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

Traitement de matériaux contaminés : Développement de traitements sur site par des méthodes physico-chimiques et de réactions d'oxydation chimique

par
Vincent Taillard, Ing.,
M.Sc., Sciences de l'eau, M.Ing., Génie des matériaux

Philisophiae Doctor, Ph.D.
Doctorat en Sciences de la terre
Programme géré conjointement par l'INRS et l'Université Laval

Jury d'évaluation

Évaluateurs Externes	Monsieur Jean-Sébastien Dubé ÉTS, Université du Québec
	Monsieur Denis Millette École Polytechnique de Montréal
Évaluateur Interne	John Molson Université Laval
Directeur de recherche	Professeur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteurs de recherche	Professeur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
	Professeur Richard Martel INRS-ETE, Université du Québec
	Professeur adjoint Louis-César Pasquier INRS-ETE, Université du Québec

Dépôt initial : 12 juillet 2021

© Droits réservés de Vincent Taillard

RÉSUMÉ ET MOTS CLÉS

Le modèle économique des sociétés modernes a longtemps privilégié la croissance à tout prix et au détriment du respect de la qualité de l'environnement. Dans les années 80, le concept de développement durable a conduit à l'émergence de nombreuses technologies environnementales permettant le tri et le recyclage des matières résiduelles ou encore le traitement des sols contaminés. Dans certains contextes particuliers, il n'existe encore aucune technologie adaptée disponible et la seule option envisageable est celle de l'enfouissement, solution temporaire consistant à déplacer la problématique dans l'espace et le temps.

C'est le cas notamment des fines particules produites par les centres de tri de déchets de Construction, Rénovation et Démolition (CRD). Une grande hétérogénéité et des concentrations élevées en gypse et en matière organique ne permettent pas aux technologies actuelles d'en séparer efficacement les différents matériaux valorisables. Par conséquent, des centaines de milliers de tonnes sont enfouies annuellement entrainant la genèse de gaz toxiques.

Dans les régions froides éloignées de l'Arctique Canadien, l'augmentation démographique et le manque de ressource entrainent de nombreux déversements de diesel, principale source énergétique locale. Les contraintes logistiques et les limitations climatiques rendent les technologies disponibles inefficaces. Les sols sont donc excavés puis transportés par bateau sur des milliers de kms pour être enfouis dans des régions tempérées. Ceci au détriment de l'impact sur le pergélisol, et moyennant la production de volumes importants de gaz à effet de serre.

L'objectif général de ce projet de thèse consiste à mettre au point deux modèles de traitement adaptés aux problématiques mentionnées dans le but de proposer des alternatives compétitives et écoresponsables au mode de gestion par enfouissement. Le développement d'un procédé basé sur l'utilisation de techniques de séparation physiques, sous forme de train technologique et utilisant de l'eau de procédé, a permis de séparer efficacement les matériaux présents dans les fines de CRD en vue de leur valorisation dans des filières existantes. En parallèle, la mise au point d'une technologie d'oxydation *in situ* (ISCO) utilisant une solution de persulfate de sodium activé au peroxyde de calcium et distribuée par percolation de surface, a permis de dégrader efficacement le diesel, tout en limitant l'élévation de température, dans le sol de radier situé sous les unités d'habitation surélevées des Villages Nordiques du Nunavik.

Ce projet s'inscrit dans un contexte de collaboration entre L'INRS-ETE et le partenaire industriel Métox inc. Le plan expérimental retenu est basé sur une approche multi-échelle.

Mots clefs : Construction, Rénovation, Démolition (CRD); résidus; Procédés de tri; Gypse; Persulfate de sodium; Oxydation; Peroxyde de calcium; Diesel; Arctique.

ABSTRACT AND KEYWORDS

The economic model of modern societies has long only favored growth without considering the respect of the environment. Since the 1980s, the concept of sustainable development has led to the emergence of numerous environmental technologies that allow the sorting and recycling of residual materials and the treatment of contaminated soils. In some specific contexts, there is still no adapted technology available and the only available option is landfill, a temporary solution that consists of moving the problem in space and time.

Such is the case for fine particles generated by the sorting facilities which manage Construction and Demolition (C&D) wastes. The significant heterogeneity and the high concentrations of gypsum and organic matter in these wastes do not allow current technologies to separate the different recyclable materials. As a result, hundreds of thousands of tons are landfilled annually, leading to the production of toxic gases.

In the remote and cold regions of the Canadian Arctic, population growth and the lack of resources result in numerous spills of diesel fuel, the main local energy source. Logistical constraints and climatic limitations make available technologies ineffective. Soils are therefore excavated and transported by boat over thousands of kilometers to be landfilled in temperate regions. This is achieved without considering the impact on the residual permafrost, and produces large volumes of greenhouse gases.

The general objective of this thesis project is to develop treatment models adapted to each of the above-mentioned problems, in order to propose competitive and environmentally responsible alternatives to the landfill management option. In the context of C&D wastes, the development of a process train based on the use of physical separation techniques, and using process water, effectively separated the different materials found in the C&D fines in order to reuse them in existing recovery channels. In parallel, the development of an *in situ* Chemical Oxidation technology (ISCO) using a solution of sodium persulfate activated with calcium peroxide and distributed by surface percolation, led to the effective degradation of diesel, while limiting temperature increase, in the raft foundation soil located under the stilted housing units located in northern villages.

This project is part of a collaboration between INRS-ETE and the industrial partner Métox inc.. The experimental design plan was based on a multi-scale approach.

Keywords : Construction and Demolition (C&D); Fines; Sorting process; Gypsum; Sodium persulfate, Oxidation, Calcium peroxide; diesel; Arctic.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé et mots clés ..... *iii*

Abstract and keywords ..... *v*

1 Introduction générale *1*

1.1 Mise en contexte et problématiques environnementales **1**

1.1.1 Déchets de construction, rénovation et démolition (CRD) 1

1.1.2 Sols contaminés du Nunavik 2

1.2 Revue de littérature **4**

1.2.1 Déchets de construction, démolition et rénovation (CRD) 4

1.2.2 Sols contaminés du Nunavik 10

1.2.3 Traitement de matériaux contaminés 15

1.3 Originalité, hypothèses et objectifs **29**

1.3.1 Déchets de CRD 29

1.3.2 Sols contaminés du Nunavik 34

2 Physical process using water to sort the fines components of construction and demolition (C&D) waste *39*

2.1 Introduction **42**

2.2 Material and methods **45**

2.2.1 Sampling 45

2.2.2 Attrition 45

2.2.3 Elutriation 46

2.2.4 Flotation 47

2.2.5 Microanalysis 48

2.2.6 Analytical methods 48

2.2.7 Calculation 48

2.2.8 Technico economic evaluation 49

2.3 Results and discussion **50**

2.3.1 C&DF characteristics 50

2.3.2 Process train 54

2.3.3 CTR < 0.250 mm characterization 65

2.3.5 Mass balance and final fractions 68

2.3.6 Technico economical evaluation 75
2.4 Conclusions 77
3 Projet pilote CRD 79
3.1 Contexte provincial 79
3.2 Solution technologique proposée 80
3.3 Définition du projet pilote 81
3.4 Conclusion 82
4 Identification de limites associées à l'étape d'élutriation 85
4.1 Introduction 85
4.2 Matériel et méthodes 88
4.3 Résultats : CSP-AC et CSP-NC 91
4.4 Résultats : facteurs de forme des particules séparées 93
4.5 Conclusion 95
5 Diesel spills under stilted buildings in Canadian Arctic Villages: an adapted remediation technology selection study 97
5.1 Introduction 100
5.1.1 Contaminated Sites 100
5.2 Arctic region 101
5.2.1 Climate overview and limitations 101
5.2.2 Permafrost 102
5.2.3 Surficial materials 103
5.3 Northern Communities 104
5.3.1 Buildings and infrastructure 104
5.3.2 Diesel Spills: Context of the region of Nunavik, Canada 105
5.4 Remediation technologies overview and selection 108
5.5 ISCO process selection 111
5.5.1 Oxidant Selection 113
5.5.2 Activation Method Selection 115
5.6 Conclusion 121
6 Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with diesel in Arctic Villages: batch scale tests with temperature monitoring 123
6.1 Introduction 126
6.2 Material and methods 128

6.2.1 Soil sampling 128
6.2.2 Experimental plan definition 128
6.2.3 Batch set up and procedures 130
6.2.4 Chemicals 130
6.2.5 Analytical methods 131
6.2.6 Diesel relative concentration and removal efficiency 132
6.2.7 Temperature increase 133
6.3 Results and discussion 133
6.3.1 Soil properties 133
6.3.2 Oxidant concentration selection 135
6.3.3 Activator concentration selection 138
6.3.4 By-product synthesis 143
6.4 Conclusions 143
7 Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with dieselin Arctic Villages: on-site pilot scale study 145
7.1 Introduction 148
7.1.1 General context of the study 148
7.1.2 Persulfate activation 150
7.1.3 Diesel remediation 152
7.2 Materials and methods 153
7.2.1 Managing a research project in a northern village 153
7.2.2 Site selection 154
7.2.3 Artificial contamination and column preparation 154
7.2.4 Oxidizing solution preparation, distribution and recirculation 155
7.2.5 Analytical methods 157
7.2.6 Chemicals 158
7.2.7 Calculation 158
7.3 Results and discussion 160
7.3.1 Soil properties 160
7.3.2 Persulfate alkali activation 160
7.3.3 Diesel remediation 164
7.3.4 Temperature variations 169
7.3.5 By-product characterization 172

