

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

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA
RÉHABILITATION IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES
CONTAMINÉS PAR DES HYDROCARBURES LÉGERS**

Par
Thomas ROBERT

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	John Molson Université Laval
Examineur externe	Philippe Pasquier École Polytechnique de Montréal
Examineur externe	Neil Thomson University of Waterloo
Directeur de recherche	Richard Martel INRS-ETE
Codirecteur de recherche	René Lefebvre INRS-ETE

RÉSUMÉ

La réhabilitation de sites hétérogènes contaminés par une phase libre d'hydrocarbures pétroliers légers pose plusieurs défis. Lorsque l'enlèvement par excavation des sols contaminés n'est pas possible en raison de contraintes techniques, l'utilisation de technologies in situ doit être envisagée. L'extraction multiphase sous vide est une technologie in situ conventionnelle couramment employée dans de tels cas. Pour atteindre les critères de réhabilitation, près de la totalité des hydrocarbures pétroliers doit être récupérée, et l'extraction multiphase sous vide ne permet pas ce genre d'enlèvement. L'utilisation d'une technologie complémentaire est donc nécessaire afin d'envisager l'atteinte du critère de réhabilitation. Le lavage des sols à l'aide de solutions tensioactives a un bon potentiel pour augmenter la récupération des hydrocarbures, mais l'applicabilité de cette technologie à grande échelle dans des environnements hétérogènes et suivant une extraction multiphase sous vide n'est pas encore bien démontrée. L'objectif principal de la thèse était donc d'évaluer l'applicabilité du lavage des sols pour augmenter le rendement de la technologie de l'extraction multiphase sous vide sur des sites hétérogènes contaminés par une phase libre d'hydrocarbures pétroliers légers. Le déplacement immiscible des hydrocarbures par une solution tensioactive a été l'approche étudiée en raison de son aspect économique.

La méthodologie générale, basée sur la réalisation d'essais et l'acquisition de données expérimentales à différentes échelles, a été divisée en 6 volets de recherche. Volet 1 : Les sols, les hydrocarbures et l'eau souterraine ont été caractérisés. Volet 2 : Une approche générale basée sur un essai de traçage dans l'eau souterraine (superficie de 25 m²) a été développée pour caractériser le contexte hydraulique d'application de la technologie du lavage de sols, mesurer l'uniformité du balayage d'une zone source hétérogène, et estimer les cibles de récupération d'hydrocarbures pétroliers. Volet 3 : Une solution de lavage à faible concentration en tensioactif (<1%) a été optimisée en fonction des propriétés spécifiques au site à l'aide d'essais en laboratoire. Volet 4 : L'application de la technologie du lavage de sols a été testée à l'intérieur de conditions réelles au site expérimental sur une superficie de 100 m². Cet essai a démontré que les sites hétérogènes composés de remblais et contaminés par un mélange dégradé d'hydrocarbures présentent des contraintes vis-à-vis l'application du lavage des sols. Ces contraintes ont entraîné une faible récupération des hydrocarbures lors de l'essai. Volet 5 : Des essais complémentaires en colonne de sol (volume de sol de 150 cm³) ont permis de mieux comprendre ces contraintes en quantifiant l'impact des propriétés hétérogènes des sols

(perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie) et du mélange d'hydrocarbures pétroliers sur les cibles de récupération spécifiques au site expérimental. Volet 6 : Un laboratoire d'essai à une échelle intermédiaire permettant de tester des approches de traitement in situ a été mis au point. Ce laboratoire a été utilisé pour tester l'impact du profil de saturation en hydrocarbures pétroliers dans les sols sur l'uniformité du balayage de la zone à traiter par les solutions de lavage.

Ces six volets de recherche ont permis d'identifier et de quantifier les facteurs nuisant à l'uniformité du balayage de la solution de lavage à l'intérieur de la zone source, et les facteurs nuisant au déplacement immiscible des hydrocarbures à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage. Ces principaux facteurs sont : la faible porosité accessible mesurée à l'intérieur de la zone source, les gradients hydrauliques limités en condition de nappe libre, l'incapacité à produire une phase intermédiaire de microémulsion entre la solution de lavage et le mélange d'hydrocarbures pétroliers, la mouillabilité mixte du système eau-sol-hydrocarbure et le profil de saturation résiduelle en hydrocarbure dans les sols. Dans le cas spécifique au site expérimental, ces facteurs rendent la technologie du lavage de sols impraticable techniquement. Une alternative de traitement a également été testée au laboratoire d'essais à une échelle intermédiaire : une combinaison du rabattement de nappe et de la ventilation forcée des sols. Cette alternative pourrait être prometteuse dans le cas spécifique au site expérimental, mais requiert davantage de travaux d'optimisation.

Mots clés : Réhabilitation in situ, hydrocarbures pétroliers, saturation résiduelle, essais de traçage, sites hétérogènes, extraction multiphase sous vide, tensioactifs, mobilisation, nombre capillaire, solution micellaire

ABSTRACT

The remediation of heterogeneous sites impacted by free-phase petroleum hydrocarbons is challenging. When the excavation of contaminated soil is not feasible technically, the use of in-situ remediation technologies has to be considered. Multiphase vacuum extraction is a common in-situ technology used for this purpose. However, industrial soil quality guidelines cannot be reached by multiphase vacuum extraction, and a follow-up technology must be used. Soil flushing with surfactant solutions is a promising technology for such purpose. However, the applicability of this technology as a follow-up to multiphase vacuum extraction in a heterogeneous environment is not well documented. The main objective of this thesis was to evaluate the applicability of in-situ soil flushing to enhance light non-aqueous phase liquid (LNAPL) recovery during multiphase vacuum extraction applied to heterogeneous sites. Immiscible LNAPL displacement by a low-concentration surfactant solution was the approach studied based on its economics.

The project general methodology, which is based on data acquisition from laboratory and field-scale experiments, was divided into 6 parts. Part 1: Soil, LNAPL and groundwater phases at the experimental site were characterized. Part 2: A general approach based on the use of an applied tracer test using a typical five-spot injection/extraction pattern (25 m²) was developed in order to characterize the site-specific hydraulic properties relevant to soil flushing, to measure the flow uniformity of an aqueous solution within the heterogeneous source zone, and to provide estimates for additional LNAPL recovery by immiscible displacement. Part 3: A cost-efficient, low-concentration surfactant solution was optimized through laboratory tests and considering site-specific soil, LNAPL and groundwater properties. Part 4: A pilot-scale soil flushing experiment was carried out at the experimental site over an area of 200 m². This test demonstrated that heterogeneous sites, including backfill material impacted by weathered LNAPL, are not favorable to in-situ soil flushing, and as a result, a low increase in LNAPL recovery was measured during the test. Part 5: Soil column experiments (150 cm³) were conducted in order to enhance the understanding of the pilot test results and to quantify the impacts of heterogeneous site properties (permeability, grain size distribution, mineralogy) and weathered LNAPL on site-specific LNAPL recovery by immiscible displacement using a surfactant solution. Part 6: A laboratory experiment was set-up to allow testing at an intermediate scale of in-situ technologies for heterogeneous site remediation. This laboratory test, based on sand tank experiments (up to 4 m³), was used to evaluate the impact of a typical

variable residual LNAPL saturation profile on the vertical distribution of micellar solutions injected through a source zone.

This general methodology allowed the identification and quantification of factors responsible for poor contact between injected solutions and residual LNAPL, and factors detrimental to LNAPL capillary desaturation and immiscible displacement within the swept portions of source zones : namely, the low accessible porosity measured within the source zone, imposed hydraulic gradients limited by the unconfined nature of the aquifer, the inability to produce a middle-phase microemulsion with anionic surfactants and the site LNAPL, the mixed wettability of the soil-LNAPL-groundwater system, and the variable residual LNAPL saturation profile typical of LNAPL contaminated sites. With respect to site conditions encountered at the experimental site, these factors make in-situ soil flushing technically impractical. An alternative treatment technology showed promising results for the treatment of low-permeability soil during a second laboratory intermediate-scale experiment: a combination of dewatering and soil vapor extraction. However, the application of this technology to the experimental site requires further optimization.

Keywords: In-situ remediation, LNAPL, residual saturation, tracer test, heterogeneous site, multiphase vacuum extraction, surfactant, mobilization, capillary number, micellar solution

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier Richard Martel de m'avoir ramené dans le giron de la recherche universitaire. Je le remercie aussi pour son support à tous les niveaux, pour sa participation aux essais réalisés sur le site expérimental, et pour la grande confiance qu'il m'a témoignée pendant toutes ces années. Je remercie également René Lefebvre pour sa disponibilité et pour la générosité dont il fait toujours preuve dans la transmission de son savoir. Je remercie aussi Jean-Marc Lauzon et Annie Morin de la compagnie TechnoRem pour leurs contributions essentielles à ce projet, leur confiance, leur participation financière et leur compréhension du contexte de la recherche scientifique. De plus, ce projet n'aurait pas été possible sans la participation financière du Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada, que je remercie également.

Je tiens ensuite à remercier sincèrement les membres du jury John Molson, Philippe Pasquier et Neil Thomson pour leur précieux temps accordé au processus d'évaluation de cette thèse.

Je remercie également tous les étudiants, stagiaires et professionnels de recherche de l'INRS qui m'ont aidé lors de la réalisation des essais de laboratoire et de terrain. Un merci particulier à Mélanie Longpré, Richard Lévesque, Charles-Élie Mercier et Luc Trépanier pour leurs contributions significatives à ces travaux.

Sur le plan personnel, merci à mes parents Camille et Jean, ainsi qu'à mes beaux-parents Angèle et Roch, qui ont toujours été présents pour moi et mes proches. Finalement, je tiens à remercier chaleureusement ma conjointe Dominique Beaulieu pour son indulgence, son support inconditionnel et ses précieux encouragements, ainsi que mes enfants Cédric et Loïck, qui m'ont enduré et permis de garder un équilibre sain pendant ces belles années. C'est à vous trois que je dédie cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

SECTION 1 : SYNTHÈSE.....	1
1 INTRODUCTION.....	3
1.1 PRESENTATION DU SITE EXPERIMENTAL	4
1.2 PROBLEMATIQUE	7
1.2.1 <i>Distribution des LILs à l'intérieur de la zone source.....</i>	<i>7</i>
1.2.2 <i>Réhabilitation complète des zones sources.....</i>	<i>9</i>
1.2.3 <i>Défis liés à l'application du lavage des sols sur des sites hétérogènes.....</i>	<i>12</i>
1.3 HYPOTHESE ET OBJECTIFS SPECIFIQUES DE RECHERCHE.....	15
1.4 DIVISION DU PROJET ET ORGANISATION DE LA THESE	16
2 METHODES EXPERIMENTALES.....	19
2.1 ESSAIS EN LABORATOIRE DE CARACTERISATION DES PHASES.....	19
2.2 ESSAIS EN LOT	20
2.3 ESSAIS EN COLONNE (1D).....	21
2.4 ESSAI EN BAC A L'ECHELLE INTERMEDIAIRE DE LABORATOIRE	23
2.5 ESSAIS A L'ECHELLE PILOTE SUR LE SITE EXPERIMENTAL.....	25
3 RESULTATS ET DISCUSSION.....	31
3.1 CARACTERISATION DES PHASES DE LA ZONE SOURCE	31
3.2 CARACTERISATION DES PROPRIETES HYDRAULIQUES DE LA ZONE SOURCE ET DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE GENERALE POUR QUANTIFIER LE POTENTIEL DE LA TECHNOLOGIE.....	32
3.3 MISE AU POINT DE LA SOLUTION DE LAVAGE	37
3.4 ESSAI PILOTE DE LAVAGE DES SOLS	40
3.5 QUANTIFICATION DES FACTEURS QUI LIMITENT L'APPLICABILITE DE LA TECHNOLOGIE	44
3.6 ESSAIS DE REHABILITATION IN SITU A L'ECHELLE INTERMEDIAIRE 3D EN LABORATOIRE.....	47
3.7 DISCUSSION DES RESULTATS DE L'ESSAI PILOTE.....	49
3.7.1 <i>Facteurs liés à l'uniformité du balayage de la solution de lavage à l'intérieur de la cellule ..</i>	<i>50</i>
3.7.2 <i>Facteurs liés au déplacement immiscible du LIL à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage.....</i>	<i>54</i>
4 CONCLUSIONS.....	57
4.1 PORTEE DES TRAVAUX ET PERTINENCE SCIENTIFIQUE	58
4.2 DIFFUSION DES RESULTATS.....	59

4.2.1	<i>Rapport technique réalisé dans le cadre de l'activité de recherche et développement en partenariat avec l'industrie</i>	60
4.2.2	<i>Contributions principales soumises ou à soumettre à une revue scientifique avec comité de lecture</i>	60
4.2.3	<i>Autres contributions avec comité de lecture</i>	61
4.2.4	<i>Contributions sans comité de lecture</i>	62
SECTION 2 : ARTICLES		63
5	FIELD TRACER TEST FOR THE DESIGN OF LNAPL SOURCE-ZONE SURFACTANT FLUSHING	65
	VERSION FRANÇAISE DU TITRE ET DU RESUME	67
	ABSTRACT	69
5.1	INTRODUCTION	70
5.2	THEORY	72
5.3	GENERAL APPROACH	74
5.4	EXPERIMENTAL SITE DESCRIPTION AND INSTRUMENTATION	76
5.5	FIELD TEST METHODOLOGY	79
5.6	EXPERIMENTAL RESULTS	81
5.7	FIELD-SCALE TECHNICAL EVALUATION AND DESIGN	84
5.7.1	<i>Sweep uniformity assessment</i>	84
5.7.2	<i>Advection/dispersion properties</i>	85
5.7.3	<i>Capillary number optimisation</i>	87
5.7.4	<i>Potential LNAPL Recovery</i>	91
5.7.5	<i>Optimal slug sizing</i>	92
5.8	CONCLUSIONS	94
	ACKNOWLEDGMENTS	95
6	IMPACTS OF HETEROGENEOUS PROPERTIES OF SOIL AND LNAPL ON SURFACTANT-ENHANCED CAPILLARY DESATURATION	97
	VERSION FRANÇAISE DU TITRE ET DU RESUME	99
	ABSTRACT	101
6.1	INTRODUCTION	102
6.1.1	<i>Experimental site description</i>	103
6.1.2	<i>Objectives</i>	106
6.2	BACKGROUND	106
6.3	MATERIAL AND METHODS	110
6.3.1	<i>Soil, LNAPL and groundwater characterization</i>	110
6.3.2	<i>Surfactant solution formulation</i>	111

6.3.3	<i>Soil column experiments</i>	112
6.4	RESULTS AND DISCUSSION	114
6.4.1	<i>Soil, LNAPL and groundwater characterization</i>	114
6.4.2	<i>Washing solution formulation</i>	117
6.4.3	<i>Soil column experiments</i>	120
6.5	CONCLUSIONS	127
	ACKNOWLEDGMENTS	128
7	THE IMPACT OF RESIDUAL LNAPL SATURATION ON MICELLAR SOLUTION FLOW AND ACCESSIBLE POROSITY INSIDE A FIVE-SPOT PATTERN	129
	VERSION FRANÇAISE DU TITRE ET DU RESUME	131
	ABSTRACT	133
7.1	INTRODUCTION	134
7.2	THEORY	136
7.2.1	<i>Relative permeability profile and aqueous phase flow rate</i>	137
7.2.2	<i>Accessible porosity</i>	138
7.3	MATERIAL AND METHODS	139
7.3.1	<i>Sand tank description</i>	140
7.3.2	<i>Soil characterization</i>	142
7.3.3	<i>Soil contamination</i>	143
7.3.4	<i>Waterflood</i>	143
7.3.5	<i>Multiphase vacuum extraction (MVE)</i>	144
7.3.6	<i>Micellar flood</i>	144
7.3.7	<i>Final soil characterization at the end of SEAR</i>	146
7.4	RESULTS	146
7.4.1	<i>Sand tank soil properties</i>	146
7.4.2	<i>LNAPL injection, water flood and MVE operation</i>	149
7.4.3	<i>LNAPL recovery during micellar floods</i>	150
7.5	ANALYSIS	152
7.5.1	<i>Aqueous phase relative permeability profile resulting from the S_{OR} profile</i>	153
7.5.2	<i>The impact of residual LNAPL saturation (S_{OR}) on the accessible porosity (n_e)</i>	155
7.6	CONCLUSION	156
	ACKNOWLEDGMENTS	157
	RÉFÉRENCES	159
	ANNEXES	165

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1. ESSAIS EN LABORATOIRE DE CARACTÉRISATION DES SOLS	19
TABLEAU 2. ESSAIS EN LABORATOIRE DE CARACTERISATION DE L'EAU SOUTERRAINE ET DE LA PHASE LIBRE.....	20
TABLEAU 3. MÉTHODES ANALYTIQUES	20
TABLEAU 4. SOMMAIRE DES ESSAIS EN LOT.....	21
TABLEAU 5. SOMMAIRE DES ESSAIS EN COLONNE	22
TABLEAU 6. ESSAIS EN BAC REALISES DANS LE CADRE DE CE PROJET.....	25
TABLEAU 7. STRATEGIE DE SUIVI ET D'ECHANTILLONNAGE LORS DE L'ESSAI DE TRAÇAGE DANS L'EAU SOUTERRAINE.....	29
TABLEAU 8. STRATEGIE DE SUIVI ET D'ECHANTILLONNAGE LORS DE L'ESSAI DE LAVAGE DES SOLS	30
TABLEAU 9. RESUME DU PROCESSUS DE SELECTION DE LA SOLUTION TENSIOACTIVE	39
TABLE 10. TRACER TEST INJECTION SEQUENCE IN THE FIELD	80
TABLE 11. TRACER SOLUTION ARRIVAL AT THE 4 LEVELS OF OBSERVATION WELLS PO-05 AND PO-06.....	84
TABLE 12. DOCUMENTED CASE STUDIES OF LOW-CONCENTRATION SURFACTANT FLUSHING.	107
TABLE 13. SURFACTANT CANDIDATES.....	112
TABLE 14. SURFACTANT CANDIDATE SCREENING RESULTS	118
TABLE 15. INITIAL CONDITIONS OF THE SOIL COLUMN EXPERIMENTS	120
TABLE 16. CAPILLARY DESATURATION STEP TESTS OF THE SOIL COLUMN EXPERIMENTS.....	121
TABLE 17. SAND TANK CHARACTERISTICS	140
TABLE 18. MICELLAR FLOOD EXPERIMENT INJECTION SEQUENCE	145
TABLE 19. SOIL PHYSICAL PROPERTIES	147
TABLE 20. LNAPL MASS BALANCE DURING MVE OPERATIONS.....	150

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1. PRESENTATION DU SITE EXPERIMENTAL ET ETENDUE DE LA LENTILLE DE LIQUIDE IMMISCIBLE LEGER (LIL (LLPNA SUR LA CARTE)) ET DES SOLS CONTAMINES EN XYLENE AU-DELA DE 50 MG/KG, CE QUI CORRESPOND AU CRITERE C DE L'ANNEXE II DE LA POLITIQUE DE PROTECTION DES SOLS ET DE REHABILITATION DES TERRAINS CONTAMINES DU MINISTERE DU DEVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA LUTTE AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES (D'APRES BIOGENIE, 2009). LA CELLULE D'ESSAI UTILISEE DANS LE CADRE DE CES TRAVAUX OCCUPE UNE SUPERFICIE DE 200 M ² DANS LE RESERVOIR PRINCIPAL DU SITE	4
FIGURE 2. RESERVOIR A L'ORIGINE DE LA FUITE DE XYLENE DANS LE SOL SOUS-JACENT	5
FIGURE 3. VUE EN COUPE DE L'ENVELOPPE DE SOL CONTAMINE AU-DELA DU CRITERE C, ET LOCALISATION DE LA CELLULE D'ESSAI (D'APRES BIOGENIE, 2009)	6
FIGURE 4. PROFIL DE SATURATION (S _o) ET DE CONCENTRATION EQUIVALENTE EN XYLENE ([XYL]) A L'INTERIEUR DE LA CELLULE D'ESSAI AU SITE EXPERIMENTAL D'UNE SUPERFICIE DE 200 M ² . PROFILS BASES SUR 91 ECHANTILLONS DE SOL, PRELEVES ENTRE LA SURFACE ET 6.5 M DE PROFONDEUR. LE CRITERE DE 50 MG/KG POUR LE XYLENE EST INDIQUE, DE MEME QUE LA PROFONDEUR MOYENNE DU SOMMET DE LA NAPPE (2,8 M) 9	9
FIGURE 5. EXEMPLES DE COURBES DE DESATURATION CAPILLAIRE (TIRE DE DWARAKANATH <i>ET AL.</i> , 2002)	14
FIGURE 6. METHODOLOGIE GENERALE DU PROJET DE RECHERCHE ET PRESENTATION DES RESULTATS. LES OBJECTIFS VISÉS FONT RÉFÉRENCE À LA SOUS-SECTION 1.3. LES CHAPITRES 5, 6 ET 7 CORRESPONDENT CHACUN À UNE PUBLICATION ORIGINALE (SECTION 2 : ARTICLES)	18
FIGURE 7. MONTAGE EXPERIMENTAL PERMETTANT LA REALISATION D'ESSAIS EN COLONNE A 3 PALIERS DE PRESSION CONSTANTE	23
FIGURE 8. VUE EN PLAN (A) ET EN COUPE (B) DE L'AMENAGEMENT DU BAC CONTENANT 3.5 M ³ DE SOL UTILISE POUR LA REALISATION DE L'ESSAI A L'ECHELLE INTERMEDIAIRE. DANS CET EXEMPLE, LE BAC EST AMENAGE AFIN DE REPRODUIRE 1/8 DU PATRON D'INJECTION/EXTRACTION EN 5 POINTS (PP : PUIITS D'INJECTION OU D'EXTRACTION ; PO : PUIITS D'OBSERVATION ; MP : PUIITS D'ECHANTILLONNAGE MULTI-NIVEAUX)	24
FIGURE 9. SCHEMA D'AMENAGEMENT DES PUIITS DE LA CELLULE D'ESSAI A L'INTERIEUR DU RESERVOIR. EN HACHURE : PATRON (UN) UTILISE POUR L'ESSAI DE TRAÇAGE DANS L'EAU SOUTERRAINE. EN GRIS : PATRONS (QUATRE) UTILISES POUR LA REALISATION DE L'ESSAI DE LAVAGE DES SOLS	26
FIGURE 10. PATRON D'INJECTION EN 5 POINTS SITUE DANS LE RESERVOIR. LE PUIITS D'INJECTION PS11-2 EST VISIBLE AU CENTRE DU PATRON (EN ROUGE), ET LES QUATRE PUIITS D'EXTRACTION (P11-2, P11-3, P11-7 ET P11-8) AUX QUATRE COINS DU PATRON (EN JAUNE). DEUX PUIITS D'OBSERVATIONS (PO-03 ET PO-04, EN BLEU) SONT PRESENTS A MI-CHEMIN ENTRE LE PUIITS D'INJECTION ET DEUX PUIITS D'EXTRACTION. LES CONDUITES AU SOL FONT PARTIE DU SYSTEME D'EXTRACTION MULTIPHASE EN EXPLOITATION	27
FIGURE 11. SCHEMA DE PROCEDE DE L'ESSAI DE TRAÇAGE DANS L'EAU SOUTERRAINE.....	27
FIGURE 12. SCHEMA DE PROCEDE DE L'ESSAI PILOTE	28

FIGURE 13. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE MESUREE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DANS LES ECHANTILLONS DE SOLS PRELEVES EN CONTINU LORS DU FORAGE DES PUIITS D'OBSERVATION PO-01 A PO-06. LA LOCALISATION DES PUIITS SE TROUVE A LA FIGURE 9.	31
FIGURE 14. VUES EN PLAN ET EN COUPE DE LA CELLULE UTILISEE POUR L'ESSAI DE TRAÇAGE DANS L'EAU SOUTERRAINE. LA COUCHE MARQUEE SILT/SABLE TEMOIGNE DE LA PRESENCE D'INTERLITS DE SABLE ET DE SILT. LES INTERVALLES D'ECHANTILLONNAGE AMENAGES DANS LE PUIITS PO-6 SONT REPRESENTES PAR LES CHIFFRES 1 A 4 INDIQUES AU NIVEAU DE LA CREPINE DE CE DERNIER	33
FIGURE 15. COURBES D'ARRIVEE ET DE FUITE DU TRACEUR AUX PUIITS D'OBSERVATION EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE SOLUTION INJECTE (CONCENTRATION EN CHLORURES A L'INJECTION (C_0) : 950 MG/L).....	34
FIGURE 16. RESULTAT DU CALCUL DU NOMBRE CAPILLAIRE ATTEIGNABLE SUR UN AXE ENTRE LE PUIITS D'INJECTION ($R = 0$ M) ET UN PUIITS D'EXTRACTION ($R = 3$ M) EN REGIME PERMANENT (DEBIT D'INJECTION : 16 L/MIN, DEBIT TOTAL D'EXTRACTION : 20 L/MIN, VISCOSITE DE LA SOLUTION : 5 MPA·S, ET DEUX SCENARIOS DE TENSION INTERFACIALE : 0.1 MN/M (SYSTEME WINSOR TYPE I) ET 0,005 MN/M (WINSOR TYPE III).....	35
FIGURE 17. PLAGES DE NOMBRE CAPILLAIRE ATTEIGNABLES DANS LA ZONE BALAYEE PAR LA SOLUTION DE LAVAGE, POUR DES TENSIONS INTERFACIALES DE 0,1 ET 0,005 MN/M, ET EN FONCTION DE LA POSITION DE LA COURBE QUI DEPEND DE LA MOUILLABILITE DU MILIEU. LES COURBES PLUS A GAUCHE SONT TYPIQUEMENT POUR DES MILIEUX MOUILLABLES A L'EAU (<i>WATER-WET</i>), ALORS QUE LES COURBES PLUS A DROITE CORRESPONDENT A DES SYSTEMES A MOUILLABILITE MIXTE (<i>MIXED-WET</i>).	36
FIGURE 18. DIMENSIONNEMENT THEORIQUE D'UN BANC DE SOLUTION DE LAVAGE REALISE A L'AIDE DE L'EQUATION ANALYTIQUE EN FORME RADIALE D'OGATA-BANKS. COURBES D'ARRIVEE ET DE FUITE DE LA SOLUTION DE LAVAGE OBTENUES A UNE DISTANCE PAR RAPPORT AU PUIITS D'INJECTION (R) DE 1, 2 ET 3 M. LA CONCENTRATION EN TENSIOACTIF (C) EST EXPRIMEE EN CONCENTRATION NORMALISEE PAR RAPPORT A LA CONCENTRATION A L'INJECTION (C_0). LE VOLUME MINIMUM DE SOLUTION A INJECTER POUR OBTENIR $C/C_0 = 0.9$ A $R = 3$ M EST DE 1.5 FOIS LE VOLUME DES PORES (VP)	37
FIGURE 19. PROFONDEUR DYNAMIQUE DU SOMMET DE LA NAPPE LIBRE PENDANT LA REALISATION DE L'ESSAI PILOTE	41
FIGURE 20. SUIVI DE LA TEMPERATURE AUTOUR DU PUIITS D'OBSERVATION PO-03 A L'AIDE DE THERMOCOUPLES AMENAGES A DIFFERENTES PROFONDEURS. LE NIVEAU D'EAU A PO-03 EN CONDITION DYNAMIQUE PENDANT L'ESSAI ETAIT SITUE A 4 M SOUS LA SURFACE DU SOL	41
FIGURE 21. SUIVI DE LA DISTRIBUTION DE LA SOLUTION DE LAVAGE AU PUIITS D'OBSERVATION PO-03 ET AU PUIITS D'EXTRACTION P11-7 A L'AIDE DES MESURES DE CONCENTRATION EN TRACEUR ET DE LA BAISSSE DE LA TENSION INTERFACIALE	42
FIGURE 22. SUIVI DU PH, DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENSION INTERFACIALE (IFT) AU PUIITS D'OBSERVATION PO-03	43
FIGURE 23. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES SOLS UTILISES POUR LES ESSAIS EN COLONNE	45

FIGURE 24. (A) COURBE DE DESATURATION CAPILLAIRE ET POTENTIEL DE RECUPERATION DES LILS POUR CHACUNE DES GRANULOMETRIES TESTEES ; (B) COURBE GENERALE POUR LES SOLS DU SITE EN FONCTION DE LA SATURATION NORMALISEE	46
FIGURE 25. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX (EN BLEU) AVEC LES COURBES PUBLIEES DANS LA LITTERATURE (D'APRES DWARAKANATH <i>ET AL.</i> 2002). LES DEUX COURBES A GAUCHE DU GRAPHIQUE REPRESENTENT DES CONDITIONS DE MOUILLABILITE A L'EAU (<i>WATER-WET</i>), ALORS QUE LES AUTRES COURBES, INCLUANT LES RESULTATS EXPERIMENTAUX, REPRESENTENT DES CONDITIONS OU LA MOUILLABILITE EST MIXTE (<i>MIXED-WET</i>)	47
FIGURE 26. CONCENTRATION EN TRACEUR MESURÉE EN FONCTION DE LA DISTANCE NORMALISÉE (R/R) PAR RAPPORT AU PUIT D'OBSERVATION. LES POINTS NOIRS INDIQUENT LE RÉSULTAT AU NIVEAU D'ÉCHANTILLONNAGE INTERMÉDIAIRE (À UNE ÉLÉVATION DE 0.50 À 0.65 M PAR RAPPORT À LA BASE DU BAC), ET LES POINTS BLANCS INDIQUENT LES RÉSULTATS AU NIVEAU D'ÉCHANTILLONNAGE INFÉRIEUR (À UNE ÉLÉVATION DE 0.0 À 0.15 M PAR RAPPORT À LA BASE DU BAC). LA LIGNE POINTILLÉE CORRESPOND À LA SOLUTION RADIALE OGATA-BANKS CONSIDÉRANT UNE POROSITÉ ACCESSIBLE DE 0.356 ET UNE DISPERSIVITÉ LONGITUDINALE DE 0.3 M.....	48
FIGURE 27. LIEN ENTRE LA STRATIGRAPHIE DES SOLS SPECIFIQUE A PO-03 ET PO-04, LES CONCENTRATIONS EN LIL MESUREES DANS LE SECTEUR DE L'ESSAI (SUR 200 M ²), ET LA HAUTEUR SATUREE DES SOLS LORS DU LAVAGE. LE TRAIT VERTICAL SUR LES GRAPHIQUES DE CONCENTRATION EN LIL INDIQUE LE CRITERE C VISE PAR LA REHABILITATION.....	52
FIGURE 28. BAISSSE DE TENSION DE SURFACE MESUREE AVEC L'EFFLUENT DES COLONNES EN FONCTION DU NOMBRE DE VOLUMES DES PORES (VP) INJECTE. LA BAISSSE DE TENSION DE SURFACE COÏNCIDE AVEC L'ARRIVEE DES TENSIOACTIFS A L'EXTREMITE DE LA COLONNE. CETTE ARRIVEE EST RETARDEE PAR LE PHENOMENE D'ADSORPTION DANS LES COLONNES DE SOL INTERMEDIAIRE ET FIN PAR RAPPORT AUX COLONNES DE SOL GROSSIER, OU AUCUNE ADSORPTION N'EST OBSERVEE (BAISSSE MAXIMALE DE TENSION OBSERVEE A 1 VP)	53
FIGURE 29: COMPARISON OF CAPILLARY DESATURATION CURVES WITH VARIOUS NAPLS AND ALLUVIUM (ADAPTED FROM DWARAKANATH <i>ET AL.</i> , 2002)	74
FIGURE 30: APPROACH USED TO ASSESS LOW-CONCENTRATION SURFACTANT FLUSHING AT THE FIELD-SCALE USING A FIELD TRACER TEST COMPLEMENTARY DATA AND NUMERICAL MODELING. MODFLOW IS A NUMERICAL MODEL USED FOR GROUNDWATER FLOW ANALYSIS, MT3D IS A NUMERICAL MODEL USED FOR CONTAMINANT TRANSPORT ANALYSIS, AND OGATA BANKS IS AN ANALYTICAL MODEL ALSO USED FOR CONTAMINANT TRANSPORT ANALYSIS.	75
FIGURE 31: PLAN VIEW OF THE 5-SPOT TEST CELL	76
FIGURE 32: SCHEMATIZED HETEROGENEOUS SITE STRATIGRAPHY ALONG CROSS-SECTIONS A-A' AND B-B' (SHOWN ON FIGURE 31)	77
FIGURE 33: (A AND B) GRAIN SIZE DISTRIBUTION AS A FUNCTION OF DEPTH (GRAIN SIZE FRACTION LIMITS (MM): GRAVEL: >2; SAND: 0.063 TO 2; SILT: 0.002 TO 0.063; AND CLAY:<0.002). NUMBERS 1 TO 4 CORRESPOND	

TO SAMPLING INTERVALS SHOWN IN FIGURE 4. THE STATIC GROUNDWATER LEVEL IS 2.8 M BELOW GRADE;

(C) SOIL LNAPL CONCENTRATION PROFILES MEASURED AT PO-05 AND PO-06. 'D10, D50 AND D95 REPRESENT PARTICLE DIAMETER CORRESPONDING TO RESPECTIVELY 10%, 50% AND 95% CUMULATIVE UNDERSIZE PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS..... 78

FIGURE 34: MEASURED AND NORMALIZED (C/C_0) TRACER BREAKTHROUGH CURVES FOR OBSERVATION WELLS PO-05 (A, B) AND PO-06 (C, D) AT 4 LEVELS AND FOR THE 4 EXTRACTION WELLS (E, F). DASHED LINES ON PLOTS (B) AND (D) INDICATE EXTRAPOLATED DATA SETS..... 82

FIGURE 35: MODELED (STEADY-STATE) VERSUS ACTUAL GROUNDWATER ELEVATIONS. A HORIZONTAL HYDRAULIC CONDUCTIVITY OF 1.04×10^{-4} M/S WAS CONSIDERED IN THE MODEL 86

FIGURE 36: AVERAGE EXPERIMENTAL DATA (EXP.) FROM THE TRACER TEST VS. MODFLOW/MT3D SIMULATION CURVE USING $N_E = 0.115$ AND $A_L = 0.55$ M 86

FIGURE 37: OPTIMIZATION OF THE RATIO OF TOTAL EXTRACTION FLOW RATE (ΣQ_{EXT}) OVER THE INJECTION FLOW RATE (Q_{INJ}). IN THE MODEL, THE INJECTION WELL PS-08 IS IN THE MIDDLE WHEREAS THE EXTRACTION WELL P-09 IS LOCATED TO THE RIGHT OF THE TEST CELL (RED DIAMOND), P-10 TO THE BOTTOM, P-15 TO THE LEFT, AND P-14 TO THE TOP. IMAGES SHOW STEADY STATE PARTICLE TRACKING FLOW PATHS 88

FIGURE 38: IMPACT OF THE INJECTION RATE (Q_{INJ}) INCREASES ON HYDRAULIC HEADS AND RESULTING N_{CA} . THE EXTRACTION WELL IS LOCATED AT A DISTANCE (R) OF 3.3 M FROM THE INJECTION WELL. THE GRAY AREA REPRESENTS THE EXTENT OF LNAPL CONTAMINATED SOIL THAT NEEDS TO BE SWEEPED. WATER VISCOSITY AND INTERFACIAL TENSION BETWEEN WATER AND LNAPL USED: $\mu_w = 0.001$ PA·S, $\Sigma_{OW} = 0.1$ MN/M 89

FIGURE 39: IMPACT OF VISCOSITY μ_w INCREASE ON HYDRAULIC HEADS (H) AND RESULTING CAPILLARY NUMBER N_{CA} . FLOW RATES AND INTERFACIAL TENSION LNAPL-WATER USED WERE: $Q_{INJ} = 16$ L/MIN, $\Sigma Q_{EXT} = 20$ L/MIN, $\Sigma_{OW} = 0.1$ MN/M..... 90

FIGURE 40: IMPACT OF LNAPL-WATER INTERFACIAL TENSION (Σ_{OW}) ON RESULTING CAPILLARY NUMBER (N_{CA}). FLOW RATES AND VISCOSITIES USED WERE: $Q_{INJ} = 16$ L/MIN, $\Sigma Q_{EXT} = 20$ L/MIN, $\mu_w = 0.005$ PA·S 91

FIGURE 41: POTENTIAL LNAPL RECOVERY ASSUMING $Q_{INJ} = 16$ L/MIN, $\Sigma Q_{EXT} = 20$ L/MIN, $\mu_w = 0.005$ PA·S, AND TWO INTERFACIAL TENSION SCENARIOS: Σ_{OW} OF 0.1 MN/M AND 0.005 MN/M, PRESENTED FOR WATER-WET (BLUE LINES) AND MIXED-WET (RED LINES) SYSTEMS (REFER TO FIGURE 29 FOR COMPLETE CDC REFERENCES)..... 91

FIGURE 42: EXPERIMENTAL TRACER BREAKTHROUGH DATA (EXP. DATA) VS. OGATA BANKS SIMPLIFIED ADVECTION-DISPERSION ANALYTICAL EQUATION ($N_E = 0.115$ AND $A_L = 0.55$ M) 93

FIGURE 43: SURFACTANT AND CHASE WATER SLUG SIZING WITH THE OGATA BANKS SIMPLIFIED EQUATION FOR RADIAL FLOW 94

FIGURE 44. EXPERIMENTAL SITE PLAN VIEW AND CROSS-SECTION SHOWING SCHEMATIZED STRATIGRAPHY BETWEEN LNAPL RECOVERY WELLS. THE STATIC WATER LEVEL IS AT A DEPTH OF 2.7 M BELOW GRADE. UNDER THE SANDY GRAVEL FILL, THE DISTRIBUTION OF GRAVEL, SAND AND SILT FRACTIONS ACROSS THE SITE IS HETEROGENEOUS 104

FIGURE 45. XYLENE RESIDUAL CONCENTRATIONS ([XYL]) FOLLOWING 6 MONTHS OF MVE OPERATION. THE LEGEND INDICATES THE DISTANCE OF THE BOREHOLE RELATIVE TO A MVE EXTRACTION WELL. THE DYNAMIC WATER LEVEL DURING REMEDIATION WAS APPROXIMATELY 4.5 M BELOW GRADE. THE DASHED VERTICAL LINE REPRESENTS THE 50 MG/KG XYLENE REGULATORY LIMIT IN INDUSTRIAL SOIL..... 105

FIGURE 46. SITE-SPECIFIC CHALLENGES ASSOCIATED WITH HETEROGENEOUS MATERIALS, SUCH AS BACKFILL AND ANTICIPATED EFFECTS ON SITE-SPECIFIC CDCs. SOIL PERMEABILITY VERSUS APPLICABLE N_{Ca} VALUES WERE DETERMINED PREVIOUSLY (CHAPTER 5) 110

FIGURE 47. CONSTANT HEAD SOIL COLUMN TEST APPARATUS. DH STANDS FOR DIFFERENTIAL HYDRAULIC HEADS BETWEEN THE ENTRY AND EXIT ENDS OF THE COLUMN. DH VARIED BETWEEN 0.10 AND 2.12 M DURING THE TESTS 114

FIGURE 48. GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF (A) EXPERIMENTAL SITE SOIL SAMPLED IN PO-01 TO PO-06, AND (B) TEST COLUMNS SOIL..... 115

FIGURE 49. EXPERIMENTAL SITE SOIL AND COLUMNS SOIL GRAIN SIZE UNIFORMITY COEFFICIENT (C_u). COARSE, INTERMEDIATE AND FINE SOIL LAYER DELIMITATIONS ARE FROM PO-05, WHICH IS CONSIDERED REPRESENTATIVE OF AVERAGE SOIL CONDITIONS ENCOUNTERED WITHIN THE PILOT TEST AREA. STATIC GROUNDWATER LEVEL IS AT 2.8 M BELOW GRADE 116

FIGURE 50. SIMPLIFIED STRATIGRAPHY AND SOIL MINERALOGY ON REPRESENTATIVE OBSERVATION WELL SOIL SAMPLES (QTZ: QUARTZ; FELD.: FELDSPARS; AMPH.: AMPHIBOLITES). STATIC GROUNDWATER LEVEL IS AT 2.8 M BELOW GRADE 116

FIGURE 51. QUALITATIVE BOTTLE TESTS: (A) SILICA SAND - WATER- LNAPL SYSTEM; (B) SITE SOIL - WATER- LNAPL SYSTEM; (C) SITE SOIL – CAS (PH 12) – LNAPL SYSTEM; (D) SITE SOIL – AMA – LNAPL SYSTEM 119

FIGURE 52. INTERFACIAL TENSION AS A FUNCTION OF SELECTED SURFACTANT CONCENTRATIONS 120

FIGURE 53. EFFLUENT FLUX (Q_w , M/S) AND LNAPL MASS PRODUCED (% LNAPL RECOVERY ON A MASS BASIS) AS A FUNCTION OF PV INJECTED DURING THE SOIL COLUMN FIXED-GRADIENT STEP TESTS. STEPS ARE MARKED BY THE VERTICAL DASHED LINES AND CIRCLED NUMBERS. STEPS 1 TO 3 ARE CONSTANT HEAD TESTS. STEPS 4 AND 5 (MARKED WITH *) INDICATE INCREASED PRESSURE STEPS PERFORMED IN ORDER TO PRODUCE LNAPL FOR THE CDC CONSTRUCTION. % LNAPL RECOVERY SHOWN IS CUMULATIVE FOR EACH COLUMN TEST. 122

FIGURE 54. (A) SURFACE AND INTERFACIAL TENSION MEASUREMENTS AS A FUNCTION OF SURFACTANT CONCENTRATION FOR THE SAME CAS SOLUTION (B) SURFACE TENSION OF COLUMN EFFLUENTS AS A FUNCTION OF CUMULATIVE PORE VOLUME (PV) INJECTED USED FOR SURFACTANT ADSORPTION CALCULATIONS 125

FIGURE 55. (A) CAPILLARY DESATURATION CURVES OBTAINED FOR THE 6 SOIL COLUMN EXPERIMENTS. EXPERIMENTAL POINTS AS WELL AS INFORMATION FROM DUPLICATE COLUMNS WERE USED TO DRAW THE DASHED CURVES; (B) GLOBAL CAPILLARY DESATURATION CURVE REPRESENTATIVE OF SITES CONDITIONS 125

FIGURE 56: CURRENT DATA AND PREVIOUSLY PUBLISHED CAPILLARY DESATURATION CURVES (FROM DWARAKANATH *ET AL.*, 2002). WATER WET SYSTEMS ARE TO THE LEFT OF THE PLOT ($N_{CA}^* < 5 \times 10^{-5}$), WHILE MIXED-WET SYSTEMS ARE TO THE RIGHT OF THE PLOT ($N_{CA}^* > 1 \times 10^{-4}$)..... 126

FIGURE 57: THE SCHEMATIZED IMPACT OF A RESIDUAL LNAPL SATURATION PROFILE ON AQUEOUS PHASE FLOW (UNDER CONSTANT HYDRAULIC GRADIENT). ' k_{RW} ' IS EQUAL TO 1 WHEN THE RESIDUAL LNAPL SATURATION IS ZERO..... 136

FIGURE 58: SAND TANK LAYOUT: (A) PLAN VIEW (WHITE CIRCLES: INJECTION/EXTRACTION WELLS PP1 TO PP3; BLACK CIRCLES: MONITORING WELLS PO1 TO PO6; TRIANGLES: MULTILEVEL SAMPLING WELL MP1 TO MP6; (B) CROSS-SECTION A-A' SHOWING THAT INJECTION/PRODUCTION WELLS AND OBSERVATION WELLS ARE SCREENED OVER THE ENTIRE THICKNESS OF THE SATURATED ZONE, WHEREAS MULTILEVEL SAMPLING WELLS ARE OPEN OVER A 15-CM INTERVAL AT THEIR LOWER END. 141

FIGURE 59. SOIL WATER RETENTION CURVE. THE EFFECTIVE WATER SATURATION IS SHOWN. AN EFFECTIVE WATER SATURATION OF ZERO REPRESENTS THE IRREDUCIBLE WATER CONTENT (WATER SATURATION OF 0.23), AND AN EFFECTIVE WATER SATURATION OF 1 REPRESENTS A WATER CONTENT, OR TOTAL POROSITY, OF 0.34..... 147

FIGURE 60: TRACER CONCENTRATION VERSUS DISTANCE RELATIONSHIPS AT $S_{OR} = 0$ AFTER THE INJECTION OF 4 DIFFERENT TRACER SOLUTION VOLUMES. ON EACH PLOT, FROM LEFT TO RIGHT, EXPERIMENTAL DATA COMES FROM OBSERVATION WELLS MP1 (R/R = 0.12), MP6 (R/R = 0.37), MP2 (R/R = 0.51), MP5 (R/R = 0.65), MP4 (R/R = 0.83) AND MP3 (R/R = 0.89). SOLID BLACK MARKERS REFER TO BOTTOM SCREENS, WHITE MARKERS REFER TO INTERMEDIATE LEVEL SCREENS. THE DASHED LINE CORRESPONDS TO THE OGATA-BANKS ANALYTICAL SOLUTION IN RADIAL COORDINATES FOR A POROSITY OF 0.356, A TOTAL PORE VOLUME OF 0.950 m³ AND A LONGITUDINAL DISPERSIVITY OF 0.3 M. REPORTED PV FRACTIONS ARE WITH RESPECT TO THE TOTAL POROSITY OF THE SATURATED SOIL DURING THE EXPERIMENT. 149

FIGURE 61. LNAPL (DIED RED) RECOVERY IN THE SAND TANK EFFLUENT. BOTH LNAPL RECOVERY MECHANISMS ARE SHOWN: MOBILIZATION (8TH VIAL FROM THE LEFT) AND MICELLAR SOLUBILIZATION (STARTING AT 9TH VIAL FROM THE LEFT) 150

FIGURE 62. LNAPL, SURFACTANT AND BR- CONCENTRATIONS AT THE SAND TANK EXTRACTION WELL AS A FUNCTION OF THE CUMULATIVE VOLUME OF MICELLAR SOLUTION INJECTED. ONLY DISSOLVED BTEX CONCENTRATIONS ARE SHOWN (MOBILIZED FRACTION IS NOT SHOWN). TOP AXIS PV FRACTION IS WITH RESPECT TO THE TOTAL POROSITY OF THE SATURATED SOIL DURING THE EXPERIMENT. 151

FIGURE 63: RESIDUAL LNAPL SATURATION PROFILES AT THE END OF ALL REMEDIATION OPERATIONS. THE WATER LEVEL RANGE ILLUSTRATED EXTENDS FROM THE MAXIMUM WATER LEVEL MEASURED AT THE INJECTION WELL TO THE MINIMUM WATER LEVEL MEASURED AT THE EXTRACTION WELL..... 152

FIGURE 64: RELATIVE PERMEABILITIES OF THE WETTING (WATER) AND NON-WETTING (LNAPL) FLUIDS AS A FUNCTION OF THE REDUCED EFFECTIVE WATER SATURATION S_{WE} . FROM RIGHT TO LEFT, SAMPLES WERE COLLECTED RESPECTIVELY BETWEEN ELEVATIONS 0.0-0.2 M, 0.2-0.4 M, 0.4-0.6 M AND 0.6-0.7 M. ELEVATION 0.0 M CORRESPONDS TO THE BASE OF THE SAND TANK..... 153

FIGURE 65. TRACER CONCENTRATION VERSUS DISTANCE RELATIONSHIPS AT $S_{OR} > 0$ AFTER THE INJECTION OF 2 DIFFERENT TRACER SOLUTION VOLUMES. ON EACH PLOT, FROM LEFT TO RIGHT, EXPERIMENTAL DATA COME FROM OBSERVATION WELLS MP1 ($R/R = 0.12$), MP6 ($R/R = 0.37$), MP2 ($R/R = 0.51$), MP5 ($R/R = 0.65$), MP4 ($R/R = 0.83$) AND MP3 ($R/R = 0.89$). ALL MARKERS REFER TO BOTTOM LEVEL SCREENS. DASHED LINES CORRESPOND TO THE OGATA-BANKS ANALYTICAL SOLUTION WITH A ACCESSIBLE POROSITY OF 0.103, A MOBILE PORE VOLUME OF 0.165 m^3 AND A LONGITUDINAL DISPERSIVITY OF 0.2 M. REPORTED PV FRACTIONS ARE WITH RESPECT TO THE TOTAL POROSITY OF THE SATURATED SOIL DURING THE EXPERIMENT.

..... 155

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Section perpendiculaire à l'écoulement (m ²)
α	Paramètre de van Genuchten (1/m)
α_L	Dispersivité longitudinale (m)
Br ⁻	Bromures
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylène
C	Concentration (mg/L)
C ₀	Concentration dans la solution d'injection (mg/L)
CDC	Courbe de désaturation capillaire
CE	Conductivité électrique (S/m)
Cl ⁻	Chlorures
COV	Composé organique volatil
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
C _u	Coefficient d'uniformité d'un sol
d ₁₀	Diamètre des grains correspondant à 10% passant sur une base massique (m)
d ₆₀	Diamètre des grains correspondant à 60% passant sur une base massique (m)
dh	Différence de charge hydraulique (m)
dl	Distance entre deux points de mesure de la charge hydraulique (m)
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid
dP _w	Différence de pression dans la phase aqueuse (Pa/m)
FCI	Fondation canadienne pour l'innovation
g	Accélération gravitationnelle (9,81 m/s ²)
GAC	Charbon activé
h	Charge hydraulique (m)

HDPE	Polyéthylène haute densité
INRS-ETE	Centre Eau Terre Environnement de l'Institut national de la recherche scientifique
k	Perméabilité intrinsèque d'un sol (m^2)
k_{ro}	Perméabilité relative à la phase organique
k_{rw}	Perméabilité relative à la phase aqueuse
K_{SAT}	Conductivité hydraulique d'un sol à la phase aqueuse (m/s)
$K_w(S_{oR})$	Conductivité hydraulique d'un sol à la phase aqueuse en présence d'une saturation résiduelle en LIL (m/s)
LIL	Liquide immiscible léger
LISTE	Laboratoire pour l'innovation scientifique et technologique de l'environnement de l'INRS
LID	Liquide immiscible dense
LNAPL	Light non-aqueous phase liquid
m	Paramètre de van Genuchten (sans unité)
MVE	Multiphase vacuum extraction
μ_o	Viscosité dynamique de la phase organique (Pa.s)
μ_w	Viscosité dynamique de la phase aqueuse (Pa.s)
n	Paramètre de van Genuchten (sans unité)
N_B	Nombre de Bond (sans unité)
N_{Ca}	Nombre capillaire (sans unité)
N_{Ca}^*	Nombre capillaire critique (sans unité)
N_{Ca}^{**}	Nombre capillaire représentant une désaturation complète (sans unité)
n_e	Porosité accessible
OD	Diamètre externe (m)
Pe	Nombre de Peclet (sans unité)
PV	Volume des pores (m^3)

PVC	Polychlorure de vinyle
Q_{ext}	Débit d'extraction (L/min)
Q_{inj}	Débit d'injection (L/min)
q_o	Flux volumique de la phase organique (m/s)
q_w	Flux volumique de la phase aqueuse (m/s)
r	Rayon (m)
R	Distance entre le puits d'injection et le puits d'extraction ou d'observation (m)
RDC	Programme de recherche et développement coopérative du CRSNG
ρ_w	Densité de la phase aqueuse (kg/m^3)
SEAR	Surfactant enhanced aquifer remediation
S_o	Saturation en LIL
S_{oR}	Saturation résiduelle en LIL
S_w	Saturation en eau
S_{we}	Saturation résiduelle effective en eau
S_{wR}	Saturation résiduelle en eau
σ_{ow}	Tension interfaciale entre les phases aqueuse et organique (N/m)
σ_{aw}	Tension de surface entre l'air et la phase aqueuse (N/m)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume (m^3)
VP	Volume des pores (m^3)
wt%	Pourcentage sur une base massique
v_w	Vitesse d'écoulement de la phase aqueuse (m/s)

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA
RÉHABILITATION IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES CONTAMINÉS
PAR DES HYDROCARBURES LÉGERS**

SECTION 1 : SYNTHÈSE

1 INTRODUCTION

Ce projet de recherche a été réalisé en partenariat avec la firme industrielle TechnoRem de Laval (Québec), dans le cadre d'une subvention de recherche et développement coopérative (RDC) offerte conjointement par TechnoRem et par le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG). Au mois de décembre 2010, TechnoRem a sollicité l'équipe du Professeur Richard Martel de l'INRS-ETE afin qu'elle participe au développement d'une approche combinant plusieurs technologies in situ pour la réhabilitation d'un site d'entreposage de produits pétroliers. Le site a été contaminé en 2003 suite à une fuite majeure de xylène dans le sol, entraînant l'accumulation d'une phase libre flottant sur le sommet de la nappe sur une superficie approximative de 8 200 m². Dans son plan d'action daté de janvier 2011, la stratégie proposée par TechnoRem au propriétaire du site comprenait l'application séquentielle des technologies de traitement in situ suivantes : 1) un rabattement de la nappe sur une hauteur de 1 à 2 m afin d'exposer à l'air la partie la plus contaminée des sols, couplé à l'extraction multiphase sous vide pour retirer la phase libre de xylène et à l'injection de chaleur pour entraîner la volatilisation du xylène exposé à l'air ; 2) le lavage à l'aide d'une solution tensioactive de la partie saturée des sols située sous le niveau rabattu de la nappe ; et 3) un polissage à l'aide d'un procédé de biodégradation augmentée par l'ajout de nutriments et d'une source de libération d'oxygène (le peroxyde d'hydrogène).

L'équipe de recherche de Richard Martel ayant développé depuis les années 90 une expertise dans la mise au point et l'étude de procédés de lavage de sol autant pour des cas théoriques de laboratoire (Bernardez *et al.*, 2009, K. E. Martel *et al.*, 1998a, R. Martel *et al.*, 1993, Robert *et al.*, 2006, St-Pierre *et al.*, 2004), que pour des problématiques particulières de sites (Grenier *et al.*, 2010, R. Martel *et al.*, 1998b, R. Martel *et al.*, 1998c, R. Martel *et al.*, 2004, R. Martel *et al.*, 1998d), celle-ci a vu en ce projet une opportunité unique d'élargir l'étude de l'applicabilité de la technologie du lavage des sols à une problématique plus complexe que celles étudiées jusqu'alors. La complexité de ce projet est relié à deux aspects: 1) Les propriétés hétérogènes des sols du site notamment composés de remblais divers et de couches de sol plus fin ; et 2) un contexte économique d'application à pleine échelle devant être obligatoirement réaliste. De plus, ce projet allait permettre à l'INRS-ETE de poursuivre le développement de son laboratoire d'essais de réhabilitation in situ de sols à une échelle intermédiaire (3D), mise en place à partir de 2009 aux Laboratoires pour l'innovation scientifique et technologique de l'environnement de l'INRS (LISTE). Ce laboratoire avait été développé initialement grâce à une subvention de la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI).

1.1 Présentation du site expérimental

Le site expérimental est un site à vocation industrielle en exploitation, qui a servi historiquement à l'entreposage de produits pétroliers et qui sert encore aujourd'hui au transbordement de produits pétroliers en provenance des bateaux naviguant sur le fleuve Saint-Laurent. On retrouve sur le site quelques réservoirs désaffectés, des merlons, plusieurs conduites hors terre permettant le transport des produits pétroliers, un égout pluvial majeur de même que les accès au quai principal (Figure 1).

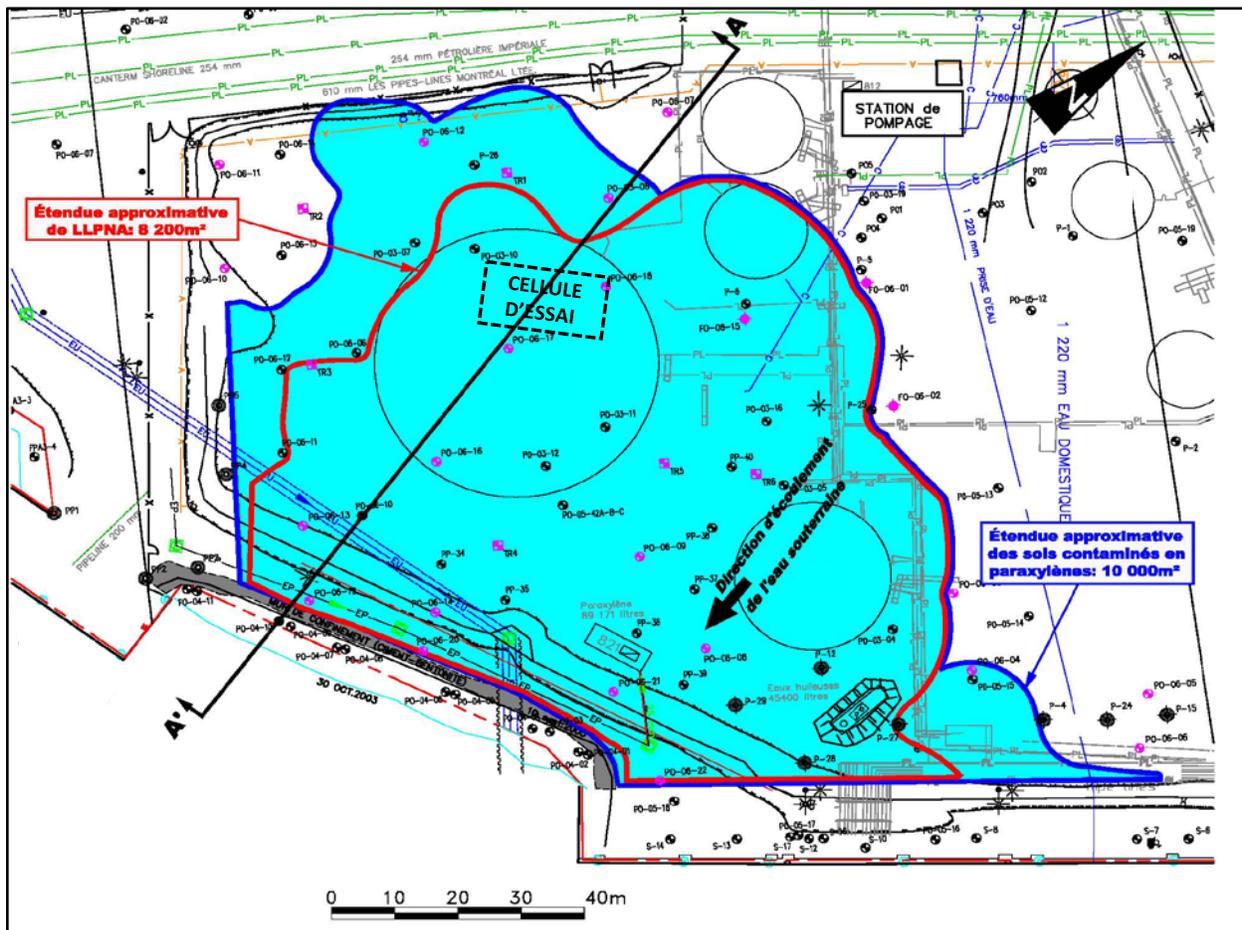


Figure 1. Présentation du site expérimental et étendue de la lentille de liquide immiscible léger (LIL (LLPNA sur la carte)) et des sols contaminés en xylène au-delà de 50 mg/kg, ce qui correspond au critère C de l'annexe II de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés du ministère du Développement durable, de l'environnement et de la lutte aux changements climatiques (d'après Biogénie, 2009). La cellule d'essai utilisée dans le cadre de ces travaux occupe une superficie de 200 m² dans le réservoir principal du site

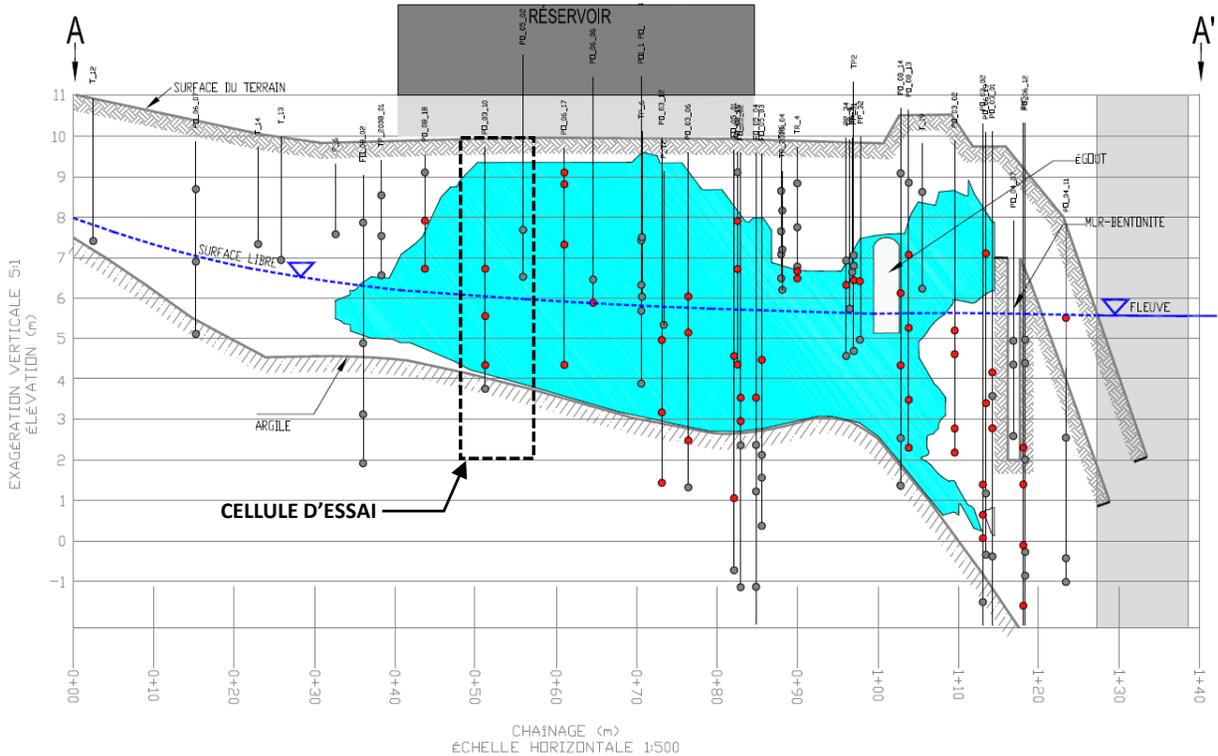
Un réservoir d'une capacité de 20 000 m³ est à l'origine de la fuite de xylène dans les sols (Figure 2). Le xylène est un hydrocarbure aromatique sous forme liquide utilisée dans la

fabrication de fibres de polyester. Sa densité mesurée en laboratoire est de $0,86 \text{ g/cm}^3$ à 20°C , et sa viscosité mesurée en laboratoire est de $0,65 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 20°C . Le xylène est donc moins dense et moins visqueux que l'eau.



Figure 2. Réservoir à l'origine de la fuite de xylène dans le sol sous-jacent

De nombreuses études de caractérisation du site ont été réalisées entre 2003 et 2010 par la firme Biogénie (Biogénie, 2009). Ces études ont permis de délimiter la superficie de la lentille de phase libre de xylène (Figure 1), de même que la superficie et l'étendue verticale de l'enveloppe de sol affectée par une concentration en xylène supérieure au critère C de l'annexe II de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés du ministère du Développement durable, de l'environnement et de la lutte aux changements climatiques (MDDELCC, 1998) (Figure 3).



NOTE: FIGURE REPRODUITE DU RAPPORT DE BIOGÉNIES, 2009.

Figure 3. Vue en coupe de l’enveloppe de sol contaminé au-delà du critère C, et localisation de la cellule d’essai (d’après Biogénie, 2009)

Les sols contaminés ont été rencontrés jusqu’à des profondeurs entre 5 et 7 m, et atteignent 10 m en bordure du fleuve. Cette profondeur pourrait s’expliquer par la pression hydraulique exercée sur le xylène au moment de la fuite, correspondant à l’élévation du niveau du produit dans le réservoir dont la hauteur atteint plus de 10 m. Une tranchée drainante et un écran suspendu de ciment-bentonite ont été aménagés suite à la découverte de la fuite en aval hydraulique du site pour intercepter la lentille de phase libre de xylène avant sa résurgence au fleuve (Figure 3). En amont de cette barrière, Biogénie rapporte que des épaisseurs de phase libre de xylène de 0,01 à plus de 1 m ont été fréquemment mesurées dans plus de 40 puits d’observation situés sur le site à partir de 2004. À l’intérieur de la zone de fluctuation du sommet de la nappe phréatique, qui s’étend sur une hauteur de 1 à 2 m, les concentrations en xylène dans les sols dépassent 20 000 mg/kg. Il est estimé que 80% de la masse de xylène présente sur le site se situe dans la partie saturée des sols. L’eau souterraine du site est également affectée par la présence de la lentille de phase libre, et des concentrations en xylène dissous excédant 50 000 ug/L ont été mesurées.

De façon générale, les sols présents jusqu'à 4 à 5 m de profondeur sont constitués d'un remblai hétérogène, et présentent une granulométrie très étalée et grossière. Le pourcentage de gravier est de plus de 50% dans cette couche. Le remblai influence les résultats de conductivité hydraulique mesurés in situ par des essais à choc hydraulique à l'intérieur des puits d'observation dont la crépine recoupe toutes les unités, et dont la moyenne se situe à 3×10^{-5} m/s. Les sols situés sous cet horizon graveleux sont constitués d'un sable graveleux ou silteux, et la conductivité hydraulique de cet horizon est variable. Cette couche repose sur l'unité de silt argileux de la mer de Champlain, qui est considérée comme imperméable. La minéralogie des sols est variée et on y retrouve, en plus du quartz et des feldspaths, des minéraux argileux et carbonatés. Les résultats de caractérisation de l'eau souterraine ont confirmé la présence de carbonates dans le milieu (eau dure).

Le site ayant déjà fait l'objet d'une contamination antérieure par un produit pétrolier plus lourd s'apparentant au diesel, le xylène retrouvé dans les sols du site comporte une fraction d'hydrocarbures pétroliers C₁₀ à C₅₀. La proportion de cette fraction est variable en fonction de la localisation sur le site.

1.2 Problématique

Le sujet de recherche de cette thèse porte sur l'utilisation du lavage des sols à l'intérieur d'un train de technologies in situ visant la réhabilitation des sites industriels contaminés par des produits pétroliers initialement présents dans le sol sous forme d'une lentille de liquide immiscible léger (LIL, ou *light non-aqueous phase liquid (LNAPL)*, aussi nommé liquide léger en phase non-aqueuse (LLPNA)). Bien que le projet ait été développé autour de la problématique environnementale spécifique au site expérimental, la portée du projet vise la problématique générale de l'applicabilité du lavage des sols sur les sites industriels caractérisés par une stratigraphie hétérogène et une contamination mixte.

1.2.1 Distribution des LILs à l'intérieur de la zone source

Lorsqu'un déversement à la surface d'un sol ou souterrain représente un volume suffisant pour que les LILs migrent en profondeur et atteignent le sommet de la nappe d'eau souterraine, ces derniers vont s'accumuler à l'interface eau-air, en raison de leur densité plus faible que celle de l'eau souterraine. Cette interface étant constituée d'une frange capillaire dont les propriétés dépendent de la texture des sols et des propriétés des LILs, la distribution des LILs à l'interface

résultera en un profil vertical de saturation variable en LIL, qui dépendra également de cette texture (Charbeneau *et al.*, 2000). L'accumulation d'une quantité suffisante de LIL peut entraîner une dépression du sommet de la nappe, et une quantité significative de LIL peut se retrouver sous le niveau initial du sommet de la nappe. Aussi, la fluctuation saisonnière du sommet de la nappe va entraîner des modifications au profil vertical de saturation en LIL, et occasionne le piégeage par des forces capillaires d'une fraction des LILs dans la partie saturée des sols (Hunt *et al.*, 1988). Le résultat de ces processus de migration, d'accumulation et de variation des conditions crée une zone source de LIL dans le milieu poreux, distribuée autant dans la zone non saturée des sols que dans la zone saturée (NRC, 2004). À l'intérieur de cette zone source, les LILs sont présents sous forme de phase libre et continue d'un pore à un autre, piégés dans les pores du sol à différents degrés de saturation, adsorbés aux particules de sols et dissous dans l'eau souterraine.

La Figure 4 présente le profil vertical de la saturation en xylène mesurée à l'intérieur de la cellule d'essai aménagée dans le réservoir (Figure 3). Une colonne y présente également la stratigraphie simplifiée du site, et le niveau du sommet de la nappe y est illustré. Sur le site expérimental, la fluctuation de la nappe se fait sur une hauteur de 1 à 2 m et est due aux variations saisonnières et aux variations du niveau du fleuve, avec lequel le site est en lien hydraulique.

Les données de caractérisation antérieures indiquent que cette zone source est à l'origine d'une migration soutenue de composés pétroliers dans l'environnement vers des récepteurs sensibles (Biogénie, 2009). En général, ces processus de migration dépendent des propriétés de l'environnement de la zone source et du LIL, et sont les suivants (CCME, 2008): Propagation des particules de sol contaminé dans l'environnement (circulation de véhicules, excavation, transport éolien des poussières), volatilisation et transport des vapeurs de LIL dans l'air, résurgence de LIL en phase libre ou en phase dissoute dans les égouts, les eaux de surface ou les sources d'approvisionnement en eau souterraine. Dans le cas du site à l'étude, les récepteurs sont les utilisateurs du site industriel en opération, et le fleuve Saint-Laurent. Afin de protéger ces récepteurs, la réhabilitation de la zone source est donc nécessaire et même obligatoire en vertu de la loi (MDDELCC, 1998). À titre d'exemple, le critère C pour le xylène de l'annexe II de la Politique applicable aux sites industriels est fixé à 50 mg/kg. En comparant cette valeur avec celles du profil présenté à la Figure 4, le pourcentage des LILs présents à l'intérieur de l'horizon le plus contaminé et qui doit être retiré pour atteindre ce critère est supérieur à 99,5%.

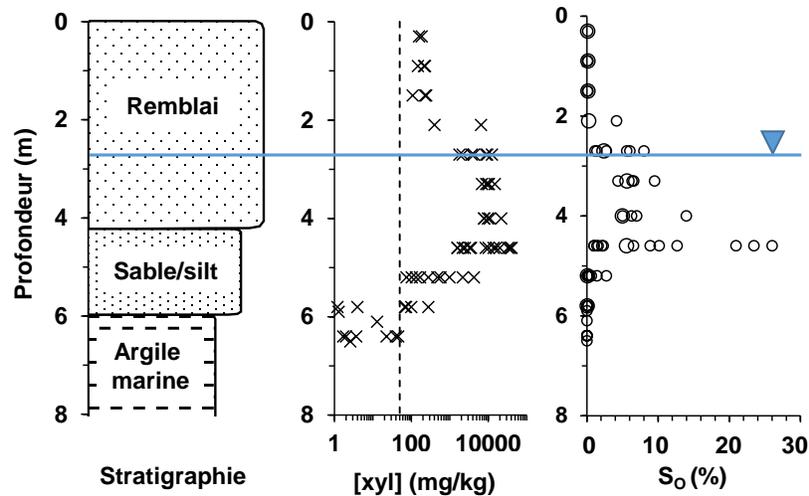


Figure 4. Profil de saturation (S_o) et de concentration équivalente en xylène ([xyl]) à l'intérieur de la cellule d'essai au site expérimental d'une superficie de 200 m². Profils basés sur 91 échantillons de sol, prélevés entre la surface et 6.5 m de profondeur. Le critère de 50 mg/kg pour le xylène est indiqué, de même que la profondeur moyenne du sommet de la nappe (2,8 m)

1.2.2 Réhabilitation complète des zones sources

L'excavation des sols contaminés et le remblayage du site avec un sol propre permet la réhabilitation complète des zones sources, mais génère de nombreux impacts environnementaux: exposition à l'air libre des fractions volatiles des LILs, gestion d'eau pompée et contaminée, déplacement du problème de décontamination vers un autre site et camionnage intensif (Harbottle *et al.*, 2007). Des contraintes physiques peuvent également rendre impossible l'excavation des sols. Ces contraintes sont de natures diverses et peuvent correspondre à la présence de sol contaminé en grande profondeur, de réservoirs hors terre, bâtiments ou autres infrastructures sur le site, de cours d'eau ou de routes à proximité du secteur contaminé. Des activités industrielles ayant cours sur le site et ne pouvant être interrompues constituent également une contrainte à l'excavation de l'enveloppe de sol contaminé. L'ensemble de ces contraintes est présent au site expérimental, à l'exception de la présence d'une route.

Depuis les années 1990, plusieurs techniques de réhabilitation *in situ* ont été développées afin d'abaisser les concentrations résiduelles en LILs dans les aquifères. Ces méthodes sont basées sur le transfert des contaminants dans l'eau (*pump and treat*), le transfert des contaminants dans l'air et leur biodégradation (aération *in situ* ou air sparging) (Suthersan *et al.*, 2004), l'extraction multiphase sous vide des LILs (Suthersan *et al.*, 2004), l'oxydation chimique par l'injection de réactifs (Siegrist *et al.*, 2014), la solubilisation ou la mobilisation des LILs par

injection de solutions tensioactives composées de tensioactif/alcool/polymère (Childs *et al.*, 2006, Dwarakanath *et al.*, 2000, R. Martel *et al.*, 2004, McCray *et al.*, 2011, Ramsburg *et al.*, 2005, Sabatini *et al.*, 2000, Shiao *et al.*, 2003) ou la volatilisation, solubilisation et mobilisation par injection de vapeur (Hunt *et al.*, 1988).

L'extraction multiphase sous vide (*bioslurping*) est une technologie in situ conventionnelle qui permet le traitement d'une zone source contaminée initialement par une lentille de phase libre de LILs (Suthersan *et al.*, 2004). Cette technologie consiste à entraîner un mouvement des LILs en phase libre vers un puits vertical de récupération à l'aide d'un gradient de pression appliqué à l'intérieur de la lentille de LIL. Cette technologie permet aussi la capture de la fraction volatilisée des LILs présents dans la zone non saturée des sols. Cependant, cette technologie ne permet pas le traitement complet de la masse de contaminant présent dans la zone source. Différents processus tels que le détachement (*snap-off*) ou le contournement (*by-pass*) entraînent le piégeage d'une saturation résiduelle en LIL par les forces capillaires (Lake, 1989). La saturation résiduelle est définie par le volume de LIL piégé et immobile par unité de volume des pores. Les forces capillaires dépendent de la texture des sols (dimension des pores), de la tension interfaciale entre les phases aqueuses et organiques, et de la mouillabilité du système. Plusieurs valeurs de saturations résiduelles correspondant à différentes textures de sol sont rapportées dans la littérature (Mercer *et al.*, 1990). Les valeurs de saturations résiduelles sont également plus élevées si le sol est initialement complètement saturé en LIL (Lake, 1989). Les valeurs rapportées par Mercer *et al.* (1990) varient entre 13 et 18% pour les sables humides moyens et de 18 à 26 % pour les sables fins, ce qui correspond à la plage de valeurs observées sur la cellule d'essai du site (Figure 4).

Une fois la saturation résiduelle atteinte, le LIL devient immobile dans les pores du sol et la récupération de LIL par le système d'extraction se limite alors aux fractions dissoute dans l'eau souterraine et volatilisée dans l'air. En raison de la faible solubilité des LILs dans l'eau souterraine, la proportion que représente la fraction dissoute récupérée par le système est négligeable, et les LILs présents dans la zone saturée des sols à saturation résiduelle ne sont pas en contact avec l'air et ne peuvent donc pas être volatilisés vers les puits de récupération. L'horizon contaminé présent dans la zone saturée des sols peut être dénoyé par un système de rabattement de nappe et ainsi exposé à l'air. La récupération des LILs résiduels sous forme volatilisée dans la zone vadose ou dans l'horizon dénoyé de la zone saturée peut être significative dans le cas des composés organiques volatils tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène ou les isomères du xylène et à l'intérieur d'environnements perméables

favorables à la circulation d'air. Cependant, plusieurs facteurs liés à la nature du milieu poreux comme à celle du LIL peuvent limiter la volatilisation des LILs résiduels exposés à l'air : Un LIL non volatil (ex. diésel) ou un mélange d'un LIL volatil avec une fraction d'hydrocarbures plus lourds qui abaissent la pression de vapeur du composé, une faible perméabilité relative à l'air causé par une faible perméabilité intrinsèque du milieu ou par la présence d'une saturation résiduelle en eau importante (frange capillaire), ou l'incapacité de rabattre la nappe et dénoyer l'horizon contaminé des sols pour des raisons techniques. Dans le cas du site à l'étude, la présence de la couche d'argile à une profondeur de 6 m limite le rabattement possible aux puits d'extraction, l'écoulement d'air dans l'horizon de sol fin sous le remblai est limité par la présence d'une frange capillaire importante, et la pression de vapeur du xylène est réduite par son mélange avec le diesel présent en proportion de 25% massique dans le LIL.

Dans de telles situations, l'application de technologies complémentaires à celle de l'extraction multiphase sous vide est requise pour réduire davantage les concentrations en LIL dans les sols jusqu'à l'atteinte du critère. Le lavage des sols est une technologie qui a un bon potentiel pour réduire davantage les concentrations en LIL à la suite de l'opération d'un système d'extraction multiphase sous vide. Le lavage de sol consiste à faire circuler dans toute la zone à traiter une solution tensioactive qui permet la récupération des LILs au moyen de puits d'extraction. Ces solutions peuvent être composées de tensioactifs (*surfactant*), d'alcools, de solvants organiques, de polymères, d'agents modifiant le pH et de sel (R. Martel *et al.*, 1998b). Il existe 3 mécanismes de récupération des LILs par les solutions de lavage: le déplacement immiscible (ou la mobilisation), le déplacement miscible (ce qui inclut la solubilisation micellaire et le déplacement miscible à l'aide d'un alcool), et la formation d'une phase intermédiaire de microémulsion. L'application de ces mécanismes dépend de la composition de la solution de lavage et de l'interaction entre cette solution, le LIL et le milieu poreux (Dwarakanath *et al.*, 2000, Falta, 1998, Sabatini *et al.*, 2000, St-Pierre *et al.*, 2004).

Plusieurs projets de lavage de sol aux solutions tensioactives ont été réalisés, et certains à une échelle pilote (Childs *et al.*, 2006, Falta *et al.*, 1999, Grenier *et al.*, 2010, R. Martel *et al.*, 1998c, R. Martel *et al.*, 2004, McCray *et al.*, 2011, Ramsburg *et al.*, 2005, Shiau *et al.*, 2003). La technologie est toujours en développement, et peu de projets ont atteint le stade d'application à pleine grandeur (Dugan *et al.*, 2010). Les 2 projets réalisés par Shiau *et al.* (2003) sont particulièrement intéressants, car ils visaient une problématique de LILs légers (essence et diesel), dans une perspective d'application séquentielle du lavage de sols et de l'oxydation chimique in situ à l'intérieur d'anciennes fosses à réservoirs pétroliers. Avec une combinaison

des tensioactifs anioniques AOT et Calfax 16L-35, à une concentration massique totale de 0,94%, une phase intermédiaire de microémulsion a été créée in situ au contact des LILs. À l'intérieur de cette phase coalescente, la solubilisation apparente des LILs a été maximisée, et la tension interfaciale minimisée. Le lavage de sol a entraîné une réduction de 65 à 99% des LILs dans les sols composés de silt sableux, de silt et d'argile silteuse, ou d'alluvions sableux. L'étape de polissage par oxydation chimique in situ était nécessaire afin d'atteindre les critères de réhabilitation du site.

Le mécanisme de déplacement immiscible (ou mobilisation) à l'aide de solutions de lavage à faible concentration massique (<1% massique) est particulièrement intéressant, car il permet d'utiliser le même système d'extraction et de traitement des effluents que la technologie de l'extraction multiphase sous vide. Cette approche n'entraîne pas d'augmentation significative de la concentration en LIL dissous, car la solubilisation micellaire du produit n'est pas favorisée. Aussi, économiquement parlant, c'est le seul scénario de lavage de sol pouvant être appliqué sur un site contaminé de grande envergure.

Cependant, dans des cas d'architectures complexes de zones sources, le lavage des sols ne permet pas l'enlèvement complet des LILs résiduels (Childs *et al.*, 2006, Soga *et al.*, 2004). Par contre, l'enlèvement partiel réalisable par le lavage des sols permet d'envisager l'application subséquente de technologies de polissage telles que l'oxydation chimique in situ ou la biodégradation, qui ne sont pas applicables en présence de concentrations équivalentes aux saturations résiduelles laissées par l'extraction multiphase sous vide (Riser-Roberts, 1998, Shiau *et al.*, 2003). Aussi, des études en laboratoire (Sale *et al.*, 2001) et sur le terrain (Wood *et al.*, 2005) ont démontré que la réhabilitation partielle des zones sources peut entraîner une baisse significative sur le flux en contaminants dissous qui est issu d'une zone source. Dans certaines juridictions, cette baisse peut permettre l'atteinte de critères spécifiques qui sont basés sur une évaluation des risques.

1.2.3 Défis liés à l'application du lavage des sols sur des sites hétérogènes

Certains défis spécifiques à l'application de la technologie du lavage des sols sur des sites hétérogènes ont été documentés dans la littérature. Ces défis sont associés à l'efficacité de balayage des zones sources hétérogènes, l'efficacité de déplacement des LILs à l'intérieur de la zone balayée, et à la mise au point des solutions de lavage.

Les défis reliés au balayage inégal de couches de sols de perméabilités différentes par les solutions injectées ont été étudiés à des échelles de laboratoire (K. E. Martel *et al.*, 1998a,

Robert *et al.*, 2006, Silva *et al.*, 2012), et aussi à une échelle pilote (R. Martel *et al.*, 2004). Ces essais ont démontré que l'ajout d'un polymère rhéofluidifiant permet d'homogénéiser l'écoulement des solutions dans des couches de perméabilités différentes. Le polymère peut être injecté sous forme d'un banc séparé de la solution de lavage, ou peut être inclus dans la solution de lavage. Cependant, lorsqu'appliquée à l'intérieur d'un aquifère à nappe libre, l'augmentation de la viscosité de la solution de lavage par l'ajout du polymère entraîne une augmentation du gradient hydraulique. Dans le cas de sols de faible perméabilité, cette augmentation peut se solder par un gradient hydraulique irréaliste (Hunt *et al.*, 1988, Wilson *et al.*, 1984). Aussi, l'impact du profil typique de saturation résiduelle en LIL sur l'efficacité de balayage des solutions de lavage n'est pas rapporté dans la littérature. La perméabilité relative à la phase aqueuse est inversement proportionnelle à la saturation en LIL (Mualem, 1976, Parker, 1989), ce qui n'est pas favorable au balayage des horizons les plus contaminés par les solutions injectées. L'impact de ce profil en LIL résiduel sur la porosité accessible n'est pas rapporté non plus.

Dans le cas du mécanisme de récupération des LILs par déplacement immiscible (ou mobilisation), l'efficacité de déplacement est représentée par la courbe de désaturation capillaire (Lake, 1989). Cette courbe présente la relation entre le nombre capillaire et la saturation résiduelle dans les sols (ou un réservoir pétrolier), qui est spécifique au milieu testé (Figure 5). Le nombre capillaire représente le ratio entre les forces visqueuses visant à déplacer les LILs résiduels et les forces capillaires visant à les maintenir trappés (Pennell *et al.*, 1996). La mouillabilité du système et la distribution granulométrique sont les propriétés qui influencent le plus la forme et la position de la courbe de désaturation capillaire (Lake, 1989). Pour un nombre capillaire équivalent, les milieux exhibant une mouillabilité mixte ou une mouillabilité à la phase organique maintiendront une saturation résiduelle en LIL plus élevée que les milieux exhibant une mouillabilité à l'eau. Dans le domaine de la production de pétrole, il est bien connu que les réservoirs carbonatés sont plus difficiles à exploiter que les réservoirs de grès. Les réservoirs carbonatés exhibent typiquement une mouillabilité à l'huile ou mixte. Le pétrole occupe la paroi des grains et l'intérieur des pores les plus petits, ce qui explique la difficulté de sa production. Dans les réservoirs de grès, l'eau occupe la paroi des grains et l'intérieur des plus petits pores, et le pétrole occupe le centre des plus gros pores et est donc plus facile à produire. Dans le cas des aquifères contaminés par des LILs, Dwarakanath *et al.* (2002), Jackson et Dwarakanath (1999) et Powers *et al.* (1996) ont démontré que la nature du LIL est également en grande partie responsable de la mouillabilité des systèmes où le sol est composé de quartz ou d'alluvions (>90% d'aluminosilicates), et que la désaturation capillaire dans des

environnements à mouillabilité mixte s'opère à des nombres capillaires de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevés que dans des environnements exhibant une mouillabilité à l'eau. Cependant, une telle évaluation à l'intérieur de sites hétérogènes composés de remblai et d'une fraction de minéraux carbonatés et argileux n'est pas rapportée dans la littérature portant sur la réhabilitation des aquifères. De plus, l'impact de la distribution granulométrique des grains n'a pas été documenté non plus. Contrairement à des alluvions, cette distribution granulométrique peut être très étalée à l'intérieur de remblais composés de matériaux divers tels que ceux rencontrés au site expérimental.

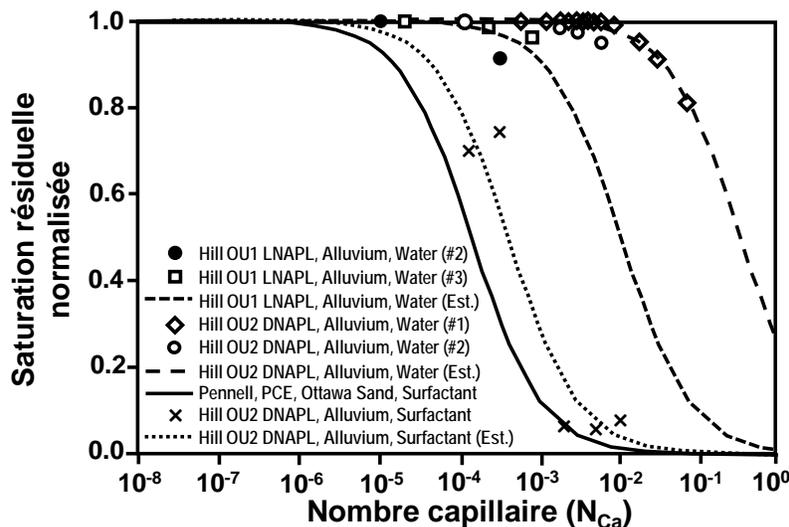


Figure 5. Exemples de courbes de désaturation capillaire (tiré de Dwarakanath *et al.*, 2002)

Ces études antérieures indiquent que la composition optimale d'une solution de lavage dépend largement des propriétés spécifiques aux sites. Sur les sites hétérogènes composés en partie par des remblais et contaminés par un mélange de LILs tel que le site expérimental de ce projet, plusieurs influencent la compatibilité des solutions de lavage, telles que la présence de particules fines pouvant être remobilisée, la présence de minéraux variés et chargés négativement (silice) ou positivement (carbonates) entraînant l'adsorption des tensioactifs, la présence de cations dans l'eau souterraine pouvant précipiter et former un sel avec des molécules de tensioactifs, et la nature du LIL pouvant entraîné la formation d'une macroémulsion visqueuse. Les études de cas dans la littérature concernant la mise au point de solution de lavage pour le déplacement immiscible (mobilisation) des LILs à l'aide de solutions à faible concentration massique ne sont pas largement rapportées.

