$Can/an)
Paramètres d'exploitation de base				
Période d'opération	350	jrs/an		
Capacité de traitement de l'usine	60	tcs/jr		
Nombre d'heures d'opération par jour	24	h/jr		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Capacité annuelle	18900	tcs/an		
Paramètres de marché				
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an		
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an		
Taux d'escompte annuel	8,0	%/an		
Imposition sur le revenu	30,0	%		
Taux d'échange	1,0	\$US/\$Can		
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1477,7	1th Q - 2009		
Coûts directs d'opération				
A. Matériaux bruts (produits chimiques)				
Dichlorométhane	Consommation (kg/tcs)	Coût unitaire (\$Can/kg)		
	65	0,748	(48,62) \$	(918 918) \$
B. Main-d'œuvre d'opération				
	Coût unitaire	25,0	\$Can/h	
	Entretien	15,0	% M.O. opération	
	Heures d'opération (h/tcs)			
1. Opération	1,20		(30,05) \$	(567 952) \$
2. Entretien et réparation	0,18		(4,51) \$	(85 193) \$
C. Utilités				
1. Électricité				
	Coût unitaire de l'électricité	0,050	\$Can/kWh	
	Consommation électrique	59,39	kWh/tcs	(2,97) \$
				(56 125) \$
2. Eau de procédé				
	Coût unitaire de l'eau de procédé	0,05	\$Can/m ³	
	Consommation eau de procédé	0,00	m ³ /tcs	- \$
				- \$
3. Carburants				
	Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu	
	Consommation de gaz naturel	2,05	M Btu/tcs	(28,68) \$
				(541 970) \$
4. Gestion des déchets et produits				
	Qté produite (t/tcs)	Coût unitaire (\$Can/t)		
Transport et disposition de sols B-C	1,385	20	(27,69) \$	(523 385) \$
Transport et disposition de déchets spéciaux (HAP)	0,021	300	(6,25) \$	(118 125) \$
Transport et disposition de déchets dangereux	0,000	300	- \$	- \$
D. Entretien et réparation				
	% capital/an	2,00	(7,27) \$	(137 353) \$
E. Matériaux courants				
	% capital/an	0,75	(2,73) \$	(51 507) \$
F. Frais de laboratoire				
	% M.O. opération	15,00	(4,51) \$	(85 193) \$
Sous-total			(163,27) \$	(3 085 720) \$
Coûts indirects et généraux				
Salaires personnel administratif	% M.O. opération et entretien	10	(3,46) \$	(65 314) \$
Frais généraux et administratifs	% M.O. total	15	(5,70) \$	(107 769) \$
Assurances et taxes	% capital/an	1	(3,63) \$	(68 676) \$
Redevances	\$Can/tcs	1	(1,00) \$	(18 900) \$
Sous-total			(13,79) \$	(260 660) \$
Coûts en capitaux				
	Total des coûts en capitaux	6 867 628	\$Can	
	Période d'amortissement	20	années	
	Durée de vie des équipements	20	années	
	Fonds de roulement	1	mois d'opération	
	Gestion de l'inventaire	3	mois d'opération	
Financement (intérêt sur le capital)			(18,17) \$	(343 381) \$
Amortissement			(18,17) \$	(343 381) \$
Sous-total			(36,34) \$	(686 763) \$
Bilan d'exploitation du procédé			(213,39) \$	(4 033 142) \$

Tableau 4.21 Affectation du bilan économique en fonction de la modification de certains paramètres

	<i>Scénario de base</i>	<i>Scénario 1</i>	<i>Scénario 2</i>	<i>Effet du paramètre (\$/% var.)</i>
<i>Prix de la main d'œuvre (\$ Can/h)</i>	25	37,5	50	
<i>Coût de traitement</i>	213,4	237,5	261,6	0,48
<i>Prix DCM (\$ Can)</i>	0,748	1,122	1,496	
<i>Coût de traitement</i>	213,4	237,7	262	0,48
<i>Capacité (t/jour)</i>	60	90	120	
<i>Coût de traitement</i>	213,4	191,3	178,9	0,35
<i>Énergie</i>	31,6	47,4	63,2	
<i>Coût de traitement</i>	213,4	227,9	245	0,32
<i>Recirculation DCM</i>	99%	98%	100%	
<i>Coût de traitement</i>	213,4	262	164,8	0,49

Le Tableau 4.21 montre que certains paramètres influencent le bilan économique final de façon plus importante que d'autres.

L'effet du paramètre exprimé en dollar par pourcentage de variation montre que certains paramètres augmentent de presque 0.5 \$ par pourcentage de variation.

Ainsi, le prix de la main d'œuvre, le prix du DCM et la recirculation du DCM sont des paramètres qui affectent le bilan économique de façon considérable.

En revanche, la capacité de traitement (en tonne par jour) et l'énergie dépensée ne sont pas de paramètres qui engendrent une différence importante s'ils varient.

Ces modifications peuvent s'avérer être des renseignements très utiles si la technologie est développée et que la pratique vient prendre le pas sur le théorique.

L'objectif de cette technologie de traitement des concentrés était de concurrencer l'enfouissement. Grâce à l'estimation précise du prix de traitement, le traitement de concentrés par extractions successives est compétitif et un dépôt d'un brevet par notre équipe est à l'étude.

5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Ce projet de recherche comportait deux phases expérimentales à l'échelle laboratoire. La première consistait à mettre au point une méthode de décontamination de sols pollués en HAP pouvant s'adapter à une granulométrie grossière, peu commune dans le cas d'une contamination en HAP. Comme bon nombre de technologies de décontamination, cette technologie rejette des résidus appelés « concentrés » qui concentrent les HAP. Ce déchet ultime est alors bien souvent enfoui ou détruit par incinération à un coût élevé.