7.4 Conclusion 174

8 Discussion générale et conclusion 177

8.1 Déchets de CRD 177

8.1.1 Discussion générale 177

8.1.2 Conclusion 182

8.2 Sols contaminés du Nunavik 184

8.2.1 Discussion générale 184

8.2.2 Conclusion 188

9 Bibliographie 191

10 Annexes 207

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 *Diagramme de procédé d'un centre de tri intermédiaire conventionnel (tiré de 3RMCDQ, 2017)* *8*

Figure 1.2 *Carte géographique du Nunavik et localisation des villages nordiques de Inukjuak et de Puvirnituq (Makivik, 2021)* *11*

Figure 1.3 *Répartition et type de pergélisol dans l'hémisphère Nord (IPA, 2020)* *12*

Figure 1.4 *Options de réhabilitation de sites contaminés (Tiré de Colombano et al., 2010)* *16*

Figure 1.5 *Structure moléculaire de l'Anion peroxodisulfate (Siegrist et al., 2011)* *27*

Figure 2.1 *Simplified flowsheet of the process train* *54*

Figure 2.2 *SEM observations on CTR < 0.250 mm fraction. Observations on dry sample (60°C) :(a) x 500, (b) x 3,000, (c) x 7,330, (d) x 25,000. Observations on calcined sample (375°C): (e) x 5,000, (f) x 10,000* *67*

Figure 2.3 *Pictures of the different fractions generated by the sorting process* *74*

Figure 4.1 *Photographie d'une unité CSP dans le contexte du montage expérimental utilisé* *89*

Figure 5.1 *(a) Conceptual figure of a diesel spill under a stilted building; (b) Photos of a contaminated site located under a stilted building (Puvirnituq, Qc, Canada)* *107*

Figure 6.1 *pH variations under batch test series (A), (B) and (C) (mass ratios) and temperature variations T (°C) in the control jar* *136*

Figure 6.2 *Relative diesel concentration in soil under batch test series (A), (B) and (C) (mass ratios), T = 20.6°C ± 0.7°C, C0 = 5,000 ppm ± 100 mg/kg* *137*

Figure 6.3 *pH variations under batch test series (D), (E), (F) and (G) (molar ratios); temperature variation T(°C) in control jar* *139*

Figure 6.4 *Diesel relative concentration in soil under batch test series (D), (E), (F) and (G) (molar ratios), T = 21.2°C ± 0.9°C, C0 = 5,000 ± 100 mg/kg* *141*

Figure 6.5 *Diesel relative concentration in soil under batch test series (H) and (I) (mass ratio SPS:diesel = 30:1, molar ratio CP:SPS = 1:1) at T = 20.9°C ± 0.7°C* *142*

Figure 7.1 *Conceptual representation of the on-site experimental set-up* *154*

Figure 7.2 *Simplified flowsheet of the oxidizing solution distribution and recirculation* *156*

Figure 7.3 *pH variation in SS, C1 and C2; CaO2 punctual mass and cumulated mass added in RES0 tank* *161*

Figure 7.4 *PS concentration (g/L) and mass of PS (g/L/day) consumed as a function of time* *163*

Figure 7.5 *Residual diesel concentration ratios (%) in C1 and C2 (CC/C0) and in the control column (CT/C0) as a function of depth (cm)* *164*

Figure 7.6 *Diesel removal efficiencies (%) as a function of depth (cm) in the soil column profiles* *166*

Figure 7.7 *L-PAHs ratios (%) CC/C0 and CT/C0 in soil columns at two depths (cm)* *168*

Figure 7.8 *L-PAH removal efficiencies in soil columns at two depths (cm)* *169*

Figure 7.9 *SS temperature (°C) at 1 pm before the first injection loop; air temperature at 1 pm and 1 am* *170*

Figure 7.10 *ΔTCC-SS at two specific depths during the first 14 days of operation. ΔTCCS-SS during the period of operation* *171*

Figure 7.11 *Difference between CCS and SS during the operation; Volume of oxidizing solution (SS) injected daily in each (C1 and C2) column during the operation* *172*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 *Importance en milliers de tonnes métriques et composition des déchets de CRD et des résidus de criblage fin produit au Québec, au Canada et aux États-Unis (3RCMDQ, 2017; USEPA, 2016; Environnement Canada, 2014)* 5

Tableau 1.2 *Nature, proportion, densité et forme des particules des fines de CRD produites par 8 centres de tri de déchets de CRD du Québec (3RMCDQ, 2017)* 6

Tableau 1.3 *Matériaux de CRD : Filières de recyclage et potentiel d'atteinte de filières de valorisation (3RMCDQ, 2017; Yeheyis et al., 2013; Tam et Tam, 2006). F= faible, M = moyen, B = bon* 9

Tableau 1.4 *Indicateurs climatiques des villages d'Inukjuak et de Puvirnituq (Charron, 2015)* 11

Tableau 1.5 *Nombre de bâtiments et volumes de stockage de diesel dans les villages de Inukjuak et de Puvirnituq (KMHB, 2018)* 13

Tableau 1.6 *Déversements reportés à l'ARK pour l'ensemble des 14 VN du Nunavik, années 2014 à 2017 (ARK, 2018)* 15

Tableau 1.7 *Méthodes de remédiation et procédés impliqués dans le cas de sols contaminés par des organiques (FRTR, 2020; Lim et al., 2016; Lehr, 2004; USEPA, 2006a, 2006b, 1993)* 17

Tableau 1.8 *Résumé des différentes techniques de séparation physique (Dermont et al., 2007)* 20

Tableau 1.9 *Caractéristiques des quatre oxydants les plus répandus (Ranc, 2017 ; Siegrist et al., 2011 ; Huling et Pivetz, 2006)* 22

Tableau 1.10 *Méthodes d'activation, avantages et inconvénients des oxydants usuels (Ranc, 2017; Siegrist et al., 2011; Huling et Pivetz, 2006)* 28

Tableau 1.11 *Étapes de développement expérimental, objectifs et équipements impliqués, déchets de CRD* 31

Table 2.1 *Mass and composition of C&DW and C&DF in the province of Québec, in Canada and in the USA (3RMCDQ, 2017; USEPA, 2016; Environnement Canada, 2014)* 43

Table 2.2 *C&DW materials and their recycling/reuse potential (3RMCD, 2017; Yeheyis et al., 2013; Tam and Tam, 2006). P = Poor, M = Medium, G = Good* 44

Table 2.3 *C&DF particle size distribution (%), density, total S and Ca content (%) and estimated CaSO4 content (%)* 50

Table 2.4 *Inorganic contaminant concentration (mg/kg) in each fraction size of C&DF* 51

Table 2.5 *PAH concentrations (mg/kg) in each fraction size of C&DF* 53

Table 2.6 *Attrition of 4-12 mm and 2-4 mm initial fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), S content and removal (%) and estimated CaSO4 content (%) in attrited fractions and attrition sludge* 57

Table 2.7 *Elutriation of 4-12 mm and 2-4 mm attrited fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), density and composition and the fraction* 58

Table 2.8 *Post-attrition of 4-12 mm and 2-4 mm D fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), S content and removal (%) and estimated CaSO4 content (%) in attrited fractions and attrition sludge* 62

Table 2.9 *PAH concentrations (mg/kg) in tailing fraction and froth fraction, and ΣPAHs Removal (%)* 64

Table 2.10 *Final fractions distribution (%), S content and removal (%), OM content and removal (%) and estimated CaSO4 content (%)* 70

Table 2.11 *Metal concentration (mg/kg) in final fractions* 71

Table 2.12 *PAH concentrations (mg/kg) in each particle size fraction of C&DF* 72

Table 2.13 *Final fractions: particle size and identified limitations associated with potential recycling path* 73

Table 2.14 *Estimated CAPEX and exploitation costs (CAN$)* *76*
Tableau 3.1 *Débits de traitement, 12 semaines d'opération* *82*
Tableau 3.2 *Débits de production des extrants, 12 semaines d'opération* *82*
Tableau 4.1 *Valeur de Ct en fonction de la valeur de Re* *87*
Tableau 4.2 *Paramètres opératoires fixes CSP-AC et CSAP-NC, fraction 4-12 mm attritée* *90*
Tableau 4.3 *Paramètres opératoires ajustables CSP-AC et CSP-NC, fraction 4-12 mm attritée* *90*
Tableau 4.4 *Bilan de masse, contenu en MO et densité, CSP-AC, fraction 4-12 mm attritée* *91*
Tableau 4.5 *Bilan de masse, contenu en MO et densité, CSP-NC, fraction 4-12 mm attritée* *92*
Tableau 4.6 *Définition des facteurs de forme Ap-Mean et Shape factor (FX)* *94*
Tableau 4.7 *Nombre de particules analysées, les volumes, densités (échelle étendue), Ap-Mean et Shape factor (FX) associés* *94*