1.3 Hypothèse et objectifs spécifiques de recherche

À la lumière de l'information présentée précédemment, le projet pose l'hypothèse de recherche principale suivante :

- Les conditions spécifiques existantes à l'intérieur des zones sources de LIL présentes sur des sites industriels hétérogènes affectent et limitent le potentiel de rendement du lavage des sols à l'aide de solutions à faibles concentrations massiques (<1%). Il est cependant possible de quantifier ces conditions à l'aide d'essais réalisés en laboratoire et sur le terrain, et une mise à l'échelle adéquate des résultats de ces essais permet de prédire l'applicabilité de la technologie avant même la réalisation d'un essai à l'échelle pilote plus coûteux et contraignant.

Afin de vérifier cette hypothèse de recherche, quatre objectifs spécifiques ont été formulés dans le cadre de ce projet de recherche:

- Objectif **no. 1** : Développer une approche générale permettant de caractériser le contexte hydraulique d'application de la technologie, de mesurer l'uniformité du balayage d'une zone source hétérogène, d'estimer quel pourrait être la fraction de LIL résiduel récupérable par le lavage des sols, de prédire le volume requis de solution de lavage ;
- Objectif **no. 2** : Optimiser une solution de lavage en fonction des propriétés spécifiques au site et tester la technologie du lavage des sols à l'aide d'une solution à faible concentration en tensioactif (<1%) à l'intérieur de conditions réelles et représentatives d'un site hétérogène ;
- Objectif **no. 3** : Quantifier l'impact des propriétés hétérogènes des sols (perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie), du LIL (mélange) et de l'eau souterraine (dureté) sur les cibles de récupération du LIL résiduel et sur le volume requis de solution de lavage ;
- Objectif **no. 4** : Mettre au point un laboratoire d'essai à une échelle intermédiaire permettant de tester des approches de traitement in situ impliquant une combinaison de technologies dans des conditions contrôlées de laboratoire et à l'intérieur d'un environnement 3D représentatif d'un site réel.

1.4 Division du projet et organisation de la thèse

Suivant l'introduction présentée au chapitre 1, le chapitre 2 de la thèse propose un sommaire des méthodologies expérimentales. Le chapitre 3 présente les principaux résultats en fonction de ces six volets principaux qui composent le projet de recherche et qui sont présentés à la Figure 6 :

- Le volet 1 présente la caractérisation des phases présentes à l'intérieur de la zone source au site expérimental. Ces résultats sont repris dans l'ensemble des volets 2 à 5;
- Le volet 2 propose une approche générale permettant d'évaluer le potentiel de la technologie du lavage des sols pour une application sur un site hétérogène à partir des résultats d'un essai de traçage dans l'eau souterraine, d'un modèle numérique d'écoulement et de courbes de désaturation capillaires publiées dans la littérature. Il répond à l'objectif no. 1. Les résultats détaillés de ce volet de recherche sont présentés à l'intérieur d'une publication scientifique originale au Chapitre 5;
- Les volets 3 et 4 ont permis la mise au point de la solution de lavage et la réalisation d'un essai pilote au site expérimental. Ils répondent à l'objectif no. 2. Les résultats détaillés sont présentés à l'intérieur du rapport technique inclus à l'Annexe A. La rédaction de ce rapport technique était requise dans le cadre du partenariat avec la firme TechnoRem. Les données présentées dans ce rapport sont confidentielles et destinées au Ministère du Développement durable de l'environnement et de la lutte aux changements climatiques (2012), et n'ont pas fait l'objet d'une publication scientifique. Les données relatives à la mise au point de la solution de lavage ont cependant été intégrées à l'intérieur de la publication originale présentée au Chapitre 6;
- Le volet 5 propose une approche générale permettant de quantifier l'impact des propriétés hétérogènes des sols, du LIL et de l'eau souterraine sur les cibles de récupération, et répond à l'objectif no.3. Les résultats détaillés de ce volet de recherche sont présentés à l'intérieur d'une publication scientifique originale au Chapitre 6;
- Le volet 6 présente la réalisation d'un essai des technologies in situ de l'extraction multiphase sous vide et du lavage des sols à une échelle intermédiaire aux laboratoires de l'INRS-ETE et répond à l'objectif spécifique no. 4. Les résultats détaillés de ce volet de recherche sont présentés à l'intérieur d'une publication scientifique originale au Chapitre 7.

La dernière section du chapitre 3 (3.7) présente une discussion générale sur l'utilisation des résultats des volets précédents pour expliquer les résultats obtenus lors de l'essai pilote réalisé dans le cadre du volet 4. La Section 2 comprend trois publications originales issues des travaux. Dans les annexes se trouvent des résultats complémentaires qui ne sont pas compris dans ces trois publications.

Un autre essai à une échelle intermédiaire a été réalisé aux laboratoires de l'INRS-ETE, mais le traitement des données issues de cet essai n'a pas atteint le stade d'une publication originale. Un résumé des résultats principaux est présenté à l'Annexe II. Des avenues potentielles de traitement n'impliquant pas l'utilisation de tensioactifs ont été identifiées. Ces avenues sont basées sur l'augmentation des conditions favorisant l'assèchement des sols à des valeurs permettant l'atteinte du critère C applicable aux terrains industriels de 50 mg/kg pour le xylène (MDDELCC, 1998).

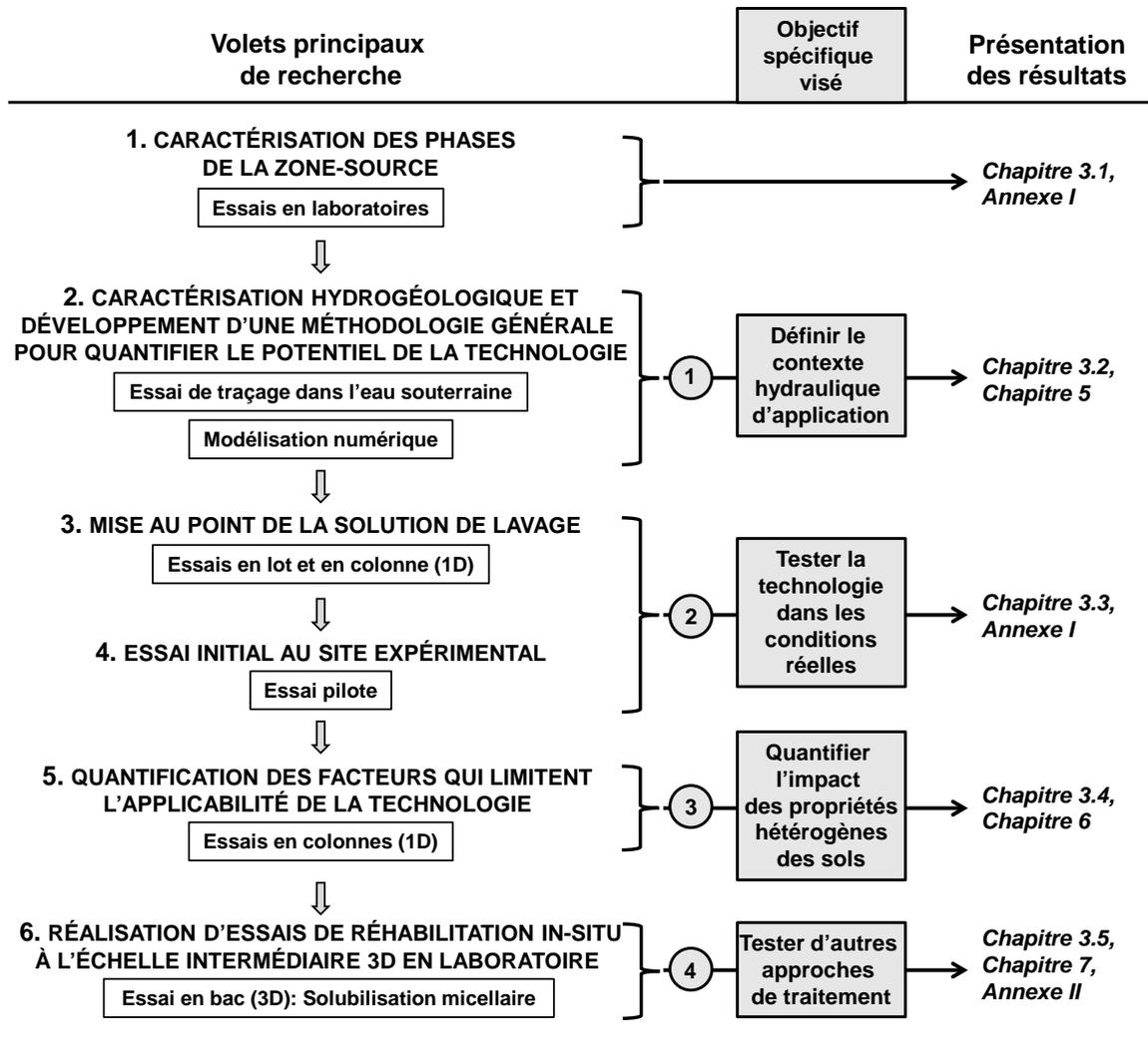


Figure 6. Méthodologie générale du projet de recherche et présentation des résultats. Les objectifs visés font référence à la sous-section 1.3. Les chapitres 5, 6 et 7 correspondent chacun à une publication originale (Section 2 : Articles)

2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les articles scientifiques présentés aux chapitres 5, 6 et 7 (Section 2) et le rapport technique inclus dans l'annexe I présentent les méthodes expérimentales utilisées pour la réalisation de chacun des volets du projet de recherche. Ce projet est fondamentalement basé sur la réalisation d'essais et l'acquisition de données expérimentales à différentes échelles : essais en laboratoire de caractérisation des phases (phase libre, eau souterraine, sols, solutions de lavage), essais en lot (*batch tests*), essais en colonne de sol (volume de sol de 150 cm³), essais en bac (volumes de sol de 2,3 et 3,3 m³) et essais sur le site expérimental (superficies de 25 et 100 m²). Cette section présente un sommaire des méthodologies employées et explique le rôle de chacune des échelles expérimentales dans le projet.

2.1 Essais en laboratoire de caractérisation des phases

Les essais en laboratoire de caractérisation des phases sont les essais standards qui ont permis de quantifier les propriétés physico-chimiques des phases : phase libre, eau souterraine, sols et solutions de lavage. Ces essais, colligés aux Tableau 1 à 3, ont été requis à toutes les étapes du projet, incluant celle de la caractérisation initiale du site.

Tableau 1. Essais en laboratoire de caractérisation des sols

Propriété	Méthode
Granulométrie	Tamisage à sec (fraction > 0.125 µm)
	Laser (fraction < 0,125 µm)
Minéralogie	Test qualitatif à l'acide (HCl, 10%)
	DRX, méthode de Rietveld

Tableau 2. Essais en laboratoire de caractérisation de l'eau souterraine et de la phase libre

Propriété	Appareil	Marque/modèle
Densité	Densimètre électronique	Anton Paar DMA-35
Viscosité	Viscosimètre capillaire	Cannon-Fenske Opaque
Tension de surface air-liquide	Caméra	First Ten Angstrom FTA-32
Tension interfaciale liquide-liquide	Caméra	First Ten Angstrom FTA-32
Angle de contact	Caméra	First Ten Angstrom FTA-32
Propriétés physico-chimiques ⁽¹⁾ : T, CE, pH, POR, OD	Sonde multiparamètres	YSI modèle 556

⁽¹⁾Température, conductivité électrique, pH, potentiel d'oxydoréduction, oxygène dissous

Tableau 3. Méthodes analytiques

Propriété	Méthode	Laboratoire
Teneur en eau dans les sols	Séchage à l'étuve	INRS-ETE
Matière organique	Perte au feu	INRS-ETE
Propriétés physico-chimiques de l'eau souterraine	Analyses standards	MAXXAM
Xylène dans les sols	GC-MS (EPA 8021B)	INRS-ETE
Xylène dans l'eau	GC-MS (EPA 8021B)	INRS-ETE
Dosage des tensioactifs anioniques	Titration colorimétrique (Clariant)	INRS-ETE
Dosage des traceurs Cl- et Br-	Chromatographie ionique	INRS-ETE
	Électrode spécifique	INRS-ETE

2.2 Essais en lot

Les essais en lot (*batch tests*) sont des essais réalisés à l'intérieur de fioles (10 à 1000 ml) qui ont permis de caractériser les interactions entre les phases aqueuses (eau souterraine, solutions de lavage), organiques (LIL) et la matrice de sol, dans une situation où le contact entre les phases a été artificiellement favorisé par une agitation et un temps de contact suffisants (Tableau 4). Les propriétés mesurées sont donc considérées à l'équilibre. Dans le cas des mesures de tensions interfaciales, une ségrégation des phases organiques et aqueuses par centrifugation a parfois été nécessaire.

Tableau 4. Sommaire des essais en lot

Interaction	Paramètre	Type d'essai
Compatibilité tensioactif – LIL	Viscosité de la phase organique	Qualitatif
Interaction solution de lavage – LIL – sol	Répartition de la phase organique entre les sols et l'eau (Powers <i>et al.</i> 1996)	Qualitatif
Réduction de la tension interfaciale	Tension interfaciale entre les phases organique et aqueuse	Quantitatif
Réduction de la tension de surface	Tension de surface air-phase aqueuse	Quantitatif
Adsorption du LIL sur le sol	Coefficient de distribution (K_D)	Quantitatif
Solubilité apparente	Concentration en xylène dans la solution de lavage	Quantitatif
Miscibilité	Diagrammes de phase	Quantitatif
Impact d'un alcool sur le point de fusion	État de la phase organique en fonction de la température	Semi-quantitatif

2.3 Essais en colonne (1D)

Les essais réalisés en colonne de sol (volume de sol de 150 cm³) ont permis de mesurer l'efficacité de déplacement du LIL à l'aide de différentes solutions de lavage à l'intérieur d'un contexte où le contact entre les solutions injectées et le LIL à saturation résiduelle dans la colonne est forcé par la nature 1D du montage. Les essais en colonne ont été réalisés sur des sols en provenance de trois sources différentes sur le site expérimental, et trois mécanismes de récupération du xylène ont été testés (Tableau 5). Les essais abandonnés pour des raisons techniques (colmatage, fuites) ou parce que les essais en duplicata n'ont pas donné de résultats équivalents, n'ont pas été considérés et ne figurent pas au tableau récapitulatif.

Les essais de déplacement immiscible à l'intérieur de l'échantillon Déblais de forage – Secteur 1 ont été réalisés dans l'objectif de produire les courbes de désaturation capillaire, et de mesurer l'adsorption du tensioactif et la remobilisation des particules fines. Ces essais ont été réalisés avec un montage original spécifiquement élaboré à cet effet et permettant d'effectuer des paliers à charge constante (Figure 7). Ce montage a été inspiré par celui présenté dans Dwarakanath *et al.* (1999). Les autres essais en colonne ont été réalisés selon la méthodologie générale présentée dans Martel et Gélinas (1996) et reprise dans plusieurs publications, dont St-Pierre *et*

al. (2004). Dans tous les cas, les volumes d'effluents et de LIL produits ont été mesurés de façon massique à l'aide d'une balance (Sartorius BP201s, précision de 0,0001 g).

Tableau 5. Sommaire des essais en colonne

Sols	Mécanisme de récupération étudié	Nb. d'essais en colonne réalisés	Objectifs
Série X2, X3 et X4	Déplacement immiscible (mobilisation)	9	Validation initiale du choix de la solution de lavage pour l'essai pilote
Série PO-02, PO-03 et PO-04	Déplacement immiscible (mobilisation)	4	Validation initiale du choix de la solution de lavage pour l'essai pilote
	Déplacement miscible (solubilisation micellaire)	1	Évaluation d'une alternative de traitement
	Déplacement miscible (lavage à l'alcool)	2	Évaluation d'une alternative de traitement
Déblais de forage – Secteur 1, tri granulométrique	Déplacement immiscible (mobilisation)	6	Courbe de désaturation capillaire Adsorption du tensioactif Remobilisation des particules fines
	Déplacement miscible (solubilisation micellaire)	10	Évaluation d'une alternative de traitement
	Déplacement miscible (lavage à l'alcool)	7	Évaluation d'une alternative de traitement

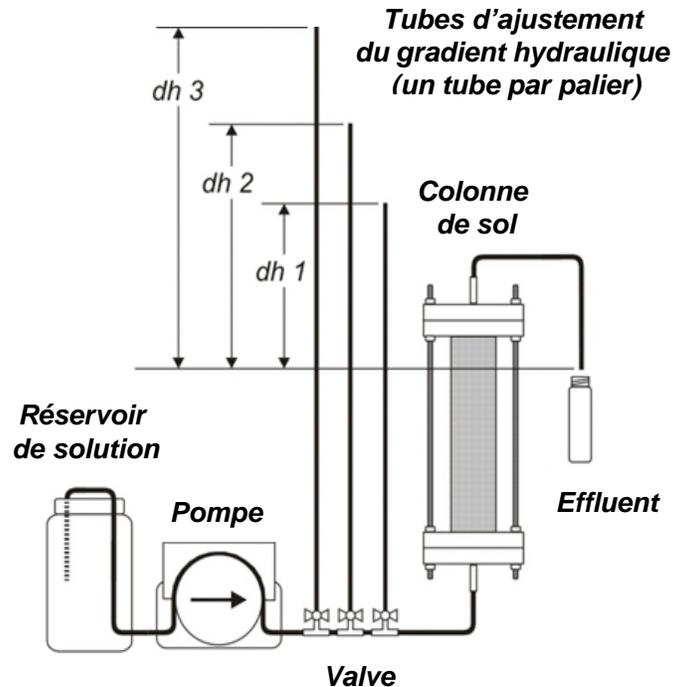


Figure 7. Montage expérimental permettant la réalisation d'essais en colonne à 3 paliers de pression constante

2.4 Essai en bac à l'échelle intermédiaire de laboratoire

Les essais en bac à l'échelle intermédiaire du Chapitre 7 et de l'Annexe II ont été réalisés à l'intérieur d'un bac triangulaire pouvant contenir jusqu'à 4 m³ de sol et représentant une fraction correspondante à 1/4 (Annexe II) ou 1/8 (Chapitre 7) d'un patron typique d'injection/extraction en 5 points (Figure 8).

Le montage expérimental qui inclut le bac, une unité d'extraction multiphase sous vide, un système d'injection et de suivi des solutions de lavage de même qu'une unité de traitement des effluents sur charbon activé permet de réaliser des essais de réhabilitation de sols à l'intérieur d'un environnement représentant les défis réels associés à ce type de réhabilitation :

- Une nappe libre et un gradient hydraulique limité dans l'espace ;
- La présence initiale d'une lentille de LIL en phase libre pouvant s'écouler dans le sol ;
- La présence d'une frange capillaire responsable de la mise en place de profils typiques de saturation résiduelle en LIL.

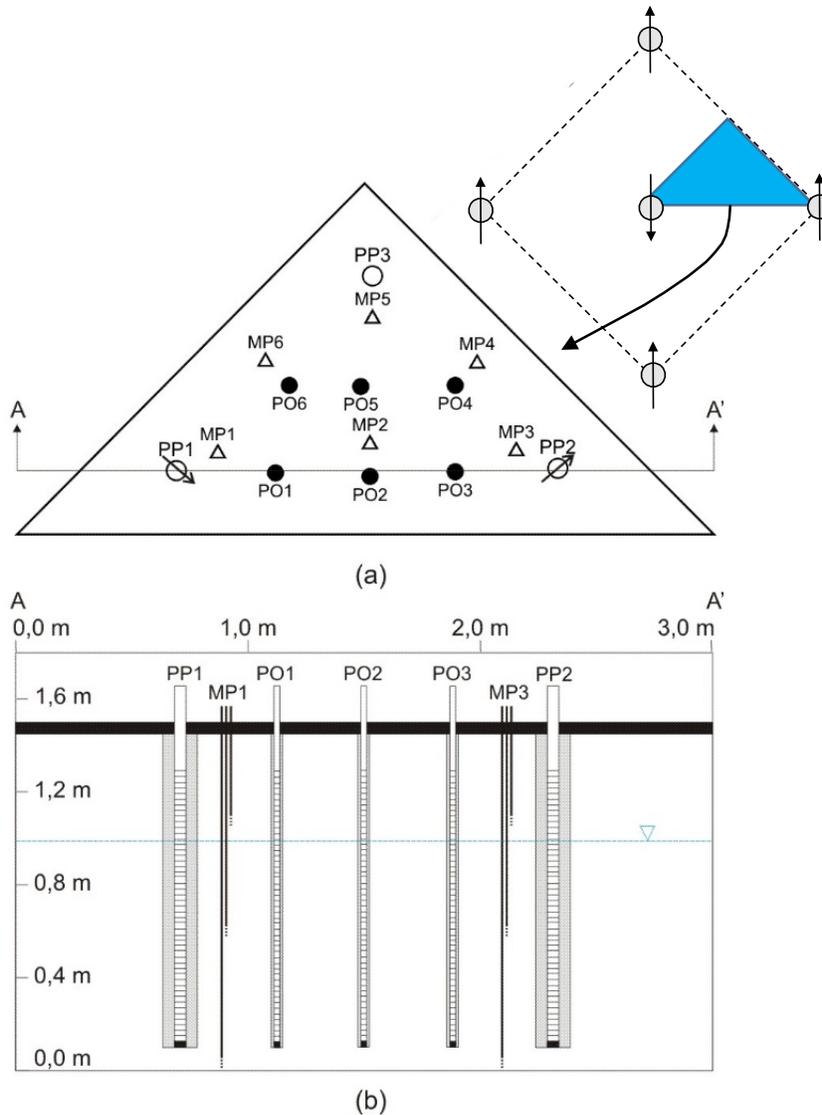


Figure 8. Vue en plan (a) et en coupe (b) de l'aménagement du bac contenant 3.5 m³ de sol utilisé pour la réalisation de l'essai à l'échelle intermédiaire. Dans cet exemple, le bac est aménagé afin de reproduire 1/8 du patron d'injection/extraction en 5 points (PP : puits d'injection ou d'extraction ; PO : puits d'observation ; MP : puits d'échantillonnage multi-niveaux)

Ce montage permet donc de tester, dans le cas d'une évaluation de la technologie du lavage des sols, l'effet combiné de l'efficacité de balayage des solutions injectées et de l'efficacité de déplacement des LILs par les solutions, peut importe le mécanisme de récupération privilégié (mobilisation ou solubilisation micellaire).

À l'intérieur du montage, des puits standards d'injection et d'extraction, des puits d'observation permettant le suivi de la piézométrie dans le sol, de même que des puits multi-niveaux d'échantillonnage ont été aménagés. Des capteurs de pressions et des sondes spécifiques pour

le suivi des chlorures et des bromures ont également été utilisés. Tous les réservoirs de solution d'injection ou de récupération des effluents sont également instrumentés afin de suivre les volumes respectifs de fluides qui transitent dans le bac. L'unité d'extraction multiphase sous vide permet de mesurer le débit d'air du système, sa pression, et d'échantillonner l'air extrait du bac. Le suivi des LILs volatilisés a été réalisé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (GC Photovac modèle Voyager).

Dans le cadre de ce projet, deux essais en bac à l'échelle intermédiaire ont été réalisés (Tableau 6).

Tableau 6. Essais en bac réalisés dans le cadre de ce projet

Essai	Type de sol et volume	Technologies testées	Objectifs	Présentation des résultats
Déplacement miscible	Sable (Site expérimental de Laval)	Extraction multiphase sous vide et lavage des sols	Mesurer l'impact du profil de saturation résiduelle en LIL sur le balayage	Chapitre 7
Drainage et ventilation forcée	Silt sableux (Site expérimental côtier)	Extraction multiphase sous vide et lavage des sols	Tester une alternative	Annexe II

2.5 Essais à l'échelle pilote sur le site expérimental

Deux essais ont été réalisés à l'échelle pilote sur le site expérimental : un essai de traçage dans l'eau souterraine sur une superficie de 25 m², et un essai de lavage de sols sur une superficie de 100 m². L'essai de traçage dans l'eau souterraine permet de mesurer l'uniformité du balayage d'une solution injectée dans les sols, et aussi de mesurer la fraction du milieu poreux qui participe à l'écoulement de la solution injectée, c.-à-d. la porosité accessible. Cet essai permet également de détecter la présence de courts-circuits hydrauliques et d'acquérir des données expérimentales permettant de calibrer un modèle numérique d'écoulement. L'essai de lavage de sols à l'échelle pilote vise à tester l'application de la technologie dans l'environnement réel du site expérimental.

Ces deux essais ont été réalisés à l'intérieur du réservoir, dans le secteur des essais pilotes d'extraction multiphase sous vide, d'injection de chaleur et de lavage des sols. Ce secteur couvre une superficie de 200 m². Le positionnement des puits consiste en 2 séries de 8 patrons réguliers en 5 points (*5-spot*) (Figure 9). L'aménagement comprend 8 puits d'injection (PS11-1 à

PS11-8), 15 puits d'extraction (P11-1 à P11-15) et 6 puits d'observation (PO-01 à PO-06). Le patron en 5 points (5-spot) a été choisi en raison du contrôle qu'il permet sur les solutions injectées (R. Martel *et al.*, 1998c). Le détail de l'aménagement des puits est présenté au chapitre 5, et un des patrons est illustré à Figure 10. Les puits ont tous été aménagés à 8 m de profondeur, à l'intérieur d'une lanterne de sable filtrant, et sont crépinés en continu entre les profondeurs de 2 et 8 m. Des intervalles d'échantillonnage ont été aménagés à l'intérieur des puits d'observation PO-05 et PO-06 pour la réalisation de l'essai de traçage dans l'eau souterraine. Le schéma de procédé de l'essai de traçage est présenté à la Figure 11. La Figure 12 présente le schéma du procédé de réhabilitation testé lors de l'essai pilote.

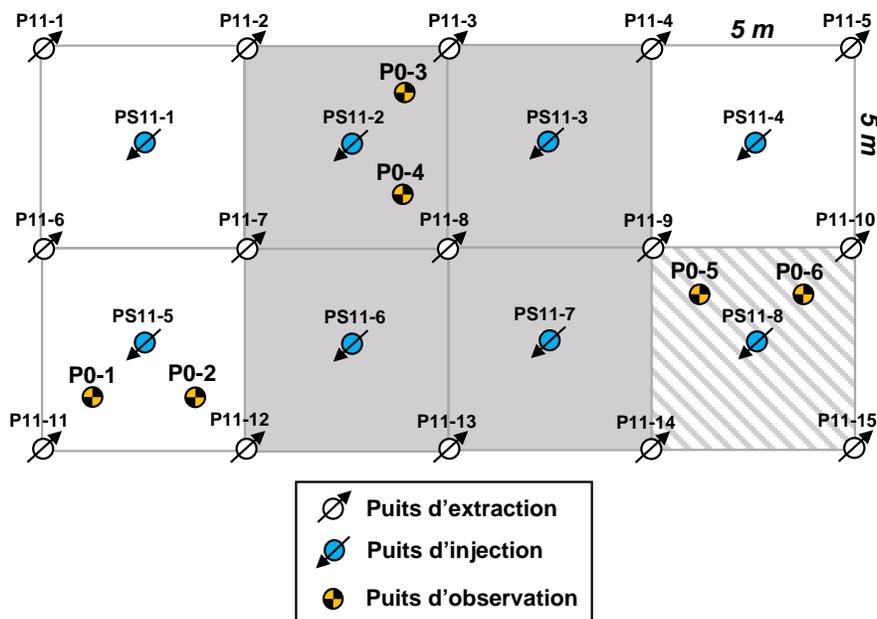


Figure 9. Schéma d'aménagement des puits de la cellule d'essai à l'intérieur du réservoir. En hachuré : patron (un) utilisé pour l'essai de traçage dans l'eau souterraine. En gris : patrons (quatre) utilisés pour la réalisation de l'essai de lavage des sols

Le Tableau 7 présente la stratégie de suivi et d'échantillonnage lors de l'essai de traçage dans l'eau souterraine, et le Tableau 8 présente la stratégie de suivi et d'échantillonnage lors de l'essai de lavage de sol.



Figure 10. Patron d'injection en 5 points situé dans le réservoir. Le puits d'injection PS11-2 est visible au centre du patron (en rouge), et les quatre puits d'extraction (P11-2, P11-3, P11-7 et P11-8) aux quatre coins du patron (en jaune). Deux puits d'observations (PO-03 et PO-04, en bleu) sont présents à mi-chemin entre le puits d'injection et deux puits d'extraction. Les conduites au sol font partie du système d'extraction multiphase en exploitation

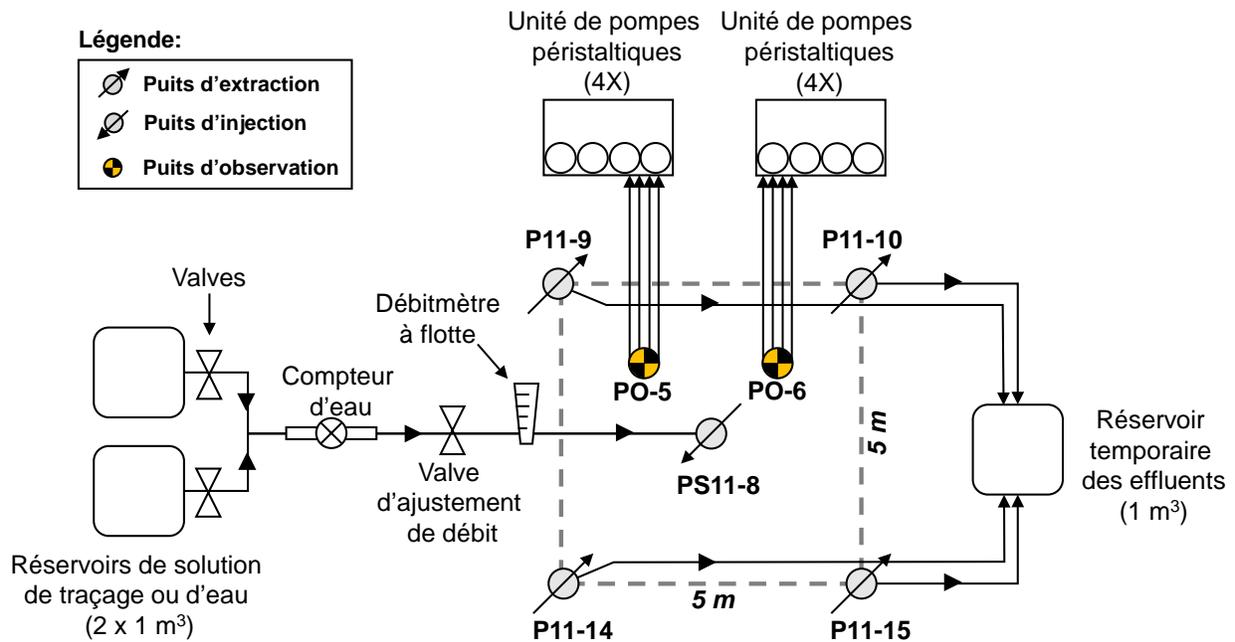


Figure 11. Schéma de procédé de l'essai de traçage dans l'eau souterraine

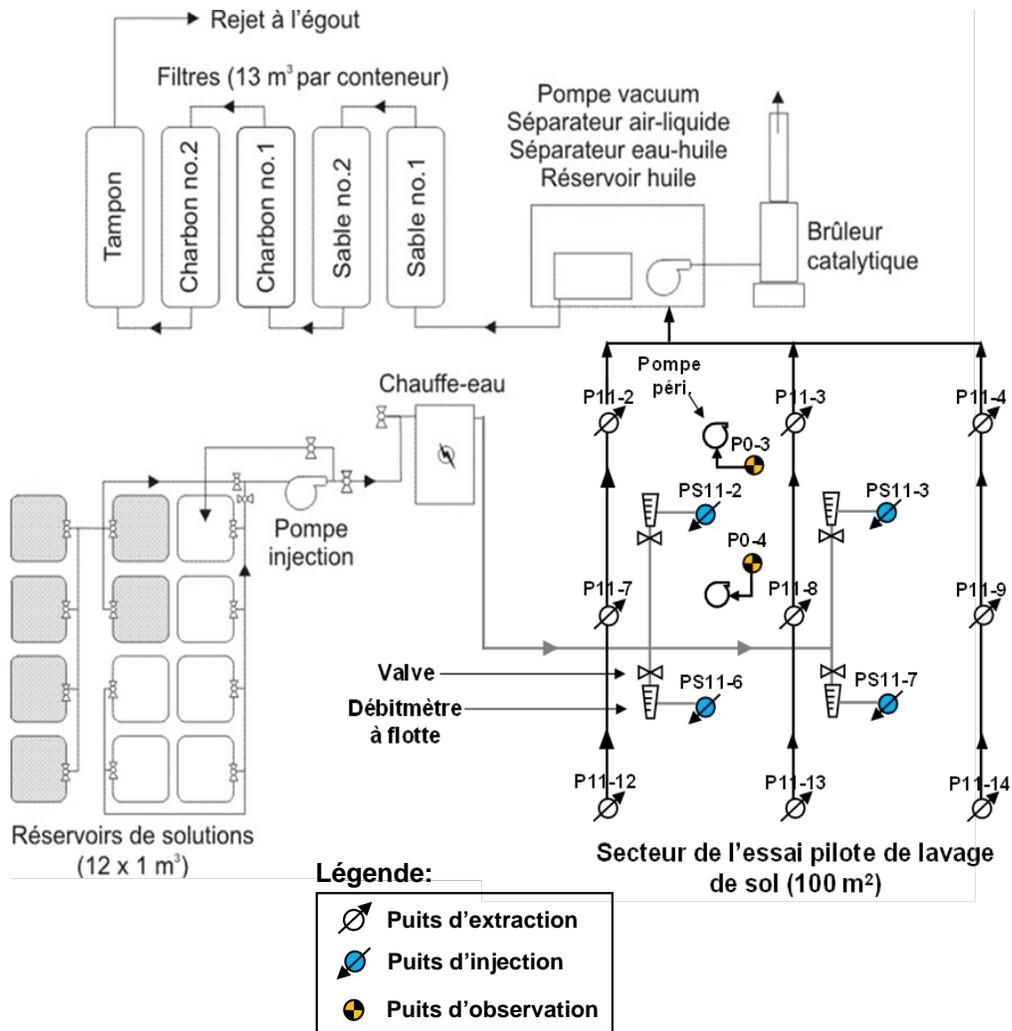


Figure 12. Schéma de procédé de l'essai pilote

Tableau 7. Stratégie de suivi et d'échantillonnage lors de l'essai de traçage dans l'eau souterraine

Paramètre	Point de mesure	Méthodologie	Précision	Fréquence
Volume total injecté	Compteur d'eau	Lecture directe	1 L	1 à 2 h
Débit d'injection	Tête des puits d'injection	Débitmètre à flotte	1 L/min	1 h
Concentration de la solution d'injection	Réservoirs d'injection	Échantillonnage direct et analyse par électrode sélective	2 mg/l (Cl, Br)	1/réservoir
Niveau piézométrique et épaisseur de phase libre	Puits d'observation (2x) et de pompage (4x)	Sonde à interface	0,5 cm	2 h (PO) et 4 h (PP)
Paramètres physico-chimiques (T, CE, pH)	Puits d'observation (2x ⁽¹⁾) et de pompage (4x)	Sonde YSI	T : 0,1 °C CE : 0,1 mS/cm pH : 0,1	1 à 2 h
Concentration en traceur dans l'eau souterraine	Puits d'observation (2x ⁽¹⁾) et de pompage (4x)	Pompe péristaltique et analyse électrode sélective	2 mg/l (Cl, Br)	1 à 2 h

⁽¹⁾ Quatre niveaux échantillonnés par puits

Tableau 8. Stratégie de suivi et d'échantillonnage lors de l'essai de lavage des sols

Paramètre	Point de mesure	Méthodologie	Précision	Fréquence
Volume total injecté	Compteur d'eau	Lecture directe	1 L	3 h
Température ligne d'injection	Chauffe-eau	Lecture directe (cadran)	2 °C	1hr
Pression ligne d'injection	Chauffe-eau	Lecture directe (cadran)	2 psig	1hr
Propriétés de la solution d'injection	Réservoirs de préparation et d'injection	Sonde YSI	T : 0,1 °C CE : 0,1 mS/cm pH : 0,1	1/réservoir
Débit d'injection	Tête des puits d'injection	Débitmètre à flotte	1 L/min	1 h
Niveau d'eau et température de l'eau souterraine	PO-04 et PS11-6	Capteur de pression	<0,5cm <0,5°C	0,5 min
Niveau piézométrique et épaisseur de phase libre	Puits d'observation (2x) et de pompage (5x)	Sonde à interface	0,5 cm	2 h (PO) et 4 h (PP)
Paramètres physico-chimiques (T, CE, pH)	Puits d'observation (2x) et de pompage (5x)	Sonde YSI	T : 0,1 °C CE : 0,1 mS/cm pH : 0,1	2 h (PO) et 4 h (P)
COV dans l'air extrait	Sortie de la pompe vacuum	Appareil Eagle RKI	5% de la lecture	2 h
Température du sol en fonction de la profondeur	PS11-2, PO11-3, PO-04, P11-3 et P11-8	Câble thermocouple	0,1 °C	2 à 4 h
Concentration en traceur et en xylène dans l'eau souterraine	PO-03, PO-04, P11-7, P11-8, P11-9, P11-12 et P11-14	Pompe péristaltique et analyse GC-MS	2 mg/l (Cl, Br)	2 h
Concentration en xylène dans l'eau en traitement	Avant et après les bacs de sable filtrant (2X) et de charbon activé (2X)	Pompe péristaltique et analyse GC-MS	1 mg/L	8 h

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les articles scientifiques présentés aux chapitres 5, 6 et 7 (Section 2) et le rapport technique inclus dans l'annexe I présentent les résultats obtenus lors de la réalisation de chacun des volets du projet de recherche. Ce chapitre présente les principaux résultats issus de chacun des volets du projet de recherche, de même qu'une discussion des résultats obtenus lors de l'essai pilote. Cette discussion a été rendue possible suite aux analyses complémentaires effectuées en laboratoire après la réalisation de l'essai pilote qui est présenté à la sous-section 3.5

3.1 Caractérisation des phases de la zone source

Les sols de la partie supérieure de la zone saturée jusqu'à 3,7 à 4.8 m de profondeur présentent une granulométrie grossière et très étalée (Figure 13). Le pourcentage de gravier est de plus de 50% dans cet horizon, et le coefficient d'uniformité est supérieur à 20. Cette couche influence les valeurs de conductivité hydraulique mesurées in situ, dont la moyenne se situe à 3×10^{-5} m/s. Les sols situés sous cet horizon graveleux sont généralement constitués d'un sable graveleux ou silteux (coefficient d'uniformité entre 5 et 30), et des couches de sol grossier sont également présentes localement plus en profondeur (PO-04 et PO-06).

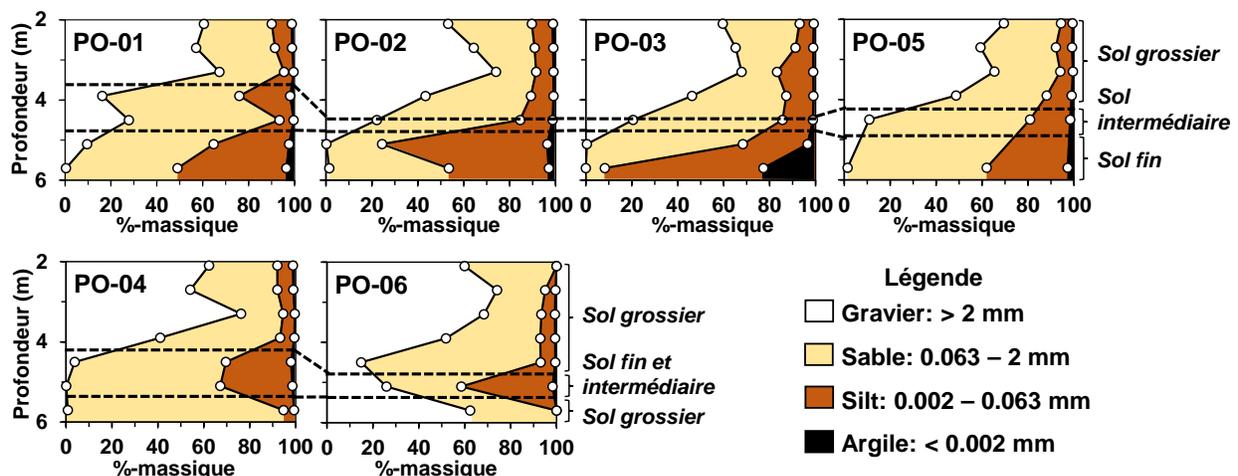


Figure 13. Distribution granulométrique mesurée en fonction de la profondeur dans les échantillons de sols prélevés en continu lors du forage des puits d'observation PO-01 à PO-06. La localisation des puits se trouve à la Figure 9.

Les sols constituant la base du remblai grossier contiennent de 20 à 30% de minéraux carbonatés, de 20 à 30% de minéraux argileux et environ 50% d'autres minéraux communs (quartz, feldspath et amphiboles). Ces proportions de minéraux carbonatés/argileux/autres sont respectivement de moins de 12%, 15 à 20% et 70% dans les couches de sable silteux et graveleux et de silt sableux situés sous le remblai grossier.

Les analyses d'eau souterraine indiquent une dureté élevée (750 mg/L) et un pH de 7,8. La dureté dépend du contenu en carbonate de calcium et en magnésium, et une eau à 750 mg/L est considérée comme très dure.

Les plus fortes concentrations en LIL dans les sols se situent entre 4 et 5 m de profondeur, et sont plus élevées en se rapprochant du centre du réservoir (jusqu'à 41 000 mg/kg). Le LIL est composé d'un mélange de xylène pur et d'une fraction d'hydrocarbures C₁₀-C₅₀ (diesel). La proportion de diesel dans le mélange varie en fonction de la localisation sur le site. L'impact de cette fraction se reflète le plus sur la viscosité du mélange, qui est 30% plus élevée que celle du xylène pur. Le mélange a la même viscosité que l'eau (1×10^{-3} Pa·s) à 20 °C.

L'adsorption du xylène par le sol est importante. Le coefficient d'adsorption calculé pour le site de $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3_{(\text{eau})}/\text{kg}_{(\text{sol})}$ implique qu'une concentration dans les sols de 500 mg/kg est considérée à l'équilibre avec une eau souterraine qui contient 100 mg/L de xylène, soit les concentrations moyennes mesurées sur le site. Il s'agit d'une concentration qui correspond à 10 fois le critère de réhabilitation du site de 50 mg/kg.

3.2 Caractérisation des propriétés hydrauliques de la zone source et développement d'une méthodologie générale pour quantifier le potentiel de la technologie

Le patron en 5 points utilisé pour l'essai de traçage est présenté à la Figure 14. Les 4 intervalles d'échantillonnage dans chacun des puits d'observation ont été aménagés en fonction des résultats analytiques et granulométriques obtenus suite au forage des puits et à l'échantillonnage des sols.

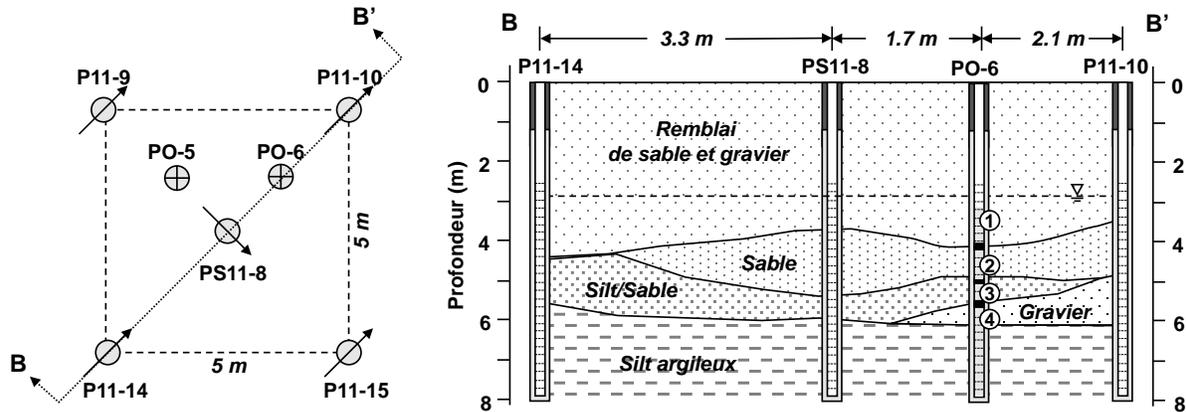


Figure 14. Vues en plan et en coupe de la cellule utilisée pour l'essai de traçage dans l'eau souterraine. La couche marquée Silt/Sable témoigne de la présence d'interlits de sable et de silt. Les intervalles d'échantillonnage aménagés dans le puits PO-6 sont représentés par les chiffres 1 à 4 indiqués au niveau de la crépine de ce dernier

La solution de traçage, composée d'une solution d'eau de l'aqueduc local et de sel (NaCl) a été injectée de façon gravitaire à un débit constant maintenu entre 6,8 et 7,0 L/min. La concentration du traceur chlorure (Cl^-) était de 950 mg/L. Après l'injection de 7.7 m³ de solution de traçage, un volume d'eau de rinçage de 7.2 m³ a été injecté selon les mêmes conditions, et l'échantillonnage s'est poursuivi pendant toute la durée de cette injection. Les résultats d'analyse en Cl^- ont été utilisés pour tracer les courbes d'arrivée et de fuite du traceur pour chacun des intervalles échantillonnés présentés à la Figure 14. La Figure 15 présente les courbes obtenues pour les puits PO-05 et PO-06. Les concentrations en Cl^- à ces puits d'observation ont été considérées pour l'analyse, car ces échantillons n'ont pas été dilués par de l'eau en provenance de l'extérieur de la cellule, comme cela fut le cas pour les puits d'extraction.

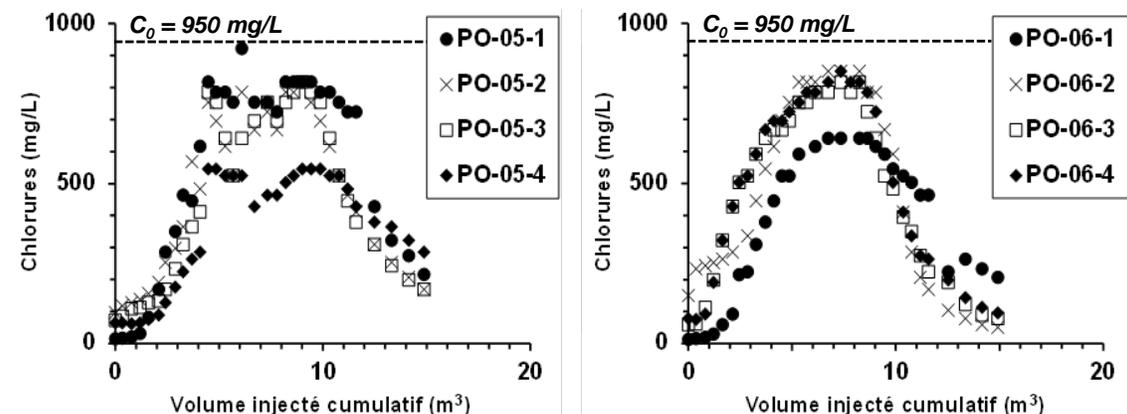


Figure 15. Courbes d'arrivée et de fuite du traceur aux puits d'observation en fonction du volume cumulé de solution injecté (concentration en chlorures à l'injection (C_0) : 950 mg/L)

Un bilan de masse réalisé sur le chlorure a confirmé la récupération complète (93 à 111%) du chlorure et donc l'absence de chemins préférentiels d'écoulement vers l'extérieur de la cellule d'essai. La symétrie observée entre les portions correspondant à l'arrivée et à la fuite du traceur a été interprétée comme un indice d'un échange limité entre les fractions mobiles et immobiles de l'eau souterraine. L'analyse des courbes d'arrivée aux puits d'observation a permis de conclure que la solution injectée a balayé l'ensemble de la zone source à traiter. La couche de sol qui a reçu le moins de solution de lavage, soit la couche de silt sableux présente vis-à-vis l'intervalle PO-05-4 a quand même été balayée et la concentration en chlorure a atteint 57% de la concentration en traceur à l'injection.

Un modèle numérique d'écoulement a été utilisé pour déterminer les propriétés moyennes de l'aquifère à partir des résultats de l'essai de traçage (PROCESSING MODFLOW 5, Chiang et Kinzelbach, 1998). Une conductivité hydraulique moyenne de $1,04 \times 10^{-4}$ m/s, une porosité accessible moyenne de 0,115 et une valeur moyenne de dispersivité longitudinale de 0,55 m ont été déterminées. Une telle porosité accessible, qui représente environ le tiers de la porosité totale estimée à 0,34, n'est pas jugée favorable au contact entre les réactifs injectés en phase aqueuse et les LILs piégés dans les sols.

Le modèle numérique a ensuite été utilisé pour déterminer les conditions réalistes qui permettraient de maximiser le ratio entre les forces visqueuses pouvant déplacer le LIL et les forces capillaires piégeant le LIL dans le milieu poreux. Ce ratio est le nombre capillaire (N_{Ca}), et la définition utilisée dans cette recherche est la suivante (Dwarakanath *et al.*, 2002):

$$N_{Ca} = \frac{q_w \mu_w}{\sigma_{ow}} \quad \text{[Équation 1]}$$

où q_w et μ_w correspondent respectivement au débit spécifique (m/s) et à la viscosité (Pa·s) de la solution de lavage, et σ_{ow} (N/m) à la tension interfaciale entre le xylène et la solution de lavage. En condition de nappe libre, pour une conductivité hydraulique et des propriétés de solutions de lavage (μ_w , σ_{ow}) données, l'augmentation du nombre capillaire dépend exclusivement du gradient hydraulique qu'il est possible d'appliquer entre le puits d'injection et les puits d'extraction (q_w est directement proportionnel à ce gradient). Le gradient hydraulique maximal correspond à une condition où le niveau d'eau dans le puits d'injection est près du niveau du sol (risque de débordement), ou à une condition où le niveau dans le puits d'extraction est trop bas et une partie des sols à traiter n'est plus saturée.

La méthodologie proposée, utilisée pour le cas du site expérimental, mais applicable à d'autres sites contaminés, comporte 4 étapes (les résultats pour cette évaluation sont présentés entre parenthèses): 1) Déterminer les débits d'injection et d'extraction réalistes (16 L/min et 20 L/min, respectivement); 2) déterminer la viscosité maximale de la solution tout en maintenant un gradient hydraulique réaliste à l'intérieur de la cellule (0,005 Pa·s); 3) extraire le débit spécifique à l'intérieur de la cellule d'essai et calculer le nombre capillaire résultant en considérant deux scénarios de baisses de tension interfaciales différentes (un scénario typique d'un système Winsor type I, et un autre typique d'un système Winsor Type III ou micro-émulsion) (Figure 16); 4) évaluer le potentiel de récupération de la phase organique dans les sols en se basant sur des courbes de désaturation capillaire publiées dans la littérature (Figure 17); et 5) procéder au dimensionnement des bancs de solutions à partir des propriétés hydrauliques de la zone source (Figure 18).

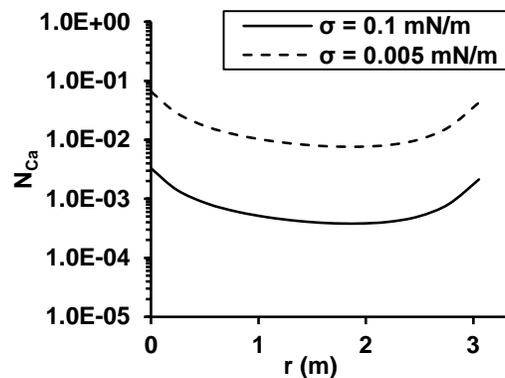


Figure 16. Résultat du calcul du nombre capillaire atteignable sur un axe entre le puits d'injection ($r = 0$ m) et un puits d'extraction ($r = 3$ m) en régime permanent (débit d'injection : 16 L/min, débit total d'extraction : 20 L/min, viscosité de la solution : 5 mPa·s, et deux scénarios de tension interfaciale : 0,1 mN/m (Système Winsor Type I) et 0,005 mN/m (Winsor Type III))

Pour un système exhibant une mouillabilité à l'eau (*water-wet*), la Figure 17 suggère que la récupération potentielle du LIL serait respectivement de 75 et 98 % avec des solutions permettant d'abaisser la tension interfaciale à 0,1 mN/m et 0,005 mN/m. Pour un système plus réaliste exhibant une mouillabilité mixte (*mixed-wet*), la récupération potentielle du LIL serait respectivement de 2 et 30 % avec des solutions permettant d'abaisser la tension interfaciale à 0,1 mN/m et 0,005 mN/m. Dans le cas d'un système à mouillabilité mixte, l'utilisation d'une solution permettant une baisse de tension interfaciale à 0,005 mN/m serait donc nécessaire afin d'obtenir des taux de récupération plus significatifs, et l'inversion de la mouillabilité serait également avantageuse pour la récupération du LIL. Une telle inversion de la mouillabilité, qui

résulte en un déplacement vers la gauche de la courbe de désaturation capillaire de 1 à 2 ordres de grandeur, a été déjà observée suite à l'utilisation de tensioactifs anioniques (Dwarakanath *et al.*, 2002).

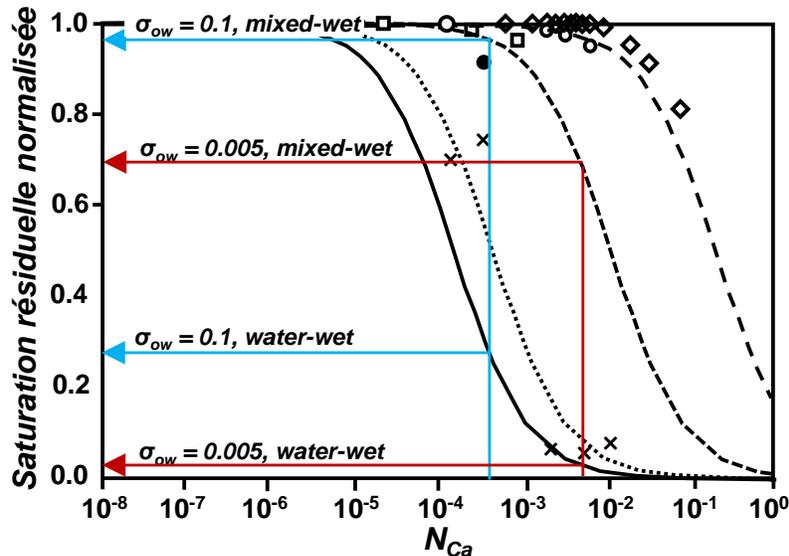


Figure 17. Plages de nombre capillaire atteignables dans la zone balayée par la solution de lavage, pour des tensions interfaciales de 0,1 et 0,005 mN/m, et en fonction de la position de la courbe qui dépend de la mouillabilité du milieu. Les courbes plus à gauche sont typiquement pour des milieux mouillables à l'eau (*water-wet*), alors que les courbes plus à droite correspondent à des systèmes à mouillabilité mixte (*mixed-wet*).

Finalement, les valeurs moyennes de porosité accessible et de dispersivité longitudinales sont utiles à la conception des stratégies d'injection de solution de lavage. Elles permettent le dimensionnement des bancs de solution et d'eau de rinçage en tenant compte de la dispersivité et de l'amincissement des bancs qui est typique d'un patron d'écoulement radial. L'équation analytique d'Ogata-Banks en forme radiale présentée dans Martel *et al.* (2004) a été utilisée pour estimer le volume minimum de solution de lavage devant être injecté avant l'injection de l'eau de rinçage, afin d'assurer que la concentration en tensioactif atteigne plus de 90% de la concentration initiale à l'injection sur l'ensemble de la cellule (rayon (r) de 0 à 3 m). Ce volume minimum a été déterminé à 1,5 fois le volume des pores (porosité accessible) (Figure 18).

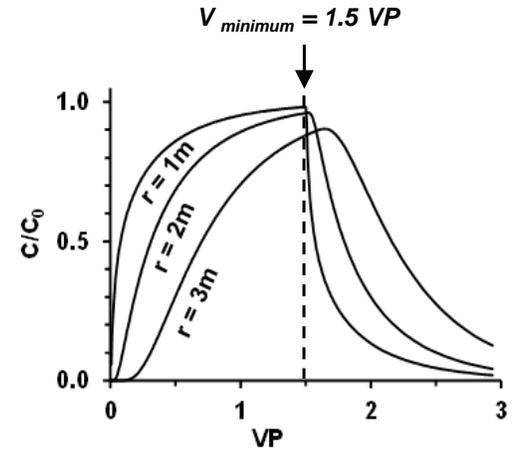


Figure 18. Dimensionnement théorique d'un banc de solution de lavage réalisé à l'aide de l'équation analytique en forme radiale d'Ogata-Banks. Courbes d'arrivée et de fuite de la solution de lavage obtenues à une distance par rapport au puits d'injection (r) de 1, 2 et 3 m. La concentration en tensioactif (C) est exprimée en concentration normalisée par rapport à la concentration à l'injection (C_0). Le volume minimum de solution à injecter pour obtenir $C/C_0 = 0.9$ à $r = 3$ m est de 1.5 fois le volume des pores (VP)

La méthodologie présentée ici est relativement simple à mettre en œuvre et est applicable sur n'importe quel site contaminé. Il est recommandé de procéder à ce type d'essai (essai de traçage dans l'eau souterraine) et d'analyse avant d'entreprendre une évaluation plus détaillée de l'application du lavage des sols par déplacement immiscible en utilisant une solution à faible concentration massique en tensioactif. Cependant, les travaux présentés à la section 3.4 montrent que les propriétés d'un site hétérogène sont variables sur de courtes distances, et que la réalisation de plusieurs essais de traçage à différents endroits sur le site est recommandée lorsque possible.

3.3 Mise au point de la solution de lavage

L'approche par déplacement immiscible (ou mobilisation) a été privilégiée pour une application sur le terrain en raison de sa simplicité d'exécution, du potentiel élevé de récupération de masse de contaminants et de son aspect économique. Aussi, la faible concentration en tensioactifs permet de limiter l'impact de cette étape de lavage de sol sur le système actuel de pompage, d'extraction multiphase et de traitement des effluents aqueux qui se fait sur sable filtrant et charbon activé.

Les essais en lot et en colonne ont permis de mettre au point une solution de lavage composée du tensioactif amphotère CAS à une concentration massique de 0,15% et à un pH de 11, visant

à promouvoir la mobilisation du xylène dans un banc de phase libre dans le milieu poreux. Le Tableau 9 présente un résumé de l'évaluation des différents tensioactifs testés. La solution sélectionnée a permis d'éviter la formation d'une phase de macro-émulsion visqueuse avec le LIL (phase observée avec certains tensioactifs anioniques), de minimiser l'adsorption du tensioactif et du xylène sur les particules de sol (adsorption observée avec tous les tensioactifs anioniques testés), et d'abaisser la tension interfaciale entre le LIL et la solution de lavage à 0,06 mN/m. Cette valeur de tension interfaciale, optimisée en fonction des conditions rencontrées sur le site, est un ordre de grandeur supérieure à celle qu'aurait pu produire la formation in situ d'une phase intermédiaire de microémulsion. Cependant, la formation d'une telle phase sans l'usage de tensioactifs anioniques et sans ajout d'électrolyte apparaît complexe. Des essais en colonne préliminaires ont laissé entrevoir une possibilité de récupération de 0 à 50% du xylène résiduel dans les sols avec cette solution.

Tableau 9. Résumé du processus de sélection de la solution tensioactive

No.	Nom commercial	Nom chimique	Référence	Charge	Critères de sélection			
					(1)	(2)	(3)	(4)
A	Aerosol AY (AAY)	Sodium diamyl sulfosuccinate	Dwarakanath <i>et al.</i> , 1999	Anionique	√	√	X	-
B	Aerosol MA (AMA)	Sodium dihexyl sulfosuccinate + isopropyl alcool	Dwarakanath et Pope 2000	Anionique	√	√	X	-
C	Aerosol OT (AOT)	Sodium dioctyl sulfosuccinate	Dwarakanath <i>et al.</i> , 1999; Shiau <i>et al.</i> , 2003	Anionique	√	X	-	-
D	Calfax (CFX)	C16 (Linear) Sodium Diphenyl Oxide Disulfonate	Shiau <i>et al.</i> , 2003	Anionique	√	√	√	7,5
E	Chembetaine CAS (CAS)	Cocamydopropyl hydroxysultaine	Mouton <i>et al.</i> , 2009	Amphotère	√	√	√	1,2
				Cationique (pH 1)	√	√	X	-
				Anionique (pH 11)	√	√	√	0,06
F	Dowfax 8390 (DOW)	Mono- and di-hexadecyl diphenyloxide disulfonate	Sabatini <i>et al.</i> , 2000	Anionique	X	-	-	-
G	Hostapur SAS (SAS)	Sodium C14-17 sec-Alkyl sulphonate	Martel <i>et al.</i> , 2004; St-Pierre <i>et al.</i> , 2004	Anionique	√	X	-	-
H	Polysorbate 80 (P-80)	Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate ou ethoxylated sorbitan fatty ester	Robert <i>et al.</i> , 2006	Nonionique	√	√	√	3,6
I	SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Flaming <i>et al.</i> , 2003	Anionique	√	X	-	-
J	SDS	Sodium dodecyl sulfate	Dugan 2008; Zhou et Rhue, 2000	Anionique	√	X	-	-
K	Tomadol 900 (T900)	Ethoxylated alcohol (nonylphenol substitute)	Référence interne	Nonionique	√	√	√	2,0

Critères: (1) Disponibilité commerciale (√ = disponible; X = utilisation non recommandée pour cet usage par le fournisseur); (2) Compatibilité avec le LIL du site (√ = compatible; X = macroémulsion visqueuse); (3) Compatibilité avec les sols et le LIL (√ = compatible; X = réduction de la phase organique et gonflement des sols suite au mélange); (4) Tension interfaciale (mN/m) mesurée à une concentration massique de 1%

3.4 Essai pilote de lavage des sols

L'essai pilote a porté sur l'utilisation du tensioactif CAS à une concentration massique de 0,15% et à un pH de 11 pour mobiliser le xylène en un banc de phase libre dans la zone saturée du milieu poreux. Une superficie de 100 m² a été utilisée pour la réalisation de l'essai, soit 4 patrons en 5 points (Figure 9). L'essai a consisté en l'injection de 15,4 m³ de solution de NaOH pour le préconditionnement à pH 12, de 28 m³ de solution de lavage (ce qui correspond à 1,5 fois le volume des pores en considérant une hauteur saturée moyenne de 1,6 m et une porosité accessible de 0,115) et de 28 m³ de solution de rinçage (eau traitée ré-injectée). Quatre puits d'injection ont été utilisés : PS11-2, PS11-3, PS11-6 et PS11-7. Le débit d'injection par puits a été maintenu pendant toute la durée de l'essai 2,75 L/min. Ce débit d'injection était contrôlé par la capacité du chauffe-eau utilisé sur le site (capacité maximale de 12 L/min). L'utilisation du chauffe-eau était requise afin de liquéfier le xylène dont le point de fusion est à 12 °C. La température d'injection a varié pendant l'essai de 40 à 50 °C. L'utilisation des polymères a été exclue en raison de leur incompatibilité avec la solution de lavage. Des essais en lots avec la gomme de xanthane ont montré une précipitation et un risque de colmatage du milieu poreux.

Au moment de l'essai, les puits d'extraction multiphase et de rabattement de la nappe étaient en opération depuis 2 mois. Excluant l'unité d'argile silteuse présente à plus de 6 m de profondeur, l'épaisseur saturée pendant l'essai de lavage était de 3 m près des puits d'injection, de 2 m à mi-chemin entre les puits d'injection et les puits de pompage, et entre 0 et 2 m près des puits d'extraction (Figure 19). La partie désaturée des sols était traitée par le système d'extraction multiphase accompagnée par l'injection d'air chaud.

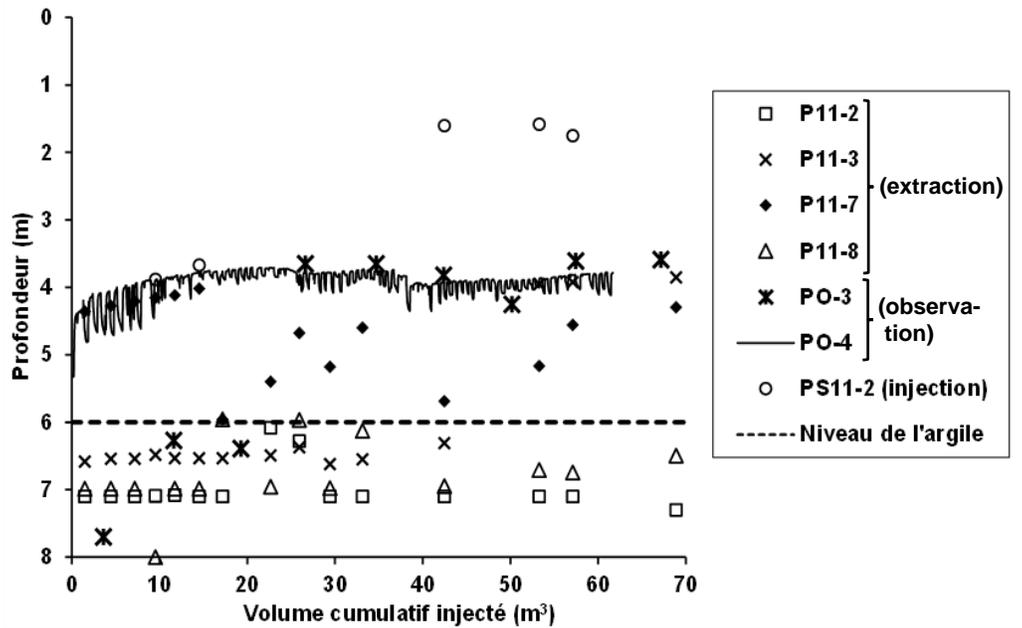


Figure 19. Profondeur dynamique du sommet de la nappe libre pendant la réalisation de l'essai pilote

Pendant tout l'essai, le suivi de la température mesurée dans la cellule montre clairement que la température du milieu ayant reçu les solutions (entre 4,5 et 6,0 m de profondeur) était favorable à la liquéfaction du xylène qui se produit à 12 °C (Figure 20).

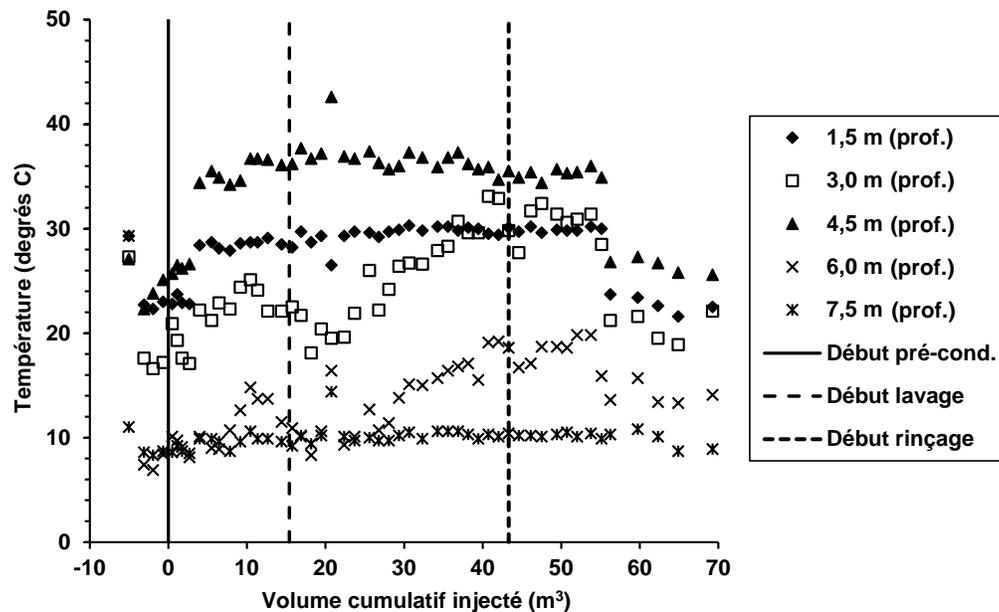


Figure 20. Suivi de la température autour du puits d'observation PO-03 à l'aide de thermocouples aménagés à différentes profondeurs. Le niveau d'eau à PO-03 en condition dynamique pendant l'essai était situé à 4 m sous la surface du sol

La distribution de la solution de lavage dans les cellules n'a pas été uniforme pendant l'essai. La Figure 21 montre un exemple du suivi de la distribution de la solution de lavage au puits PO-03 et au puits d'extraction P11-7. Le suivi de la solution dans les puits d'observation (PO-03 et PO-04) montre que la portion centrale située autour des puits d'injection a été bien balayée par la solution de lavage. Trois puits d'extraction (P11-7, P11-12 et P11-14) ont montré une bonne connectivité avec les puits d'injection, ayant reçu les solutions de lavage et de rinçage. Les valeurs de tension interfaciales dans les puits de pompage P11-12 et P11-14, dont l'eau est diluée par un apport en provenance de l'extérieur des cellules de traitement, ont atteint des valeurs de 1,80 et 0,08 respectivement. Un puits n'a jamais reçu ni la solution de lavage ni la solution de rinçage (P11-8), et un autre n'a reçu qu'un peu de solution de lavage (P11-9). La Figure 21 montre la corrélation qui existe entre l'arrivée du traceur au puits d'observation PO-03 et la chute de tension interfaciale mesurée entre l'eau échantillonnée à ce puits et du LIL en provenance de la cellule. Cette corrélation montre que la baisse attendue de tension interfaciale s'est opérée à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage. Dans le cas de PO-03, cette baisse s'opère lorsque C/C_0 atteint 0,25.

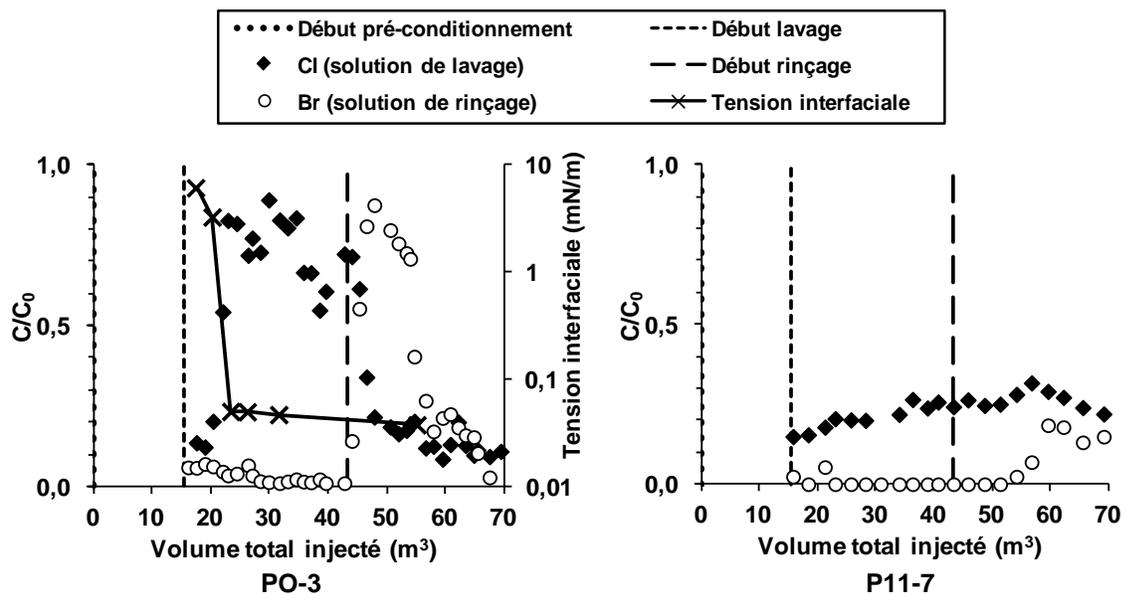


Figure 21. Suivi de la distribution de la solution de lavage au puits d'observation PO-03 et au puits d'extraction P11-7 à l'aide des mesures de concentration en traceur et de la baisse de la tension interfaciale

La porosité accessible de 0,1 mesurée initialement lors de l'essai de traçage a été confirmée lors de l'essai de lavage par l'analyse des courbes d'arrivée des traceurs aux puits d'observation.

Le suivi du pH dans les puits a montré que les conditions optimales pour la baisse de tension interfaciale ont été atteintes dans les secteurs qui ont reçu la solution de lavage. L'exemple de PO-03 est visible à la Figure 22.

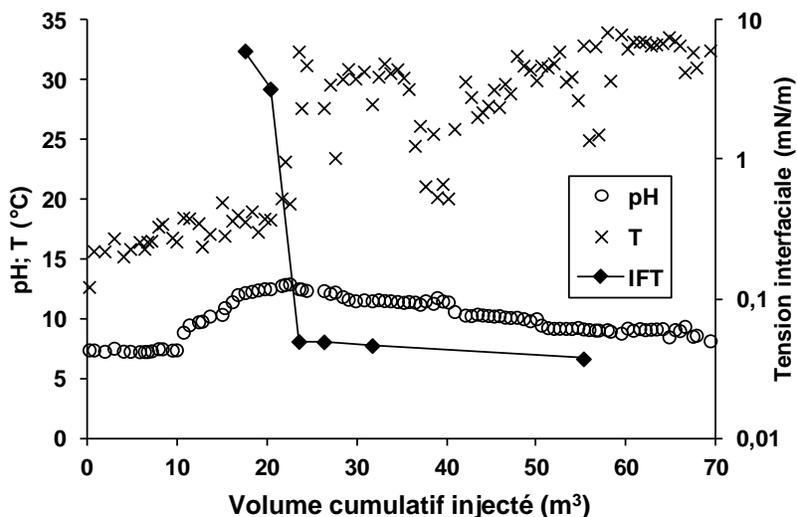


Figure 22. Suivi du pH, de la température et de la tension interfaciale (IFT) au puits d'observation PO-03

Les mesures de volumes dans le réservoir d'accumulation du xylène avant et après l'essai ont montré la récupération de 88 L de xylène en phase libre pendant l'essai. Selon les évaluations de TechnoRem, un volume de xylène se situant entre 13 000 et 14 000 L était initialement présent sur la superficie totale de l'essai pilote (200 m²) avant le début des opérations sur le site. Suite aux opérations de TechnoRem, qui ont permis de récupérer 10 000 L de xylène sous forme liquide, dissoute et en vapeur par le procédé d'extraction multiphase sous vide et d'injection de chaleur, la quantité de xylène présente sur la superficie traitée par l'INRS lors de son essai (100 m²) se serait située entre 2 000 et 4 000 L. Le volume de xylène récupéré par le lavage de sol représenterait donc environ 3% du volume de xylène présent avant le lavage de sol.

Le suivi des composés organiques volatils dans l'air extrait par les puits n'a montré aucune augmentation dans la concentration de ces derniers pendant l'essai, ce qui confirme la faible augmentation du taux de récupération déclenchée par le lavage des sols. Finalement, la solution de lavage n'a pas eu d'impact significatif sur les concentrations en xylène dissous dans l'eau souterraine, ces dernières se maintenant près de leur valeur initiale au moment de démarrer l'essai, soit généralement entre 50 et 200 mg/L. Cet essai visait la mobilisation du xylène en phase libre et la solution de lavage, ne contenant que 0,15% massique de matière

active, n'avait pas été conçue pour augmenter la solubilisation apparente du xylène dans la phase aqueuse. La section 3.5 présente les résultats d'essais complémentaires visant à expliquer les résultats de l'essai pilote, et la section 3.7 présente une discussion des résultats.

3.5 Quantification des facteurs qui limitent l'applicabilité de la technologie

Suite à la réalisation de l'essai pilote sur le site expérimental, des essais complémentaires en colonnes de sol (1D, 150 cm³ de sol) ont été réalisés dans le but quantifier l'impact des propriétés hétérogènes des sols (perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie), du LIL (propriétés du mélange) et de l'eau souterraine (dureté) sur l'applicabilité du lavage de sols. Les résultats de ces essais ont donc été utilisés à deux fins :

- 1) Analyser a posteriori les résultats de l'essai pilote en construisant la courbe de désaturation capillaire spécifique au site expérimental ; et
- 2) compléter le protocole général permettant de déterminer l'applicabilité de la technologie du lavage des sols entrepris à la sous-section 3.2 en précisant les cibles de récupération du LIL résiduel et le volume requis de solution de lavage en fonction des propriétés spécifiques des sols et du LIL déterminées en laboratoire.

Six essais en colonne ont été réalisés avec du sol en provenance du site expérimental. Un tamisage à sec du sol a permis d'isoler trois fractions granulométriques représentatives des couches de sol présentes sur le site (Figure 23): un sol grossier (fraction entre 0,5 et 2 mm), un sol intermédiaire (fraction entre 0,01 et 2 mm) et un sol fin (fraction < 2 mm). La conductivité hydraulique des colonnes de sol grossier contaminé par une saturation résiduelle en LIL est du même ordre de grandeur que la moyenne des valeurs mesurées lors de la réalisation des essais à choc hydrauliques (*slug tests*).

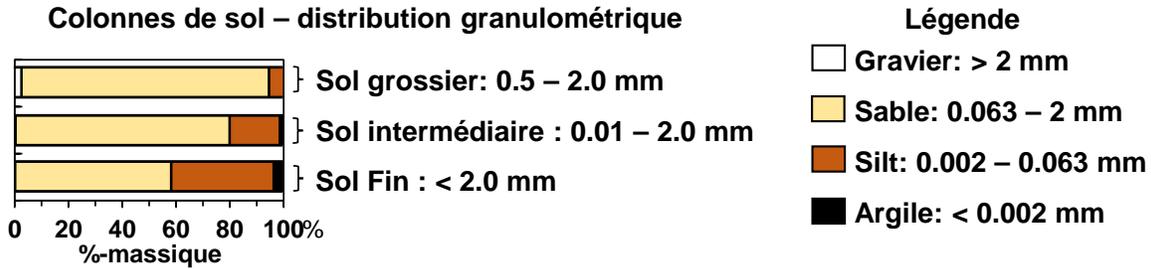


Figure 23. Distribution granulométrique des sols utilisés pour les essais en colonne

Des essais de lavage des sols à charge constante ont permis de mesurer l'impact du colmatage des sols par les solutions tensioactives, de quantifier l'adsorption du tensioactif, et de tracer une courbe de désaturation capillaire spécifique pour deux de ces trois couches de sol (sol grossier et sol intermédiaire).

La remobilisation des particules fines et l'adsorption du tensioactif ont eu un impact significatif pour les essais réalisés dans le sol fin. Ces phénomènes ont été observés également pour les essais sur le sol intermédiaire, mais dans une moindre mesure, et n'ont pas été observés avec le sol grossier. Les phénomènes de colmatage et d'adsorption sont donc liés à la présence de la fraction fine des sols (<0,01 mm de façon plus importante), dont les grains exhibent une surface spécifique plus importante.

La mobilisation du LIL a été observée à la sortie des colonnes de sol grossier à partir de nombres capillaires de 1.3×10^{-3} et 8.6×10^{-4} (Figure 24 (a), colonnes Coarse-A et Coarse-B respectivement). Ces nombres capillaires ont été obtenus en appliquant un gradient hydraulique de 0,7 m/m à l'intérieur des colonnes. Ce gradient correspond à une limite supérieure réaliste à l'intérieur du patron d'injection/extraction pour le site expérimental, où la distance entre le puits d'injection et un puits d'extraction est en moyenne de 3,5 m. Le premier point obtenu sur chaque courbe du sol grossier (Coarse-A et Coarse-B) représente donc la récupération maximale envisageable dans les couches de sol grossiers rencontrées sur le site (Figure 13). Sur la Figure 24 (b), ces premiers points représentent une diminution respective de 10% et 32% de la saturation initiale en LIL. Le deuxième point des courbes de désaturations capillaires du sol grossier ont été obtenus avec des gradients hydrauliques de 14 m/m, ce qui n'est pas réaliste.

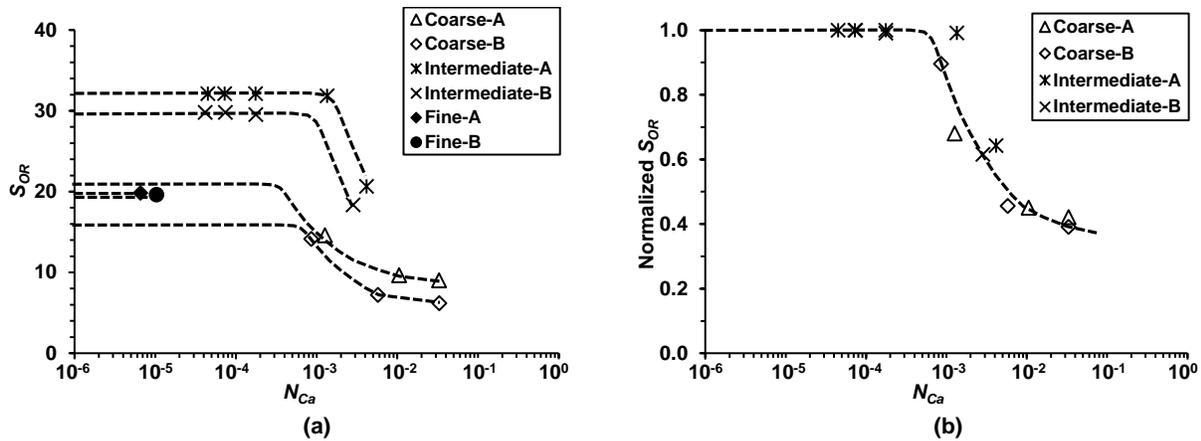


Figure 24. (a) Courbe de désaturation capillaire et potentiel de récupération des LILs pour chacune des granulométries testées ; (b) Courbe générale pour les sols du site en fonction de la saturation normalisée

Dans le sol intermédiaire, la mobilisation du LIL a été observée à des nombres capillaires de 4.2×10^{-3} et 2.8×10^{-3} , avec un gradient hydraulique supérieur à 14 m/m, ce qui n'est pas réaliste. Le déplacement des LILs résiduels dans le sol fin, qui aurait nécessité un gradient encore plus élevé, n'a pas été observé pendant les essais. Ces essais ont donc montré qu'à l'intérieur des conditions existant sur le site expérimental, et avec la solution de lavage optimisée pour le site, le potentiel de récupération se situe entre 10 et 32% des LIL présents seulement dans les couches de sol grossier. De plus, pour permettre la récupération des LIL mobilisés, ces couches grossières doivent être continues entre le puits d'injection et celui d'extraction.

La comparaison entre les courbes obtenues pour le site expérimental et celles publiées dans la littérature montre que les résultats des essais s'alignent avec la courbe obtenue pour l'alluvion et le LIL du site expérimental Hill (Figure 25). Cette comparaison confirme que la mouillabilité observée pour le sol et le LIL du site est mixte. Aussi, elle confirme que l'utilisation du tensioactif amphotère CAS à pH 11 n'a pas réussi à inverser cette mouillabilité, ce qui aurait permis d'obtenir une courbe s'apparentant davantage à celles de Dwarakanath *et al.* (2002) pour l'alluvion de Hill et un LID dégradé (OU2 DNAPL) et de Pennell *et al.* (1996) pour un sable d'Ottawa et un contaminant (PCE) de grade laboratoire.

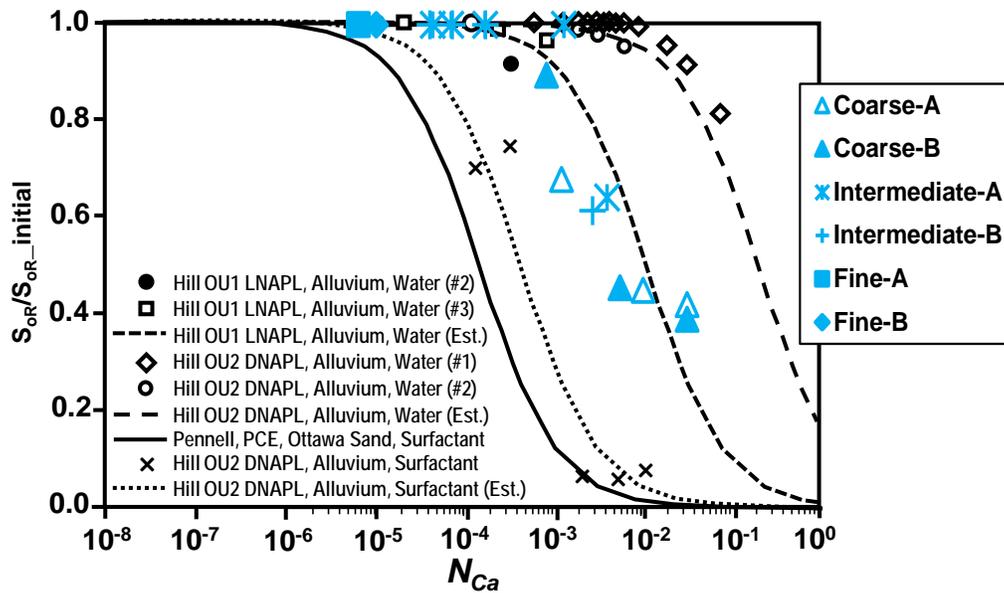


Figure 25. Comparaison des résultats expérimentaux (en bleu) avec les courbes publiées dans la littérature (d'après Dwarakanath *et al.* 2002). Les deux courbes à gauche du graphique représentent des conditions de mouillabilité à l'eau (*water-wet*), alors que les autres courbes, incluant les résultats expérimentaux, représentent des conditions où la mouillabilité est mixte (*mixed-wet*)

3.6 Essais de réhabilitation in situ à l'échelle intermédiaire 3D en laboratoire

Le premier essai en bac a été réalisé afin de mieux comprendre les résultats d'un essai pilote réalisé par Grenier *et al.* (2010) sur une ancienne station-service contaminée par une phase libre de LIL. Le mécanisme de la solubilisation micellaire des LILs a été privilégié pour ce projet. Le protocole expérimental a été élaboré afin d'étudier le phénomène du sous-chevauchement (*under-riding*) des solutions de lavage en présence d'un profil typique de saturation résiduelle au sommet de la partie saturée des sols.

Suite à l'aménagement du bac de sable, un essai de traçage dans l'eau souterraine a été réalisé avant un déversement contrôlé de LIL. Les courbes d'arrivée du traceur dans les différents puits d'échantillonnage du bac ont été interprétées à l'aide de la solution analytique d'Ogata-Banks (1971), adaptée pour un écoulement radial en fonction du volume des pores injecté par Martel *et al.* (2004) (Figure 26). La meilleure correspondance de la solution sur l'ensemble des points expérimentaux a été obtenue avec une porosité accessible de 0,36 et une dispersivité longitudinale de 0.3 m. La porosité accessible à l'intérieur du bac correspondait donc avec la porosité totale du sol (0,34). La légère différence, qui représente un volume de 13

L sur un total de 950 L de solution de traçage injecté, peut s'expliquer par la présence d'un court-circuit observé à MP3, qui est visible sur la Figure 26. Cet essai a permis de confirmer la nature radiale de l'écoulement à l'intérieur du bac.