Les dimensions économiques et écologiques ont poussé à lutter contre l'enfouissement, qui ne s'inscrit pas dans une démarche de développement durable, et ainsi, à traiter ces concentrés. Il a donc été convenu de travailler sur les concentrés générés par le procédé de décontamination développé dans la première partie de ces travaux de maîtrise. Il était toutefois visé, dès le début de ces travaux, que la technologie de traitement de concentrés puisse s'adapter à tous les procédés qui génèrent des concentrés de HAP.

Les attritions successives pour décontaminer les fractions grossières des sols se sont révélées efficaces sur les fractions visées, c'est-à-dire, les fractions 2-5 mm et 5-10 mm, respectivement contaminées à 790 mg.kg^{-1} sec et $2\,634 \text{ mg.kg}^{-1}$ sec. L'abattement de la contamination est considérable puisqu'il atteint 86% pour la fraction 2-5 mm et 96% pour la fraction 5-10 mm. Toutefois, les normes imposées par le MDDEQ indiquent que chaque molécule de HAP possède sa propre valeur limite quant aux critères A, B et C. Ainsi, en raison des quelques molécules de HAP dépassant ces critères, l'ensemble du sol est classé dans la catégorie C-D.

Ce procédé d'attritions successives n'est donc pas, pour l'instant, à retenir. Mais la rareté des contaminations en HAP dans des sols supérieurs à 2 mm explique le peu d'études menées sur ce cas de contamination précis. Dès lors, les attritions successives ont montré un fort potentiel et des études plus approfondies pourraient combiner un bon abattement sur chaque molécule de HAP et faire passer l'ensemble du sol dans la catégorie B-C, voir A-B. L'impact économique serait alors intéressant.

Néanmoins, dans son ensemble, les sols Valcartier utilisés pour cette étude sont décontaminés (dans la catégorie A-B) à plus de 76%, puisque c'est le pourcentage que représente la fraction fine (<2 mm). Cette fraction, relativement peu contaminée à la base (43,6 mg.kg⁻¹), a été traitée par flottation en suivant les paramètres définis pour la flottation dans la technologie Organometox. Les résultats obtenus ont été très bons, avec une concentration finale de 11,9 mg.kg⁻¹.

La deuxième partie de cette étude portait sur le traitement des concentrés, c'est-à-dire sur les déchets ultimes générés par des procédés de traitement des HAP. La grande difficulté de traitement réside dans la très forte concentration de ces concentrés en HAP (environ 6 000 mg.kg⁻¹). Pourtant, l'enjeu économique est de taille puisque généralement 99% d'un concentré est composé de sol revalorisable, alors que seulement 1% est constitué de HAP.

Après plusieurs tentatives ratées, des extractions successives ont été mises en place : plusieurs étapes de mise en pulpe du concentré dans un solvant, avec solubilisation des HAP aidée par un brassage mécanique. Plusieurs solvants ont été testés et le dichlorométhane fut retenu pour son affinité particulière avec les HAP, son prix d'achat et sa faible température d'évaporation qui en fait un solvant facile à recycler. Les résultats ont été prometteurs dès les premiers

essais et la grande partie du travail consista alors à déterminer un procédé optimal, efficace et rentable.

Les analyse technico-économiques effectuées à l'aide d'un progiciel montrent que le procédé optimal d'extractions successives (40% de ST, deux étapes d'extraction d'une durée de 60 min chacune) peut concurrencer l'enfouissement ou l'incinération, solutions majoritairement adoptée pour les concentrés. Ces conditions économiques et les très bons résultats associés aux extractions successives en font un procédé de décontamination relativement simple et complet qui pourra intéresser de nombreuses technologies émergentes dans le domaine du traitement des sols.

6 BIBLIOGRAPHIE

- Abdul A.S, Gibson T.L. & Rai D.N. (1990). Selection of surfactants for the removal of petroleum-products from shallow sandy aquifers. *Ground Water*, 28, 920-926.
- ATSDR. (1996). Evaluation of health effects of chemicals. Iv. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Understanding a complex problem. *Toxicol. Ind. Health*, 12, 742-971.
- Banat M, Makkar R.S. & Cameotra S.S. (2000). Potential commercial applications of microbial surfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 53, 495-508.
- Bergeron M, Blackburn D, St Laurent H. & Gosselin A. (2001). Sediment and soil remediation by column flotation. *Brevet américain*, US 6,273,263.
- Blais J.F, Djedidi Z, Ben Cheikh R, Tyagi R.D. & Mercier G. (2008). Metals precipitation from effluents – A review. *Prac. Period. Toxic Hazard. Radioactive Waste Manag*, 12(3), 135-149.
- Bouchard S. (2001). *Traitement du minerai. Le griffon d'argile*. Québec, QC, Canada, 37 p.
- Bourgue A.P. (2010). *Cours GLG-1000 Planète Terre*. Université Laval, Québec, QC, Canada.
- CCME (2008). Carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Environmental and human health effects. Canadian Council of Minister of the Environment, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- CEAEQ. (2002). *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Méthode d'analyse. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : Dosage par*

chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. M.A. 400-HAP

1.1. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.

Chemical Market Reporter, ICIS Chemical Business, 28 August 2006

Costes J. & Druelle M.V. (1997). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement: la réhabilitation des anciens sites industriels. *Oil Gas Sci. Technol. Rev*, 52(4), 425-440.

Deshpande S, Shiao B.J, Wade D, Sabatini D.A & Harwell J.H. (1999). Surfactant selection for enhancing *ex situ* soil washing. *Water Res*, 33(2), 351-360.

Doornaert B. & Pichard A. (2003). Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). INERIS 03DR177, Paris, France, 64 p.

Edwards D.A, Luthy R.G. & Liu Z.B. (1991). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol*, 25, 127-133.

Environnement Canada. (2002). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Article en ligne. http://www.ec.gc.ca/toxics/wood-bois/over/pah_f.htm.