Table 5.1 *Raft material parameters (Taillard et al., 2021)* *105*
Table 5.2 *PHCs and diesel spills in Nunavik: years 2014 to 2017 (KRG, 2018)* *106*
Table 5.3 *Synthesis of oxidant parameters regarding reaction leading to the creation of reactive species, their potential and persistence (Ranc, 2017; Siegrist et al., 2011; USEPA, 2006b; Watts and Teel, 2006)* *112*
Table 5.4 *Limitations associated to Arctic communities context, consequences on remediation operations and impact on oxidant/activator selection (Taillard and Baillargeon-Poujol, 2020; Camunzeli and Freidman, 2015; Filler et al., 2006; Poland et al., 2003)* *113*
Table 5.5 *Usual activation methods regarding persulfate ions, advantages and limitations (Watts, 2011; Siegrist et al., 2011; USEPA, 2006b; Zhao et al., 2013; Block et al., 2004; Crimi and Taylor, 2007)* *115*
Table 6.1 *Experimental conditions associated with batch test series* *130*
Table 6.2 *Soil texture according to particle size distribution (dry % w/w)* *133*
Table 6.3 *Mineral phases in soil and their relative abundance (%)* *134*
Table 6.4 *Physico-chemical parameters of the soil* *134*
Table 7.1 *PAH concentrations (mg/kg) in pure northern diesel and in tested soil contaminated with 7,500 mg diesel /kg soil* *167*
Table 7.2 *Mineral composition and distribution (%) of the by-products* *173*

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

% p/p	Pourcentage massique
3RMCDQ	Regroupement des récupérateurs et des recycleurs de matériaux de construction et de démolition du Québec
ARK/KRG	Administration régionale Kativik / Kativik regionalgovernment
C&D	Construction and demolition
CA	Certificat d'autorisation
CCTT	Centre collégial de transfert technologique
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEN	Centre d'Études Nordiques
CP	Calcium peroxide
CR	Construction, rénovation
CRD	Construction, rénovation, démolition
CSP	Colonne de séparation physique
CSP-AC	CSP équipée d'un compartimenteur étoile à 4 branches
CSP-NC	CSP équipée d'un compartimenteur étoile à 8 branches
DNO	Demande naturelle en oxydant
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HP	Hydrocarbures pétroliers
HU	Hounsfield units
INQ	Institut Nordique du Québec
ISCO	In situ Chemical oxidation
LEDCD	Lieu d'enfouissement de débris de construction et de démolition
LET	Lieu d'enfouissement technique
MDDELCC	Ministère du développement durable de l'environnement et de lutte contre les changements climatiques
MELCC	Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MO	Matière organique
MOOC	Massive open online course
MRND	Matière Résiduelle non dangereuse
ND	Non défini
OMHK/KMHB	Office Municipal d'habitation Kativik / Kativik Municipal Housing bureau
PS	Persulfate
Re	Nombre de Reynolds
SPS	Sodium persulfate

ST	Solides totaux
TEQ	Technologies Environnementales du Québec
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
VN	Village Nordique

PREMIÈRE PARTIE

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce projet de thèse se présente sous la forme de deux volets distincts reliés entre eux par un objectif commun consistant à proposer des alternatives, adaptées, compétitives et écoresponsables au mode de gestion par enfouissement dans un lieu d'élimination. Les connaissances acquises dans les domaines de la gestion et du traitement des minerais, des sols contaminés et des matières résiduelles non dangereuses couplées à des efforts de développement expérimental en laboratoire et à l'échelle pilote, ont permis de proposer des solutions complètes, économiques et adaptées aux deux volets concernés. Le volet 1 est nommé ''*Déchets de construction, rénovation et démolition''* et le volet 2 ''*Sols contaminés du Nunavik''*, ils sont abordés de façon indépendante tout au long des trois parties proposées dans le présent document.

1.1 Mise en contexte et problématiques environnementales

Cette section présente le contexte général et les problématiques environnementales associées aux deux volets.

1.1.1 Déchets de construction, rénovation et démolition (CRD)

À l'échelle mondiale, les activités de construction et de rénovation de bâtiments résidentiels, commerciaux et institutionnels génèrent des résidus appelé déchets de Construction et Rénovation (CR). Lorsque des bâtiments sont détruits volontairement, fortement endommagés ou anéantis par des accidents ou des catastrophes naturelles, les déchets produits sont appelés déchet de démolition. La production de déchets de Construction, Rénovation et Démolition (CRD) augmentent au même rythme que les activités de construction et les volumes générés peuvent représenter de 20% à 50% de l'ensemble des déchets municipaux produits. Une partie de ces résidus sont triés à la source en vue de leur recyclage auprès de centres de recyclage dédiés, mais la plupart sont envoyés en vrac vers des centres de tri de déchets de CRD. La nature et le volume de ces déchets rendent leur tri relativement complexe, et encore plus particulièrement pour les fractions granulométriques les plus fines appelées fines de CRD ou encore résidu de criblage de CRD. Les technologies actuellement disponibles ne sont pas en mesure de séparer, de manière compétitive, les différents matériaux valorisables dont sont constituées ces particules inférieures à 25 mm (Asakura, 2013). Les fines de CRD peuvent représenter près de 30% du

volume total de déchets de CRD triés (3RMCDQ, 2017; USEPA 2016; Montero *et al.*, 2010) et sont généralement valorisées comme matériel de recouvrement dans des lieux d'élimination. Cependant, ces dernières années des études ont mis en évidence une problématique de compostage de la matière organique présente dans ces résidus en présence de sulfate de calcium (gypse) humide formant des cellules imperméables. Cette dégradation anaérobie génère des gaz toxiques (sulfure d'hydrogène, méthane) (Chung *et al*., 2019; Tolaymat et Carson, 2015) coûteux à gérer et pouvant mener à des nuisances olfactives et à des problèmes de santé publique (Geraldo *et al.* 2017; Nunes *et al.*, 2009). Depuis 2015, les responsables de lieux d'enfouissement sont de plus en plus enclins à refuser l'utilisation des fines de CRD comme matériel de recouvrement pour des raisons économiques. Les centres de tri se retrouvent avec un matériel très dispendieux à gérer, mettant en danger leur modèle d'affaire et, par conséquent, leur existence à moyen terme. Le développement d'une alternative adaptée permettant la valorisation de ces fines de CRD est nécessaire, très attendue par la communauté et encouragée par les autorités gouvernementales.

1.1.2 Sols contaminés du Nunavik

Dans l'ensemble des pays développés et en voie de développement, Il existe un nombre considérable de sites dont les sols ou les eaux souterraines sont sujets à une problématique de contamination induite par des activités résidentielles commerciales et industrielles. Ces sites représentent un risque de santé publique pour la population environnante et sont considérés comme une dette environnementale pour les entités responsables (Xiong *et al.,* 2016; Lehr, 2004). Ces dernières décennies, le développement économique rapide de la région circumpolaire Arctique autour d'activités d'exploration et d'exploitation de ressources naturelles en parallèle de l'utilisation d'hydrocarbures pétroliers comme principale source d'énergie, ont conduit à de nombreux déversements accidentels (Sherwood et Cassidy, 2014; Yang *et al.,* 2009). Cette problématique est bien connue et a été déclarée sérieuse aux yeux des gouvernements du Canada et de la Russie (Yang *et al.,* 2009; Chuvillin *et al.,* 2000). Les technologies de traitement disponibles et utilisées dans les régions tempérées ne sont pas adaptées au contexte des régions froides et reculées. Celles-ci se révèlent généralement soit trop coûteuses, soit techniquement impossible à implanter car inadaptées aux contraintes locales. Les conditions d'opération sont très difficiles en raison du contexte climatique, des contraintes de terrain et des ressources locales très limitées (Sherwood et Cassidy, 2014; Paudyn *et al.*, 2008). La méthode de gestion la plus répandue consiste à excaver, ensacher puis envoyer ces sols contaminés par bateau dans des centres d'élimination situés dans des régions tempérées. Cette option consiste donc à déplacer

la problématique à gros frais tout en générant des volumes de gaz à effet de serre non négligeables et en accélérant la fonte du pergélisol résiduel. Lorsque des déversements surviennent sous les unités d'habitation des Villages Nordiques (VN), les locataires doivent être relogés et le bâtiment déplacé durant les opérations de réhabilitation. Les coûts assumés par les autorités locales deviennent exorbitants et privent la population d'investissement dans des services sociaux nécessaires dans ces régions défavorisées. Le Nunavik a donc grandement besoin d'une solution alternative efficace et adaptée à la réalité nordique (Taillard et Baïlon-Poujol, 2020).