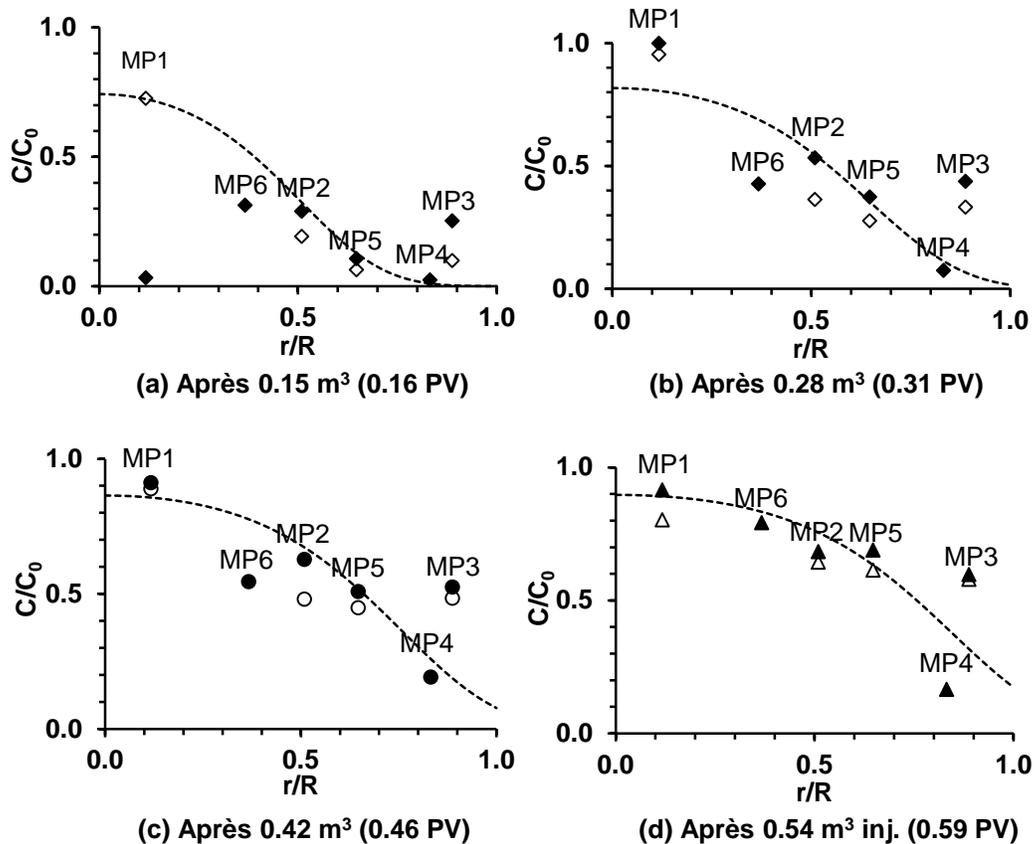


Figure 26. Concentration en traceur mesurée en fonction de la distance normalisée (r/R) par rapport au puits d'observation. Les points noirs indiquent le résultat au niveau d'échantillonnage intermédiaire (à une élévation de 0.50 à 0.65 m par rapport à la base du bac), et les points blancs indiquent les résultats au niveau d'échantillonnage inférieur (à une élévation de 0.0 à 0.15 m par rapport à la base du bac). La ligne pointillée correspond à la solution radiale Ogata-Banks considérant une porosité accessible de 0.356 et une dispersivité longitudinale de 0.3 m.

Suite à cet essai initial de caractérisation et à un échantillonnage de la zone vadose qui a permis de déterminer la courbe caractéristique des sols, 78 L de LIL ont été déversés de façon contrôlée à l'intérieur de chacun des puits. Suite à une période d'équilibrage de 7 jours, le système d'injection/extraction d'eau a été mis en marche. Le système d'extraction multiphase a ensuite été opéré à l'intérieur du bac. Au terme de 4 séquences d'extraction, la quantité de phase libre observée à l'intérieur des puits d'observation aménagés dans le bac était négligeable. Le lavage de sol a ensuite été effectué sur une période de 9 jours de façon quasi ininterrompue. Au moment d'entreprendre ce lavage, 25 L de LIL était toujours en place à

l'intérieur du bac, piégé à des saturations égales ou inférieures à la saturation résiduelle pour le sable.

La séquence d'injection a été la suivante pendant le lavage des sols : Injection d'une solution saline pour conditionner le milieu (1 volume des pores (VP)); Injection d'une solution de lavage sans contrôle de mobilité pour mobiliser et solubiliser les LIL piégés à saturation résiduelle dans les pores (0,6 VP); Injection d'une solution de lavage avec contrôle de mobilité pour augmenter l'efficacité de balayage de la solution de lavage (0,6 VP); Injection d'une solution de polymère (xanthane) sans ingrédients actifs pour rincer le bac (1,4 VP). Pendant le déroulement de cet essai, plus de 300 échantillons ont été pris à l'intérieur du bac et à sa sortie pour mesurer l'impact de chacune des étapes sur les concentrations de LIL solubilisé. Les mécanismes de mobilisation et de solubilisation micellaire ont été observés pendant l'essai. Cependant, les analyses des concentrations de LIL solubilisé dans l'effluent du bac ont montré une faible récupération du LIL et ont suggéré un contact limité entre la solution injectée et le LIL en place.

L'analyse des résultats de l'essai a permis d'identifier deux phénomènes responsables de ce contact limité : 1) le profil de saturation en LIL obtenu suite à l'échantillonnage des sols a permis de calculer un profil équivalent de perméabilités relatives à partir des propriétés capillaires des sols. Ce profil montre que la perméabilité relative à la phase aqueuse (solution de lavage) a été réduite de moitié au sommet de la zone saturée, là où les saturations en LNAPL sont les plus élevées par rapport à la base du bac, où ces saturations sont les plus faibles. La conséquence de ce phénomène est un sous-chevauchement (*under-riding*) de la zone la plus contaminée par les solutions de lavage; et 2) l'analyse de la courbe d'arrivée du traceur conservateur ajouté dans la solution de lavage a montré une réduction de la porosité accessible en présence du LIL de 70% par rapport à celle mesurée avant le déversement contrôlé de LIL. La conséquence de ce phénomène est un contournement de 70% des pores, à l'intérieur desquels du LIL peut être piégé. Cet essai a donc permis de comprendre que la nature même de la contamination en LIL sur un site, qui crée un profil de saturation variable en LIL au sommet de la nappe, n'est pas favorable à la technologie du lavage de sol basée sur l'injection et l'extraction des solutions dans un patron en 5 points.

3.7 Discussion des résultats de l'essai pilote

Cette section présente une discussion des résultats de l'essai pilote de lavage de sols et fait le lien avec la caractérisation détaillée des sols (section 3.5) et l'essai de traçage dans l'eau

souterraine (section 3.2). L'essai en bac présenté à la section 3.6 a également été considéré pour cette analyse même si le sol et le LIL étaient différents.

Les facteurs pouvant expliquer la récupération de l'ordre de 3% de la masse de LIL initialement présente à saturation résiduelle à l'intérieur du secteur de l'essai pilote suite au lavage des sols sont de deux ordres : 1) Les facteurs liés à l'uniformité du balayage de la solution de lavage à l'intérieur de la cellule ; et 2) les facteurs liés au déplacement immiscible du LIL à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage. Ces facteurs sont analysés dans les sous-sections suivantes.

3.7.1 Facteurs liés à l'uniformité du balayage de la solution de lavage à l'intérieur de la cellule

L'efficacité de balayage de la zone source par la solution de lavage permet d'évaluer le contact établi in situ entre les tensioactifs et le LIL à l'intérieur de la zone source. Elle est une combinaison de l'efficacité de balayage en plan et de l'efficacité de balayage vertical (Lake, 1989).

L'efficacité de balayage en plan correspond à la superficie de la zone balayée par la solution de lavage par rapport à sa superficie totale. Elle a été suivie pendant l'essai pilote à l'aide du suivi de l'arrivée du traceur Cl⁻ dans les puits d'observation et les puits d'extraction. Le traceur avait été ajouté à la solution de lavage. Le suivi dans les puits d'observation PO-03 et PO-04 montre qu'un balayage en plan radial autour des puits d'injection a eu lieu. L'exemple de PO-03 est présenté à la Figure 21. L'arrivée du traceur aux puits d'extraction est moins concluante et indique que la distribution de la solution de lavage n'a pas été uniforme à l'intérieur des 4 patrons en 5-points. Sur les 5 puits d'extraction suivis, 2 n'ont jamais reçu la solution (P11-8 et P11-9). Cependant, l'arrivée du traceur et l'augmentation du pH dans 3 des 5 puits suivis (P11-7, P11-12 et P11-14) confirment qu'un balayage en plan partiel a quand même eu lieu. Les données ne permettent cependant pas de quantifier l'ampleur de l'efficacité de balayage en plan, car 4 des 9 puits d'extraction n'ont pas été échantillonnés pendant l'essai.

L'efficacité de balayage vertical, qui correspond à l'uniformité du déplacement de la solution de lavage dans les différentes couches stratigraphiques, dépend principalement de l'hétérogénéité des dépôts et des différences de perméabilité entre les couches. De telles différences de perméabilité, qui peuvent être très locales, expliquent le fait que la porosité accessible d'un aquifère est inférieure à sa porosité totale (Payne *et al.*, 2008). Dans l'analyse des résultats de l'essai pilote, le concept de la porosité accessible est donc utilisé pour quantifier l'efficacité de

balayage vertical à l'intérieur du secteur situé entre le puits d'injection PS11-2 et les puits PO-03 et PO-04. Sous l'horizon de remblai grossier, la stratigraphie du secteur de l'essai montre une alternance de couches de sable plus ou moins silteuses qui s'étendent jusqu'à l'unité de silt argileux imperméable situé uniformément à 6 m de profondeur. Cette alternance apparaît irrégulière sur toute la zone de traitement (Figure 13), même si certains forages sont rapprochés (5 m).

Dans le secteur spécifique de PO-03 et PO-04, des valeurs de porosité accessible de 0,08 et 0,12 ont été respectivement mesurées lors de l'essai pilote. La porosité accessible plus élevée mesurée à PO-04 semble directement reliée à la présence d'une plus grande proportion de sable dans l'horizon balayé par la solution de lavage entre 3,9 et 6,0 m de profondeur (Figure 27). Dans PO-03, des proportions de 30 à 70% de silt ont été observées entre 5,0 et 6,0 m de profondeur. Cette analyse confirme, sans surprise, que les couches de sable contrôlent l'écoulement de la solution de lavage dans le milieu, et que la présence d'une fraction de silt réduit la porosité accessible du milieu. Dans le cas de l'essai de traçage dans l'eau souterraine, la présence de couches plus grossières à la base de PO-06 (60% de gravier) et de PO-05 (plus de 60% de sable) expliquerait la valeur de perméabilité mobile mesurée à 0.115, ce qui est équivalent à celle mesurée dans PO-04.

L'analyse comparative de l'arrivée du traceur et de la baisse de tension interfaciale à l'intérieur de PO-03, telle que présentée à la Figure 21, confirme que les couches de sable qui sont distribuées irrégulièrement dans la zone source ont contrôlé l'écoulement de la solution de lavage. En effet, à PO-03, la baisse de tension interfaciale s'opère en même temps que l'arrivée du traceur conservateur Cl⁻, et aucun retard n'est présent entre l'arrivée du traceur conservateur et celle du tensioactif. Or, la Figure 28 montre que l'arrivée du tensioactif à la sortie des 4 colonnes de sol contenant des fractions de silt (Fine-A, Fine-B, Intermediate-A et Intermediate-B), marquée par la baisse de tension de surface, est retardée par rapport à l'arrivée du tensioactif à la sortie de la colonne de sable. Plus la fraction de silt est importante, plus le retard est important. L'arrivée simultanée du traceur et de la solution de lavage dans le puits PO-03 aurait donc été observée suite au balayage des horizons de sable contenant moins de particules fines (silt et argile) entre 3,8 et 4,3 m de profondeur.

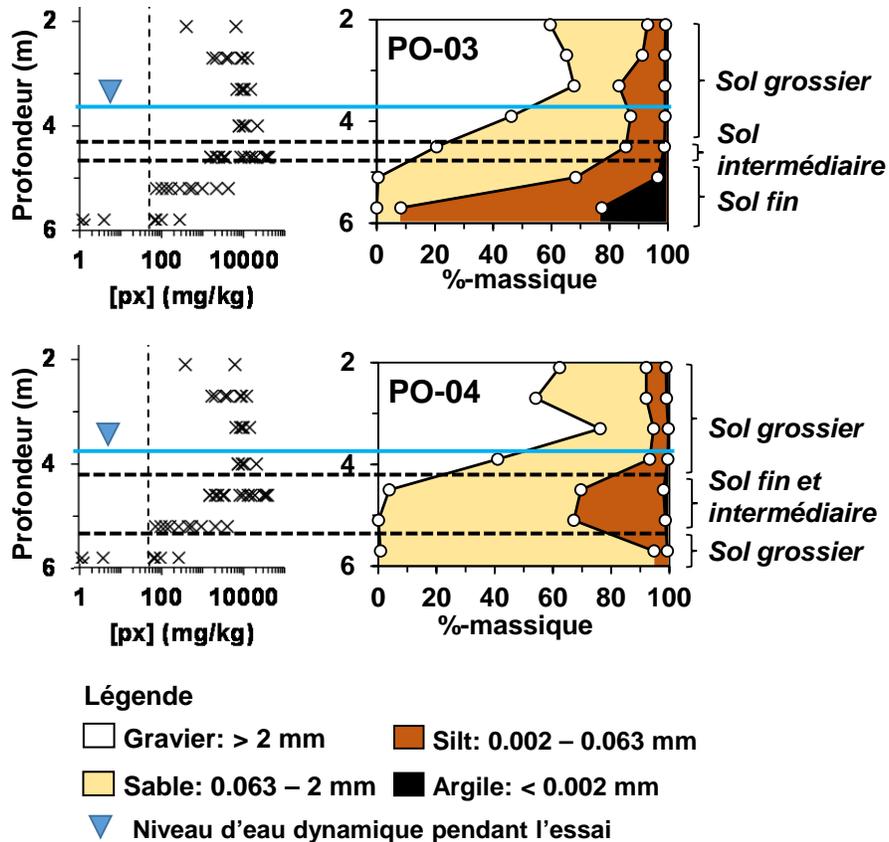


Figure 27. Lien entre la stratigraphie des sols spécifique à PO-03 et PO-04, les concentrations en LIL mesurées dans le secteur de l'essai (sur 200 m²), et la hauteur saturée des sols lors du lavage. Le trait vertical sur les graphiques de concentration en LIL indique le critère C visé par la réhabilitation

De plus, l'essai en bac à l'échelle intermédiaire réalisé lors du volet 6 de cette recherche a démontré qu'un profil de saturations variables en LIL a également un impact sur l'efficacité de balayage verticale et la porosité accessible. Cependant, il est impossible vu la complexité de la stratigraphie observée sur le site, de quantifier l'effet spécifique de la saturation résiduelle en LIL sur cette porosité accessible. Lors de l'essai en bac, une réduction de 70% de la porosité accessible avait été observée à l'intérieur d'un sable uniforme contaminé par une saturation résiduelle en LIL.

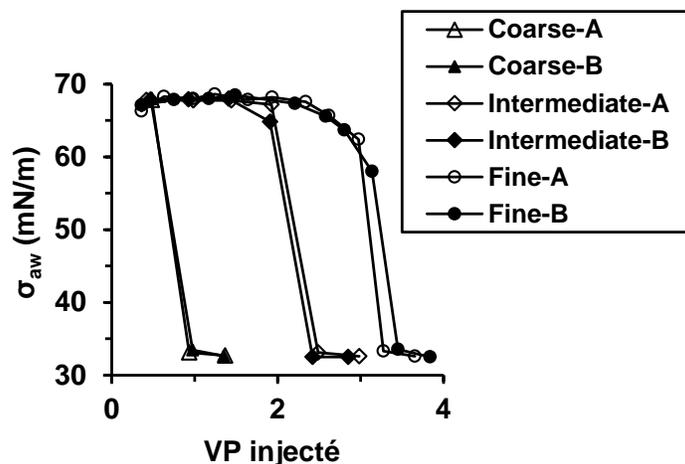


Figure 28. Baisse de tension de surface mesurée avec l'effluent des colonnes en fonction du nombre de volumes des pores (VP) injecté. La baisse de tension de surface coïncide avec l'arrivée des tensioactifs à l'extrémité de la colonne. Cette arrivée est retardée par le phénomène d'adsorption dans les colonnes de sol intermédiaire et fin par rapport aux colonnes de sol grossier, où aucune adsorption n'est observée (baisse maximale de tension observée à 1 VP)

L'efficacité de balayage a donc été partielle tant pour l'efficacité de balayage en plan que pour l'efficacité de balayage vertical. L'ajout d'un polymère rhéofluidifiant aurait pu contribuer à augmenter le balayage des couches de sol plus silteuse, mais les essais en laboratoire ont montré une incompatibilité entre le polymère et le tensioactif (précipitation observée). De plus, l'analyse des niveaux d'eau en condition dynamique (Figure 19) montre que vers le milieu de l'essai, le niveau d'eau dans les puits d'injection se trouvait entre 1 et 2 m sous le niveau du sol. Augmenter la viscosité de la solution de lavage à l'aide d'un polymère aurait entraîné une augmentation supplémentaire de ce niveau d'eau, ce qui aurait entraîné un risque de débordement des puits.

Cependant, l'efficacité de balayage partielle obtenue lors de l'essai ne peut à elle seule expliquer le résultat observé en terme de récupération de LIL. Le balayage a été suffisamment important pour permettre la mobilisation des LILs présents dans les sols plus grossiers, notamment vers les puits PO-03 et PO-04 où des horizons de sol grossier contaminé ont été balayés par les solutions (Figure 27), et aussi vers les puits d'extraction P11-7, P11-12 et P11-14. D'autres phénomènes liés à l'efficacité de déplacement des LILs à l'intérieur des couches de sol grossier balayées par les solutions de lavage seraient donc responsables des résultats obtenus.

3.7.2 Facteurs liés au déplacement immiscible du LIL à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage

Dans le cas du déplacement immiscible des LILs à l'aide d'une solution de lavage à faible concentration massique en tensioactif, l'efficacité de déplacement du LIL contacté par la solution est directement proportionnelle à la saturation initiale en LIL et au nombre capillaire observé pendant le lavage (Figure 24). Le suivi réalisé à l'intérieur des puits d'observation PO-03 et PO-04 a montré que les conditions optimales de pH, de température et de baisse de tension interfaciale ont été atteintes à ces endroits.

La Figure 16 montre que le long de l'axe injection-extraction le nombre capillaire est à son minimum à une distance entre 1,5 à 2,5 m par rapport au puits d'injection. À cette distance, si l'on considère la hauteur de sol saturée telle que mesurée à PO-03 et PO-04 (2,1 m), la section perpendiculaire à l'écoulement radial de la solution de lavage est de 20 m². En considérant le débit volumique d'injection à P11-2 (2,75 L/min), cette section d'écoulement (20 m²), la tension interfaciale mesurée avec les échantillons de PO-03 (0,05 mN/m) et la viscosité de la solution de lavage (1,4 mPa·s), le nombre capillaire atteint dans les couches de sol grossier identifiées dans ce secteur est de $6,4 \times 10^{-5}$. Cette valeur est nettement inférieure au nombre capillaire de 10^{-3} requis pour amorcer la désaturation capillaire des couches de sol grossier rencontrées sur le site.

À une distance similaire du puits d'injection, la modélisation numérique d'écoulement avait permis d'anticiper un nombre capillaire de l'ordre de $3,8 \times 10^{-4}$ en considérant un débit d'injection (16 L/min) et une viscosité maximisée (5,0 mPa·s), et ce pour une baisse de tension interfaciale jusqu'à 0,1 mN/m, ce qui n'aurait pas permis d'initier le déplacement des LILs. Le scénario impliquant une baisse de tension interfaciale de l'ordre de celle atteignable à l'aide de la formation d'une phase intermédiaire de microémulsion (0,005 mN/m) indiquait l'atteinte d'un nombre capillaire de $7,6 \times 10^{-3}$, ce qui aurait permis de récupérer entre 40 et 50% du LIL présent seulement à l'intérieur des horizons de sol grossier balayé par la solution. Cette récupération aurait pu être supérieure si le tensioactif utilisé avait permis de changer la mouillabilité du milieu.

Ces conditions optimisées par des simulations n'ont pu être obtenues sur le site pour diverses raisons techniques. Premièrement, la réalisation d'une phase intermédiaire de microémulsion, soit l'option qui aurait vraiment rendu le lavage des sols intéressant sur le plan de la récupération, n'a pas été possible en raison de l'exclusion des tensioactifs anioniques lors de l'optimisation de la solution de lavage à cause de leur incompatibilité. Deuxièmement, la gomme

de xanthane a été également exclue de la solution de lavage pour des raisons d'incompatibilité, ce qui fait en sorte que la solution injectée avait une viscosité de 1,4 mPa·s. Aussi, l'essai pilote a eu lieu alors que le rabattement de la nappe et l'extraction multiphase avaient lieu depuis 2 mois. Le niveau d'eau initial dans la cellule d'essai se trouvait donc à 3,9 m de profondeur, laissant une épaisseur de sol initialement saturé de 2,1 m, comparativement à 3,2 m lors de l'essai de traçage. Finalement, le débit était initialement limité par la capacité du chauffe-eau (12 L/min) requis sur le site en raison de la période froide de l'année à laquelle l'essai a été réalisé (novembre).

En somme, cette discussion indique qu'avant de procéder à la réalisation d'un essai à l'échelle pilote, il est non seulement nécessaire de procéder à la réalisation d'un essai de traçage dans l'eau souterraine et à une optimisation des conditions favorables au déplacement des LILs, mais aussi à la réalisation d'essais en colonne de sol avec une solution de lavage optimisée en laboratoire permettant de tracer la courbe de désaturation capillaire spécifique au site à réhabiliter. Il est important de mettre en perspective les cibles de récupération identifiées par cette approche. La courbe de désaturation capillaire est construite à partir d'essais en colonne 1D à l'intérieur desquelles le contact entre la solution injectée et le LIL à saturation résiduelle est forcé. Sur le site expérimental, même si les conditions avaient permis de former une phase intermédiaire de microémulsion et d'injecter des débits plus élevés, la cible de récupération s'applique seulement à la fraction du milieu poreux balayée par la solution de lavage, qui correspond à la porosité accessible. Dans le cas du site expérimental, une cible de 40 à 50 % de récupération pourrait donc être réduite à 20 % si on tient compte de la porosité accessible de la zone source.

Cette analyse confirme que les conditions présentes au site expérimental ne sont pas favorables à l'application de la technologie du lavage des sols à l'aide d'une solution de lavage à faible concentration (<1%). Des conditions favorables à l'application de cette technologie auraient été les suivantes :

- Une conductivité hydraulique supérieure permettant d'atteindre des nombres capillaires plus élevés à l'intérieur de chacune des couches stratigraphiques du site, à l'intérieur de gradients hydrauliques réalistes;
- Un milieu (sol, eau souterraine et LIL) compatible avec un système eau-tensioactif-LIL Winsor Type III qui permettrait également d'inverser la mouillabilité du milieu vers des conditions plus *water-wet*;

- Une porosité accessible plus élevée à l'intérieur de la zone source, ou un échange plus significatif entre les fractions mobile et immobile de cette porosité;

Ces paramètres étant tous interreliés entre eux, il n'est pas possible de fixer pour chacun des seuils indépendants d'applicabilité. Cependant, les méthodologies présentées dans cette thèse permettent de caractériser ces paramètres à l'intérieur de conditions représentatives des sites, et permettent d'évaluer l'applicabilité de la technologie pour un contexte particulier.

4 CONCLUSIONS

La réalisation des six volets de recherche, tous basés sur la réalisation d'essais et l'acquisition de données expérimentales à différentes échelles, a permis d'atteindre les quatre objectifs spécifiques de ce projet :

- Objectif no.1 (volets 1 et 2): Une approche générale basée sur un essai de traçage dans l'eau souterraine (superficie de 25 m²) a été développée pour caractériser le contexte hydraulique d'application de la technologie du lavage des sols, mesurer l'uniformité du balayage d'une zone source hétérogène, et estimer les cibles de récupération d'hydrocarbures pétroliers par le lavage des sols. Cette approche a permis de démontrer l'impact de la perméabilité du milieu et de la condition de nappe libre sur la plage de nombres capillaires réalisables, et a permis de mesurer la faible porosité accessible à l'intérieur de la zone source;
- Objectif no.2 (volets 3 et 4): Une solution de lavage à faible concentration en tensioactif (<1%) a été optimisée en fonction des propriétés spécifiques au site à l'aide d'essais en lot. Les essais de compatibilité entre les sols, les tensioactifs, l'eau souterraine et les hydrocarbures pétroliers ont entraîné l'exclusion des tensioactifs anioniques. Un système Winsor Type I performant a du être développé à l'aide du tensioactif amphotère CAS et une optimisation du pH à 12. L'application de la technologie du lavage des sols à l'aide de cette solution a été testée à l'intérieur de conditions réelles au site expérimental sur une superficie de 100 m². Cet essai a démontré que les conditions n'ont pas été favorables au balayage complet des sols présents à l'intérieur de la cellule d'essai. Aussi, malgré que les conditions favorables au déplacement des hydrocarbures aient été mesurées dans certains secteurs de la cellule, une faible récupération des hydrocarbures a été observée lors de l'essai;
- Objectif no. 3 (volet 5): Des essais complémentaires en colonne de sol (volume de sol de 150 cm³) ont permis de mieux comprendre ces contraintes en quantifiant l'impact des propriétés hétérogènes des sols (perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie) et du mélange d'hydrocarbures pétroliers sur les cibles de récupération spécifiques au site expérimental. Cette quantification a permis de confirmer que le potentiel de la technologie du lavage des sols était limité aux horizons de sols grossiers présents sur le site, et qu'il ne permettrait pas d'augmenter significativement le rendement de la technologie de l'extraction multiphase sous vide;

- Objectif no.4 (volet 6) : Un laboratoire d'essai à une échelle intermédiaire permettant de tester des approches de traitement in situ a été mis au point. Ce laboratoire a été utilisé pour tester l'impact du profil de saturation en hydrocarbures pétroliers dans les sols sur l'uniformité du balayage de la zone à traiter par les solutions de lavage. Deux alternatives de traitement ont également été testées à ce laboratoire : le déplacement miscible à l'aide d'un alcool et une combinaison du rabattement de nappe et de la ventilation forcée des sols.

Ces six volets de recherche ont permis d'identifier et de quantifier les facteurs nuisant à l'uniformité du balayage de la solution de lavage à l'intérieur de la zone source, et les facteurs nuisant au déplacement immiscible des hydrocarbures à l'intérieur des zones balayées par la solution de lavage. Ces principaux facteurs sont : la faible porosité accessible mesurée à l'intérieur de la zone source, les gradients hydrauliques limités en condition de nappe libre, l'incapacité de produire une phase intermédiaire de microémulsion entre la solution de lavage et le mélange d'hydrocarbures pétroliers, la mouillabilité mixte du système solution de lavage-sol-hydrocarbures et le profil de saturation résiduelle en hydrocarbures dans les sols. Dans le cas spécifique au site expérimental, ces facteurs rendent la technologie du lavage des sols impraticable techniquement. Des moyens alternatifs d'injection devraient être envisagés, tels que des puits horizontaux ou des injections ciblées. Les essais en bac à l'échelle intermédiaire ont démontré que la combinaison du rabattement de nappe et de la ventilation forcée des sols s'est avérée être l'alternative la plus prometteuse dans le cas spécifique au site expérimental.

4.1 Portée des travaux et pertinence scientifique

Ce projet de recherche appliquée ayant été réalisé en partenariat avec l'industrie, la portée des travaux est en partie technique. En plus des résultats obtenus qui s'appliquent directement dans le contexte spécifique au site expérimental, le projet a permis de développer une approche générale applicable sur l'ensemble des sites pour lesquels l'application de la technologie du lavage in situ des sols est envisagée. De façon plus spécifique, ce projet de recherche permet au partenaire de bénéficier des innovations suivantes:

- 1) Une méthodologie spécifique à la caractérisation du contexte hydraulique d'application des technologies de réhabilitation in situ basées sur l'injection de réactifs en phase aqueuse à l'intérieur d'une zone source de contamination, qui permet de mesurer l'uniformité du balayage de la zone source hétérogène à l'aide d'un essai de traçage

dans l'eau souterraine et de procéder au dimensionnement des bancs de solution requis;

- 2) Une méthodologie spécifique à l'optimisation d'une solution de lavage et à l'évaluation du potentiel de rendement de la technologie du lavage des sols qui permet de tenir compte des phénomènes propres aux sites hétérogènes contaminés par un mélange d'hydrocarbures pétroliers. Cette méthodologie est basée sur la réalisation d'essais simples de laboratoire dont le principal avantage est de permettre une mise à l'échelle adéquate des résultats expérimentaux dans le contexte d'une application à pleine grandeur.

Ce projet a également une portée au niveau scientifique, car il a permis de poursuivre l'étude générale sur l'applicabilité de la technologie du lavage des sols à l'intérieur d'un contexte complexe d'application. Il a permis de réaliser des avancées importantes sur la compréhension du processus de déplacement immiscible des LIL dans un milieu caractérisé par l'hétérogénéité des sols. Les méthodologies spécifiques présentées ici constituent des contributions originales. L'utilisation des essais de traçage dans le domaine de la réhabilitation in situ est en développement et les résultats présentés dans cette thèse contribueront au développement de cet outil de caractérisation. La quantification des propriétés des sols hétérogènes (perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie) et d'un mélange d'hydrocarbures pétroliers, et la détermination de leurs impacts sur le rendement de la technologie du lavage des sols constituent également des contributions originales qui favorisent l'avancée des connaissances dans ce domaine.

Finalement, la mise au point du laboratoire d'essai à une échelle intermédiaire permettra aux chercheurs de l'INRS de tester des approches de traitement in situ impliquant une combinaison de technologies dans des conditions contrôlées de laboratoire et à l'intérieur d'un environnement 3D représentatif d'un site réel. Les possibilités de recherche appliquée associées à ce montage expérimental sont nombreuses.

4.2 Diffusion des résultats

La diffusion des résultats issus de cette recherche est encadrée par une entente de confidentialité entre l'INRS et la firme TechnoRem. La confidentialité est justifiée à deux niveaux. Dans un premier temps, des informations techniques portant sur une problématique environnementale d'une propriété appartenant à une compagnie pétrolière sont présentées

dans les différentes publications. Deuxièmement, la firme TechnoRem, en participant financièrement et techniquement, doit bénéficier d'un avantage compétitif à l'issue de ces travaux. Cet avantage se traduit dans ce cas-ci par une meilleure compréhension des propriétés des sols hétérogènes et de leur impact sur le rendement des technologies in situ de réhabilitation de sites en général. La firme dispose également du savoir-faire lié aux méthodologies spécifiques d'essais de laboratoire et sur le terrain mises au point dans le cadre de ce projet.

4.2.1 Rapport technique réalisé dans le cadre de l'activité de recherche et développement en partenariat avec l'industrie

Les résultats issus des volets de recherche 1 à 4 ont été diffusés à l'intérieur d'un rapport technique daté du 2 mars 2012 qui a été soumis à cette période au ministère du Développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec. Le contenu du rapport est repris dans la section Synthèse. Le rapport est également présenté à l'Annexe I. La portée des résultats présentés dans ce rapport était de nature très technique afin d'atteindre les objectifs du partenariat. La référence du rapport est la suivante :

Robert, T. (2012). Projet CRSNG-RDC en partenariat avec TechnoRem : Rapport d'étape no.1 (Essais en laboratoire et essai pilote sur le site expérimental). Rapport de recherche soumis au ministère du Développement durable, de l'environnement et des parcs. 91 pages (travaux de doctorat, document privilégié et confidentiel).

4.2.2 Contributions principales soumises ou à soumettre à une revue scientifique avec comité de lecture

Les résultats issus du volet de recherche 2 sont présentés à l'intérieur d'un premier article original qui a été préparé pour la revue *Groundwater Monitoring and Remediation*. En vertu de l'entente de confidentialité qui a été signée avec le partenaire industriel TechnoRem, la publication de cet article fait présentement l'objet d'une évaluation par le partenaire (en cours). Cet article est présenté à la section 2 de la thèse (chapitre 5).

Les résultats issus des volets de recherche 1, 3 et 5 sont présentés à l'intérieur d'un deuxième article original qui a été préparé pour la revue *Journal of Contaminant Hydrology*. En vertu de l'entente de confidentialité qui a été signée avec le partenaire industriel TechnoRem, la publication de cet article fait présentement l'objet d'une évaluation par le partenaire (en cours). Cet article est présenté à la section 2 (chapitre 6);

Les résultats issus du volet de recherche 6 sont présentés à l'intérieur d'un troisième article original qui a été soumis à la revue *Journal of Contaminant Hydrology* le 28 avril 2015. Cet article présente une description du laboratoire mis en place pour la réalisation d'essais de combinaison de technologies in situ, de même que la méthodologie, les résultats et une analyse de l'essai de lavage des sols par solubilisation micellaire. Cet article est présenté à la section 2 (chapitre 7). Les deux autres essais en bac ont été réalisés à titre exploratoire et n'ont pas fait l'objet de publications originales.

4.2.3 Autres contributions avec comité de lecture

Le nom de l'auteur principal de la publication est marqué d'un astérisque.

Robert, T.*, Martel, R., Lefebvre R. and Lauzon, J.-M. (2013). LNAPL in situ recovery in low permeability soil using soil washing and multi-phase vacuum extraction. National Ground Water Association Summit, San-Antonio, Texas, April 28-May 2 (Communication orale, conférence nationale, travaux de doctorat, récipiendaire du *Farvolden Award* (1 000\$) remis à la meilleure présentation étudiante) ;

Longpré-Girard, M.*, Martel, R., **Robert, T.**, Lefebvre, R. and Lauzon, J.-M. (2013). Enhanced LNAPL Remediation in Heterogeneous Soil with Tensioactif Foam. National Ground Water Association Summit, San-Antonio, Texas, April 28-May 2 (Affiche, conférence nationale, travaux de maîtrise) ;

Longpré-Girard*, M., **Robert, T.**, Martel, R., Lefebvre, R. et Lauzon, J.-M. (2013). Laboratory evaluation of foams for mobility control and enhanced LNAPL recovery in heterogeneous sediment. GéoMontréal 2013, Montréal, Québec, 29 septembre au 3 octobre (Communication orale, conférence nationale, travaux de maîtrise) ;

Robert, T.*, Grenier, M., Martel, R. et Lefebvre R., (2011). The role of residual LNAPL saturation on volumetric sweep efficiency during 3D in situ trials of soil washing coupled with vacuum extraction. Geohydro 2011, congrès conjoint CANQUA et AIH-CNC, Québec, Québec, 28-31 août (Communication orale, conférence nationale, travaux de doctorat) ;

Robert, T.*, Martel, R., Lefebvre, R. and Gabriel, U. (2010). Enhancement of LNAPL in situ recovery using soil washing with a tensioactif solution. Remediation Technologies Symposium (Remtech), Banff, Alberta, October 20-22 (Communication orale, conférence nationale, travaux de doctorat) ;

Grenier, M.*, Martel, R., Trépanier, L., Gabriel, U., D.-Rancourt, C., **Robert, T.** et Lauzon, J.-M. (2010). Soil washing with a tensioactif solution: Pilot test at a gas station (Laval, Québec, Canada). Remediation Technologies Symposium (Remtech), Banff, Alberta, October 20-22 (Communication orale, conférence nationale, travaux de maîtrise).

4.2.4 Contributions sans comité de lecture

Robert, T. (2012). Essai de traçage dans la zone saturée d'un site contaminé. 13^{ième} Journée des sciences de la Terre et de l'environnement, Québec, Québec, 30 mars (Communication orale, conférence régionale, travaux de doctorat).

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA
RÉHABILITATION IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES CONTAMINÉS
PAR DES HYDROCARBURES LÉGERS**

SECTION 2 : ARTICLES

5 FIELD TRACER TEST FOR THE DESIGN OF LNAPL SOURCE-ZONE SURFACTANT FLUSHING

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹, Jean-Marc Lauzon², Annie Morin²

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

²TechnoRem inc.

Article à soumettre (présentement en attente de l'approbation du partenaire industriel pour publication à la revue *Groundwater Monitoring and Remediation*, en vertu de l'entente de confidentialité visant à protéger l'information confidentielle se rapportant au site expérimental).

Contribution de l'étudiant et des coauteurs : L'idée originale portant sur la réalisation d'un essai de traçage dans l'eau souterraine et l'utilisation du modèle numérique pour caractériser les propriétés hydrauliques du site expérimental et pour évaluer le potentiel de rendement de la technologie provient de T. Robert. T. Robert a élaboré le protocole de l'essai, a dirigé sa réalisation, a procédé à l'interprétation des résultats et a rédigé cet article. R. Martel a participé à chacune de ces étapes en tant que directeur de recherche, et il a révisé l'article. R. Lefebvre a agi à titre de conseiller et a également révisé l'article. J.-M. Lauzon et A. Morin ont supervisé toute la partie liée à l'accès au site expérimental, au forage et à l'aménagement des puits d'injection, d'extraction et d'observation, et à une partie de la caractérisation environnementale du site.

Version française du titre et du résumé

ESSAI DE TRAÇAGE DANS L'EAU SOUTERRAINE POUR LA CONCEPTION D'UN PROCÉDÉ IN SITU DE LAVAGE D'UNE ZONE SOURCE HÉTÉROGÈNE

Résumé

Cet article propose une méthodologie basée sur la réalisation et l'interprétation d'un essai de traçage dans l'eau souterraine pour caractériser les propriétés hydrauliques d'une zone source contaminée par des hydrocarbures pétroliers et concevoir un procédé de réhabilitation in situ à l'aide de la technologie du lavage de sols. Un essai de traçage a été réalisé à l'intérieur d'un patron d'injection/extraction en 5 points. Un échantillonnage a été réalisé pendant l'essai à l'intérieur de 2 puits d'observation, sur 4 niveaux différents. Les courbes d'arrivée du traceur ont montré un balayage relativement uniforme des couches stratigraphiques. Un modèle numérique d'écoulement et de transport a été calibré avec les charges hydrauliques stabilisées en conditions dynamiques et avec les courbes d'arrivée du traceur aux puits d'observation. Le modèle a permis de calculer une valeur moyenne de porosité accessible pour la zone source de 0,115, et une dispersivité longitudinale de 0,55 m. Le modèle a été utilisé pour optimiser un nombre capillaire réaliste en fonction des gradients hydrauliques imposés par l'injection et l'extraction qui sont limités dans une nappe libre. Une plage de nombre capillaire entre $3,8 \times 10^{-4}$ et $7,6 \times 10^{-3}$ a été obtenue pour un débit d'injection de 16 L/min, un débit d'extraction de 20 L/min, une viscosité de la solution de lavage de 0,005 Pa·s et 2 scénarios de réduction de tension interfaciale. Enfin, l'équation simplifiée d'Ogata-Banks pour un écoulement radial a été utilisée pour optimiser le dimensionnement des bancs de solutions de lavage et de rinçage, afin que les concentrations d'injection soient maintenues dans l'ensemble du patron en 5 points.

FIELD TRACER TEST FOR THE DESIGN OF LNAPL SOURCE-ZONE SURFACTANT FLUSHING

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹, Jean-Marc Lauzon², Annie Morin²

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

²TechnoRem Inc.

Abstract

This paper demonstrates how field tracer tests can be carried out and analyzed to characterize field conditions and optimize the design of heterogeneous LNAPL source-zone in-situ remediation by surfactant flushing. A field tracer test was carried out in a LNAPL source-zone using a 5-spot pattern typical of those used for surfactant flushing. Multilevel sampling was carried out in two observation wells located inside the test cell characterized by heterogeneous soil layering. Tracer breakthrough curves showed a relatively uniform flow within the different soil layers. A numerical flow and solute transport model was calibrated on steady-state hydraulic heads and tracer breakthrough curves measured at observation wells. The model was used to estimate an average accessible porosity of 0.115 for the swept zone and an average longitudinal dispersivity of 0.55 m. The model was further used to estimate achievable capillary numbers (N_{Ca}) under realistic hydraulic gradients imposed by injection and extraction, and to establish optimal surfactant solution properties. Maximum N_{Ca} values between injection and extraction wells were obtained for an injection flow rate of 16 L/min, a total extraction flow rate of 20 L/min and a surfactant solution with a viscosity of 0.005 Pa·s. The unconfined nature of the aquifer limited further flow rate or viscosity increases that would have led to unrealistic hydraulic gradients. A N_{Ca} range of 3.8×10^{-4} to 7.6×10^{-3} was obtained depending on the magnitude of the simulated LNAPL-water interfacial tension reduction. Finally, surfactant and chase water slug sizing was optimized with a radial form of the simplified Ogata-Banks analytical solution, so that injected concentrations could be maintained in the entire 5-spot cell.

5.1 Introduction

The in-situ remediation of light non-aqueous phase liquid (LNAPL) source-zones located in heterogeneous settings presents challenges when meeting stringent regulatory limits is required. Regulatory limits must be met when receptors (humans, eco-system, aquatic life) are located on or in the vicinity of the site and may be vulnerable to post-remediation residual contamination through various pathways such as soil contact, water extraction for potable and domestic use, contaminated groundwater discharge to surface water bodies, or volatilization (CCME, 2008).

Multiphase vacuum extraction (MVE) is a commonly used technology which allows partial LNAPL mass removal, in the form of free-phase product and volatilization of the lighter hydrocarbons components. However, MVE performance in the saturated zone is limited where residual LNAPL remains trapped by capillary forces in porous media. Typical LNAPL residual saturations in saturated soil vary with grain size and LNAPL properties but are in the order of 2 to 40% (Mercer *et al.*, 1990). For example, an o-xylene residual saturation in a saturated sand containing 8% of silt and clay was reported at 19% by Lenhard and Parker (1987). In the Canadian province of Quebec, the xylene regulatory limit in industrial soil is fixed at 50 mg/kg (MDDELCC, 1998 (updated in 2001)), which corresponds to a LNAPL saturation of approximately 0.03% (assuming a soil bulk density of 1800 kg/m³, and a total porosity of 0.34). Dewatering can be used with MVE to promote free-phase LNAPL recovery from the upper part of the groundwater table but LNAPL recovery in the dewatered horizon can be limited by elevated soil water retention due to the presence of silt fractions. Finally, LNAPL volatilization in both the vadose zone and dewatered horizon by MVE can also be limited by factors such as LNAPL product type and also LNAPL weathering, which can result in lower residual LNAPL volatility (Johnson *et al.*, 1990).

These limitations can be overcome by combining MVE with a follow-up technology. Reagent-based in-situ technologies are promising for this type of application. Examples of combined technologies using aqueous-based reagent solutions are discussed in Dugan *et al.* (2010) and Kitanidis and McCarty (2012). Several of these in-situ technology combinations involve the injection of surfactant or oxidant solutions.

This paper focuses on the evaluation of aqueous-based low-concentration surfactant flushing to increase the recovery of light non-aqueous phase liquids (LNAPLs) in a multiphase vacuum extraction (MVE) system. Low-concentration (<1 wt%) surfactant flushing could offer

advantages over the commonly used high concentration solutions (3 to 8 wt%) (Shiau *et al.*, 2003), such as: cost savings on surfactants and other washing solution chemicals; the elimination of the need for reuse and recycling of surfactants; and simpler above-ground process effluent treatment. The technology could therefore be coupled with an existing MVE system and its process effluent treatment system. Shiau *et al.* (2003) demonstrated the potential of low-concentration surfactant solutions to reduce benzene concentrations in soil by 75 to 99% and total petroleum hydrocarbon concentrations in soil by 65 to 99% using 1 pore volume (PV) of a 0.94 wt% AOT/Calfax 16L35 surfactant solution with adequate NaCl addition.

Studies of detailed LNAPL or DNAPL recovery mechanisms by surfactant flushing can be found in numerous publications (Bernardez *et al.*, 2009, Dwarakanath *et al.*, 2002, Dwarakanath *et al.*, 1999, Falta, 1998, Jackson *et al.*, 1999, Jeong *et al.*, 2005, R. Martel *et al.*, 1998b, R. Martel *et al.*, 1998c, R. Martel *et al.*, 1998d, Pennell *et al.*, 1996, Ramsburg *et al.*, 2001, Robert *et al.*, 2006, Roeder *et al.*, 2001, Sabatini *et al.*, 2000, St-Pierre *et al.*, 2004, Taylor *et al.*, 2001). Laboratory batch and soil column experiments have been used to optimize surfactant solution composition, and to quantify contaminant recovery mechanisms in controlled environments, where contact between the contaminant and the surfactant is favored. However, to test the feasibility of field-scale remediation, it is necessary to scale-up laboratory findings towards a 3D heterogeneous environment typical of field conditions. The methodology described in the present paper complements lab data by allowing the assessment of field-scale parameters that can be used to design in-situ source-zone LNAPL remediation with surfactant flushing.

Remediation hydrogeology has recently evolved towards better understanding of scaling-up concepts relevant to field-scale remediation (Suthersan *et al.*, 2014). Tracer tests are in-situ characterization tools that can provide hydrogeological site-specific properties such as volume-radius relationships, mobile/transport porosity, average groundwater velocities, small-scale aquifer behavior, safe injection pressures, reagent dilution ratios and solute velocities and washout rates (Payne *et al.*, 2008). In the scientific literature, tracer tests are often used in plume migration monitoring under forced-gradient tests (Thorbjarnarson *et al.*, 1994), inter-well partitioning tracer tests (Jin *et al.*, 1995, Meinardus *et al.*, 2002, Rao *et al.*, 2000), surfactant flushing performance assessment (R. Martel *et al.*, 2004), and in-situ remediation evaluation and design (Payne *et al.*, 2008). Martel *et al.* (2004) included tracers in a surfactant solution formulation and used a large number of closely spaced observation wells to measure the vertical and areal sweep efficiency of a pilot DNAPL source-zone remediation using a surfactant solution. Payne *et al.* (2008) present guidance for tracer test designs, tracer selection and data

interpretation, as well as case studies pertaining to chemical oxidation, in-situ enhanced reductive dechlorination, air-sparging and washout rate characterization. Despite the fact that their use for in-situ remediation technology evaluation and design is increasing, Suthersan *et al.* (2014) claim that tracer tests are still being considered as a relatively exotic tool, and the literature lacks tracer studies focused on applied remediation hydrogeology.

The objective of this paper is to demonstrate how a simple tracer test conducted in a 5-spot injection/extraction well pattern can be used to carry out a field-scale assessment of low-concentration surfactant flushing technology. Ultimately, the methodology presented in this paper allows the estimation of realistic site-specific remediation goals, optimal injection and extraction flow rates, as well as the range of viscosity and interfacial tension reduction that should be targeted in the laboratory while optimizing a surfactant solution formulation.

5.2 Theory

As mentioned, surfactant flushing is used in the present study to complement MVE while MVE recovery wells are to be used for the circulation of surfactants as well as LNAPL recovery. Under low-concentration surfactant flushing, LNAPL capillary desaturation and immiscible displacement towards MVE recovery wells is the result of two processes (Lake, 1989) : (1) the contact between the residual LNAPL and the surfactant solution, allowing surfactant monomers from the solution to aggregate at the LNAPL-solution interface and thus reduce the magnitude of the capillary forces responsible for trapping this residual LNAPL in the pore space; and (2) the advective flow of injected solution in the porous media, which increases viscous forces pushing residual LNAPL blobs forward along the flow direction. When these increased viscous forces overcome the reduced capillary forces, residual LNAPL capillary desaturation occurs, and LNAPL displacement towards multiphase vacuum extraction wells is initiated.

Maximum interfacial reduction with LNAPL occurs at the critical micelle concentration of surfactants (Abdul *et al.*, 1990). The critical micelle concentration is the surfactant concentration at which monomers begin to agglomerate and form surfactant micelles (Rouse *et al.*, 1993). Micelles have the potential of increasing the apparent solubility of the LNAPL in the aqueous solution. However, this solubilizing mechanism is not targeted by low-concentration surfactant flushing.

The ratio of viscous forces over capillary forces is termed the capillary number (N_{Ca}). There are several definitions for the capillary number (Lake, 1989). Pennell *et al.* (1996) demonstrated the

usefulness of a total trapping number concept for aquifer remediation applications. This number combines the effects of buoyancy forces (Bond number, (N_B)) to advective forces (Capillary number (N_{Ca})). Buoyancy forces are dominant for dense non aqueous phase liquids (DNAPLs) and water systems where the density difference is significant and in coarse grain soil. As this study focuses solely on LNAPL in sandy to silty soil, only the N_{Ca} concept is considered. The N_{Ca} definition used in this paper is:

$$N_{Ca} = \frac{q_w \mu_w}{\sigma_{ow}} \quad [1]$$

where q_w is the aqueous phase flux ($m^3/m^2 \cdot s$ or m/s), μ_w the aqueous phase dynamic viscosity ($Pa \cdot s$) and σ_{ow} is the interfacial tension between the aqueous phase and the LNAPL (N/m). This definition is equivalent to the N_{Ca} expression used by Dwarakanath *et al.* (2002), whose reported experimental results are used as a reference in this work.

The N_{Ca} concept is used to predict LNAPL recovery by low-concentration surfactant flushing through the use of capillary desaturation curves (CDCs). CDCs are semi-log plots of percent residual saturation (normalized or not) as a function of N_{Ca} (Figure 29). Data plotted on CDCs is obtained by conducting LNAPL recovery by water or surfactant flushing in laboratory-scale soil columns. In order to include all effective LNAPL recovery mechanisms, including surfactant flushing side effects such as pore-fluid viscosity increases or fine soil particle mobilization, soil columns should always be constructed with soil, groundwater and LNAPL obtained at the experimental site. CDCs are characterized by a plateau at the initial residual saturation and low N_{Ca} , a critical N_{Ca} at which residual saturation starts to decrease (N_{Ca}^*), and a total desaturation N_{Ca} where residual saturation is zero (N_{Ca}^{**}). Jackson and Dwarakanath (1999) present a summary of N_{Ca}^* reported in the literature for various porous media (Ottawa sand, Berea sandstone and Hill aquifer material) and non-aqueous phase liquids (PCE, decane, gas, microemulsion and Hill DNAPL). Reported N_{Ca}^* values vary from 4×10^{-6} to 7×10^{-3} . The higher N_{Ca}^* (7×10^{-3}) was obtained for a mixed wettability DNAPL-sediment system.

Figure 29 presents the CDCs reported by Dwarakanath *et al.* (2002) for various NAPLs with alluvium, compared with the CDC obtained for PCE and Ottawa sand reported by Pennell (1996). Figure 29 also shows the potential impact of using surfactant solutions on N_{Ca}^* and N_{Ca}^{**} values. This impact was attributed by Dwarakanath *et al.* (2002) to wettability reversal of the system caused by the anionic surfactant (Hill OU2, Alluvium, Surfactant estimated curve on Figure 29).

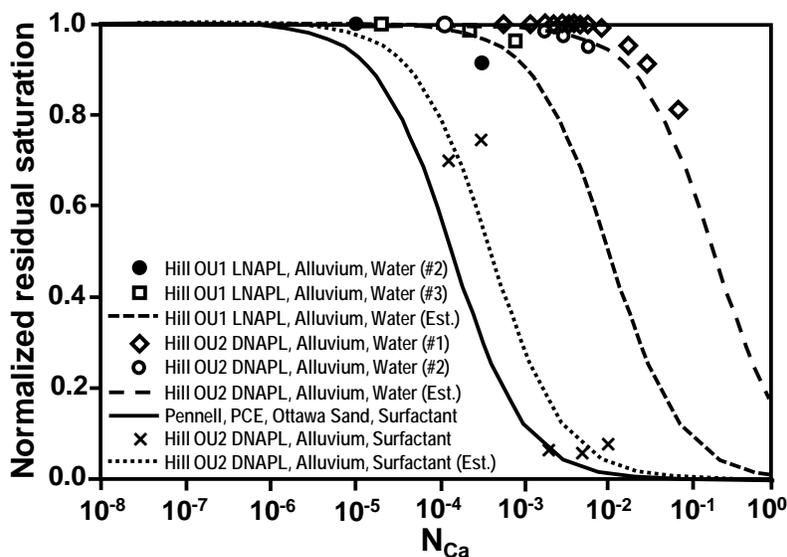


Figure 29: Comparison of capillary desaturation curves with various NAPLs and alluvium (adapted from Dwarakanath *et al.*, 2002)

Wilson and Conrad (1984) showed that in unconfined aquifers, N_{Ca} increases obtained either by increasing the surfactant solution viscosity or the flux may be accompanied by an unrealistic proportional hydraulic gradient increase, which is a corollary of Darcy's law. This hydraulic gradient increase has the potential to cause excessive groundwater mounding in the vicinity of the injection well, and excessive desaturation near extraction wells. In some settings, these water level variations are physically limited by the vertical extent of the aquifer. Potential N_{Ca} increases are therefore limited in unconfined aquifers, and, based on CDC shapes, so is the potential LNAPL recovery due to a decrease in LNAPL residual saturation (Figure 29).

5.3 General approach

The demonstration of how a field tracer test can be carried out and analyzed to characterize field conditions and optimize the design of LNAPL source-zone in-situ remediation by surfactant flushing was carried out following the approach schematized in Figure 30.

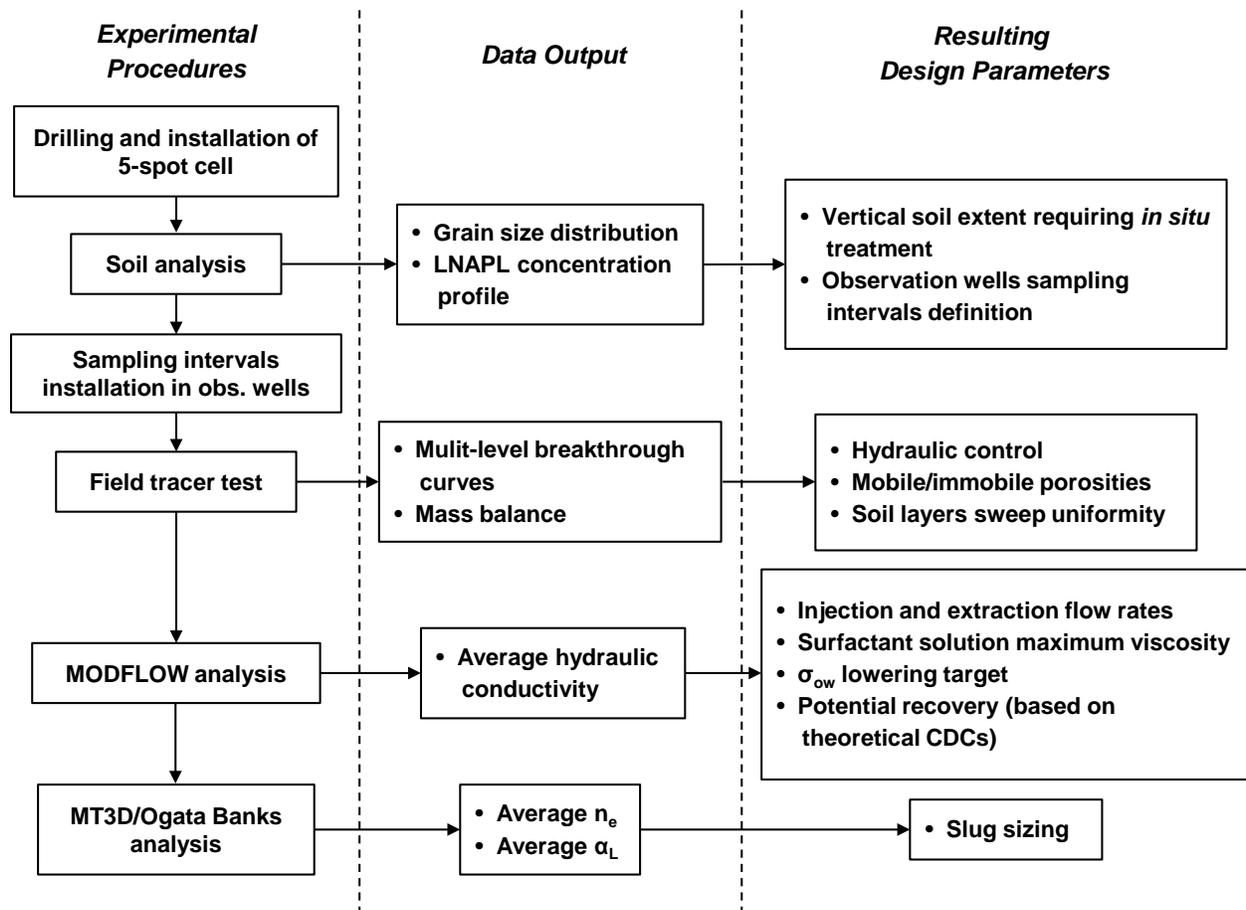


Figure 30: Approach used to assess low-concentration surfactant flushing at the field-scale using a field tracer test complementary data and numerical modeling. MODFLOW is a numerical model used for groundwater flow analysis, MT3D is a numerical model used for contaminant transport analysis, and Ogata Banks is an analytical model also used for contaminant transport analysis.

The approach is initially based on field data acquisition through borehole logging and soil sampling. The boreholes are drilled as part of a five-spot pattern and are installed as injection, extraction or observation wells. At sites exhibiting heterogeneous soil layering, this allows the characterization of soil heterogeneity at the tracer test field-scale. Soil stratigraphy and LNAPL saturation profiles are used to define sampling intervals within observation wells. The field tracer test is then conducted inside the five-spot pattern test cell. Ideally, more than one 5-spot pattern are installed at the site. In this case, the tracer test was only performed in 1 pattern. The analysis of the tracer test results are then used to optimize injection and extraction flow rates under realistic conditions, to set surfactant solution formulation targets (viscosity and Winsor Type I or III system), and to determine optimal washing solution volumes to be injected (slug sizing). Published NAPL capillary desaturation α_L data presented in Pennell *et al.* (1996) and Dwarakanath *et al.* (2002) are used to complete this evaluation of surfactant flushing by allowing

the estimation of potential LNAPL recovery. Part of the methodology presented in this paper can be applied to any reagent-based remediation technology requiring aquifer properties and solute transport properties for field-scale application designs.

5.4 Experimental site description and instrumentation

The experimental site is located in an industrial area where petroleum products are stored. The LNAPL source-zone is located below a former above-ground reservoir. In 2003, a major petroleum leak occurred underneath the reservoir. Petroleum product (LNAPL) had leaked through the corroded reservoir floor into the underlying coarse-grained backfill material. LNAPL also reached finer soil layers in the saturated zone underlying the backfill material. The experimental test cell is located inside the former above-ground reservoir. Figure 3 presents a plan view of the experimental 5-spot injection/extraction test cell. The injection well (PS-08) is located in the middle of the four extraction wells (P-09, P-10, P-14 and P-15). Two observation wells (PO-05 and PO-06) are located almost at the same distance from the injector (1.82 m and 1.69 m respectively) and in-line with two extraction wells (P-09 and P-10 respectively).

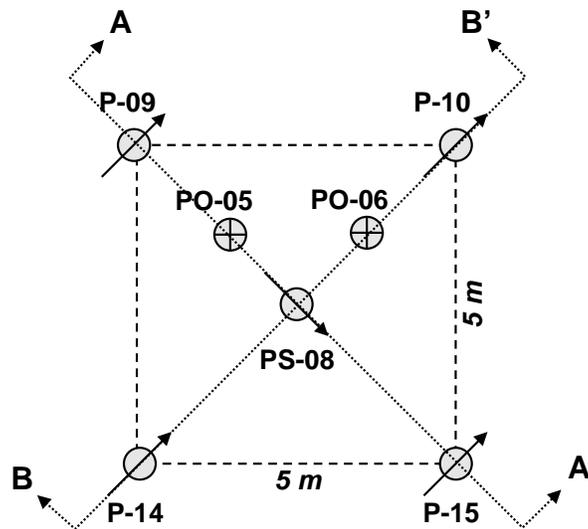


Figure 31: Plan view of the 5-spot test cell

The site stratigraphy was determined via 60-cm soil samples obtained during borehole drilling, and grain size analyses. The heterogeneous site stratigraphy is schematized in Figure 32. Notably, a discontinuous gravel layer was encountered at depth in PO-06 and P-10. Grain size analyses on samples obtained from PO-05 and PO-06 boreholes show a grain size decrease

with depth, and the presence of the discontinuous gravel layer. A regional clayey silt unit is present at a depth of 6 m. This layer is not impacted by LNAPL and constitutes an aquitard.

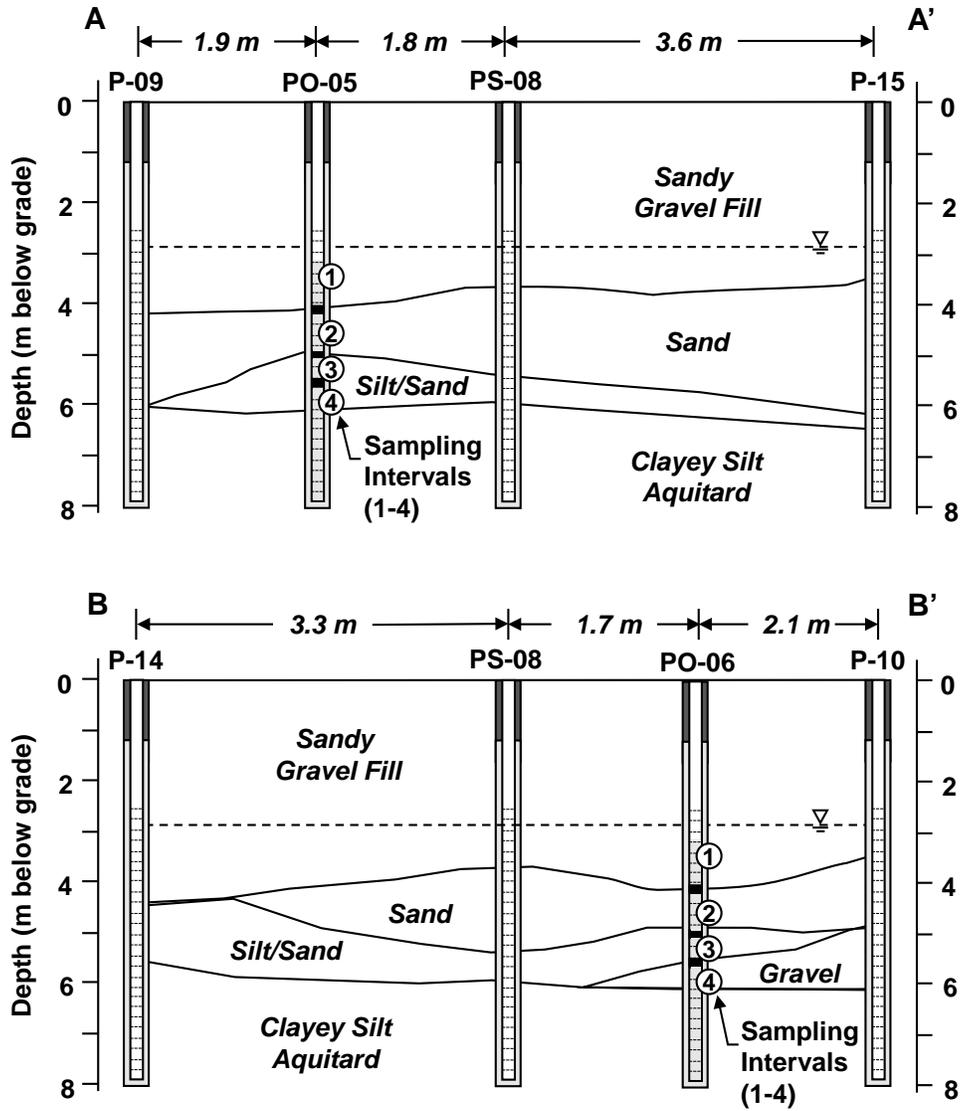


Figure 32: Schematized heterogeneous site stratigraphy along cross-sections A-A' and B-B' (shown on Figure 31)

The grain size distribution associated with the stratigraphic units is presented in Figure 33 (a and b).

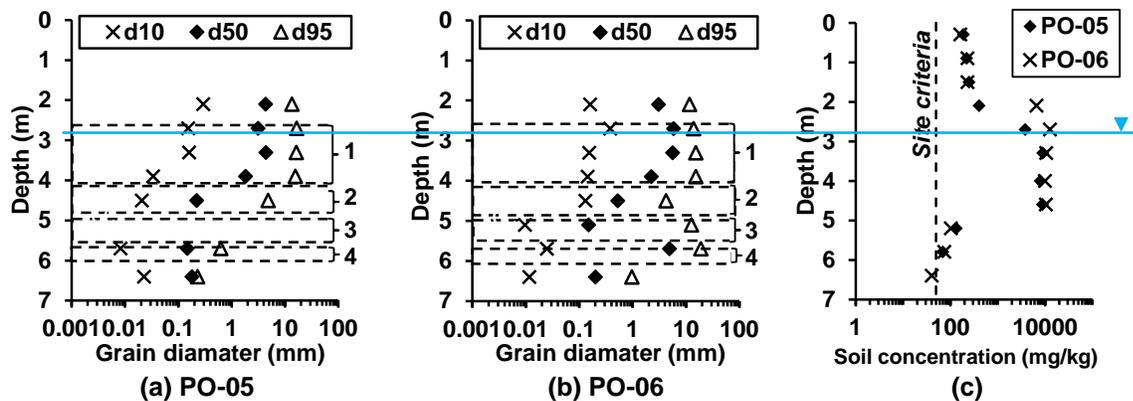


Figure 33: (a and b) Grain size distribution as a function of depth (grain size fraction limits (mm): gravel: >2; sand: 0.063 to 2; silt: 0.002 to 0.063; and clay:<0.002). Numbers 1 to 4 correspond to sampling intervals shown in Figure 4. The static groundwater level is 2.8 m below grade; (c) Soil LNAPL concentration profiles measured at PO-05 and PO-06. d10, d50 and d95 represent particle diameter corresponding to respectively 10%, 50% and 95% cumulative undersize particle size distributions

LNAPL concentrations in the soil profile obtained from wells PO-05 and PO-06 show a residual contamination between 100 and 200 mg/kg in the infiltration zone above the water table and 50 mg/kg in the upper part of the aquitard from 5 to 7 m depth (Figure 33 (c)). The maximum concentration in the 10000 mg/kg range is reached at depths between 2 and 5 m in the sand and gravel unit that represents the main target zone for remediation.

The LNAPL is a variable mixture of xylene and diesel fuel. The presence of diesel mainly affects the vapor pressure and the viscosity of the product (0.001 Pa·s at 20 °C). Xylene was the contaminant of concern targeted by the remediation efforts that need to reach the Québec soil quality criteria of 50 mg/kg for industrial sites (MDDELCC, 1998). The water table is found around a depth of 2.8 m below grade (Figure 32). The horizontal hydraulic gradient in the vicinity of the test cell is assumed flat. The vertical hydraulic gradient was considered negligible.

The injection and the four extraction wells are made of 0.075 m in diameter (3 in.) PVC tubing, screened across the whole saturated portion of the site, from 2.5 m to 8.0 m below grade. The screen slot size was 0.0003 m (0.010-inch). Screens were installed into a 0.200 m (8 in.) diameter filter sand lantern (silica sand grade 1).

The observation wells (PO-05 and PO-06) were drilled and installed as standard 0.05 m diameter (2 in.) PVC fully penetrating wells, also screened across the whole saturated portion of the site, from 2.5 m to 8.0 m below grade. The screen slot size was 0.0003 m (0.010-inch). Screens were installed into a 0.200 m (8 in.) diameter filter sand lantern (silica sand grade 1). In order to perform multilevel monitoring, 4 sampling intervals were setup inside the PO-05 and

PO-06 screens. A 0.1-m long stainless steel screen was placed in the middle of each sampling interval, with dedicated PTFE tubing running from the screen to the surface. These sampling intervals were filled by filter sand and isolated from each other by 0.15 m granular bentonite seals. Sampling interval locations are presented in Figure 32. This isolation was not perfect as the filter sand surrounding the PVC screen of the well was continuous over its whole length. However, a multilevel sampling methodology was setup to minimize cross-flow from one interval to another: low-flow sampling was performed and all 4 intervals from each observation wells were sampled simultaneously.

5.5 Field test methodology

Based on its low cost, availability and environmental friendliness, commercial Sifto™ Pool salt (NaCl) was chosen as the chloride conservative tracer source. Since the test was carried out in a 25 m³ cell, and long-term monitoring of the down-gradient drift phase was not required, the signal-to-noise ratio was not an issue in selecting the tracer. However, in order to maximize the electrical conductivity signal related to the tracer, and thus provide a real-time on-site parameter that could be continuously followed at all observation and extraction wells, a concentration of 952 mg/L of chloride ion (Cl⁻), was used. This concentration includes a Cl⁻ background concentration in the supply water measured at 22 ± 1 mg/L. Background Cl⁻ concentration in the aquifer was measured between 0 and 150 mg/L in observation and extraction wells.

Two 1 m³-polyethylene tanks were used for the tracer test preparation. Water was supplied from a near by fire hydrant. The two tanks were used alternatively for tracer solution batch preparation and for injection. NaCl was weighed using a scale (Ohaus 3000 series ± 1 g) and added directly to 1 m³ of water. Periodic mixing was done with a paint mixer blade fixed to an electrical drill. The uniformity of the tracer solution inside each tank was constantly monitored with an electrical conductivity probe (YSI probe model 556).

Gravitational feed was used for the tracer solution injection through flexible PVC 1 in. tubing (Tiger Flex). The injection flow rate was kept between 6.8 and 7.0 L/min during the entire test with a globe valve installed close to the injection well, up-gradient from a 2 GPM rotameter (Omega). A mechanical water meter (Badger LP Recordall®) was put online to record the cumulative volume injected during the test.

Monitoring wells were periodically sampled with low-flow peristaltic pumps (Masterflex, 0.5 L/min). Each sampling point had its dedicated PTFE 0.0064 mm OD tubing which was left in

place during the entire test. After a low-flow purge of 10 L, a 125 ml water sample was collected in a 250 ml glass jar for electrical conductivity monitoring with a YSI multi-meter probe. A separate 40 ml sample was then taken for laboratory chloride analysis using an Orion chloride-specific electrode.

PVC bladder pumps (0.05 m in diameter) were installed in each extraction well with the water entry point positioned at a depth of 3.90 m below grade (1.2 m below the static water level at 2.7 m below grade). In order to maximize the sweep efficiency of the targeted cell, the sum of the 4 extraction well flow rates was used as the injection flow rate. Small extraction flow rate variations were observed between the bladder pumps (P-09: 1.4 L/min, P-10: 1.9 L/min, P-14: 1.8 L/min and P-15: 2.0 L/min). Bladder pump discharge tubings were directed into a 1 m³ temporary effluent tank. Effluent samples were collected directly from discharge tubing outlets. Extraction flow rates were also periodically measured from these tubing outlets. The temporary effluent tank was periodically emptied into a 20 m³ water tight roll-off container located outside of the former aboveground reservoir.

Table 10 presents the applied tracer test sequence of injections. The tracer test was run continuously without interruption for a period of 37.3 hr, and a total of 15.3 m³ of water or tracer solution was injected. During that time, a first slug of fresh water was injected to achieve steady-state flow conditions (i.e. stabilized water levels). The second slug consisted of the tracer solution, and a third slug consisted of chase water.

Table 10. Tracer test injection sequence in the field

Slug number	Chloride concentration	Duration of injection	Volume injected	Injection flow rate	Extraction flow rate ^(b)
	(mg/L)	(h)	(m ³)	(L/min)	(L/min)
1 ^(a) (Prelflush)	22 ^(c)	1.1	0.4	6.8	7.5
2 (Tracer)	952	18.9	7.7	6.8	7.0
3 (Washout)	22	17.3	7.2	7.0	7.1

^(a) The volume of preflush is not included in the cumulative injected volume;

^(b) Total from the four extraction wells;

^(c) Background Cl⁻ concentration in supply water.

5.6 Experimental results

Figure 34 (a, c and e) present measured breakthrough tracer concentrations at observation wells PO-05 and PO-06, as well as the four extraction wells, P-09, P-10, P-14 and P-15. The cumulative volume injected excludes the preflush volume (Table 10). The breakthrough portion of the curve is visible between 0 and 8 to 9 m³ of cumulative volume injected. The shape of this curve is the result of both advection and dispersion of the tracer solution. The washout portion of the curve is visible between 8 to 9 m³ and 15 m³ of cumulative volume injected. The shape of this portion of the curve is also affected by both advection and dispersion, but also by the solute exchange through diffusion between mobile and immobile porosities. Such exchange observed during the tracer solution washout is analogous to matrix diffusion, and results in tailing of the washout portion of the breakthrough curve (Hadley *et al.*, 2014, Payne *et al.*, 2008).

Normalized chloride concentration breakthrough curves are presented in Figure 34 (b, d and f). Breakthrough and washout Cl⁻ concentrations (C) were normalized to the applied chloride concentration (C₀) of 952 mg/L. As the porosity of each individual layer is unknown, the Cl⁻ data presented in Figure 6 is not reported as a function of a theoretical number of pore volumes injected. As the experiment was stopped after the injection of 14.9 m³, an extrapolation of the washout data was necessary in order to make a mass balance calculation. A power-law function was used for extrapolations, and the results are shown in Figure 34 (b and d).

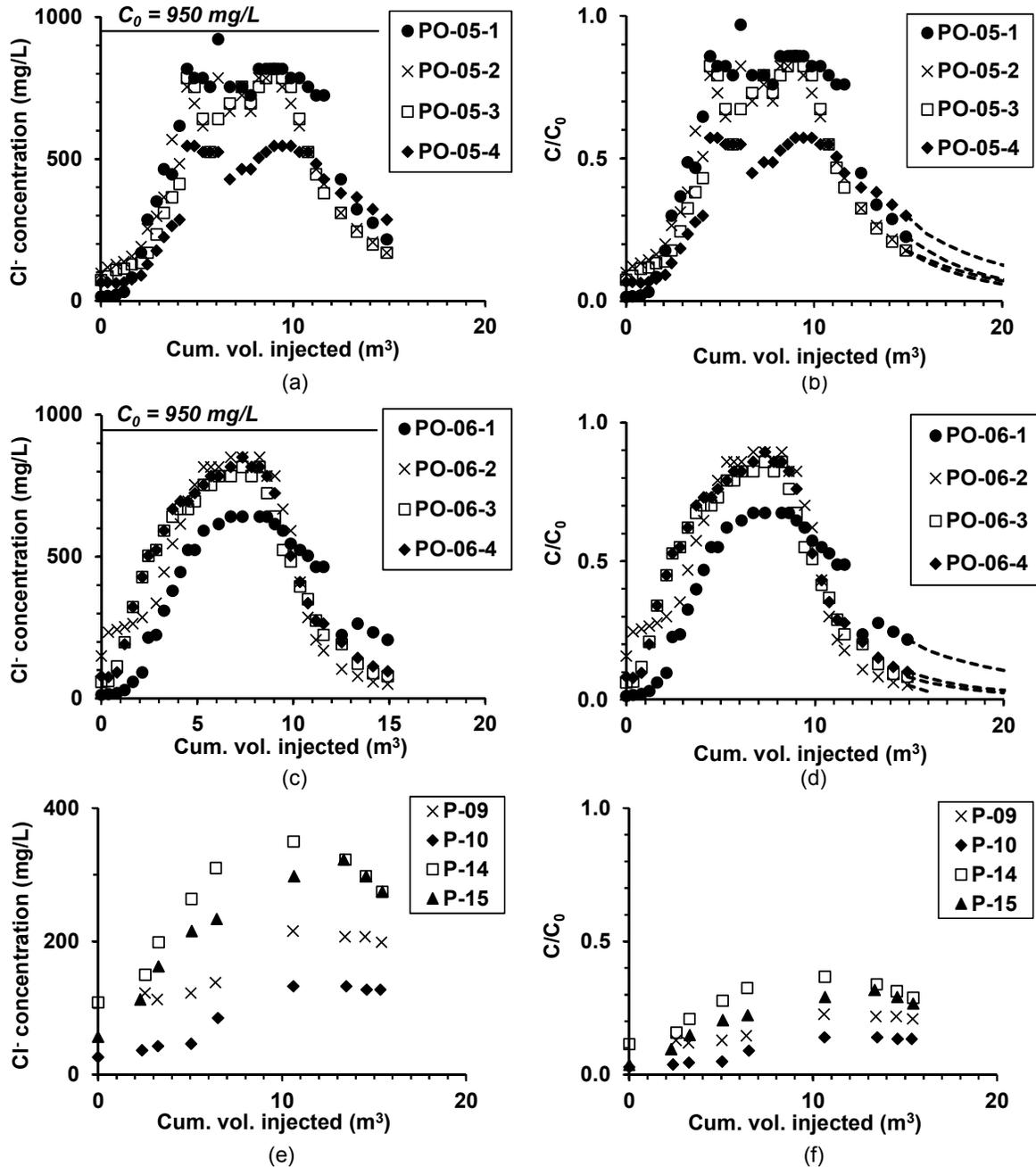


Figure 34: Measured and normalized (C/C_0) tracer breakthrough curves for observation wells PO-05 (a, b) and PO-06 (c, d) at 4 levels and for the 4 extraction wells (e, f). Dashed lines on plots (b) and (d) indicate extrapolated data sets

Tracer mass balance was calculated from the Cl^- concentration breakthrough curves in order to determine if the injected solution was hydraulically contained and to assess if short circuits leading to tracer loss in the formation surrounding the test cell were present. Each observation well was considered independently to be fully representative of radial flow at their respective

distance from the injection well. Considering a uniform flow rate of 6.8 L/min, 8.17 kg of chloride flowed through all sampled levels of PO-05, and 6.80 kg through all sampled levels of PO-06. Considering each observation well data independently and representative of perfectly symmetrical radial slug, these masses represent 111% and 93% of the total mass of Cl⁻ injected (7.34 kg), respectively. Based on these results, the injected solution was considered as hydraulically contained, and the presence of short-circuits was ruled out. Tracer mass recovery from extraction wells could not be used to confirm the mass balance for the whole test cell since the test was not carried out long enough to produce complete or near-complete breakthrough curves.

Symmetry was observed between the tracer breakthrough data (0 to 8 m³ of cumulative volume injected) and the tracer washout data (8 to 15 m³ of cumulative volume injected) for both observation wells PO-05 and PO-06. This observation suggests that there was no significant exchange between the tracer solution and the immobile water fraction present in the swept porous media. Such a transfer would have resulted in more significant tailing of the washout portion of the curves. PO-06-1 is the level where the most washout tailing was observed.

For each observation well, measured chloride concentrations were used to assess whether the sampled intervals were correctly isolated from each other during sampling events. Breakthrough curves show a distinct response for each sampled interval, with the exception of PO-06-3 and PO-06-4. Both stratigraphy and grain size analyses suggest that the tracer arrival times should have been different. Similar breakthrough data suggest that these two adjacent sampling levels are interconnected through the bentonite seal or through the filter sand surrounding the well screen. For these two levels, observed chloride concentrations are considered representative of the more permeable lower gravel layer.

Scattered data observed for all sampling levels in PO-05 between 4 and 7 m³ of cumulative volume injected was not considered as representative of stratigraphic features. Since electrical conductivity measurements did not exhibit such scattering, and electrical conductivity values matched other chloride analysis data on every other breakthrough curve, these sample points were ignored for curve matching purposes.

5.7 Field-scale technical evaluation and design

5.7.1 Sweep uniformity assessment

Table 11 presents the cumulative injected volume corresponding to tracer solution front arrival and the maximum detected normalized tracer concentrations for each sampled interval in observation wells PO-05 and PO-06. The tracer solution front arrival in each sampled interval is the cumulative volume since the beginning of the tracer solution injection at which a relative tracer concentration (C/C_0) of 0.5 was measured.

Table 11. Tracer solution arrival at the 4 levels of observation wells PO-05 and PO-06

Monitoring well	Level	Stratigraphy at observation well	Cum. inj. volume at tracer front arrival ⁽¹⁾	Maximum C/C_0 reached
			(m ³)	(-)
PO-05 (R = 1.82 m)	1	Sandy gravel fill	3.7	0.85
	2	Sand	4.1	0.85
	3	Silt/sand	5.0	0.85
	4	Silt/sand	8.0	0.57
PO-06 (R = 1.69 m)	1	Sandy gravel fill	4.5	0.67
	2	Sand	3.5	0.89
	3	Silt/sand	2.3	0.86
	4	Gravel	2.3	0.89

⁽¹⁾ Cumulative volume injected at $C/C_0 = 0.5$ for each level.

Table 11 data is used to assess the uniformity of the horizontal flow in each sampled interval. In the case of PO-05, the flow of the tracer solution is very uniform in levels 1 to 3, all characterized by the presence of gravel and sand. The lower inter-bedded silt and sand level 4 shows the latest tracer arrival (after 8.0 m³ injected) and lowest normalized tracer concentration (0.57). Still, the normalized tracer concentration at that level reached more than 0.5 suggesting that this layer was not by-passed by the injected solution.

In the case of PO-06, the earliest breakthrough data was observed in PO-06-4, inside the discontinuous gravel layer (and in PO-06-3, which is believed to be interconnected to PO-06-4). This high conductivity layer is acting to some extent as a thief zone, where tracer flow was

channelized. However, this thief zone did not prevent the tracer solution to effectively sweep the overlying soil layers, where normalized concentrations of 0.67 and 0.89 were measured.

Overall, the tracer solution swept all soil layers encountered within the test cell. This observation suggests that the stratigraphy characterizing the LNAPL source-zone is suitable to reagent-based in-situ technologies. The tracer mass balance presented earlier also confirms this statement.

5.7.2 Advection/dispersion properties

The publicly available code PROCESSING MODFLOW 5 from Chiang and Kinzelbach (1998) was used to assess aquifer global hydraulic properties. Finite difference grids are well suited for a 5-spot pattern. Only a single layer model using average aquifer properties could be calibrated with tracer test data since the experimental data set did not allow the determination of the individual hydraulic conductivity of each soil layer covered by the sampling intervals, and the volumetric flow rate in these individual soil layers was unknown during the test. However, the relatively uniform flow shown in Table 2 and Figure 6 suggests that average aquifer properties should be representative of the system for the purpose of assessing field-scale application of in-situ remediation by soil flushing.

A single unconfined layer model representing the 5-spot pattern test cell was developed. The tracer test zone was placed in the center of a larger area of 140 m by 140 m. The area boundary conditions were set as constant head. The distances between the injection well PS-08, the four extraction wells and the two observation wells corresponded to the distances measured in the field. The initial groundwater elevation was uniformly set at 2.7 m below grade in all model cells. The constant flow rates imposed at the injection and extraction wells were exactly those measured during the test.

The Dupuit-Forcheimer (Driscoll, 1986) formula for radial flow was initially used to determine the initial equivalent hydraulic conductivity of the soil layer. The use of the superposition principle to predict hydraulic heads for an injection/extraction well doublet was used. The hydraulic heads produced by the model fitted experimental data (Figure 35). The average hydraulic conductivity of the soil layer was set at 1.04×10^{-4} m/s. Since the MODFLOW model has only one layer, the concept of vertical hydraulic conductivity was not considered, which is warranted as injection and pumping over the entire aquifer thickness induces essentially horizontal flow.

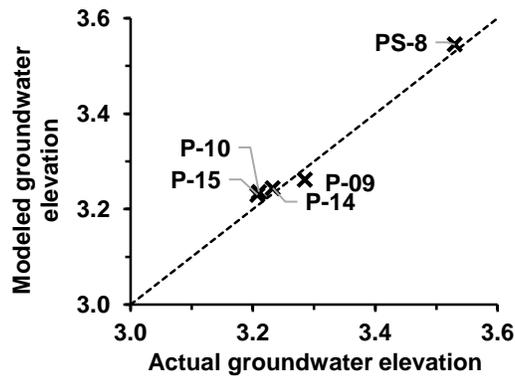


Figure 35: Modeled (steady-state) versus actual groundwater elevations. A horizontal hydraulic conductivity of 1.04×10^{-4} m/s was considered in the model

After calibration of the MODFLOW model, the MT3D software package included in PROCESSING MODFLOW 5 was used to determine the average effective porosity (n_e) and the average longitudinal dispersivity (α_L) of the source-zone by matching tracer breakthrough curves. Transverse horizontal dispersivity was set as 0.1 times α_L . Effective porosity and α_L were varied until the model-generated breakthrough curve fit the average experimental breakthrough portion of the PO-05 and PO-06 curves. For each observation well, this average experimental curve was obtained by averaging weighted tracer concentrations from the 4 sampled intervals. Concentrations were weighted with regard to the vertical extent of the sample interval. The best match was obtained for n_e of 0.115 and α_L of 0.55 m (Figure 36).

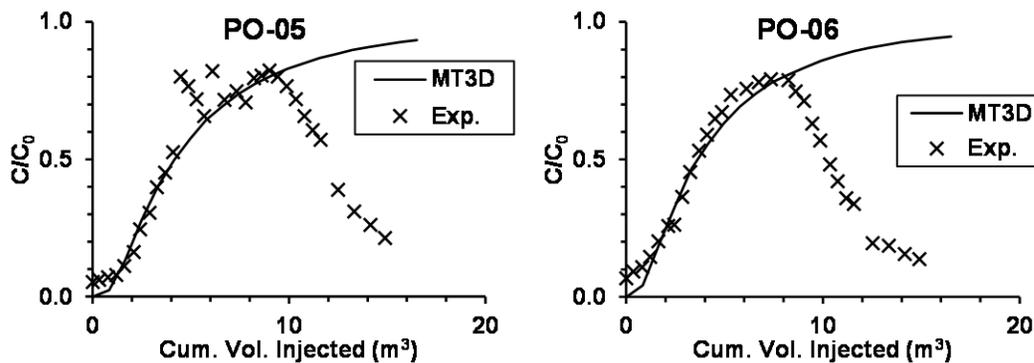


Figure 36: Average experimental data (Exp.) from the tracer test vs. MODFLOW/MT3D simulation curve using $n_e = 0.115$ and $\alpha_L = 0.55$ m

A summary of mobile porosity estimates determined by tracer tests is presented in Payne *et al.* (2008). Out of 15 reported mobile porosity values, only 3 exceed 0.1. These were reported for alluvial or glacial outwash materials. Poorly sorted sand and gravel reported values vary between 0.003 and 0.09. The low n_e of 0.115 found for the source-zone is therefore similar to the upper range of typical values reported for similar environments. Such n_e values mean that the majority of the pores were not invaded by the injected solution (in this case, 70% of the pores). The fact that significant exchange between the tracer solution and the immobile water fraction was not observed during the tracer test confirms that those 70% were completely bypassed. This has to be considered when evaluating the potential of any technologies related to the injection of solutions.

Kitanidis and McCarty (2012) highlights the fact that n_e and α_L obtained from such tracer tests are highly dependent on the way the test is carried out and the data fitted. In this case, average n_e and α_L generated for the source zone are representative of local hydraulic conductivity variations, resulting in mobile and immobile water occupying the pore space in dynamic conditions, and on the existing range of variable flow velocities within the heterogeneous soil layers. These average values can be used for design purposes such as slug sizing and the determination of the initial reagent concentration, but should not be used to characterize in-situ local mixing or other small-scale dispersion mechanisms.