Fiechter A. (1992). Biosurfactants: moving towards industrial application. *Tibtech*, 10, 208-217.

Gabet S. (2004). Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse no. 12-2004, Laboratoire des sciences de l'eau et de l'environnement, Université de Limoges, Limoges, France, 186 p.

Goupy J. (1999). Plan d'expérience pour surfaces de réponse. Dunod, Paris, France, 409 p.

- Guha S, Jaffe P.R. & Peters C.A. (1998). Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environ. Sci. Technol*, 32, 2317-2324.
- Huang H.L & Lee W.M.G. (2003). Removal of vaporous naphtalene using non-ionic surfactants. *J. Air Waste Manag. Assoc*, 53, 983-991.
- Huang W, Peng P, Yu Z. & Fu J. (2003). Effect of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soil and sediments. *Appl. Geochem*, 18, 955-972.
- IARC (1983). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 32: Polynuclear aromatic compounds: Part 1. Chemical, environmental and experimental data. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, pp. 155-161, 225-231.
- ITRC (2005). Technical and regulatory guidance for *in situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. Interstate Technology Regulatory Council, Washington, DC, États-Unis.
- Iturbe R, Torres L.G & Orantes J.L. (2003). Critical micellar concentrations for three surfactants and their diesel-removal efficiencies in petroleum-contaminated soils. *Environ. Eng. Geosci*, 10(1), 28-36.
- Jouannin F. (2004). Étude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 209 p.

- Juhasz A.L. & Naidu R. (2000). Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeter. Biodegrad*, 45, 57-88.
- Kabata-Pendias A. (2001) Trace elements in soils and plants. 3rd Edition. Dans: Kabata-Pendias A. & Pendias H. (Éditeurs), CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, États-Unis, 413 p.
- Kuhlman M.I. & Greenfield T.M. (1999) Simplified soil washing processes for a variety of soils. *J. Hazard. Mater*, 66, 31-45.
- Kyrtopoulos S.A, Georgiadis P, Autrup H, Demopoulos N, Farmer P, Haugen A, Katsouyanni K, Lambert B, Ovrebo S, Sram R, Stefanou G & Topinka J. (2002). Biomarkers of genotoxicity of urban air pollution: Overview and descriptive data from a molecular epidemiology study on populations exposed to moderate-to-low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons: the AULIS project. *Mutat. Res-Gen. Tox. Eng*, 496(1-2), 207-228.
- Leoz-Garziandia E, Bocquet N, Marilere M. & Lacroix G. (2000). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques - Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (INERIS – LCSQA), no. 276/00, Paris, France.
- Li Z, Sjödin A, Romanoff L.C, Horton K, Fitzgerald C.L, Eppler A, Villalobos M.A & Naeher L.P. (2011). Evaluation of exposure reduction to indoor air pollution in stove intervention projects in Peru by urinary biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites. *Environ. Int*, 37(7), 1157-1163.

- Luthy R.G, Aiken G.R, Brusseau M.L, Cunningham S.D, Gschwend P.M, Pignatello J.J, Reimhard M, Traina S.J, Weber W.J & Westall J.C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol*, 31(12), 3341-3347.
- MDDEP (2007). Sites et sols pollués. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.
- MDDEPQ (2011). Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés. Loi sur la qualité de l'environnement (L.R.Q, c. Q-2, a. 31, 31.52, 70, 86, 109.1 et 124.1). Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.
- Mercier G. (2010). Restauration des sites et gestion des matières dangereuses. Cours Eau 517, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Mercier G, Blais J.F, Chartier M. & Taillard V. (2010). Rapport final sur les essais de démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb sur les sols de la garnison de Montréal. Rapport de recherche no. 1168, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 300 p.
- Mercier G, Blais J.F, Taillard V, Chartier M, Mouton J, Dufresne P, Delisle S, Bournival J. & Michaud J.R. (2010). Démonstration pilote d'un procédé innovateur et économique d'extraction simultanée des HAP et des métaux d'un site de la garnison de Montréal des Forces Canadiennes. Conférence sur les sites nationaux contaminés, 10-13 mai 2010, Hôtel Reine Élisabeth, Montréal, QC, Canada.

- Mercier G, Mouton J, Blais J.F, Drogui P. & Chartier M. (2007). Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux. Demande informelle de brevet au Canada, no. 2,605,053. Demande PCT no. PCT /CA2008/001766 octobre 2008.
- Miller J. & Misra M. (1982). Hot water process development for Utah tar sands. *Fuel Process. Technol*, 6(1), 27-59.
- Mouton J. (2008). Développement d'un procédé de lavage de sol pour le traitement simultané des HAP et du plomb. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 206 p.
- Mouton J, Mercier G. & Blais J.F. (2008). Amélioration du procédé de traitement d'un sol contaminé par extraction simultanée des HAP et du Pb (Organometox). Rapport de recherche R-975, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 77 p.
- Mouton J, Mercier G. & Blais J.F. (2009). Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil using flotation. *Water Air Soil Pollut*, 197(1), 381-393.
- Mouton J, Mercier G. & Blais J.F. (2010). Laboratory scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *J. Environ. Eng. (ASCE)*, 136(10), 1063-1074.
- Mouton J, Mercier G, Drogui P. & Blais J.F. (2009). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous removal of PAHs and Pb from polluted soils. *Sci. Total Environ*, 407, 5402-5410.