1.2 Revue de littérature

1.2.1 Déchets de construction, démolition et rénovation (CRD)

1.2.1.1 Généralités

La gestion des déchets de construction, de rénovation et de démolition (CRD) est une problématique récurrente dans de nombreux pays en raison de leur grand volume, de leur composition et de leur hétérogénéité (Asakura, 2013; Nunes *et al.*, 2007). En Amérique du Nord uniquement la production a atteint près de 170 millions de tonnes en 2014 (EPA, 2016; Environnement Canada, 2014), elle représentait environ 120 millions de tonnes métriques (Mt) en Chine en 2006 (Zhao et Rotter, 2008) et comptait pour environ 30% de la totalité des déchets produits en Europe en 2014 (Eurostat, 2015). Des efforts importants ont été déployés pour permettre le recyclage et la valorisation des fractions plus grossières grâce à différentes techniques de tri basées sur des technologies sèches de séparation mécanique et de tri optique. Ces technologies ne sont cependant pas efficaces sur les fractions granulométriques les plus fines, appelées fines de CRD. Ces fractions sont composées de résidus de criblage dont la granulométrie est généralement inférieure à des valeurs comprises entre 1'' et 3/8'' (25 et 10 mm) et dont l'importance peut atteindre 20% à 30% du volume total de déchets de CRD produits (Asakura *et al*., 2010; Montero *et al*., 2010; Huang *et al.,* 2002). La taille des particules, les fortes concentrations en matière organique, en gypse et en métaux représentent les obstacles principaux aux techniques de tri actuels (Asakura, 2013). Les fines de CRD sont donc généralement valorisées comme matériel de recouvrement journalier dans les lieux d'élimination, alors que leur contenu peut être potentiellement recyclé (Silva *et al.,* 2017, Yeheyis *et al*., 2013). Des études récentes ont montré que les matières organiques et le gypse présents dans les déchets de CRD sont les principales sources de sulfates et de substrats organiques menant à la production de gaz à effet de serre tel que le méthane et de gaz toxiques tel que le sulfure d'hydrogène (H_2S). Ces gaz sont générés lors du compostage de la matière organique par des bactéries sulfato-réductrices évoluant dans des conditions anaérobies (Chung *et al*., 2019; Tolaymat et Carson, 2015; Xu et Townsend*,* 2014; Hroback, 2009). La gestion de ces gaz est problématique et coûteuse pour les centres d'enfouissement qui refusent de plus en plus les fines de CRD comme matériel de recouvrement journalier, ou même comme matériel de remplissage, pour des raisons économiques et/ou légales (Geraldo *et al.* 2017; Nunes *et al.*, 2009). Une des répercussions positives de ce phénomène a été de favoriser les techniques de recyclage à la source et de stimuler les efforts de développement de technologies de recyclage du gypse qui

permettent de réutiliser le gypse, après tri, et de minimiser les impacts sur l'environnement en limitant son enfouissement (Geraldo *et al.* 2017; Mendonça *et al*., 2016).

1.2.1.2 Composition et tonnage

Le Tableau 1.1 présente les données récoltées au Québec, au Canada et aux États-Unis concernant les tonnages et la composition moyenne des déchets de CRD et des résidus de criblage produits. Il se produit annuellement environ 1,5 Mt de déchets de CRD au Québec, 3,35 Mt à l'échelle du Canada et plus de 165 Mt aux États-Unis. Cela représente respectivement 375 kt, 837 kt et 41,4 Mt de fines de CRD. Les chiffres présentés sont très certainement sous-estimés puisqu'il est encore difficile de connaître l'ensemble des tonnages réels produits et gérés dans les différents pays. À titre d'exemple, au Canada, les flux de matériaux recyclés suite à un tri à la source et les tonnages de déchets gérés à l'extérieur du Canada ne sont pas comptabilisés dans le bilan du Tableau 1.1 (Environnement Canada, 2014).

Tableau 1.1 Importance en milliers de tonnes métriques et composition des déchets de CRD et des résidus de criblage fin produit au Québec, au Canada et aux États-Unis (3RCMDQ, 2017; USEPA, 2016; Environnement Canada, 2014)

Matériaux	Québec	Canada[1]	États-Unis[1]
	Tonnage en kt		
Global	1 500	3 350	165 600
Résidu de criblage[2]	375	837	41 400
	Composition : répartition en % p/p		
Sols, roches	18,2	ND[3]	ND
Gypse	12,4	9	8,2
Béton	20,3	4	51,2
Briques, céramiques, tuiles d'argile	9,2	ND[3]	7,3
Bardeaux d'asphalte	8,2	10	8,2
Bois	7,4	40	22,5
Métal	1,2	3	2,6
Plastiques	2,6	4	ND
Autres (verre, matière organique, isolants, papier-carton, *etc.*)	20,5	30	ND

[1] 2014; [2] En considérant une proportion de 25% du global; [3] Inclus dans autres.

Même si la composition de ces déchets de CRD varie en fonction des matériaux de construction utilisés, des techniques de construction et de démolition et des efforts de tri à la source, ceux-ci sont principalement constitués de béton et d'agrégats, de briques, de sols excavés, de gypse

(sulfate de calcium di hydrate), de bois, de métal, de verre, de plastiques et de cartons (Silva *et al.,* 2017; Tam et Tam, 2006). Comme le montre le Tableau 1.1, Il est également commun de retrouver entre 8 et 10% de bardeaux d'asphalte en Amérique du Nord. La distribution de ces matériaux peut varier considérablement en fonction de la période de l'année concernée et de la localisation géographique (Yeheyis *et al.,* 2013). À titre d'exemple, en 2014, les résidus de béton représentaient 51,2% du tonnage total aux États-Unis contre uniquement 4% au Canada. À l'échelle du Canada on retrouve également des variations importantes puisque le bois représentait 7,4% du tonnage total au Québec contre 40% à l'échelle du Canada. Enfin, à l'échelle provinciale, le 3RMCDQ (2017) fait état de variations tout aussi importantes dépendamment de la région administrative concernée comme le montre les variations associées aux distributions (%) présentées au Tableau 1.2. Les matériaux dont sont composées les fines de CRD présentent des densités et des formes de particules variées. On distingue des matériaux denses (1,7 à 11,3 kg/m^3) inorganiques incluant le gypse (2,3 kg/m^3) et les matériaux plus légers organiques (0,1 à 1,5 kg/m^3) incluant les matrices de bardeaux d'asphalte qui peuvent être composés de fibres inorganiques (1,5 kg/m^3). Les particules peuvent être de forme variées comme les résidus de béton et de brique, les roches naturelles ou le gypse. Elles peuvent se présentées sous forme de fibres libres ou agglomérées comme la laine minérale (fibre de verre) ou le papier carton (fibre de cellulose). Les particules de résidus de plastique ou de peinture se présentent généralement sous la forme de particules plates, alors que le bois de construction déchiqueté se retrouve sous la forme d'éclisses allongées.

Tableau 1.2 Nature, proportion, densité et forme des particules des fines de CRD produites par 8 centres de tri de déchets de CRD du Québec (3RMCDQ, 2017)

Matériaux	Distribution (% p/p)	Densité (kg/dm^3)	Forme
Béton et brique	20,3 ± 4,2	2,0-2,6	Variée
Céramique et porcelaine	9,2 ± 15,7	2,3-2,5	Plate
Roche, Sol, Terre	18,2 ± 7,3	1,7-2,8	Variée
Verre	7,8 ± 4,0	2,5	Plate
Laine minérale	0,3 ± 0,3	2,6	Fibre
Métaux (Al, Zn, Fe, Cu, Pb)	1,2 ± 1,5	2,7-11,3	Fils, vis
Gypse	12,4 ± 6,7	2,3	Variée
Bardeaux (sans granule)	8,2 ± 2,7	1,5	Plate
Papier carton	7,9 ± 6,9	1,5	Fibre
Bois	7,4 ± 3,0	0,5-0,8	Allongée
Plastiques et autres	4,1 ± 2,9	0,1-1,3	Plate, allongée
Matière organique	0,1 ± 0,1	0,1-0,8	Variée

[1] Identification visuelle.

1.2.1.3 Techniques de tri et filières de valorisation

Le principe des 3RV : Réduction, Réutilisation, Recyclage et Valorisation est mis de l'avant dans les pays industrialisés dans le but de minimiser les volumes de déchets finaux enfouis annuellement (MELCC, 2020; Yeheyis *et al.,* 2013). La réduction est dépendante des modes de conception, des techniques de construction et des matériaux utilisés. La capacité de réutiliser, recycler et valoriser dépend de la possibilité de récupérer les matériaux à la source ou par l'intermédiaire de centres de tri, de les trier adéquatement et de les remettre sur le marché à un prix et pour une qualité compétitive à celle du marché des matériaux neufs. Des efforts importants ont été fournis durant les dernières décennies pour identifier, développer et implanter des procédés de recyclages efficaces (Silva *et al.*, 2019; Yeheyis *et al.,* 2013; Montero *et al.,* 2010; 2008; Nunes *et al.,* 2007; Tam et Tam, 2006). Le diagramme de procédé d'un centre de tri intermédiaire proposé par Montero *et al.* (2010) et présenté à la Figure 1.1 est représentatif des procédés de tri utilisés dans les pays développés. Les techniques utilisées consistent principalement en différentes étapes successives de tamisage, de séparation magnétique, de tri manuel, de tri optique, de concassage et de récupération des matériaux légers par classification à l'air (Hyvärinen *et al.,* 2020; 3RMCDQ, 2017; USEPA, 2016; Montero *et al*., 2010; Huang *et al.,* 2002). Ces techniques de tri sont appliquées de manière sèche et ne sont pas applicables sur la fraction fine de CRD (Asakura, 2013). La granulométrie fine et les fortes concentrations en matières organiques (bois, papier, fibres végétales) en métaux, en contaminants organiques (bardeaux d'asphalte) et en gypse représentent une partie des obstacles au traitement de ces matériaux puisqu'ils ne sont pas efficacement détectables par tri manuel et/ou optique (Asakura, 2013; Huang *et al.*, 2002). Dans le cas de la Figure 1.1, la limite granulométrique identifiée pour les fines de CRD est de 25 mm, celles-ci sont envoyées à l'enfouissement.

Récemment, les travaux de Restuccia *et al.* (2016) ont mis de l'avant le potentiel de tri optique avancé pour la détection et la séparation du gypse et du bois présent dans les fines de CRD. Townsend (2019) recommande, quant à lui, le développement de technologies de lavage et de tri reposant sur l'utilisation d'eau de procédé pour améliorer l'efficacité de séparation.