5.7.3 Capillary number optimisation

The maximum range of capillary numbers (N_{Ca}) achievable under realistic field conditions was evaluated with outputs obtained from the MODFLOW model, and the N_{Ca} definition presented earlier. Both hydraulic heads and cell-to-cell simulated volumetric flow rates for each cell located between injection well PS-08 and extraction well P-09 were used for the N_{Ca} parameter study. For each model scenario, model hydraulic heads were used to illustrate the groundwater elevation profile under dynamic conditions. Groundwater fluxes (q_w) required in the N_{Ca} calculation were obtained for each cell by dividing the volumetric cell-to-cell flow rate by the cross-sectional area of the cell, which was proportional to the groundwater elevation in the cell.

The first N_{Ca} variable studied was q_w . An optimal ratio between extraction and injection flow rates was first determined (Figure 37).

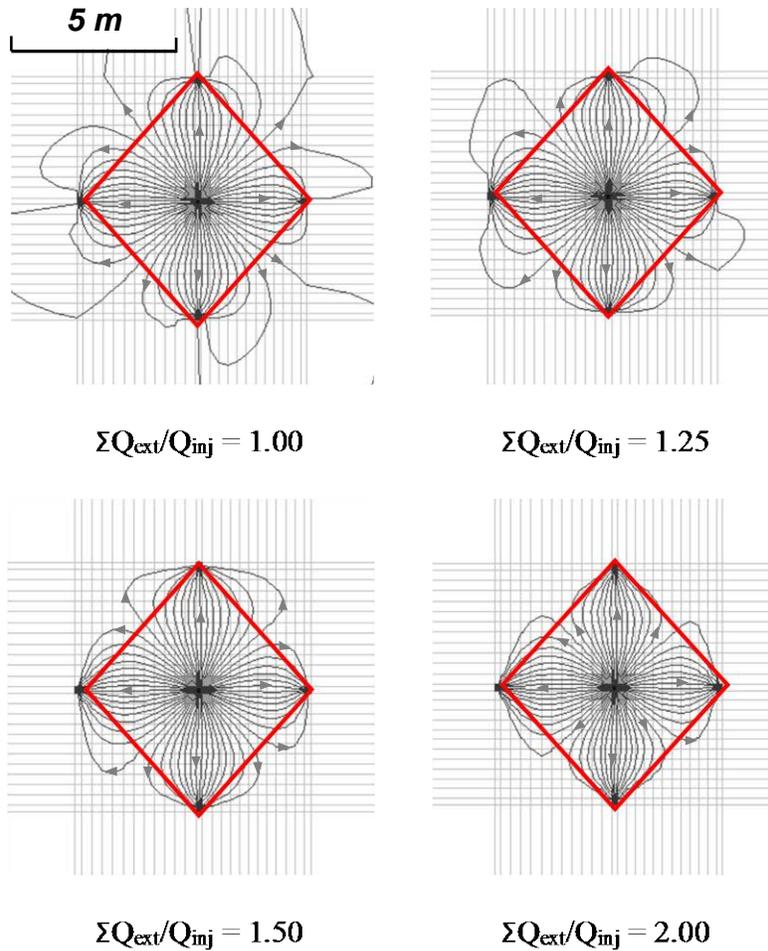


Figure 37: Optimization of the ratio of total extraction flow rate (ΣQ_{ext}) over the injection flow rate (Q_{inj}). In the model, the injection well PS-08 is in the middle whereas the extraction well P-09 is located to the right of the test cell (red diamond), P-10 to the bottom, P-15 to the left, and P-14 to the top. Images show steady state particle tracking flow paths

The flow paths asymmetry seen in Figure 37 comes from the fact that actual distances, as measured on-site, were considered between the different wells, and the well setup was not perfectly symmetrical. As shown in Figure 37, a low $\Sigma Q_{ext}/Q_{inj}$ ratio of 1 favors the escape of the injected solution outside of the test cell whereas a higher ratio of 2 may have some areas within the cell unswept by the injected solution and this scenario generates a larger volume of effluent to be treated. A $\Sigma Q_{ext}/Q_{inj}$ ratio of 1.25 was thus selected for the rest of the study since it maximizes the injection flow rate with regards to the total effluent production rate, which requires treatment. Although even if this ratio allows some of the injected solution to migrate past the test cell limits, hydraulic containment is still achieved. In the model, the ratios between

flow rates for each extraction well were kept proportional to the differences measured during the field tracer test.

The impact of the injection flow rate (Q_{inj}) on both the hydraulic heads and the achieved N_{Ca} range over the studied transect is shown in Figure 10. Three flow rates were tested. The data presented as $Q_{inj} = 7$ L/min corresponds to the injection/extraction flow rates obtained during the tracer test ($\Sigma Q_{ext}/Q_{inj} = 1$). $Q_{inj} = 16$ L/min was chosen based on the effluent treatment capacity of the MVE system that was installed on-site (20 L/min), and on the optimised $\Sigma Q_{ext}/Q_{inj}$ ratio of 1.25 determined earlier. A third scenario with $Q_{inj} = 70$ L/min was chosen for concept illustration purposes, this flow rate is actually considered quite large. For these analyses, μ_w was kept at the water viscosity of 0.001 Pa·s, and interfacial tension σ_{ow} was set at 0.1 mN/m, which corresponds to typical low values at the limit between Winsor Type II and Winsor Type III systems (Intera, 2005).

Figure 38 shows that achieved N_{Ca} are not directly proportional to Q_{inj} . This is explained through the $q_w = Q/A$ relationship, where the cross-sectional areas of the flow cells (A , m²) increases or decreases along the studied transect proportionally to the cell-specific hydraulic head, since all cells in the model are unconfined. Similar behavior was reported in Martel et al. (2004). Maximizing the injection flow rate has a net effect on the N_{Ca} increase. However, this increase has to be realistic with regards to equipment, well construction and treatment effluent capacity of the existing MVE system. Also, excessive hydraulic gradients cause vertical sweep efficiency reductions in the upper part of the contaminated soil layer near the extraction wells due to aquifer desaturation. For this study, an achievable maximum flow rate of 16 L/min was selected, based on the capacity of the existing effluent treatment system, and on the optimized $\Sigma Q_{ext}/Q_{inj}$ ratio of 1.25.

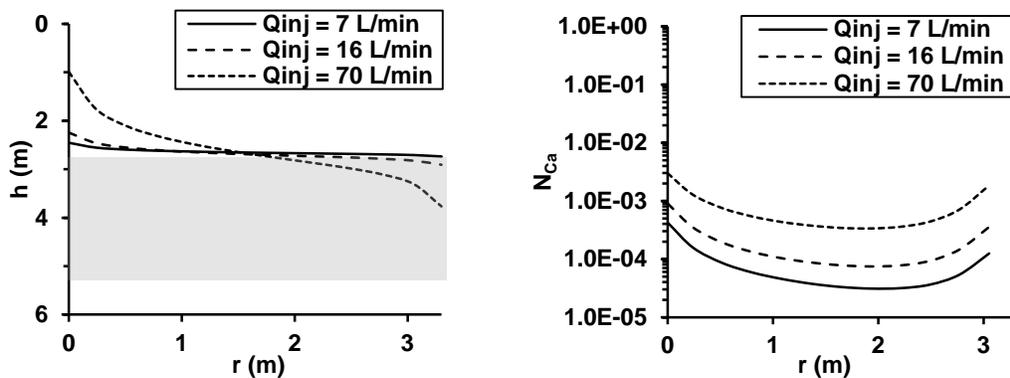


Figure 38: Impact of the injection rate (Q_{inj}) increases on hydraulic heads and resulting N_{Ca} . The extraction well is located at a distance (r) of 3.3 m from the injection well. The gray area

represents the extent of LNAPL contaminated soil that needs to be swept. Water viscosity and interfacial tension between water and LNAPL used: $\mu_w = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\sigma_{ow} = 0.1 \text{ mN/m}$

The second N_{Ca} variable studied was μ_w (Figure 39). In order for a μ_w increase to be effective in increasing the N_{Ca} in this study, the flow rate has to be maintained constant for the different μ_w values tested. A corollary of this is that any μ_w increase results in a larger hydraulic gradient, as illustrated in Figure 39. For μ_w above 0.005 Pa·s, the resulting hydraulic gradient increase cannot be supported by the unconfined aquifer, and water overflow at the injection well would be possible. The rest of this study therefore considered a μ_w of 0.005 Pa·s which can be achieved by the use of polymers such as xanthan gum in the surfactant solution formulation (K. E. Martel *et al.*, 1998a).

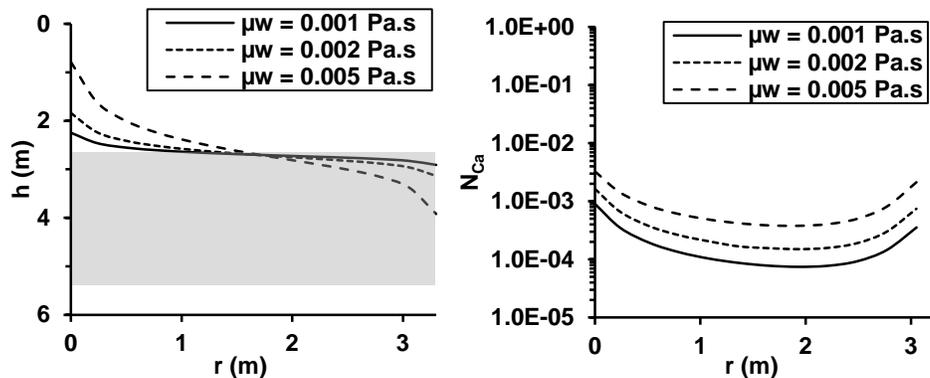


Figure 39: Impact of viscosity μ_w increase on hydraulic heads (h) and resulting capillary number N_{Ca} . Flow rates and interfacial tension LNAPL-water used were: $Q_{inj}=16 \text{ L/min}$, $\Sigma Q_{ext} = 20 \text{ L/min}$, $\sigma_{ow} = 0.1 \text{ mN/m}$

The last N_{Ca} variable studied was σ_{ow} (Figure 40). Two σ_{ow} scenarios were considered. For the first scenario, σ_{ow} was kept at 0.1 mN/m. It is believed that a relatively simple and robust surfactant solution formulation would be able to achieve such a reduction. In the other scenario, the value of $\sigma_{ow} = 0.005 \text{ mN/m}$ corresponds to the higher range of ultra-low values obtained with Winsor Type III middle-phase microemulsion systems (Sabatini *et al.*, 2000). This reduction could be achieved with a more elaborate and sensitive surfactant solution formulation, using branched anionic surfactants and high salinity. However, achieving such a middle-phase microemulsion with the experimental site LNAPL, soil and groundwater system may not be possible for the experimental site due to phenomena such as chemical reactions (ex. precipitation), adsorption, in-situ dilution, and groundwater discharge imposed salinity limits. Figure 40 shows that for a given interfacial tension reduction, under realistic field-scale conditions, the resulting N_{Ca} along the studied transect varies over a factor of 10. Also, the

highest N_{Ca} values are observed near the injection and extraction wells. The lowest N_{Ca} values are observed at an intermediate distance of 2 m from the injection well.

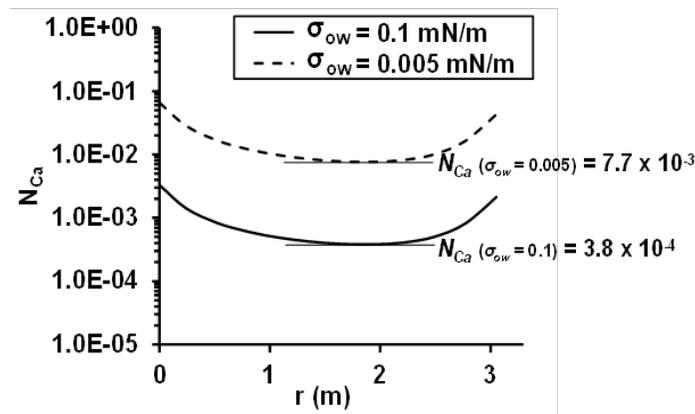


Figure 40: Impact of LNAPL-water interfacial tension (σ_{ow}) on resulting capillary number (N_{Ca}). Flow rates and viscosities used were: $Q_{inj} = 16\text{L/min}$, $\Sigma Q_{ext} = 20\text{ L/min}$, $\mu_w = 0.005\text{ Pa}\cdot\text{s}$

5.7.4 Potential LNAPL Recovery

The N_{Ca} optimisation under realistic field-scale conditions yielded a minimum achievable N_{Ca} of 3.8×10^{-4} and 7.7×10^{-3} at a distance of 2 m on the studied transect, for σ_{ow} of 0.005 and 0.1 mN/m respectively (Figure 40). For both σ_{ow} reductions studied, the associated potential LNAPL S_{OR} reduction therefore depends on the system wettability and is illustrated in Figure 41.

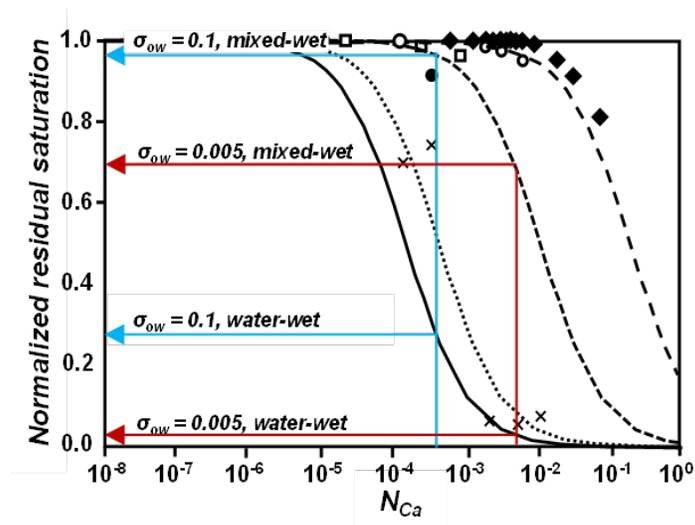


Figure 41: Potential LNAPL recovery assuming $Q_{inj} = 16\text{ L/min}$, $\Sigma Q_{ext} = 20\text{ L/min}$, $\mu_w = 0.005\text{ Pa}\cdot\text{s}$, and two interfacial tension scenarios: σ_{ow} of 0.1 mN/m and 0.005 mN/m, presented for water-wet (blue lines) and mixed-wet (red lines) systems (Refer to Figure 29 for complete CDC references)

Figure 41 suggests that potential LNAPL recovery may reach between 70 and 98 % depending on the magnitude of the interfacial tension reduction if the CDC representative of the site fits the data for Ottawa sand and PCE obtained by Pennell *et al.* (1996) for a water-wet system. However, if the CDC for the sites fits more realistically the data for LNAPL and the Hill OU1 alluvium (i.e. a mixed-wet system), potential LNAPL recovery is only between 2 and 30 % depending on the magnitude of the interfacial tension reduction. In that case, the use of a Winsor Type III system would be necessary, as well as achieving some degree of wettability reversal with the surfactant used.

These potential LNAPL recovery figures assume full contact between the injected solution and the residual LNAPL. This assumption is valid for the 1D soil column experiments used for CDC construction, where the contact between the injected solution and the residual LNAPL is favored. On-site, the low accessible porosity measured during the tracer test suggests that full contact would not be achieved, depending on the location of the residual LNAPL with regard to the accessible porosity. In the case of mixed-wettability systems, a significant fraction of the residual LNAPL may be located along pore walls, smaller pore throats and dead-end pores, and may not be reachable by the washing solution.

These findings suggest that the best possible remedial goal achievable for this experimental site with low-concentration surfactant flushing would be partial LNAPL mass removal. Although partial mass removal from a source zone may not change aqueous LNAPL concentrations based on the presence or absence of LNAPL, some laboratory and field scale experiments demonstrated how partial LNAPL mass removal can be beneficial to the reduction of dissolved LNAPL mass flux reduction towards potential receptors (Sale *et al.*, 2001, Wood *et al.*, 2005). Partial mass removal also has the potential of reducing LNAPL concentrations to levels amenable to in-situ chemical oxidation or bioremediation. Such follow-up technologies would have to be considered in order to achieve LNAPL concentration regulatory limits in the source zone.

5.7.5 Optimal slug sizing

Martel *et al.* (2004) demonstrated the use of the radial form of the Ogata Banks simplified advection dispersion analytical equation for estimating slug sizes of surfactant solutions and chase water. A good fit was obtained between the Ogata Banks simplified advection dispersion analytical equation, used with $n_e = 0.115$ and $\alpha_L = 0.55$ m determined by the MT3D model, and

the PO-05 and PO-06 breakthrough curves measured during the field test (Figure 42).

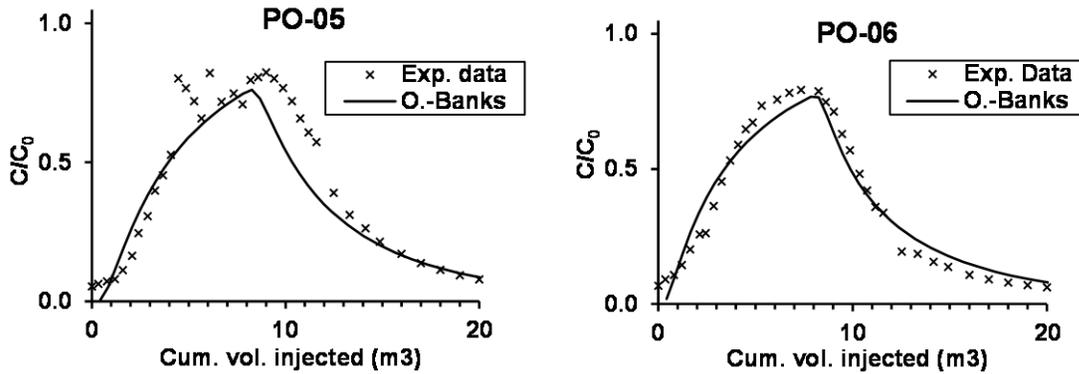


Figure 42: Experimental tracer breakthrough data (Exp. data) vs. Ogata Banks simplified advection-dispersion analytical equation ($n_e = 0.115$ and $\alpha_L = 0.55$ m)

In the case of this evaluation, model n_e and α_L for average aquifer properties are used for the sole purpose of designing surfactant and chase water optimal slugs based on the shape of the average breakthrough curve measured at different distances from the injection well. In any future surfactant flushing field test, surfactant solution breakthrough would have to be monitored on-site during the experiment, and slug volumes adjusted accordingly to ensure proper sweep of the solution. However, this preliminary evaluation is useful for planning and budgeting, which are required in any project evaluation.

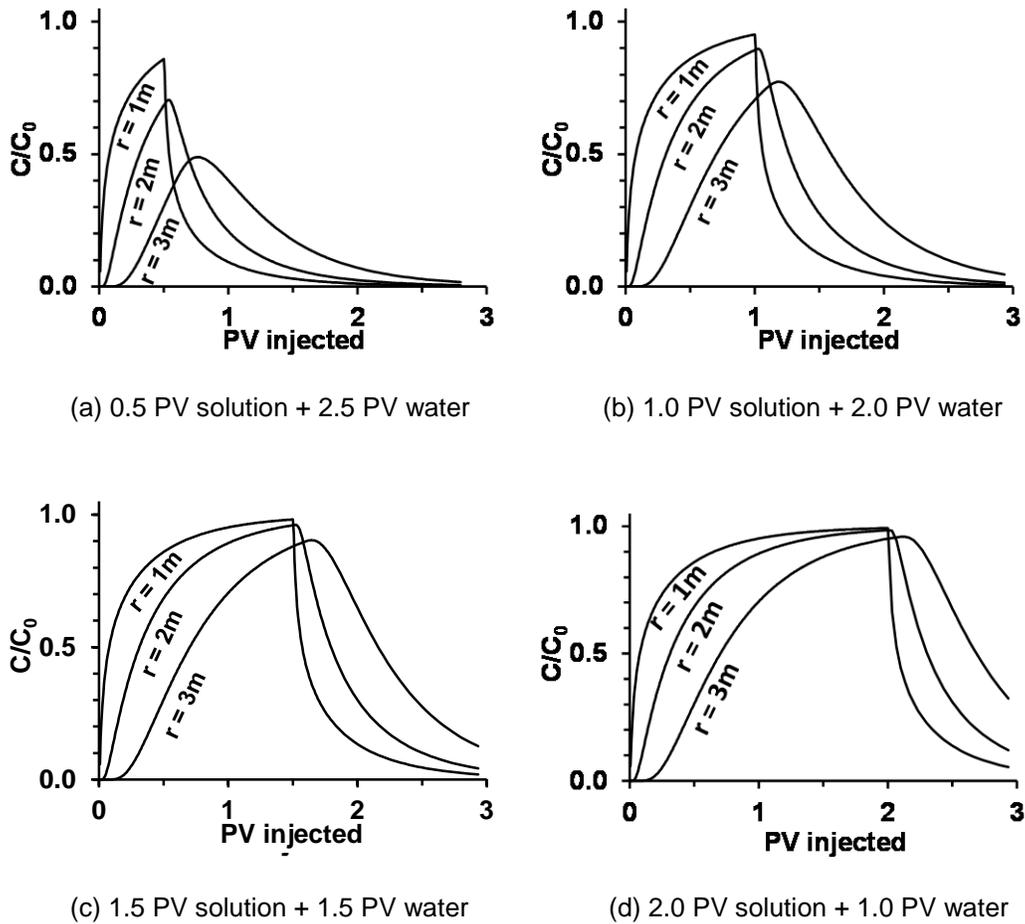


Figure 43: Surfactant and chase water slug sizing with the Ogata Banks simplified equation for radial flow

Figure 43 shows that in order to reach a C/C_0 value of at least 0.9 at a distance of 3 m from the injection well, a surfactant slug corresponding to 1.5 pore volumes of the aquifer should be considered. In this case, the radial test cell pore volume (average $r = 3.6\text{ m}$) was determined to be 15 m^3 . Following the sweep uniformity assessment conducted with the multilevel tracer breakthrough curves, this value should be considered as a minimum, and a solution volume of 2 to 2.5 PV ($30\text{ to }42.5\text{ m}^3$) should be planned.

5.8 Conclusions

The field-scale tracer test carried out confirmed that the experimental site heterogeneous environment remains suitable for reagent-based in-situ remediation technologies, since all

sampled soil layers were effectively swept by the tracer solution during the test. The test also provided an estimate of potential LNAPL recovery under maximized N_{Ca} conditions with the use of published capillary desaturation curves covering a range of porous media wettability and several types of DNAPL or LNAPL. This study suggests that the best possible remedial goal achievable in the saturated zone with low-concentrations surfactant flushing would be partial LNAPL mass removal. Recovery will differ significantly depending on the site-specific capillary desaturation curve, and may range from 70-98% (water-wet system) to < 30% (mixed-wet system). A third technology such as chemical oxidation or bioremediation would be required in order to reach the site closure criteria. Also, an optimal surfactant solution formulated specifically for this site should have a dynamic viscosity of 0.005 Pa·s, trigger interfacial tension reductions with the LNAPL typical of middlephase microemulsions (Winsor Type III systems) having a very low interfacial tension (<0.005mN/m), and promote wettability reversal. Finally, between 2 and 2.5 PV of surfactant solution would be required to sweep effectively the targeted zone. The methodology illustrated by this study for the application and interpretation of a tracer test thus efficiently provides all key conditions needing to be optimized for the design of reagent-based in-situ remediation.

Acknowledgments

Funding for this research was provided by a NSERC/TechnoRem Inc. Collaborative Research and Development Grant, and by the NSERC-Discovery grant of R. Martel. The authors wish to thank Richard Lévesque for the analytical support, as well as the TechnoRem employees and INRS-ETE graduate students who took part in the field tracer test.

6 IMPACTS OF HETEROGENEOUS PROPERTIES OF SOIL AND LNAPL ON SURFACTANT-ENHANCED CAPILLARY DESATURATION

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹, Jean-Marc Lauzon², Annie Morin²

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

²TechnoRem inc.

Article à soumettre (présentement en attente de l'approbation du partenaire industriel pour publication à la revue *Journal of Contaminant Hydrology*, en vertu de l'entente de confidentialité visant à protéger l'information confidentielle se rapportant au site expérimental et la composition chimique de la solution de lavage développée dans le cadre de ce projet).

Contribution de l'étudiant et des coauteurs : L'idée originale portant sur la réalisation d'essais en colonne de sol pour quantifier l'impact des propriétés hétérogènes des sols rencontrés au site expérimental provient de T. Robert. T. Robert a élaboré le montage expérimental, le protocole de l'essai, a dirigé sa réalisation, a procédé à l'interprétation des résultats et a rédigé cet article. Le stagiaire Charles-Élie Mercier a participé à la réalisation des essais en colonne. R. Martel a participé à chacune de ces étapes en tant que directeur de recherche, et il a révisé l'article. R. Lefebvre a agi à titre de conseiller et a également révisé l'article. J.-M. Lauzon et A. Morin ont supervisé toute la partie liée à l'accès au site expérimental, et au forage et à l'aménagement des puits permettant l'échantillonnage des sols et la caractérisation environnementale du site.

Version française du titre et du résumé

IMPACTS DES PROPRIÉTÉS DES SOLS HÉTÉROGÈNES ET DES HYDROCARBURES PÉTROLIERS SUR L'APPLICATION DU LAVAGE DE SOL

Résumé

L'injection d'une solution de lavage à faible concentration en tensioactifs (< 1% massique) dans la partie saturée d'une zone source hétérogène a été étudiée en vue d'une application combinée avec un procédé d'extraction multiphase sous vide sur un site expérimental. Des essais réalisés en colonnes de sol représentatives des couches stratigraphiques du site ont permis de quantifier l'impact des sols hétérogènes (perméabilité, distribution granulométrique, minéralogie), de l'hydrocarbure pétrolier et de l'eau souterraine sur la mise au point d'une solution de lavage, les nombres capillaires atteignables (contrôlant la récupération des hydrocarbures), et sur les courbes de désaturation capillaire. Le tensioactif amphotère CAS a été utilisé dans une solution aqueuse à pH 12. Ce système a permis d'obtenir une tension interfaciale de 0,06 mN/m entre la phase aqueuse et l'hydrocarbure. Les phénomènes d'adsorption et de colmatage suite à l'injection de la solution de lavage dans les sols ont été les plus importants à l'intérieur des sols fins et n'ont pas été observés dans les sols grossiers. Les courbes de désaturation capillaire obtenues suggèrent une mouillabilité mixte. Le tensioactif utilisé n'a pas permis d'inverser cette mouillabilité vers l'eau. La perméabilité des sols influence le plus le potentiel de récupération des hydrocarbures. Les essais ont montré que le nombre capillaire critique de 10^{-3} n'est atteignable de façon réaliste que dans les couches de sol grossier, et que la récupération potentielle maximale en hydrocarbures est de l'ordre de 30%. Ces essais ont permis de conclure que l'application de la technologie dans le contexte du site expérimental n'est pas intéressante.

IMPACT OF HETEROGENEOUS PROPERTIES OF SOIL AND LNAPL ON SURFACTANT-ENHANCED CAPILLARY DESATURATION

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹, Jean-Marc Lauzon², Annie Morin²

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

²TechnoRem Inc.

Abstract

The injection of low-concentration (<1 wt%) surfactant solutions in the saturated part of a heterogeneous source zone at an experimental site was investigated as a multiphase vacuum extraction follow-up technology. The impacts of soil permeability, wide pore-size distribution, mixed mineralogy, weathered LNAPL and groundwater hardness on surfactant formulations, achievable capillary number (N_{Ca}), which control LNAPL recovery, and resulting site-specific capillary desaturation curves were quantified in soil columns representative of the main stratigraphic layers encountered on site. The optimized solution was a Winsor Type I system promoting an interfacial tension of 0.06 mN/m between the site LNAPL and the amphoteric surfactant CAS in aqueous solution at pH 12. Surfactant losses to adsorption and pore media plugging due to the mobilization of fine soil particles were most significant in soil where the < 0.01 mm fraction was present, and were not observed in the coarse soil (0.05-2.0 mm). The site-specific capillary curves suggest that the tested system exhibits a mixed-wettability. The Winsor Type I system did not reverse the wettability towards water-wetness. The soil permeability strongly influences LNAPL recovery potential through the relationship between capillary number and hydraulic gradients. In this case, the critical capillary number of 10^{-3} could only be obtained with realistic hydraulic gradients imposed by injection and extraction in the coarse soil layers, resulting in potential LNAPL recovery of 30 % at the most. The heterogeneous soil properties and weathered LNAPL at the site made the injection of low-concentration (<1 wt%) surfactant solutions not applicable to the studied site.

6.1 Introduction

When excavation and off-site disposal of the source zone material is not possible due to technical constraints such as depth of contamination, above-ground structures, underground utilities, or on-going site operations, the application of LNAPL in-situ remediation technologies is required. Multi-phase vacuum extraction (MVE) is an efficient in-situ remediation technology at LNAPL impacted sites (Suthersan *et al.*, 2004). MVE achieves partial LNAPL mass removal from the air-water interface through the recovery of free-phase and volatilized LNAPL. In the water-saturated zone, the MVE mass recovery efficiency reaches a limit when the LNAPL saturation becomes close to the residual oil saturation (S_{oR}), and discontinuous LNAPL droplets are trapped in the soil pores by capillary forces (Mercer *et al.*, 1990). Dewatering of the source zone coupled with LNAPL volatilization may increase LNAPL recovery, but this process is ineffective in the presence of heavier hydrocarbon products such as diesel, or in the presence of a LNAPL containing a heavier hydrocarbon, which lowers the overall vapor pressure of the LNAPL components (Johnson *et al.*, 1990). Also, in backfilled soil showing a wide grain size distribution including a silt fraction, the capillary fringe, which can be as high as 1 m above the water table, significantly reduces the relative permeability of soil to air flow, and limits LNAPL recovery by volatilization.

In such cases, the injection of aqueous-based chemical reagents in the saturated part of the source zone are potential MVE follow-up technology (Dugan *et al.*, 2010, Kitanidis *et al.*, 2012). In particular, low-concentration (<1 wt%) surfactant flushing could offer advantages over the commonly used high concentration solutions (3 to 8 wt%) (Shiau *et al.*, 2003), such as: cost savings on surfactants and other washing solution chemicals; the elimination of the need for reuse and recycling of surfactants; and simpler above-ground process effluent treatment. The technology could therefore be coupled with an existing MVE system and its process effluent treatment system.

One of the challenges related to the use of in-situ soil flushing is achieving contact between the surfactant solution and the LNAPL within a heterogeneous source zone. The impact of heterogeneous stratigraphy on micellar flow uniformity can be evaluated with a field tracer test (Chapter 5). Also, the use of shear-thinning polymers to promote horizontal flow uniformity in heterogeneous environments has been tested at various scales (Jackson *et al.*, 2003, K. E. Martel *et al.*, 1998a, R. Martel *et al.*, 2004, Robert *et al.*, 2006, Silva *et al.*, 2012).

The focus of this paper is on another challenge related specifically to low-concentration surfactant flushing, which is overcoming the capillary forces responsible for LNAPL trapping at residual saturation within soil pores in order to achieve residual LNAPL capillary desaturation and mobilization towards the MVE extraction wells. The impacts of soil permeability, wide pore-size distribution, mixed mineralogy, weathered LNAPL and groundwater hardness on surfactant-enhanced capillary desaturation were quantified on an experimental site typical of an heterogeneous industrial site impacted by a mixed LNAPL and undergoing a MVE treatment.

6.1.1 Experimental site description

At a light-non-aqueous-phase-liquid (LNAPL) contaminated site located in the Province of Quebec (Canada), a combination of MVE and dewatering is used for free-phase LNAPL recovery. This site is adjacent to the St. Lawrence River. The experimental site is located within a former above-ground reservoir and is composed of eight 5-spot patterns, each 5 m by 5 m. The site stratigraphy is typical of industrial backfilled sites in the area. It is characterized by an approximately 4 m-thick sand and gravel backfill layer overlaying finer silt and sand interbedded layers, and a discontinuous gravel layer is present within the silt and sand layers (Figure 44). The origins of the fill material are diverse but a large portion of it was dredged St-Lawrence river sediments, resulting in mixed mineralogy and wide grain size distributions.

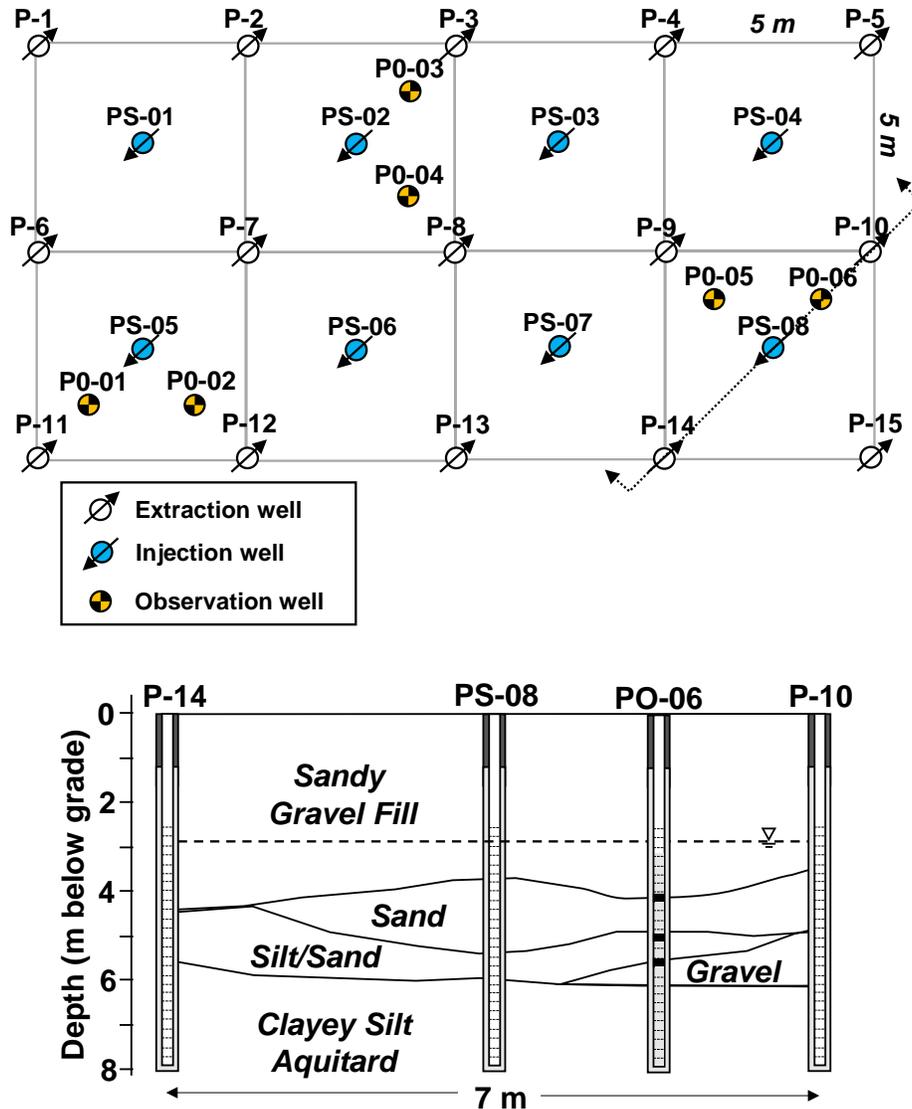


Figure 44. Experimental site plan view and cross-section showing schematized stratigraphy between LNAPL recovery wells. The static water level is at a depth of 2.7 m below grade. Under the sandy gravel fill, the distribution of gravel, sand and silt fractions across the site is heterogeneous

The LNAPL source zone present at the site covers an area of 8200 m², and free-product thicknesses ranging from 0.01 m to more than 1.0 m were measured in more than 40 monitoring wells within the area. Prior to the start of MVE operations, residual LNAPL concentrations in the 10 000 mg/kg to 20 000 mg/kg range were measured between depths of 2 and 5 m, both in the sand and gravel backfill and underlying inter-bedded silt and sand layers. The LNAPL is a variable mixture of xylene and diesel fuel, with a global density of 860 kg/m³ and a viscosity of 0.001 Pa·s, measured at 20 °C (Chapter 5). A dewatering and MVE system was in operation

over a 6-month period. The water table was lowered to a depth of 4.5 m below grade. Residual xylene concentrations in the 3 to 5 m depth interval with the MVE and dewatering system remained well above the targeted xylene regulatory limit of 50 mg/kg after the first 6 months of operation (Figure 45).

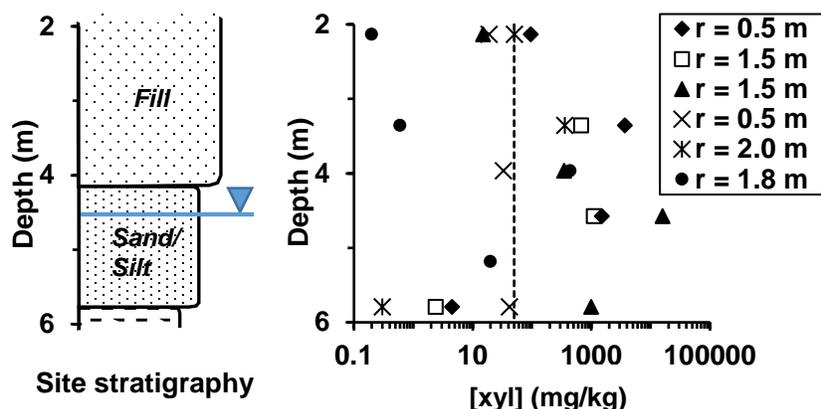


Figure 45. Xylene residual concentrations ([xyl]) following 6 months of MVE operation. The legend indicates the distance of the borehole relative to a MVE extraction well. The dynamic water level during remediation was approximately 4.5 m below grade. The dashed vertical line represents the 50 mg/kg xylene regulatory limit in industrial soil.

This complex LNAPL source zone offers a unique opportunity to study the technical challenges related to in-situ remediation of backfilled industrial sites. The MVE system performance reached a limit as residual LNAPL remained trapped by capillary forces. In the dewatered horizon, LNAPL volatilization in the vadose zone was limited by both LNAPL weathering, which decreased the product volatility, and by elevated soil water retention due to the presence of a silt fraction, reducing effective air flow (Johnson *et al.*, 1990). This environment is typical of other LNAPL-contaminated sites, where typical LNAPL residual saturation in water-saturated soil varies with grain size and NAPL properties but is on the order of more than 2% to 40% (Mercer *et al.*, 1990). For example, an o-xylene residual saturation in water-saturated sand containing 8% silt and clay was reported at 19% by Lenhard and Parker (1987). The xylene regulatory limit in industrial soil is 50 mg/kg (MDDELCC, 1998), which corresponds to a LNAPL saturation of 0.03%, assuming a soil bulk density of 1800 kg/m³, and a porosity of 0.34.

A field-scale tracer test carried out on a 5-spot 4.7 m x 4.7 m test cell located in the center of the LNAPL source zone confirmed that the site was suitable for in-situ reagent-based technologies (Chapter 5). Soil layers present between 3 and 6 m below grade were effectively swept by the tracer solution during the test. As in-situ chemical oxidation was ruled out based on safety

issues, as the site is undergoing continuous petroleum transfer operations, the tracer test data were used to make a preliminary estimate of potential LNAPL recovery using a theoretical low-concentration surfactant solution. The preliminary technology evaluation was done using published capillary desaturation curves (CDCs) covering a range of porous media wettability and several types of DNAPLs or LNAPLs found in Pennell *et al.* (1996) and Dwarakanath *et al.* (2002). Conclusions of the evaluation were that the best possible remedial goal achievable for the experimental site with low-concentration surfactant flushing depended on the wettability of the system, and could range from 70-100% LNAPL recovery (if water-wet) to < 30% recovery (if mixed-wet). Also, an optimal surfactant solution formulated specifically for this site should have a maximum dynamic viscosity of 0.005 Pa-s, trigger water-LNAPL interfacial tension reductions typical of middle-phase microemulsions (Winsor Type III systems), and promote wettability reversal (Dwarakanath *et al.*, 2002, Sabatini *et al.*, 2000). Partial source removal (mass reduction) has the potential of lowering the flux of dissolved LNAPL flowing away from the source zone, and also of lowering the LNAPL concentrations to levels amenable to in-situ chemical oxidation or enhanced bioremediation. Benefits of partial source removal are discussed by Wood *et al.* (2005).

6.1.2 Objectives

This paper presents the next two phases of the site remediation assessment which are to formulate an optimal surfactant solution using laboratory batch and soil column experiments, and to construct site-specific CDCs for grain size fractions representative of the stratigraphic layers encountered at the experimental site. The novelty of this work is the quantification of the impacts of soil permeability, wide pore-size distribution, mixed mineralogy, weathered LNAPL and groundwater hardness on surfactant formulations, achievable capillary number (N_{Ca}) and resulting site-specific CDCs.

6.2 Background

The theory behind surfactant flushing applied to aquifer remediation has been studied at the laboratory scale (Dwarakanath *et al.*, 2002, R. Martel *et al.*, 1998b, Pennell *et al.*, 1996, Sabatini *et al.*, 2000, Shiao *et al.*, 1994) and also at the field scale (Childs *et al.*, 2006, R. Martel *et al.*, 2004, McCray *et al.*, 2011, Shiao *et al.*, 2003). However, field applications of low-concentration surfactant flushing for LNAPL recovery are not widespread (Table 12). For the study reported in

this paper, based on the size of the LNAPL source zone covering more than 8000 m², low-concentration surfactant flushing using concentrations below 1%-wt is the only economical alternative of surfactant flushing applicable to such a site. Low-surfactant concentrations do not favor micellar LNAPL dissolution or emulsion in the aqueous phase, and existing MVE effluent treatment systems such as air-liquid and oil-water separators, volatile organic compounds (VOC) catalytic oxidizer and granular activated carbon water treatment units can be used without modification in combination with this type of surfactant flushing. Shiao *et al.* (2003) demonstrated through 3 field tests the potential of this technology for residual LNAPL mass removal (Table 12).

Table 12. Documented case studies of low-concentration surfactant flushing.

Project/Site	NAPL	Surfactant mixture	Electrolyte	σ_{ow}	Recovery (PV)	Reference
Field test: Golden, OK	Gasoline fuel (LNAPL)	0.75% AOT + 0.19% Calfax 16L-35	1.2% NaCl	< 0.005 mN/m	65 – 99% (1 PV)	Shiao <i>et al.</i> , 2003
Field test: Bixby, OK	Unspecified LNAPL	0.75% AOT + 0.19% Calfax 16L-35	1.2% NaCl	< 0.005 mN/m	60 - 90% (1.4 PV)	Shiao <i>et al.</i> , 2003
Field test: Oklahoma City, OK	Gasoline and diesel fuels	0.75% AOT + 0.19% Calfax 16L-35	1.2% NaCl (gasoline pit) 1.4 – 1.6% NaCl (diesel fuel pit)	< 0.005 mN/m	80 – 91%	Shiao <i>et al.</i> , 2003

Low-concentration surfactant flushing acts to dislodge residual LNAPL droplets and ganglia trapped in a porous medium through a combination of two co-occurring mechanisms: (1) capillary force reduction, which is proportional to the LNAPL-water interfacial tension (σ_{ow} , units of N/m) reduction caused by the surfactant, and (2) viscous force increase, which is proportional to the surfactant solution viscosity (μ_w , units of Pa·s) and specific flow rate (q_w , units of m/s). Pennell *et al.* (1996) demonstrated the use of the capillary number (N_{Ca}) concept to quantify these forces acting during aquifer remediation. The capillary number was originally presented in the enhanced oil recovery literature and is the ratio of viscous forces over capillary forces (Lake, 1989). The N_{Ca} definition used in this study is:

$$N_{Ca} = \frac{q_w \mu_w}{\sigma_{ow}} \quad (1)$$

This definition is equivalent to the N_{Ca} expression used by Dwarakanath *et al.* (2002), whose reported experimental results are used for comparison purposes in this work. The relationship between N_{Ca} and the residual wetting or non-wetting phase saturations in soil is called the capillary desaturation curve (CDC) (Lake, 1989). CDCs are presented on semi-log plots of percent residual saturation (normalized or not) versus capillary number. CDCs are characterized by a plateau at the initial residual saturation and low capillary numbers, a critical capillary number at which residual saturation starts to decrease (N_{Ca}^*), and a total desaturation capillary number where residual saturation is zero (N_{Ca}^{**}). CDCs were extensively studied for enhanced oil recovery (Morrow, 1990). Among other factors, the impacts of pore size, pore size distribution, rock mineralogy and oil residual saturations on CDC shapes were studied. It was reported that carbonates having a mixed wettability relative to water and crude oil exhibited larger N_{Ca}^* (6×10^{-5}) values than water-wet sandstone (2×10^{-5}). Lake (1989) mentions that the shape of the CDC depends on the width of the grain size distribution of the media, with wide distributions yielding a greater difference between N_{Ca}^* and N_{Ca}^{**} values.

In aquifer remediation studies, N_{Ca}^* values in the range of 10^{-5} to 10^{-4} were reported by Pennell *et al.* (1996) for Ottawa sand columns contaminated with laboratory-grade PCE, representative of strongly water-wet systems. N_{Ca}^* values in the 10^{-3} - 10^{-1} range were reported by Dwarakanath *et al.* (2002) for aluminosilicate alluvium columns contaminated by weathered DNAPLs, representative of mixed wettability systems. Their study highlighted the fact that CDCs are an interesting tool to measure the practical implications for NAPL recovery of the system wettability. They also showed that anionic surfactants lowered the N_{Ca}^* by 2 to 3 orders of magnitude, indicating a wettability reversal from mixed-wet to water-wet. Sabatini *et al.* (2000) also observed water-wet conditions for laboratory grade PCE and clean soil (Dover AFB site) resulting from the use of surfactant solutions. Applying incremental σ_{ow} reductions from 4 mN/m to less than 0.005 mN/m, they reported a N_{Ca}^* value of 5×10^{-6} .

A previous study indicated that the increase of viscous forces is limited by low hydraulic gradients on LNAPL contaminated sites where the aquifer is unconfined (Chapitre 5). The study therefore pointed at the necessity of obtaining ultralow σ_{ow} values in order to achieve elevated N_{Ca} values. Low-concentration surfactant flushing targets σ_{ow} reductions either through surfactant monomers partitioning at the LNAPL-water interface, or through the formation of Winsor Type III micro-emulsions (MPMs). Without MPMs, σ_{ow} reductions from a typical 20 mN/m to 0.09 mN/m were reported by Pennell *et al.* (1996).

MPMs form when the hydrophile –lipophile balance (HLB) of the system is adjusted so that the surfactant is equally soluble in both oil and water phases, resulting in a surfactant-rich phase accumulation at the oil-water interface (Shiau *et al.*, 1994). Acceptable MPMs are translucent, thermodynamically stable and defined by fast coalescing times (2 to 4 hr). All surfactant systems used for the previous work listed in Table 12 were Winsor type III systems obtained with one anionic surfactant and electrolyte concentrations above 1%. The work of Shiau *et al.* (1994), Dwarakanath *et al.* (1999) and Sabatini *et al.* (2000) show that the formation of MPMs is dependent on groundwater hardness (for anionic surfactants) as well as soil and NAPL types. Heterogeneities in LNAPL distribution and composition also affect MPM stability.

Dwarakanath *et al.* (1999) investigated MPMs for DNAPL recovery in the laboratory for the Hill AFB site remediation. Using field soil and DNAPL, σ_{ow} of 0.01 mN/m was obtained with solutions containing 4% of sodium dihexyl sulfosuccinate (AMA) plus 4% isopropyl alcohol (IPA), or 8% AMA plus 8% IPA. Electrolyte concentrations were respectively 11 250 mg/L and 5850 mg/L NaCl. Viscosity of both systems was measured between 11 and 12 mPa·s. Soil clogging was observed during the column tests which was attributed to high viscosity gels resulting from the mixing of surfactants with the DNAPL present at the site. Sabatini *et al.* (2000) presented laboratory-scale studies for the Dover AFB site DNAPL remediation. Using clean Dover soils and PCE, values of σ_{ow} below 0.05 mN/m were obtained during soil column experiments with a 2%-wt Isalchem® surfactant solution and an electrolyte concentration of 1 %-wt (CaCl₂). The resulting phase viscosity was 4.8 mPa·s. Column experiments conducted with a DOWFAX-AOT-CaCl₂ solution showed soil clogging, resulting in an increased pressure drop across the column.

These previous studies highlighted the site-specific challenges of LNAPL capillary desaturation enhanced by surfactant flushing, which are summarized in Figure 46. At heterogeneous backfilled industrial sites such as the one considered for this research, such challenges are summarized in the left column of Figure 46. The right column of Figure 46 presents anticipated impacts of these challenges on CDCs and N_{Ca}^* values. As a complement to the initial technological evaluation done for this site using a tracer test (Chapitre 5), we propose to quantify these challenges through laboratory batch and column tests. Results will then be used to assess the relevance of performing a field pilot test at the experimental site. The relationship between soil permeability and achievable N_{Ca} values under realistic hydraulic gradients was previously analyzed (Chapter 5).

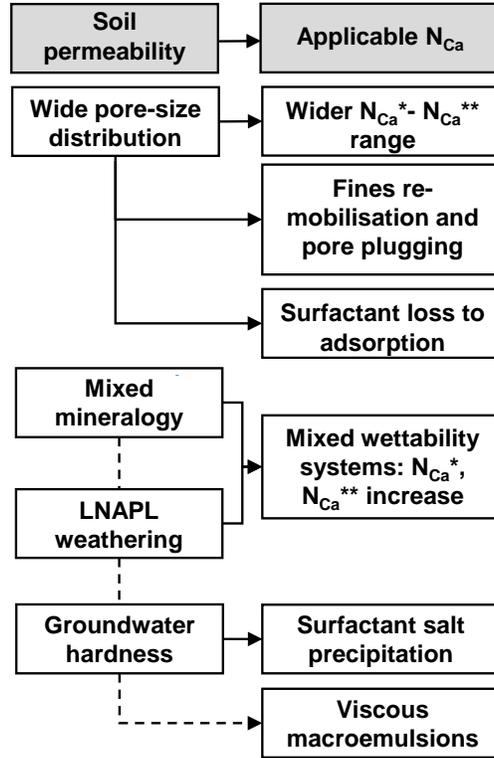


Figure 46. Site-specific challenges associated with heterogeneous materials, such as backfill and anticipated effects on site-specific CDCs. Soil permeability versus applicable N_{Ca} values were determined previously (Chapter 5)

6.3 Material and methods

6.3.1 Soil, LNAPL and groundwater characterization

Soil samples were obtained from the same 10 × 20 m test area as the one used for the tracer tests (Chapitre 5). Four (4) additional boreholes were drilled to a depth of 8 m below grade and installed as observation wells within the pilot test area (PO-01 to PO-04). Sixty cm-long soil samples were collected continuously using a split-spoon sampler. Grain size analysis was performed in-house with dry sieving down to 0.125 mm. Fractions finer than 0.125 mm were characterized with a Analysette 22 laser particle sizer (Fitsch, Germany) performed on humid samples. The grain size distribution was assessed by calculating the uniformity coefficient (C_U) for each sample, which is dependent on the grain sizes corresponding to 90%-wt retained (d_{10}) and 40%-wt retained (d_{60}), as presented in Payne *et al.* (2008):

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2)$$

Mineralogy analysis was determined on the finer than 0.125 mm fraction of selected representative samples with X-ray diffraction mineralogy analysis using the semi-quantitative Rietveld method at the UQAT laboratories located in Rouyn-Noranda (Qc). Organic carbon content was measured in 3 composite soil samples by Maxxam Laboratories using a gravimetric method. LNAPL density was measured with a Anton Paar density meter (precision of 0.001 g/cm³), and the viscosity was measured by a Cannon Fenske Opaque viscometer, model 25 Y661. Groundwater samples (2) were analyzed by Maxxam Laboratories. Parameters of interest were pH and hardness (mg/L CaCO₃). Groundwater hardness was recreated in the laboratory for all experiments using CaCl₂ (Silva *et al.*, 2012).

6.3.2 Surfactant solution formulation

A list of 11 environmentally-friendly surfactant candidates was defined based on a literature survey (Table 13). The following surfactant selection criteria were then sequentially applied to all listed surfactants: (1) commercial availability; (2) LNAPL-surfactant solution compatibility; (3) LNAPL-surfactant solution-soil compatibility; and (4) σ_{ow} measurements.

Table 13. Surfactant candidates

Commercial Name	Chemical Name	Reference	Charge
Aerosol AY (AAY)	Sodium diamyl sulfosuccinate	Dwarakanath <i>et al.</i> , 1999	Anionic
Aerosol MA (AMA)	Sodium dihexyl sulfosuccinate + isopropyl alcohol	Dwarakanath <i>et al.</i> , 2000	Anionic
Aerosol OT (AOT)	Sodium dioctyl sulfosuccinate	Shiau <i>et al.</i> , 2003	Anionic
Calfax (CFX)	C16 (Linear) Sodium Diphenyl Oxide Disulfonate	Shiau <i>et al.</i> , 2003	Anionic
Chembetaine CAS (CAS)	Cocamidopropyl hydroxysultaine	Mouton <i>et al.</i> , 2009	Amphoteric
			Cationic (pH 1)
			Anionic (pH 12)
Dowfax 8390 (DOW)	Mono- and di-hexadecyl diphenyloxide di-sulfonate	Sabatini <i>et al.</i> , 2000	Anionic
Hostapur SAS (SAS)	Sodium C14-17 sec-Alkyl sulphonate	Martel <i>et al.</i> , 2004	Anionic
Polysorbate 80 (P-80)	Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate ou ethoxylated sorbitan fatty ester	Robert <i>et al.</i> , 2006	Nonionic
SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Flaming <i>et al.</i> , 2003	Anionic
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Zhou <i>et al.</i> , 2000	Anionic
Tomadol 900 (T900)	Ethoxylated alcohol (nonylphenol substitute)	Internal reference	Nonionic

Commercial availability was checked with local distributors. LNAPL-surfactants compatibility was then checked by mixing 5 ml of washing solution at 1%-wt with 5 ml of LNAPL obtained at the site. Following a 20-min centrifugation, the resulting phase viscosity was visually assessed. LNAPL-surfactant solution-soil compatibility was assessed through a qualitative bottle test using the methodology proposed by Powers *et al.* (1996). All σ_{ow} measurements were carried out using the pendant drop technique with a First Ten Angstrom dynamic FTA analyzer (Woodward, 1999). Adjustments of the amphoteric surfactant solution pH was performed with laboratory grade NaOH.

6.3.3 Soil column experiments

A composite soil sample obtained from borehole drill cuttings was used for column experiments. Soil sieving was done in order to study the impact of soil permeability and pore-size distribution

on LNAPL residual saturations and recovery. Two columns were prepared for each grain size fraction so that each grain size fraction was tested in duplicates.

Methods used by Martel and Gélinas (1996) were used for column packing and water saturation. Replicate groundwater was used by adding 0.6 mg/L of CaCl_2 to pure water, which corresponds to the water hardness measured on field groundwater samples. Hydraulic conductivity tests using a constant head apparatus were carried out with each column prior to contamination. Three different hydraulic gradients were applied for each test to correct for equipment-induced head-loss. To ensure that no preferential flow path existed inside each column, conservative tracer tests were done using a potassium bromide (KBr) solution at a concentration of 250 mg/L. Bromide measurements on 15 ml effluent samples were conducted with an ion-selective Orion electrode.

Soil columns were contaminated from the top down using 1 pore volume (PV) of LNAPL obtained at the experimental site and a high flow velocity was induced by a peristaltic pump, using the same methodology as Dwarakanath *et al.* (1999). Excess LNAPL in the column was pushed out of the soil by injecting water at the same velocity as the LNAPL. Residual LNAPL saturations inside each column were determined based on a mass balance on injected and extracted LNAPL. Hydraulic conductivity tests were then carried out using the same constant head apparatus as previously used on the contaminated columns in order to measure the impact of the residual LNAPL saturation on the aqueous phase relative permeability.

Surfactant flushing was performed using a constant head injection apparatus, as shown in Figure 47. The apparatus allowed the sequential application of three fixed-gradient steps for surfactant flushing. For each step, one fixed pressure gradient tube was opened at the top, and the pump flow rate was adjusted until the fluid level reached the top of the tube. Previous hydraulic conductivity tests confirmed that the range of flow rates used during these experiments did not produce any pressure drop through the column bottom and top caps. The impacts of surfactant-LNAPL-soil-groundwater interactions on the effective aqueous phase permeability were measured during the first fixed-gradient step. During this first step, the surfactant solution was injected in the column until pH and air-water surface tension (σ_{aw}) values at the column outlet reached those of the injected solution, and until free-phase LNAPL was no longer produced. The flow rate was measured by weighing the effluent at every 20-ml intervals. The pH was measured in each 20-ml effluent sample using pH color strips. The σ_{aw} values were measured using the pendant drop technique with a First Ten Angstrom dynamic FTA analyzer. Experiments using gradients increased in steps were then carried out to determine the CDCs for

each soil column following the methodology presented by Sabatini *et al.* (2000). Produced LNAPL at the end of each step was measured gravimetrically. The CDC was constructed using the N_{Ca} equation (1) presented in the Background section.

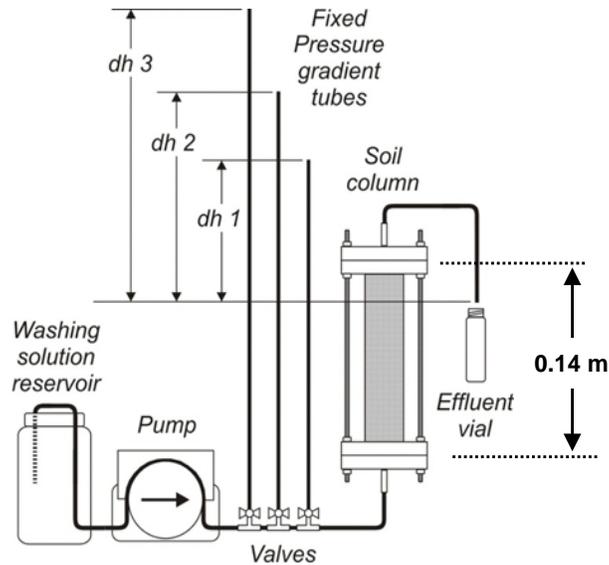


Figure 47. Constant head soil column test apparatus. dh stands for differential hydraulic heads between the entry and exit ends of the column. dh varied between 0.10 and 2.12 m during the tests

6.4 Results and discussion

6.4.1 Soil, LNAPL and groundwater characterization

Soil grain size distribution profiles are presented in Figure 48 (a). Soil layers encountered in PO-01 to PO-06 were labelled as a function of their silt mass fractions: coarse soil (less than 10% of silt), intermediate soil (between 10 and 25% of silt) and fine soil (more than 25% of silt). PO-01, PO-02, PO-03 and PO-05 show a similar stratigraphical sequence. The silt fraction increases with depth, and reaches values between 40 and 80% below 5 m. At these locations, the presence of clay particles becomes significant below 5 m, reaching proportions between 5% and 20%. In PO-04 and PO-06, a coarse soil layer is present underneath the fine soil layer encountered between 4.2 and 5.3 m below grade. The upper coarse soil layer is targeted by dewatering and vapor extraction, while the intermediate soil, fine soil and bottom coarse soil layers are targeted by surfactant flushing.

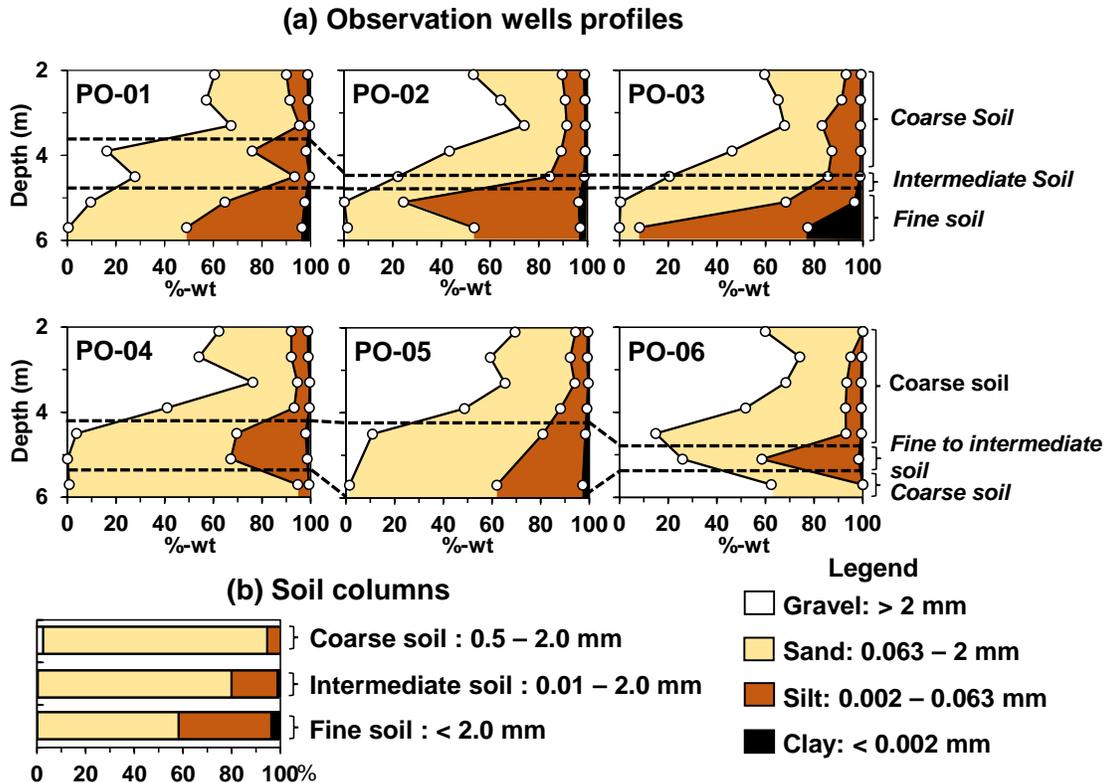


Figure 48. Grain size distribution of (a) experimental site soil sampled in PO-01 to PO-06, and (b) test columns soil

Figure 48 (b) also presents the grain size distributions selected for soil column experiments. The coarse soil columns (0.5-2.0 mm) contain less than 10% silt, and correspond to backfilled material encountered between the surface and up to 4.75 m below grade. Gravel, which is dominant in the coarse soil layer identified on-site, was excluded from the coarse soil in the columns to allow homogeneous column packing using successive 5 mm soil layers. This fraction is also representative of the 5.5 to 6.0 m interval encountered in PO-04 and PO-06. The intermediate soil columns (0.01-2.0 mm) contain 20% of silt material and 1.2% of clay, and correspond to the soil horizon encountered between 1 and 5 m below grade in PO-01 to PO-03 and PO-05. The fine soil columns (< 2.0 mm) contain 40% silt and 5% clay, and correspond to soil encountered mostly below 5 m below grade, where LNAPL concentrations are less important (Figure 44).

Coefficients of uniformity indicate that all experimental soils were poorly sorted, as was the soil present at all depths on the site (Figure 49). The backfilled layer (0-4.5 m) exhibits the most poorly- graded material.

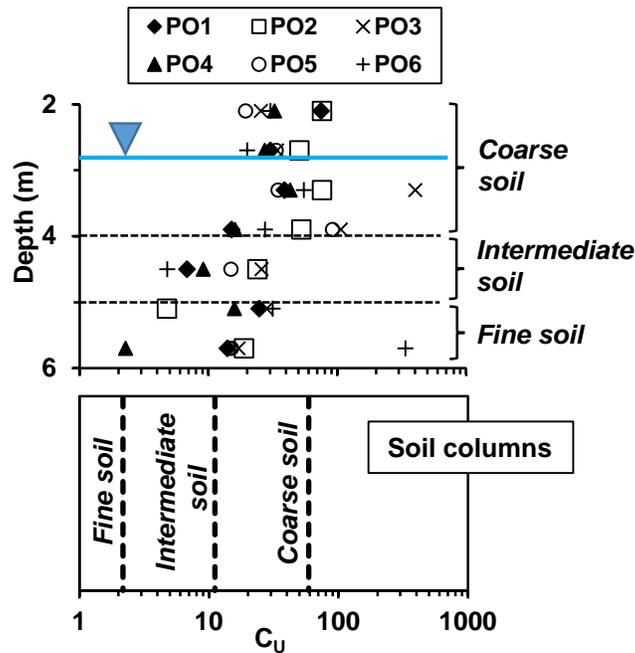


Figure 49. Experimental site soil and columns soil grain size uniformity coefficient (C_u). Coarse, intermediate and fine soil layer delimitations are from PO-05, which is considered representative of average soil conditions encountered within the pilot test area. Static groundwater level is at 2.8 m below grade

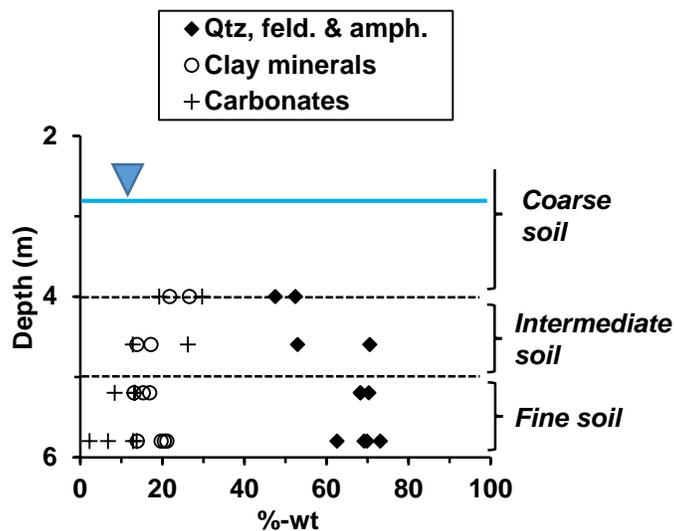


Figure 50. Simplified stratigraphy and soil mineralogy on representative observation well soil samples (Qtz: quartz; feld.: feldspars; amph.: amphibolites). Static groundwater level is at 2.8 m below grade

Figure 50 shows the soil mineralogy: quartz, feldspars and amphibolites are the most common minerals present in the soil. However, significant proportions of clay and carbonate minerals are also present. The organic carbon content of the soil was measured at 2.3 +/- 0.1 %-wt, which is not considered high.

The LNAPL present at the experimental site is the result of pure xylene solvent migrating into a soil previously contaminated by heavier diesel fuel. The density and kinematic viscosity of the pure xylene solvent is 860 kg/m³ and 0.76 ×10⁻⁶ m²/s (0.76 cSt), while the density and kinematic viscosity of resulting mixture is 860 kg/m³ and 1.00 ×10⁻⁶ m²/s (1.00 cSt) respectively. Based on the viscosity of the product, it is assumed that the resulting LNAPL mixture contains 25%-mass of solubilized diesel. Since the pure solvent spill occurred in 2003, the LNAPL had weathered in place for about 9 years at the time of this study, allowing some volatilization and heavier diesel fuel solubilization.

6.4.2 Washing solution formulation

Following a literature survey, 11 different surfactants were identified as promising for the application targeted in this research. Results from the screening process performed on the candidates are summarized in Table 14.

DOW was excluded from the list after the producer indicated the non-availability of this product for aquifer remediation purposes. Commonly used branched anionic surfactants (AOT, SDS, SDBS and SAS) produced a viscous organic phase when 1%-mass surfactant solutions were mixed with an excess organic gel, and were consequently excluded from the screening process.

Table 14. Surfactant candidate screening results

Commercial Name	Selection Criteria*			
	(1)	(2)	(3)	(4)
AAY	√	√	X	-
AMA	√	√	X	-
AOT	√	X	-	-
CFX	√	√	√	7.5
CAS (pH7)	√	√	√	1.2
CAS (pH1)	√	√	X	-
CAS (pH12)	√	√	√	0.06
DOW	X	-	-	-
SAS	√	X	-	-
P-80	√	√	√	3.6
SDBS	√	X	-	-
SDS	√	X	-	-
T900	√	√	√	2.0

*Criteria: (1) Commercial availability (√ = available; X = supplier does not recommend use for in-situ aquifer remediation); (2) Compatibility with site LNAPL (√ = compatible; X = viscous macroemulsion); (3) Soil-surfactant-LNAPL compatibility (√ = compatible; X = LNAPL excess phase reduction accompanied by soil phase swelling); (4) Interfacial tension measured between the LNAPL and surfactant solution at a concentration of 1%-wt.

Qualitative bottle tests showed a strong interaction between soil and other anionic candidates, AMA (Figure 51) and AAY (not shown) as well as with the CAS (pH 1) solution. Figure 51 (a) shows the settled silica sand (inert soil), LNAPL and synthetic groundwater phases after undergoing thorough mixing. The mixing and settlement processes only produced limited LNAPL entrapment within the sand. Figure 51 (b) shows the settled site soil, LNAPL water phases after undergoing the same thorough mixing. The mixing and settlement processes indicated that for an identical mass, the volume of wet site soil is greater than the volume of wet silica sand. Also, the wet site soil entrapped slightly more LNAPL than the silica sand, as shown

by the thinner excess LNAPL phase in (b) compared with (a). Figure 51 (c) shows that the CAS solution, when compared with (b), showed similar phase behavior, except for the presence of a fine soil particle suspension visible in the excess aqueous phase. Figure 51 (d) shows that the anionic AMA surfactant solution resulted in significant LNAPL excess phase depletion and soil swelling when compared with (b) and (c). Strong AMA-soil interaction caused increased LNAPL entrapment in the soil phase. Such a behavior does not appear to be favorable to LNAPL immiscible displacement through the porous medium. For that reason, AMA, AAY and CAS (pH 1 and pH 7) were excluded from the surfactant selection process.

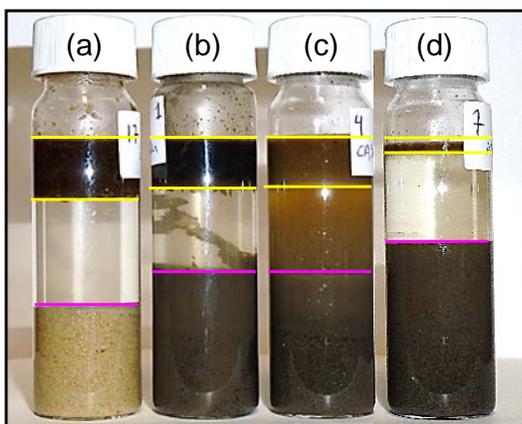


Figure 51. Qualitative bottle tests: (a) silica sand - water- LNAPL system; (b) Site soil - water- LNAPL system; (c) Site soil – CAS (pH 12) – LNAPL system; (d) Site soil – AMA – LNAPL system

As a corollary to the exclusion of all anionic candidates based on potential adversary effects observed during these screening tests (with the exception of CFX), the option of forming a middle-phase microemulsion achieving ultra-low interfacial tensions with the LNAPL was also excluded. The screening process was therefore refocused on achieving the greatest possible interfacial tension reduction within a Winsor Type I system. The impact of an amphoteric surfactant on wettability reversal is not reported and was therefore investigated during these tests.

The final surfactant formulation was based on the σ_{ow} measurements (Figure 52). The selected formulation, 1.5%-wt CAS (pH 12), achieved σ_{ow} values of 0.06 mN/m, which was satisfactory compared with other published data, considering that this selected formulation was compatible with the site soil and LNAPL. Preconditioning of the porous media with NaOH is, however, required with this formulation in order to reduce adsorption and enhance the interfacial reduction with the LNAPL. The analysis of previous exploratory soil column experiments (not reported

here) indicated that the NaOH mass required to precondition the site soil to a pH of 12 was in a realistic range (between 1.3 and 2.1 g NaOH per kg of soil).

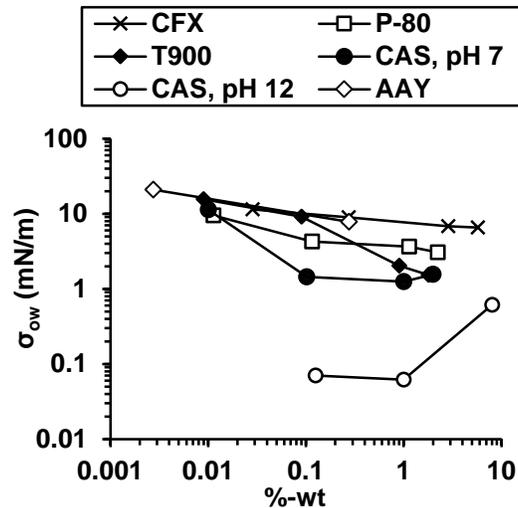


Figure 52. Interfacial tension as a function of selected surfactant concentrations

6.4.3 Soil column experiments

Table 15 presents a summary of the soil column experiment initial conditions. Table 16 and Figure 53 present the step tests results.

Table 15. Initial conditions of the soil column experiments

Column No. ⁽¹⁾	Soil type ⁽²⁾	Grain size	k	K_{SAT} ($S_{OR}=0$)	C_U	S_{OR}	K_w (S_{OR})
		(mm)	(m^2)	(m/s)	(-)	(-)	(m/s)
Coarse-A	Coarse	0.5-2.0	1.8×10^{-11}	1.3×10^{-4}	2	0.21	3.5×10^{-5}
Coarse-B			1.7×10^{-11}	1.3×10^{-4}	2	0.16	3.6×10^{-5}
Intermediate-A	Intermediate	0.01-2.0	9.2×10^{-13}	6.9×10^{-6}	11	0.32	1.3×10^{-6}
Intermediate-B			7.5×10^{-13}	5.6×10^{-6}	11	0.30	1.4×10^{-6}
Fine-A	Fine	0.0-2.0	7.8×10^{-14}	5.9×10^{-7}	59	0.20	7.2×10^{-8}
Fine-B			6.7×10^{-14}	5.1×10^{-7}	59	0.20	8.0×10^{-8}

⁽¹⁾ Soil column experiments were conducted in duplicates (A and B); ⁽²⁾ Soil type refers to site stratigraphy description presented in Figure 48. k is the soil intrinsic permeability, K_{SAT} ($S_{OR}=0$) is the soil hydraulic conductivity to water at zero LNAPL saturation, C_U is the uniformity coefficient, S_{OR} is the residual LNAPL saturation and K_w (S_{OR}) is the soil hydraulic conductivity to water at the residual oil saturation

Table 16. Capillary desaturation step tests of the soil column experiments

Column No.	Step no.	dh/dl ⁽¹⁾	q_w	N_{Ca}	S_{oR}	LNAPL Recovery ⁽²⁾
		(m/m)	(m/s)	(-)	(-)	(%)
Coarse-A	1	0.71	5.4×10^{-5}	1.3×10^{-3}	14.6	32
	2	7.1	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-2}	9.7	55
	3	15	1.4×10^{-3}	3.3×10^{-2}	9.0	58
Coarse-B	1	0.71	3.7×10^{-5}	8.6×10^{-4}	14.2	10
	2	7.1	2.5×10^{-4}	5.8×10^{-3}	7.2	54
	3	15	1.4×10^{-3}	3.3×10^{-2}	6.2	58
Intermediate-A	1	3.6	1.9×10^{-6}	4.5×10^{-5}	32.1	0
	2	7.1	3.1×10^{-6}	7.3×10^{-5}	32.1	0
	3	15	7.5×10^{-6}	1.8×10^{-4}	32.1	0
	4 ⁽³⁾	n.m.	5.8×10^{-5}	1.4×10^{-3}	31.9	0
	5 ⁽³⁾	n.m.	1.8×10^{-4}	4.2×10^{-3}	20.7	36
Intermediate-B	1	3.6	1.8×10^{-6}	4.2×10^{-5}	29.8	0
	2	7.1	3.2×10^{-6}	7.4×10^{-5}	29.8	0
	3	15	7.5×10^{-6}	1.8×10^{-4}	29.6	0
	4 ⁽³⁾	n.m.	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-3}	18.4	38
Fine-A	1	15	2.8×10^{-7}	6.6×10^{-6}	19.9	0
Fine-B	1	15	4.5×10^{-7}	1.0×10^{-5}	19.6	0

⁽¹⁾ Applied over a column length of 0.14 m; ⁽²⁾ Cumulative; ⁽³⁾ Additional pressure steps performed under pump pressure

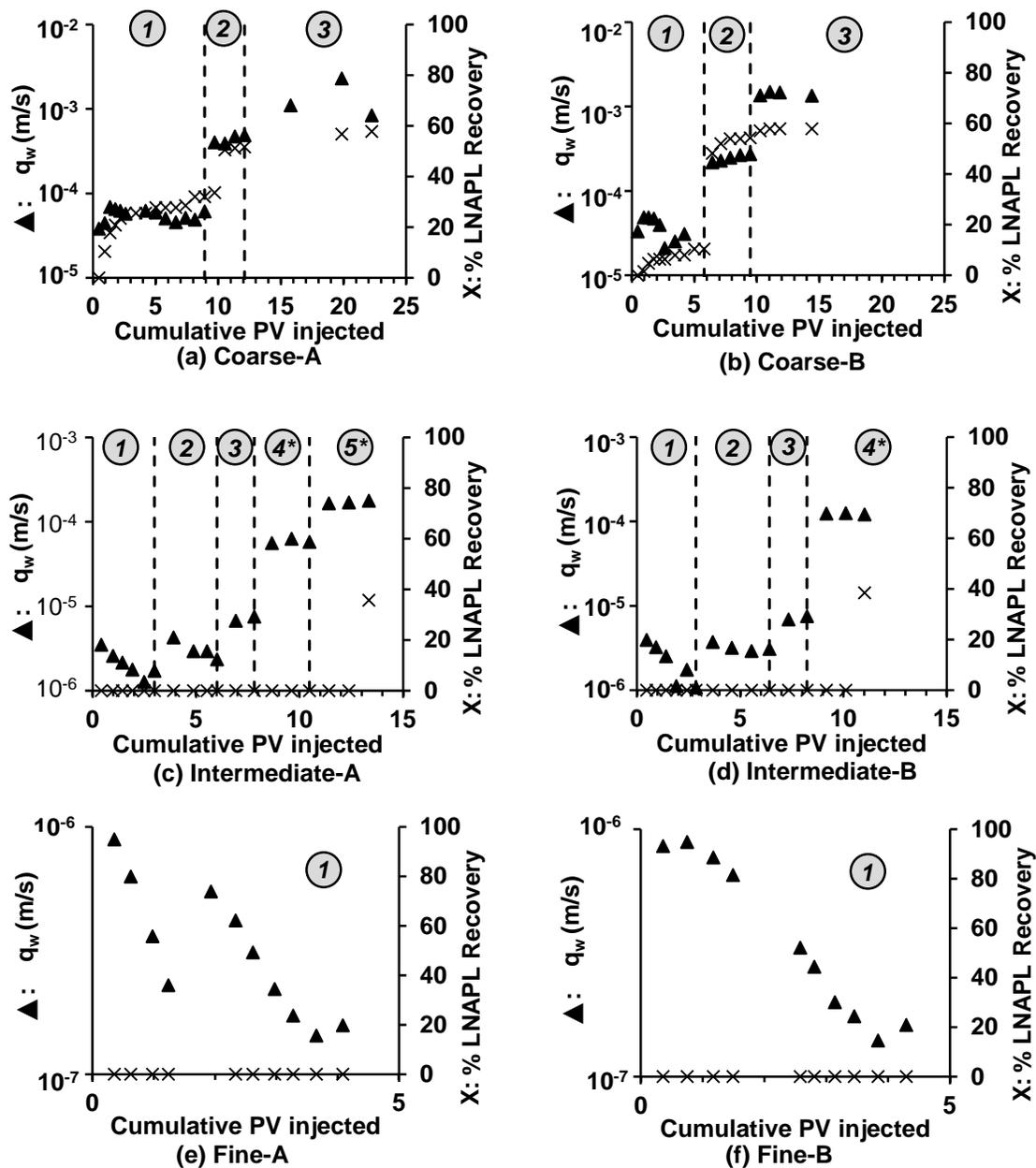


Figure 53. Effluent flux (q_w , m/s) and LNAPL mass produced (% LNAPL recovery on a mass basis) as a function of PV injected during the soil column fixed-gradient step tests. Steps are marked by the vertical dashed lines and circled numbers. Steps 1 to 3 are constant head tests. Steps 4 and 5 (marked with *) indicate increased pressure steps performed in order to produce LNAPL for the CDC construction. % LNAPL recovery shown is cumulative for each column test.

Fixed-gradient soil column experiments were conducted to evaluate soil clogging due to surfactant-LNAPL-soil interactions, surfactant losses due to adsorption, and the impacts of the following parameters on the shape of the resulting CDCs: soil permeability and saturated

hydraulic conductivity (k , $K_{SAT(S_{or}=0)}$), pore-size distribution (C_U), initial residual LNAPL saturation (S_{or}) and hydraulic conductivity at S_{or} ($K_w(S_{or})$). In the case of both intermediate soil column tests (A and B), the 3 fixed-gradient steps did not trigger LNAPL capillary desaturation. For the purpose of constructing a more complete site-specific CDC, additional pressure steps were performed by shutting down the fixed gradient tubes and by injecting the surfactant solution under forced pump pressure. The resulting pressure was not measured, but the resulting flow rate was measured, which allowed the determination of the corresponding capillary number.

Soil clogging due to surfactant-NAPL-soil interactions

Effects of surfactant-NAPL-soil interaction were evaluated globally by quantifying their impact on the column aqueous discharge flux (q_w) under a fixed hydraulic gradient as a function of cumulative pore volume (PV) injected (Figure 53). For all column experiments, an initial drop by a factor of 1.4 was expected as the more viscous washing solution ($\mu = 1.4$ mPa·s) displaces the resident water ($\mu = 1.0 \times 10^{-3}$ Pa·s).

For the coarse soil column experiments (Coarse-A and Coarse-B), a q_w drop was only observed during the first fixed-gradient step. Both coarse soil column experiments showed an initial q_w increase from 0 to 1.7 PV injected (Coarse-A) and from 0 to 1.4 VP injected (Coarse-B). This initial increase corresponds to the production of LNAPL at the effluent and corresponding aqueous phase relative permeability increase. This increase, however, is not sufficient to overcome a subsequent q_w drop in both experiments, from 1.7 to 6.6 PV injected (Coarse-A) and from 1.4 to 2.6 VP injected (Coarse-B). The amplitude of these drops corresponds respectively to factors of 1.4 and 2.3, which is exactly in the range of the q_w drop anticipated due to the viscosity of the solution ($\mu = 1.4$ mPa·s) or slightly above it. Subsequent steps did not show any q_w decrease due to surfactant-NAPL-soil-groundwater interactions. Results suggest surfactant-NAPL-soil-groundwater interactions such as viscous phase production or soil particle migration were not significant for the coarse soil.

Both intermediate soil column experiments (Intermediate-A and Intermediate-B) showed a q_w drop occurring during the first two fixed-gradient steps. During those 2 steps, no LNAPL was produced at the effluent. During the first step, q_w dropped by factors of 2.0 (Intermediate-A) and 3.6 (Intermediate-B). During the second step, q_w dropped by an additional factor of 1.8 (Intermediate-A) and 1.2 (Intermediate-B). The combined amplitude of these 2 drops, which are higher than the range of the q_w drop anticipated due to the viscosity of the solution, are linked to the presence of the 0.01-0.5 mm grain size fraction, and may be attributed to soil particle

migration resulting in partial porous media plugging. This phenomena stabilized, however, after the injection of 6.0 and 6.4 PV for Intermediate-A and Intermediate-B, respectively.

Results from the fine soil experiments (Fine-A and Fine-B) confirm the link between the presence of fine grains and the amplitude of the q_w drop. Drops of factors of 5.6 and 5.3 were measured respectively for Fine-A and Fine-B, resulting in clogging at the end of the first fixed-gradient steps (4.1 and 4.3 VP injected, respectively). These columns did not produce any LNAPL. The presence of clay particles (5%-wt) within this soil fraction is most likely responsible for this behavior.

These results indicate that the fine soil layer encountered at the experimental site below a depth of 5.0 m (PO-01, PO-02, PO-03 and PO-05), or between 4.5 and 5.5 m below grade in PO-04 and PO-06, is not suitable for surfactant-enhanced capillary desaturation. Results from the other two grain size fractions (Intermediate and coarse soil, Figure 53 (a) to (d)) suggest that pore plugging would not be a major issue for the soil layers located above a depth of 5 m.

These results also show that fixed-gradient step tests are an appropriate methodology to assess the global effect of surfactant-LNAPL-soil-groundwater interactions and that such tests should be used routinely during the selection of surfactant solution formulations.

Surfactant loss due to adsorption

Surfactant loss due to adsorption as a function of soil grain size fractions is presented in Figure 54. An equilibrium between adsorbed surfactant monomers and their aqueous concentration throughout the soil column is assumed to be reached when σ_{aw} measured at the column effluent indicates that the minimal value is obtained. Based on the strong correlation between interfacial and surface tensions (Figure 54 (a), measured at neutral pH), such minimal tension measured at the effluent indicates that the LNAPL-water interfacial tension inside the column has also reached its minimal value of 0.06 mN/m. Figure 54 shows that such equilibrium was obtained after the injection of 0.9 and 1.0 PV for the coarse soil (i.e. no adsorption occurred), after 2.5 and 2.4 PVs for the intermediate soil, and after 3.3 and 3.5 PVs for the fine soil. These results can be used to calculate the CAS mass adsorbed to soil in equilibrium with the 1.5%-wt aqueous CAS concentration. The ratio of adsorbed surfactant mass over dry soil mass for each column, expressed in g of surfactant per g of dry soil, is 0.0026 and 0.0028 for the coarse soil, 0.0060 and 0.0058 for the intermediate soil and 0.10 and 0.11 for the fine soil. Adsorption being a surface-related phenomenon, this evaluation confirms that surfactant losses to adsorption on soil particles is greatly dependent on grain size distribution.

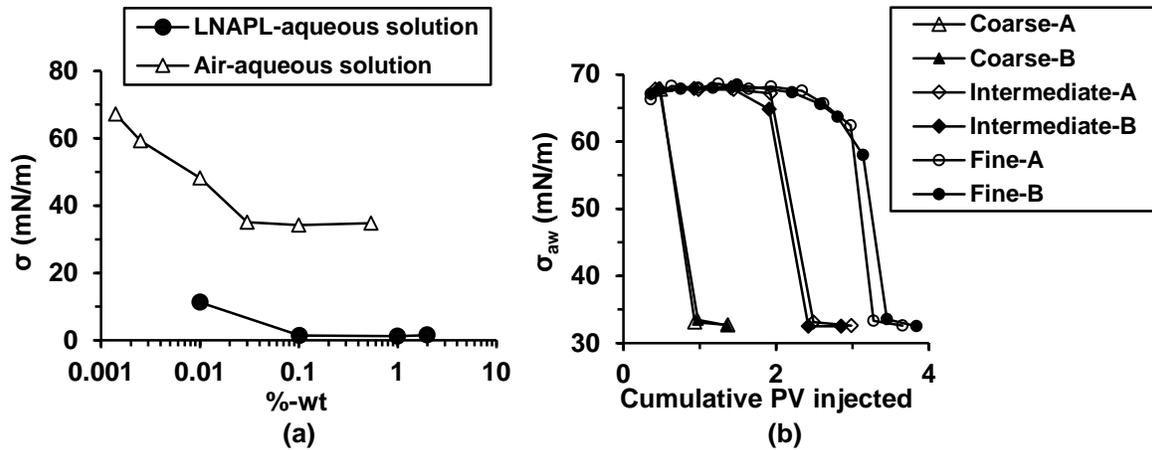


Figure 54. (a) Surface and interfacial tension measurements as a function of surfactant concentration for the same CAS solution (b) Surface tension of column effluents as a function of cumulative pore volume (PV) injected used for surfactant adsorption calculations

These results show that soil column tests and surface tension measurements on column effluents are an appropriate methodology to assess surfactant losses due to adsorption on soil particles, and that these should be used routinely for the design of surfactant flushes at any scale to ensure that the targeted σ_{ow} reduction is effectively reached.