- Myers H, Montgomery C, Raymond H & Douglas C. (2002). Response surface methodology : Process and product optimization using designed experiments. Second Edition. Wiley Interscience PUblication, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, États-Unis, 798 p.
- Peng S, Wu W & Chen J. (2010). Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere*, 82(8), 1173-1177.
- Phillips D.H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutat. Res*, 443, 139-147.
- Pignatello J.J. (1998). Soil organic matter as a nonporous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci*, 76-77, 445-467.
- Prak D.J.L. & Pritchard P.H. (2002). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Res*, 36, 3463-3472.
- Richet R, Schmidt A. & Stapelfeldt F. (1997). Decontamination of soils and building rubble contaminated with PAHs in physic chemical soil washing plants. *Aufbereitungs-Technik*, 38(4), 185-193.
- Taillard V. (2010). Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 271 p.
- Transfert-Environnement (2000). L'industrie de l'environnement de la région de Quebec. Recyc-Quebec, Gouvernement du Quebec, R-SPEQM2.doc/00-10-02, Québec, QC, Canada, 39 p.

U.S. EPA Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. Clu-in. (2011). Données en ligne. <http://www.clu-in.org/>.

West C.C. & Harwell J.H. (1992). Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 26(12), 2324-2330.

Wilcke W. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils – a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 229-248.

Windholz M. (1983). The Merck Index. Handbook of Physics and Chemistry. Volume 10. Merck & Co, Rahway, NJ, États-Unis.

7 ANNEXES

CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	80
masse Dichloromethane (g) =	263

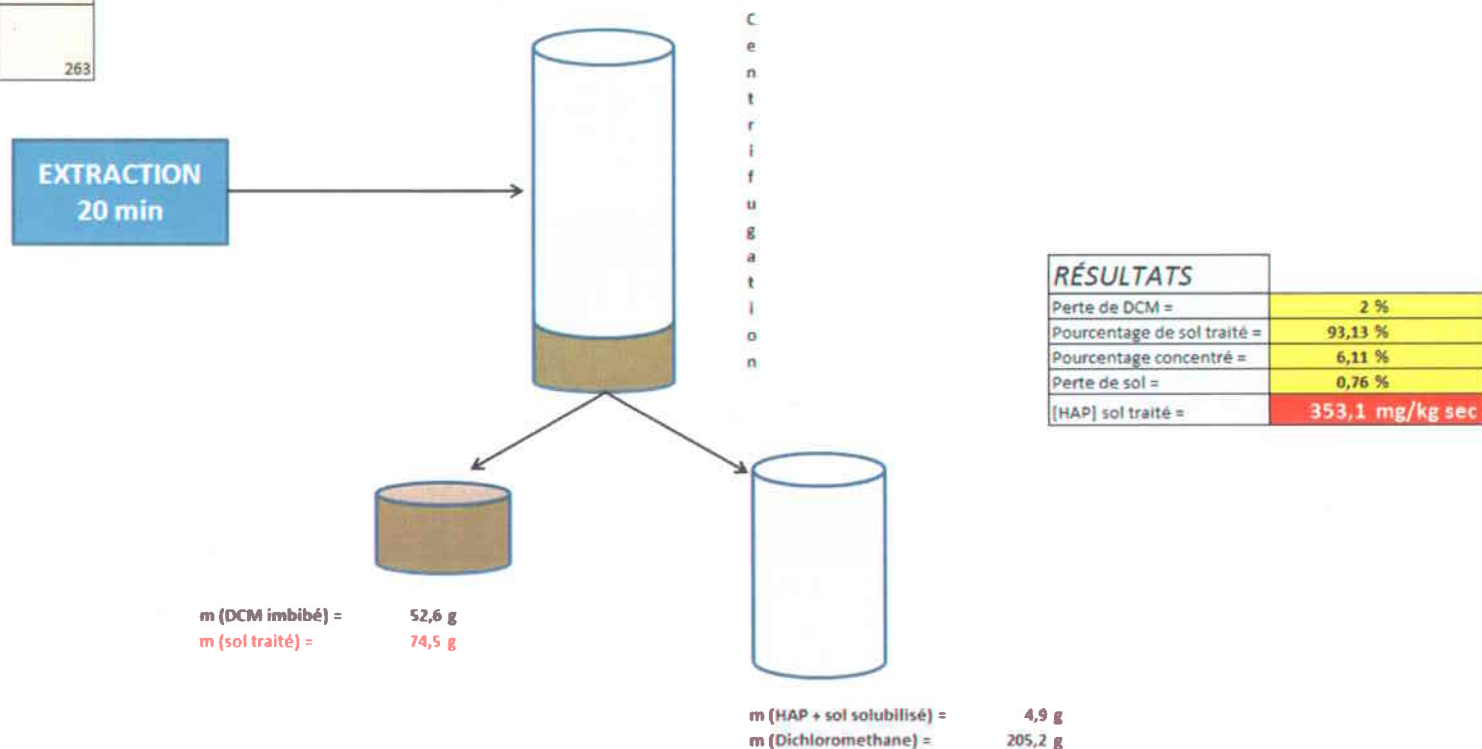
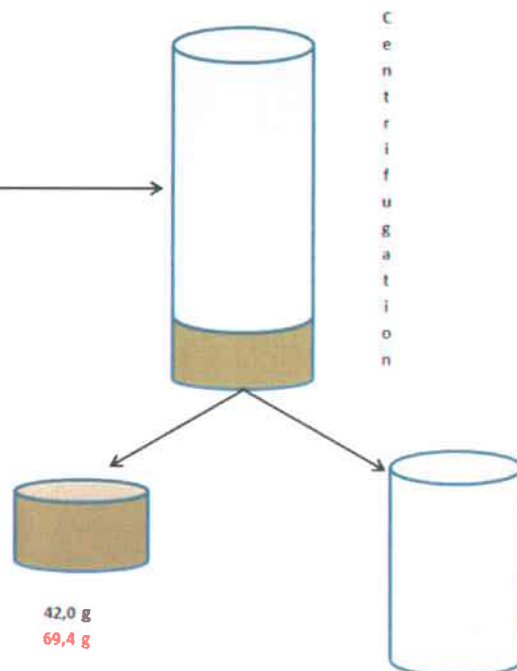