Une fois triés, les différents composés issus du tri des particules grossières peuvent être recyclés ou valorisés suivant différentes filières. Le Tableau 1.3 présente une synthèse de filières de recyclage répandues à l'échelle mondiale, ainsi qu'une évaluation du potentiel d'atteinte de trois filières de valorisation répandues que sont le recouvrement journalier dans les centres d'élimination, l'incinération et le compostage. Les filières de recyclage proposées sont variées et dépendantes de la nature et des caractéristiques des matériaux visés. L'efficacité des techniques

de tri impacte directement la qualité des extrants produits et donc l'atteinte des critères de qualité mis en place par les autorités locales pour autoriser leur valorisation.

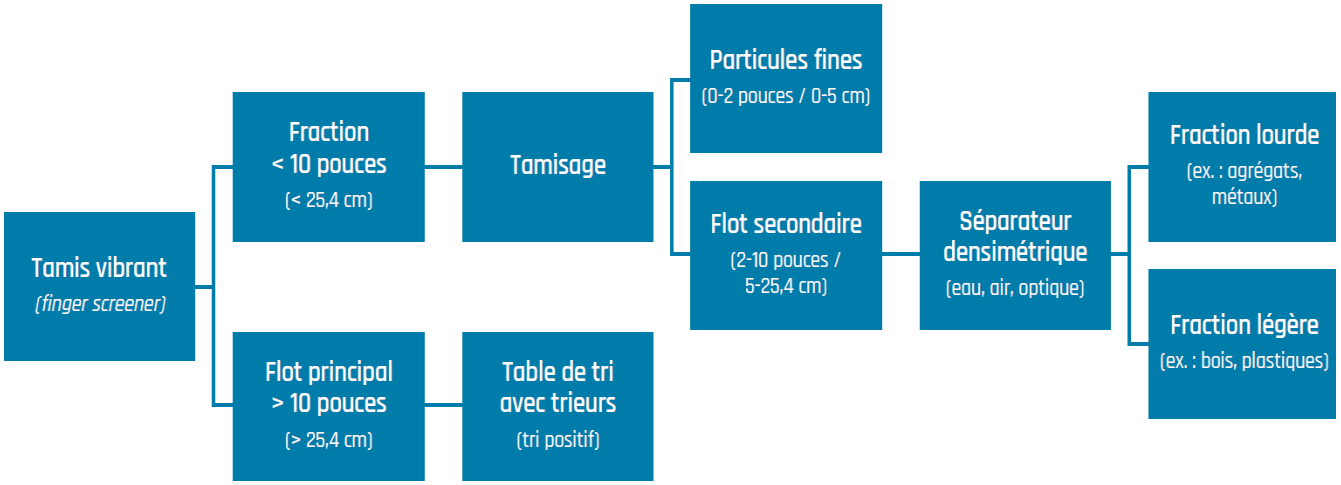


Figure 1.1 **Diagramme de procédé d'un centre de tri intermédiaire conventionnel (tiré de 3RMCDQ, 2017)**

Tableau 1.3 Matériaux de CRD : Filières de recyclage et potentiel d'atteinte de filières de valorisation (3RMCDQ, 2017; Yeheyis *et al*., 2013; Tam et Tam, 2006). F= faible, M = moyen, B = bon

Matériaux	Produits recyclés	Valorisation		
		Recouvrement journalier	Incinération	Compostage
Sol, rock	Remplissage, agrégats	B	F	F
Gypse	Panneaux recyclés, amendement calcique en agriculture, retardateur de prise dans le béton	F	F	M
Béton, brique, céramique	Remplissage, agrégats dans des bétons et des bétons bitumineux	B	F	F
Isolants	Isolants thermiques et phoniques recyclés	F	M	M
Fibres organiques	Isolant phonique, pulpe à papier	F	B	B
Bardeaux d'asphalte (matrice et agrégats)	Asphalte recyclé, bardeaux recyclés,	M	M	F
Bois (éclisses)	Litière animale, panneaux de bois recycle, granules, pulpe à papier	F	B	B
Métaux	Métaux recyclés	F	F	F
Plastiques	Plastiques recyclés	M	B	F
Verre, résidus de peinture	Additifs dans le béton et le béton bitumineux	M	M	F

1.2.1.4 Mode de gestion et législation locale

Dans la province de Québec, en 2014, 97% du volume de fines de CRD produit était utilisé comme matériel de recouvrement dans les lieux d'élimination tels que les LET (Lieu d'Enfouissement Technique) et les LECDD (Lieu d'Enfouissement de débris de Construction et Démolition) (3RCMDQ, 2017). Ce mode de gestion étant considéré comme une filière de valorisation, les tonnages enfouis n'étaient pas assujettis à la redevance sur l'élimination de MRND imposée par le MELCC et s'élevant alors à environ 21,30 $/t l'échelle de la province (MELCC, 2021).

Depuis 2015, l'identification des limites et des conséquences associées à cette filière de valorisation ont conduit le MELCC à limiter progressivement la délivrance d'autorisations favorisant ces usages et à formuler des recommandations auprès des centres d'élimination par rapport à la problématique mentionnée dans la section 1.1.1. À l'heure actuelle, les résidus doivent être gérés à coûts élevés dans les lieux d'élimination encore en mesure de les accepter. Beaucoup de joueurs du domaine n'ont pas le choix de stocker ces résidus sur leur site en attendant le développement de nouvelles avenues de valorisation. Pour éviter les dispositions illégales, la faillite et la fermeture des centres de tri de CRD, le MELCC a mis en place un

programme spécifique visant à offrir une aide financière aux centres de tri, le temps de développer et de commercialiser des technologies offrant des solutions adaptées (MELCC, 2017).

1.2.2 Sols contaminés du Nunavik

Cette section présente une revue de la littérature et des données associées au volet *Sols contaminés du Nunavik*. Une attention particulière est portée sur la région du Nunavik et sur les VN d'Inukjuak et de Puvirnituq dans lesquels le projet pilote était envisagé (*cf.* chapitre 7). Le chapitre 5 se présente sous la forme d'un article scientifique de type revue courte et vient compléter la revue de littérature en considérant le contexte plus général et international des régions circumpolaires de l'Arctique.

1.2.2.1 Contexte géographique et climatique

Nunavik signifie ''l'endroit où vivre'' en Inuktitut, c'est également le nom donné au territoire situé au nord du 55^{ième} parallèle de la province du Québec (Canada). Ce territoire couvre près de 507 000 km^2 de forêts boréales, de toundra de montagnes et de lacs et compte environ 13 000 habitants dont la grande majorité sont autochtones (Inuits, Cris, Innus et Naskapis). La population est répartie dans 14 communautés appelés Villages Nordiques (VN) qui sont principalement dispersés sur les côtes bordant la baie d'Hudson à l'Est, et le détroit d'Hudson et la baie d'Ungava au Nord. Ces VN ne sont pas reliés au réseau routier de la province, mais sont connectés entre eux et avec le reste du Québec par un réseau aérien subventionné. Ils sont également ravitaillés par bateaux lorsque les voies navigables sont libres de glace. La Figure 1.2 présente le Nunavik dans son ensemble, les trois VN mentionnés dans le cadre de ce projet sont soulignés en rouge.

Le Nunavik appartient à la grande région circumpolaire arctique et son climat correspond à celui d'une zone maritime située en région froide de type Subarctique (NSIDC, 2020). La température moyenne annuelle varie entre −5°C et −10°C et la période de dégel peut durer entre 20 et 180 jours. Le Tableau 1.4 présente les principaux indicateurs climatiques des VN d'Inukjuak et de Puvirnituq récoltés par Charron (2015) entre 1981 et 2015. La température moyenne y est comprise entre -16.2°C et -15.5°C durant la période hivernale. Durant la période de dégel s'étendant de 125 à 142 jours, la température moyenne reste inférieure à 10°C mais peut atteindre des valeurs maximales dépassant les 20°C. La température moyenne annuelle ne dépasse pas -5°C et conduit à la formation de sol gelé en permanence appelé pergélisol.

Figure 1.2 **Carte géographique du Nunavik et localisation des villages nordiques de Inukjuak et de Puvirnituq (Makivik, 2021)**

Tableau 1.4 **Indicateurs climatiques des villages d'Inukjuak et de Puvirnituq (Charron, 2015)**

Indicateur climatique	Moyenne sur la période 1981 à 2010 à Inukjuak	Moyenne sur la période 2005 à 2015 à Puvirnituq
Température moyenne annuelle (°C)	-5.6	-6.2
Température moyenne l'hiver (novembre à avril) (°C)	-16.2	-15.5
Température moyenne de l'été (mai à octobre) (°C)	4.8	7.5
Date du début de la saison de gel	16 octobre	22 octobre
Date du début de la saison de dégel	12 juin	25 mai
Durée de la saison de dégel (jours)	125	142

Comme le montre la Figure 1.3, au Nunavik comme dans l'ensemble de la région circumpolaire, trois types de pergélisol sont présents et leur répartition dépend directement des températures moyennes annuelles. En dessous de -6°C, l'on retrouve du pergélisol continu (100% du sol gelé), pour des valeurs comprises entre -6°C et -1°C, le pergélisol est discontinu (50% à 90% du sol gelé) ou encore sporadique (50% de sol gelé et moins) (Anderson et Anderson, 2010; Ritter *et al.,* 2002).