Capillary desaturation curves

Figure 55 presents the CDCs obtained for each column experiment as well as a combined normalized CDC encompassing all experimental results.

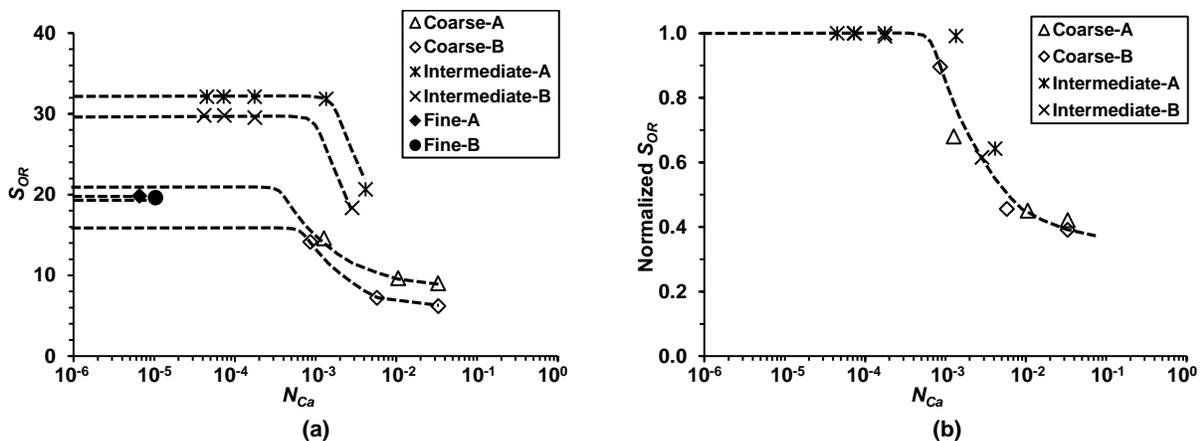


Figure 55. (a) Capillary desaturation curves obtained for the 6 soil column experiments. Experimental points as well as information from duplicate columns were used to draw the dashed curves; (b) Global capillary desaturation curve representative of sites conditions

The wettability of the tested system is assessed by comparing the global site-specific CDC data (Figure 55 (b)) with published CDCs (Figure 56). The CDC data obtained for this project is close to the estimated CDC for Hill OU1 LNAPL and OU2 soil (a mixed-wettability system), and both show a N_{Ca}^* of 10^{-3} . The OU2 soil consists of a >90% alumino-silicate alluvium, and the OU1 LNAPL consists of weathered jet fuel obtained from a contaminated fire-training area. The CDC data are positioned to the right of the CDC obtained by Pennell *et al.* (1996) for a water-wet system (Ottawa sand and laboratory grade DNAPL). The CDC data therefore suggest that: (1) The system tested exhibits a mixed-wettability; and (2) the Winsor Type I system optimized for site conditions and based on the use of an amphoteric surfactant at pH 12 did not reverse the wettability towards water-wetness, as observed by Dwarakanath *et al.* (2002) with Hill OU2 alluvium and DNAPL.

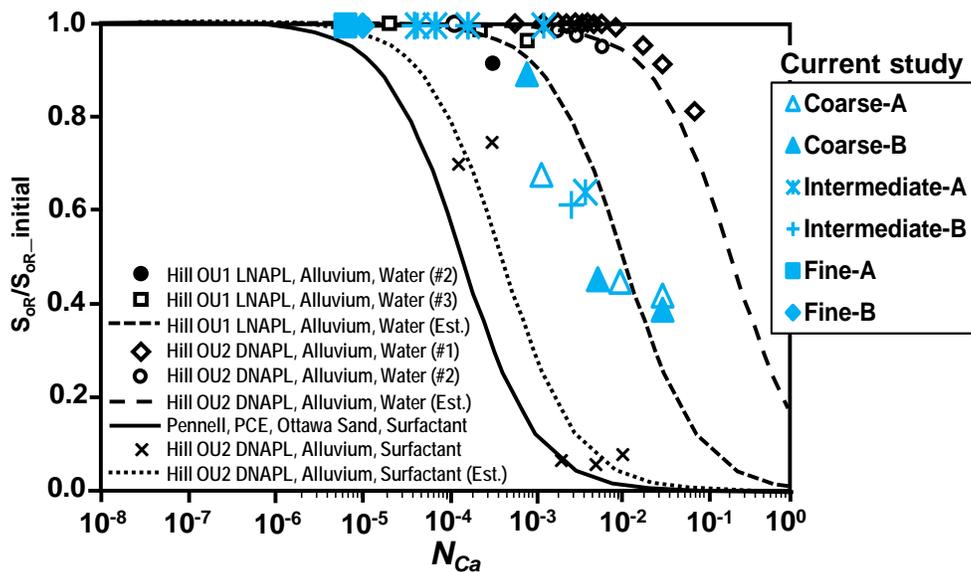


Figure 56: Current data and previously published capillary desaturation curves (from Dwarakanath *et al.*, 2002). Water wet systems are to the left of the plot ($N_{Ca}^* < 5 \times 10^{-5}$), while mixed-wet systems are to the right of the plot ($N_{Ca}^* > 1 \times 10^{-4}$)

The impact of the mixed-wettability and the high N_{Ca}^* value measured for the site is related to the range of capillary numbers achievable under realistic hydraulic gradients. In the coarse soil columns where $K_w(S_{OR}) = 3.5 \times 10^{-5}$ m/s, LNAPL capillary desaturation was first observed at N_{Ca} values of 1.3×10^{-3} (Coarse-A) and 8.6×10^{-4} (Coarse-B), obtained with a hydraulic gradient corresponding to 0.7 m/m (Figure 55 and Table 16), and resulting in LNAPL recoveries of 32 and 10% respectively. This hydraulic gradient is considered high but realistic within a 5-spot injection/extraction well pattern. However, any further increase of N_{Ca} and LNAPL recovery in

the coarse soil layer would result in unrealistically high hydraulic gradients. For example, the second point on the Coarse-A and Coarse-B curves, representing >50% LNAPL cumulative recovery, were obtained with a N_{Ca} close to 10^{-2} requiring a unrealistic hydraulic gradient of 7.1 m/m. Based on these findings, capillary desaturation has a low potential for LNAPL recovery (<30%) in the coarse soil layers encountered at the site.

In the intermediate soil columns where $K_w (S_{oR}) = 1.4 \times 10^{-6}$ m/s, LNAPL capillary desaturation was first observed at N_{Ca}^* values of 4.2×10^{-3} (Intermediate-A) and 2.8×10^{-3} (Intermediate-B), obtained with a hydraulic gradient of 15 m/m (Figure 55 and Table 16). This gradient is considered unrealistic within a 5-spot injection/extraction well pattern. In the fine soil columns, LNAPL capillary displacement could not be triggered at all due to low $K_w (S_{oR})$ and pore plugging. Based on the intermediate and fine soil permeabilities, LNAPL capillary desaturation is not a suitable LNAPL recovery mechanism in these types of soil.

The similarities of the CDC obtained from the coarse and intermediate soil columns (Figure 55 (b)) suggest that parameters such as the larger spreading of the grain size distribution or the initial S_{oR} value did not influence the overall shape of the CDC.

Finally, the CDC obtained for the coarse soil exhibits tailing as S_{oR} is lowered. The relationship between the N_{Ca} (log-scale) and LNAPL recovery is not linear but is also dependant on S_{oR} . LNAPL trapping in the porous media through mechanisms such as capillary by-passing and snap-off are responsible for this phenomenon. As S_{oR} decreases, the LNAPL mobility is reduced due to the decrease of the relative permeability to the LNAPL (Lake, 1989). This phenomenon was not reported on other published CDCs.

6.5 Conclusions

The injection of low-concentration (<1 wt%) surfactant solutions in the saturated part of a heterogeneous source zone at an experimental site was investigated as a multiphase vacuum extraction follow-up technology. The impacts of soil permeability, wide pore-size distribution, mixed mineralogy, weathered LNAPL and groundwater hardness on surfactant formulations, achievable capillary number (N_{Ca}) and resulting site-specific capillary desaturation curves were quantified in soil columns representative of the main stratigraphic layers encountered on site. Results show that fixed-gradient step tests are an appropriate methodology to assess the global effect of surfactant-LNAPL-soil-groundwater interactions and that such tests should be used

routinely during the selection process of surfactant solution formulations. The main findings of this research are the following:

- Compatibility issues between the mixed mineralogy soils, hard groundwater, mixed LNAPL and usual anionic surfactants were observed during the screening process. The optimized solution was a Winsor type I system promoting an interfacial tension of 0.06 mN/m between the site LNAPL and the amphoteric surfactant CAS in aqueous solution at pH 12;
- Surfactant losses to adsorption and pore media plugging due to the mobilization of fine soil particles were the most significant in soil where the < 0.01 mm fraction was present, and were not observed in the coarse soil (0.05-2.0 mm);
- The site-specific capillary curves suggest that the system tested exhibits a mixed-wettability and that the Winsor Type I system optimized for site conditions and based on the use of an amphoteric surfactant at pH 12 did not reverse the wettability towards water-wetness;
- The soil permeability strongly influences LNAPL recovery potential through the relationship between N_{Ca} and hydraulic gradients. In this case, the critical capillary number could only be obtained with realistic hydraulic gradients in the coarse soil layers. At those gradients, potential LNAPL recovery was 30 % at the most. The critical capillary number could not be achieved in the intermediate and fine soil fractions under realistic hydraulic gradients.
- Unlike previously published CDCs, the relationship between N_{Ca} (log-scale) and LNAPL recovery was not linear but dependant on S_{OR} .
- The findings suggest that heterogeneous soil properties and weathered LNAPL at the site made the injection of low-concentration (<1 wt%) surfactant solutions not applicable to the studied site.

Acknowledgments

Funding for this research was provided by a NSERC/TechnoRem Inc. Collaborative Research and Development Grant, and by the NSERC-Discovery grant of R. Martel. The authors wish to thank Richard Lévesque for analytical support, and Charles-Élie Mercier, a bachelor internship, for his help with the sand column tests.

7 THE IMPACT OF RESIDUAL LNAPL SATURATION ON MICELLAR SOLUTION FLOW AND ACCESSIBLE POROSITY INSIDE A FIVE-SPOT PATTERN

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

Article soumis le 28 avril 2015 à la revue *Journal of Contaminant Hydrology*.

Contribution de l'étudiant et des coauteurs : L'idée originale portant sur la réalisation d'essais en bac à l'échelle intermédiaire pour l'étude en 3D des mécanismes de récupération des hydrocarbures pétroliers provient de R. Martel. T. Robert a réalisé le montage expérimental permettant la réalisation d'essais à l'échelle intermédiaire, et a élaboré les protocoles liés à l'aménagement du bac et à la réalisation des essais. Il a également procédé à la réalisation des essais, à l'interprétation des résultats et à la rédaction de cet article. R. Martel a participé à chacune de ces étapes en tant que directeur de recherche, et il a révisé l'article. R. Lefebvre a agi à titre de conseiller et a également révisé l'article.

Version française du titre et du résumé

IMPACT DE LA SATURATION RÉSIDUELLE EN HYDROCARBURE PÉTROLIER SUR L'ÉCOULEMENT D'UNE SOLUTION MICELLAIRE ET LA POROSITÉ ACCESSIBLE À L'INTÉRIEUR D'UN PATRON D'INJECTION/ EXTRACTION À 5 POINTS

Résumé

Un essai a permis d'étudier l'impact d'un profil de saturation résiduelle en hydrocarbure pétrolier léger dans la zone saturée des sols sur l'écoulement d'une solution micellaire et le contact avec les hydrocarbures. Cet essai a été réalisé à l'intérieur d'un bac de sable à l'échelle intermédiaire de 3,5 m³, qui représente 1/8 d'un patron d'injection/extraction en 5 points. Le bac présentait une condition de nappe libre, une frange capillaire, une lentille d'hydrocarbures en phase libre, un système d'extraction multiphase sous vide et un écoulement radial dans le sol. Deux phénomènes responsables d'un faible contact entre les solutions micellaires et les hydrocarbures pétroliers ont été observés et quantifiés par cet essai : 1) La perméabilité relative à la phase aqueuse a été réduite de moitié dans la partie supérieure de la nappe (là où les saturations en hydrocarbures sont les plus élevées), par rapport à la base du bac (là où les saturations en hydrocarbures sont les plus basses), créant ainsi un écoulement préférentiel des solutions micellaires sous l'horizon le plus contaminé ; et 2) l'essai de traçage a indiqué le contournement par les solutions micellaires de 70% du volume des pores saturés. Ces résultats montrent que les profils typiques de saturation résiduelle en hydrocarbures laissés en place suite à l'extraction multiphase sous vide ne sont pas favorables aux technologies basées sur l'injection de solutions micellaires à l'intérieur d'un patron à 5 points. Des moyens alternatifs d'injection devraient être envisagés, tels que des puits horizontaux ou des injections ciblées.

THE IMPACT OF RESIDUAL LNAPL SATURATION ON MICELLAR SOLUTION FLOW AND ACCESSIBLE POROSITY INSIDE A FIVE-SPOT INJECTION/EXTRACTION PATTERN

Thomas Robert¹, Richard Martel¹, René Lefebvre¹

¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE)

Abstract

The impact of a typical residual LNAPL saturation profile in the saturated zone on micellar flow uniformity and contact with residual LNAPLs inside a homogeneous soil was investigated. This experiment was carried out under controlled laboratory conditions using a 3D, 3.5 m³ intermediate-scale sand tank, replicating 1/8th of a typical five-spot injection-extraction well pattern used for micellar flooding applications. The sand tank featured an unconfined saturated zone, a capillary fringe, a LNAPL free-phase initially present at the air-water interface, multiphase vacuum extraction (MVE) recovery wells hooked to a field-like MVE unit, and radial flow between the injector and extractor. Two phenomena responsible of the poor circulation/contact of the micellar solution with the LNAPL within the porous media were observed and quantified: 1) The aqueous phase relative permeability was reduced by half at the top of the saturated zone, where the LNAPL residual saturation was the highest (0.038), when compared with the base of the saturated zone, where the LNAPL saturation was the lowest (0.013), creating preferential flow under the free-phase; and 2) Tracer tests indicated residual LNAPL caused the by-pass of 70% of the total saturated pore volume by the micellar solution. These findings showed that former LNAPL free-phase lens and resulting residual saturation profiles are not favorable to micellar flooding inside a five-spot injection/extraction pattern, and that alternative approaches for aqueous-based reagents, such as targeted injection or the use of horizontal wells setups should be considered.

7.1 Introduction

Following a release in soils, lighter than water petroleum hydrocarbons such as gasoline or diesel (LNAPLs¹) will migrate downward and, if present in sufficient volume and depending on site conditions, will accumulate at the air-water interface. The LNAPL distribution across the air-water interface will depend on the volume of LNAPL, on the physical properties of the LNAPL, on the soil texture and on groundwater level variations (Charbeneau *et al.*, 2000). Typical LNAPL saturation profiles are located across the air-water interface and extend into the saturated zone, where LNAPL saturations decrease with depth. These profiles constitute a source-zone responsible for the continuous release of LNAPL in the air and groundwater, through long-term phase transfer and migration processes such as volatilization, dissolution, advection and dispersion (NRC, 2004).

The remediation of LNAPL source-zones is a challenge when meeting stringent regulatory LNAPL concentration limits is required, for example when receptors such as humans or aquatic life are exposed or at risk of being exposed to LNAPLs originating from the source-zone through migration pathways (CCME, 2008). When feasible, the excavation, off-site disposal of the source-zone material and the use of clean soil as backfill allows to reach such stringent limits. However, there are a number of technical constraints such as the depth of the source-zone, the presence of on-site or near-by infrastructures (buildings, roads, underground or aboveground utilities), or on-going site operations that will make the option of excavation and off-site disposal unfeasible. In such cases, the application of LNAPL in-situ remediation technologies is required.

MVE² is an efficient and commonly used in-situ remediation technology at LNAPL impacted sites (Suthersan *et al.*, 2004). MVE achieves partial LNAPL mass removal from the air-water interface through the recovery of free-phase and volatilized LNAPL. In the saturated zone, the MVE mass recovery efficiency reaches a limit when the LNAPL saturation becomes close to the residual oil saturation (S_{OR}), and discontinuous LNAPL droplets are trapped in the soil pores by capillary forces. Typical LNAPL residual saturation in saturated soil varies with grain size and LNAPL properties but can reach values up to 40 % (Mercer *et al.*, 1990). The initial LNAPL saturation inside the media also has an impact on the residual saturation value (Lake, 1989).

¹ LNAPLs : Light non-aqueous phase liquids

² MVE: Multiphase vacuum extraction

The injection of aqueous-based chemical reagents in the saturated part of the source-zone is a promising MVE follow-up technology. Examples of combined technologies using aqueous-based reagent solutions are discussed in Dugan *et al.* (2010) and Kitanidis and McCarty (2012). Aqueous-based reagents usually consist of surfactants, oxidants or nutrients. Typical LNAPL residual saturations are challenging for in-situ chemical oxidation due to the high oxidant doses required (ITRC, 2005) and they resist biodegradation because of their insolubility in water (Riser-Roberts, 1998). The applicability of soil washing with micellar solutions has been proven effective in some field trials involving mostly DNAPLs³ (Childs *et al.*, 2006, R. Martel *et al.*, 2004, McCray *et al.*, 2011, Meinardus *et al.*, 2002). Complete removal is not achievable by micellar flooding, based on complex source-zone architecture. However, partial mass removal has the potential to lower LNAPL residual saturations to levels amenable to in-situ chemical oxidation or enhanced biodegradation. Partial LNAPL mass removal may also lower dissolved LNAPL mass fluxes across site boundaries and towards receptors (Wood *et al.*, 2005). Micellar solubilization may also be used to increase the availability of LNAPL in groundwater resulting in more efficient chemical oxidation (Dugan *et al.*, 2010).

The challenge related to in-situ soil flushing using micellar solutions is achieving contact between the micellar solution and the LNAPL within the source-zone. The impact of heterogeneous stratigraphy on micellar flow uniformity has been studied, and the use of shear-thinning polymers to promote horizontal flow uniformity in heterogeneous environments has been tested at various scales (Jackson *et al.*, 2003, K. E. Martel *et al.*, 1998a, R. Martel *et al.*, 2004, Robert *et al.*, 2006, Silva *et al.*, 2012). However, for the prospective use of soil flushing with a micellar solution as a follow-up technology to MVE, the impact of a typical residual LNAPL saturation profile in the saturated zone on micellar flow uniformity and contact with residual LNAPLs has not been investigated.

The objective of this research is to quantify the impact of a typical post-MVE residual LNAPL saturation profile on micellar flow uniformity and contact with residual LNAPLs inside a homogeneous soil. This quantification was done under controlled laboratory conditions using a 3D, 3.5 m³ intermediate-scale sand tank, replicating 1/8th of a typical injection-extraction well pattern used for micellar flooding applications.

³ Dense non-aqueous phase liquids

7.2 Theory

Free-phase LNAPL saturation is the highest at the air-water interface, and it decreases as the depth with regard to the water table increases. MVE allows the recovery of this free-phase LNAPL, but a residual LNAPL saturation remains trapped after MVE operations. The magnitude of this saturation is related to the initial free-phase LNAPL saturation (Lake, 1989). Thus, LNAPL residual saturations are more important near the air-water interface, and decrease with depth. Typical vertical residual LNAPL (S_{OR}) profiles show the highest saturation values at the top of the water table, and values then decrease with depth (Charbeneau *et al.*, 2000) (Figure 57). As a corollary to this S_{OR} vertical distribution, the resulting aqueous-phase relative permeabilities (k_{rw}), which are effectively controlling the flow of the micellar solution through the LNAPL saturation profile, are increasing with depth, as S_{OR} decreases. The net theoretical effect would be a tendency for micellar solutions, under a uniform hydraulic gradient, to preferentially flow under the most contaminated soil horizons (under-riding), leading to delayed surfactant-residual LNAPL contact in the most contaminated soil horizons. Following this theory section, this paper will show experimental evidence of this hypothesized process.

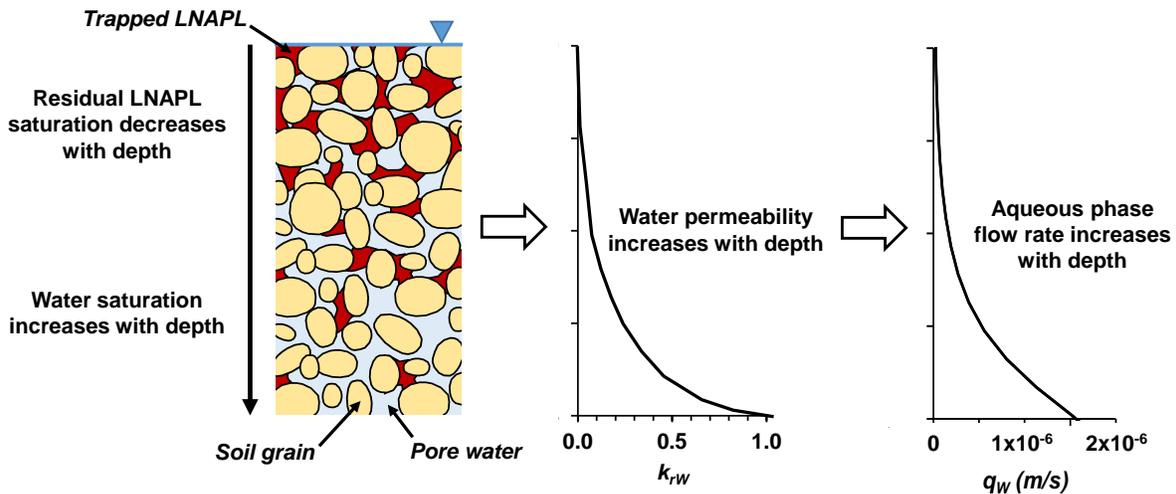


Figure 57: The schematized impact of a residual LNAPL saturation profile on aqueous phase flow (under constant hydraulic gradient). k_{rw} is equal to 1 when the residual LNAPL saturation is zero.

Although k_{rw} profiles provide a means to quantify the relative flow of the micellar solution into soil layers with different S_{OR} , it does not allow the quantification of the contact between the injected reagents and the LNAPL. This contact is dependent upon the mobile (or effective) porosity of the media (n_e). The accessible porosity is the fraction of the total soil volume effectively swept by the micellar solution. It therefore excludes lower permeability zones which

are macroscopically by-passed by the micellar solution, as well as by-passed pores such as dead-end pores. Parameters k_{rW} and n_e are linked through the aqueous phase velocity (v_W , m/s) equation:

$$v_W = \frac{k_{rW} \cdot k \cdot \rho_W \cdot g}{\mu_W \cdot n_e} \times \frac{dP_W}{dl} \quad [1]$$

In equation [1], k is the soil intrinsic permeability (m^2), ρ_W is the aqueous phase density (kg/m^3), g is the gravitational acceleration (m/s^2), μ_W is the aqueous phase viscosity ($Pa \cdot s$) and dP_W/dl (Pa/m) is the hydraulic gradient in the aqueous phase. Equation [1] states that for a given k_{rW} value, n_e is inversely proportional to v_W . Therefore, k_{rW} by itself cannot be used to predict n_e . In this research, both were therefore evaluated independently.

7.2.1 Relative permeability profile and aqueous phase flow rate

Multi-phase flow theory allows the estimation of aqueous phase relative permeabilities in the presence of residual LNAPL. This paper uses the van Genuchten/Mualem analytical model (Mualem, 1976, Van Genuchten, 1980), which is suitable for poorly sorted soil dominated by fine sand such as the one used in this experiment. The van Genuchten model relates water saturation (S_W) to capillary pressure, expressed as a suction pressure head h (m), as follows (Charbeneau, 2003):

$$S_W(h) = S_{WR} + (1 - S_{WR}) \left[\frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right]^m \quad [2]$$

In equation [2], α (m^{-1}), m (dimensionless) and n (dimensionless) are curve fitting parameters of the soil water retention curve. n is linked to m through:

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad [3]$$

The effective water saturation (S_{We}) is related to the water saturation (S_W) and residual water saturation (S_{WR}) through the following relationship:

$$S_{We} = \frac{S_W - S_{WR}}{1 - S_{WR}} \quad [4]$$

Equations [5] (Van Genuchten, 1980) and [6] (Parker, 1989) present the relationships used in this paper to estimate the relative permeabilities of the wetting (water) and non-wetting (LNAPL) fluids as a function of effective water saturation S_{We} and van Genuchten parameters m :

$$k_{rW} = (S_{We}^{0.5}) \times \left[1 - (1 - S_{We}^{1/m})^m \right]^2 \quad [5]$$

$$k_{rLNAPL} = [(1 - S_{We})^{0.5}] \times (1 - S_{We}^{1/m})^{2m} \quad [6]$$

To illustrate the impact of k_{rW} calculated with [5] on the aqueous phase flow rate (q_W , m/s), we use the 1D horizontal flow equation from Darcy's law for multiphase flow, where k is the intrinsic soil permeability (m^2), μ_W is the aqueous phase viscosity (Pa·s), and dP_W/dl (Pa/m) is the hydraulic gradient in the aqueous phase (Butler, 1983):

$$q_W = \frac{-(k \times k_{rW})}{\mu_W} \times \frac{dP_W}{dl} \quad [7]$$

The multiphase flow analytical relationships presented in [2] to [7] allow the estimation of the volume of washing solution that will, under a constant horizontal hydraulic gradient, flow at different depths within the S_{OR} profile, as schematized in Figure 57.

7.2.2 Accessible porosity

For this research, it is hypothesized that residual LNAPL has the potential of reducing the accessible porosity by an amplitude exceeding the equivalent LNAPL volume in place. In mixed wettability systems, such as those often encountered at contaminated sites where weathered LNAPLs are found, residual LNAPL droplets have the potential to occupy not only the center of larger pores but also smaller pores and pore throats (Dwarakanath *et al.*, 2002). Pore throats occupied by LNAPL may divert aqueous phase flow, leading to pore space by-pass, a reduced accessible porosity, and incomplete contact between the injected micellar solution and the residual LNAPL. The potential accumulation of a free-phase LNAPL bank at the micellar solution front upon LNAPL-water interfacial tension reduction triggered by the surfactant may also divert micellar solution flow. For this research, we propose the use of an applied conservative tracer to measure the effective accessible porosity effective during micellar flooding.

Tracer tests are in-situ characterization tools that can provide hydrogeological site-specific properties such as volume-radius relationships, mobile/transport porosity, average groundwater velocities, small-scale aquifer behavior, safe injection pressures, reagent dilution ratios and solute velocities and washout rates (Payne *et al.*, 2008). In the scientific literature, tracer tests are used in plume migration monitoring under forced-gradient tests (Thorbjarnarson *et al.*,

1994), inter-well partitioning (Jin *et al.*, 1995), surfactant flushing performance assessment (R. Martel *et al.*, 2004), and in-situ remediation evaluation and design (Payne *et al.*, 2008). Suthersan *et al.* (2014) claim that tracer tests are still being considered as a relatively exotic tool, and the literature lacks tracer studies focused on applied remediation hydrogeology. For instance, the use of tracer tests to measure the impact of a residual LNAPL profile resulting from MVE depletion of a LNAPL free-phase lens on the accessible porosity during the injection of aqueous phase reagents has not yet been reported in the literature.

The simplified Ogata-Banks solution (Ogata *et al.*, 1961) to the advection-dispersion equation developed for radial flow and relative pore volumes by Martel *et al.* (2004) was used for the analysis of the tracer tests carried out for this research. The physical sand tank used for the experiment allowed the collection of groundwater samples at different radius from the injection well, which allowed the use of the concentration vs. distance version of the solution. This simplified version of the Ogata-Banks solution can be used for cases where no retardation occurs:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\frac{r^2}{R^2} - PV}{2 \sqrt{\frac{PV}{Pe}}} \right] \quad [8]$$

In equation [8], C/C_0 is the ratio of the measured tracer concentration (C , mg/L) to the injection concentration (C_0 , mg/L), erfc is the complementary error function, r is the radial distance of the measure point from the origin (m), R is the total radial size of the system (at the production well) (m), PV is the ratio of injected volume (m^3) over the total pore volume contained in the system (m^3), and Pe is the dimensionless Peclet number, which is dependent on the total length of the system (L , m) and the longitudinal dispersivity (α_L , m):

$$Pe = \frac{L}{\alpha_L} \quad [9]$$

7.3 Material and methods

Results presented in this paper were all obtained from a test carried out inside a 3D intermediate scale sand tank holding 3.5m^3 of soil. The sand tank used for this research features an unconfined saturated zone, a capillary fringe, LNAPL initially present as free-phase

at the air-water interface, MVE recovery wells hooked to a field-like MVE unit and radial flow between the injector and extractor.

In order to meet the objective, an experimental protocol was established to sequentially evaluate (1) the accessible porosity of the experimental soil not impacted by LNAPL (i.e. prior to the LNAPL emission); (2) free-phase LNAPL recovery with a multiphase vacuum extraction; (3) LNAPL incremental recovery using a micellar solution designed to promote residual LNAPL dissolution; and (4) the impact of the S_{OR} vertical profile on micellar flow uniformity and the accessible porosity. This section presents the sand tank as well as the experimental methods used for the experiment.

7.3.1 Sand tank description

The properties of the sand tank are summarized in Table 17 and the sand tank is schematically illustrated in Figure 58. The sand tank consists of a 1.8 m high triangular stainless steel tank with an internal volume of 4 m³, which can be filled with granular material that can be arranged to represent the desired layering and spatial distribution of materials. The three sides of the tank are respectively 3.0, 2.1 and 2.1 m wide. Six injection ports are present at the base of the tank for the initial upward water saturation of the material. The tank was filled with packed uncontaminated dry soil, consisting of a medium sand with silt and gravel ($d_{50} = 1.5$ mm; $d_{10} = 0.1$ mm). The soil was obtained from a former service station used for a pilot test by Grenier *et al.* (2010). It is therefore representative of actual field soil. For this evaluation specifically focused on the impact of the S_{OR} profile on volumetric sweep efficiency, the soil obtained at the experimental site was homogenized and packed so that the sand tank did not present any heterogeneous stratigraphic features. The tank was therefore filled successively with 5 cm thick soil layers, each individually packed with a hand held electrical compactor. The surface of each individual soil layer was scarified after compaction in order to prevent the formation of preferential flow paths.

Table 17. Sand tank characteristics

Soil thickness	Soil Volume	Soil Mass	Dry Soil Density	Total Soil Porosity
(m)	(m ³)	(kg)	(kg/m ³)	(-)
1.48	3.31	6 541	1 978	0.342

Figure 58 illustrates the sand tank representing 1/8th of a 5-spot pattern, which consists of 1 injection well in the center and 1 extraction well at each corner of the square pattern. The well layout inside the tank is shown: there are 2 injection/extraction wells (0.05 m in diameter, PP1 and PP2) and 7 observation wells (0,05 m in diameter: PP3; 0.025 m in diameter, PO1 to PO6). The PP1 to PP3 wells were installed within a 0.15 cm in diameter grade 1 silica sand pack. The PO1 to PO6 wells were installed within a 0.05 cm in diameter grade 1 silica sand pack. All wells are standard PVC pipes with #10-slot size screens (0.3 mm), typical of wells installed at field sites. Screens extend from the base of the tank to 0.20 m below soil surface. Additionally at six locations, clusters of 3 stainless steel tubes with a 0.15 m perforated interval at the bottom end were pushed in the soil at elevations of 0.0, 0.5 and 1.0 m relative to the base of the tank. Each cluster of tubing therefore acts as a multilevel sampling well (MP1 to MP6).

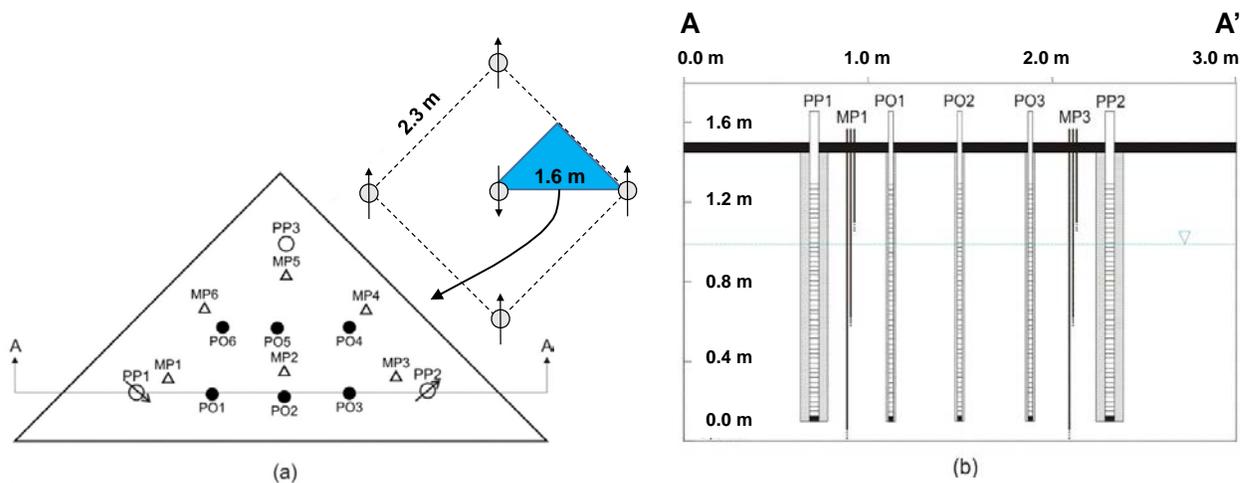


Figure 58: Sand tank layout: (a) Plan view (white circles: injection/extraction wells PP1 to PP3; black circles: monitoring wells PO1 to PO6; triangles: multilevel sampling well MP1 to MP6); (b) Cross-section A-A' showing that injection/production wells and observation wells are screened over the entire thickness of the saturated zone, whereas multilevel sampling wells are open over a 15-cm interval at their lower end.

The dry soil inside the model was initially flushed with CO₂ from the base of the tank under a slight vacuum (-0.1 to -0.2 m H₂O) to expulse trapped air from the soil. The soil was fully saturated from the base with de-aerated tap water to minimize trapped air in the porous medium. The soil was then drained until a static groundwater level was obtained at an elevation of 1 m relative to the base of the tank.

7.3.2 Soil characterization

Soil properties were initially characterized with the water table located 1.0 m above the tank base. Standard slug tests were carried out inside each observation well (PO1 to PO6). The tests were made with 1L bailers and submersible pressure transducers. To rule out wall effects on the test responses, slugs of various sizes generating drawdowns of 0.08, 0.18 and 0.38 m, respectively, were used to initiate slug tests. The data were analyzed by the Bouwer-Rice (1976) method in order to obtain the saturated hydraulic conductivity K_{sat} . This method was chosen since tested observation wells were screened from the bottom of the tank to 0.5 m above the water table in order to intercept LNAPL.

A tracer test was then carried out to confirm that radial flow was established inside the tank and to evaluate the relationship between the volume of solution injected and the swept porous medium volume. In this paper, this relationship is termed the accessible porosity of the soil. A slug of 0.7 m^3 (0.8 PV, considering the total porosity) of water containing 1000 mg/L of chloride was injected, followed by 1.9 m^3 (2.1 PV) of clean water. Diaphragm pumps were used at the injection well (PP1) and at the extraction well (PP2). PP3, PO1 to PO6 were used as observation wells to measure the water table elevation under dynamic conditions. The flow rate was controlled by maintaining fixed water levels in both the injection well and the extraction well. A head difference of 0.19 m of water yielded a constant water discharge rate of 1.2 L/min. Multilevel sampling wells MP1 to MP6 were linked to automated samplers for groundwater sampling during the test. Samples were analyzed for chloride with a chloride-specific probe. The injected solution and the extracted water were each stored in separate HDPE 1 m^3 containers. Each container was equipped with pressure transducers for real-time monitoring of water levels, allowing the calculation of injection and extraction flow rates. Since the sand tank is a finite environment, injection and extraction flow rates were always identical once steady-state flow conditions had been reached.

After the tracer test, the water table was drained down to an elevation of 0.5 m above the tank base. Following a stabilization period of 2 days for water redistribution, the relationship between the volumetric water saturation and the capillary pressure was then measured. Under static conditions, soil tension at 0.1 and 0.2 cm above the static water table was measured with 2 tensiometers to establish the tension profile in the vadose zone. Disturbed 0.1-m to 0.2-m long soil samples were then collected with a 0.025 m (1 in.) solid auger throughout the vadose zone and 0.2 m into the saturated zone. The mass water content of each sample was obtained by

subtracting the weight of samples before and after they were dried at 50 °C until a constant mass was obtained for two consecutive measurements. The mass water content was converted to volumetric water content using the soil density inside the tank. The water retention curve was then used to determine the irreducible water content, the drainable porosity (or specific yield), the total porosity and to establish soil capillary parameters.

7.3.3 Soil contamination

Following soil characterization, the laboratory chamber where the model is located was cooled to 8 °C, which is the typical aquifer temperature in Quebec. The soil was then contaminated with 77 L of a surrogate LNAPL. The LNAPL consisted of a xylene (80%-mass) and ethylbenzene (20%-mass) mixture obtained from Chemco inc. (Quebec, Canada). This mixture was chosen based on its availability in large quantities and its low volatility at 8 °C. Also, these compounds are the less hazardous compounds of BTEX. Batch tests carried out during previous laboratory work by Grenier (2011) showed similar behavior between this mixture and the weathered gasoline from the experimental site. The LNAPL was dyed with cell-biology grade Oil-red-O obtained from Sigma-Aldrich at a concentration of 0.9 g/L to provide a visual contrast with water. With the water table at 0.5 m above the tank base, the LNAPL was injected with peristaltic pumps inside all monitoring and injection/extraction wells, at the top of the water table, at a flow rate of 0.5 L/min per well. The amount of LNAPL injected was controlled on a mass basis by weighting the LNAPL injection reservoir before and after this operation. An equilibration period of 7 days was allowed after the injection to ensure a uniform LNAPL distribution across the tank.

7.3.4 Waterflood

Following the injection of LNAPL in the model, a water flood was carried out to displace excess LNAPL and provide a more realistic setting prior to MVE operations. A head difference between the injection and extraction wells of 0.10 m was maintained, resulting in a constant groundwater flow of 0.13 L/min. A total of 0.74 m³ (1.0 PV) of water was injected in the tank for this flood. The volume of free LNAPL recovered during this test was recorded inside the extraction fluid tank by measuring the thickness of the floating LNAPL layer.

7.3.5 Multiphase vacuum extraction (MVE)

A pilot scale multiphase vacuum extraction unit equipped with two parallel 33 L knock-out tanks and a high vacuum 5 HP SIRI liquid ring pump was used for the multiphase vacuum extraction. The air outlet of the vacuum pump was directed to a standard 208 L drum filled with granular activated carbon (GAC). The extraction wellhead was equipped with a fitting allowing depth adjustment of the extraction tip of the 0.0095 m diameter flexible slurping tube. Vacuum pressure was monitored at the wellhead with a water filled U-shaped graduated tube. During this operation, the vacuum pressure at the pump was -7.60 m H₂O (-74.5 kPa), while at the extraction well it was -0.25 m H₂O (-2.5 kPa). The significant pressure drop occurred inside the extraction tubing. The air extraction flow rate was 9.3 m³/h (5.5 scfm). These operation parameters were kept stable during MVE operations.

Four multiphase vacuum extraction sequences of 8 hours each were conducted in the model. A period of re-equilibration of at least 12 hours was allowed between each sequence. During the four sequences, a total of 0.67 m³ (1 VP) of water was injected in the model through PP1 to maintain a constant piezometric elevation. A constant head difference between the injection well PP1 and extraction well PP2 of 20 cm during the MVE resulted in a groundwater flow rate of 0.35 L/min. This gradient favored LNAPL mobilization towards PP2. Multiphase vacuum extraction was ended after 4 sequences following the disappearance of free-phase LNAPL in most monitoring wells.

During MVE operations, recovered LNAPL was monitored both in liquid phase and gaseous phase. The liquid LNAPL thickness was monitored inside the liquid recovery reservoir. Air samples were collected at the air exit of the liquid-ring pump and analyzed in real-time with a portable Voyager gas chromatograph from Photovac (GC). The GC was previously calibrated with a standard BTEX gas provided by Linde Specialty Gasses. In the standard, the concentration of each BTEX compound was 10 ppm, including the 3 xylene isomers.

7.3.6 Micellar flood

Following the extraction of free-phase LNAPL in the soil with MVE, a micellar flood experiment was carried out. The experiment involved 4 different floods. The content and volume of each flood, as well as stabilized pressure head differences and resulting average flow rates are presented in Table 18. The four different floods were sequentially applied sequentially without interruption.

Table 18. Micellar flood experiment injection sequence

Slug	Injected Volume (L)	PV ⁽¹⁾ (-)	Δh ⁽²⁾ (m)	Average Flowrate (L/min)
1. Water + NaCl	560	1.0	0.05	0.35
2. Micellar + KBr	310	0.6	0.20	0.25
3. Micellar + polymer	310	0.6	0.70	0.28
4. Polymer	760	1.4	0.70	0.18
Total	1940	3.5		

⁽¹⁾Based on the total porosity of 0.342

⁽³⁾Head difference between injection and extraction wells

The washing solution used in this experiment was the same as the one specifically optimized for the field experimental site by Grenier *et al.* (2010). It was optimized through batch tests and column experiments (1D, 150 cm³ of soil) following the procedures presented in Martel *et al.* (1996). The active matter concentration of the solution was 7.5%-mass, which is typical of micellar solution systems. The interfacial tension with the LNAPL was measured at 0.25 mN/m, and the aqueous LNAPL apparent solubility at 7.5%-mass close to 100 g/L. During column experiments, the washing solution removed 94% of weathered gasoline after the injection of only 1.8 pore volumes of washing solution. The exact composition of the micellar solutions is protected under a confidentiality agreement with the industrial partner.

The initial water and sodium chloride (NaCl) flood was necessary to provide the optimum salinity for the washing solution determined during the batch tests in the porous media. The NaCl concentration used was 7000 mg/L (or 4246 mg/L of Cl⁻). A shear-thinning polymer was included in the third slug to increase the sweep efficiency of the washing solution by forcing it into lower permeability (and higher shear rates) regions. The xanthan gum concentration used was 400 mg/L, which represents a viscosity increase between 5 and 12 mPa·s depending on the shear-rate (K. E. Martel *et al.*, 1998a).

A conservative tracer (potassium bromide, KBr) was added to the first micellar flood in order to evaluate the impact of the residual S_{OR} profile on the relationship between the volume of solution injected and the swept porous media volume. Automated samplers were installed on

selected multilevel wells. Samples were analyzed for BTEX, tracer and surfactant concentrations. BTEX analyses were made with a Clarus 500 GCMS (Perkin Elmer, USA), the tracer analyses were made with a Orion bromide electrode, and surfactant dosage was done with a volumetric titration method provided by the supplier (Clariant).

7.3.7 Final soil characterization at the end of SEAR

At the end of the SEAR experiment, disturbed 0.20-m long soil samples were collected with a 0.025 m solid auger between an elevation of 0 and 1.0 m above the tank base, at four different locations inside the sand tank. Each sample was homogenized and a 5 g sub-sample was placed in a 40 ml vial where it was mixed with 10 ml of methanol. The liquid phase was then analyzed by GCMS.

7.4 Results

7.4.1 Sand tank soil properties

The soil properties measured during the characterization of the sand tank are presented in Table 19. Van Genuchten (1980) capillary parameters n , m , α and S_{WR} presented in Table 19 were derived from the experimental soil-specific water retention curve. The experimental data and the van Genuchten model fit are presented in Figure 59.

The saturated hydraulic conductivity measured inside the tank is representative of sand, and fits the range of hydraulic conductivity measured in-situ at the experimental site where the soil was obtained (10^{-5} m/s).

The shape of the capillary curve is indicative of a poorly sorted soil, with pore sizes draining over a wide range of capillary pressures. Experimental results are compared to generic values for coarse and fine sand in Table 3. This comparison shows that parameters obtained from the literature may not always be representative of a natural soil. In this case, parameter α of the tested soil, which is proportional to the largest interconnected pore size of the network, is similar to a coarse sand, but parameter N , which is indicative of the pore size distribution, is closer to what would be expected for a fine sand. The poorly sorted nature of the experimental soil is also responsible for the higher irreducible water content compared to generic soils.

Table 19. Soil physical properties

Parameter	Symbol	Unit	Coarse sand	Fine Sand	Tested Soil
Total porosity	n_t	-	0.25-0.41 ⁽¹⁾	0.35-0.51 ⁽¹⁾	0.34
Specific yield	S_y	-	0.20-0.35 ⁽²⁾	0.10-0.28 ⁽²⁾	0.10
Saturated hydraulic conductivity	K_{sat}	m/s	3×10^{-5} – $2 \times 10^{-4(1)}$	1×10^{-7} – $1 \times 10^{-4(1)}$	8×10^{-5}
Van Genuchten parameters	n	-	2.7 ⁽¹⁾	1.9 ⁽¹⁾	2.00
	$m^{(3)}$	-	0.63 ⁽¹⁾	0.47 ⁽¹⁾	0.50
	α	(m^{-1})	25 ⁽¹⁾	7.5 ⁽¹⁾	28.9
Residual water saturation	S_{WR}	-	0.05 ⁽⁴⁾	0.05 ⁽⁴⁾	0.23
Residual LNAPL saturation (saturated zone)	S_{ORS}	-	0.15-0.19 ⁽⁵⁾	0.19-0.60 ⁽⁵⁾	0.11 ⁽⁶⁾

¹Huntley and Beckett (2002); ² Morris and Johnson (1967); ³ m & n are van Genuchten (1980) parameters, with $m = 1 - (1/n)$; ⁴Carsell and Parish (1988) (Sand); ⁵Charbeneau *et al.*, (2003); ⁶Average saturation over the entire saturated thickness (from final soil characterization)

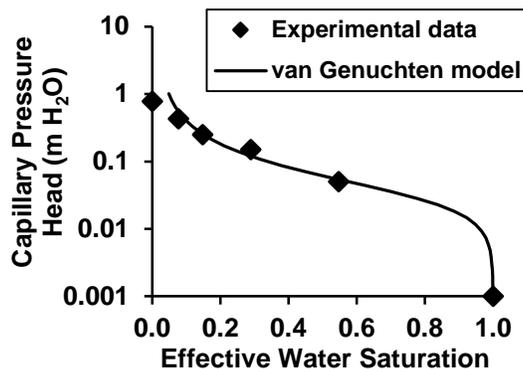


Figure 59. Soil water retention curve. The effective water saturation is shown. An effective water saturation of zero represents the irreducible water content (water saturation of 0.23), and an effective water saturation of 1 represents a water content, or total porosity, of 0.34

The intermediate scale model used in this study allowed the analysis of concentration versus distance relationships during the first tracer test, at $S_{OR} = 0$. Normalized tracer concentrations versus normalized radial distance from the injection well were plotted after the injection of 4 volumes of tracer solutions: 0.15 m³ (0.16 PV), 0.28 m³ (0.31 PV), 0.42 m³ (0.46 PV) and 0.54

m^3 (0.59 PV). These concentrations versus distance snapshots were then compared to the Ogata-Banks solution of the general advection-dispersion equation.

The best fit between experimental data and the analytical solution was obtained with a pore volume slightly exceeding the total porosity of the saturated horizon ($n_t = 0.356$; 1 PV = 0.950 m^3 for a mean saturated thickness of 1.16 m during the test), and a longitudinal dispersivity of 0.3 m. Results are presented in Figure 60. The slight excess volume may be attributed to channeling inside the model, as evidenced by the elevated tracer concentrations measured in MP3 located close to the production well, or to tracer solution uptake by the capillary fringe. However, since a good fit was obtained for MP1, MP2, MP4 and MP5, it is considered that these effects were minor and that the accessible porosity of the model was equivalent to the total porosity. This finding is not a surprise since the soil packed inside the model was previously homogenized. Figure 60 suggests that the groundwater flow passing through most wells shows a radial behavior, and as such the model is considered representative of a typical 5-spot flow pattern.

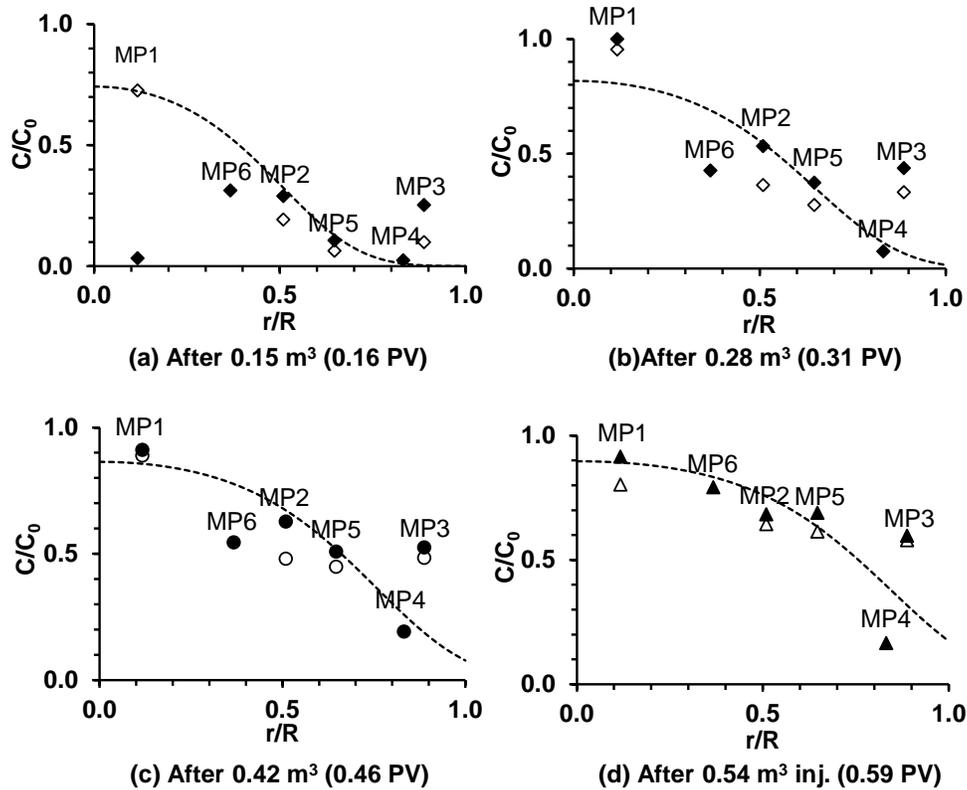


Figure 60: Tracer concentration versus distance relationships at $S_{OR} = 0$ after the injection of 4 different tracer solution volumes. On each plot, from left to right, experimental data comes from observation wells MP1 ($r/R = 0.12$), MP6 ($r/R = 0.37$), MP2 ($r/R = 0.51$), MP5 ($r/R = 0.65$), MP4 ($r/R = 0.83$) and MP3 ($r/R = 0.89$). Solid black markers refer to bottom screens, white markers refer to intermediate level screens. The dashed line corresponds to the Ogata-Banks analytical solution in radial coordinates for a porosity of 0.356, a total pore volume of 0.950 m^3 and a longitudinal dispersivity of 0.3 m. Reported PV fractions are with respect to the total porosity of the saturated soil during the experiment.

7.4.2 LNAPL injection, water flood and MVE operation

Table 20 presents the LNAPL mass balance starting from the LNAPL initial emplacement to the water flood and MVE operations. The water flood allowed the recovery of 33.2 L of LNAPL (44% recovery), leaving 44.4 L of LNAPL inside the tank. MVE allowed the recovery of a total of 17.1 L of LNAPL (22% recovery), leaving 27.3 L of residual LNAPL trapped by capillary forces within the experimental soil. These steps were then followed by the micellar floods.

Table 20. LNAPL mass balance during MVE operations

Sequence	LNAPL removed (L)	LNAPL left in place (L)	Recovery (% of initial)
Initial condition	-	77.7	-
Water flood	33.2	44.4	42.8
MVE (liquid)	9.3		
MVE (vapor)	5.8	27.3	22.1
MVE (losses) ¹	2.0		
TOTAL	50.3	25	67.7

¹Obtained from evaporation inside the MVE unit during operations (estimated with ambient air samples)

7.4.3 LNAPL recovery during micellar floods

Figure 61 illustrates the LNAPL recovery mechanisms that took place during the micellar and micellar-polymer floods, and Figure 62 presents the corresponding LNAPL concentrations measured in the sand tank effluent as a function of the total volume of solution injected, starting at the micellar solution injection. Figure 62 also presents the surfactant and Br⁻ normalized concentrations.

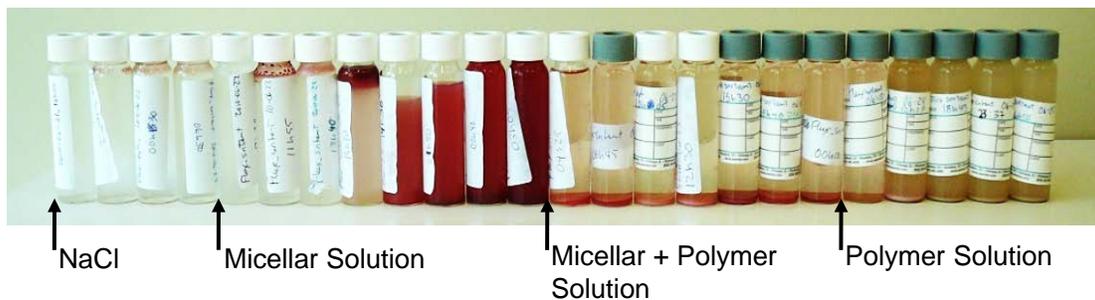


Figure 61. LNAPL (died red) recovery in the sand tank effluent. Both LNAPL recovery mechanisms are shown: mobilization (8th vial from the left) and micellar solubilization (starting at 9th vial from the left)

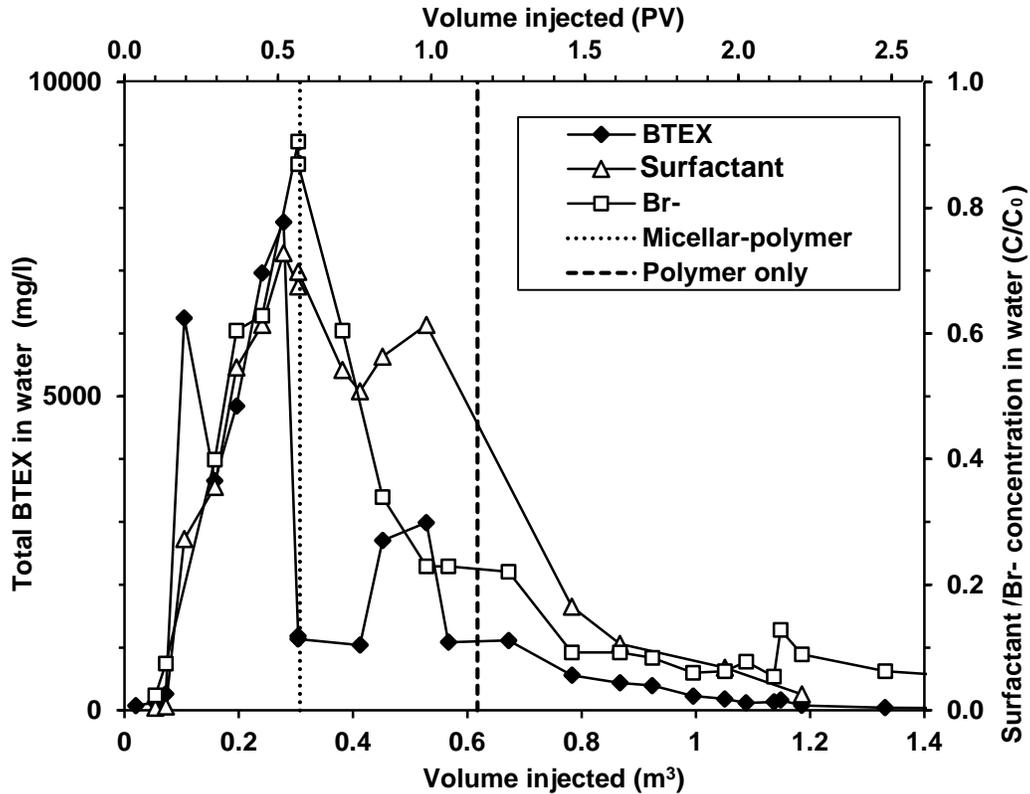


Figure 62. LNAPL, Surfactant and Br- concentrations at the sand tank extraction well as a function of the cumulative volume of micellar solution injected. Only dissolved BTEX concentrations are shown (mobilized fraction is not shown). Top axis PV fraction is with respect to the total porosity of the saturated soil during the experiment.

Both Figure 61 and Figure 62 show that LNAPL was initially recovered as a free-phase bank flowing ahead of the front of the washing solution. Mobilized LNAPL results from the lowered interfacial tension at the contact between the washing solution and the residual LNAPL. Remobilized LNAPL during the first micellar flood was briefly observed in PO1 (13 cm), PO4 (3 cm) and PO6 (1 cm). The presence of free-phase LNAPL only persisted for a few hours during the experiment, and based on the small volumes recovered at the extraction well, it is not anticipated that LNAPL mobilization was a significant mechanism during this experiment.

Based on data presented in Figure 62, LNAPL by-passing is suspected to have taken place inside the sand tank by both micellar and polymer-micellar solutions. This statement is supported by the following observations:

- The total BTEX concentration in the effluent reached a maximum at 8000 mg/L. This value is significantly lower than the 100000 mg/L obtained during batch tests, when both aqueous and organic phases were under equilibrium (Grenier *et al.*, 2010);

- The total BTEX concentration in the effluent decreased abruptly at 0.3 m³ injected, even though the BTEX dissolution potential of the washing solution remained high until 0.6 m³ of injected solution, as suggested by the surfactant normalized concentration at an average of 0.6 during this period (Figure 62);
- The surfactant relative concentrations did not exceed 0.7, suggesting that dilution of the micellar solution by pore water occurred;
- The micellar-polymer flood did cause an increase in the BTEX dissolved concentration, but this increase was not sustained for the whole micellar-polymer flood;
- Overall, the micellar floods recovered only 2.3 L of LNAPL.

The amount of LNAPL left in the soil at the end of remediation operations (25 L) was confirmed by post-test soil sampling and analysis, for which an equivalent LNAPL volume of 27 L was estimated (a 8% difference). A total of 15 L of that volume was left in the saturated zone. Approximately 10 L of LNAPL was trapped above the water table during this experiment. The water table could not be raised to saturate the full S_{OR} profile in order to leave room for hydraulic gradient adjustments required to maintain the volumetric flow rate constant throughout the experiment, including with the more viscous polymer solutions. Final LNAPL concentrations in soil are presented as LNAPL saturation in Figure 63.

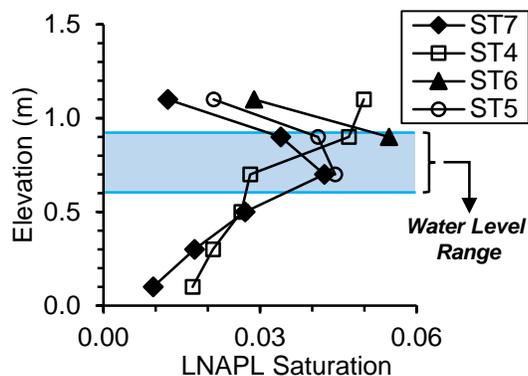


Figure 63: Residual LNAPL saturation profiles at the end of all remediation operations. The water level range illustrated extends from the maximum water level measured at the injection well to the minimum water level measured at the extraction well.

7.5 Analysis

Further analysis of results presented in this section indicate that two phenomena are responsible for the establishment of preferential channeling and LNAPL by-passing by the

injected micellar solutions. The first one is directly linked to the aqueous phase relative permeability profile resulting from the S_{OR} profile (as schematized in Figure 57). The second one is linked to by-passed pore-volumes within the saturated zone. LNAPL remobilization within the tank during the micellar flood, as evidenced by the appearance of measurable LNAPL thicknesses in some monitoring wells, may also have amplified both phenomena by increasing S_{OR} values locally. Although it is clear that such by-pass is the result of the presence of residual LNAPL in the soil pores, as it was not observed during the conservative tracer test performed prior to the LNAPL emplacement, the result from this experiment cannot however locate where the by-passed pore volumes are distributed. A thorough analysis between these two phenomena and their inter-relationship would require a multiphase flow numerical model analysis, which is beyond the scope of this paper. The next two sections show evidence of the processes responsible for LNAPL by-passing gathered during the sand tank experiment.

7.5.1 Aqueous phase relative permeability profile resulting from the S_{OR} profile

The relative permeabilities of the wetting and non-wetting fluids versus S_{We} are presented in Figure 64. For each depth interval considered, an average S_{We} value was calculated from the 4 S_{OR} values measured at each depth interval (Figure 63). Equations [2] to [6] presented in the Theory section, as well as the parameters presented in Table 19, were used to calculate corresponding k_{rW} and k_{rO} values.

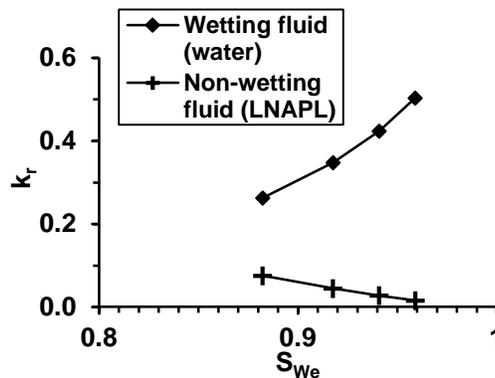


Figure 64: Relative permeabilities of the wetting (water) and non-wetting (LNAPL) fluids as a function of the reduced effective water saturation S_{we} . From right to left, samples were collected respectively between elevations 0.0-0.2 m, 0.2-0.4 m, 0.4-0.6 m and 0.6-0.7 m. Elevation 0.0 m corresponds to the base of the sand tank

Equation [8] was then used to evaluate the impact of the k_{rW} reduction illustrated in Figure 64 on relative aqueous phase flows for each interval. The results are expressed as a percentage of the total flow occurring inside the saturated zone.

Table 1. Average LNAPL saturation versus relative aqueous phase flow

Elevation interval ⁽¹⁾ (m)	Average LNAPL saturation ⁽²⁾ (-)	Relative permeability to water ⁽³⁾ (-)	Relative flow ⁽⁴⁾ (%)
0.6 – 0.7	0.038	0.26	9
0.4 – 0.6	0.027	0.35	25
0.2 – 0.4	0.019	0.42	30
0.0 – 0.2	0.013	0.50	36

⁽¹⁾Saturated zone only (0.0 – 0.7 m). Elevation 0.0 m corresponds to the base of the sand tank;

⁽²⁾Corresponds to the average obtained from 4 soil samples collected at the same depth, at 4 different locations inside the model; ⁽³⁾From equations [2] to [6]; ⁽⁴⁾From equation [7].

Table 1 shows that the relative permeability to the aqueous-based micellar solution through the S_{OR} profile obtained after MVE operation is reduced by half at the top of the saturated zone (0.6 – 0.7 m), where S_{OR} values are at their highest, compared with the base of the model (0.0 – 0.2 m), where S_{OR} values are at their lowest. The result is that the relative proportion of the micellar solution flow is also cut in half if we compare the lower and top soil intervals, considering that the top soil interval is half the height of the bottom one.

This aqueous phase permeability reduction could imply a delay in the delivery of micellar solution through most impacted soil horizons with regard to the overall sweep of the saturated zone. However, care needs to be taken when considering delays in tracer front displacement through a variable S_{OR} profile. Such delays may not be observed between two soil layers at different S_{OR} values, even if the corresponding k_{rW} is significantly different. Equation [1] states that if the k_{rW} reduction is accompanied by a proportional n_e reduction, both parameters being on a similar scale (k_{rW} may vary from 0 to 1, n_e in this case may vary from 0 to 0.34), the tracer velocity in both soil layers would still remain the same. The determination of the accessible porosity is therefore required to fully understand the impact of the S_{OR} profile on the contact between the injected solutions and the residual LNAPL.

7.5.2 The impact of residual LNAPL saturation (S_{OR}) on the accessible porosity (n_e)

Results from the second tracer test are used to determine n_e and the by-passed pore volume resulting from the presence of residual LNAPL in the soil pores. The first tracer tests showed that in the absence of LNAPL, n_e was equal to the total porosity (0.342), meaning that there were no by-passed pore volumes by the tracer solution.

The second tracer test was performed during the first micellar flood and following the soil NaCl conditioning in order to perform a new analysis of concentration versus distance relationships under the influence of a residual S_{OR} profile. Figure 62 shows the Br^- breakthrough curve. Normalized tracer concentrations versus normalized radial distance from the injection well were also plotted after the injection of 2 different volumes of tracer solutions: 0.15 m^3 (0.27 VP) and 0.22 m^3 (0.40 PV). These concentrations versus distance snapshots were then compared to Equation [8] (Figure 65).

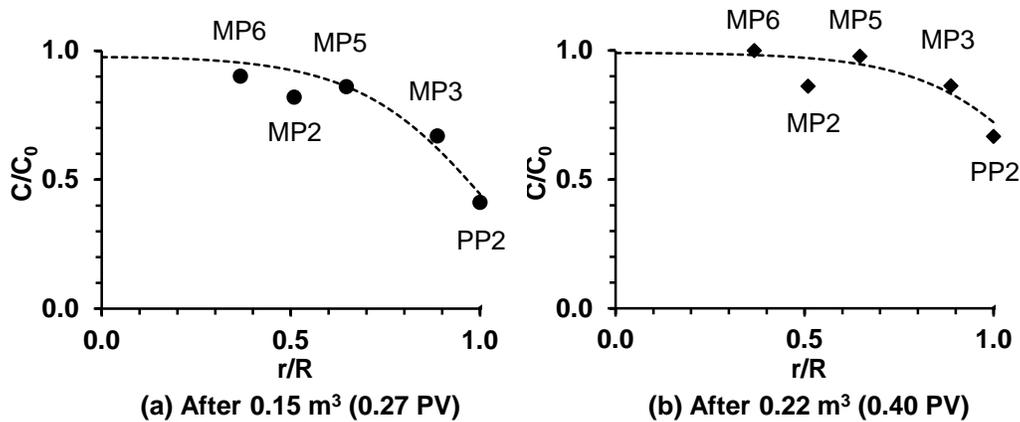


Figure 65. Tracer concentration versus distance relationships at $S_{OR} > 0$ after the injection of 2 different tracer solution volumes. On each plot, from left to right, experimental data come from observation wells MP1 ($r/R = 0.12$), MP6 ($r/R = 0.37$), MP2 ($r/R = 0.51$), MP5 ($r/R = 0.65$), MP4 ($r/R = 0.83$) and MP3 ($r/R = 0.89$). All markers refer to bottom level screens. Dashed lines correspond to the Ogata-Banks analytical solution with a accessible porosity of 0.103, a mobile pore volume of 0.165 m^3 and a longitudinal dispersivity of 0.2 m. Reported PV fractions are with respect to the total porosity of the saturated soil during the experiment.

The best fit between experimental data and the analytical solution was obtained with a pore volume markedly lower than the one obtained during the first tracer test. The accessible porosity was found to be 0.103, corresponding to 0.165 m^3 , over a total saturated pore volume of 0.550 m^3 . This finding means that under the presence of a S_{OR} profile, 0.385 m^3 , or 70% of the total saturated pore volume was by-passed by the micellar solution. This inevitably led to the

preferential channeling behavior observed during the experiment and presented in detail in section 7.4.3.

The longitudinal dispersivity was determined to be 0.2 m, which is 30% less than the one determined during the first test (0.3 m). The experimental data presented in Figure 65 is from the bottom screens of the sample wells. The intermediate screens were located within the highest impacted S_{OR} horizon and did not yield enough pore water to perform representative sampling under uniform conditions. The accessible porosity value determined by fitting the tracer concentrations measured inside the model is also confirmed through a rapid analysis of the Br^- breakthrough curve presented in Figure 62, where the Br^- solution front, characterized by a normalized concentration of 0.5, reached the extraction well of the sand tank after the injection of 0.165 m^3 .

7.6 Conclusion

The impact of a typical residual LNAPL saturation profile in the saturated zone on micellar flow uniformity and contact with residual LNAPLs inside a homogenous soil has been investigated under controlled laboratory conditions using a 3D, 3.5 m^3 intermediate-scale sand tank, replicating $1/8^{\text{th}}$ of a typical five-spot injection-extraction well pattern used for micellar flooding applications. Poor LNAPL recovery was observed during the micellar and micellar-polymer floods. Further analysis indicated that two phenomena were responsible for the establishment of under-riding and LNAPL by-passing by the injected micellar solutions: 1) The aqueous phase relative permeability decreased by half at top of the saturated zone, where the LNAPL residual saturation was the highest (0.038), when compared with the base of the saturated zone, where the LNAPL saturation was one-third of the top saturation (0.013); and 2) two conservative tracer tests indicated that the presence of residual LNAPL resulted in the by-pass of 70% of the total saturated pore volume by the micellar solution during the experiment. These findings showed that a former LNAPL free-phase lens and residual saturation profile is not favorable to standard micellar flooding inside a five-spot injection/extraction pattern, and that alternative approaches for aqueous-based reagents, such as direct push injection or the use of horizontal well setups should be considered. This experiment also showed that sand tank experiments have the potential to test and optimize different scenarios of in-situ remediation technology trains, and to produce field representative multiphase flow data allowing the construction of numerical models.

Acknowledgments

Funding for his research was provided by a NSERC/TechnoRem Inc. Collaborative Research and Development Grant, and by the NSERC-Discovery grant of R. Martel. The authors wish to thank Maxime Grenier for his work on the washing solution formulation, Richard Lévesque for the analytical support and Luc Trépanier for technical support.

RÉFÉRENCES

- Abdul AS, Gibson TL & Rai DN (1990) Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers. *Ground Water* 28(6):920-926.
- Bernardez LA, Therrien R, Lefebvre R & Martel R (2009) Simulating the injection of micellar solutions to recover diesel in a sand column. *Journal of Contaminant Hydrology* 103(3-4):99-108.
- Biogénie (2009) Rapport de modélisation 3D - Contamination issue de la fuite de ... (Québec) (Rapport fourni par le partenaire industriel).
- Butler RM (1983) Thermal Recovery. Lecture notes, graduate course ENCH 647. University of Calgary.
- Carsell RF & Parish RS (1988) Developing Joint Probability Distributions of Soil Water Retention Characteristics. *Water Resources Research* 24(5):755-769.
- CCME (2008) Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in soil: Scientific Rationale. Canadian Council of Ministers of the Environment. p 383.
- Charbeneau RJ (2003) Models for Design of Free-Product Recovery Systems for Petroleum Hydrocarbons Liquids. American Petroleum Institute. www.api.org/lnapl.
- Charbeneau RJ, Johns RT, Lake LW & McAdams MJ (2000) Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids. *Ground Water Monitoring & Remediation* 20(3):147-158.
- Chiang W-H & Kinzelbach W (1998) Processing Modflow. *A simulation program for modelling groundwater flow and pollution*. User manual.
- Childs J, Acosta E, Annable MD, Brooks MC, Enfield CG, Harwell JH, Hasegawa M, Knox RC, Rao PSC, Sabatini DA, Shiau B, Szekeres E & Wood AL (2006) Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware. *Journal of Contaminant Hydrology* 82(1-2):1-22.
- Driscoll FG (1986) Groundwater and wells. *St. Paul, Minnesota: Johnson Filtration Systems Inc., 1986, 2nd ed.* 1.
- Dugan PJ, Siegrist RL & Crimi ML (2010) Coupling surfactants/cosolvents with oxidants for enhanced DNAPL removal: A review. *Remediation Journal* 20(3):27-49.
- Dwarakanath V, Jackson RE & Pope GA (2002) Influence of Wettability on the Recovery of NAPLs from Alluvium. *Environmental Science & Technology* 36(2):227-231.
- Dwarakanath V, Kostarelos K, Pope GA, Shotts D & Wade WH (1999) Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology* 38(4):465-488.
- Dwarakanath V & Pope GA (2000) Surfactant Phase Behavior with Field Degreasing Solvent. *Environmental Science & Technology* 34(22):4842-4848.
- Falta RW (1998) Using Phase Diagrams to Predict the Performance of Cosolvent Floods for NAPL Remediation. *Ground Water Monitoring & Remediation* 18(3):94-102.
- Falta RW, Lee CM, Brame SE, Roeder E, Coates JT, Wright C, Wood AL & Enfield CG (1999) Field test of high molecular weight alcohol flushing for subsurface nonaqueous phase liquid remediation. *Water Resources Research* 35(7):2095-2108.

- Flaming JE, Knox RC, Sabatini DA & Kibbey TC (2003) Surfactant Effects on Residual Water and Oil Saturations in Porous Media. *Vadose Zone Journal* 2(2):168-176.
- Grenier M, Martel R, Trépanier L, Gabriel U, D.-Rancourt C, Robert T & Lauzon J-M (2010) Soil washing with a surfactant solution: Pilot test at a gas station (Laval, Québec, Canada). Conférence *Remtech* (Banff, Alberta, 20-22 octobre 2010).
- Hadley PW & Newell C (2014) The New Potential for Understanding Groundwater Contaminant Transport. *Groundwater* 52(2):174-186.
- Harbottle MJ, Al-Tabbaa A & Evans CW (2007) A comparison of the technical sustainability of in situ stabilisation/solidification with disposal to landfill. *Journal of Hazardous Materials* 141(2):430-440.
- Hunt JR, Sitar N & Udell KS (1988) Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: 1. Analysis of mechanisms. *Water Resources Research* 24(8):1247-1258.
- Huntley D & Beckett GD (2002) Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. *Journal of Contaminant Hydrology* 59(1-2):3-26.
- ITRC (2005) Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed. ISCO-2. Interstate Technology Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team, Washington, D.C.
- Jackson RE & Dwarakanath V (1999) Chlorinated Decreasing Solvents: Physical-Chemical Properties Affecting Aquifer Contamination and Remediation. *Ground Water Monitoring & Remediation* 19(4):102-110.
- Jackson RE, Dwarakanath V, Meinardus HW & Young CM (2003) Mobility control: How injected surfactants and biostimulants may be forced into low-permeability units. *Remediation Journal* 13(3):59-66.
- Jeong S-W & Corapcioglu MY (2005) Force analysis and visualization of NAPL removal during surfactant-related floods in a porous medium. *Journal of Hazardous Materials* 126(1-3):8-13.
- Jin M, Delshad M, Dwarakanath V, McKinney DC, Pope GA, Sepehrnoori K, Tilburg CE & Jackson RE (1995) Partitioning Tracer Test for Detection, Estimation, and Remediation Performance Assessment of Subsurface Nonaqueous Phase Liquids. *Water Resources Research* 31(5):1201-1211.
- Johnson PC, Stanley CC, Kemblowski MW, Byers DL & Colthart JD (1990) A Practical Approach to the Design, Operation, and Monitoring of In Situ Soil-Venting Systems. *Ground Water Monitoring & Remediation* 10(2):159-178.
- Kitanidis PK & McCarty PL (2012) *Delivery and Mixing in the Subsurface: Processes and Design Principles for In Situ Remediation*. Springer Science & Business Media, New-York.
- Lake LW (1989) *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall, New-Jersey.
- Lenhard RJ & Parker JC (1987) Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 1(4):407-424.
- Martel KE, Martel R, Lefebvre R & Gélinas PJ (1998a) Laboratory Study of Polymer Solutions Used for Mobility Control During In Situ NAPL Recovery. *Ground Water Monitoring & Remediation* 18(3):103-113.

- Martel R & Gélinas PJ (1996) Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers. *Ground Water* 34(1):143-154.
- Martel R, Gélinas PJ & Desnoyers JE (1998b) Aquifer washing by micellar solutions: 1: Optimization of alcohol–surfactant–solvent solutions. *Journal of Contaminant Hydrology* 29(4):319-346.
- Martel R, Gélinas PJ, Desnoyers JE & Masson A (1993) Phase Diagrams to Optimize Surfactant Solutions for Oil and DNAPL Recovery in Aquifers. *Ground Water* 31(5):789-800.
- Martel R, Gélinas PJ & Saumure L (1998c) Aquifer washing by micellar solutions: 3 Field test at the Thouin Sand Pit (L'Assomption, Québec, Canada). *Journal of Contaminant Hydrology* 30(1–2):33-48.
- Martel R, Hébert A, Lefebvre R, Gélinas P & Gabriel U (2004) Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *Journal of Contaminant Hydrology* 75(1–2):1-29.
- Martel R, Lefebvre R & Gélinas PJ (1998d) Aquifer washing by micellar solutions: 2. DNAPL recovery mechanisms for an optimized alcohol–surfactant–solvent solution. *Journal of Contaminant Hydrology* 30(1–2):1-31.
- McCray JE, Tick GR, Jawitz JW, Gierke JS, Brusseau ML, Falta RW, Knox RC, Sabatini DA, Annable MD, Harwell JH & Wood AL (2011) Remediation of NAPL Source Zones: Lessons Learned from Field Studies at Hill and Dover AFB. *Ground Water* 49(5):727-744.
- MDDELCC (1998) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Les Publications du Québec, Sainte-Foy (Quebec).
- Meinardus HW, Dwarakanath V, Ewing J, Hirasaki GJ, Jackson RE, Jin M, Ginn JS, Londergan JT, Miller CA & Pope GA (2002) Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology* 54(3–4):173-193.
- Mercer JW & Cohen RM (1990) A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology* 6(2):107-163.
- Morris DA & Johnson AI (1967) Summary of hydrologic and physical properties of rock and soil materials, as analyzed by the hydrologic laboratory of the US Geological Survey 1948-60. in *USGS Series 1839 (Water Supply Paper)*, p 42.
- Morrow NR (1990) Wettability and its effect on oil recovery. *Journal of Petroleum Technology* 42(12):1476-1484.
- Mouton J, Mercier G, Drogui P & Blais J-F (2009) Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of The Total Environment* 407(20):5402-5410.
- Mualem Y (1976) A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research* 12(3):513-522.
- NRC (2004) Contaminants in the subsurface: Source zone assessment and remediation. National Research Council, National Academies Press, Washington.
- Ogata A & Banks RB (1961) A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. in *Geological Survey Professional Paper 411-A*.

- Parker JC (1989) Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics* 27(3):311-328.
- Payne FC, Quinnan JA & Potter ST (2008) *Remediation hydraulics*. CRC Press, Boca Raton (Fl.).
- Pennell KD, Pope GA & Abriola LM (1996) Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Surfactant Flushing. *Environmental Science & Technology* 30(4):1328-1335.
- Powers S, Anckner W & Seacord T (1996) Wettability of NAPL-Contaminated Sands. *Journal of Environmental Engineering* 122(10):889-896.
- Ramsburg CA & Pennell KD (2001) Experimental and Economic Assessment of Two Surfactant Formulations for Source Zone Remediation at a Former Dry Cleaning Facility. *Ground Water Monitoring & Remediation* 21(4):68-82.
- Ramsburg CA, Pennell KD, Abriola LM, Daniels G, Drummond CD, Gamache M, Hsu H-I, Petrovskis EA, Rathfelder KM, Ryder JL & Yavaraski TP (2005) Pilot-Scale Demonstration of Surfactant-Enhanced PCE Solubilization at the Bachman Road Site. 2. System Operation and Evaluation. *Environmental Science & Technology* 39(6):1791-1801.
- Rao PSC, Annable MD & Kim H (2000) NAPL source zone characterization and remediation technology performance assessment: recent developments and applications of tracer techniques. *Journal of Contaminant Hydrology* 45(1-2):63-78.
- Riser-Roberts E (1998) Remediation of petroleum contaminated soils. Biological, Physical and Chemical Processes. Lewis Publishers, Boca Raton (Fl.).
- Robert T, Martel R, Conrad SH, Lefebvre R & Gabriel U (2006) Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two-dimensional heterogeneous sand model. *Journal of Contaminant Hydrology* 86(1-2):3-31.
- Roeder E, Falta RW, Lee CM & Coates JT (2001) DNAPL to LNAPL Transitions During Horizontal Cosolvent Flooding. *Ground Water Monitoring & Remediation* 21(1):77-88.
- Rouse JD, Sabatini DA & Harwell JH (1993) Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* 27(10):2072-2078.
- Sabatini DA, Knox RC, Harwell JH & Wu B (2000) Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 45(1-2):99-121.
- Sale TC & McWhorter DB (2001) Steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields. *Water Resources Research* 37(2):393-404.
- Shiau B-J, Brammer JM, Sabatini DA, Harwell JH & Knox RC (2003) Recent development of low concentration surfactant flushing for NAPL-impacted site remediation and pollution prevention. *Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water/Prevention, Assessment, and Remediation Twentieth Annual Conference and Exposition, Costa Mesa, CA*.
- Shiau B-J, Sabatini DA & Harwell JH (1994) Solubilization and Microemulsification of Chlorinated Solvents Using Direct Food Additive (Edible) Surfactants. *Ground Water* 32(4):561-569.

- Siegrist R, Crimi M, Thomson N, Clayton W & Marley M (2014) IN SITU Chemical Oxidation. *Chlorinated Solvent Source Zone Remediation*, (SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Kueper BH, Stroo HF, Vogel CM & Ward CH (Édit.) Springer New York, Vol 7. p 253-305.
- Silva JAK, Smith MM, Munakata-Marr J & McCray JE (2012) The effect of system variables on in situ sweep-efficiency improvements via viscosity modification. *Journal of Contaminant Hydrology* 136–137(0):117-130.
- Soga K, Page JWE & Illangasekare TH (2004) A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *Journal of Hazardous Materials* 110(1–3):13-27.
- St-Pierre C, Martel R, Gabriel U, Lefebvre R, Robert T & Hawari J (2004) TCE recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions: phase diagrams and sand column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 71(1–4):155-192.
- Suthersan S, Divine C, Cohen E & Heinze K (2014) Tracer testing: recommended best practice for design and optimization of in situ remediation systems. *Groundwater monitoring and remediation* 34(3):33-40.
- Suthersan S & Payne FC (2004) *In situ remediation engineering*. CRC Press, Boca Raton (Fl.)
- Taylor TP, Pennell KD, Abriola LM & Dane JH (2001) Surfactant enhanced recovery of tetrachloroethylene from a porous medium containing low permeability lenses: 1. Experimental studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 48(3–4):325-350.
- Thorbjarnarson KW & Mackay DM (1994) A forced-gradient experiment on solute transport in the Borden aquifer: 2. Transport and dispersion of the conservative tracer. *Water Resources Research* 30(2):385-399.
- Van Genuchten MT (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal* 44(5):892-898.
- Wilson JL & Conrad SH (1984) Is physical displacement of residual hydrocarbons a realistic possibility in aquifer restoration. *Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water—Prevention, Detection, and Restoration, The Intercontinental Hotel, Houston, Texas*. p 274-298.
- Wood AL, Enfield CG, Espinoza FP, Annable M, Brooks MC, Rao PSC, Sabatini D & Knox R (2005) Design of aquifer remediation systems: (2) Estimating site-specific performance and benefits of partial source removal. *Journal of Contaminant Hydrology* 81(1–4):148-166.
- Woodward RP (1999) Contact angle measurements using the drop shape method. *First Ten Angstroms Inc., Portsmouth, VA*.
- Zhou M & Rhue RD (2000) Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization. *Environmental Science & Technology* 34(10):1985-1990.

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA RÉHABILITATION
IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES CONTAMINÉS PAR DES
HYDROCARBURES LÉGERS**

ANNEXES

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA RÉHABILITATION
IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES CONTAMINÉS PAR DES
HYDROCARBURES LÉGERS**

ANNEXE I

Rapport d'étape no. 1

(Essais en laboratoire et essai pilote sur le site expérimental)

Notes :

La méthode utilisée dans ce rapport pour interpréter l'essai de traçage dans l'eau souterraine n'a pas été retenue dans la publication. Cette méthode est basée sur la distribution théorique du débit injecté dans les 4 couches échantillonnées. Cette distribution a été basée sur une estimation de la conductivité hydraulique de chacune des couches à l'aide de la formule de Kozeny-Carman. Cependant, cette approche a été laissée de côté suite à l'interprétation initiale présentée dans ce rapport pour deux raisons : (1) La complexité du contexte stratigraphique, à l'intérieur duquel les couches ne sont pas continues d'un puits à l'autre, et (2) cette approche ne tient pas compte de la saturation résiduelle en LIL présente dans les couches de sol. Pour ces raisons, l'approche retenue dans la publication est plutôt basée sur la détermination de propriétés moyennes pour la zone balayée par la solution de traçage.

Aussi, le texte original du rapport tel que soumis a été légèrement modifié pour la présentation dans cette annexe afin d'honorer l'entente de confidentialité entre les différentes parties impliquées dans ce projet.

Thomas R., le 17 avril 2015

Clé d'identification des tensioactifs

CODE	Nom du produit	Composition chimique	Référence	Noms complets	Type
TENSIOACTIF A	AAV	Sodium diamyl sulfosuccinate	Dwarakanath et al., 1999	Aerosol AV	Anionique
TENSIOACTIF B	AMA	Sodium dihexyl sulfosuccinate + IPA	Dwarakanath et Pope 2000	Aerosol MA80-I	Anionique
TENSIOACTIF C	AOT	Sodium dioctyl sulfosuccinate	Dwarakanath et al., 1999; Shiao et al., 2003	Aerosol OT	Anionique
TENSIOACTIF D	Calfax	C16 (Linear) Sodium Diphenyl Oxide Disulfonate	Shiao et al., 2003	Calfax 16L-35	Anionique
TENSIOACTIF E	CAS	cocamidopropyl hydroxysultaine	Mouton, Mercier et Blais, 2009	Chembetaine CAS	amphotère
TENSIOACTIF F	Dowfax	Alkyldiphenyloxyde Disulfonate	Surbec, 1996; Sabatini et al., 2000	Dowfax 8390-D	Anionique
TENSIOACTIF G	SAS	Sodium C14-17 sec-Alkyl sulphonate	Grenier 2011; Martel et al., 2004; St-Pierre et al., 2004	Hostapur SAS	Anionique
TENSIOACTIF H	P-80	Polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate ou ethoxylated sorbitan fatty ester	Robert et al., 2006	Polysorbate 80, Tween-80, Witconal 2722	Nonionique
TENSIOACTIF I	SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate	Flaming et al., 2003	Nansa HS, Witconate	Anionique
TENSIOACTIF J	SDS	Sodium dodecyl sulfate	Dugan 2008; Zhou et Rhue, 2000	Sodium lauryl sulfate (SLS) Genapol LRO	Anionique
TENSIOACTIF K	T-900	Ethoxylated alcohol	Référence interne		Nonionique

INRS-ETE

Projet CRSNG-RDC en partenariat avec Technorem

Rapport d'étape no. 1

(Essais en laboratoire et essai pilote sur le site expérimental)

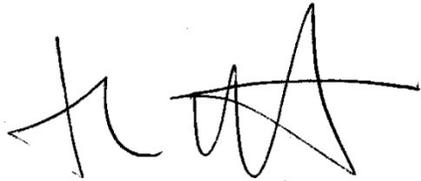
2 mars 2012

Projet CRSNG-RDC en partenariat avec Technorem

Rapport d'étape no. 1

(Essais en laboratoire et essai pilote sur le site expérimental)

Rapport rédigé par :



Thomas Robert, hydrogéologue
Étudiant au doctorat à l'INRS-ETE
Responsable du projet RDC-TechnoRem

2 mars 2012

RÉSUMÉ

Les essais en lot et en colonne ont permis de mettre au point une solution de lavage composée du tensioactif amphotère TENSIOACTIF E à une concentration massique de 0,15% et à un pH de 11, visant à promouvoir la mobilisation du xylène en un banc de phase libre dans le milieu poreux. Cette solution tensioactive a permis d'éviter la formation d'une phase de macro-émulsion visqueuse avec le xylène (phase observée avec certains tensioactifs anioniques), de minimiser l'adsorption du tensioactif et du xylène sur les particules de sol (adsorption observée avec tous les tensioactifs anioniques testés), et d'abaisser la tension interfaciale entre le xylène et la solution tensioactive à moins de 0,1 mN/m, ce qui représente une réduction des forces capillaires responsables de trappage du xylène à saturation résiduelle dans le sol de 240 fois. Les essais en colonne ont laissé entrevoir une possibilité de récupération de 0 à 50% du xylène résiduel dans les sols avec cette solution.