Figure 7.1 Schéma de procédé 2

CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	80
masse Dichloromethane (g) =	263

**EXTRACTION
60 min**



m (DCM imbibé) = 42,0 g
m (sol traité récupéré) = 69,4 g

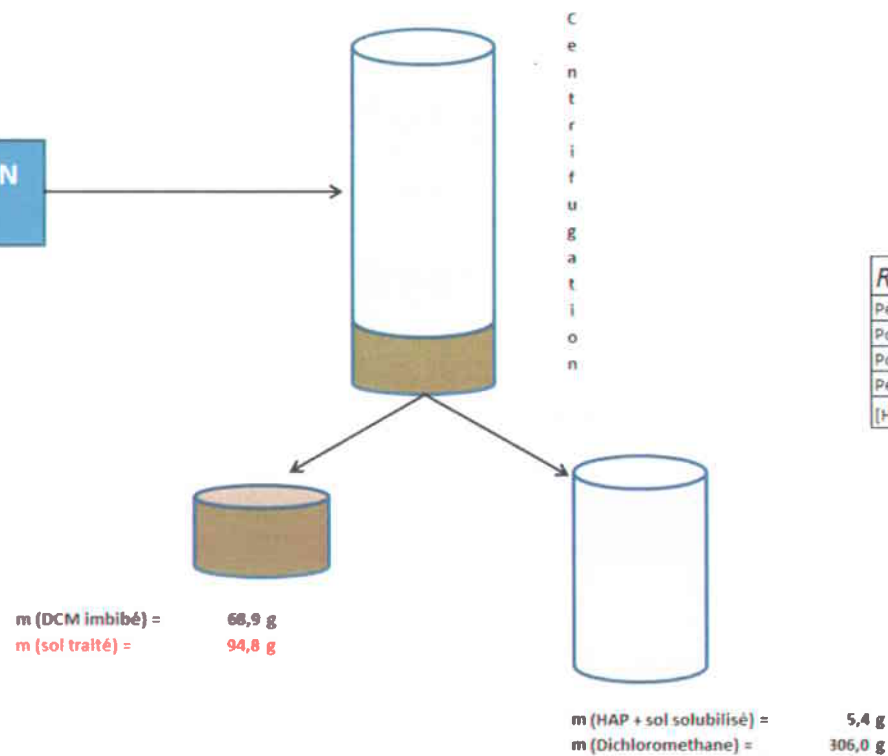
Surnageant
m (HAP + sol solubilisé) = 5,0 g
m (Dichloromethane) = 215,0 g

RÉSULTATS	
Perte de DCM =	2,3 %
Pourcentage de sol traité =	86,75 %
Pourcentage concentré =	6,25 %
Perte de sol =	7 %
[HAP] sol traité =	323,6 mg/kg sec

Figure 7.2 Schéma de procédé 3

CONDITIONS INITIALES (60%)	
masse initiale (g) =	120
masse Dichloromethane (g) =	395

**EXTRACTION
60 min**



RÉSULTATS	
Perte de DCM =	5,0 %
Pourcentage de sol traité =	79 %
Pourcentage concentré =	4,5 %
Perte de sol =	16,5 %
[HAP] sol traité =	374,9 mg/L