De nombreux paramètres peuvent influencer la profondeur du pergélisol qui peut atteindre plus de 600 m dans les zones les plus septentrionales (IPA, 2020). Durant la période estivale, la

couche supérieure du sous-sol fond ce qui est primordial pour l'hydrogéologie locale (Brown *et al*., 2000). Cet horizon de sol appelé couche active contient l'ensemble des eaux souterraines indispensables à la survie des plantes et des animaux, son épaisseur varie entre 0.5 m et 3 m et dépend entre autres de la nature des dépôts de surface rencontrés. Dans les VN d'Inukjuak et de Puvirnituq, la couche active atteint une épaisseur comprise entre 0.5 m et 1.5 m et contient une proportion sol gelé supérieure à 30%. Les matériaux de surface sont constitués de dépôt de granulométrie fine en couverture mince (< 2 m) composée de sédiments littoraux et pré-littoraux (sable brun grisâtre avec un peu de silt et des graviers) reposant sur le socle rocheux ou sur une couche de sable et gravier épais (Carbonneau *et al.,* 2015).

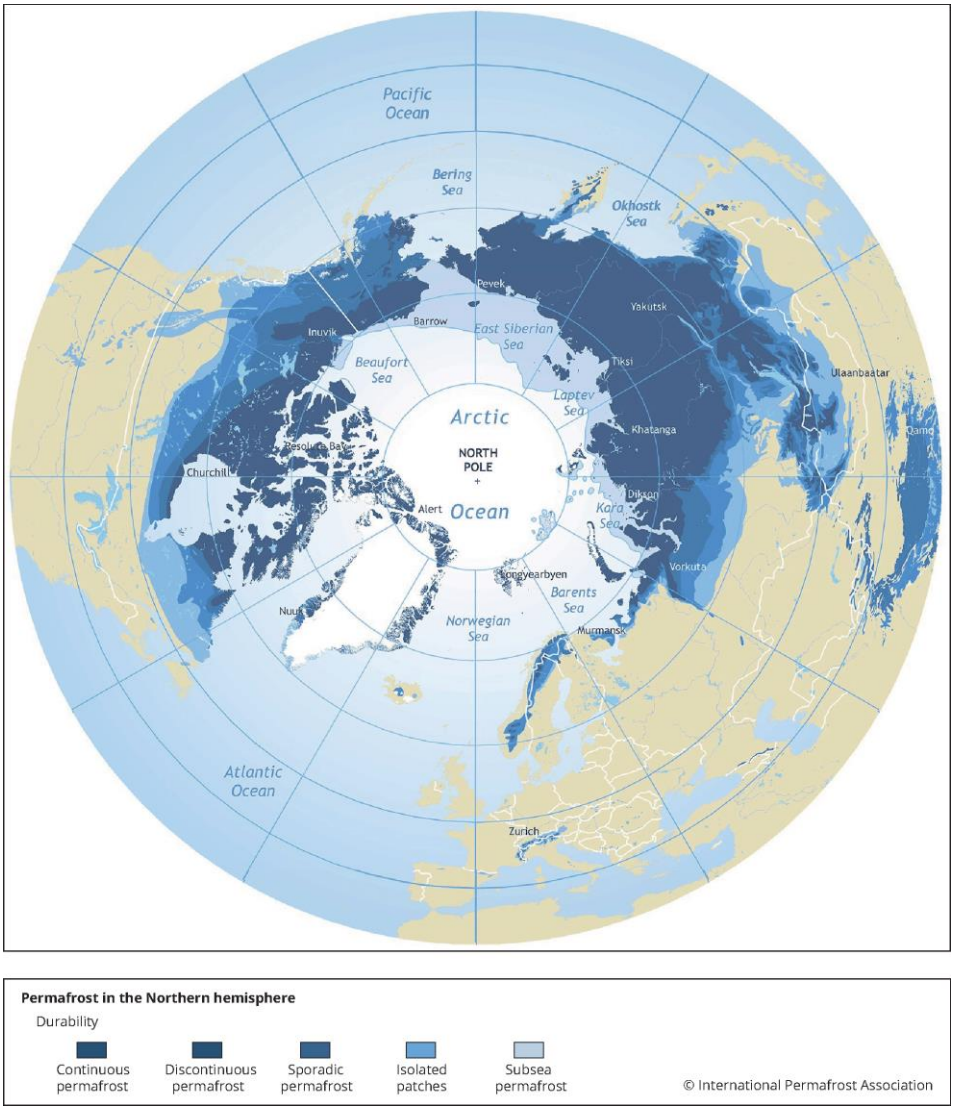


Figure 1.3 Répartition et type de pergélisol dans l'hémisphère Nord (IPA, 2020)

1.2.2.2 Contamination aux hydrocarbures

Dans la majorité des régions circumpolaires de l'Arctique, les communautés locales ne sont pas reliées aux réseaux électriques et routiers étatiques et les hydrocarbures représentent la source d'énergie principale pour le chauffage, la production électrique et les transports locaux (Sherwood et Kassidy, 2014; Yang *et al*., 2009). Le contexte et les conditions d'utilisation de ces hydrocarbures ont conduit et conduisent encore aujourd'hui à de nombreux déversements spontanés de faible et moyenne quantité en plein cœur des zones habitées. Depuis les années 2000, cette problématique de contamination aux hydrocarbures est bien connue et a été déclarée sérieuse aux yeux des gouvernements du Canada et de la Russie (Yang *et al.*, 2009; Chuvillin *et al.,* 2000).

Au Nunavik, 90% de la population est logée dans des unités d'habitations gérées par l'Office Municipal d'Habitation Kativik (OMHK) et les bâtiments sont tous construits suivant les normes dictées par un guide de construction produit par le Gouvernement du Québec (2017). Que ce soit des unités multiples, des jumelés ou des unités unifamiliales, les bâtiments reposent sur des structures de 0,3 à 1 m de hauteur reposant elles-mêmes sur du sol remanié appeler radier. Cet agencement permet, entre autres, de laisser un volume libre de circulation d'air au-dessous du bâtiment pour éviter que la chaleur produite par les habitations ne soit diffusée dans le sous-sol. Chaque bâtiment possède sa propre chaufferie produisant chaleur et eau chaude et son propre réservoir de diesel (huile à chauffage) qui repose généralement sur des structures métalliques en porte-à-faux ou indépendantes du bâtiment. À titre d'exemple, le Tableau 1.5 présente le nombre de bâtiment dont l'OMHK est responsable dans les deux VN d'intérêt, les tailles maximales et minimales des réservoirs ainsi que les volumes de diesel répartis en permanence au sein de la communauté. Dans le village d'Inukjuak comptant 259 bâtiments, environ 343 m^3 de diesel sont répartis en tout temps dans des réservoirs dont la capacité est comprise entre 1 et 2,4 m^3. Dans le Village de Puvirnituq, il est question de 187 bâtiments pour un volume total de diesel de 223 m^3.

Tableau 1.5 Nombre de bâtiments et volumes de stockage de diesel dans les villages de Inukjuak et de Puvirnituq (KMHB, 2018)

VN	Nombre de bâtiments	Volume diesel total (L)	V_{min} réservoir (L)	V_{max} réservoir (L)
Inukjuak	259	343 136	1 000	2 359
Puvirnituq	187	229 989		

D’après l’ARK (KRG, 2018) et l’OMHK (KMHB, 2018), à l’échelle du Nunavik, les déversements sont fréquents et impliquent en général un logement social. Les ressources disponibles ne permettent pas d’inspecter et d’entretenir adéquatement les équipements. L’usure précoce des structures de soutien des réservoirs, le manque de formation des personnes en charge du ravitaillement, les accidents de la route réguliers ou encore des erreurs de vigilance sont autant de paramètres contribuant à augmenter les fréquences des déversements. Étant donné le design de construction des unités d’habitations et la localisation des réservoirs de diesel, les déversements se produisent régulièrement autour et au-dessous des bâtiments. Selon Tourigny (2018), la gestion d’un déversement pétrolier dans un VN du Nunavik se déroule suivant les étapes suivantes : (i) Déclaration du déversement à l’OMHK qui transmet l’information à l’ARK responsable du suivi avec la direction régionale du MELCC; (ii) Excavation du sol le plus rapidement possible, contrôle visuel et olfactif des parois; (iii) Prise d’échantillons de contrôle et remblaiement avec du matériel propre; (iv) Si il existe un centre de traitement par bio ventilation dans le VN concerné et si les concentrations en contaminants ne sont pas trop élevées, les sols sont transportés sur le site de traitement. Sinon, le sol est transporté par bateau dans un centre de traitement autorisé dans le sud de la province. Dans les faits, il n’existe qu’un centre de traitement actuellement en activité au Nunavik et celui-ci se trouve dans le village de Kuujjuaaq.

Selon les autorités responsables (KRG, 2018; KMHB, 2018), la déclaration obligatoire (basée sur la bonne foi) des déversements à l’ARK est relativement récente et les données disponibles sont donc limitées. Beaucoup de déversements n’ont pas été compilés dans le passé et une proportion indéterminée ne l’est toujours pas aujourd’hui. Par ailleurs, comme l’échantillonnage des sols n’est pas obligatoire dans tous les cas, les données concernant les concentrations en contaminants ne sont pas toujours disponibles. Celles-ci sont comprises entre 2 500 mg/kg et 15 000 mg/kg ($C_{10}C_{50}$) dans la grande majorité des cas observés. Le Tableau 1.6 présente un bilan des déversements d’hydrocarbures pétroliers et de diesel compilés à l’échelle du Nunavik (14 VN) pour les années 2014 à 2017.