Une caractérisation complémentaire a permis de quantifier les paramètres contrôlant l'écoulement de la solution tensioactive dans le milieu poreux. Les résultats ont clairement montré que les conditions in situ sont difficiles dans un contexte d'application du lavage de sol. Ces conditions sont les suivantes :

- Les sols présents dans la partie supérieure de la nappe entre 3 m de profondeur et jusqu'à 4,2 m de profondeur présentent une granulométrie très étalée (peu triée), et grossière. Le pourcentage de gravier est de plus de 50% dans cet horizon. Cette couche influence les résultats de conductivité hydraulique mesurés in situ, dont la moyenne se situe à 3×10^{-5} m/s. Les sols situés sous cet horizon graveleux sont constitué d'un sable graveleux ou silteux, et la conductivité hydraulique de cet horizon serait d'au moins 10 fois inférieures aux valeurs mesurées in-situ, soit de l'ordre de 10^{-6} m/s;
- Les sols qui constituent le remblai grossier jusqu'à 3,0 à 4,2 m de profondeur, de même qu'une majorité des couches sableuses présentes jusqu'à 6 m de profondeur, contiennent un pourcentage de carbonate supérieur à 10%. Les résultats de caractérisation de l'eau souterraine ont confirmé la présence des carbonates dans le milieu (eau très dure). Les phases organiques telles que le xylène ont une affinité pour les minéraux carbonatés, ce qui modifie la mouillabilité du milieu poreux en le rendant mixte ou lipophile (« oil wet »). Le xylène a donc le potentiel d'occuper la surface des grains, les plus petits pores et les pores en culs de sac du milieu poreux,

alors que c'est l'eau qui occuperait le centre des plus gros pores. Cette configuration nuit à la réhabilitation in situ par lavage de sol en rendant le xylène moins accessible aux solutions injectées;

- Les plus fortes concentrations en xylène dans les sols se situent entre 4 et 5 m de profondeur, et sont plus élevées en se rapprochant du centre du réservoir [REDACTED] (jusqu'à 41 000 mg/kg);
- L'adsorption du xylène par le sol est importante. Le coefficient d'adsorption calculé pour le site de $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3_{(\text{eau})}/\text{kg}_{(\text{sol})}$ implique qu'une concentration dans les sols de 500 mg/kg est considérée à l'équilibre avec une eau souterraine qui contient 100 mg/L de xylène, soit les concentrations moyennes mesurées sur le site. Des analyses de minéralogie et de matière organique qui sont en cours sur des échantillons représentatifs du sol du site permettront de mieux expliquer ce phénomène;
- Un essai de traçage a permis de déterminer que la porosité mobile de l'aquifère se situe entre 0,003 et 0,17, pour une moyenne de 0,1. Ceci signifie qu'une majorité des pores dans le sol ne participent pas à l'écoulement des solutions de lavage lors de la réhabilitation in situ. Ce paramètre devient critique si l'on considère que le xylène a de fortes de chances de se trouver dans cette partie immobile des pores, de par la mouillabilité mixte du milieu due à la présence de minéraux carbonatés.

L'essai pilote réalisé sur une superficie de 100 m² du 22 au 27 novembre 2011 a permis de récupérer une quantité faible de xylène en phase libre, soit environ 3% de la masse initialement présente avant l'essai de lavage de sol. Les conditions évoquées plus haut expliquent probablement ce résultat. L'analyse détaillée des données relevées pendant l'essai a démontré les éléments suivants :

- Au moment de l'essai, les puits d'extraction multiphase et de rabattement de la nappe étaient en opération. Excluant l'unité d'argile silteuse présente à plus de 6 m de profondeur, l'épaisseur saturée pendant l'essai de lavage était de 3 m près des puits d'injection, de 2 m à mi chemin entre les puits d'injection et les puits de pompage, et de 1 à 2 m près des puits d'extraction. Ceci signifie que l'horizon le plus contaminé a été balayé par les solutions;
- La distribution de la solution de lavage dans les cellules n'a pas été uniforme pendant l'essai. Le suivi de la solution dans les puits d'observation montre que la portion centrale située autour des puits d'injection a été bien balayée par la solution de lavage. Par la

- suite, sur les 5 puits de pompage suivis pour l'arrivée des traceurs, seul un des puits n'a jamais reçu ni la solution de lavage, ni la solution de rinçage (P11-408-8), et un autre n'a reçu qu'un peu de solution de lavage (P11-408-9). Les trois autres puits (P11-408-7, P11-408-12 et P11-408-14) ont montré une bonne connectivité avec les puits d'injection, ayant reçu les solutions de lavage et de rinçage;
- La porosité mobile de 0,1 a été confirmée lors de l'essai par l'analyse des courbes d'arrivée des traceurs;
 - La température d'injection des solutions s'est située entre 40 et 50 degrés C. pendant tous l'essai et le suivi de la température mesurée dans la cellule montre clairement que la température du milieu ayant reçu les solutions était favorable à la liquéfaction du xylène;
 - Le suivi du pH dans les puits a montré que les conditions optimales pour la baisse de tension interfaciale s'est opérée dans les secteurs qui ont reçu la solution de lavage;
 - L'analyse du rapport de force entre les forces capillaires retenant le xylène dans le milieu poreux et les forces visqueuses devant l'entraîner vers les puits d'extraction a permis de constater que les forces visqueuses n'étaient probablement pas assez élevées pendant l'essai pour mobiliser le xylène. Une analyse rapide de différents scénarios alternatifs d'injection (ex. augmenter le débit d'injection ou la viscosité des solutions) permet de constater qu'il serait difficile d'augmenter suffisamment et de façon réaliste les forces visqueuses par rapport à celles qui prévalaient lors de l'essai.

À l'issue de ces travaux, les prochaines étapes du projet viseront la mise au point d'une solution de lavage ayant le pouvoir d'augmenter la solubilité apparente du xylène, et la mise au point d'un procédé d'injection permettant l'augmentation de la porosité mobile des sols pendant le lavage. Des essais en colonne puis dans le bac à l'échelle intermédiaire sont donc les prochaines étapes prévues dans le cadre de ce projet.

Table des matières

1.	Introduction.....	8
2.	Caractérisation du contaminant et du milieu géologique du site expérimental en vue des essais en laboratoire (Phase 1 du projet).....	9
2.1	Analyse de l'architecture de la zone source et des variabilités locales à partir des données existantes en vue des essais en laboratoire (Phase 1, Activité 1)	9
	<i>Synthèse des études de caractérisation antérieures</i>	9
	<i>Discussion sur les données disponibles et celles manquantes</i>	11
2.2	Échantillonnage du contaminant et analyses physico-chimiques (Phase 1, Activité 2)	11
	<i>Méthodologie</i>	11
	<i>Résultats</i>	13
2.3	Échantillonnage des sols et de l'eau souterraine du site et analyses physico-chimique (Phase 1, Activité 3).....	14
	<i>Méthodologie</i>	14
	<i>Résultats</i>	15
2.4	Réalisation d'essais à choc hydraulique dans les puits existants (Phase 1, Activité 4) .	17
3.	Mise au point des solutions tensioactives à petite échelle en laboratoire (Phase 2 du projet)	18
3.1	Essais en lot et caractérisation des systèmes eau-contaminant-ingrédients actifs (surfactants et alcools) pour la sélection des ingrédients actifs (Phase 2, Activité 5)	18
	<i>Méthodologie</i>	19
	<i>Résultats</i>	21
3.2	Essais de formation de mousse à partir des ingrédients actifs sélectionnés (Phase 2, Activité 6).....	28
3.3	Essais en colonne de sol, optimisation des ingrédients actifs de lavage et mesure de l'efficacité de déplacement miscible et immiscible des systèmes (1D) (Phase 2, Activité 7) ...	28
	<i>Méthodologie</i> :	28
	<i>Résultats</i>	29
3.4	Essais de drainage des phases aqueuses et organiques en colonne de sol et mesure des saturations résiduelles (Phase 2, Activité 8).....	30
3.5	Étude des filières de traitement potentielles pour les effluents des essais en colonne (Phase 2, Activité 9).....	31
	<i>Méthodologie</i>	31

<i>Résultats</i>	32
3.6 Rencontre technique de toute l'équipe (Phase 2, Activité 10)	32
4. Réalisation d'un premier essai pilote sur le terrain et identification des limites du procédé (Phase 3 du projet)	33
4.1 Forage et installation de nouveaux puits dans le secteur de l'essai pilote : échantillonnage des sols et de l'eau souterraine et analyses physico-chimique (Phase 3, Activité 11).....	33
<i>Méthodologie</i>	33
<i>Résultats</i>	36
4.2 Réalisation d'essais à choc hydraulique pour l'évaluation de la conductivité hydraulique dans les nouveaux puits (Phase 3, Activité 12)	47
<i>Méthodologie</i>	47
<i>Résultats</i>	48
4.3 Essai de traçage (Phase 3, Activité 13)	49
<i>Méthodologie</i>	49
<i>Résultats</i>	53
4.4 Modélisation numérique d'écoulement du secteur de l'essai pilote (Phase 3, Activité 14) 59	
4.5 Phase 1 de l'essai pilote : zone non-saturée et horizon fortement contaminé (0 à 1,5 m sous le niveau de la nappe) (Phase 3, Activité 15)	59
4.6 Phase 2 de l'essai pilote : zone de faible à moyenne concentration (1,5 à 4,0 m sous le niveau de la nappe) (Phase 3, Activité 16)	59
<i>Objectifs</i>	59
<i>Méthodologie</i>	60
<i>Résultats</i>	65
<i>Discussion sur les résultats de l'essai pilote</i>	86
5. Références	90

1. Introduction

En décembre 2010, la firme TechnoRem Inc. de Laval, Québec, s'est vue octroyer, par [REDACTED], le mandat de réhabilitation in situ des sols et des eaux souterraines affectés par la présence de xylène à [REDACTED]. Plusieurs technologies de traitement seront utilisées dans le cadre des travaux de décontamination dont le lavage chimique des sols à l'aide de solution tensioactive. L'application de cette technologie sur le terrain demande d'abord à ce que des essais de traitabilité en laboratoire et pilote sur le site soient effectués. Pour l'aider dans ces travaux, TechnoRem a demandé l'appui de l'Institut nationale de recherche scientifique Eau-Terre-environnement (INRS-ETE) et lui a accordé un contrat de recherche. Aux mois de février et mars 2011, l'INRS et TechnoRem ont préparé un programme expérimental visant à optimiser la récupération du xylène en milieu saturé.

Entre avril 2011 et janvier 2012, tel que prévu dans le programme expérimental, divers essais en laboratoire ont été réalisés (caractérisation des sols et du contaminant, essais en lots et essais en colonne), de même que deux essais de terrain (essai de traçage, juin 2011 et essai pilote de lavage de sol, novembre 2011).

Tel que prévu à l'activité 20 du programme expérimental (rapport d'étape n° 1), ce rapport présente la méthodologie et les résultats liés à la réalisation des phases 1, 2 et 3 (activités 1 à 16) du programme expérimental. Ces informations sont présentées par activité.

Ce rapport est destiné à l'interne (regroupement INRS-TechnoRem) et contient des renseignements confidentiels qui sont protégés par une entente de confidentialité. Ce rapport exclue l'analyse des données spécifiques aux travaux de réhabilitation de la zone non-saturée réalisés par TechnoRem.

2. Caractérisation du contaminant et du milieu géologique du site expérimental en vue des essais en laboratoire (Phase 1 du projet)

2.1 Analyse de l'architecture de la zone source et des variabilités locales à partir des données existantes en vue des essais en laboratoire (Phase 1, Activité 1)

Synthèse des études de caractérisation antérieures

Entre 2003 et 2010, la firme Biogénie a réalisé plusieurs études de caractérisation environnementale sur le site, de même que des travaux de restauration et de mitigation. Dans son plan d'action produit en 2011, la firme TechnoRem a synthétisé les résultats de ces travaux (TechnoRem, 2011). Cette synthèse est reprise dans cette section.

Sous une couche superficielle de pierre concassée, les sols sont composés d'un remblai hétérogène à granulométrie variable pouvant atteindre près de 14 mètres d'épaisseur à proximité du fleuve (vers le sud). Ce remblai, qui proviendrait du dragage du fleuve, est principalement constitué d'un sable fin silteux à silt sableux. À l'emplacement des jetées, des horizons plus argileux pouvant contenir des blocs de schiste argileux ont été observés. L'unité de remblai repose sur une couche de silt argileux à argile silteuse. Sous l'horizon d'argile silteuse, la formation rocheuse composée d'un shale d'Utica est interceptée entre 15 et 16 mètres dans le secteur sud-est du site.

Au niveau hydrogéologique, l'eau souterraine est généralement rencontrée à des profondeurs variant de 3 à 7 mètres. Les fluctuations de la nappe phréatique et du fleuve sont importantes et rapides témoignant de leur lien hydraulique direct. Les eaux souterraines s'écoulent vers le fleuve selon un gradient hydraulique horizontal de l'ordre de 0,01 m/m. D'un point de vue hydraulique, cinq (5) essais de perméabilité réalisés par Biogénie en 2003 indiquent des valeurs de conductivité hydraulique se situant entre $1,8 \times 10^{-6}$ m/s et $1,1 \times 10^{-7}$ m/s pour une moyenne géométrique de 4×10^{-7} m/s. Cette moyenne est plus d'un ordre de grandeur inférieure à la moyenne obtenue par Terrapex de $9,4 \times 10^{-6}$ m/s en 1998. En complément, suite à la réalisation d'essais de pompage de courte durée (4) par Biogénie à l'été 2010, des valeurs variant entre

$1,1 \times 10^{-4}$ m/s et $1,1 \times 10^{-5}$ m/s ont été obtenues. Cette variance de perméabilité de 10^{-4} à 10^{-7} m/s témoigne de la grande hétérogénéité de l'unité de remblai. En effet, tel que souligné dans le rapport de modélisation (Biogénie, 2009), les journaux de forages font état de couches graveleuses qui se situent parmi des dépôts silteux (ex. journal de forage PO-08-17).

Les résultats des études de caractérisation environnementale complétées par Biogénie à la section 105 ont identifié les problématiques environnementales suivantes :

- Une phase libre de xylène flottant sur la surface piézométrique a été fréquemment mesurée depuis 2004 dans plus de 40 puits d'observation avec des épaisseurs apparentes variant de 1 cm à plus de 100 cm. L'enclave de xylène en phase libre couvre une superficie de l'ordre de 8 200 m² soit près de la moitié de la surface de la section 105. Prenant sa source sous le réservoir [REDACTED], l'enclave de produit s'est propagée jusqu'en bordure du fleuve et sous les réservoirs [REDACTED].
- Les sols contaminés par le xylène (concentrations excédant les valeurs limites de l'annexe II du RPRT) ont été observés sur une étendue de près de 10 000 m² pour un volume estimé par modélisation 3D à 36 200 m³ dont 23 800 m³ en zone saturée. Sous le réservoir [REDACTED], la contamination des sols s'étend jusqu'à une profondeur de 8,5 mètres mais peut atteindre 12 mètres en bordure du fleuve. À l'intérieur de la zone de marnage (zone de fluctuation du sommet de la nappe), les concentrations en xylène dépassent souvent 20 000 mg/kg. Cependant, sous cette zone d'environ 1 à 1,5 mètre, les teneurs diminuent rapidement d'un ordre de grandeur (<2 000 mg/kg).

Des concentrations en xylène dépassant les critères de résurgence dans les eaux de surface et infiltration dans les égouts ont été mesurées dans la majorité des puits d'observation. Les valeurs de xylène peuvent excéder plus de 50 000 µg/L sous la phase libre.

Biogénie (2009) a estimé la masse de xylène toujours présente dans le sol et l'eau souterraine sur le site à 323 500 kg, ce qui correspond approximativement à 376 000 litres. De cette quantité, le volume de produit en phase immiscible atteindrait entre 220 000 et 320 000 litres, selon que l'on considère le milieu poreux comme un loam sableux ou un sable moyen, respectivement.

Discussion sur les données disponibles et celles manquantes

Les études antérieures permettent de dresser le portrait global de la stratigraphie et de la distribution de la contamination sur le site et d'estimer une quantité de xylène présent sur le site en phase libre et résiduelle. Cependant, à l'échelle de la superficie du projet pilote, soit un secteur de 200 m² situé à l'intérieur du réservoir [REDACTED], des données jugées nécessaire à la conception d'un système de réhabilitation basé sur la distribution d'une solution de lavage dans la zone saturée des sols sont manquantes :

- Les propriétés de la phase organique présente dans le sol après 8 ans de séjour dans le milieu poreux (densité, viscosité, tension superficielle et interfaciale);
- La profondeur, l'épaisseur et la continuité sur le plan horizontal de couches de remblai graveleuses très perméables;
- La variation de la granulométrie du remblai et des dépôts sous-jacents en fonction de leur profondeur;
- Les propriétés liés à l'écoulement des fluides dans le sol : la conductivité hydraulique, la porosité de transport des sols et la dispersion longitudinale;
- La minéralogie des dépôts et l'impact de cette minéralogie sur le comportement du xylène (adsorption et mouillabilité);

La caractérisation complémentaire réalisée par TechnoRem et l'INRS visaient donc de façon prioritaire à répondre aux points énumérés ici-haut. Une première évaluation des éléments à approfondir a été réalisée dans le cas de cette phase 1 du programme de recherche, alors qu'une caractérisation plus détaillée du secteur du pilote a été réalisée suite au forage et à l'aménagement des puits prévus pour la réhabilitation (section 3 de ce rapport (Phase 3)).

2.2 Échantillonnage du contaminant et analyses physico-chimiques (Phase 1, Activité 2)

Méthodologie

Trois types de produits organiques ont été initialement obtenus pour les fins de caractérisation du contaminant :

- Un échantillon du xylène pur tel qu'entreposé dans le réservoir [REDACTED] au moment de la fuite;
- Un échantillon du xylène qui a migré dans le sol jusqu'à la tranchée de récupération située juste en amont du mur de bentonite. Ce produit est considéré comme représentatif du xylène qui se trouve dans le sol sur le site;
- Un échantillon d'une phase mixte qui comprend une fraction de xylène et une fraction d'hydrocarbure plus lourde qui semble être du diesel;

Les paramètres qui ont été analysés en laboratoire sont : la densité, la viscosité, les tensions interfaciales (phase organique-air, phase organique-eau) et certains angles de contact. La mesure du coefficient de distribution entre les phases dissoutes et adsorbées aux particules de sol (K_D) a été réalisée dans le cadre de l'essai pilote et est présentée à la Section 4.

La densité des produits organiques a été mesurée à l'aide d'un densimètre électronique. Un échantillon de 3 ml est directement injecté dans l'appareil à l'aide d'une seringue pour chacune des mesures. Des mesures ont été réalisées sur les phases organiques jusqu'à l'obtention de 3 mesures identiques. La viscosité des produits organiques a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire. Trois mesures ont été réalisées sur chacune des phases organiques.

La tension interfaciale a été mesurée par la technique de la goutte pendante selon l'approche présentée dans Woodward, R.P. (année non-spécifiée). Une goutte de produit organique est injectée à l'aide d'une seringue automatique dans une chambre de 3 ml contenant de l'air ou de l'eau. Le volume de la goutte lorsque stabilisé à l'extrémité de l'aiguille de la seringue donne la tension de surface (air) ou interfaciale (eau). Douze mesures ont été réalisées pour chacun des systèmes testés, et seules les moyennes sont présentées dans ce rapport. Pour chacun des systèmes testés, les phases aqueuses (eau pure) et organique ont été préalablement mis en contact dans une fiole de 40 ml pour une période d'au moins 24 h.

Les angles de contact ont été mesurés avec le même appareil. Des surfaces de minéraux polies montées sur lame minces ont été utilisées. L'angle est mesuré directement entre une goutte déposée et stabilisée de phase organique sur la surface polie. La surface polie est immergée dans la phase aqueuse (eau pure). Les minéraux calcite, quartz et feldspath ont été utilisés. Douze mesures ont été réalisées pour chacun des systèmes testés et seules les moyennes sont présentées dans ce rapport. Les angles de contacts s'approchant de 0° témoignent d'une

préférence du minéral pour la phase aqueuse (« *water wet* »), alors que les angles de contacts s'approchant de 180° témoignent d'une préférence du minéral pour la phase organique (« *oil wet* »). Les angles de contacts situés dans la plage 72° à 105° selon Treiber et al. (1972) ou 62° à 133° selon Morrow (1976) témoignent d'une préférence mixte du minéral pour les phases aqueuses et organiques (références citées dans Powers et al., 1996).

Résultats

Le Tableau 2.1 présente un sommaire des résultats obtenus en laboratoire.

Tableau 2.1. Caractérisation physique du contaminant (22 °C)

Propriété	Unité	Paraxylène tranchée ⁽¹⁾	Produit mixte ⁽²⁾	Paraxylène pur ⁽³⁾
Densité	(g/cm ³)	0,862	0,879	0,860
Viscosité	cP (g/m s)	0,722	0,893	0,649
Tension de surface (vs. air)	(mN/m)	26,62 ⁽⁵⁾	-	-
Tension interfaciale (vs. eau pure)	(mN/m)	23,87	-	-
Angle de contact ⁽⁴⁾ - Quartz	°	102,07	-	-
Angle de contact ⁽⁴⁾ - Plagioclase	°	88,25	-	-
Angle de contact ⁽⁴⁾ - Calcite	°	91,29	-	-

⁽¹⁾ Produit récupéré dans la tranchée située en aval du site

⁽²⁾ Produit mixte prélevé dans les puits situés au nord-est du réservoir 408

⁽³⁾ Paraxylène pur tel qu'entreposé dans le réservoir 408 au moment de la fuite fourni par Parachem

⁽⁴⁾ Angle de contact mesuré dans la phase aqueuse

⁽⁵⁾ Mesuré sur un échantillon de paraxylène en provenance de la cellule d'essai

L'impact du séjour prolongé du xylène dans le sol (approximativement 8 ans) se reflète surtout sur son apparence (couleur brun foncé) et sur sa viscosité, qui est plus élevée de 11% par rapport au produit pur.

Lorsque mélangé avec une fraction d'hydrocarbure plus lourde comme le diesel (produit mixte), la densité augmente légèrement (2%), mais c'est surtout la viscosité qui augmente (38%). La présence d'une fraction plus lourde dans les sols contaminés a une incidence significative sur la volatilité du produit. La volatilité d'un composé est directement proportionnelle à sa pression de vapeur. Pour les mélanges, la loi de Raoult stipule que la pression de vapeur d'un mélange j formé par un nombre i de composés est égale à :

$$P_j^V = \sum_i x_i P_i^V$$

Où x_i = fraction molaire du composé i ; P_i^V = pression de vapeur du composé pur i à la température T (atm).

La concentration dans l'air à l'équilibre avec le produit (C_{est}) est égale à (Jonhson et al., 1990) :

$$C_{est} = \sum_i \frac{x_i P_i^V M_{w,i}}{RT}$$

Où x_i = fraction molaire du composé i ; P_i^V = pression de vapeur du composé pur i à la température T (atm), $M_{w,i}$ = Masse molaire du composé pur i (mg/mol) (0,111 pour l'essence vs. 0,183 pour le diésel); R = constante des gaz (0,0821 l-atm/mole-°K); T = température (°K).

Comme la pression de vapeur du diésel est nettement inférieure à celle de l'essence (0,00099 atm vs. 0,049 atm), la présence du diesel dans le produit réduit la valeur de C_{est} . Ceci rend le produit plus difficile à volatiliser et sa volatilisation requiert une quantité de chaleur, donc une énergie, plus importante. L'impact réel sur la volatilisation pourrait être quantifié avec les équations présentées suivant une analyse des proportions massiques des composés du produit (xylène vs. diésel).

Les résultats présentés dans le Tableau 2.1 (88° à 102°) témoignent d'une préférence mixte des minéraux testés pour les phases aqueuses et organiques.

2.3 Échantillonnage des sols et de l'eau souterraine du site et analyses physico-chimique (Phase 1, Activité 3)

Methodologie

Sols

Quatre échantillons de sol ont été transmis à l'INRS pour effectuer des premières analyses de sol et débiter la mise au point des solutions tensioactives (Phase 2) : X-2-1, X-2-2, X-3 et X-4.

Les échantillons X-2-1 et X-2-2 sont des duplicata qui proviennent du secteur central de la zone source en xylène. Le lieu du prélèvement des sols se situ tout juste au sud du réservoir [REDACTED], entre les puits d'observation PO-06-10 et PO-06-16. Ces sols constituent un échantillon composite des sols présents entre 3 et 7 m de profondeur. La concentration en xylène dans X-2-1 et X-2-2 est respectivement de 1300 et 1200 mg/kg.

Les échantillons X-3 et X-4 proviennent du secteur non-contaminé situé à l'ouest de l'enveloppe de sols contaminés, et ont été prélevés entre les sondages PO-06-10, PO-06-11 et PO-06-13. L'échantillon X-3 représente un composite des sols situés entre 3 et 5 m de profondeur, alors que X-4 représente un composite des sols situés entre 5 et 7 m de profondeur. La concentration en xylène dans X-3 et X-4 est respectivement de 0,6 et 45 mg/kg.

Chaque échantillon reçu a été homogénéisé dans un bac, puis trois sous-échantillons de 300 g approximativement ont ensuite été prélevés pour les analyses de granulométrie. Les sous-échantillons ont été séchés dans une étuve ventilée à une température de 55 degrés C. pour au moins 72 heures. Les analyses granulométriques ont d'abord été réalisées manuellement avec les tamis de 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5mm, 0,250 mm puis 0,125 mm. Avant chaque passage dans un tamis, le sol était pilonné légèrement de façon à séparer les agrégats d'argiles sans pour autant fracturer les particules. Afin de réduire l'incertitude de cette pratique sur la séparation des fractions plus fines que 0,125 mm, cette fraction a été soumise à une granulométrie laser en condition humide. Toutes ces analyses ont été effectuées en triplicata. La comparaison des courbes granulométriques issues de cette méthodologie permettra de valider la méthodologie employée.

Des sous-échantillons de sol ont également été soumis à un test qualitatif de minéralogie avec une solution d'eau et d'acide chloridrique (10% vol./vol. HCl).

Eau souterraine

L'eau souterraine n'a pas été analysée lors de cette première phase de travaux. À ce stade, tous les essais en laboratoire ont été réalisés avec de l'eau pure.

Résultats

Granulométrie et stratigraphie

Les courbes granulométriques obtenus pour les échantillons X2-1, X-2-2, X-3 et X-4 (triplicatas) sont présentées à la Figure 2.3.

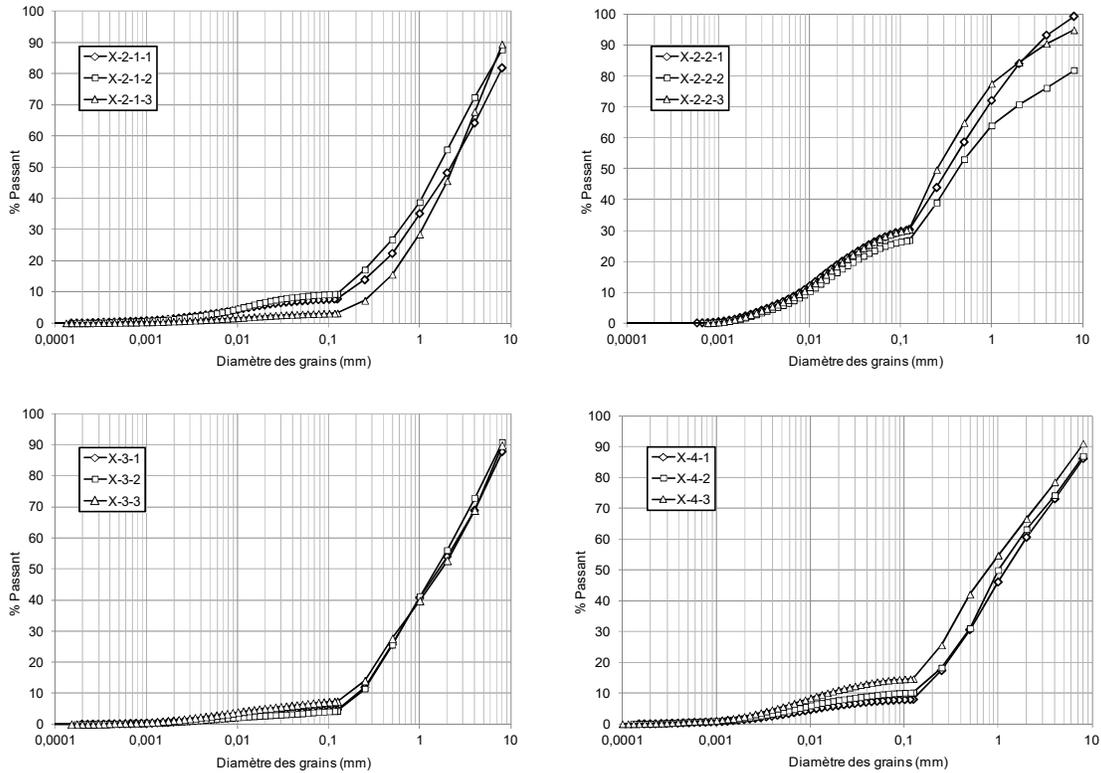


Figure 2.3 Courbes granulométriques : échantillons X2-1, X2-2, X3 et X4

La comparaison des trois courbes obtenues pour un même échantillon montre que le tri de la fraction fine peut demeurer variable (par exemple, la détermination du d_{10}). Cependant, une partie des différences observées peut être attribuée à l'homogénéisation et à la séparation de l'échantillon en 3 triplicatas.

Les résultats de l'analyse granulométrique ont été utilisés pour classer les couches de sols en fonction de leur pourcentage de gravier, sable, silt et argile. Ce classement est présenté au Tableau 4.1.

Tableau 2.1. Classification des sols en fonction de leur texture principale⁽¹⁾

Échantillon:		X-4-2	X-3-1	X-2-2-1	X-2-1-1
Profondeur (m):		5 - 7	3 - 5	5 - 7	3 - 5
Gravier	(%)	37	46	16	52
Sable	(%)	54	50	57	41
Silt	(%)	8	3	25	6
Argile	(%)	2	1	2	2

(1) Critères du USDA (Burmeister, 1979) : Gravier : 2 mm et plus;
sable : de 0,063 mm à 2 mm; silt : 0,002 mm à 0,063 mm;
argile : 0,002 mm et moins.

Le tableau 2.1 indique que les sols sont de granulométrie grossière, et majoritairement composés de sable et de gravier. Un des deux échantillons prélevés entre 5 et 7 m de profondeur est plus silteux (fraction de silt de 25%).

Minéralogie

Un sous-échantillon composite des échantillons X-2-1, X-2-2, X-3 et X-4 a montré une effervescence évidente lorsque mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%. Ce résultat témoigne de la nature calcaireuse du sol testé. Cet aspect a été davantage étudié suivant la réception d'échantillons de sols de la zone de l'essai pilote (section 4 de ce rapport).

2.4 Réalisation d'essais à choc hydraulique dans les puits existants (Phase 1, Activité 4)

Au moment de réaliser cette phase, les puits prévus à l'intérieur du réservoir [REDACTED] étaient en cours de forage. Tous les essais à choc hydraulique prévus dans le cadre de ce projet sur les puits situés à l'extérieur et à l'intérieur du réservoir [REDACTED] ont donc été réalisés en même temps et les résultats sont présentés à la section 4.2 de ce rapport.

3. Mise au point des solutions tensioactives à petite échelle en laboratoire (Phase 2 du projet)

Cette phase inclut tous les essais en lot et en petites colonnes de sol réalisés dans le but de sélectionner les ingrédients de lavage qui composeront les solutions tensioactives testées lors de l'essai pilote (Phase 3).

3.1 Essais en lot et caractérisation des systèmes eau-contaminant-ingrédients actifs (surfactants et alcools) pour la sélection des ingrédients actifs (Phase 2, Activité 5)

Il existe deux approches pour réhabiliter la partie saturée des sols à l'aide de l'injection de solutions tensioactive : la mobilisation de la phase organique vers des puits de récupération (déplacement immiscible), et la solubilisation de la phase organique dans la solution tensioactive (déplacement miscible).

Le déplacement immiscible est avantageux car il permet un plus grand enlèvement de masse avec un plus petit volume de solution tensioactive (l'équivalent de 1 volume des pores du milieu à traiter) et de plus petites concentrations en tensioactifs (moins de 1% massique). La mobilisation de la phase organique trappée à saturation résiduelle dans les pores du sol par les forces capillaires est rendue possible par deux mécanismes :

- (1) la baisse de tension interfaciale entre la phase organique et l'eau qui s'opère au front de migration de la solution de lavage, et qui est provoquée par les tensioactifs présents dans la solution de lavage;
- (2) l'augmentation des forces visqueuses obtenue par le déplacement et la viscosité de la solution de lavage dans le sol.

Le déplacement miscible est un processus plus long qui requiert davantage de solution tensioactive (l'équivalent de plusieurs volumes des pores du milieu à traiter) et à plus fortes concentrations en tensioactifs (4% massique et plus). L'enlèvement de la phase organique présente à saturation résiduelle s'opère suite à la formation de micelles dans la solution de lavage qui augmentent la solubilité apparente du contaminant dans la solution tensioactive. La solubilité du contaminant est ainsi augmentée d'un ordre de grandeur ou plus.

Dans le cadre de ce projet, l'approche par déplacement immiscible (ou mobilisation) a été initialement privilégiée pour une application sur le terrain en raison de sa simplicité d'exécution et du potentiel élevé de récupération de masse de contaminant. Aussi, la faible concentration en tensioactifs permet de limiter l'impact de cette étape de lavage de sol sur le système actuelle de pompage, d'extraction multiphase et de traitement des effluents sur sable filtrant et charbon activé.

L'approche par déplacement miscible (solubilisation) fait présentement l'objet de travaux de mise au point. Cette approche doit être considérée comme une approche de polissage suivant le déplacement immiscible, ou carrément comme une alternative si le déplacement immiscible s'avérait difficile à mettre en place en raison des conditions in situ propres au site. Les travaux n'étant pas complétés, ils feront l'objet du prochain rapport interne.

Aussi, l'utilisation d'un alcool dans le but d'abaisser le point de fusion du xylène (initialement à 12 degrés C) a été investiguée.

Methodologie

La solution tensioactive permettant un déplacement immiscible du xylène dans les sols a été mise au point en suivant les étapes suivantes :

- (1) Revue de littérature et des projets antérieurs réalisés par l'équipe de l'INRS pour la création d'une banque de tensioactifs candidats;
- (2) Mesure des tensions interfaciales entre les solutions tensioactives retenues et le xylène du site, et ce pour différentes concentrations massiques en tensioactifs;
- (3) Essais en lots d'adsorption des tensioactifs et du xylène;
- (4) Optimisation du meilleur système par modification du pH;
- (5) Évaluation de l'ajout d'alcool

Les critères de sélection du tensioactif utilisé pour l'essai pilote sur le terrain (déplacement immiscible) ont été les suivants :

- (1) Absence de formation d'une phase organique visqueuse suite au mélange du tensioactif et du xylène;
- (2) Minimisation de l'adsorption du tensioactif et du xylène sur le sol du site;

- (3) Baisse importante de tension interfaciale à faibles concentrations massiques, et ce sans l'ajout d'un électrolyte (ex. NaCl);

Mesures de tension interfaciale

Les tensions interfaciales ont été mesurées avec l'appareil et la méthodologie présentés à la section 2.2. Avant les mesures, les phases aqueuses et organiques ont été mises en équilibre pendant plus de 24 heures à l'intérieur d'une fiole de 10 ml. Les fioles ont été centrifugées avant leur séparation. Cette préparation a permis d'observer directement la formation de phase organique visqueuse suite à la centrifugation.

Essais en lot d'adsorption des tensioactifs et du xylène

Les essais en lot d'adsorption ont été réalisés suivant l'approche semi-quantitative proposée par Powers et al. (1996). Les solutions de lavage suivantes ont été testées basés sur leur performance lors des essais précédents (baisse de tension interfaciale) ou sur leur caractéristique (charge ionique) : TENSIOACTIF E en condition neutre, acide et basique (1% massique de matière active (m.a.)); TENSIOACTIF K (4% de m.a.); TENSIOACTIF H (4% de m.a.); TENSIOACTIF B (2% de m.a.); Tensioactif D (2% de m.a.); TENSIOACTIF L (2% de m.a.); TENSIOACTIF M (2% de m.a.). Des échantillons de références ont également été préparés avec un sable de silice et de l'eau distillée.

À l'intérieur d'une fiole de 40 ml, 20 g de sol en provenance du site a été initialement mouillé à l'aide de 6 ml d'eau pure. Après une période de 24 h, 5 ml de xylène ont été ajoutés dans le sol à l'aide d'une seringue de 5 ml. L'échantillon a ensuite été vigoureusement agité afin de mettre en contact le sol mouillé et le xylène. Après une autre période de mise à l'équilibre d'au moins 24 heures, 15 ml de la solution de lavage ont été ajoutés dans les fioles et ces dernières ont été agitées à la main pendant 2 minutes à 3 reprises, afin de permettre au xylène non adsorbé de se dégager du sol et de s'accumuler à la surface de la phase aqueuse. Après une période de repos de 24 heures, les phases solides, aqueuses et organiques ont été observées et photographiées. Des essais de références utilisant du sable de silice pur ont été réalisés pour fins de comparaison.

Gonflement des sols suite à leur hydratation

Le gonflement du sol en provenance du site expérimental lors de son hydratation a été évalué en mesurant la hauteur de sol sec dans les fioles puis la hauteur du même sol mouillé. Ces dernières mesures permettent d'anticiper l'effet du séchage des sols sur l'affaissement potentiel de la formation traitée.

Optimisation du meilleur système par modification du pH

Une étape d'optimisation de l'impact du tensioactif sélectionné sur la baisse de tension interfaciale obtenue à de faibles concentrations massiques a été réalisée. Des solutions de lavage contenant 0,125, 0,2 et 0,5% de tensioactif ont été préparées à pH 9, 10,5 et 12 (9 solutions en tout). La tension interfaciale a alors été mesurée entre ces solutions et le xylène selon la même procédure (goutte pendante).

Évaluation de l'ajout d'alcool

D'autres essais en fiole ont permis de mesurer l'impact des alcools sur le point de fusion. Six alcools ont été testés à des concentrations massiques de 1 et 5%. Les alcools testés sont le n-propanol (n-PrOH), le 2-propanol (2-PrOH), le n-butanol (n-BuOH), le s-butanol (s-BuOH), le 2-pentanol (2-PeOH) et l'éthanol (EtOH). Deux ml de solution eau pure-alcool ont été mélangés à 2 ml de xylène en phase liquide. Puis les fioles ont été réfrigérées à différents paliers de température entre 1,4 et 10,7 °C. Des fioles de références ne contenant que de l'eau pure et du xylène ont également été testées. Des essais similaires ont aussi été réalisés avec les meilleures solutions d'alcool et du xylène déjà en phase cristallisée à 6 °C.

Résultats

Banque initiale de candidats

Une banque initiale de candidats constituée à partir d'une revue de littérature concernant des cas de réhabilitation de liquide immiscible légers est présentée au Tableau 3.1. Cette banque est constituée de 8 tensioactifs anioniques (charge ionique négative), 2 tensioactifs non-ioniques (charge ionique nulle) et 1 tensioactif amphotère (i.e. sa charge ionique est variable en fonction du pH de la solution). En fonction des résultats des essais, d'autres candidats se sont ajoutés pour fins de vérification d'un phénomène observé (section résultats).

Tableau 3.1. Tensioactifs identifiés comme candidat potentiel suite à une revue de littérature

Nom du produit	Type
TENSIOACTIF A	Anionique
TENSIOACTIF B	Anionique
TENSIOACTIF C	Anionique
TENSIOACTIF D	Anionique
TENSIOACTIF E	amphotère
TENSIOACTIF F	Anionique
TENSIOACTIF G	Anionique
TENSIOACTIF H	Nonionique
TENSIOACTIF I	Anionique
TENSIOACTIF J	Anionique
TENSIOACTIF K	Nonionique

Mesure des tensions interfaciales

La préparation des échantillons pour les mesures de tension interfaciale a permis d'observer, suite à la centrifugation des échantillons, la formation d'une phase libre visqueuse avec 4 candidats anioniques : le TENSIOACTIF C, le TENSIOACTIF G, le TENSIOACTIF I et le TENSIOACTIF J. Cette phase visqueuse est constituée par une macro-émulsion épaisse. La formation d'une telle phase dans le milieu poreux n'est pas souhaitable et pourrait nuire à la formation d'un banc de xylène. Ces 4 candidats ont donc été écartés pour la suite des essais.

Les tensions interfaciales ont donc été mesurées sur les 7 candidats restants. La Figure 3.1 illustre les résultats des mesures en fonction du % de tensioactif. Initialement, la tension interfaciale entre l'eau souterraine et le xylène est de 24 mN/m.

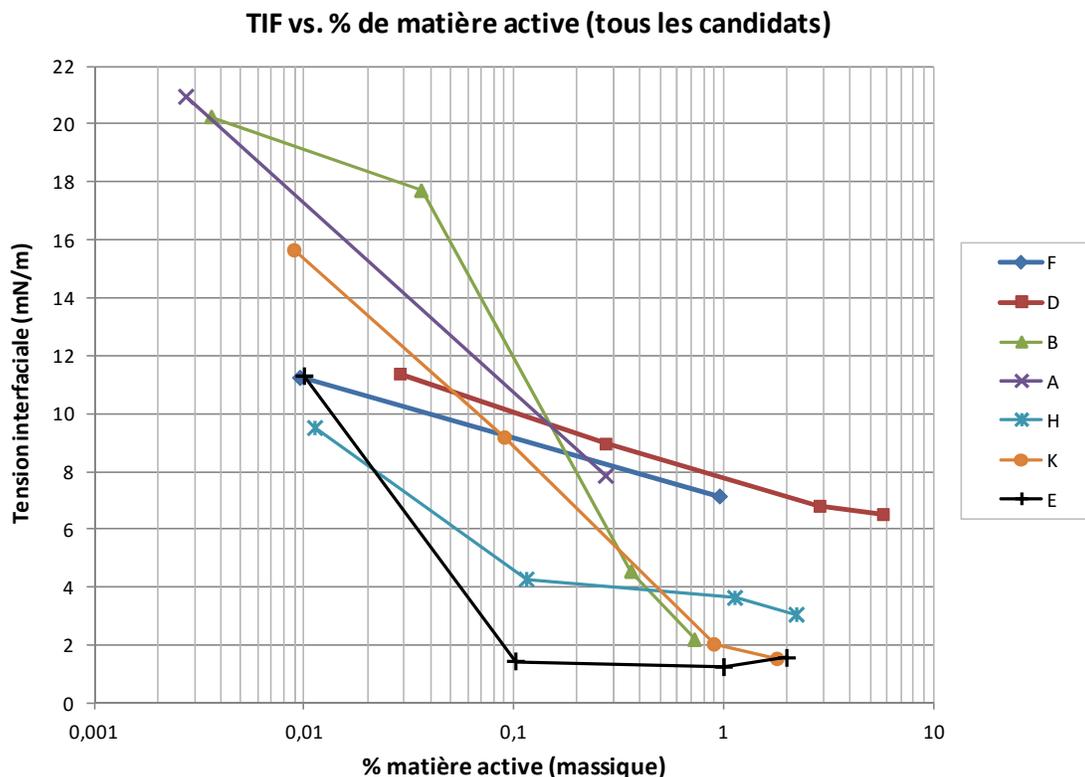


Figure 3.1. Tension interfaciales des candidats en fonction du % de matière active (tensioactif)

Les meilleurs systèmes sont ceux qui permettent la plus grande baisse de tension interfaciale à un % de matière active le plus faible. Ainsi, l'effet du tensioactif sur la baisse de tension interfaciale peut s'opérer même si la solution tensioactive est diluée suite à son injection dans la zone à traiter. D'après les résultats présentés à la Figure 3.1, les tensioactifs les plus prometteurs sont, dans l'ordre : le TENSIOACTIF E (IFT = 1,25 mN/m à 1%-mass), le TENSIOACTIF K (IFT = 1,56 mN/m à 2%), le TENSIOACTIF H (3,05 mN/m à 2%) et le TENSIOACTIF B (2,19 mN/m à 2%).

Essais en lot d'adsorption des tensioactifs

La Figure 3.2 présente les résultats des essais semi-quantitatifs en fioles réalisés pour les tensioactifs anioniques retenus suite aux mesures de tension interfaciale. Pour la réalisation de ces essais, une solution acidifiée de TENSIOACTIF E a été réalisée afin d'assurer le caractère anionique du tensioactif initialement amphotère.



Figure 3.2 – Essais d’adsorption en lot avec sol du site – tensioactifs anioniques (1 : sol site + eau; 2 : sol site + TENSIOACTIF E (pH7); 3 : sol site + TENSIOACTIF E (pH1); 4 : sol site + TENSIOACTIF B)

La fiole no. 1 représente le cas de base, avec eau, sol et xylène à l’équilibre, sans tensioactifs. Les fioles no. 2, 3 et 7 montrent l’effet d’un tensioactif anionique sur le système : le tensioactif cause l’adsorption du xylène sur le sol montrée par la réduction dans l’épaisseur de phase flottante par rapport à la fiole no. 1, causant son gonflement dans la fiole. Ce phénomène, bien que d’ampleur légèrement variable d’un tensioactif à un autre, est généralisé aux tensioactifs anioniques. Ces essais montrent également que le TENSIOACTIF E en condition de pH neutre agit comme un tensioactif anionique. L’adsorption des tensioactifs anioniques, dont la tête hydrophile est chargée négativement pourrait s’expliquer par la fraction carbonatée présente dans les échantillons de sols. Les minéraux carbonatés sont chargés positivement, favorisant le phénomène d’adsorption.

L’adsorption du xylène aux particules de sol est un phénomène qui est certainement à éviter dans le cas où l’on vise un déplacement immiscible du xylène dans les sols, et tous les candidats anioniques ont donc été rejetés. Ce phénomène a un impact important au niveau du choix de la solution de lavage pour ce projet car les tensioactifs anioniques sont ceux qui ont le plus grand pouvoir détergent (Dugan, 2008).

Afin de mieux comprendre le phénomène présenté à la Figure 3.1, le même test a été réalisé avec des tensioactifs non-ioniques (TENSIOACTIF H) et cationiques (TENSIOACTIF L) et (TENSIOACTIF M), même si ces derniers ne faisaient pas partis des candidats initialement

sélectionnés, de même qu'avec le TENSIOACTIF E en condition basique. Les résultats sont présentés à la Figure 3.3.

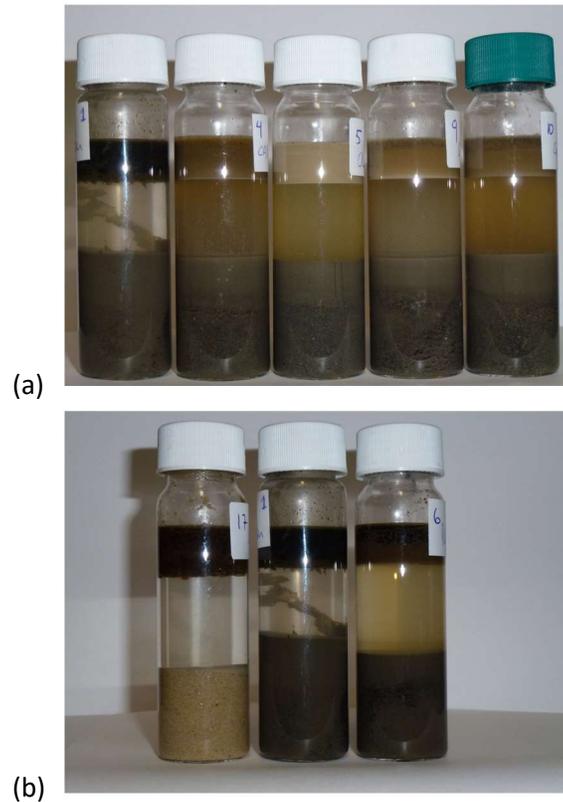


Figure 3.3 – Essais d’adsorption en lot avec sol du site – (a) tensioactifs cationiques; (b) tensioactifs non-ionique (1 : sol site + eau; 4 : sol site + TENSIOACTIF E (pH13); 5 : sol site + TENSIOACTIF K; 9 : sol site + TENSIOACTIF L; 10 : sol site + TENSIOACTIF M; 17 : sable de silice + eau; 7 : sol site + TENSIOACTIF H)

La Figure 3.3 montre que les tensioactifs cationiques et non-ioniques n’entraînent pas d’adsorption du xylène sur les particules de sols. De plus, un entraînement significatif de particules fines en suspension dans la phase aqueuse est observé avec les tensioactifs cationiques. Cet entraînement n’est pas observé avec le candidat non-ionique (TENSIOACTIF H). Finalement, notons que le TENSIOACTIF K créé une forme d’émulsion du xylène, ce qui donne à la phase organique un aspect laiteux.

Le candidat retenu suite à ces essais est le TENSIOACTIF E en conditions de pH basique. Ce choix est justifié par l’absence de formation d’une phase organique visqueuse suite au mélange du

tensioactif et du xylène, par la baisse importante de tension interfaciale à faibles concentrations massiques, puis par la minimisation de l'adsorption du tensioactif et du xylène sur le sol du site.

Gonflement des sols suite à leur hydratation

La hauteur de sol sec correspondant à 20 g dans une fiole de 40 ml a été mesurée à 2,5 cm. En présence d'une phase excédentaire d'eau, la hauteur de cette même quantité de sol est de 3,3 cm. Ceci représente un gonflement de 30%. Il donc envisageable que l'assèchement complet des sols à des températures supérieures à 100 °C dans le cadre d'une stratégie de réhabilitation in-situ entraînerait un affaissement significatif des sols. Il est à noter que le sol utilisé pour cet essai n'a pas été compacté.

Optimisation à l'aide de la modification du pH

Le candidat retenu suite aux essais précédents, le TENSIOACTIF E, est un tensioactif amphotère. De plus, ce dernier doit être employé en conditions de pH basique afin d'éviter qu'il favorise l'adsorption du xylène sur les particules de sols. Une étape d'optimisation du pH de la solution tensioactive a donc été nécessaire. Les résultats de cette optimisation sont présentés à la Figure 3.4.

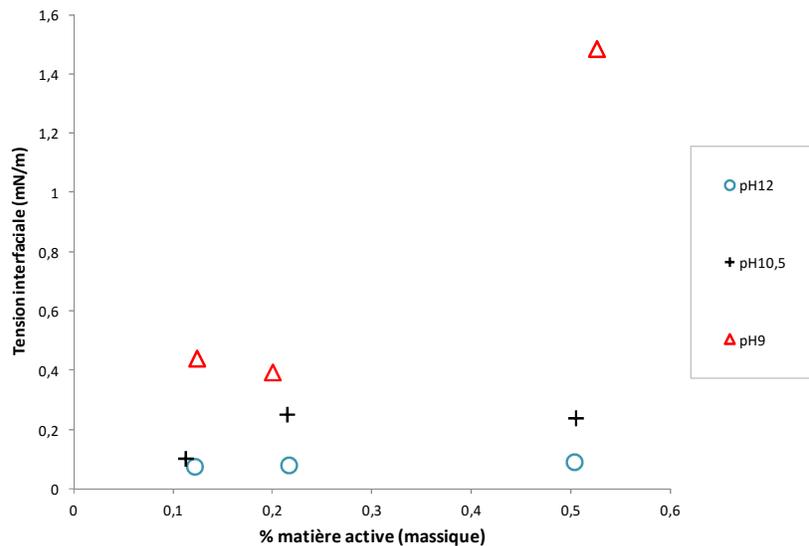


Figure 3.4. Mesure de l'impact du pH de la phase aqueuse sur la tension interfaciale (TENSIOACTIF E)

Le système optimisé, soit une solution de TENSIOACTIF E à 0,15% massique et à pH 12, a la capacité de réduire la tension interfaciale à moins de 0,1 mN/m. La modification du pH a été obtenue suite à l'ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Alcools

Impact sur le point de fusion

Les résultats des essais en lot sur l'impact des alcools sélectionnés sur le point de fusion sont présentés au Tableau 3.2. Parmi les 6 alcools testés, seuls le n-BuOH et le 2-PeOH parviennent à maintenir la phase organique en état liquide à toutes les températures testées. Il est important de noter que la phase organique était sous forme liquide lors de son mélange avec la solution d'alcool. Lorsque mis en contact avec une phase organique déjà sous forme solide, aucune des solutions testées n'est parvenue, aux températures testées (entre 2 et 10 degrés C), à liquéfier le xylène.

Tableau 3.2. Essai en lot de modification du point de fusion du xylène à l'aide d'alcool

T (°C)	Phase organique ⁽¹⁾			Solution alcool-eau en contact avec le [REDACTED] du site (conc. en %-mass.) ⁽²⁾													
	"Rés"	"Pur"	"Mix"	Eau		n-PrOH		2-PrOH		n-BuOH		s-BuOH		2-PeOH		EtOH	
				0	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	
1,4	S0	S0	L	S0	L	S1	S2	L	L	L	S0	L	L	L	L	S0	
1,9	S0	S0	L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3,3	S0	S0	L	S0	L	S0	S0	L	L	L	L	L	L	L	L	L	
4,9	S0	S0	L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5,7	S2	S0	L	S0	L	S3	S4	L	L	L	S1	L	L	L	L	S1	
6,7	S3	S0	L	S2	L	S4	S4	L	L	L	S2	L	L	L	L	S1	
6,9	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	
6,9	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	
7,1	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	
10,7	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	L	

⁽¹⁾ "Rés" = [REDACTED] prélevée à la tranchée en aval du site; "Pur" = [REDACTED] fourni par [REDACTED]; "Mix" = [REDACTED]

⁽²⁾ Légende: S0 = 100% solide; S1 = <5% vol liquide; S2 = 5 à 10% vol liquide; S3 = 10 à 50% liquide; S4 = >50% liquide; L = 100% liquide

Impact sur la tension interfaciale

L'impact d'une solution de n-BuOH à une concentration de 1% massique est présenté à la Figure 3.5. L'impact est jugé non-significatif.

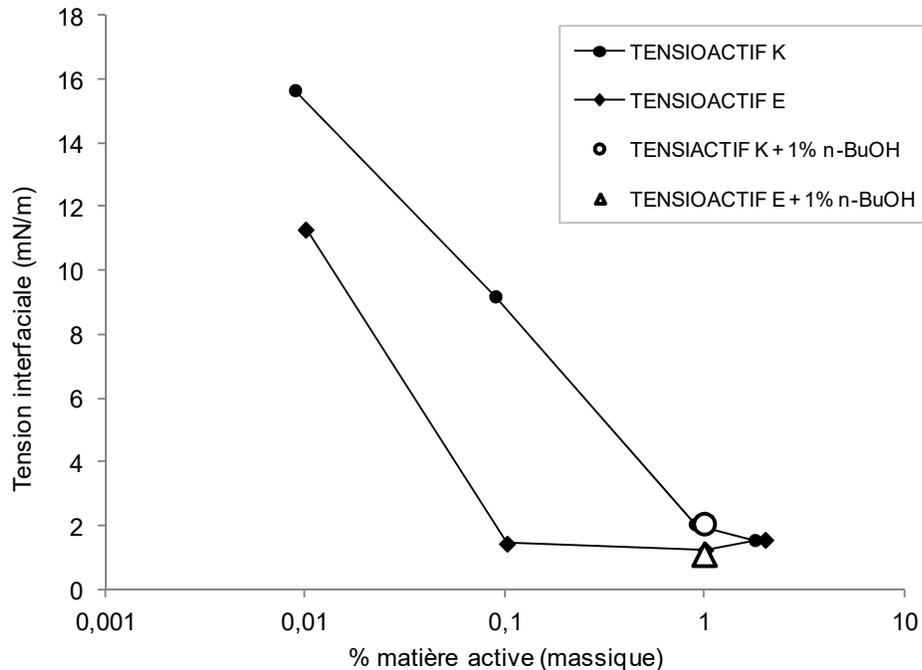


Figure 3.5. impact d'une solution de n-BuOH sur la tension interfaciale avec le xylène

3.2 Essais de formation de mousse à partir des ingrédients actifs sélectionnés (Phase 2, Activité 6)

Cette activité est présentement en cours. Une banque de candidat est présentement entrain d'être constituée à partir de la littérature scientifique. Aussi, le protocole pour ces essais a été élaboré, et le matériel requis pour la caractérisation des mousses a été commandé. Les essais devraient débuter en mars 2012.

3.3 Essais en colonne de sol, optimisation des ingrédients actifs de lavage et mesure de l'efficacité de déplacement miscible et immiscible des systèmes (1D) (Phase 2, Activité 7)

Methodologie :

Les essais en colonne ont été réalisés en suivant la procédure présentée dans Martel et Gélinas, 1993. Des colonnes en acier inoxydable de 15 cm de longueur et 4,6 cm de diamètre ont été utilisées. Les sols utilisés pour la réalisation des colonnes sont les sols qui ont servi au tri granulométrique. Les échantillons ont été reconstitués en mélangeant les fractions granulométriques (X-2-1, X-3, X4, puis PO11-408-2, PO11-408-3 et PO11-408-4). Différents

essais en colonne ont été réalisés avec différents sols afin de mesurer l'influence de l'hétérogénéité des dépôts sur la mobilisation du xylène à l'aide d'une solution tensioactive.

La procédure de compactage du sol dans la colonne a été modifiée en raison de la granulométrie du remblai du site. La procédure standard créait une trop grande compaction des sols. Le nombre de coups de pilon a été réduit à 4. La densité du sol compacté se trouve à 1700 g/cm³ et plus, éliminant ainsi le risque d'apparition de chemins d'écoulement préférentiels (Martel et Gélinas, 1993).

Après quelques essais qui ont dû être interrompus en raison du colmatage de la colonne, la fraction fine des sols (<0,125 mm) a été exclue des colonnes. Bien que cette fraction doit être celle qui contrôle en grande partie l'écoulement multiphase et l'adsorption en raison de la surface spécifique élevée qu'elle représente, il était tout simplement impossible de réaliser des essais en colonne en la conservant.

Les colonnes de sols ont été saturées en CO₂ avant leur saturation (30 minutes à 5 psig). De l'eau désaérée a ensuite été circulée dans la colonne. Entre 5 et 10 volumes des pores ont ainsi été circulé à faible débit pour saturer les colonnes. Le xylène a ensuite été injecté à vitesse élevée de bas en haut jusqu'à résurgence à l'autre extrémité de la colonne. L'injection de xylène a été suivie par une injection d'eau à la même vitesse afin de chasser le xylène en excès.

Certaines colonnes ont fait l'objet d'un essai de perméabilité à charge constante avant et après la contamination par le xylène.

Afin d'optimiser le choix du tensioactif constituant la solution de lavage pour ce projet, différentes solutions ont été testées. Des solutions de TENSIOACTIF E, TENSIOACTIF K et TENSIOACTIF H ont donc été préparées à des concentrations massiques entre 0,125 et 8%, avec ou sans alcool. Les solutions de lavage ont également été injectées du bas vers le haut. Le volume de solution injecté a été suivi en comptabilisant le volume d'effluent récupéré.

Résultats

Les résultats des essais en colonne sont présentés au Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Résultats des essais en colonne

Essai No.	Solution	Sol	K _{SAT}	Xyl.i	S _{or}	IFT _{ow}	S _{o final}	Xyl.f	%Récup.
			(m/s)	(mg/kg)	(%)	(N/m)	(%)	(mg/kg)	(%)
S	TENSIOACTIF E 0.125%, pH 12	X-4	n/a	20 158	12,2	0,0001	6,4	10 672	47
V	TENSIOACTIF E 0.125%, pH 12	X-4	n/a	19 821	11,4	0,0001	7,2	12 718	36
W	TENSIOACTIF E 0.2%, pH 11	PO2	n/a	21 244	12,3	0,0001	7,9	13 749	36
U	TENSIOACTIF E 0.125%, pH 12	X-4	n/a	11 937	6,8	0,0001	4,7	8 259	31
F	TENSIOACTIF E (1%) + n-BuOH (1%)	x-2-1	7,1E-06	16 041	10,3	0,0011	7,2	11 143	31
B	TENSIOACTIF K (1%) + n-BuOH (1%)	x-2-1	5,7E-06	20 525	13,5	0,0020	10,5	16 031	22
T	TENSIOACTIF K 8%, pH 7	X-4	n/a	19 900	12,1	1,0000	9,7	16 135	19
C	TENSIOACTIF K (1%) + n-BuOH (1%)	x-3	1,2E-05	12 538	9,3	0,0020	8,6	11 585	8
X	TENSIOACTIF E 0.2%, pH 11	PO2	n/a	26 200	15,0	0,0001	14,1	24 863	6
G	TENSIOACTIF E (1%) + n-BuOH (1%)	x-3+	2,1E-05	21 032	14,1	0,0011	13,7	20 395	3
Y	TENSIOACTIF E 0.2%, pH 11-12	PO3/PO4	n/a	22 366	12,9	0,0001	12,9	22 366	0
Z	TENSIOACTIF E 0.2%, pH 11-12	PO3/PO4	n/a	18 839	11,7	0,0001	11,7	18 839	0
H	TENSIOACTIF H (1%) + n-BuOH (1%)	x-3+	8,3E-06	15 309	9,7	0,0036	9,7	15 309	0

Le tableau montre qu'il est envisageable de récupérer de plus de 30% du xylène présent dans les sols initialement à des concentrations de 12 000 à 21 000 mg/kg. Bien que cet enlèvement ne permette pas d'atteindre le critère C du xylène dans les sols (50 mg/kg), il représente quand même un enlèvement significatif et un avantage dans la stratégie de réhabilitation par lavage de sol, réduisant ainsi la masse de xylène en place qui devra être dissous par une étape subséquente de polissage.

Cependant, les pourcentages de récupération allant de 0% à 47% témoignent que la variabilité des sols présents à différents endroits et différentes profondeurs sur le site a un impact sur l'efficacité de récupération du xylène par lavage de sol.

3.4 Essais de drainage des phases aqueuses et organiques en colonne de sol et mesure des saturations résiduelles (Phase 2, Activité 8)

Le laboratoire est maintenant équipé de tables de tension fonctionnelles, et la détermination de la courbe caractéristique des sols (relation entre la teneur en eau et la tension) permettront de prédire la fraction de l'eau qui se drainera en fonction de la profondeur de rabattement de la nappe. Il sera alors possible de prédire l'impact des solutions tensioactives sur le drainage en opérant une conversion de la courbe caractéristique à partir des tensions interfaciales (ex. Fleming, 2003). Ces mesures sont prévues à l'hiver et au printemps 2012.

3.5 Étude des filières de traitement potentielles pour les effluents des essais en colonne (Phase 2, Activité 9)

Méthodologie

Le système de traitement des effluents qui est installé sur le site pour les opérations de rabattement de nappe et d'extraction multiphase sous vide est composé par 2 conteneurs de 13 m³ chacun de sable filtrant, puis de 2 autres conteneurs de 13 m³ chacun de charbon activé. L'impact de la solution de lavage sur l'efficacité du système de traitement déjà en fonction sur le site a donc été mesuré en évaluant l'impact des ingrédients constituant la solution de lavage sur l'adsorption du xylène sur le sable et sur le charbon activé. Ces essais ont été réalisés avec des échantillons de sable filtrant, de charbon activé, de xylène et d'eau souterraine obtenus sur le site expérimental.

L'adsorption du xylène sur le média filtrant est un phénomène que l'on considère à l'équilibre avec la phase dissoute de xylène présente dans l'eau souterraine qui circule dans les filtres (et qui peut être mélangée avec les solutions de lavage lors du pompage). Ce phénomène est caractérisé par le coefficient de distribution (K_D). Ce coefficient a été obtenu suite à la réalisation d'essais en fioles. Trois solutions mères ont été constituées pour mesurer l'impact du tensioactif sélectionné (TENSIOACTIF E à une concentration massique de 0,2%), l'impact du pH (pH ajusté à 11 avec du NaOH), et l'impact de l'utilisation d'un alcool (1% massique de n-BuOH) sur le K_D du xylène. Un système de référence a également été constitué pour fins de comparaison (eau souterraine seule). Les phases aqueuses ont été mises en contact avec une phase excédentaire de xylène prélevé dans le secteur de l'essai pilote pour une période de 24 h. Les phases aqueuses ont ensuite été diluées de façon à obtenir 4 solutions diluées. Les facteurs de dilution étaient de 3,3, 10, 100 et 1000. Trente ml de ces solutions ont été mis à l'équilibre avec 5 g de sable filtrant et 5 g de charbon activé. Les concentrations en xylène initiale (avant le contact avec les média filtrant) et finale (à l'équilibre avec les média filtrant) ont été mesurée par chromatographie gazeuse (spectrométrie de masse) (GC-MS). Le K_D est obtenu en traçant le graphique de la fraction sorbée ($Kg_{\text{composé}} / kg_{\text{solide}}$) en fonction de la concentration aqueuse à l'équilibre avec cette phase sorbée (kg/m^3).

Résultats

Les résultats sont présentés à la Figure 3.6. Cette figure montre que le tensioactif n'entraîne pas une augmentation significative de l'adsorption du xylène sur le sable filtrant lorsqu'il est utilisé seul, alors que cette adsorption est significativement augmentée par l'utilisation d'un alcool et par l'augmentation du pH. Rappelons qu'en condition basique, la charge ionique du tensioactif testé est positive. Il est donc normal que son adsorption sur les particules de sable chargées négativement soit plus importante qu'en conditions neutres, où sa charge ionique est négative.

Aucun des ingrédients testés ne diminue de façon significative l'adsorption du xylène sur le charbon activé. Suite à ces résultats, il a été convenu que le système de traitement actuellement en place sur le site serait tout à fait en mesure d'être en opération pendant l'essai pilote, et son efficacité n'en serait pas diminuée.

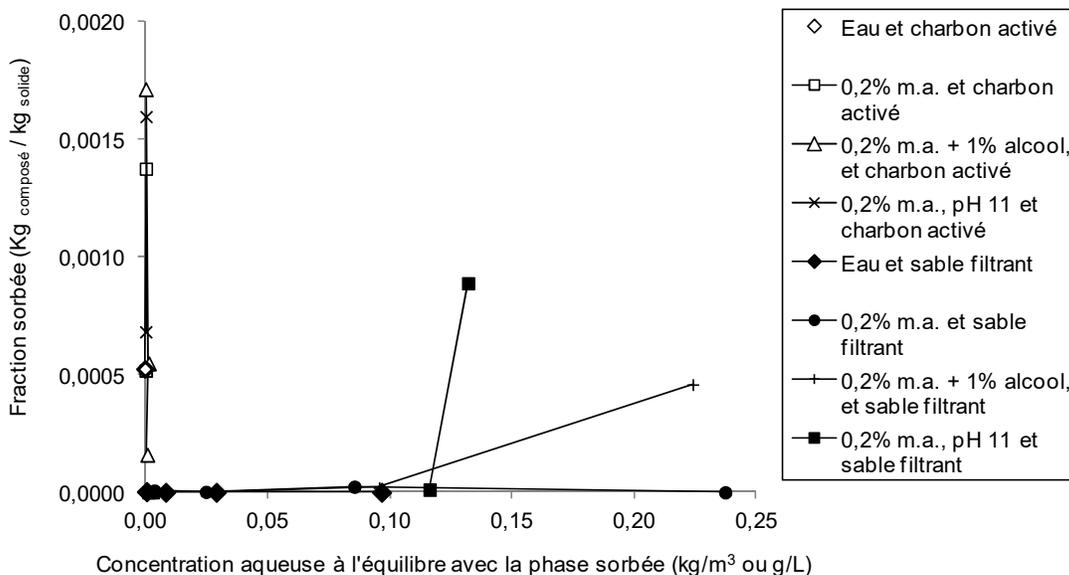


Figure 3.6. Mesure de l'impact du TENSIOACTIF E, d'un alcool et d'un pH de 11 sur les propriétés d'adsorption du xylène du sable filtrant et du charbon activé.

3.6 Rencontre technique de toute l'équipe (Phase 2, Activité 10)

Une rencontre technique de l'équipe INRS-TechnoRem a eu lieu suite à la réalisation des phases 1 et 2 du programme de recherche. Cette rencontre, d'une durée de 4 heures, s'est tenue le 20

octobre 2011. Les résultats ont été présentés et la stratégie pour la réalisation de la phase 3 a été élaborée.

4. Réalisation d'un premier essai pilote sur le terrain et identification des limites du procédé (Phase 3 du projet)

4.1 Forage et installation de nouveaux puits dans le secteur de l'essai pilote : échantillonnage des sols et de l'eau souterraine et analyses physico-chimique (Phase 3, Activité 11)

Methodologie

Forage et aménagement des puits du secteur de l'essai pilote

Au mois de juin 2011, 29 puits ont été forés et aménagés par TechnoRem sur le secteur de l'essai pilote situé à l'intérieur du réservoir ■■■. Les forages ont été réalisés à l'aide d'une tarière évidée. Des échantillons de sol de 0,6 m de hauteur ont été prélevés en continu à l'aide d'une cuillère fendue dans tous les forages. Le positionnement des puits suit un patron en 5 point (5-spot) et est illustré à la Figure 4.1. L'aménagement comprend 8 puits d'injection (PS11-408-01 à PS11-408-08), 15 puits d'extraction (P11-408-01 à P11-408-15) et 6 puits d'observation (PO11-408-11-408-01 à PO11-408-06).

Les puits d'injection ont un diamètre de 7,6 cm (3 po) et sont en acier inoxydable. Le choix du matériel s'est fait en fonction des températures prévues dans les puits lors de l'injection de chaleur accompagnant le rabattement de la nappe et l'extraction multiphase. La crépine des 8 puits d'injection s'étend en continu de 2 m à 8 m de profondeur, soit 2 m sous le contact entre les dépôts sableux du site et l'unité d'argile silteuse sous-jacente.

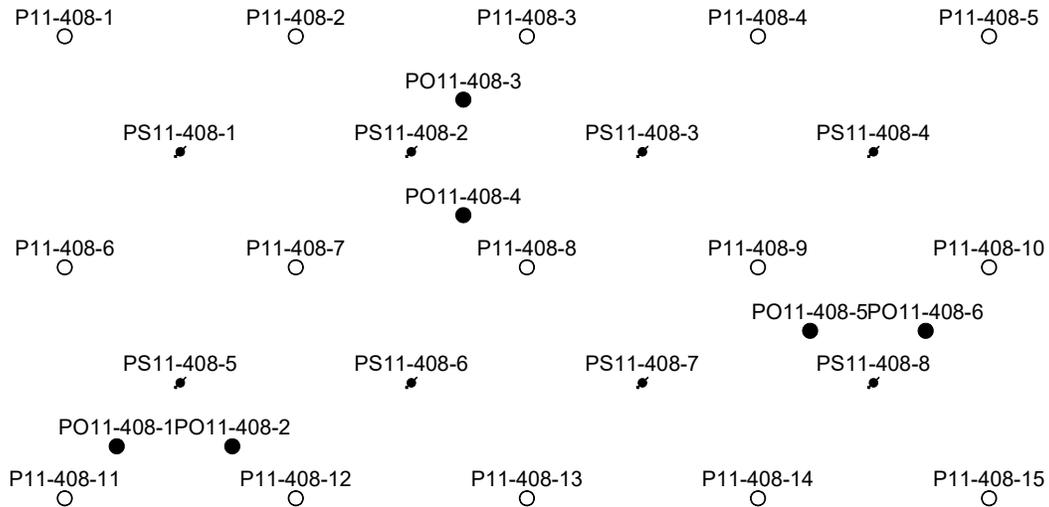


Figure 4.1. Aménagement de la cellule pilote (cercles blancs = puits d'extraction; cercles noirs = puits d'observation; cercles fléchés = puits d'injection)

Les puits d'extraction et d'observation ont un diamètre de 5,1 cm et sont en CPVC. La crépine des 15 puits d'extraction s'étend en continu de 2 m à 8 m de profondeur, soit 2 m sous le contact entre les dépôts sableux du site et l'unité d'argile silteuse sous-jacente.

Caractérisation des sols

Suite au prélèvement des échantillons de sols, et en fonction des mesures du contenu en composé organique volatils réalisés à l'aide d'un appareil de type Eagle RKI, 91 échantillons de sol ont été sélectionnés pour analyse en BTEX et Hydrocarbures pétroliers C₁₀-C₅₀. Ces analyses ont été réalisées par un laboratoire privé.

Les échantillons prélevés en continu dans les puits d'observation (PO11-408-1 à PO11-408-6) ont été transmis à l'INRS pour la réalisation des analyses suivantes par le laboratoire de l'INRS :

- Profil de concentration en xylène dans les sols par analyse au GC-MS (PO11-408-5 et PO11-408-6) (16 échantillons);
- Analyse de la granulométrie par séchage des sols, tamisage (pour les fractions entre 8 mm et 125 µm), et analyse laser (pour les fractions inférieures à 125 µm) (PO11-408-1 à PO11-408-6), conformément à la méthodologie présentée à la section 2.3 (48 échantillons);

- Évaluation semi-quantitative de la minéralogie sur la fraction fine (<125 µm) avec utilisation de l'acide chlorhydrique pour détecter la présence de carbonates (PO11-408-1 à PO11-408-6) selon la méthodologie « Field Carbonate Determination » (Hodgson, 1976). Quelques goutte de HCL à une concentration de 1 M ont été déposés sur 1 gramme de la fraction fine des sols <0,125 mm. Le contenu en carbonates, sur une échelle allant de 0 à >10%, est ensuite déterminé par l'intensité de l'effervescence selon les observations visuelles et auditives et à l'aide d'un tableau de correspondance (44 échantillons);
- Analyse de la minéralogie par diffraction des rayons-X (DRX) couplée à la méthode Rietveld (1993), par le laboratoire URSTM de l'UQAT afin d'identifier et évaluer de façon semi-quantitative l'abondance relative des principales phases minérales. Cette approche inclut une analyse de la composition chimique des sols par ICP-AES (métaux), fournaise à induction (soufre et carbone total) et FRX (teneur en silicium) (12 échantillons représentatifs des différentes granulométries retrouvées sur le site).

Afin d'illustrer l'impact de la granulométrie sur la réhabilitation in situ qui est contrôlée notamment par la conductivité hydraulique du milieu et de ses variations sur le même site, une conductivité hydraulique théorique a été calculée pour chacun les échantillons prélevés en continu lors des forages de PO11-408-1 à PO11-408-6, entre 3,0 et 6,7 m de profondeur (zone saturée). La méthode de Kozeny-Carman a été utilisée, telle que présenté par Carrier, 2003. Cette méthode a été privilégiée par rapport à celle de Hazen car la formule de Hazen ne considère que le diamètre des grains correspondant au D_{10} , alors que la formule de Kozeny-Carman est basée sur toute la distribution granulométrique de l'échantillon, la forme des particules et l'indice des vides (Carrier, 2003).

Caractérisation de l'eau souterraine

Un essai de pompage de 4h10 minutes a été réalisé par TechnoRem. Au terme de cet essai, un échantillon d'eau a été prélevé et soumis à un laboratoire privé pour une analyse des hydrocarbures pétroliers (C10-C50) et des BTEX, de même que pour l'analyses d'autres paramètres chimiques : pH, conductivité électrique, matière en suspension, dureté, fer dissous, fer total, manganèse dissous, manganèse total, magnésium, calcium et potassium.

Caractérisation des interactions eau-sol-xylène

L'adsorption du xylène à l'équilibre en phase dissoute dans l'eau souterraine a été évaluée par la détermination du coefficient de distribution (K_D). Ce coefficient a été obtenu suite à la réalisation d'essais en fioles. Une solution mère constituée d'eau du site à l'équilibre avec une phase excédentaire de xylène prélevé dans le secteur de l'essai pilote a été préparée. Cette solution mère a ensuite été diluée de façon à obtenir 4 solutions diluées en plus de la solution mère. Les facteurs de dilution étaient de 3,3, 10, 100 et 1000. Trente ml de ces solutions ont été mis à l'équilibre avec 5 g de sol obtenu également dans le secteur de l'essai pilote. Les concentrations en xylène initiale (avant le contact avec le sol) et finale (à l'équilibre avec le sol) ont été mesurées par chromatographie gazeuse (spectrométrie de masse) (GC-MS). Le K_D est obtenu en traçant le graphique de la fraction sorbée ($Kg_{\text{composé}} / kg_{\text{solide}}$) en fonction de la concentration aqueuse à l'équilibre avec cette phase sorbée (kg/m^3).

Caractérisation des interactions solution tensioactive-sol-xylène

L'impact des ingrédients sélectionnés pour constituer la solution de lavage sur le coefficient de distribution (K_D) a été évalué. Les échantillons ont été préparés selon la même procédure que celle utilisés pour caractériser les interactions eau-sol-xylène (paragraphe précédent), en utilisant l'eau et le sol du site. Des échantillons ont été préparés spécifiquement pour mesurer l'impact du tensioactif, de la modification du pH et aussi de l'usage d'un alcool sur les concentrations aqueuses et adsorbées à l'équilibre.

Résultats

Caractérisation des sols

Stratigraphie et granulométrie

Les résultats de l'analyse granulométrique obtenus pour les échantillons prélevés entre 1,8 et 6,7 m lors du forage des puits PO11-408-1 à PO11-408-6 ont été utilisés pour classer les couches de sols en fonction de leur pourcentage de gravier, sable, silt et argile. Ce classement est présenté au Tableau 4.1. Il est à noter que la fraction argileuse a pu être sous-estimée en raison de son adhésion entre elle (agrégats) ou sur des particules plus grossières. Cette sous-estimation a cependant été minimisée en traitant la fraction $< 0,125$ mm au laser en condition humide. Dans la classification utilisée, soit celle de l'USDA (Burmeister, 1979), la fraction de moins de

0,063 mm est considérée comme un silt, alors que celle inférieure à 0,002 mm est considérée comme une argile. Cependant, la classification ASTM du USCS indique que toute la fraction de moins de 0,063 mm peut être qualifiée d'argile ou de silt, et c'est la plasticité qui fait en sorte que ce soit une argile ou un silt. Donc, dans l'analyse qui suit, ce qui est qualifié comme silt pourrait aussi être qualifié d'argile car la plasticité des dépôts n'a pas été testée.

Tableau 4.1. Classification des sols en fonction de leur texture principale⁽¹⁾

Échantillon:		PO1-4	PO1-5	PO1-6	PO1-7	PO1-8	PO1-9	PO1-10	PO1-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%-mass.)	61	57	67	16	28	10	0	0
Sable	(%-mass.)	29	34	28	60	66	55	49	8
Silt	(%-mass.)	9	7	4	22	6	33	47	73
Argile	(%-mass.)	1	1	1	1	1	1	1	1

Échantillon:		PO2-4	PO2-5	PO2-6	PO2-7	PO2-8	PO2-9	PO2-10	PO2-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%)	53	64	74	43	22	0	1	0
Sable	(%)	36	27	18	46	62	24	52	44
Silt	(%)	9	8	8	10	14	72	44	46
Argile	(%)	1	1	1	1	1	1	1	1

Échantillon:		PO3-4	PO3-5	PO3-6	PO3-7	PO3-8	PO3-9	PO3-10	PO3-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%)	60	65	68	46	21	0	0	2
Sable	(%)	34	26	15	41	65	68	8	15
Silt	(%)	6	8	16	12	13	28	69	69
Argile	(%)	1	1	1	1	1	1	1	1

Échantillon:		PO4-4	PO4-5	PO4-6	PO4-7	PO4-8	PO4-9	PO4-10	PO4-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%)	62	54	76	41	4	0	1	0
Sable	(%)	30	38	18	52	66	67	94	90
Silt	(%)	7	7	5	6	28	31	5	8
Argile	(%)	1	1	1	1	1	1	1	1

Échantillon:		PO5-4	PO5-5	PO5-6	PO5-7	PO5-8	PO5-9	PO5-10	PO5-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%)	69	59	65	49	11	n/a	1	0
Sable	(%)	25	33	29	39	70	n/a	61	86
Silt	(%)	5	7	5	11	18	n/a	35	13
Argile	(%)	1	1	1	1	1	n/a	1	1

Échantillon:		PO6-4	PO6-5	PO6-6	PO6-7	PO6-8	PO6-9	PO6-10	PO6-11
Profondeur:		1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
Gravier	(%)	60	74	68	52	15	26	62	3
Sable	(%)	32	21	25	41	78	33	23	79
Silt	(%)	7	5	6	6	6	40	14	16
Argile	(%)	1	0	1	1	1	1	1	1

⁽¹⁾ Critères du USDA (Burmeister, 1979) : Gravier : 2 mm et plus; sable : de 0,063 mm à 2 mm; silt : 0,002 mm à 0,063 mm; argile : 0,002 mm et moins. Le nom des puits a été abrégés pour simplifier le tableau (ex. PO1 = PO11-408-1).

Cette représentation de la granulométrie permet d'identifier la présence de plusieurs types d'agencement de textures principales. On peut les regrouper en 4 groupes principaux :

- Une couche de remblai de sable et gravier, qui contient plus de 50% massique de gravier et moins de 10% de silt, situé généralement entre 1,8 et 3,6 m de profondeur (et jusqu'à 4,2 m dans certains cas). Cette couche couvre l'ensemble du secteur de l'essai pilote et occupe donc la partie supérieure de la zone saturée, le niveau d'eau pouvant atteindre 3 m de profondeur;
- Une couche de sable qui contient près de 50% de sable et plus, qui peut être soit silteuse (jusqu'à 50% de silt) ou graveleuse (jusqu'à 50% de gravier), situé généralement entre 3,6 à 6,1 m (et jusqu'à 6,7 m dans certains cas), donc dans la zone saturée
- l'unité d'argile silteuse, située généralement au-delà de 6,1 m, qui est constituée majoritairement d'un silt en termes de diamètre des grains selon la classification utilisée (plus de 70% de silt). On peut également retrouver cette couche à des profondeurs moins importantes (à partir de 4,8 et plus profond). Cette couche se trouve donc en tout temps dans la zone saturée;
- Une couche de sable et gravier qui contient plus de 50% de gravier qui n'est pas en continuité avec celles rencontrées dans la zone non-saturée – Cette dernière n'a été rencontrée qu'à l'endroit de PO11-408-6, entre 5,4 et 6,1 m de profondeur.

L'impact de ces différentes textures sur la réhabilitation in situ du site a été illustré à la Figure 4.2. Cette figure présente la variation en fonction de la profondeur (profil) des paramètres suivants :

- la moyenne des diamètres des grains (μ), qui correspond à la moyenne arithmétique des d_{16} , d_{50} et d_{84} de chacun des échantillons;
- l'écart-type de la distribution granulométrique, qui est fonction du d_5 , d_{16} , d_{84} et d_{95} des échantillons, et qui permet de qualifier l'étalement de la granulométrie selon la classification du Tableau 4.2 (Payne et al., 2008)
- la conductivité hydraulique théorique calculée à l'aide de la méthode de Kozeny-Carman présentée dans la section méthodologie.

Tableau 4.2

Valeur de σ (mm)	Qualificatif
0 - 0,35	Très bien trié
0,35 - 0,50	Bien trié
0,50 - 0,71	Modérément bien trié
0,71 - 1	Modérément trié
1 - 2	Peu trié
2 - 4	Très peu trié
4 et +	Extrêmement peu trié

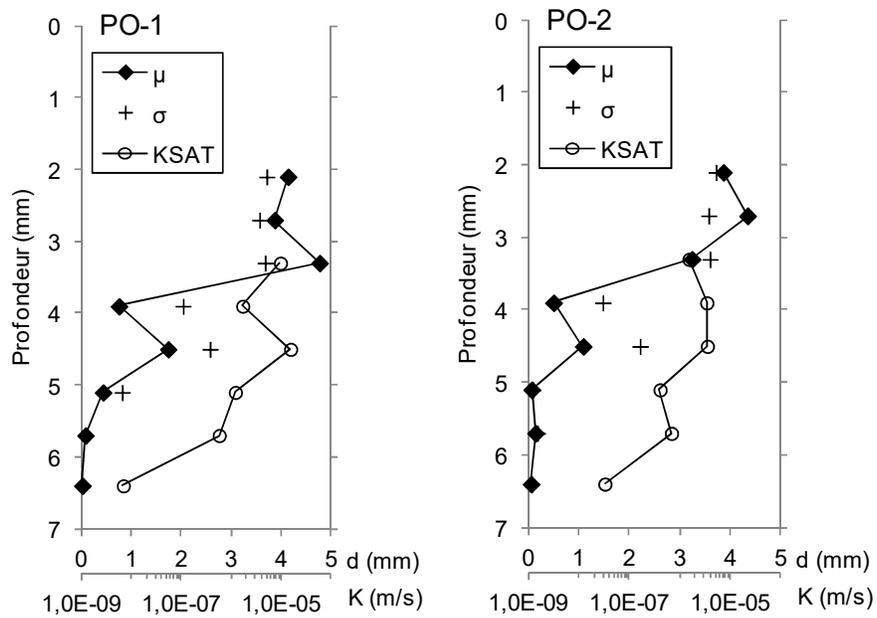


Figure 4.2. Moyenne du diamètre des grains (μ (mm)), de l'écart-type (σ (mm)) et de la conductivité théorique calculée à l'aide de la formule de Kozeny-Carman (KSAT) en fonction de la profondeur. Le nom des puits a été abrégés pour simplifier le tableau (ex. PO1 = PO11-408-1).