Figure 7.3 Schéma de procédé 4

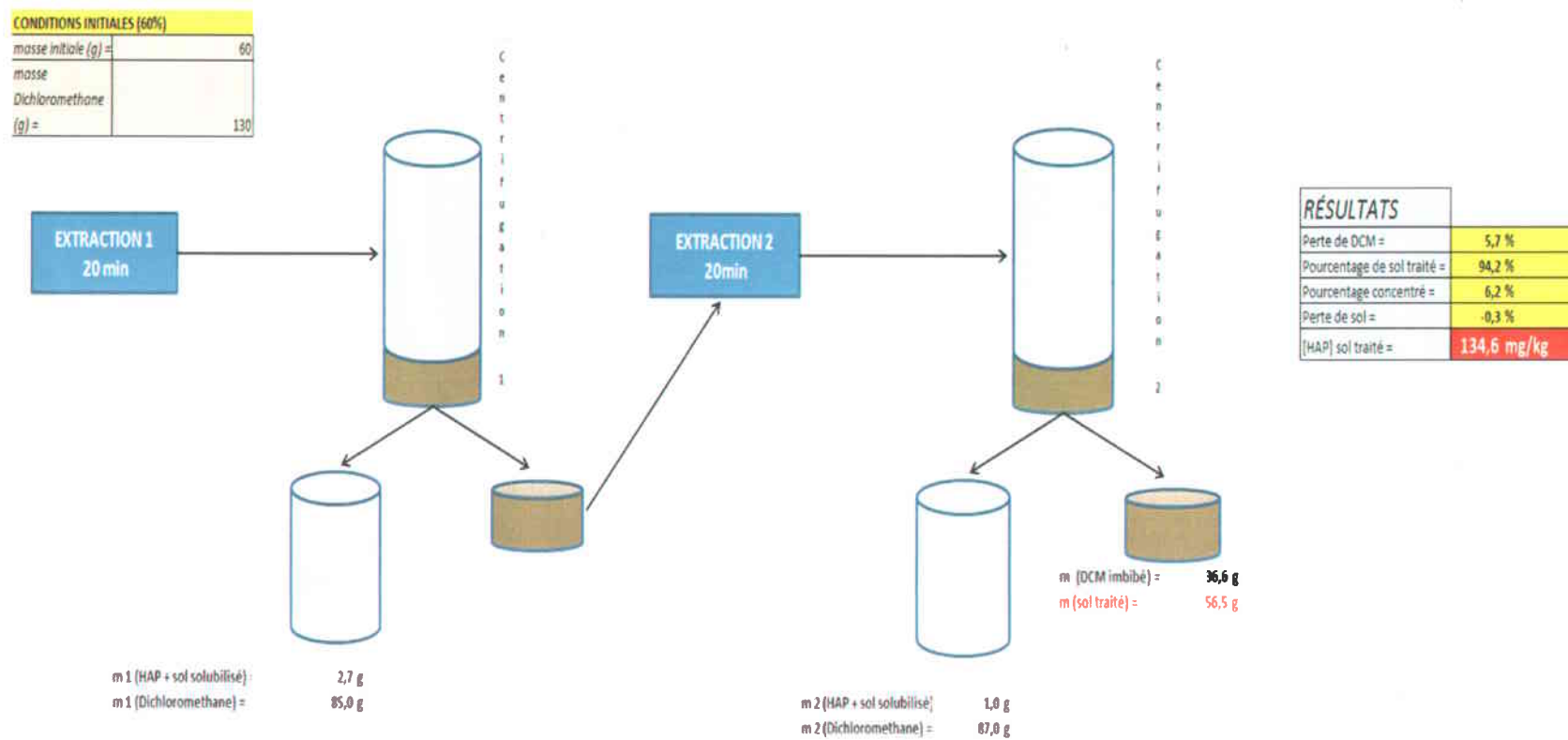
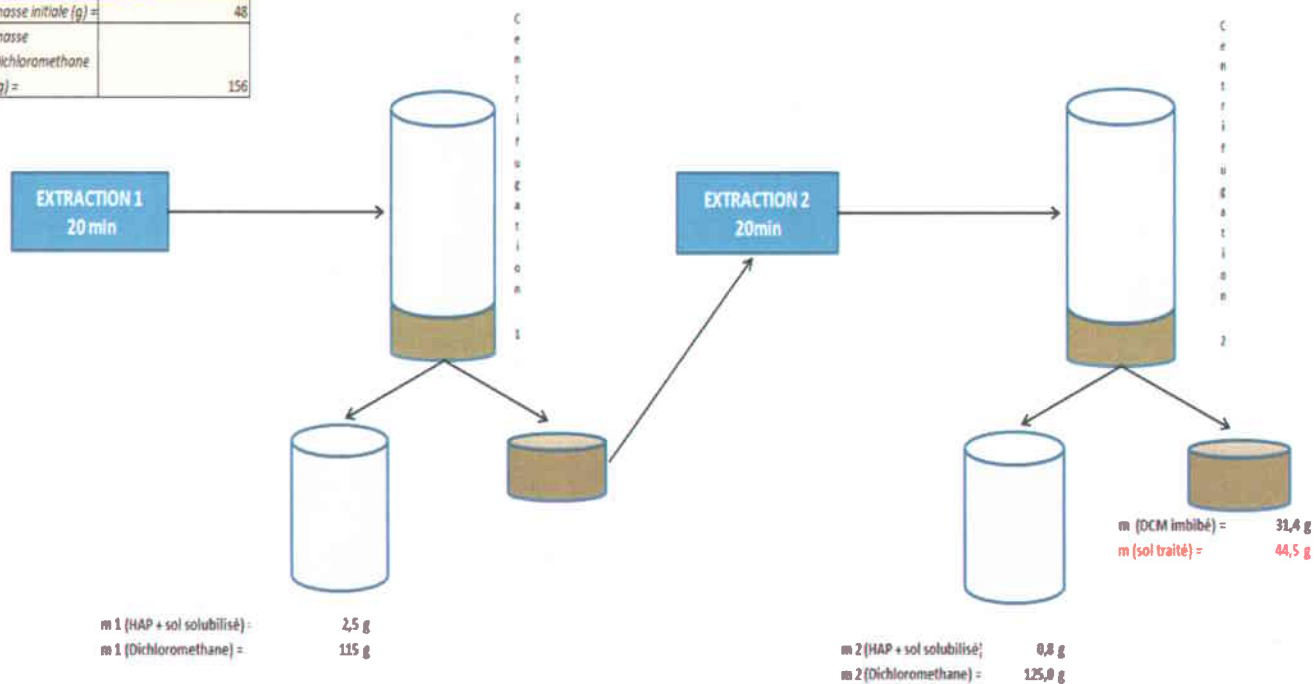


Figure 7.4 Schéma de procédé 5

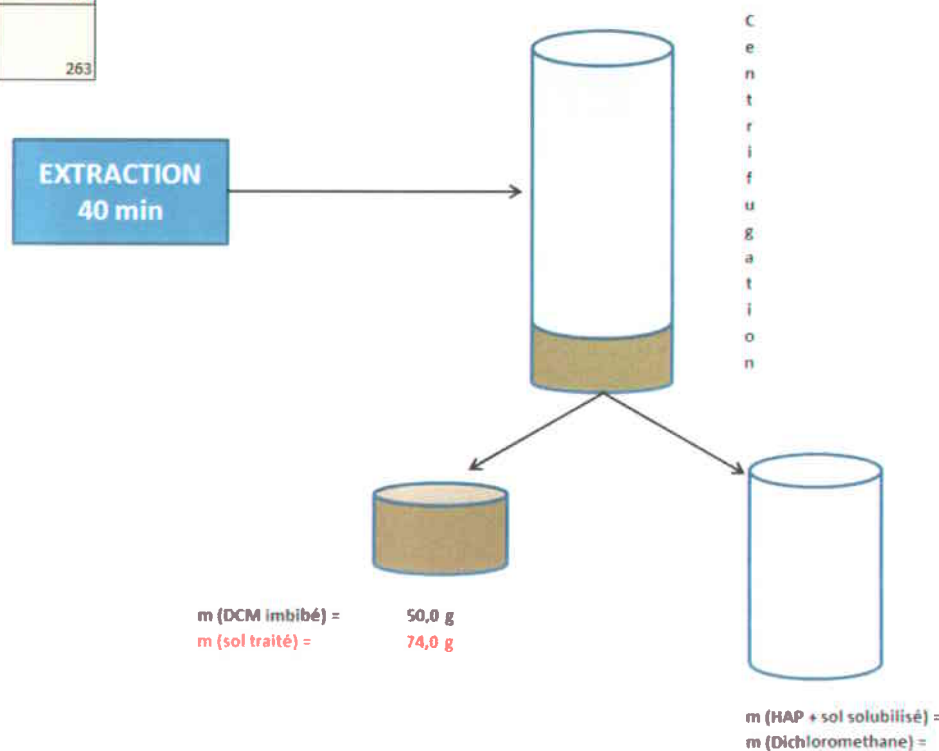
CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	48
masse Dichloromethane (g) =	156