Tableau 1.6 Déversements reportés à l'ARK pour l'ensemble des 14 VN du Nunavik, années 2014 à 2017 (ARK, 2018)

Contaminant	Paramètres	2014	2015	2016	2017
Hydrocarbures pétroliers (incluant le diesel)	Volume total (L)	11 524	37 071	4 930	6 668
	nb de cas total	17	37	10	22
	nb de cas volume inconnu	1	1	4	5
Diesel	Volume (L)	10 604	37 002	4 505	6 651
	% total	92	100	91	100
	nb de cas	12	34	5	16

Les volumes reportés varient entre 4 930 L répartis sur 10 déversements en 2014 et 37 071 L répartis sur 37 déversements en 2015. Dans tous les cas, le diesel représente plus de 90% des cas déclarés.

S'il existe une grande variété d'options de traitement de sols contaminés disponible dans les régions tempérées (*cf.* section 1.2.3), le contexte des régions froides éloignées rend la majeure partie des technologies difficiles à implanter et à opérer. Les ressources locales sont limitées, les coûts de transport élevés et les interventions doivent se faire obligatoirement sur site étant donné l'absence de centre de traitement fixe. Les conditions d'opération sont très difficiles en raison du contexte climatique et des contraintes de terrain (Sherwood et Cassidy, 2014; Paudyn *et al.,* 2008). Des efforts de développement et d'adaptation sont nécessaires pour proposer des technologies de traitement efficaces et adaptées. Les options les plus étudiées et testées à ce jour sont des procédés biologiques seuls ou assistés (Camenzuli et Freidman, 2015; Yang *et al*., 2009). Ces technologies sont malheureusement très sensibles à des paramètres comme la température, la disponibilité des micro-organismes, la disponibilité des nutriments, les concentrations et à la toxicité des contaminants impliqués. Elles impliquent des délais de traitement élevés et se révèlent peu efficaces. Au Nunavik, l'ARK et l'OMHK cherchent activement des solutions pour minimiser les impacts environnementaux, économique et sociaux des déversements dans les VN.

1.2.3 Traitement de matériaux contaminés

1.2.3.1 Généralités

À l'échelle mondiale, il existe un nombre considérable de terrains dont les sols ou les eaux souterraines sont affectés par une contamination métallique, organique ou mixte. Certains de ces

contaminants se sont révélés hautement toxiques et/ou cancérigènes dépendamment de leur concentration respective et constituent un enjeu de taille pour les municipalités et les promoteurs immobiliers, ainsi que pour les autorités gouvernementales dans tous les pays industrialisés et en développement (Xiong *et al.,* 2016; Pierart *et al*., 2015; Jeong et Cho, 2007; Laperche *et al.,* 2004). Différentes options de réhabilitation des sites contaminés sont applicables (Figure 1.4) et sont sélectionnées en fonction des caractéristiques des sites (nature et propriété du sous-sol, localisation, présence d'infrastructures, voisinage), des propriétés des contaminants, des contraintes techniques (état de l'art, expertise disponible) et des contraintes de temps. Les sols contaminés peuvent être traités hors site *(ex situ*), ils sont excavés puis transportés vers des centres de traitement autorisés. Lorsque les sols sont excavés, traités dans une unité mobile déployée sur site, puis redisposés dans le trou d'excavation, il est question de traitement sur site (*on site*). Le traitement en place *(in situ)* consiste à dégrader le contaminant sur place sans excaver le sol. Enfin, le confinement consiste à confiner la contamination dans une zone contrôlée, il peut être effectuer *in situ* ou *ex situ.*

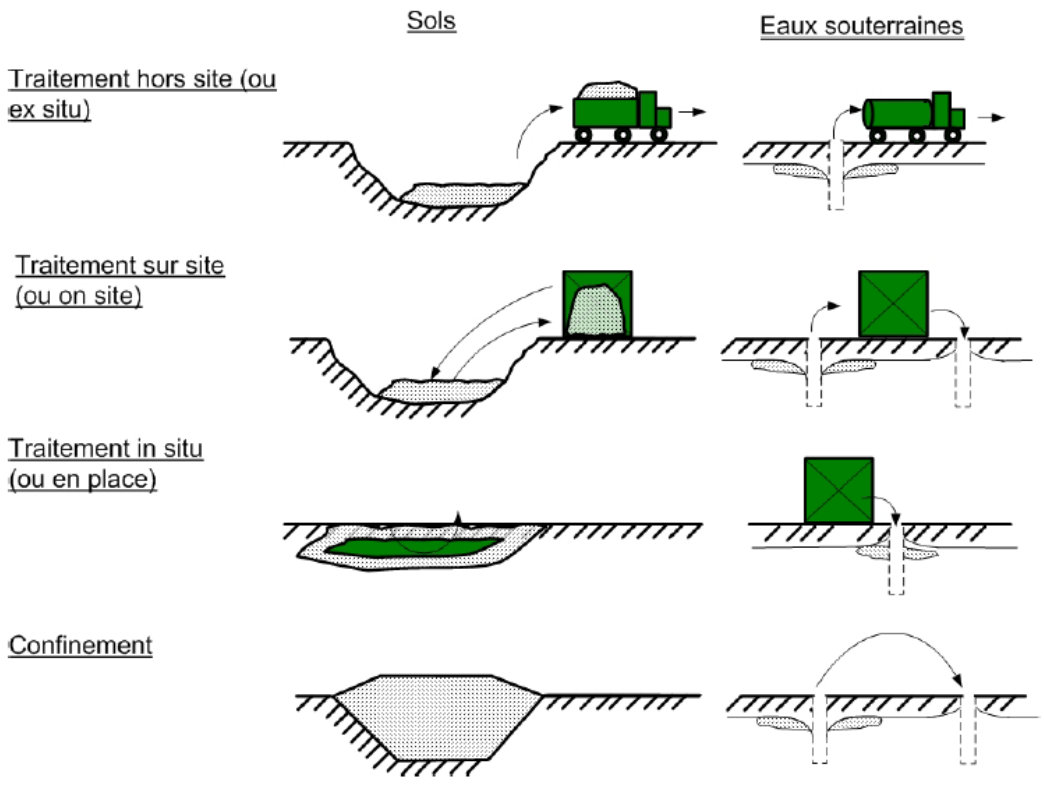


Figure 1.4 Options de réhabilitation de sites contaminés (Tiré de Colombano *et al.,* 2010)

Dans le cas d'une contamination organique, il existe également toute une gamme de procédés spécifiques permettant de venir à bout des contaminants visés (Lim *et al.*, 2016; Lehr, 2004). Le Tableau 1.7 présente les différentes méthodes de remédiation, les procédé impliqués et les technologies utilisées en fonction du mode d'intervention (*in situ* ou *ex situ*). Les méthodes peuvent être basées sur l'extraction, la dégradation ou l'immobilisation des contaminants et impliquent l'utilisation de procédés exploitant des principes physico-chimiques, biologique ou encore d'utilisation de la chaleur. Des outils de sélection disponibles en ligne permettent d'aider à sélectionner les méthodes, procédés et technologies appropriées (FRTR, 2020, Government of Canada, 2020). Ces outils prennent en compte de nombreux paramètres tels que l'état de développement des technologies, les coûts d'opération, la disponibilité et les performances obtenues vis à vis de certains contaminants et pour différentes échelles.

Tableau 1.7 Méthodes de remédiation et procédés impliqués dans le cas de sols contaminés par des organiques (FRTR, 2020; Lim *et al.*, 2016; Lehr, 2004; USEPA, 2006a, 2006b, 1993)

Méthode de remédiation	Procédé impliqué	In situ	Ex situ or On site
Extraction du contaminant	Physico chimique	Aération et barbotage, extraction multi-phase, pompage et traitement, écumage, séparation électrocinétique, lavage de sol, barrières perméables réactives	Excavation, ségrégation granulométrique, séparation physique, lavage de sol, extraction par solvant
	Chaleur	Extraction en phase vapeur, désorption thermique	Extraction en phase vapeur, désorption thermique
	Biologique	Phyto remédiation	Landfarming
Immobilisation du contaminant	Physico chimique	Solidification, stabilisation	Solidification, stabilisation, enfouissement, encapsulation
	Chaleur	Vitrification	Vitrification
Dégradation du contaminant	Physico chimique	Lavage de sol, oxydation chimique (ISCO), barrières perméables réactives	Oxydation chimique, réduction chimique
	Chaleur	NA	Pyrolyse , incinération
	Biologique	Bio ventilation, bioremédiation assistée et augmentée, phyto remédiation	Bio piles, landfarming, bioremédiation assistée et augmentée, compostage, bio ventilation

Les procédés impliquant l'utilisation de chaleur peuvent se révéler très coûteux et sont généralement appliqués dans le cas de contaminants particulièrement récalcitrants lorsque des options alternatives ne sont pas disponibles. Les procédés biologiques ont l'avantage d'être relativement peu coûteux et éco-responsables, mais les micro-organismes impliqués sont sensibles à de nombreux facteurs et nécessitent des délais de traitement importants. Les

méthodes de dégradation du contaminant permettent d'offrir une solution définitive et durable et possède l'avantage d'éviter d'avoir recours à une étape d'excavation lorsqu'appliquées *in situ*. L'oxydation chimique en particulier est efficace vis à vis des hydrocarbures pétroliers et des solvants chlorés et a l'avantage d'être largement utilisée et documentée. Cette option implique généralement une élévation de température non négligeable du milieu en raison de la nature exothermique des réactions chimiques.