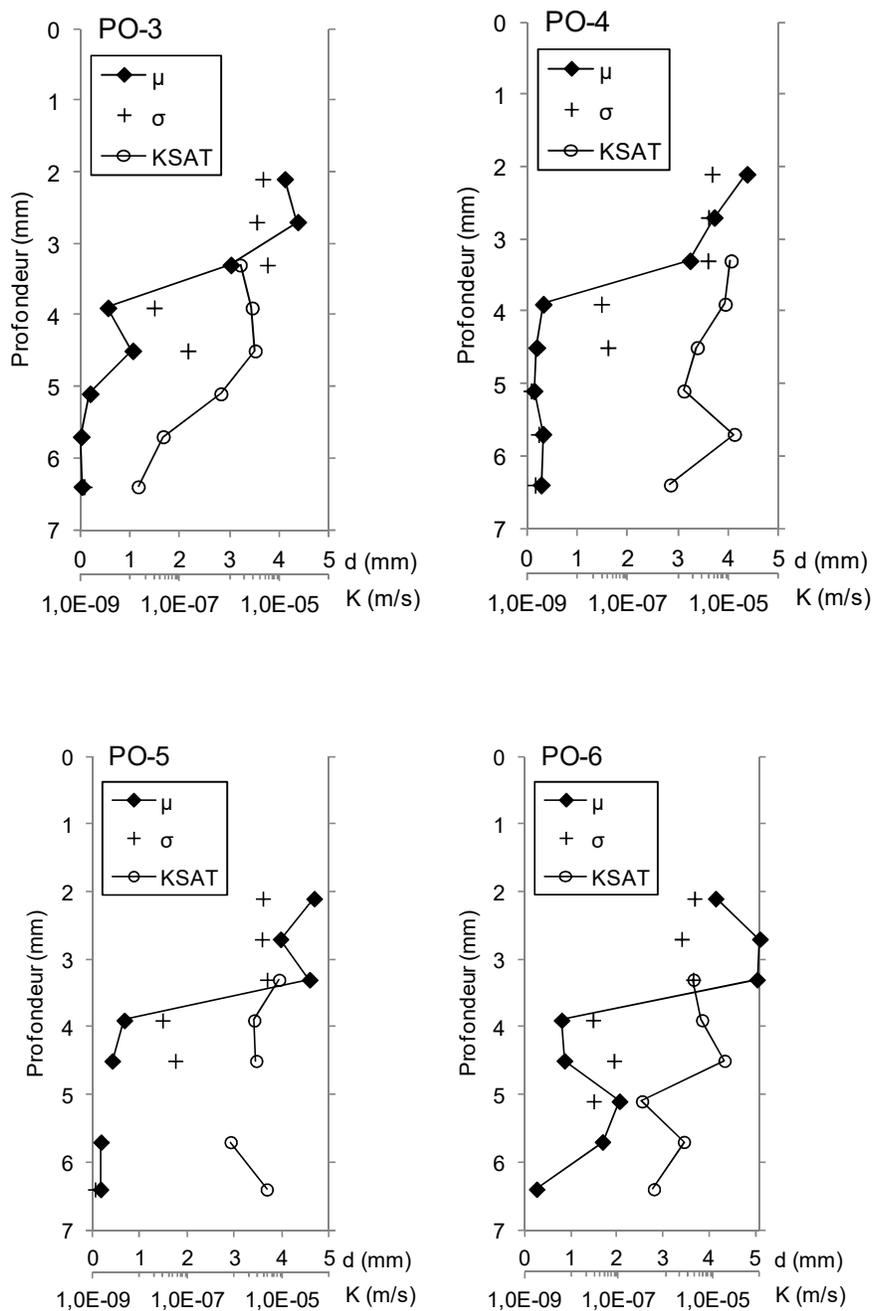


Figure 4.2 (suite). Moyenne du diamètre des grains (μ (mm)), de l'écart-type (σ (mm)) et de la conductivité théorique calculée à l'aide de la formule de Kozeny-Carman (KSAT) en fonction de la profondeur. Le nom des puits a été abrégés pour simplifier le tableau (ex. PO1 = PO11-408-1).

Ces profils montrent que le diamètre moyen des grains de même que la conductivité hydraulique théorique diminuent avec la profondeur. La conductivité théorique diminue de 2 à 3 ordres de grandeur avec la profondeur, ce qui a un impact significatif sur les propriétés d'écoulement dans ces couches inférieures. De 3 à 4,5 m de profondeur, donc à l'intérieur des couches de gravier et de sable, la conductivité hydraulique théorique correspond généralement à la conductivité hydraulique moyenne mesurée lors des essais à chocs hydrauliques (section 4.2), soit 10^{-5} m/s. Cependant, les profils indiquent que ces essais de terrain ne seraient pas représentatifs de la conductivité hydraulique des couches plus silteuses situées au-delà de 4,5 m de profondeur. Alors que l'horizon constitué par les couches grossières sera désaturé lors de la réhabilitation, les couches sous-jacentes moins perméables sont visées par l'application du lavage de sol. La faible perméabilité va influencer l'efficacité du lavage de sol par l'approche de mobilisation.

Aussi les valeurs de σ sont toutes supérieures à 1 mm et vont jusqu'à près de 4 mm, ce qui témoigne d'une granulométrie peu triée à extrêmement peu triée. Une telle distribution granulométrique peut réduire la perméabilité des dépôts grossiers de sable et gravier, qui peuvent alors exhiber des perméabilités plus faibles que si les dépôts étaient bien triés.

Minéralogie

Les résultats de l'analyse minéralogique effectuée à l'aide de la solution d'HCl sont présentés au Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Contenu en minéraux calcaireux d'après l'intensité de l'effervescence observée

Cuillère #:	4	5	6	7	8	9	10	11
Profondeur:	1,8 - 2,4	2,4 - 3,0	3,0 - 3,6	3,6 - 4,2	4,2 - 4,8	4,8 - 5,4	5,4 - 6,1	6,1 - 6,7
PO1	5-10%	5-10%	>10%	>10%	>10%	>10%	0,5-1%	<0,5%
PO2	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	2-5%	<0,5%
PO3	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	5-10%	<0,5%	n/a
PO4	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	5-10%	2-5%	n/a
PO5	>10%	>10%	>10%	>10%	n/a	5-10%	<0,5%	<0,5%
PO6	>10%	>10%	>10%	>10%	>10%	<0,5%	<0,5%	n/a

Note : Le nom des puits a été abrégés pour simplifier le tableau (ex. PO1 = PO11-408-1).

Globalement, les résultats indiquent que les sols qui ont été utilisés pour remblayer le site sont de nature calcaireuse (>10% massique), alors que ceux qui se trouvent entre 5,4 m et la couche d'argile marine sont d'une autre origine, et constituent potentiellement des sols déjà en place

au moment du remblayage. Aussi, l'unité d'argile marine n'est pas calcaireuse. Sa couleur une fois séché est d'ailleurs visiblement plus pâle que les autres sols.

La présence de carbonates dans la formation à traiter est d'une importance capitale pour la réhabilitation du site à l'aide de solution tensioactive. En effet, les carbonates modifient la mouillabilité du milieu en le rendant mouillant à la phase organique. La mouillabilité est considérée comme le facteur le plus important pour le déplacement de l'huile par l'eau dans le domaine de l'ingénierie de réservoir (Lefebvre, 2006). Lorsque l'eau est le fluide mouillant, l'eau occupe les pores les plus fins et l'huile est piégée au centre des plus gros pores. Étant plus accessible et se trouvant dans la partie mobile de la porosité du sol, celle qui participe à l'écoulement, il est donc plus facile pour une solution de lavage de mobiliser la phase organique vers un puits d'extraction. Lorsque la mouillabilité est intermédiaire, ou lorsque l'huile est le fluide mouillant, alors c'est l'huile (dans ce cas-ci le xylène) qui occupe les plus petits pores et les pores en cul-de-sac. Le xylène a donc plus de chance de se retrouver dans la fraction immobile de la porosité, soit celle qui ne participe pas à l'écoulement. La porosité de transport a été évaluée par un essai de traçage (section). Ce phénomène est amplement documenté dans la littérature scientifique (ex. Dwarakanath et al., 2002).

Ces résultats préliminaires d'analyse minéralogique seront confirmés par les analyses de l'UQAT lorsque les résultats de cette dernière seront disponibles.

Contamination en xylène

La concentration en xylène dans les sols en fonction de la profondeur est présentée sur les profils de la Figure 4.3. Le but de cette figure étant d'identifier une tendance avec la profondeur, seuls les forages pour lesquels 3 échantillons ou plus ont été analysés sont présentés. Cette figure montre que, à l'intérieur de la zone saturée, le xylène se retrouve dans l'horizon compris entre le sommet de la nappe (3 m ou plus profond) et la profondeur de 5,5 m. Les plus fortes concentrations se trouvent entre 4 et 5 m de profondeur.

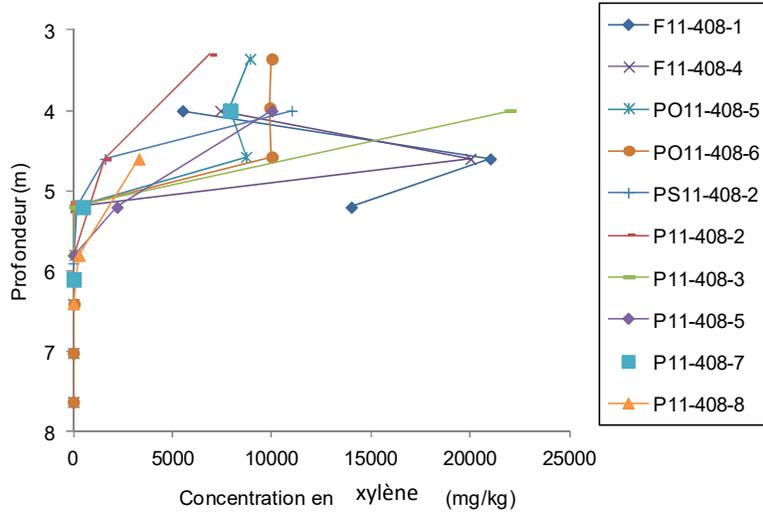


Figure 4.3. Concentration en xylène en fonction de la profondeur à l'intérieur du secteur de l'essai pilote

La Figure 4.4 présente la distribution spatiale des concentrations en xylène dans l'horizon le plus contaminé d'après la figure 4.3, soit celui compris entre 4,2 et 4,8 m de profondeur.

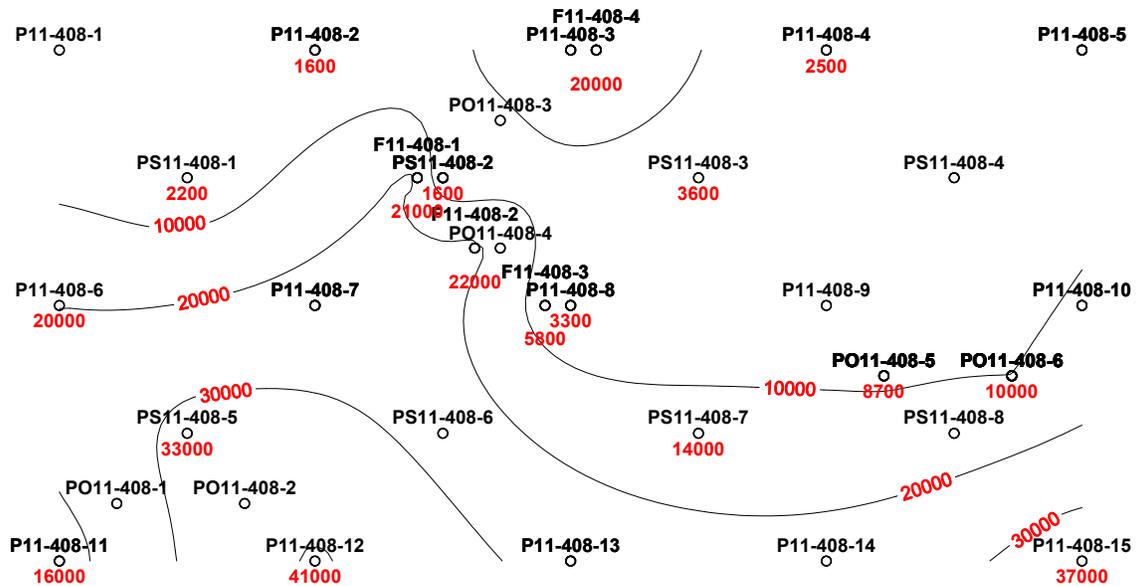


Figure 4.4. Concentration en xylène entre 4,2 et 4,8 m de profondeur (mg/kg)

La figure 4.4 permet de constater que les concentrations en xylène dans l'horizon le plus contaminé ont tendance à croître vers le centre du réservoir (situé au bas de la figure). Aussi, les concentrations maximales observées à cette profondeur, soit plus de 20 000 mg/kg, représente

une saturation en xylène de 13% et plus. De telles concentrations résiduelles ont été obtenues lors de la contamination des colonnes de sols. On peut donc conclure que la quantité de xylène en place au moment d'entreprendre le lavage de sol serait suffisante pour mobiliser une partie de xylène, tel qu'observé lors de certains essais en colonne.

Caractérisation de l'eau souterraine

Les résultats de la caractérisation de l'eau souterraine sont présentés au Tableau 4.4 (échantillon P11-408-7-4H) prélevé suite à l'essai de pompage).

Tableau 4.4. Propriétés physico-chimique de l'eau souterraine (mesures en laboratoire)

Paramètres	Unité	Limite de détection rapportée	Valeur mesurée
pH	-	n/a	7,8
Conductivité électrique	mS	n/a	1,8
Matière en suspension	mg/L	2	10
Dureté	mg/L	1	750
Fer dissous	mg/L	0,1	0,3
Fer total	mg/L	0,1	1,7
Manganèse dissous	mg/L	0,003	0,15
Manganèse total	mg/L	0,003	0,14
Magnésium	mg/L	1	62
Calcium	mg/L	1	200
Potassium	mg/L	0,2	12

Ces analyses indiquent la présence de minéraux carbonatés (calcite, 200 mg/L), une dureté élevée (750 mg/L) et un pH de 7,8. La dureté dépend du contenu en carbonate de calcium et une eau à 750 mg/L est considérée comme très dure. Ces propriétés sont importantes à considérer lors de la mise au point de la solution de lavage. Elles confirment ce qui a été observé lors des essais en fioles et lors de la caractérisation des sols: le milieu est en partie carbonaté, chargé positivement et a un effet tampon sur ce qui est acide ou chargé négativement. Les solutions de lavage à pH acide ou anionique ne peuvent donc pas être considérées pour la réhabilitation du site. Aussi, la dureté de l'eau souterraine pourrait limiter le pouvoir moussant des solutions de lavage, et un changement de pH de cette eau pourrait entraîner la précipitation de la calcite et autres carbonates.

Caractérisation des interactions eau-sol-xylène

Le graphique qui a été utilisé pour déterminer le K_D du xylène est présenté à la Figure 4.5 (a). Le K_D correspond à la pente de la droite obtenue sur le graphique, soit $5,03 \times 10^{-3} \text{ m}^3_{(\text{eau})}/\text{Kg}_{(\text{solide})}$. À partir de cette valeur de K_D calculée pour le sol, l'eau et le contaminant prélevés sur le site, il est possible de prédire les concentrations dans les sols en fonction de concentrations mesurées dans l'eau souterraine (Figure 4.5 (b)).

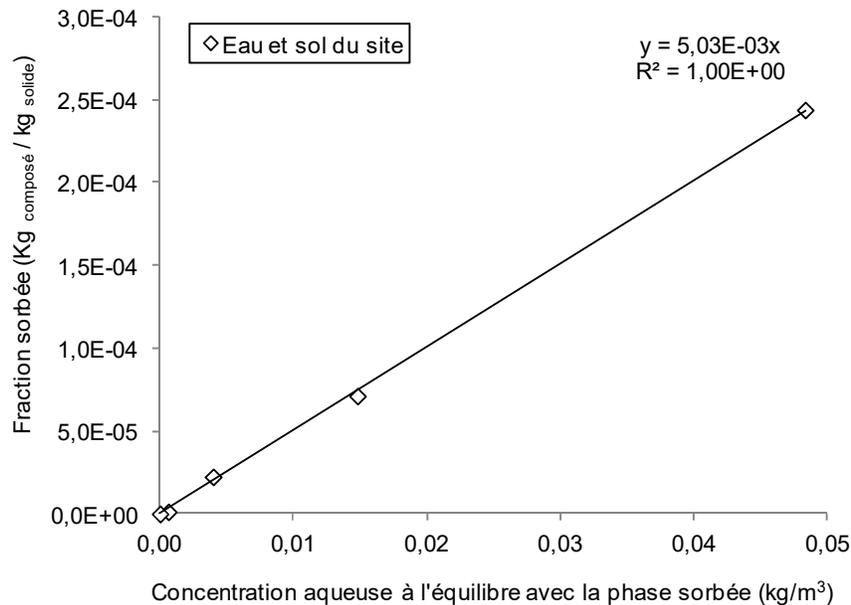


Figure 4.5 (a). Fraction sorbée de xylène ($\text{Kg}_{\text{composé}} / \text{kg}_{\text{solide}}$) en fonction de la concentration aqueuse à l'équilibre avec cette phase sorbée (kg/m^3)

Par extrapolation, la Figure 4.5 (b) montre qu'une concentration de 500 mg/kg devrait être retrouvée dans les sols qui sont à l'équilibre avec une eau souterraine qui contient 100 mg/l de xylène (valeur moyenne mesurée dans l'eau souterraine présente dans le secteur de l'essai pilote). Aussi, le critère C pour les sols (50 mg/kg) serait dépassé lorsque le sol est à l'équilibre avec une eau souterraine contenant plus de 10 mg/l de xylène. Ces données sont valides en l'absence de phase libre en contact avec le sol. Des analyses de minéralogie et de matière organique qui sont en cours sur des échantillons représentatifs du sol du site permettront de mieux expliquer ce phénomène.

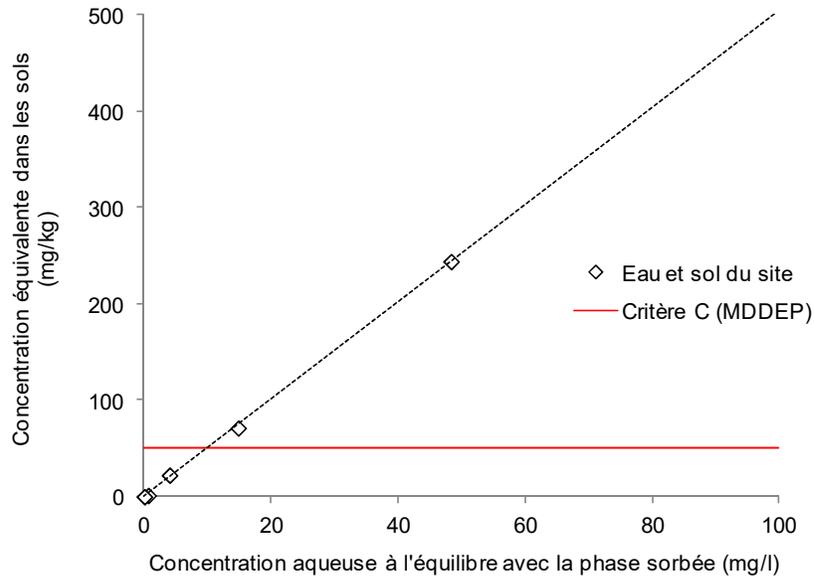


Figure 4.5 (b). Concentrations en xylène dans les sols à l'équilibre avec les concentrations en xylène dans l'eau souterraine, estimée à partir du K_D

La Figure 4.6 montre l'impact du tensioactif, du pH basique et de la présence d'un alcool sur cette valeur de K_D . La Figure 4.6 montre que les ingrédients potentiels de la solution de lavage ont un impact sur la fraction sorbée sur les particules de sol. La présence de tensioactif augmente la fraction sorbée sur les particules de sol de 60%, alors que la présence d'alcool augmente davantage cette valeur. L'ajustement à un pH basique permet de réduire l'adsorption du xylène sur les sols, probablement en réduisant la fraction de tensioactif adsorbée par rapport à celle en condition de pH neutre.

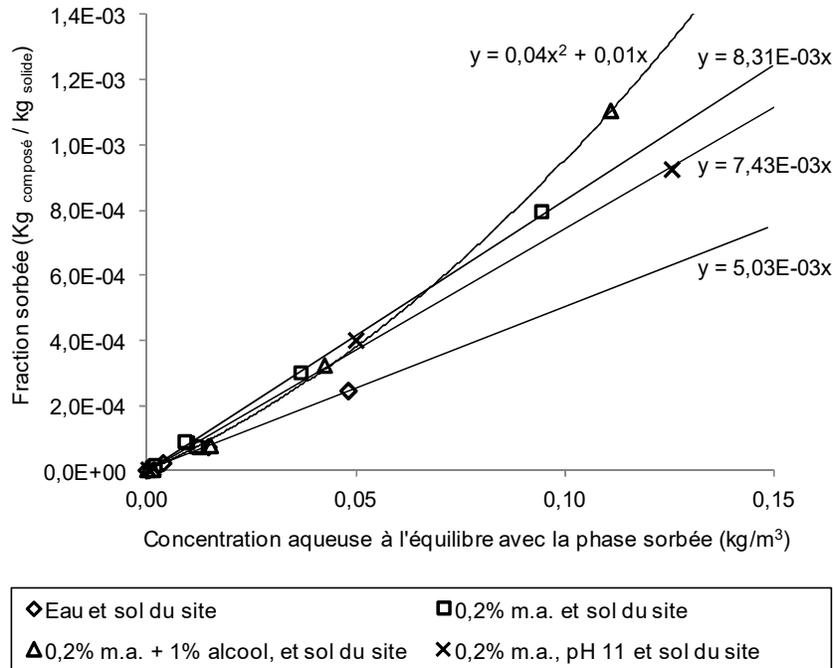


Figure 4.6. fraction sorbée de xylène (Kg composé / kg solide) en fonction de la concentration aqueuse à l'équilibre avec cette phase sorbée (kg/m³) en présence de TENSIOACTIF E (ou matière active (m.a.), à 0,2% massique), en condition basique (pH 11) et en présence d'alcool (1% massique de n-butanol)

En raison de ces observations et de celles présentées plus loin dans ce rapport concernant l'adsorption du xylène sur le charbon activé des filtres de traitement des effluents, l'utilisation d'un alcool dans la solution de lavage a été proscrite.

4.2 Réalisation d'essais à choc hydraulique pour l'évaluation de la conductivité hydraulique dans les nouveaux puits (Phase 3, Activité 12)

Méthodologie

Les essais à choc hydraulique ont été réalisés par l'INRS (PO11-408-5 et PO11-408-6) et par TechnoRem (27 autres puits de la zone de l'essai pilote). Les essais ont été réalisés en retirant instantanément à l'aide d'une écope près de 1L d'eau souterraine et en mesurant la variation de la charge hydraulique dans les puits testés à l'aide d'un capteur de pression immergé dans les puits sous la zone de variation du niveau d'eau. Les données ont ensuite été interprétées à l'aide

de la méthode de Bouwer-Rice. Cette méthode est préconisée dans le cas où la crépine du puits testé n'est pas complètement immergée dans la zone saturée, et que le niveau d'eau pendant l'essai varie à l'intérieur du puits et du massif filtrant entourant la crépine (sable de silice).

Résultats

Les résultats des essais sont présentés à la Figure 4.7. Les valeurs mesurées de conductivités hydrauliques à l'intérieur de la zone de l'essai pilote varient de $6,9 \times 10^{-6}$ m/s à $2,3 \times 10^{-4}$ m/s, pour une moyenne géométrique de $3,5 \times 10^{-5}$ m/s. Cette variation correspond à celle observée lors des essais antérieurs (section 2.1) et montre l'ampleur de l'hétérogénéité du site sur cette propriété qui contrôle l'écoulement des fluides dans le milieu poreux.

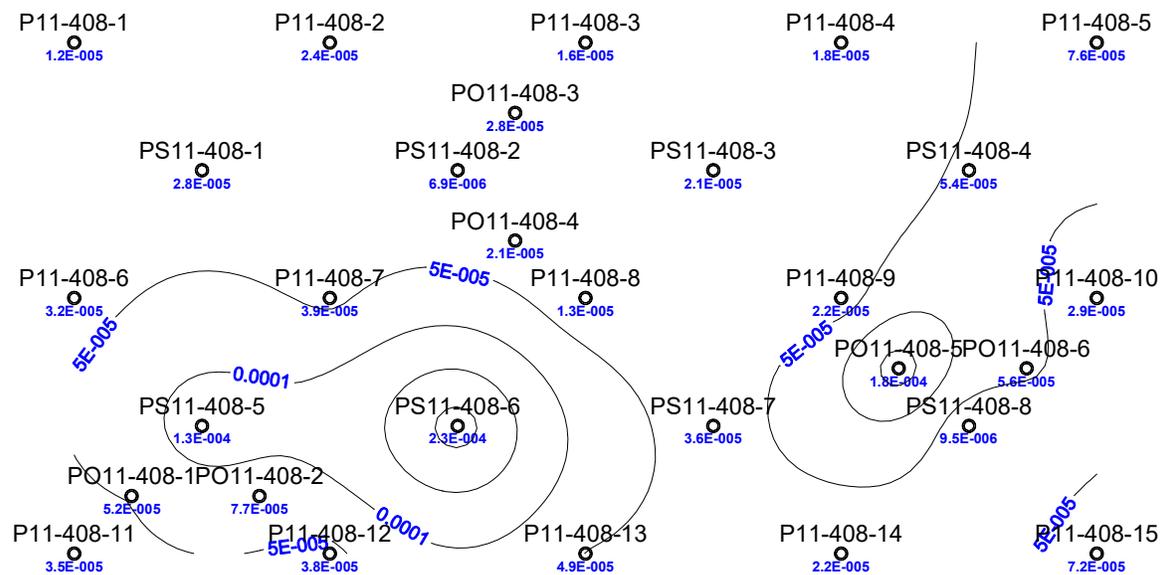


Figure 4.7. Conductivités hydrauliques mesurées in-situ (m/s)

Au moment de réaliser ces essais (mois de juin et juillet 2011), le sommet de la nappe se trouvait à près de 3 m de profondeur. Hors, l'analyse détaillée de la granulométrie en fonction de la profondeur telle que présentée au Tableau 4.1 indique la présence d'une couche contenant 50% de gravier plus dans les puits PO11-408-1 à PO11-408-6. La présence de gravier en fraction importante (de 16 à 52%) se poursuit jusqu'à 4,2 m de profondeur. Les résultats présentés à la Figure 4.7 sont donc représentatif de cette couche de gravier. L'analyse de la variation de la conductivité hydraulique en fonction de la profondeur présentée à la Figure 4.2

montre que la conductivité hydraulique des dépôts situés sous cette couche graveleuse pourrait être d'au moins 2 ordres de grandeur plus faible.

4.3 Essai de traçage (Phase 3, Activité 13)

L'application de la technologie du lavage de sol aux solutions tensioactives est basée sur la circulation dans le milieu poreux d'une solution de lavage. L'efficacité de récupération des hydrocarbures (déplacements miscible ou immiscible) dépend du contact qui peut être établi entre les tensioactifs et le contaminant. Un essai de traçage a donc été réalisé sur une portion du site de l'essai pilote dans le but de déterminer les paramètres d'advection/dispersion du milieu poreux. Les paramètres recherchés étaient (1) la porosité de transport (ou porosité efficace); et (2) la dispersivité longitudinale (α);

Méthodologie

Aménagement de la cellule d'essai et des puits d'observation

La cellule d'essai consiste en un carré de 5 m par 5 m avec, aux quatre coins, des puits de pompage (Figure 4.8). Le puits d'injection se trouve au centre de la cellule, et deux puits d'observation se trouvent à mi-chemin entre deux puits de pompage et le puits d'injection. Contrairement aux puits de pompage, l'eau prélevée dans les puits d'observation n'est pas diluée par celle qui se trouve à l'extérieur de la cellule. C'est donc à partir de ces deux puits d'observation que tous les échantillons ont été recueillis et que l'ensemble des mesures ont été faites.

La profondeur de la nappe au moment de l'essai était de 3,0 m, et la profondeur de l'argile est de 6,2 m. La zone à traiter s'étend donc de 3,0 m à 6,2 m de profondeur. L'essai de traçage a donc été réalisé dans cet intervalle.

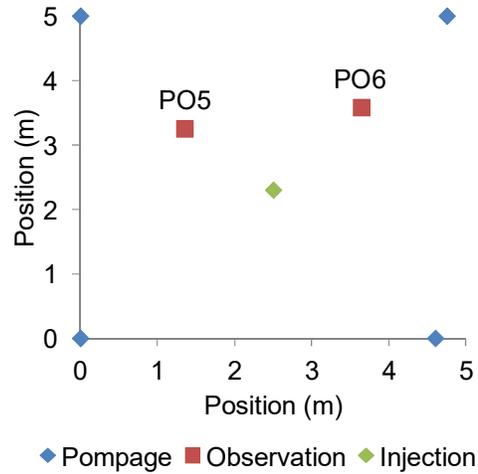


Figure 4.8. Vue en plan de la cellule de traitement : les 4 puits de pompages sont P11-408-9, P11-408-10, P11-408-14 et P11-408-15, alors que les deux puits d’observation sont PO11-408-5 (PO5) et PO11-408-6 (PO6). Le puits d’injection est PS11-408-8.

Afin de mesurer l’impact de l’hétérogénéité du site sur la distribution in situ de solutions de lavage, 4 niveaux d’échantillonnage ont été aménagés dans chacun des puits d’observation (Figure 4.9). Les niveaux ont été séparés par des bouchons de bentonite de 5 cm d’épaisseur. Au centre de chacun des niveaux, une crépine en acier inoxydable de 15 cm de hauteur a été installée à l’intérieur d’un sable de silice de grade 1.

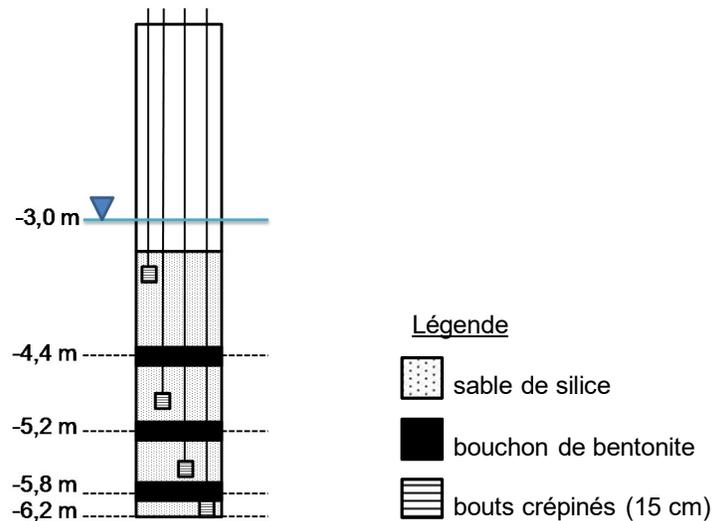


Figure 4.9. Détail de l’aménagement des puits d’observation.

Suivi de l'essai, procédure d'échantillonnage et analyses

L'injection de la solution de traçage dans le puits d'injection s'est faite de façon gravitaire. Le débit d'injection était suivi à l'aide d'un débitmètre à flotte et maintenu constant à l'aide d'une valve. Pendant l'essai, le volume injecté dans la formation en fonction du temps a été suivi à l'aide d'un compteur d'eau installé sur la ligne d'injection menant au puits.

Des pompes péristaltiques ont été installées pour chacun des intervalles à échantillonner. Avant chaque échantillonnage, l'eau des puits d'observation était purgée en mode «LOW-FLOW» jusqu'à ce que le pH, la conductivité électrique et la température de l'eau souterraine soient stables (le pH devait respecter un écart de 0,1, la conductivité devait respecter un écart de 1% et la température devait aussi respecter un écart de 1%). Ces paramètres ont été mesurés à l'aide d'une sonde YSI. Ensuite, la dernière mesure effectuée avec la sonde YSI était notée et un échantillon était prélevé dans une fiole afin d'être envoyé au laboratoire pour déterminer la concentration exacte de traceur dans l'échantillon. La concentration en chlorure a été déterminée à l'aide d'une électrode spécifique.

Préparation et séquence d'injection de l'essai de traçage

La séquence d'injection pour l'essai de traçage s'est déroulée tel qu'illustré à la Figure 4.10. D'abord, 0,5 m³ d'eau ont été injectés pour permettre l'établissement d'un régime permanent (niveaux d'eau stabilisés dans les puits). Ensuite, 7,5 m³ d'eau avec une concentration de 850 mg/L de Cl⁻ ont été injectés. La concentration en chlorure a été fixée en fonction du critère de rejet dans les eaux de surface et égout, qui est de 860 mg/L. Des essais préalables avaient montré que l'impact de cette concentration sur la conductivité électrique de l'eau souterraine était significatif, et ce paramètre a été utilisé sur le terrain pour un suivi en temps réel de la progression de la solution de traçage dans la cellule d'essai. Le rinçage a été entamé uniquement lorsque les conductivités électriques aux puits d'observation ont atteint une valeur stabilisée. 7,2 m³ d'eau ne contenant pas de sel en solution a été injectée suite au banc de solution de traçage.

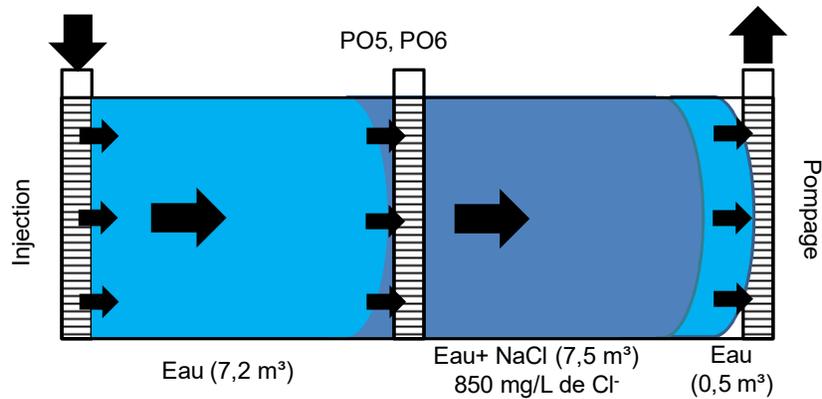


Figure 4.10. Séquence d'injection – essai de traçage

Traitement des données et interprétation des résultats

Le traitement des données et l'interprétation des résultats de l'essai de traçage a été réalisée selon la séquence présentée dans les sections suivantes. Par souci de concision, ces sections se limitent au traitement et à l'interprétation des concentrations en chlorures mesurées aux puits d'observation PO11-408-5 et PO11-408-6 (PO-5 et PO-6).

Courbes de restitutions

Les concentrations en chlorure dans les échantillons prélevés aux puits d'observation PO-5 et PO-6 ont d'abord été portées en graphique en fonction du volume total de solution injectée (courbes de restitutions ou « *breakthrough curves* »). Ces graphiques permettent d'apprécier les réponses des différentes couches analysées.

Répartition théorique du volume de solution injectée dans les 4 horizons suivis

Le volume de solution injectée dans toute la zone saturée a du être réparti de façon théorique entre les 4 couches correspondant aux niveaux échantillonnés dans les puits d'observation. Cette répartition a été réalisée à partir de l'équation de Darcy pour l'écoulement radial :

$$Q = K \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \cdot \frac{dP}{dr}$$

Dans cette équation, Q correspond au débit volumétrique d'eau (m^3/s), K à la conductivité hydraulique saturée en eau (m/s), r à la distance radiale à partir du puits d'injection, h à la hauteur saturée de la couche, et dP/dr au gradient hydraulique exprimé en pression par rapport à la distance radiale.

Pour chacune des couches, les paramètres $2 \cdot \pi \cdot r \cdot \frac{dP}{dr}$ sont considéré constants (hypothèse de travail), et le débit est donc proportionnel au produit $K \cdot h$. Ce produit a été obtenu pour chacune des couches correspondant aux niveaux échantillonnés dans les puits d'observation.

Estimation de la porosité de transport et de la dispersivité longitudinale

Pour chacune des couches suivies, une courbe de restitution présentant la concentration normalisée en chlorures (C/C_0) en fonction du volume normalisé de solution injecté dans la couche a été tracée. Le volume normalisé correspond au volume théorique calculé précédemment qui est injecté dans une couche, divisé par le volume des vides théoriques de la couche ($V_{vides} = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \vartheta$), où porosité totale du site ϑ correspond à celle mesurée en laboratoire lors de la réalisation d'essais en colonne (0,33). Ensuite, la solution d'Ogata-Banks pour l'équation d'advection-dispersion en coordonnées radiales a été utilisée pour reproduire les résultats (selon Butler, 1991, et présenté dans Martel et al., 2004) :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{r^2/R^2 - PV}{2\sqrt{PV/Pe}} \right)$$

Cette équation a été adaptée à l'aide du principe de superposition pour représenter le pulse de solution de traçage ($C/C_0 = 1$) suivi de la solution de rinçage ($C/C_0 = 0$). Les résultats obtenus aux puits PO-5 et PO-6 ont été traités indépendamment. Pour chacun des PO, la limite radiale du domaine (R) a été fixée à la distance radiale des point de mesure (r) ($r^2/R^2 = 1$). Afin de d'obtenir une bonne correspondance entre les courbes de restitutions obtenues expérimentalement et celles prédites par la solution analytique, deux variables ont été ajustées dans l'équation d'Ogata-Banks : la porosité de transport (ϑ_T), et la dispersivité longitudinale (α_L). La porosité de transport est ajustée via le volume des pores ($PV = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \vartheta_T$), et la dispersivité longitudinale est ajustée via le nombre de Peclet ($Pe = L / \alpha_L$, avec $L = r = R$). Ces par ces deux ajustements que la solution d'Ogata-Banks a permis de déterminer la porosité de transport (ϑ_T), et la dispersivité longitudinale (α_L) de chacune des couches suivies pendant l'essai.

Résultats

Courbes de restitutions générales

La Figure 4.11 présente les courbes de restitution obtenues aux puits d'observation PO-5 et PO-6, pour chacun des 4 niveaux échantillonnés. Les textures indiquées dans la légende sont celles inscrites dans les journaux de forage

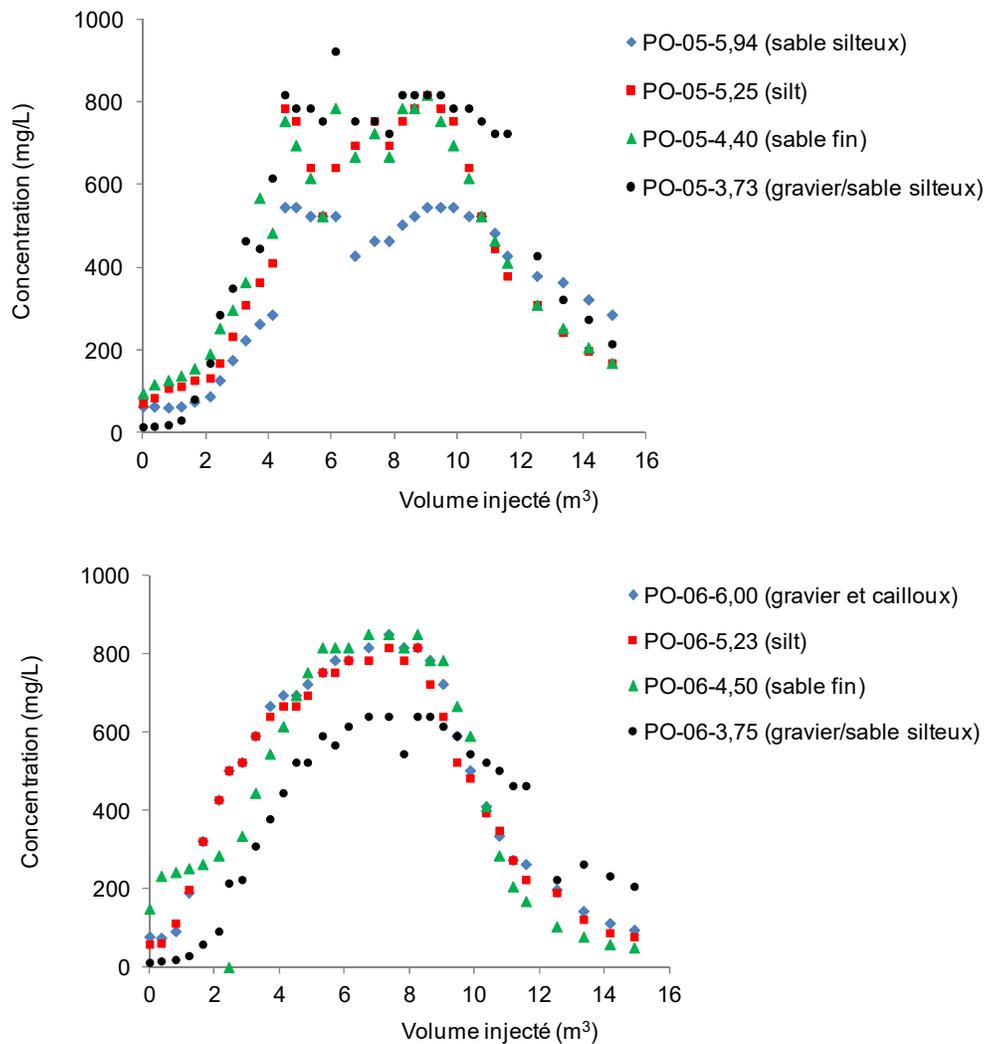


Figure 4.11. Courbe de restitution du traceur aux puits PO-5 et PO-6

Les concentrations initiales en chlorure dans l'aquifère se situaient sous 100 mg/L. Dans les deux cas (PO-5 et PO-6), les réponses observées aux 4 niveaux d'échantillonnage sont généralement semblables, mais on note une différence dans l'amplitude de la variation en $[Cl^-]$ de même qu'un décalage de la hausse initiale en $[Cl^-]$ par rapport au volume total injecté. Dans le cas de PO-5, une première hausse subite est observée entre 4 et 7 m³ injectés. Elle ne peut être simplement expliquée par des conductivités hydrauliques différentes à l'intérieur d'un même niveau échantillonné car cette hausse est généralisée pour tous les niveaux suivis.

Un bilan de masse a été effectué à partir des concentrations moyennes en chlorures mesurés au puits PO-6. La masse de chlorure injecté était de 6,5 kg, et la masse cumulative de chlorures représentée par la somme des produits des concentrations et du volume injecté pour chaque intervalle d'échantillonnage est de 6,4 kg. Ce bilan de masse permet de conclure que l'échantillonnage a été représentatif de la solution injectée.

Répartition théorique du volume de solution injectée dans les 4 horizons suivis

La Figure 4.12 rappelle l'estimation des conductivités hydrauliques obtenues selon la profondeur à partir des granulométries.

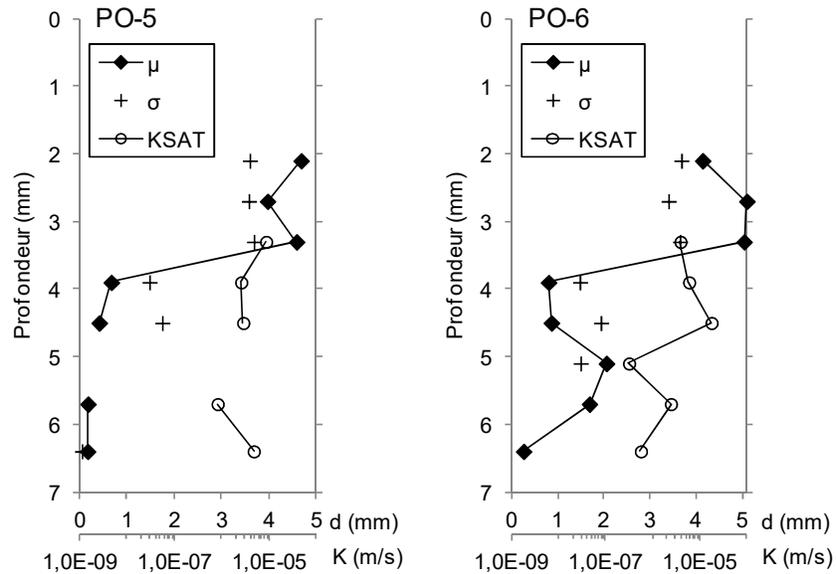


Figure 4.12. Moyenne du diamètre des grains (μ (mm)), de l'écart-type (σ (mm)) et de la conductivité théorique calculée à l'aide de la formule de Kozeny-Carman (KSAT) en fonction de la profondeur

Les caractéristiques des couches correspondant aux intervalles échantillonnés sont présentées au Tableau 4.5. Dans le cas où une couche recoupe plusieurs échantillons de sols pour lesquels la conductivité hydraulique a été calculée, la moyenne géométrique des valeurs est considérée.

Tableau 4.5 Conductivité hydraulique théorique des horizons crépinés pour le suivi de l'essai

Paramètre	Unité	Couches			
		PO-05-5,94	PO-05-5,25	PO-05-4,40	PO-05-3,73
Épaisseur (h)	(m)	0,40	0,63	0,79	1,30
Profondeur base	(m)	6,20	5,80	5,17	4,38
Profondeur sommet	(m)	5,80	5,17	4,38	3,08
K (Kozeny-Carman)	(m/s)	8,10E-07	8,10E-07	2,80E-06	4,73E-06
$Q_{couche}/(2\pi r \cdot dP/dr)$	(m ² /s)	3,24E-07	5,10E-07	2,21E-06	6,15E-06
$Q_{total}/(2\pi r \cdot dP/dr)$	(m ² /s)	9,19E-06			
Q_{couche}/Q_{total}	-	0,04	0,06	0,24	0,67

Paramètres	Unité	Couches			
		PO-06-6,00	PO-06-5,23	PO-06-4,50	PO-06-3,75
Épaisseur (h)	(m)	0,41	0,62	0,85	1,30
Profondeur base	(m)	6,20	5,79	5,17	4,32
Profondeur sommet	(m)	5,79	5,17	4,32	3,02
K (Kozeny-Carman)	(m/s)	2,40E-06	3,10E-07	1,70E-05	4,73E-06
$Q_{intervalle}/(2\pi r \cdot dP/dr)$	(m ² /s)	9,90E-07	1,92E-07	1,45E-05	6,15E-06
$Q_{total}/(2\pi r \cdot dP/dr)$	(m ² /s)	2,18E-05			
$Q_{intervalle}/Q_{total}$	-	0,05	0,01	0,66	0,28

Les caractéristiques des couches correspondant aux intervalles échantillonnés sont présentées au Tableau 4.5. Dans le cas où une couche recoupe plusieurs échantillons de sols pour lesquels la conductivité hydraulique a été calculée, la moyenne géométrique des valeurs est considérée.

La répartition du débit d'injection dans les 4 couches est également présentée dans le Tableau 4.5. Dans le puits PO-5, plus de 90% de l'écoulement de la solution de traçage aurait eu lieu dans la partie supérieure de la zone saturée, entre 3,08 et 5,2 m de profondeur. Comme c'est à cette profondeur que le sol y est le plus contaminé, cette situation devrait favoriser l'écoulement des solutions de lavage dans cet horizon. On observe la même situation dans le puits PO-6, et ce malgré la présence d'une couche plus perméable de sable et gravier au contact de l'argile. L'épaisseur de la couche de sable et gravier, lié à une conductivité hydraulique plus élevée mais quand même faible (10^{-6} m/s) expliquent ce phénomène.

Détermination de la porosité de transport et de la dispersivité longitudinale à partir de la solution radiale d'Ogata-Banks

Pour chacune des couches correspondant aux intervalles échantillonnés, la solution radiale d'Ogata-Banks a été ajustée aux données expérimentales en variant les valeurs de porosité de transport et de la dispersivité longitudinale. L'ajustement de la porosité de transport permet d'ajuster la courbe de restitution latéralement le long de l'axe des x, alors que l'ajustement de la dispersivité longitudinale permet d'ajuster la hauteur de la courbe selon l'axe des y. Les résultats sont présentés aux Figures 4.13 et 4.14 et au Tableau 4.6.

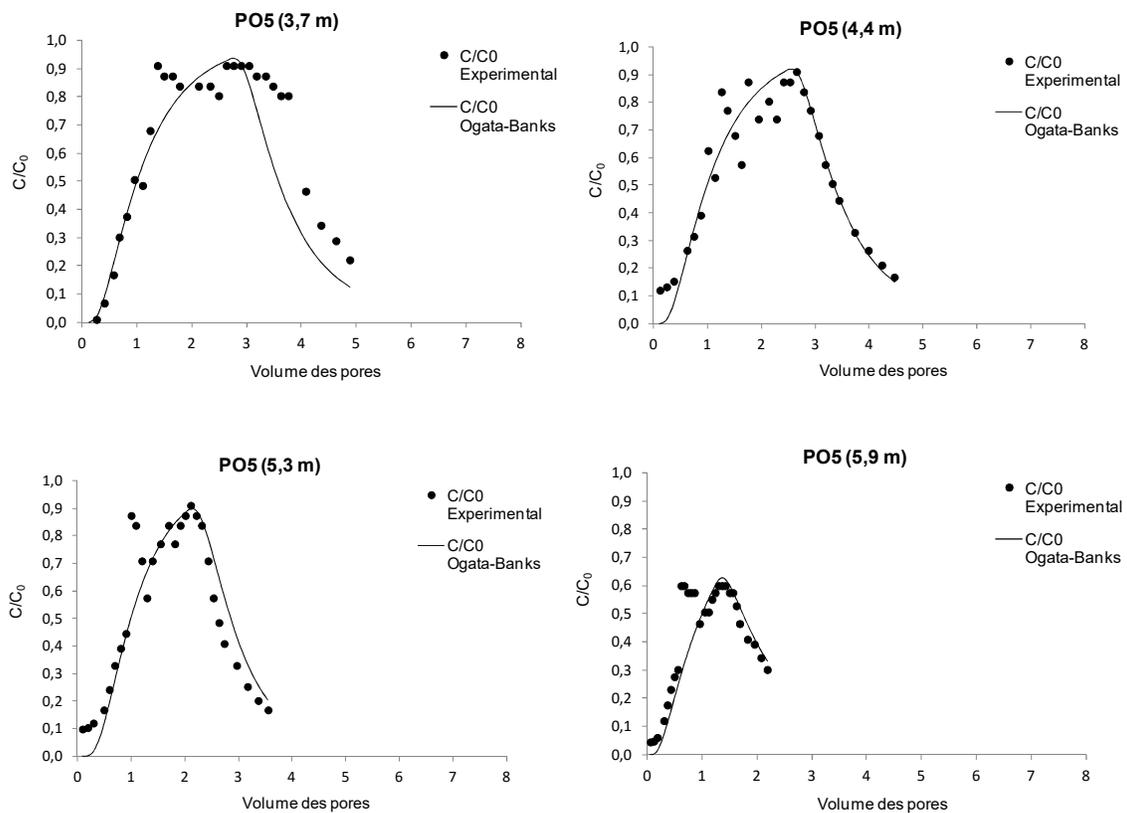


Figure 4.13. Solution radiale d'Ogata-Banks ajustée sur les courbes de restitution (PO-5)

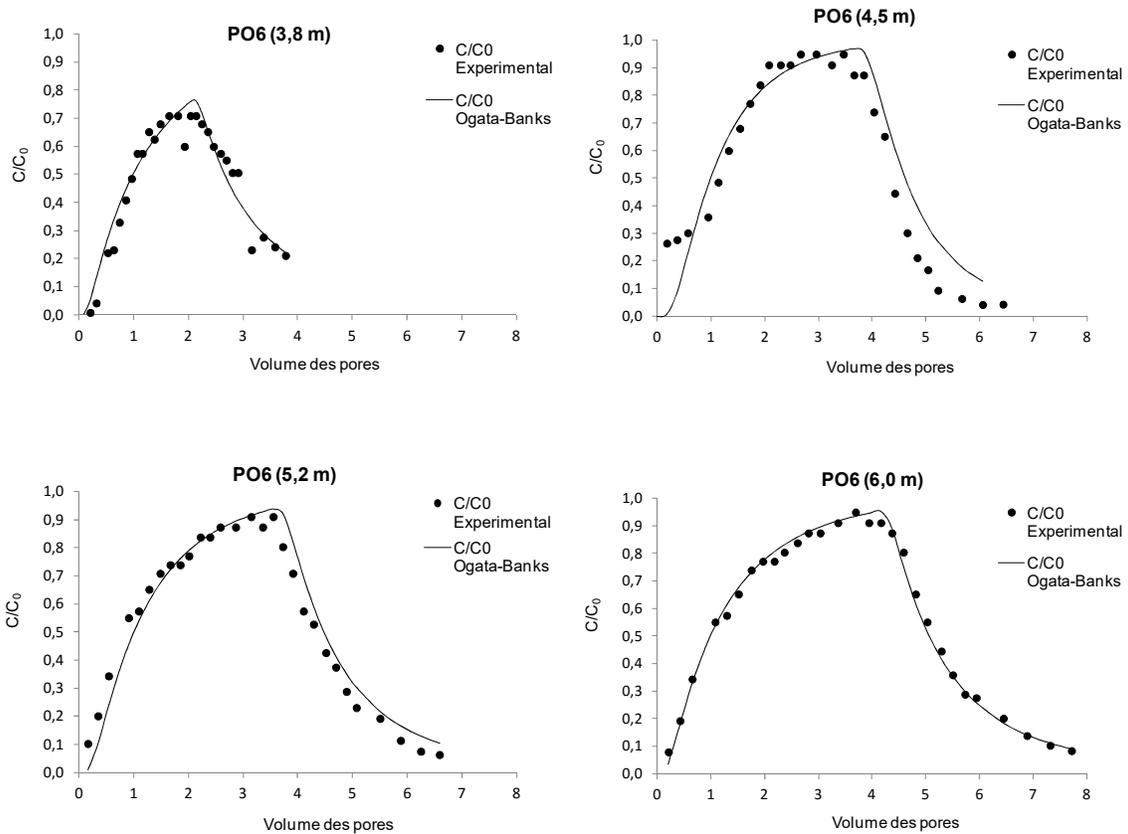


Figure 4.14. Solution radiale d'Ogata-Banks ajustée sur les courbes de restitutions (PO-6)

De façon générale, une bonne correspondance a pu être obtenue entre les données expérimentales et la solution radiale d'Ogata-Banks. Les seuls points qui ne sont pas bien représentés sont ceux correspondant à la première montée hâtive des concentrations en chlorures pour les 4 intervalles échantillonnés de PO-5.

Les valeurs moyennes mesurées pour la cellule utilisée pour l'essai de traçage sont de 0,1 pour la porosité de transport et de 0,6 m pour la dispersivité longitudinale.

Ces résultats montrent qu'une majeure partie de l'eau (ou du xylène) qui est présente à l'intérieur du milieu poreux ne participerait pas à l'écoulement lors de l'injection d'une solution aqueuse dans le milieu poreux et serait immobile. Si le xylène se trouve dans le 2/3 des pores qui ne participent pas à l'écoulement des solutions, alors sa récupération à l'aide d'une solution tensioactive sera certainement ardue.

Tableau 4.5. Valeurs ajustées de la porosité de transport (θ_T) et de la dispersivité longitudinale (α_L) pour les couches correspondant aux intervalles échantillonnés

PO-5				
Profondeur (m):	3,73	4,4	5,25	5,94
θ_T	0,17	0,11	0,04	0,065
α_L (m)	0,40	0,40	0,30	0,60
PO-6				
Profondeur (m):	3,75	4,5	5,23	6,00
θ_T	0,08	0,16	0,003	0,02
α_L (m)	1,00	0,50	0,70	0,80

4.4 Modélisation numérique d'écoulement du secteur de l'essai pilote (Phase 3, Activité 14)

Aucun travaux de modélisation n'ont été entrepris par l'INRS pendant la période couverte par le rapport. C'est TechnoRem qui a réalisé cette partie du projet, notamment pour la conception et le suivi de l'opération de rabattement de nappe et extraction multiphase.

4.5 Phase 1 de l'essai pilote : zone non-saturée et horizon fortement contaminé (0 à 1,5 m sous le niveau de la nappe) (Phase 3, Activité 15)

Cette activité n'a pas été réalisée, puisque le rabattement de la nappe était déjà entrepris lorsque la solution de lavage a finalement été mise au point et optimisée.

4.6 Phase 2 de l'essai pilote : zone de faible à moyenne concentration (1,5 à 4,0 m sous le niveau de la nappe) (Phase 3, Activité 16)

Objectifs

Tel que mentionné précédemment, l'approche par déplacement immiscible (ou mobilisation) a été privilégiée pour une application sur le terrain en raison de sa simplicité d'exécution et du potentiel élevé de récupération de masse de contaminant. Aussi, la faible concentration en tensioactifs permet de limiter l'impact de cette étape de lavage de sol sur le système actuelle de pompage, d'extraction multiphase et de traitement des effluents sur sable filtrant et charbon activé.

Les objectifs directement visés par la réalisation de cet essai pilote étaient les suivants:

- Mesurer la distribution in-situ d'une solution de lavage dans un patron d'injection et pompage en 5 point (5-spot);
- Mesurer l'impact d'une baisse de tension interfaciale de 24 mN/m à moins de 0,1 mN/m sur la mobilisation du xylène en phase libre à l'intérieur de la zone balayée par la solution de lavage;
- Obtenir des données sur la modification de la température et du pH du sol dans le but de concevoir un modèle numérique d'écoulement permettant l'optimisation d'une stratégie de récupération du xylène par déplacement immiscible (mobilisation) ou miscible (solubilisation);
- Identifier les limites de la stratégie testées en vue des essais d'optimisation qui seront réalisés à l'échelle intermédiaire en laboratoire à l'hiver et au printemps 2012.

Les essais en colonne laissaient prévoir une récupération entre 0% et 50% avec la solution de lavage mise au point et optimisée en laboratoire lors de la Phase 2 du projet.

Methodologie

Composition de la solution de lavage et stratégie d'injection

Les ingrédients composant la solution de lavage ont été sélectionnés en fonction des résultats obtenus lors de la phase 2 du projet de recherche. Le tensioactif sélectionné a été le TENSIOACTIF E, en raison de sa faible toxicité et de sa biodégradabilité (il s'agit d'un dérivé de l'huile de noix de coco), et de sa capacité à faible concentration (0,15% massique) d'abaisser la tension interfaciale entre l'eau souterraine et le xylène à moins de 0,1 mN/m, soit d'un facteur de 240.

De l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été ajouté dans la solution de lavage afin de prévenir l'adsorption du tensioactif sur les particules de sol en le rendant cationique, et aussi afin d'optimiser la baisse de tension interfaciale. Le dosage du NaOH a été établi en fonction de l'effet tampon des sols sur le pH aqueux évalué lors d'essais en colonne (Figure 4.15).

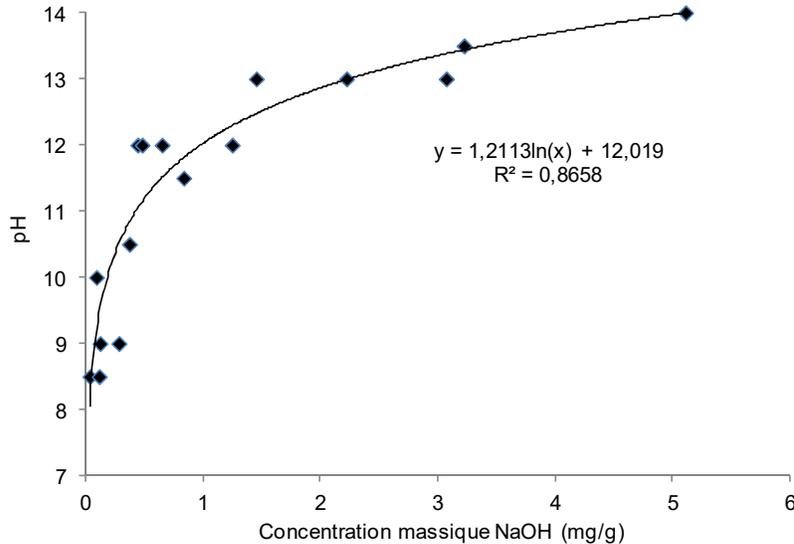


Figure 4.15. Quantité de NaOH requise pour élever le pH des solutions soumises à l'effet tampon des sols du site

Une concentration initiale de 10 g/l de NaOH a été choisie.

Aucun alcool n'a été ajouté à la solution. Les essais en lot ont démontré que le n-BuOH avait la capacité de baisser le point de fusion du xylène à moins de 2 °C à une concentration de 1% massique, mais seulement lorsque la solution d'alcool était mise en contact avec le xylène en phase liquide. Lorsque mis en contact avec le xylène déjà en phase solide, la solution d'alcool n'est pas parvenue à liquéfier le xylène. De plus, l'impact sur la mobilisation du xylène par l'alcool n'a pas été démontré clairement lors des essais en colonne. Finalement, les essais d'adsorption sur les media filtrant (sable et charbon) ont montré que l'alcool nuisait à l'adsorption du xylène.

Deux traceurs ont été employés pendant l'essai pilote, soit le chlorure de sodium (NaCl) et le bromure de potassium (KBr). Le NaCl a été ajouté à la solution de lavage contenant le TENSIOACTIF E à une concentration de 0,65 g/l pour permettre de suivre la distribution de la solution de lavage dans le secteur de l'essai. Le KBr a été ajouté à une concentration de 0,25 g/l aux 12 premiers m³ de solution de rinçage ne contenant pas de TENSIOACTIF E. La composition spécifique des différents bancs injectés pendant l'essai est présentée au Tableau 4.6.

Tableau 4.6. Stratégie d'injection

Séquence	NaOH	CAS	NaCl	KBr	Temps cumulatif	Volume séquence	Volume cumulatif	T° injection	pH injection
	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(hr)	(m ³)	(m ³)	(°C)	(-)
1. Conditionnement (T et pH)	10	0	0	0	28	15,4	15,4	40 - 50	13,3
2. Lavage (mobilisation) no.1	10	1,5	0,65	0	35	5,6	21,0	40 - 50	13,4
3. Lavage (mobilisation) no.2	0,6	1,5	0,65	0	69	22,4	43,4	40 - 50	11,4-13,1
4. Rinçage no.1	0	0	0	0,25	84	11,4	54,8	40 - 50	11,5
5. Rinçage no.2	0	0	0	0	108	17,0	71,8	40 - 50	9,0 - 10,0

La stratégie d'injection telle que présentée au Tableau 4.6 a débuté le 22 novembre 2011 à 22h50. Il s'agit donc du temps zéro de l'essai. Comme des tests d'injection ont eu lieu avant ce moment, certains graphiques présentent des volumes injectés cumulatifs négatifs. L'injection a été arrêtée à la fin de l'essai le 27 novembre à 12h00.

Équipement

La Figure 4.16 présente le schéma du procédé de réhabilitation testé lors de l'essai pilote. Douze réservoirs en HDPE d'une capacité de 1 m³ chacun ont été utilisés pour la préparation des solutions d'injection. Ces réservoirs étaient connectés à leur base en 2 séries de 6 réservoirs chacune (donc 6 m³ par série). Pendant l'essai, une série était en mode injection alors que l'autre était en mode préparation. Le changement d'une série à l'autre se faisait manuellement à l'aide d'un jeu de valve situé en amont de la pompe d'injection.

L'eau utilisée pour la préparation des solutions provenait du réservoir tampon des effluents traités. Les ingrédients utilisés pour la préparation des solutions étaient pesés à l'aide d'une balance domestique d'une précision de 1 g.

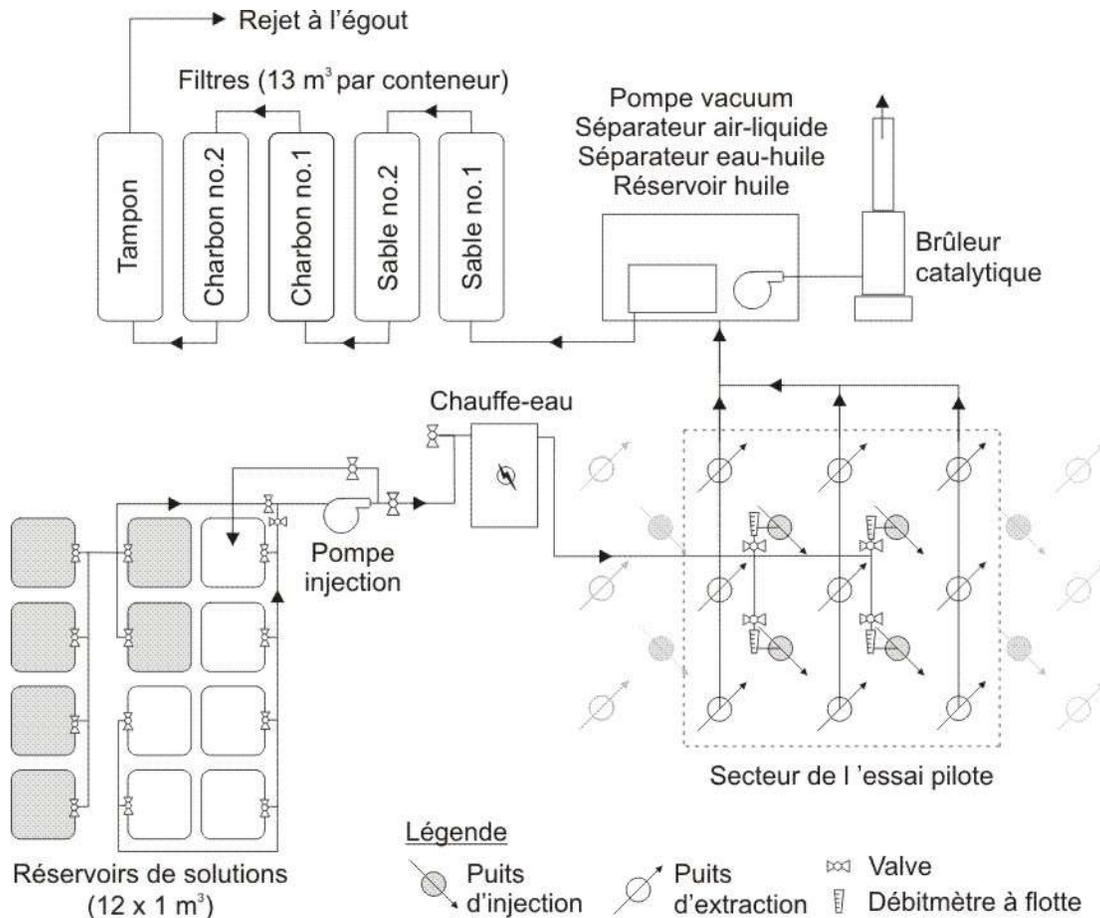


Figure 4.16. Schéma de procédé de l'essai pilote

La pompe d'injection utilisée était une pompe à centrifugation. Le débit de pompage de la pompe était contrôlé à l'aide d'une valve située sur une conduite de dérivation qui redirigeait une fraction des solutions pompées dans les réservoirs de préparation.

L'eau pompée était ensuite dirigée vers un compteur d'eau puis vers un chauffe-eau instantané de marque Thermolec de 36 kW. Le chauffe-eau était alimenté en courant triphasé de 600V à partir des installations de TechnoRem.

L'eau chauffée était ensuite dirigée dans le système de distribution reliant les 4 puits d'injection. Chaque puits était muni d'une tête de puits composée d'une valve d'ajustement du débit et d'un débitmètre à flotte. L'ajustement du débit d'injection dans chacun des puits d'injection se faisait donc manuellement et périodiquement en ajustant les 4 valves aux 4 puits d'injection et la valve de dérivation à la sortie de la pompe d'injection. Le débit était ainsi maintenu constant à un total de 11 L/min, soit 2,75 L/min/puits.

Suivi

Le Tableau 4.7 présente la stratégie du suivi des paramètres qui sont nécessaires à l'analyse de la performance de l'essai.

Tableau 4.7. Stratégie de suivi et d'échantillonnage lors de l'essai pilote

Paramètre	Point de mesure	Méthodologie	Précision	Fréquence
Volume total injecté	Compteur d'eau	Lecture directe	1 L	3 hrs
Température ligne d'injection	Chauffe-eau	Lecture directe (cadran)	2 °C	1hr
Pression ligne d'injection	Chauffe-eau	Lecture directe (cadran)	2 psig	1hr
Débit d'injection	Tête des puits d'injection (4x)	Débitmètre à flotte	1 L/min	1 hr
Niveau d'eau et température de l'eau souterraine	PO11-408-4 et PS11-408-6	Capteur de pression	<0,5cm <0,5°C	0,5 min
Niveau piézométrique et épaisseur de phase libre	Puits d'observation (2x) et de pompage (5x)	Sonde à interface	0,5 cm	2 hrs (PO) et 4 hrs (PP)
Paramètres physico-chimique (T, CE, pH)	Puits d'observation (2x) et de pompage (5x)	Sonde YSI	T : 0,1 °C CE : 0,1 mS/cm pH : 0,1	2 hrs (PO) et 4 hrs (P)
VOC dans l'air extrait	Sortie de la pompe vacuum	Appareil Eagle RKI		2 hrs
Température du sol en fonction de la profondeur	PS11-408-2, PO11-408-3, PO11-408-4, P11-408-3 et P11-408-8	Câble thermocouple	0,1 °C	2 à 4 hrs
Concentration en traceur et en xylène dans l'eau	PO11-408--3, PO11-408-4, P11-408-7, P11-	Pompe péristaltique et	2 mg/l (Cl, Br)	2 hrs

souterraine	408-8, P11-408-9, P11-408-12 et P11-408-14	analyse GC-MS		
Concentration en xylène dans l'eau en traitement	Avant et après les bacs de sable filtrant (2X) et de charbon activé (2X)	Pompe péristaltique et analyse GC-MS		8 hrs

Résultats

Analyse de la distribution de la solution de lavage à l'intérieur du patron d'injection

Débit d'injection

La Figure 4.17 présente le volume injecté en fonction du temps pour toute la durée de l'essai à partir de la compilation des volumes injectés effectuée à partir des 12 réservoirs d'injection. Le débit total d'injection a été maintenu constant à près de 11 L/min, ou 2,7 L/min par puits d'injection.

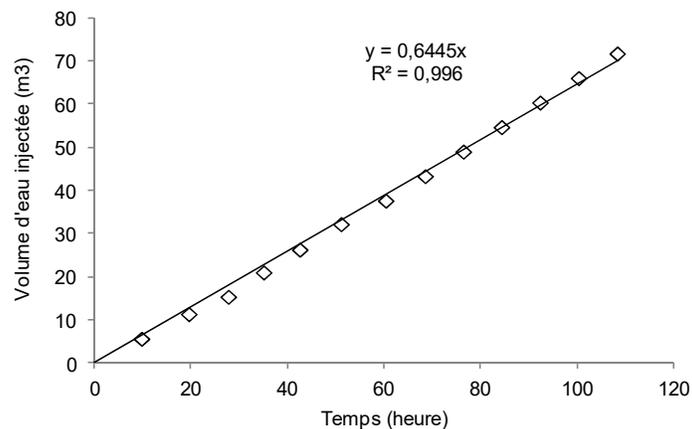


Figure 4.17. Volume injecté en fonction du temps pour toute la durée de l'essai.

Piézométrie pendant l'essai et estimation de l'épaisseur saturée

Pour l'analyse de la piézométrie, le secteur de l'essai pilote a été séparé en 4 cellules constituées chacune d'un puits d'injection au centre et de 4 puits d'extraction aux 4 coins. La division est présentée à la Figure 4.18. Les Figures 4.19 à 4.22 présentent la variation du niveau d'eau à

l'intérieur des cellules 1 à 4. Les niveaux d'eau sont exprimés en élévation par rapport à la profondeur de 8 m, ce qui correspond à la base des puits (élévation zéro).

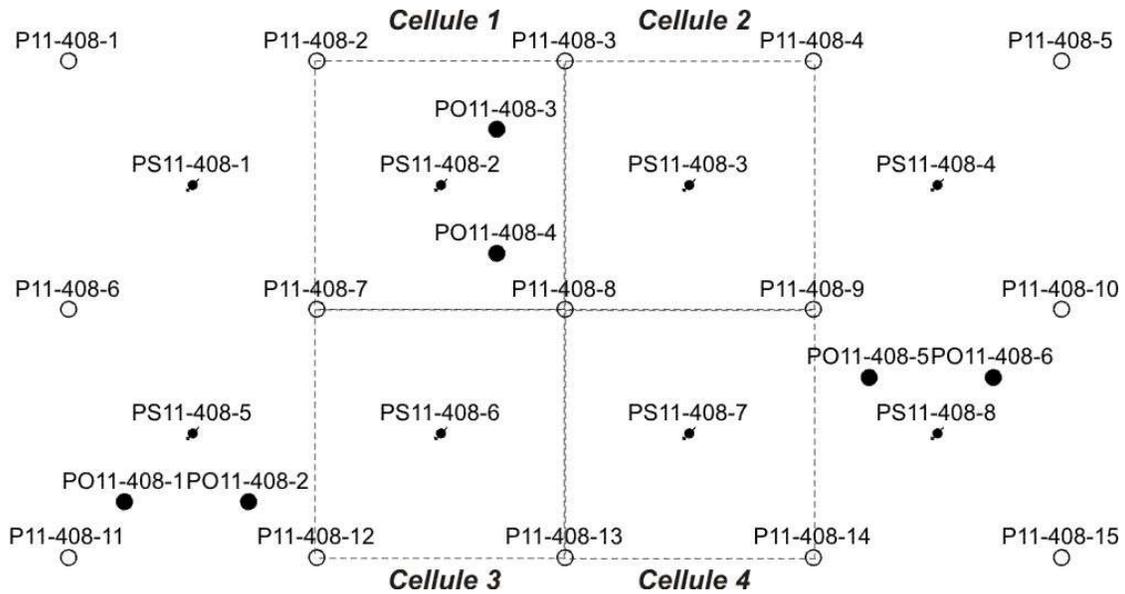


Figure 4.18. Division du secteur de l'essai pilote en 4 cellules centrées autour de PS11-408-2, PS11-408-3, PS11-408-6 et PS11-408-7

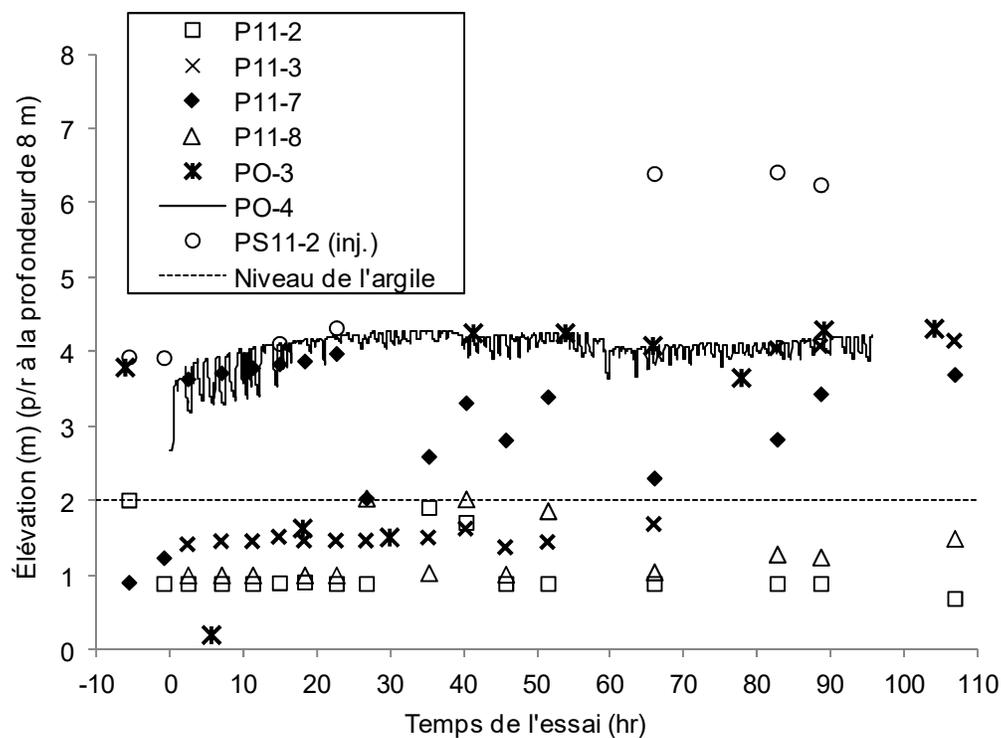


Figure 4.19. Variation du niveau d'eau pendant l'essai à l'intérieur de la cellule 1 centrée autour du puits d'injection PS11-408-2

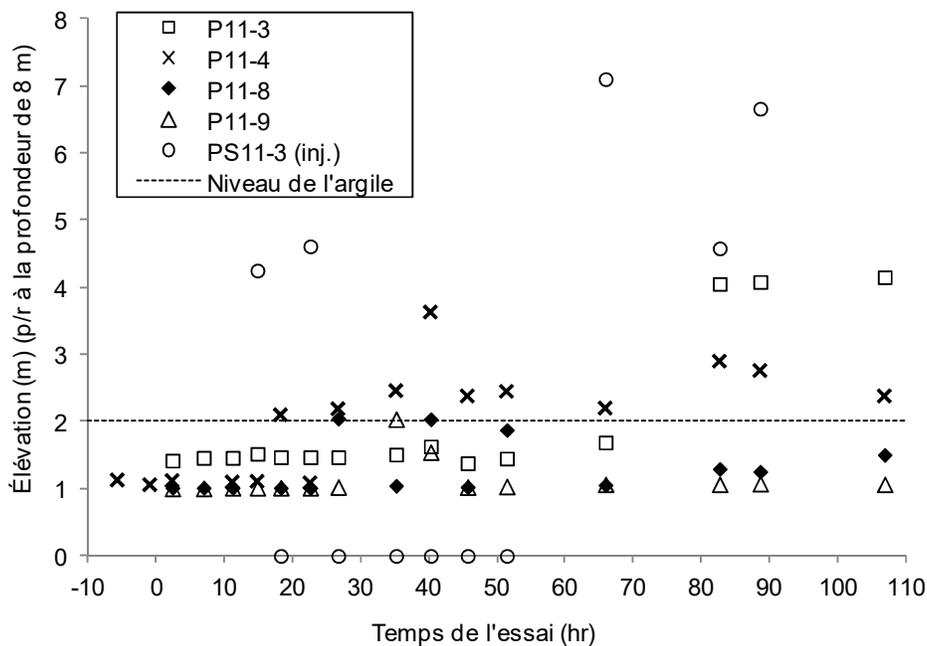


Figure 4.20. Variation du niveau d'eau pendant l'essai à l'intérieur de la cellule 2 centrée autour du puits d'injection PS11-408-3

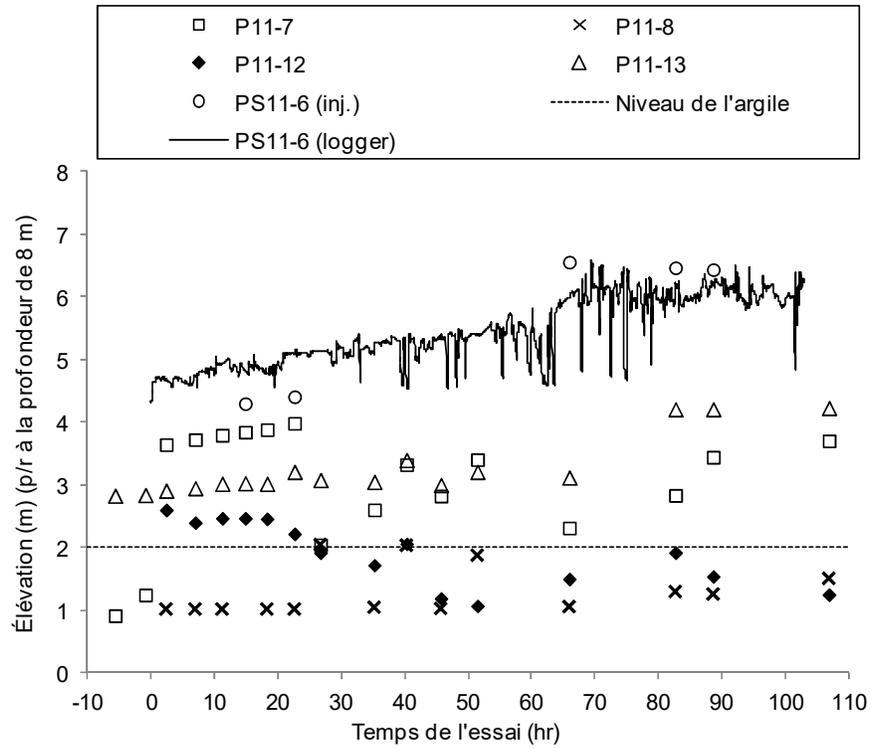


Figure 4.21. Variation du niveau d'eau pendant l'essai à l'intérieur de la cellule 3 centrée autour du puits d'injection PS11-408-6

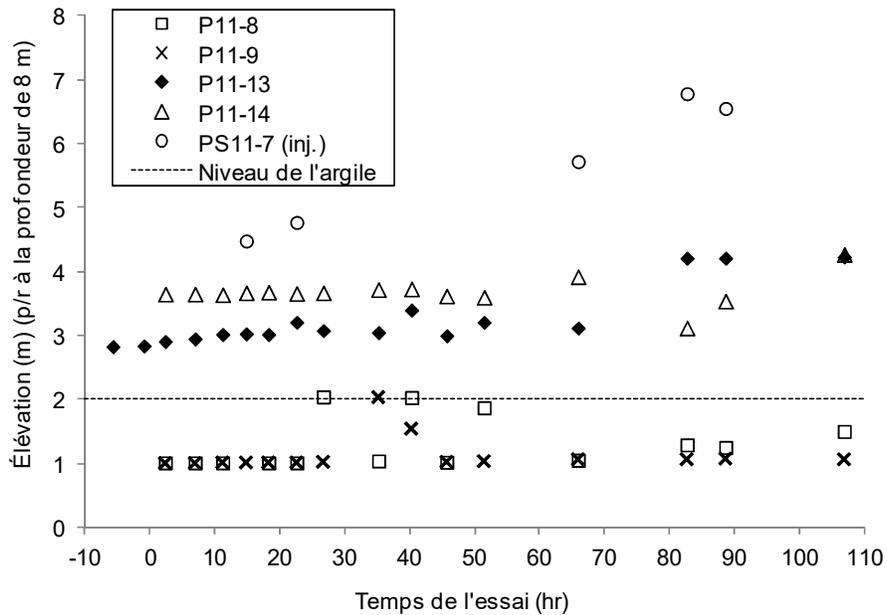


Figure 4.22. Variation du niveau d'eau pendant l'essai à l'intérieur de la cellule 4 centrée autour du puits d'injection PS11-408-7

Le niveau des puits d'injection est resté relativement constant d'un puits d'injection à l'autre, variant de 4 m au début de l'essai et s'élevant jusqu'à 6,5 m vers la fin de l'essai. La charge croissante serait en partie attribuable au colmatage graduel des crépines par les précipités carbonatés observés dans l'eau d'injection suite à la modification de son pH lors de la préparation des solutions de lavage. Le capteur de pression installé dans PS11-408-6 montre bien cette tendance. Pendant l'essai, le niveau d'eau juste au-delà de la crépine devait se trouver autour de 5,0 à 5,5 m.

Les niveaux d'eau dans les puits de pompage se trouvent souvent sous le niveau de l'argile. Les débits d'extraction dans ces puits de pompage étaient donc limités par l'arrivée d'eau dans les puits. Il devient donc difficile de déterminer l'épaisseur saturée au voisinage de ces puits. C'est le cas pour les cellules 1 et 2, où la majorité des niveaux d'eau dans les puits de pompage sont sous le niveau de l'argile, dont le puits P11-408-8 qui se trouve au centre du secteur de l'essai pilote. La pompe de ce puits était défectueuse et le puits a été placé en mode « slurping » pendant l'essai. Mais l'impact de sa mise en pompage n'est pas significatif puisque le niveau s'est maintenu en dessous du contact avec l'argile pendant tous l'essai.

Le niveau d'eau dans les puits de pompage les plus près du centre du réservoir ■■■ (cellules 3 et 4, P11-408-12, P11-408-13, et P11-408-14) sont les puits où le niveau d'eau s'est maintenu le plus élevé pendant l'essai, oscillant entre 3 et 4 m d'élévation.

Le capteur de pression indique que le niveau d'eau à PO11-408-4 s'est maintenu relativement constante à 4,1 m (Figure 4.19). Le niveau d'eau dans le puits PO11-408-3 se maintient à la même élévation pendant presque tous l'essai. Il est probable que les niveaux plus bas mesurés au début de l'essai soient dus à la purge du puits et au fait que le niveau n'avait pas trouvé sa valeur à l'équilibre avec la formation au moment de la mesure du niveau d'eau.

Selon ces informations obtenues dans P11-408-12, P11-408-13, et P11-408-14 et le puits intermédiaire PO11-408-4, on peut donc conclure que dans le meilleur des cas, les solutions tensioactives ont circulé dans l'horizon compris entre l'élévation de 2 m (contact avec l'argile, en considérant qu'il n'y a pas d'écoulement dans l'unité argileuse), et l'élévation de 5 m près des puits de pompage, 4 m à mi-chemin entre les puits d'injection et les puits de pompage, et entre 3 et 4 m et moins aux puits d'extraction. Cette situation est illustrée sur une carte piézométrique

présentée à la Figure 4.23, toujours en assumant que la topographie du toit de l'unité d'argile est régulière (plate) et que son élévation arbitraire est fixée à 2,0 mètres.

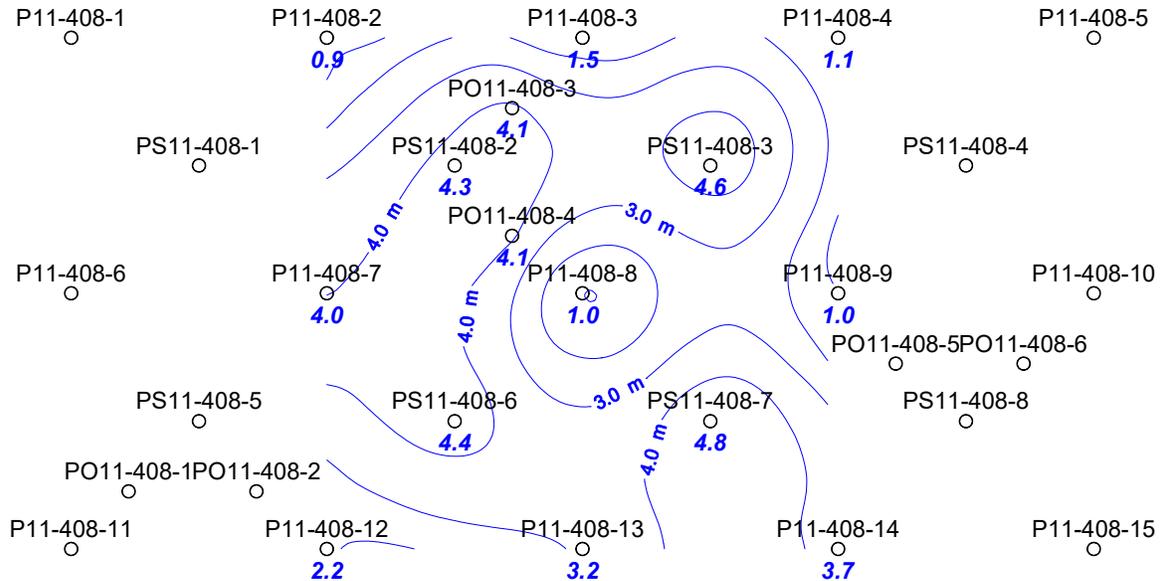


Figure 4.23. Piézométrie des 4 cellules de l'essai pilote après 22,7 heures d'injection, soit vers la fin de l'injection de la solution de pré-conditionnement (élévation en m au-dessus de la profondeur 8 m ou élévation arbitraire de zéro)

Les courbes d'arrivée des traceurs Cl⁻ (solution de lavage) et Br⁻ (solution de rinçage) sont utilisées pour déterminer si les solutions de lavage et de rinçage sont arrivées aux puits suivis. Ces courbes d'arrivées sont présentées aux Figures 4.24 à 4.30, en relation avec le début de l'injection de la solution de lavage et celui de la solution de rinçage. À partir de la Figure 4.23, il est possible de voir le degré de dilution des puits d'extraction qui sont situés en périphérie du secteur de l'essai pilote.