RÉSULTATS	
Perte de DCM =	2,9 %
Pourcentage de sol traité =	92,7 %
Pourcentage concentré =	6,9 %
Perte de sol =	0,4 %
[HAP] sol traité =	44,3 mg/L

Figure 7.5 Schéma de procédé 6

CONDITIONS INITIALES (40%)	
masse initiale (g) =	80
masse Dichloromethane (g) =	263

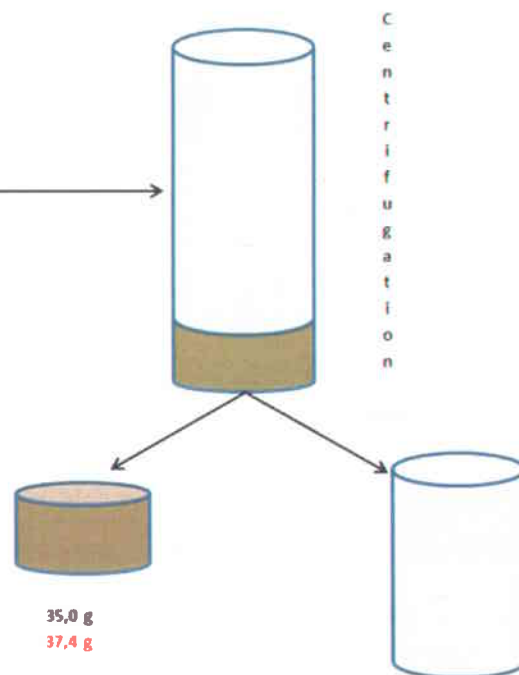


RÉSULTATS	
Perte de DCM =	2,5 %
Pourcentage de sol traité =	92,5 %
Pourcentage concentré =	7 %
Perte de sol =	0,5 %
[HAP] sol traité =	798 mg/kg sec

Figure 7.6 Schéma de procédé 7

CONDITIONS INITIALES (20%)	
masse initiale (g) =	40
masse Dichloromethane (g) =	260

**EXTRACTION
60 min**

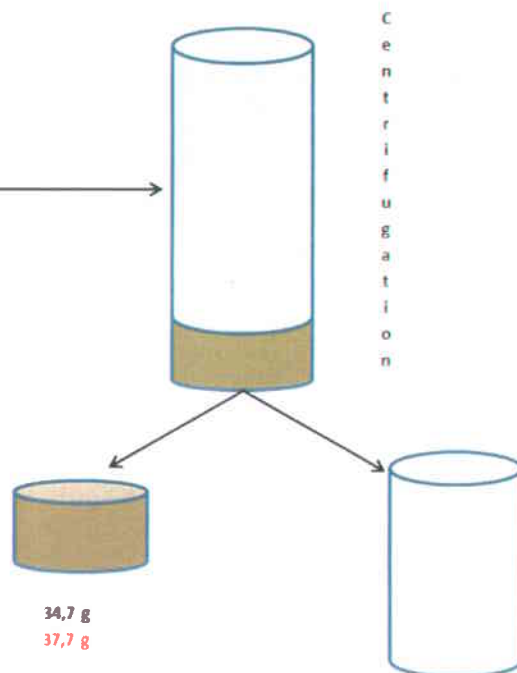


RÉSULTATS	
Perte de DCM =	3,5 %
Pourcentage de sol traité =	93,5 %
Pourcentage concentré =	5,5 %
Perte de sol =	1 %
[HAP] sol traité =	1106,5 mg/kg sec

Figure 7.7 Schéma de procédé 8

CONDITIONS INITIALES (20%)	
masse initiale (g) =	40
masse Dichloromethane (g) =	260

**EXTRACTION
40 min**



m (DCM imbibé) = 34,7 g
m (sol traité récupéré) = 37,7 g

Surnageant
m (HAP + sol solubilisé) = 2,5 g
m (Dichloromethane) = 228,7 g

RÉSULTATS	
Perte de DCM =	-1,3 %
Pourcentage de sol traité =	94,25 %
Pourcentage concentré =	6,25 %
Perte de sol =	-0,5 %
[HAP] sol traité =	545,1 mg/kg sec

Figure 7.8 Schéma de procédé 9

CONDITIONS INITIALES (20%)	
masse initiale (g) =	40
masse Dichloromethane (g) =	260