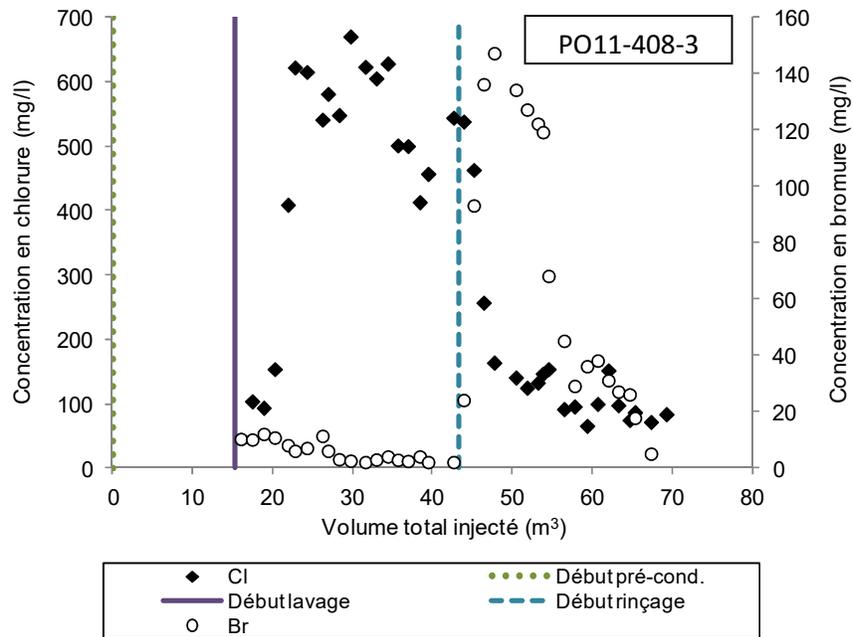


Figure 4.24. Courbes d'arrivee des traceurs Cl⁻ (solution de lavage) et Br⁻ (solution de rinçage) au puits PO11-408-3

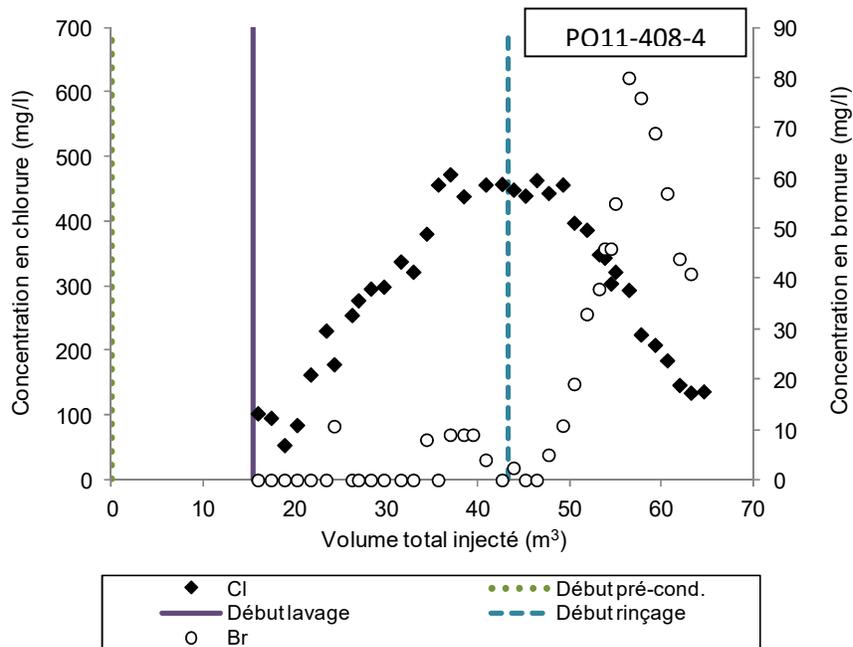


Figure 4.25. Courbes d'arrivee des traceurs Cl⁻ (solution de lavage) et Br⁻ (solution de rinçage) au puits PO11-408-4

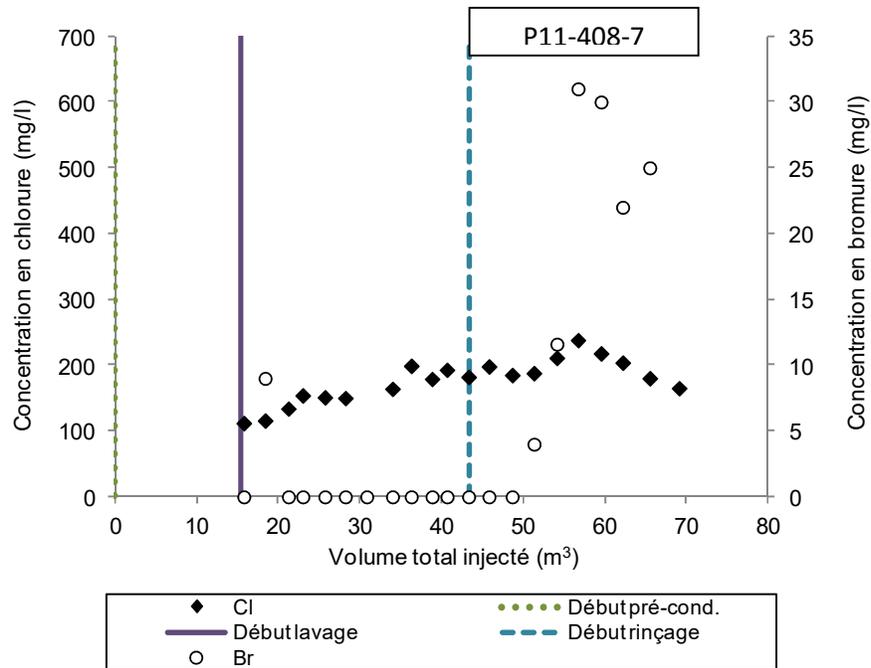


Figure 4.26. Courbes d'arrivée des traceurs Cl- (solution de lavage) et Br- (solution de rinçage) au puits P11-408-7

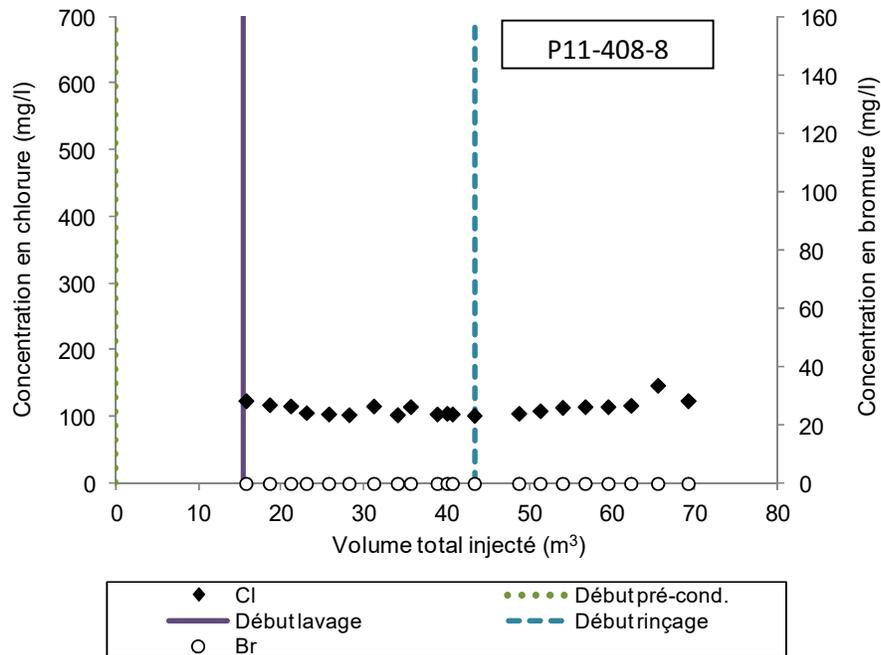


Figure 4.27. Courbes d'arrivée des traceurs Cl- (solution de lavage) et Br- (solution de rinçage) au puits P11-408-8

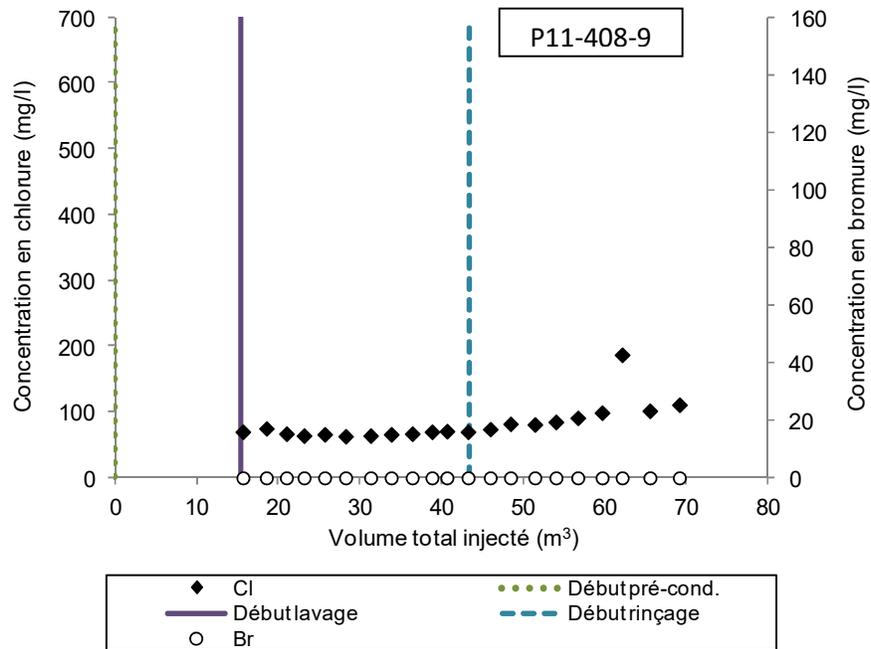


Figure 4.28. Courbes d'arrivée des traceurs Cl- (solution de lavage) et Br- (solution de rinçage) au puits P11-408-9

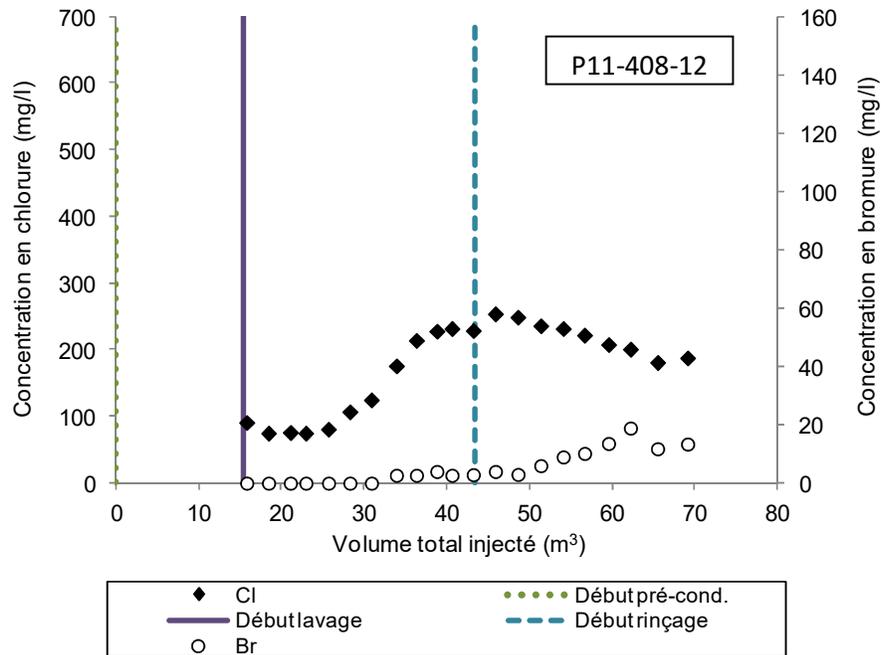


Figure 4.29. Courbes d'arrivée des traceurs Cl- (solution de lavage) et Br- (solution de rinçage) au puits P11-408-12

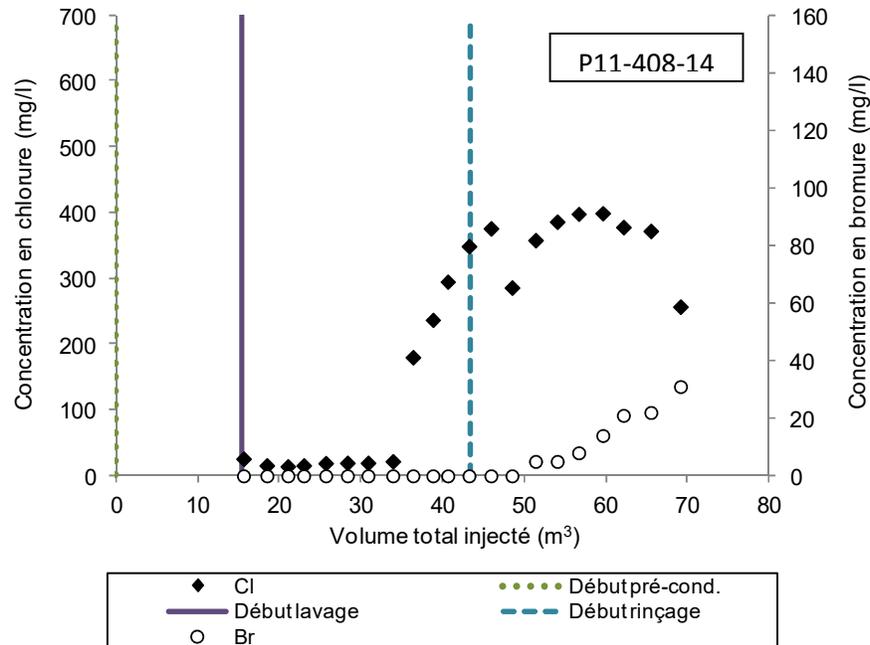


Figure 4.30. Courbes d'arrivée des traceurs Cl- (solution de lavage) et Br- (solution de rinçage) au puits P11-408-14

L'information importante à retenir des figures 4.24 à 4.30 est présentée ci-après :

- À l'intérieur de la cellule 1 (Figure 4.18), la solution est apparue dans les deux puits d'observation (PO11-408-3 et PO11-408-4) 5 heures après le début de son injection; Elle est apparue ensuite dans le puits de pompage P11-408-7, de façon très diluée (légère augmentation de la concentration en chlorure). Son apparition est moins évidente dans le puits P11-408-8 (concentration en chlorure plutôt constante); De même, la solution de rinçage est apparue dans les puits d'observation (PO11-408-3 et PO11-408-4) moins de 5 heures après le début de son injection, et est apparue de façon marquée dans le puits de pompage P11-408-7 (augmentation de la concentration en bromure). Elle n'est pas apparue dans le puits P11-408-8 (concentration nulle en bromure pendant tout l'essai);
- À l'intérieur de la cellule 2, la solution de lavage n'est pas apparue de façon évidente dans P11-408-8 mais l'a été de façon très diluée dans P11-408-9 (légère augmentation en chlorure). La solution de rinçage n'est pas apparue dans aucun des puits de pompage

- suivis dans cette cellule (concentration nulle en bromure pendant tout l'essai). Le niveau d'eau dans ces deux puits de pompage s'est maintenu sous le contact de l'argile;
- À l'intérieur de la cellule 3, la solution de lavage est apparue de façon très diluée dans le puits de pompage P11-408-7, n'est pas apparue dans P11-408-8, et est apparue de façon très évidente dans P11-408-12 (augmentation des concentrations en chlorure puis stabilisation). La solution de rinçage est apparue dans P11-408-7 et P11-408-12 également (augmentation des concentrations en bromures). Le niveau d'eau dans P11-408-12 se trouve sous le contact avec l'argile, alors que celui dans P11-408-7 se trouve au dessus du contact avec l'argile;
 - À l'intérieur de la cellule 4, la solution de lavage n'est pas apparue de façon évidente dans P11-408-8 mais l'a été de façon très diluée dans P11-408-9. Cependant, la solution de lavage est clairement apparue dans le puits de pompage P11-408-14 (augmentation des concentrations en chlorure puis stabilisation), tout comme la solution de rinçage (augmentation des concentrations en bromure). Le niveau d'eau du puits P11-408-14 s'est trouvé 1,5 m au dessus du niveau d'argile pendant toute la durée de l'essai;

La distribution de la solution de lavage dans les cellules n'a donc pas été uniforme pendant l'essai. Le suivi de la solution dans les puits d'observation montre que la portion centrale située autour des puits d'injection a été bien balayée par la solution de lavage. Par la suite, sur les 5 puits de pompage suivi pour l'arrivée des traceurs, seul un des puits n'a jamais reçu ni la solution de lavage, ni la solution de rinçage (P11-408-8), et un autre n'a reçu qu'un peu de solution de lavage (P11-408-9). Les trois autres puits (P11-408-7, P11-408-12 et P11-408-14) ont montré une bonne connectivité avec les puits d'injection, ayant reçu les solutions de lavage et de rinçage.

Calcul des paramètres d'écoulement

Les courbes d'arrivée du traceur Cl⁻ dans les puits PO11-408-3 et PO11-408-4, qui n'étaient pas soumis à aucune dilution de l'extérieur des cellules pendant l'essai, ont fait l'objet d'une analyse avec la solution d'Ogata-Banks en écoulement radial afin de déterminer les propriétés de transport de la solution de lavage (porosité de transport et dispersivité longitudinale). Les résultats sont présentés aux Figures 4.31 et 4.32.

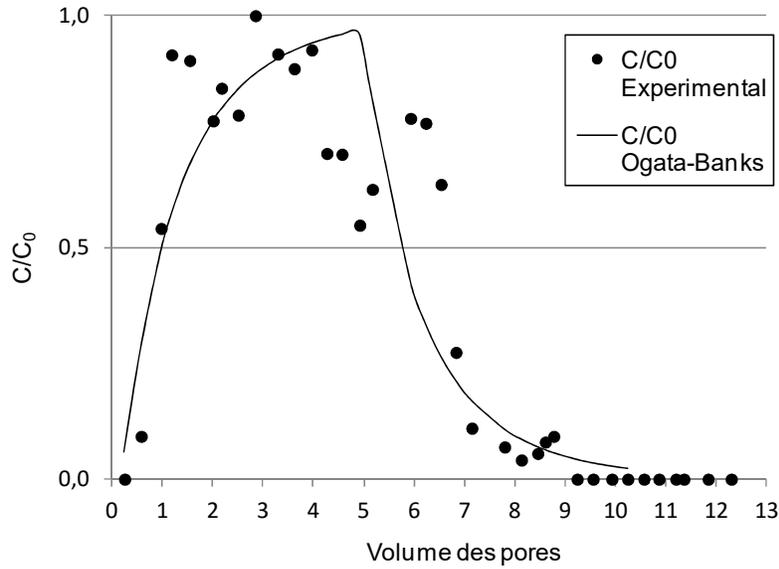


Figure 4.31. Concentration normalisée du traceur en fonction du volume de pore injecté au puits PO11-408-3. L'ajustement de la solution d'Ogata-Banks a été effectué en utilisant une porosité de transport de 0,07 et une dispersivité longitudinale de 0,80 m.

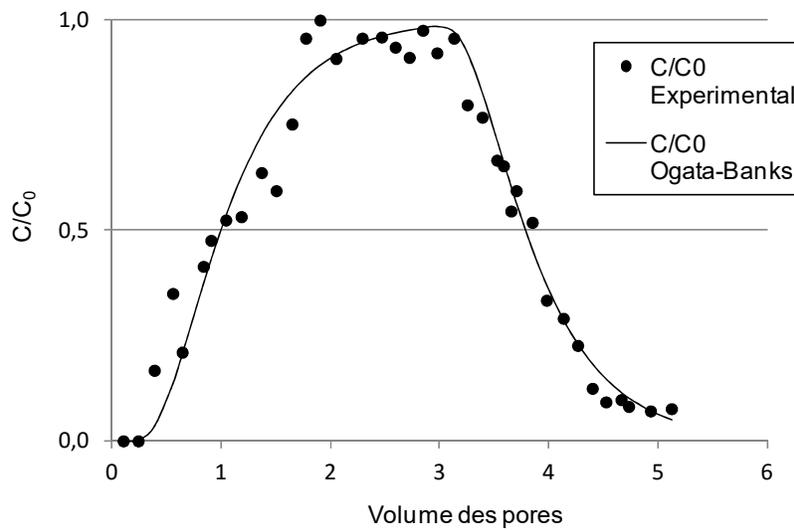


Figure 4.32. Concentration normalisé du traceur en fonction du volume de pore injecté au puits PO11-408-4. L'ajustement de la solution d'Ogata-Banks a été effectué en utilisant une porosité de transport de 0,12 et une dispersivité longitudinale de 0,25 m.

La porosité de transport moyenne pour la cellule 1 de l'essai pilote est donc de 0,1 et la dispersivité longitudinale moyenne est de 0,5 m. Une telle dispersivité n'est pas problématique au niveau de la dilution in-situ des solutions de lavage. Cependant, la porosité de transport

obtenue confirme ce que l'essai de traçage avait déjà mis en évidence, à savoir qu'une fraction importante du milieu poreux ne semble pas participer à l'écoulement des solutions de lavage. Ceci peut-être attribué à deux facteurs :

1. À l'intérieur d'une même couche de même distribution granulométrique, l'eau est immobile dans les plus petits pores et les pores en cul-de-sac;
2. À l'intérieur d'un volume de sol où différentes distributions granulométriques existent, l'eau va préférentiellement circuler dans les couches les plus perméables.

Ces deux facteurs sont issus de l'hétérogénéité du site et de l'étalement de la granulométrie du remblai qui a été identifié lors de la caractérisation complémentaire (section 4.1).

Modification de la température du sol (thermocouples)

L'analyse de la variation de température à 5 niveaux différents mesurée par les thermocouples installés dans la cellule 1 permet de statuer sur l'état du xylène, qui se trouve en phase gelée (donc cristallisée) sous une température de 12 à 13 degrés C. Les données de température permettent également de mesurer la distribution de la solution de lavage à l'intérieur de la cellule, autant sur le plan vertical qu'horizontal. Les températures mesurées en fonction du temps dans la cellule 1 sont présentées aux Figures 4.33 à 4.37. Il est à noter que les températures mesurées au dessus des niveaux d'eau sont influencées par le chauffage de la partie non saturée des sols par injection d'air chaud le long de la ligne PS11-408-1 et PS11-408-5 (Figure 4.18).

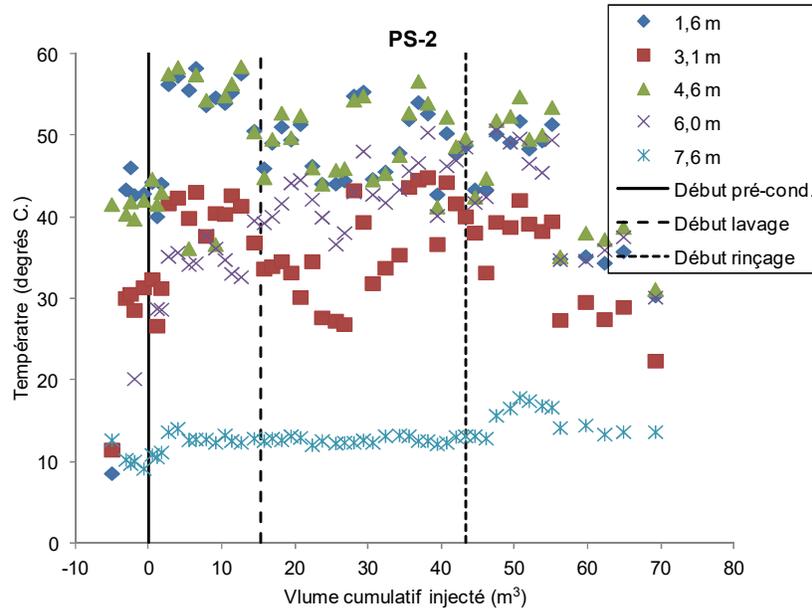


Figure 4.33. Évolution de la température dans le puits d'injection PS11-408-2

La température des solutions injectées à la sortie du chauffe-eau s'est située généralement entre 40 et 50 degrés C. Les températures mesurées dans le puits d'injection PS11-408-2 montrent que toute la formation située au dessus de l'unité d'argile a subi une hausse de température de 30 à 60 degré C. La hausse la plus importante se situe à la profondeur de 4,6 m, soit au centre de l'horizon saturé lors de l'injection identifié dans la section précédente (si on exclut le 2 m saturé d'argile). La température mesurée à 1,6 m de profondeur, donc dans la zone non-saturée, montre l'impact combiné de l'injection d'eau chaude et de l'injection d'air chaud dans la zone non-saturée.

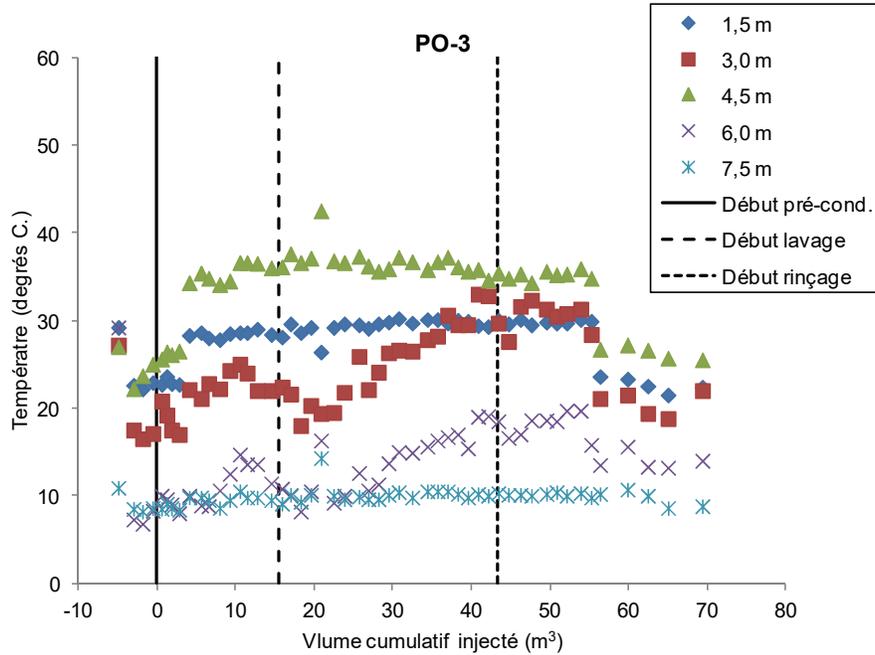


Figure 4.34. Évolution de la température dans le puits d'observation PO11-408-3

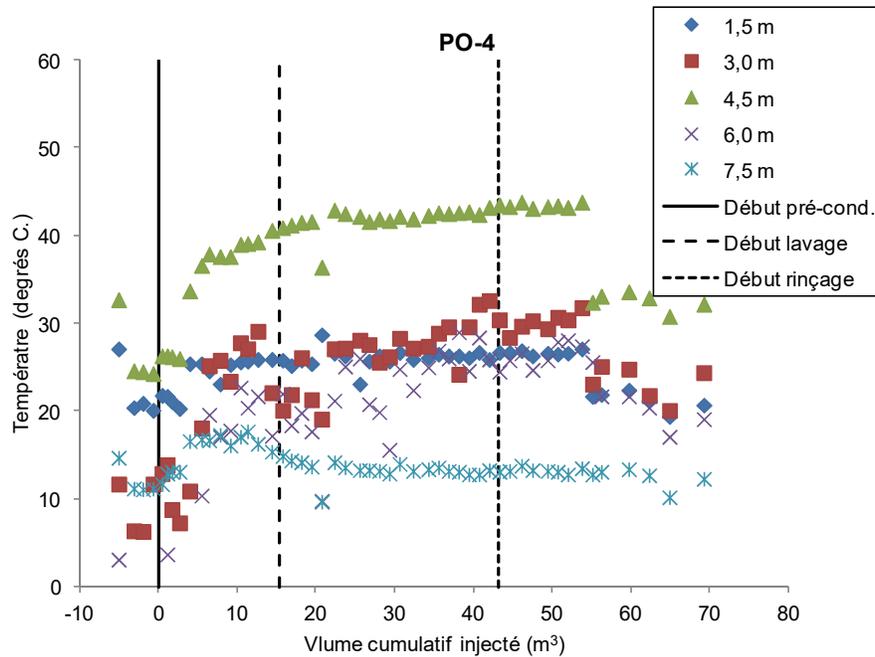


Figure 4.35. Évolution de la température dans le puits d'observation PO11-408-4

L'arrivée de la chaleur dans les puits PO11-408-3 et PO11-408-4, qui ne sont pas soumis à une dilution de la part de l'extérieur de la cellule d'essai, montre clairement que les solutions de pré-conditionnement, de lavage et de rinçage, ont eu le plus d'impact à la profondeur de 4,5 m, avec une température atteinte pendant l'essai de 35 à 45 degrés C., soit bien au-delà du point de fusion du xylène cristallisé. Tous les horizons ont subi une hausse de température, à l'exception de l'unité d'argile silteuse. Les températures avaient atteint un plateau avant le début de l'injection de la solution de lavage, ce qui montre que la durée de pré-conditionnement de la formation était adéquate.

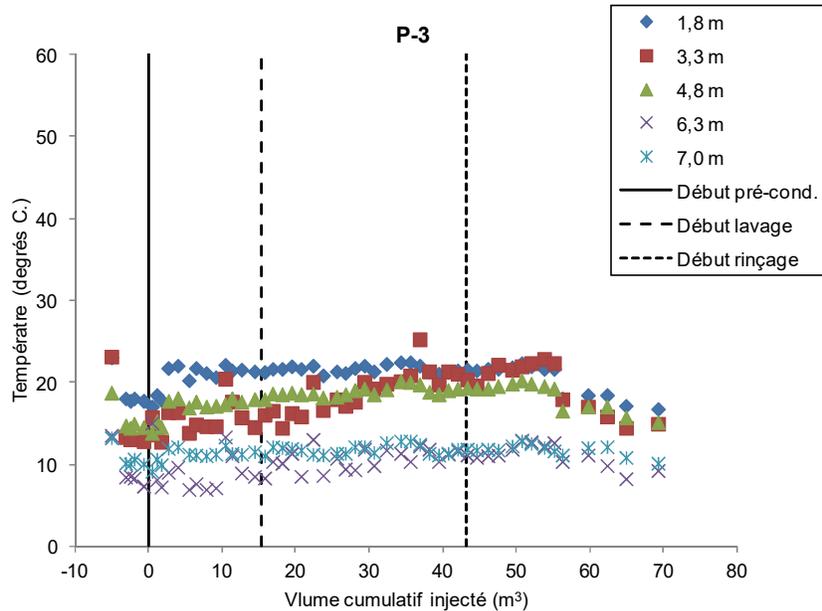


Figure 4.36. Évolution de la température dans le puits d'extraction P11-408-3

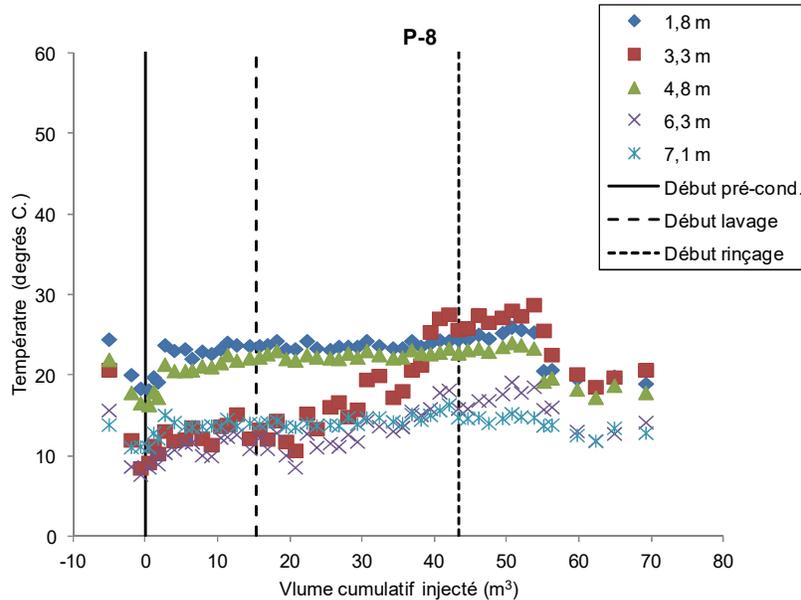


Figure 4.37. Évolution de la température dans le puits d'extraction P11-408-8

Il est difficile d'interpréter la variation de la température dans les puits P11-408-3 et P11-408-8, compte-tenu du niveau d'eau bas dans les puits et de la dilution en provenance de l'extérieur de la cellule (P11-408-3). La température suite au commencement de l'injection de la solution de pré-conditionnement (chauffée à 45 degrés C.) s'est élevée d'environ 5 degrés C. On note cependant qu'au moment d'injecter la solution de lavage, la température à la profondeur de 4,8 m était déjà bien au dessus du point de fusion du xylène cristallisé.

Ces données vont permettre de mettre au point un modèle de transfert de chaleur dans le milieu poreux pour planifier les prochains travaux d'injection.

Modification du pH (sonde YSI)

La variation du pH mesuré sur le terrain à l'aide d'une sonde YSI en fonction du volume injecté est présentée aux Figures 4.38 (PO11-408-3 et PO11-408-4) et 4.39 (P11-408-7, P11-408-8, P11-408-9, P11-408-12 et P11-408-14).

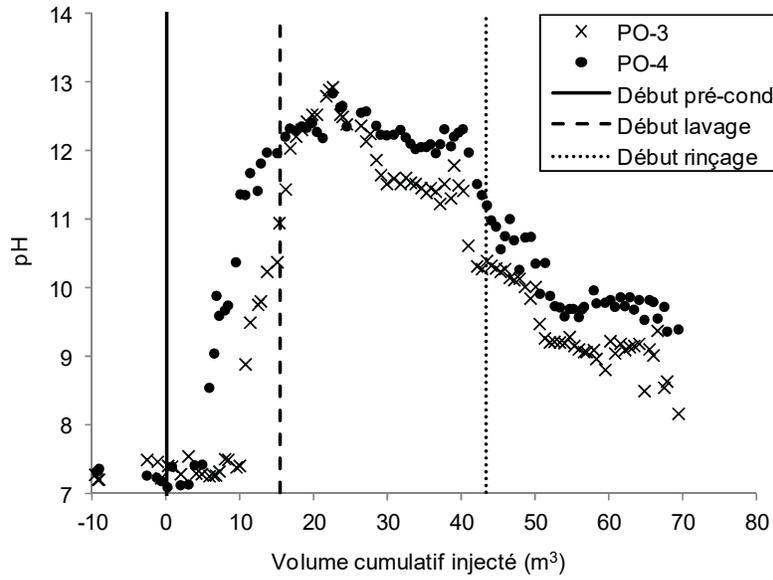


Figure 4.38. Variation du pH mesuré pendant l'essai dans les puits d'observation PO11-408-3 et PO11-408-4

Les puits PO11-408-11-408-3 et PO11-408-11-408-4 montrent bien la modification du pH opérée à l'intérieur de la cellule pendant l'injection de la solution de pré-conditionnement, ce dernier atteignant la valeur souhaitée de 12 au moment où démarrait l'injection de la solution de lavage.

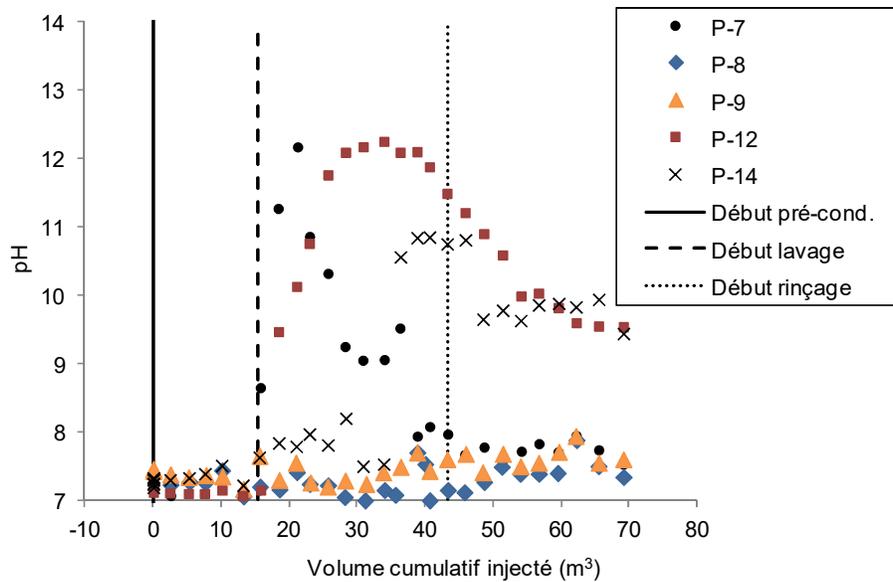


Figure 4.39. Variation du pH mesuré pendant l'essai dans les

puits d'extraction P11-408-7, P11-408-8, P11-408-9, P11-408-12 et P11-408-14

L'analyse de la variation du pH dans les puits d'extraction confirme ce que l'analyse des courbes d'arrivée traceur a démontré : la distribution des solutions injectées a été inégale sur le secteur de l'essai pilote :

- Le pH dans les puits P11-408-12 et P11-408-14 a bien répondu au pré-conditionnement;
- Les puits P11-408-8 et P11-408-9 n'ont subi aucune hausse de pH et ont donc été évités par les solutions injectées;
- Le puits P11-408-7 a subi une rapide montée du pH jusqu'à une valeur de 12, mais ce dernier ne s'est pas maintenu pendant l'injection de la solution de lavage.

Récupération du xylène en phase libre à l'intérieur de la zone balayée par la solution de lavage

Trois mécanismes permettaient de récupérer le xylène pendant cet essai :

- (1) La mobilisation d'une phase libre aux puits d'extraction, suivi du pompage de la phase libre avec l'eau vers l'unité de traitement, de la séparation du xylène liquide et de son accumulation dans un réservoir prévu à cette fin.
- (2) La volatilisation d'une fraction du xylène mobilisé aux puits d'extraction, qui aurait eu comme effet d'augmenter la concentration en composés organiques volatils (COVs) dans l'air extrait, concentration qui a été périodiquement mesurée à l'aide d'un appareil de type Eagle RKI;
- (3) L'augmentation de la concentration aqueuse du xylène.

Les mesures avant et après l'essai dans le réservoir d'accumulation du xylène ont montré la récupération de 88 L de xylène en phase libre pendant l'essai. Selon les évaluations de TechnoRem, un volume de xylène se situant entre 13 000 et 14 000L était initialement présent sur la superficie totale de l'essai pilote (200 m²) avant le début des opérations sur le site. Suite aux opérations de TechnoRem, qui ont permis de récupérer 10 000 L de xylène sous forme liquide, dissoute et en vapeur, la quantité de xylène présente sur la superficie traitée par l'INRS lors de son essai (100 m²) se serait située entre 2 000 et 4 000 L. Le volume de xylène récupéré par le lavage de sol représenterait donc environ 3% du volume de xylène présent avant le lavage de sol.

Le suivi des COVs dans l'air extrait n'a montré aucune augmentation dans la concentration de ces derniers pendant l'essai.

Finalement, les Figures 4.40 et 4.41 montrent que la solution de lavage n'a pas eu d'impact significatif sur les concentrations en xylène dissous dans l'eau souterraine, ces dernières se maintenant près de leur valeur initiale au moment de démarrer l'essai, soit généralement entre 50 et 200 mg/L. Cet essai visait la mobilisation du xylène en phase libre et la solution de lavage, ne contenant que 0,15% massique de matière active, n'avait pas été conçue pour augmenter la solubilisation apparente du xylène dans la phase aqueuse. Il est intéressant cependant de constater que le lavage de sol a permis d'augmenter la concentration en xylène dissous au puits de pompage P11-14. L'arrivée de la solution de lavage dans ce puits a été clairement identifié à partir de la courbe d'arrivée du traceur.

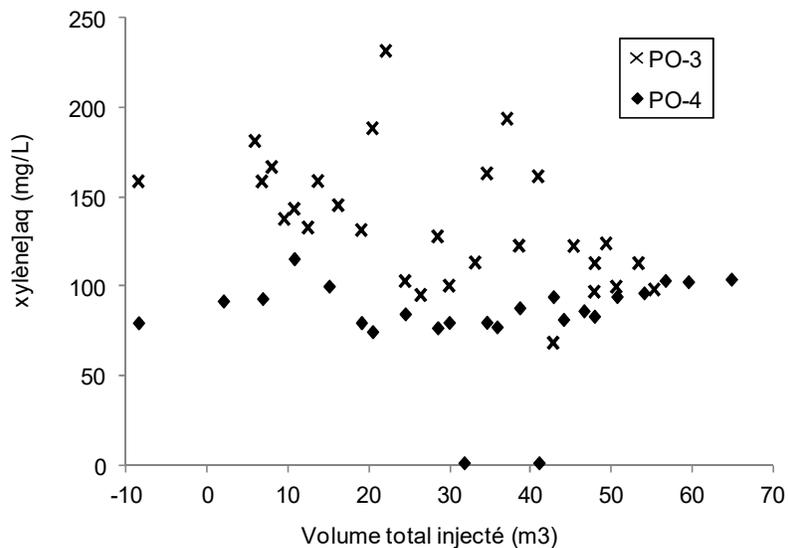


Figure 4.40. Concentration aqueuse du xylène pendant l'essai mesurée aux puits d'observation PO11-408-3 (PO-3) et PO11-408-4 (PO-4)

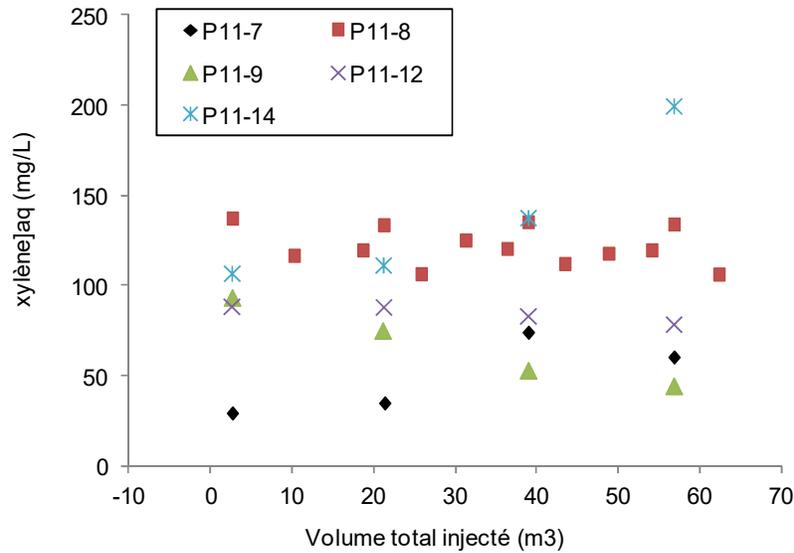


Figure 4.41. Concentration aqueuse du xylène pendant

l'essai mesurée aux puits d'extraction P11-408-7 (P11-7), P11-408-8 (P11-8), P11-408-9 (P11-9), P11-408-12 (P11-12) et P11-408-14 (P11-14)

Suivi du système de traitement des effluents

Les concentrations en xylène avant le traitement (S0) et après traitement sur les 2 conteneurs de sable (S1 et S2) puis les conteneurs de charbon activé (C1 et C2) sont présentées à la Figure 4.42. Pendant l'essai, les deux conteneurs de sable étaient installés en parallèle tandis que les deux conteneurs de charbon activé étaient connectés en série. Ces données montrent que les filtres de sable n'ont pas d'effet significatif de réduction de la concentration en xylène dans l'effluent, mais qu'à la sortie des 2 filtres au charbon, les concentrations aqueuses en xylène n'étaient plus détectables. Le suivi de la concentration en TENSIOACTIF E n'a pas été effectué sur les effluents traités. Une méthode de quantification doit être développée pour les fins de telles analyses.

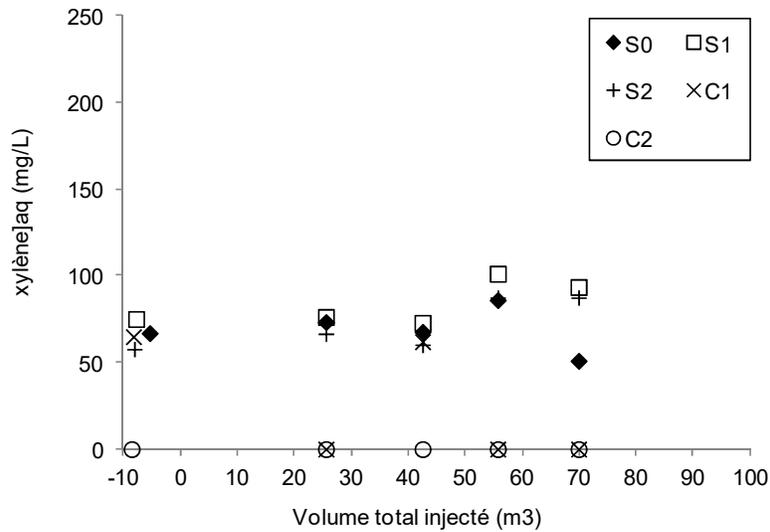


Figure 4.42. Concentration en xylène avant le traitement (S0) et après traitement sur les 2 conteneurs de sable (S1 et S2) puis les conteneurs de charbon activé (C1 et C2)

Discussion sur les résultats de l'essai pilote

La distribution inégale de la solution de lavage à l'intérieur des 4 cellules d'injection et pompage ne suffit pas à expliquer la faible récupération du xylène lors de l'essai. Si l'approche avait fonctionné, les régions balayées par la solution auraient produit une quantité significative de xylène.

Trois raisons sont évoquées pour expliquer le fait que l'essai pilote n'a pas permis récupérer une quantité significative de xylène, et ces raisons sont attribuables aux conditions in-situ qui prévalent dans l'horizon à traiter:

- (1) La nature carbonatée des dépôts, pour les raisons suivantes :
 - a. La présence des carbonates a forcé l'exclusion des tensioactifs anioniques lors du choix des ingrédients de la solution de lavage en raison de leur trop grande adsorption sur les particules de sol. Hors, les tensioactifs anioniques sont les détergents les plus performants, et notamment ceux utilisés pour générer des tensions interfaciales ultra basses à l'aide de phases intermédiaires de

microémulsion (Shiau et al., 2003; Dwarakanath et Pope, 2009). Une telle phase intermédiaire de microémulsion aurait pu entraîner une baisse encore plus importante des tensions interfaciales;

- b. L'affinité potentielle entre les minéraux carbonatés et le xylène : Des études issues notamment de la récupération assistée du pétrole font état de la difficulté de récupérer de l'huile dans les réservoirs carbonatés (Lefebvre, 2006). Les carbonates ont le potentiel de rendre la mouillabilité du milieu d'intermédiaire à « oil wet », et l'affinité d'une phase organique comme le xylène pour ces minéraux fait en sorte qu'il se retrouve préférentiellement collé à la surface des grains et emprisonné à l'intérieur des plus petits pores du milieu poreux et des pores en cul-de-sac. Ainsi situé, il est moins accessible au solution de lavage qui circulent à l'intérieur des plus gros pores du milieu. À l'opposé, si le milieu était « water wet », ce qui est la caractéristique habituelle des sables de silice, c'est la phase aqueuse qui aurait une affinité pour la surface des grains et le contaminant organique se trouverait au centre des plus gros pores du milieu, donc très accessible aux solutions de lavage. L'affinité de la phase organique pour les particules de sol pourrait également s'expliquer par la présence de matière organique. À cet effet, des analyses sont en cours sur des échantillons représentatifs de sol;

- (2) La faible porosité de transport mesurée lors de l'essai de traçage et confirmée lors de l'essai pilote : une majorité des pores dans le sol ne participe pas à l'écoulement des solutions de lavage lors de la réhabilitation in situ. Ce paramètre devient critique si l'on considère que le xylène a de fortes de chances de se trouver dans cette partie immobile des pores, de par la mouillabilité mixte du milieu;
- (3) L'analyse du rapport de force entre les forces capillaires retenant le xylène dans le milieu poreux et les forces visqueuses devant l'entraîner vers les puits d'extraction a permis de constater que les forces visqueuses n'étaient probablement pas assez élevées pendant l'essai pour mobiliser le xylène. Une analyse rapide de différents scénarios alternatifs d'injection (ex. augmenter le débit d'injection ou la viscosité des solutions) est présentée ci-après.

La Figure 4.43 montre l'étude du rapport de force évoqué au point 3 à partir des résultats des essais en colonne présentés dans le Tableau 3.3. Le rapport des forces capillaires sur les forces visqueuses est représenté par le nombre capillaire (N_c) selon la relation suivante (Morrow et al., 1988):

$$N_c = (\mu \times q) / \sigma$$

Où μ correspond à la viscosité de la solution injectée, q représente le flux de Darcy, et σ représente la tension interfaciale entre la solution tensioactive et le xylène.

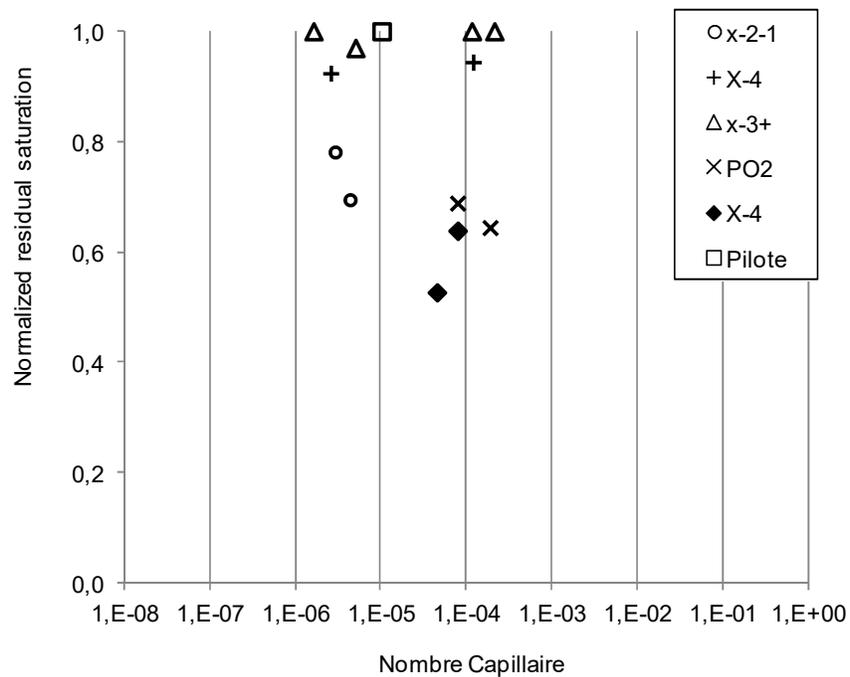


Figure 4.43. Saturation normalisée en xylène dans les sols suite aux essais en colonne en fonction du nombre capillaire

Plus on se déplace vers la droite sur le graphique, plus les forces visqueuses sont importantes et ont le potentiel de réduire la saturation. Les essais en colonne n'ont pas permis d'identifier le nombre capillaire pour lequel la saturation serait de zéro (enlèvement complet du xylène). Cependant, un nombre capillaire entre 5×10^{-6} et 5×10^{-4} a été suffisant pour déclencher la mobilisation.

L'estimation du nombre capillaire représentatif des conditions du terrain lors de l'essai pilote (débit d'injection, viscosité de la solution et tension interfaciale) montre qu'il devait se situer à 1×10^{-5} . Cette estimation est conservatrice, car elle considère une conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-5} m/s, alors qu'elle serait de 10^{-6} m/s dans les dépôts plus sableux situés sous la couche plus grossière de sable et gravier.

Le Tableau 4.8 représente une analyse de différents scénarios d'injection et leur impact sur le nombre capillaire. Ces scénarios montrent que pour se rendre à un nombre capillaire de 10^{-3} et plus, il faudrait combiner les actions suivantes :

- Augmenter le débit d'injection d'un facteur de 5, ce qui implique que le débit d'extraction et de traitement des effluents doit également être multiplié par 5, alors qu'il opérait déjà à pleine capacité au moment de l'essai;
- Augmenter la viscosité de la solution d'un facteur de 10, ce qui implique que le gradient hydraulique doit aussi être élevé d'un facteur de 10 pour permettre l'écoulement d'une solution plus visqueuse au même débit que celle utilisée sur le site, ce qui paraît peu probable compte tenu qu'appliquer une charge de plus de 10 mètre d'eau dans les puits d'injection n'est pas réaliste (nappe libre);
- Baisser la tension interfaciale d'un autre facteur de 10, ce qui n'a pas été réussi à ce jour avec des tensioactifs non-ioniques ou cationiques;

Tableau 4.8. Scénario de réhabilitation et nombre capillaire correspondant

Scénario	N_{CA}	N_B	N_T
	(-)	(-)	(-)
1 - Tel que réalisé	1,0E-05	2,6E-05	3,6E-05
2 - Débit d'injection x 5 (110 L/min)	5,1E-05	2,6E-05	7,7E-05
3 - Viscosité solution x 10 (0,08 Pa*s)	1,0E-04	2,6E-05	1,3E-04
4 - Tension interfaciale x 0,1 (0,01 mN/m)	1,0E-04	2,6E-04	3,6E-04
5 - Scénario 2, 3 et 4 combinés	5,1E-03	2,6E-04	5,4E-03

Légende : N_{CA} : nombre capillaire (rapport des forces visqueuses sur les forces capillaires); N_B : nombre de Bond (rapport des forces gravitationnelles sur les forces capillaires); N_T : Nombre total de piégeage (*total trapping number*) (somme de N_{CA} et N_B).

Basés sur cette analyse de scénarios, les prochaines étapes du projet viseront la mise au point d'une solution de lavage ayant le pouvoir d'augmenter la solubilité apparente du xylène, et la

mise au point d'un procédé d'injection permettant l'augmentation de la porosité mobile des sols pendant le lavage. Des essais en colonne puis dans le bac à l'échelle intermédiaire sont donc les prochaines étapes prévues dans le cadre de ce projet.

5. Références

- Biogénie, 2009. Rapport de modélisation 3D – Contamination issue de la fuite de xylènes du [REDACTED] (Québec);
- Carrier, W.D. 2003. Goodbye, Hazem; Hello, Kozeny-Carman. Technical Note. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, November 2003. 1054-1056.
- Dugan et al., 2010. Coupling Surfactants/Cosolvents With Oxidants for Enhanced DNAPL Removal: A Review. Remediation, Summer 2010: 27-49
- Dwarakanath et al., 1999. Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. Journal of Contaminant Hydrology 38, 465–488.
- Dwarakanath et Pope, 2000. Surfactant Phase Behavior with Field Degreasing Solvent Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 4842-4848.
- Dwarakanath et al., 2002. Influence of wettability on the recovery of NAPLs from alluvium. Environmental Science and Technology, 36, 227-231.
- Grenier, 2011; Mémoire de maîtrise (en préparation). INRS-ETE (Université du Québec), Québec (Qc). St-Pierre et al., 2004
- Jonhson et al., 1990. A Practical Approach to the Design, Operation, and Monitoring of In Situ Soil-Venting Systems. Groundwater Monitoring and Remediation. Spring 1990, 159-177.
- Lefebvre, R., 2006. Notes de cours.
- Hodgson, J.M., 1976. Soil Survey Field Handbook. Soil Survey Technical Monograph No. 5, pp99. Harpenden, UK.
- Martel et al., 2004. Displacement and Sweep Efficiencies in a DNAPL Recovery Test Using Micellar and Polymer Solutions Injected in a Five-Spot Pattern. Journal of Contaminant Hydrology. 75: 1-29.
- Morrow et al., 1988. Entrapment and mobilization of residual oil in bead packs. SPERE, 927-934.
- Mouton et al., 2009. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. Water Air & Soil Pollution, 197, 381-393
- Powers et al., 1996. Wettability of NAPL-contaminated sands. Journal of Environmental Engineering. October 1996. 889-896.
- Robert et al., 2006. Visualization of TCE recovery mechanisms using surfactant-polymer solutions in a two dimensional heterogeneous sand model .J. Cont. Hyd., 86, 3-31 Flaming et al.,

2003. Surfactants effects on Residual Water and Oil Saturations in Porous Media. *Vadose Zone Journal*, 2: 168-176.

Sabatini, D.A., Knox, R.C., Harwell, J.H., Wu, B., 2000. Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 99–121.

Shiau et al., 2003(a). Field demonstration of surfactant-enhanced DNAPL remediation: Two case studies. In S. M. Henry & S. D. Warner (Eds.), *Chlorinated solvent and DNAPL remediation: Innovative strategies for subsurface cleanup* (pp. 51–72). Washington, DC: American Chemical Society

St-Pierre C. et al., 2004. TCE recovery mechanisms using micellar and alcohol solutions: phase diagrams and sand column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 71, 155–192.

TechnoRem, 2011. *Réhabilitation des sols et des eaux souterraines affectés par le xylène à la [REDACTED]*, Québec. Plan d'action;

Woodward, R.P., (année non-spécifiée). *Surface Tension Measurements Using the Drop Shape Method*. Article produit par le fournisseur de l'appareil, First Ten Agnstroms;

Zhou et Rhue, 2000. Screening Commercial Surfactants Suitable for Remediating DNAPL Source Zones by Solubilization. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 1985-1990.

**APPLICABILITÉ DU LAVAGE DES SOLS POUR LA
RÉHABILITATION IN SITU DE SITES HÉTÉROGÈNES
CONTAMINÉS PAR DES HYDROCARBURES LÉGERS**

ANNEXE II

**Essais en colonne et à l'échelle intermédiaire de drainage et de
ventilation forcée des sols**

INTRODUCTION

Une série d'essais portant sur l'utilisation d'une solution tensioactive pour augmenter le drainage des phases aqueuse et organique (LIL) par un procédé combiné de lavage des sols et de rabattement de la surface de la nappe a été entreprise dans le but d'identifier une alternative de traitement des couches de sols fins au site expérimental. L'approche générale consiste à inonder la zone saturée des sols à l'aide d'une solution de lavage à faible concentration en tensioactifs (<1%), puis de la rabattre à l'aide de pompes installées à la base des puits d'extraction multiphase.

L'objectif, en augmentant le drainage de la frange capillaire, est d'augmenter également la perméabilité relative à l'air dans l'horizon désaturé, et ainsi augmenter la circulation d'air et la volatilisation des LILs trappés à saturation résiduelle dans cet horizon. Les essais réalisés dans une optique exploratoire incluent des essais en petite colonne de sol montée sur une table de drainage (table de tension), et un essai en bac de ventilation forcée des sols à l'aide d'une unité d'extraction multiphase sous vide. Le bac triangulaire rempli avec le sol en provenance du secteur 1 du site expérimental a été utilisé.

La méthodologie détaillée reliée au remplissage du bac, à son conditionnement, à l'injection des solutions de lavage, à l'opération de l'extraction et au suivi de la performance est sensiblement le même que celle utilisée pour l'essai en bac présenté au Chapitre 7 de cette thèse. Cette annexe présente un résumé des résultats issus de ces essais exploratoires.

PROBLÉMATIQUE

Lors d'une opération de rabattement de nappe et de ventilation forcée de sols fins, la circulation d'air se concentre autour des puits d'extraction et laisse un « dôme » situé entre les puits d'extraction à l'intérieur duquel les teneurs en eau demeurent élevées à l'intérieur de la frange capillaire. Comme cette circulation d'air entraîne l'assèchement des sols dans le voisinage de ces puits, la circulation d'air s'y concentre et l'air n'est pas porté à s'écouler au travers de ces dômes, qui forment des secteurs non traités. L'assèchement de ces dômes se fait selon un régime de diffusion qui est lent (Suthersan *et al.*, 2004). À titre d'exemple, les profils suivants ont été mesurés suite à un essai en bac de rabattement de nappe à une élévation de 0,2 m au-dessus de la base du bac, et à une extraction d'air sur une période de 4 jours (Figure AII-1):

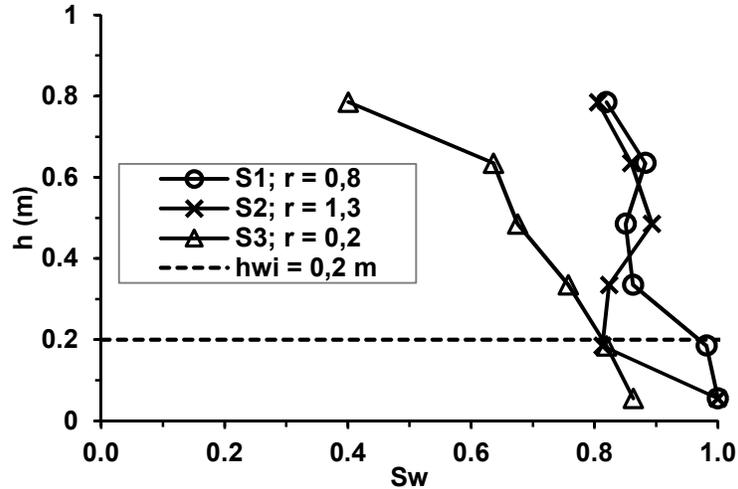


Figure All-1. Profil de teneur en eau en fonction de la profondeur à l'intérieur du bac après une période d'extraction multiphase sous vide de 4 jours à plein vacuum

À des saturations de 80% en eau, la perméabilité relative à l'air (k_{rw}) est de 0,3 (Figure All-2). En augmentant le drainage de la nappe, la

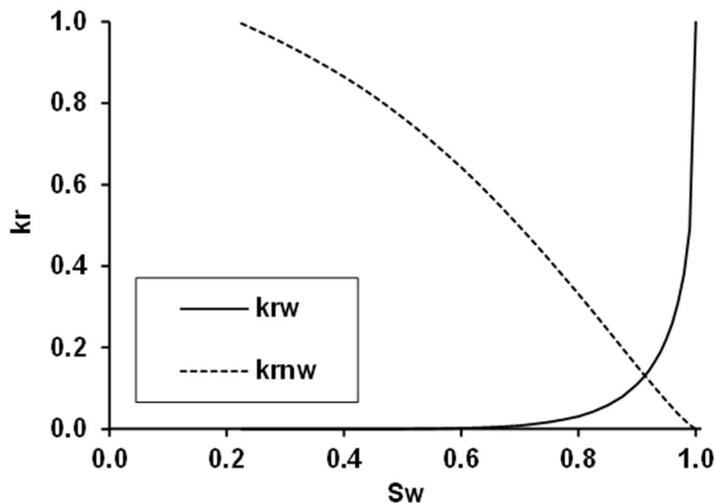


Figure All-2. Relation entre la teneur en eau et la perméabilité relative de l'eau (k_{rw}) et de l'air (k_{rnw}) dans le cas où l'air est considéré comme le fluide non mouillant (Parker, 1989, Van Genuchten, 1980)

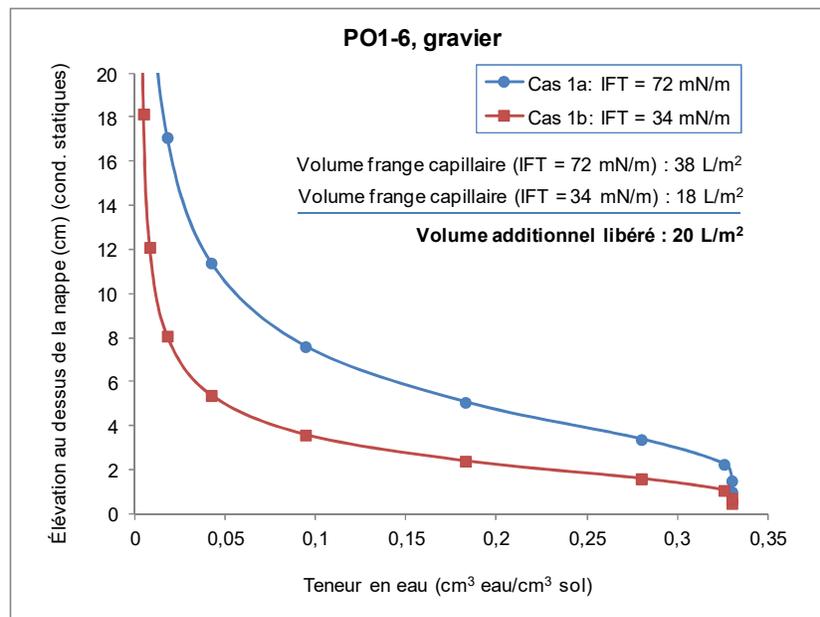
THÉORIE ET POTENTIEL THÉORIQUE DE LA TECHNOLOGIE

Il est possible de quantifier l'effet des surfactants sur le profil de saturation en eau et en LIL dans la zone vadose. L'effet du surfactant sur la courbe de rétention d'eau qui

caractérise un sol est obtenu par l'application d'un facteur d'échelle (Henry *et al.*, 2003). La réduction de la tension de surface a comme effet le déplacement de la courbe de rétention le long de l'axe de la pression d'eau (ou succion) : en présence d'un surfactant, on observe une même saturation à une succion réduite. Différents facteurs d'échelle peuvent être employés pour calculer le déplacement de la courbe, le plus simple étant le rapport entre les tensions de surface air-eau, mesurées avec (σ , mN/m) et sans (σ_0 , mN/m) présence de surfactant. Ceci a pour effet de diminuer la pression de déplacement du système eau-air (m H₂O) (sans surfactant : $\Psi(\theta, c)$; avec surfactant : $\Psi(\theta, c_0)$) et ainsi de rabattre la hauteur de la frange capillaire :

$$\Psi(\theta, c) = \frac{\sigma}{\sigma_0} \psi(\theta, c_0)$$

Le volume d'eau ainsi retenu par le milieu dans la frange capillaire est réduit par la présence du surfactant. Une évaluation préliminaire a été réalisée à partir des courbes capillaires théoriques déterminées à partir des analyses granulométriques réalisées sur 3 échantillons représentatifs du site expérimental :



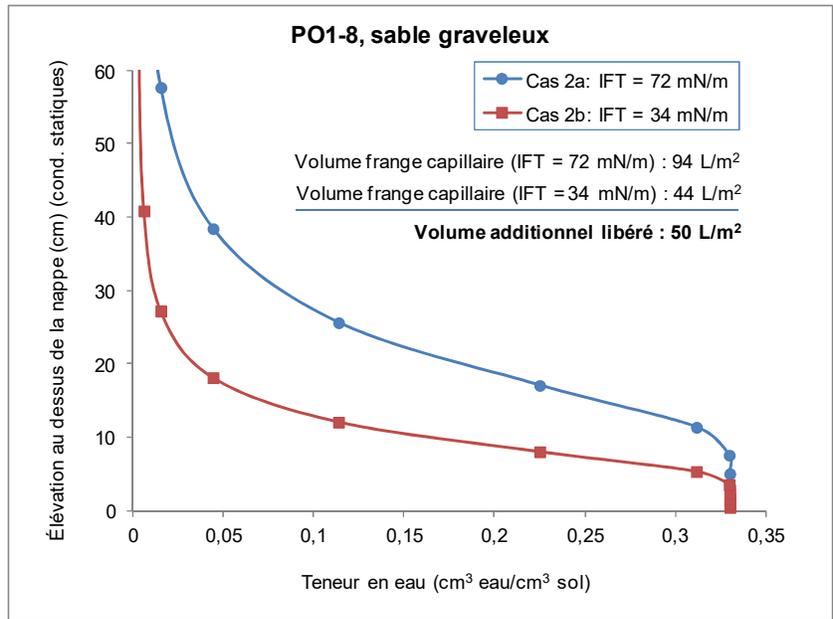
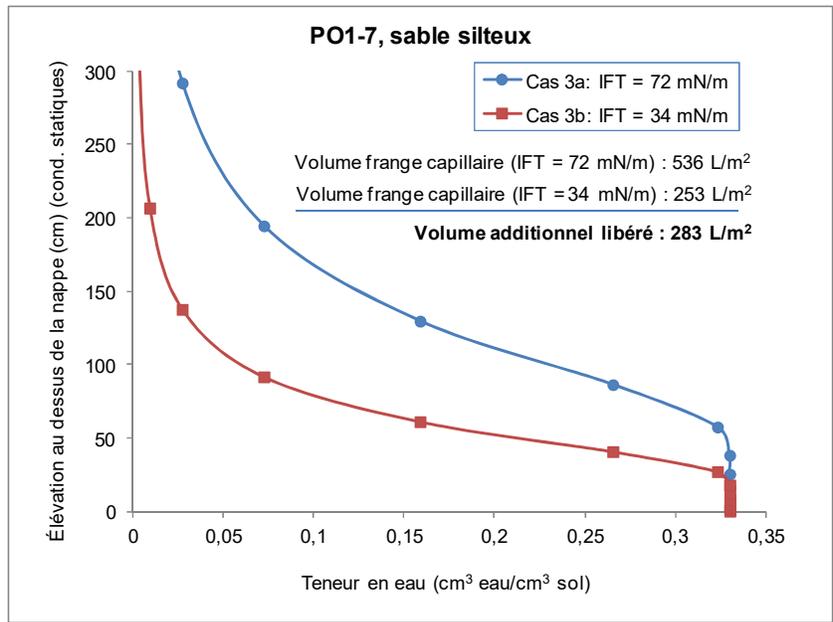


Figure AII-3. Potentiel d'augmentation du drainage obtenu en considérant une baisse de tension de surface de 72 mN/m (sans surfactant) à 34 mN/m (avec surfactant).

La Figure AII-3 laisse entrevoir un gain important à l'intérieur du sable silteux, ou la frange capillaire atteint près de 1 m. Le drainage additionnel est proportionnel à la baisse de tension de surface, si aucun changement à l'angle de contact n'est considéré.

Un autre effet de la présence d'un surfactant dans la zone vadose est d'entraîner un écoulement d'un secteur « contaminé » par un surfactant, où la pression est plus grande (suction plus faible) et la tension de surface plus faible, vers un secteur non contaminé, où la pression est plus petite (suction plus élevée) et la tension de surface plus grande (Henry *et al.*, 2003).

De tels effets peuvent être anticipés dans les systèmes eau-air-huile. Des essais en colonne ont démontré que les solutions tensioactives à faibles concentrations massiques en surfactant ont la capacité d'entraîner une réduction de 50% des saturations résiduelles en huile et en eau (Flaming *et al.*, 2003). La réduction de la saturation en eau est importante dans les milieux de mouillabilité à l'eau (*water wet*), car l'eau occupe les constriction du milieu poreux (*pore throats*). La réduction des saturations résiduelle en eau et en huile dans la partie supérieure de la frange capillaire permettent d'augmenter l'efficacité de récupération des LILs par extraction multiphase sous vide, de diminuer la saturation résiduelle en huile à un niveau plus favorable à la biodégradation *in situ*, et d'augmenter la perméabilité relative à l'air (ce qui a le potentiel d'augmenter la volatilisation des LILs).

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

En raison de sa compatibilité avec le sol, l'eau et le LIL du site expérimental, les essais ont été réalisés avec le même tensioactif que l'essai pilote de déplacement immiscible réalisé sur ce site. Afin de contrer l'adsorption du tensioactif sur la fraction fine des sols, identifiée lors de la réalisation des essais en colonne réalisés dans le cadre du volet 5 (section 3.5 et Chapitre 6), la concentration en tensioactif CAS a été fixée à 1,5% sur une base massique.

Des essais préliminaires de drainage ont été réalisés sur des petites colonnes de sol (Figure AII-4).

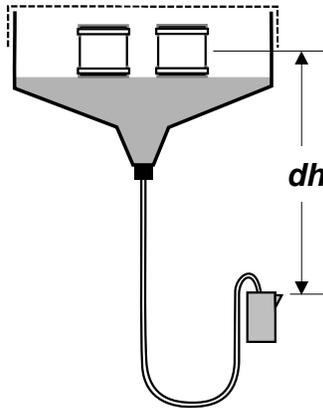


Figure All-4. Montage expérimental – table de tension

Les premiers essais sur table de tension ont montré que l'adsorption du tensioactif joue un rôle important sur la tension de surface existant dans le milieu poreux. Les essais ont démontré qu'il est important de faire circuler plus d'un volume des pores à l'intérieur du sol afin de s'assurer que la concentration effective en tensioactifs à l'intérieur des pores du sol est la même que celle de la solution à l'entrée de la colonne. Un suivi de la tension de surface à la sortie de la colonne permet de s'assurer de cette condition.

Les essais en petites colonnes ont montré qu'à une tension de 0,1 m, le tensioactif permet un gain important en terme d'eau drainée, la saturation en eau passant de 0,97 sans tensioactif à 0,72 avec tensioactif (Figure All-5). Cependant, L'augmentation du drainage se limiterait à une certaine fraction du milieu poreux (eg. les plus gros pores interconnectés entre eux) car l'augmentation n'a pas été observée à une tension de 1 m. Le drainage entre les macropores et les micropores d'un milieu poreux est étudié en détail par Tuller *et al.* (2001). La forme de la courbe entre les tensions de 0.10 et 1.0 m reste à définir.

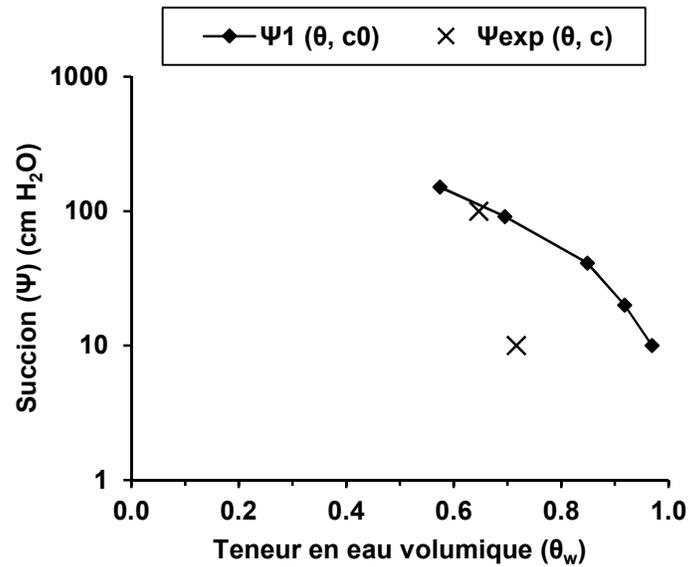


Figure All-5. Courbe caractéristique des sols. Système eau-air ($\Psi_1(\theta, c_0)$) vs. système solution tensioactive-air ($\Psi_{exp}(\theta, c)$)

Ces essais préliminaires ont démontré également que le temps de drainage est long (Figure All-6). Plus de 70 jours ont été requis au premier palier de 0.10 m d'eau avant que la teneur en eau des échantillons commence à se stabiliser. Ce facteur est important à considérer lors de la mise à l'échelle de cette approche vers une application réelle. Cependant, il serait possible d'envisager de démarrer un rabattement de nappe au printemps avant d'entreprendre les opérations d'extraction à l'été, par exemple.

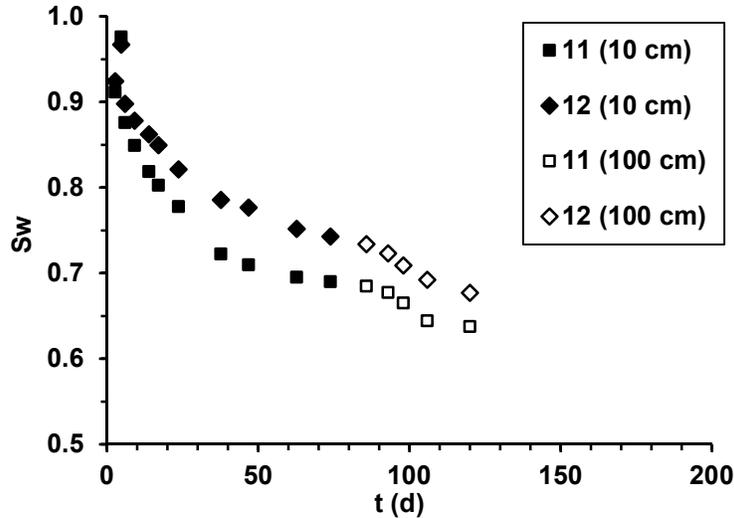


Figure All-6. Saturation en eau mesurée à l'intérieur d'échantillons soumis à un drainage gravitaire en fonction du temps

Le gain mesuré à une tension de 10 am après 70 jours de drainage est suffisant en théorie pour augmenter la perméabilité relative à l'air à plus de 0,5. Une telle augmentation pourrait augmenter le taux de volatilisation du paraxylène des sols situés à l'intérieur des dômes où les teneurs en eau restent élevées.

Ce gain a été jugé suffisamment intéressant en terme d'augmentation de débit d'air dans les sols pour que la technologie soit testée à l'échelle intermédiaire. Un essai en bac 3D (2,3 m³ de sol) a donc été réalisé afin de permettre l'évaluation de l'applicabilité de cette technologie au site expérimental.

Les conditions initiales de récupération du paraxylène en phase volatilisée ont été mesurées par un essai d'extraction sous vide. La forme de la courbe de récupération suggère un transfert de masse des LILs en saturation résiduelle vers l'air qui suit un régime diffusif. Ce régime est moins performant qu'un régime advectif, qui pourrait être obtenu si la perméabilité à l'air dans la partie désaturée était augmentée.

L'injection d'une solution de lavage a été entreprise, sans aspiration sous vide. L'injection s'est poursuivie jusqu'à ce que les conditions favorables au drainage des sols (eau et paraxylène) soient observées dans l'ensemble des puits d'observation du bac. Un total de 1200 litres de solution de lavage a été requis, soit l'équivalent de 3 volumes des pores. Trois profils de teneurs en eau ont ensuite été réalisés au terme d'une période de drainage de 70 jours afin de déterminer l'impact de la solution de lavage sur le drainage des sols. Les résultats ont montré que le tensioactif n'a pas eu d'impact significatif sur le drainage

des sols. Les profils obtenus correspondent à ceux prédits par la courbe caractéristique du système eau-air, et la teneur en eau demeure au-dessus de 80% à toutes les profondeurs mesurées (Figure All-7).

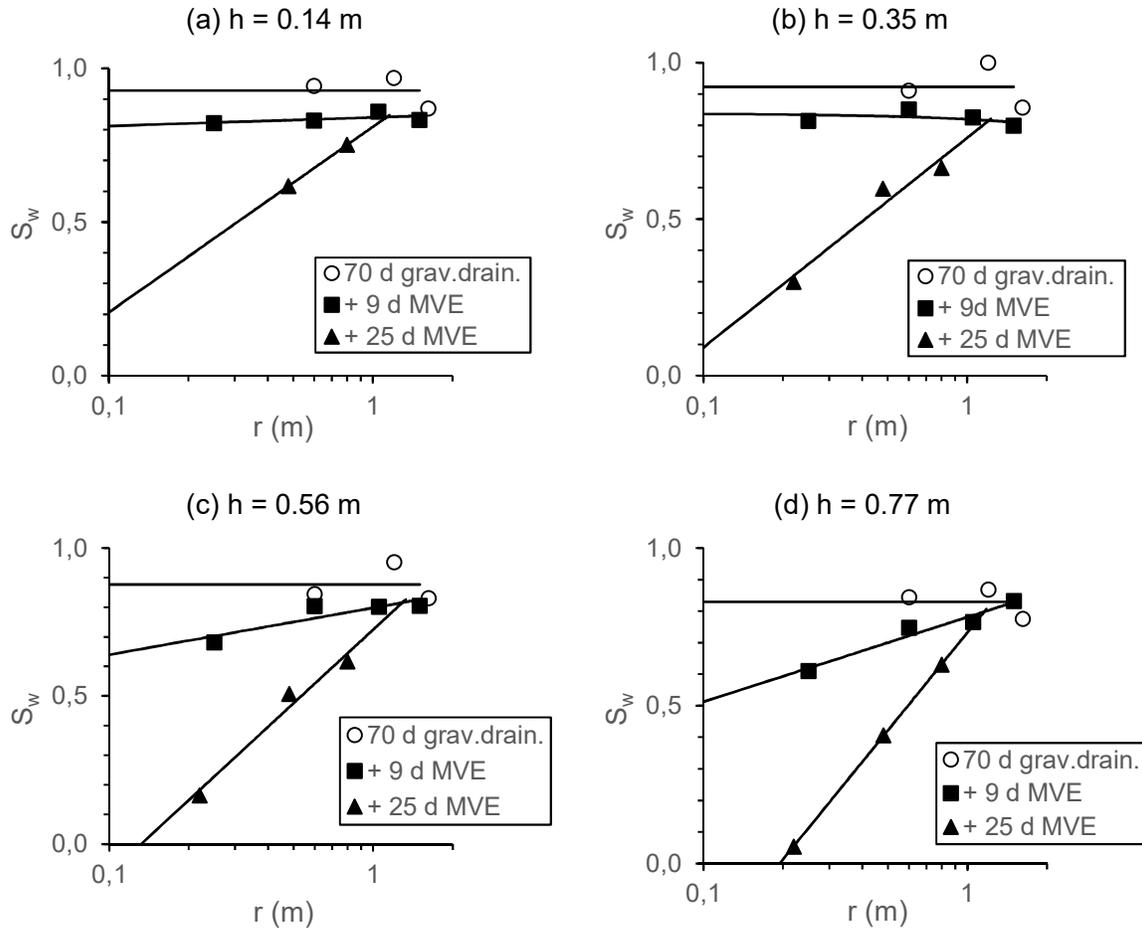


Figure All-7. Saturations en eau mesurée en fonction de la distance par rapport à un puits d'extraction d'air mesuré à 4 hauteurs différentes dans le bac. Les hauteurs (h) sont données en élévation moyenne de l'échantillon de 0.2 m de hauteur par rapport à la base du bac. Les saturations ont été mesurées après 70 jours de drainage gravitaire (70 d grav. Drain.), après 9 jours d'extraction d'air sous vide (+ 9 d MVE), et après 25 jours (total) d'extraction d'air sous vide (+ 25 d MVE)

L'expérience a néanmoins été poursuivie afin de mesurer la dynamique d'assèchement des sols lors de la ventilation forcée. Les résultats montrés à la Figure All-7 montrent bien l'existence du cône à l'intérieur duquel les saturations en eau restent élevées. La Figure All-8 montre que la récupération en LIL plafonne rapidement lors de l'extraction d'air. Ce plafonnement est le résultat du régime d'écoulement diffusif de l'air et des LILs volatilisés entre la région du bac où les saturations sont élevées à celle où l'air circule.

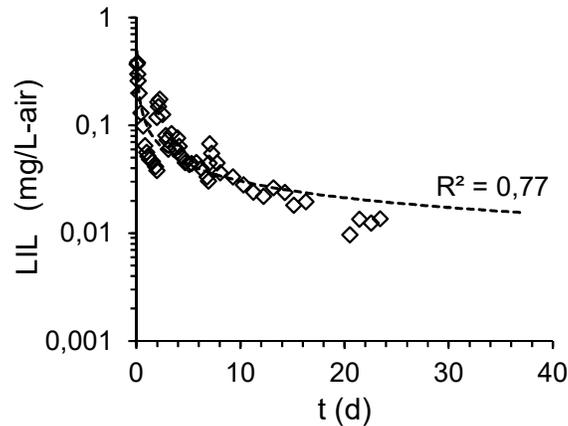


Figure AII-8. Concentration en LIL volatilisé en fonction du temps lors de l'extraction d'air sous vide appliqué aux sols à l'intérieur du bac

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Des travaux supplémentaires sont requis pour mieux comprendre la dynamique de l'adsorption et du drainage de l'eau interstitielle avec la solution de lavage utilisée pour cet essai, at aussi avec d'autres solutions qui pourraient être optimisée pour cette application. Ces travaux devront être réalisés en petite colonne de sol sur des tables de drainage. La durée des essais étant de quelques mois, ces derniers n'ont pu être réalisés dans le cadre de cette thèse.

L'essai en bac a permis de caractériser la relation entre la concentration résiduelle en paraxylène dans les sols et les teneurs en eau. Une tendance lourde est observée entre ces deux paramètres. Le critère de la réhabilitation du site de 50 mg/kg en paraxylène est rencontré lorsque la saturation en eau des sols atteint 0,5 (Figure AII-9).

Basé sur cette relation, il serait intéressant d'étudier deux technologies prometteuses qui permettraient d'augmenter l'assèchement des sols entre les puits d'extraction d'air : l'injection de chaleur, qui permettrait d'augmenter la capacité d'assèchement des sols par l'air, et la fracturation pneumatique ou hydraulique des sols, qui permettrait d'augmenter le nombre de chemins d'écoulement d'air vers lesquels les transferts diffusifs s'opèrent.

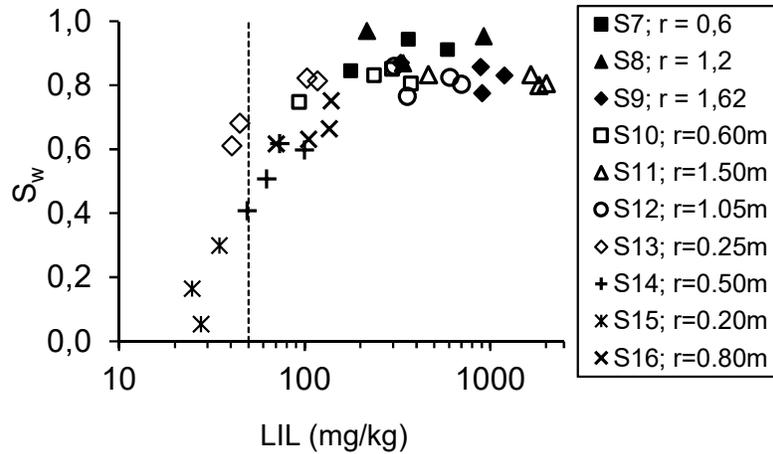


Figure All-9. Relation entre la concentration en paraxylène et la saturation en eau. Le trait vertical pointillé indique le critère C pour le paraxylène de la Politique pour la réhabilitation des sols industriels

RÉFÉRENCES

- Henry EJ & Smith JE (2003) Surfactant-Induced Flow Phenomena in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal* 2(2):154-167.
- Parker JC (1989) Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics* 27(3):311-328.
- Suthersan SS & Payne FC (2004) *In situ remediation engineering*. CRC Press,
- Tuller M & Or D (2001) Hydraulic conductivity of variably saturated porous media: Film and corner flow in angular pore space. *Water Resources Research* 37(5):1257-1276.
- Van Genuchten MT (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal* 44(5):892-898.