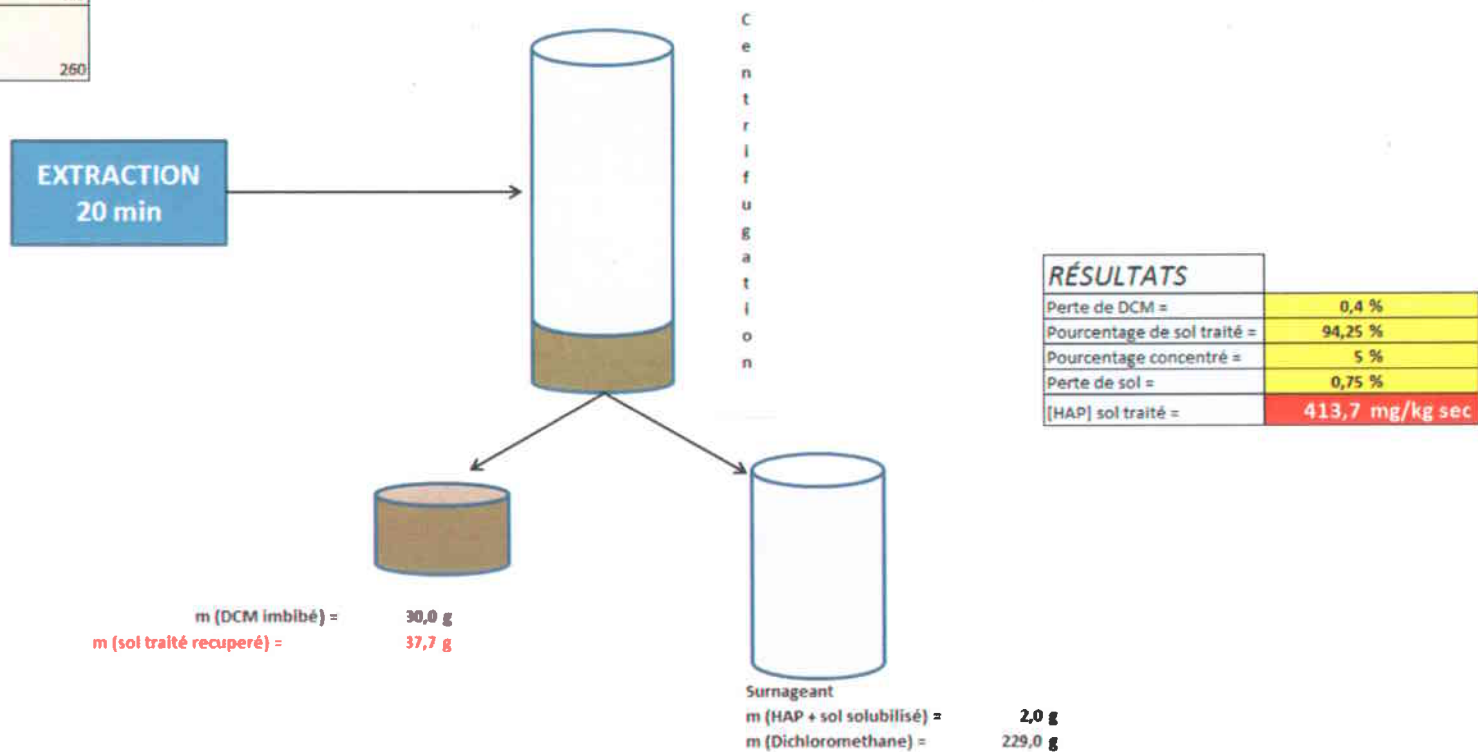
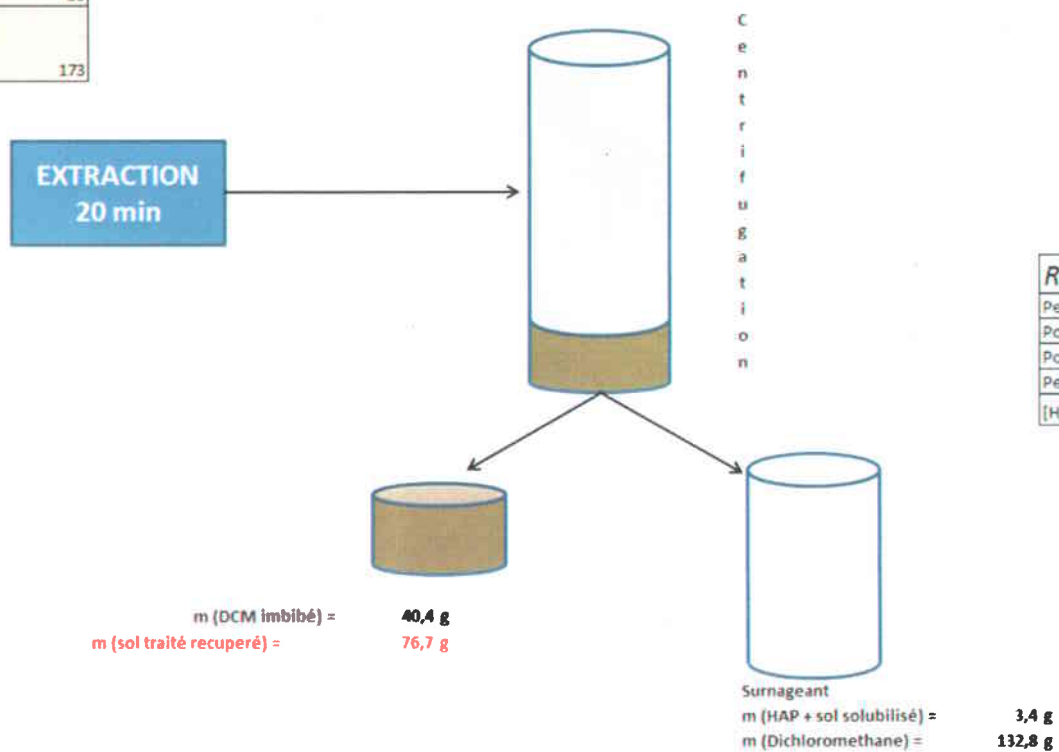


Figure 7.9 Schéma de procédé 10

CONDITIONS INITIALES (60%)	
masse initiale (g) =	80
masse Dichloromethane (g) =	173



RÉSULTATS	
Perte de DCM =	0,1 %
Pourcentage de sol traité =	95,875 %
Pourcentage concentré =	4,25 %
Perte de sol =	-0,125 %
[HAP] sol traité =	mg/kg sec

Figure 7.12 Schéma de procédé 13