Dans le cas d'une contamination inorganique et mixte, les options de réhabilitation sont également basées sur des méthodes d'immobilisation (stabilisation, solidification, vitrification, biostabilisation), d'extraction (séparation physique, bio-extraction, phyto-extraction, traitement thermique, lixiviation chimique) ou encore de dégradation (oxydation, biodégradation, broyage) (FRTR, 2020; Khalid *et al.,* 2017; Yao *et al.,* 2012; Jobin, 2015; Lehr, 2004; USEPA, 1993, 2006a). Les procédés d'extraction par séparation physique (Dermont *et al*., 2008; Wills, 1992), peuvent se révéler relativement économiques (Mercier *et al.,* 2001) et possèdent l'avantage de permettre la concentration des contaminants organiques et inorganiques dans un faible volume final, favorisant ainsi leur valorisation.

Au Québec, bien que de nombreuses technologies de traitement soient disponibles, la méthode de gestion la plus répandue, pour des raisons économiques, reste la gestion par enfouissement dans un lieu autorisé (Hébert et Bernard, 2013).

1.2.3.2 Traitements par séparation physiques

Le Tableau 1.8 présente les différentes techniques de séparation physique communément utilisées dans le domaine du traitement des sols contaminés. D'après Mercier *et al.* (2001), le jig, la spirale et la table à secousses sont les équipements les plus couramment utilisés dans des étapes de séparation gravimétriques. Marino *et al*. (1997) ont démontré que l'attrition pouvait être considérée comme une méthode de traitement puisque les chocs interparticulaires permettent de libérer les particules fines présentes à la surface des particules ou de libérer les contaminants inclus au sein des agrégats. L'attrition comme prétraitement a également fait ses preuves dans le cas de séparation par classification hydraulique et par table à secousses (Jobin, 2015; Bisone, 2012; Marino *et al*., 1997). L'élutriation est un procédé de classification hydraulique consistant à séparer les particules en fonction de leur densité et de leur taille. Les particules sont introduites à contrecourant d'un courant ascendant contrôlé. Les particules dont la vitesse de chute est inférieure au courant sont récupérées par débordement, les particules intermédiaires restent en suspension et les particules dont la vitesse de chute est plus élevée décantent. Les résultats mis de l'avant par Taillard *et al.* (2017), tendent à démontrer l'efficacité de ce type d'équipement pour l'enlèvement de fractions organiques après ségrégation granulométrique et attrition. L'utilisation de filière technologique faisant appel à différentes technologies appliquées de manière séquentielle ont permis d'offrir des solutions de traitement adaptées et efficaces dans le cas de problématiques de sols contaminés, de MRND et d'un mélange de de ces deux matrices (Taillard *et al.*, 2017; Mercier *et al.,* 2010).

Tableau 1.8 Résumé des différentes techniques de séparation physique (Dermont *et al.,* 2007)

Opération unitaire	Principe de base	Description et objectif principal	Commentaires	Méthode d'application
Tamisage mécanique	Taille des particules	Ségréger les particules dans des fourchettes granulométriques favorables aux techniques de traitement	Très répandu, les tamis le plus fins sont fragiles et coûteux	Tamis vibrants, tamis rotatifs, grizzly vibrants
Classification hydraulique	Vitesse de décantation de particules	Séparer les particules par différence entre les vitesses de décantations ou par force centrifuge dans un courant d'eau. Séparer les particules en fonction de leurs tailles.	Très répandu mais peu efficace par rapport aux argiles et aux sols chargés de matières organiques	Hydrocyclones, classificateurs hydrauliques, classificateurs mécaniques
Séparation gravimétrique	Différence de densité entre les particules	Séparer des particules de haute densité et des particules de faible densité dans une pulpe de sol à forte teneur en solides	Très répandu, peu efficace face à des sols argileux et/ou chargés en matière organique	Spirale de concentration, table à secousses, jig, séparateur par milieu dense
Flottation physico-chimique	Propriétés hydrophobes des particules	Séparer certains contaminants du sol par affinité avec des bulles d'Air injectées dans une pulpe à faible teneur en solides totaux	Répandu, nécessite l'utilisation de produits chimiques (dispersants, collecteurs, etc.)	Cellules ou colonnes de flottations
Séparation magnétique	Propriétés magnétiques des particules	Séparer les particules en fonction de leurs susceptibilités magnétiques	Relativement répandu, coûts de capitalisation et d'opération élevés	Séparateur magnétique humide ou sec de forte intensité (HIMS) ou de faible intensité (LIMS)
Séparation électrostatique	Conductivité électrique des particules	Séparer les particules en fonction de leurs conductivités électriques de surface	Peu répandu, fonctionnement sec uniquement	Séparateurs électrostatiques et électrodynamiques
Attrition	Chocs entre particules	Agiter les particules de manière très vigoureuses sous forme de pulpe pour briser les traitements de surface et défaire les agrégats	Très répandu, utilisé comme prétraitement pour optimiser l'efficacité de séparation	Cellules d'attrition de différents designs

1.2.3.3 Oxydation chimique in situ (ISCO)

L'oxydation chimique *in situ* (ISCO) consiste à exploiter le phénomène de transfert d'électron associé à une réaction chimique d'oxydo-réduction dans le but de dégrader des contaminants organiques (hydrocarbures pétroliers, solvants chlorés, HAP, *etc.)* présents dans les zones saturées et non saturées du sous-sol. L'oxydation des contaminants peut aboutir à sa destruction complète et donc à sa transformation en eau, gaz carbonique et sels. Mais dans la majorité des cas, la destruction partielle des contaminants conduit à la formation de sous-produits de dégradation généralement plus biodégradables.

Lors de la réaction d'oxydoréduction, l'espèce oxydante va capter un ou plusieurs électrons à l'espèce réductrice. Ainsi, l'oxydant va se réduire et le réducteur va s'oxyder. Chaque réaction d'oxydoréduction peut être décrite à partir des demi-équations associées aux deux couples oxydant/réducteur impliqués. Si l'on considère n_1 mole du couple redox Ox_1/Red_1 et n_2 moles du couple redox Ox_2/Red_2, la réaction globale est présentée dans l'Équation (1.1) :

$$n_2*Ox_1 + n_1*Red_2 \rightarrow n_2*Red_1 + n_1*Ox_2 \quad (1.1)$$

Les deux demi-réactions sont telles que présentées dans les Équations (1.2) et (1.3) suivantes (Ranc, 2017; Sra, 2010) :

$$Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1 \quad (1.2)$$

$$Ox_2 + n_2e^- \rightarrow Red_2 \quad (1.3)$$

La capacité de l'oxydant à capter des électrons est défini par le potentiel standard (E°) d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur. La base de référence du potentiel étant le E° du couple H_2/H^+ à pH=0 et T=25°C. Plus le E° d'un couple est élevé, plus son pouvoir oxydant est fort. La réduction de l'oxydant dans le processus réactionnel peut conduire à la formation de radicaux libres. Ces derniers sont des espèces chimiques ou des molécules dont un au moins des atomes a la particularité d'avoir un électron non apparié au niveau de la couche électronique externe. Cette particularité rend ces espèces instables et donc particulièrement réactives (Ranc, 2017; Sra, 2010). Si l'oxydation radicalaire est adaptée à la dégradation des contaminants

organiques, elle représente un phénomène complexe et encore mal connu et implique un grand nombre de réactions chimiques propres aux espèces en présence.

Les oxydants généralement utilisés dans des procédés ISCO sont présentés au Tableau 1.9. Les espèces réactives, la forme physique de l'oxydant, sa persistance ainsi que l'état de développement des technologies les exploitant y sont indiqués. Les réactions d'oxydation ainsi que les potentiels associés sont également précisés. On retrouve ainsi quatre oxydants usuels (Ranc, 2017; Siegrist *et al.*, 2011; Huling et Pivetz, 2006) qui possèdent tous la capacité d'oxyder la plupart des contaminants organiques les plus répandus : l'ion permanganate, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et l'ion persulfate. La littérature scientifique dédiée à l'utilisation du persulfate est largement décrite dans le chapitre 5 et ne sera donc abordée que succinctement dans cette section.

Tableau 1.9 Caractéristiques des quatre oxydants les plus répandus (Ranc, 2017 ; Siegrist *et al.*, 2011 ; Huling et Pivetz, 2006)

Oxydant	Espèces réactives et réactions	Potentiel E_0 (V)	Forme	Persistance	État de développement
Permanganate	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4OH^-$	1.7 (ion permanganate)	Solide	> 3 mois	En application
Réactifs de fenton	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$ $2OH\cdot + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$ $HO_2\cdot + 3H^+ + 3\ e^- \rightarrow 2H_2O$ $O_2^{-}\cdot + 4H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$ $HO_2^- + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 3OH^-$	1.8 (peroxyde d'hydrogène) 2.8 (radical hydroxyle) 1.7 (radical perhydroxyle) -2.4 (radical superoxide) -0.88 (anion hyperoxyde)	Liquide	Minutes, heures	En développement et en application
Ozone et peroxone	$0_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + 0_2$ $20_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 40_2 + 2OH\cdot + 2H_2O$	2.1 (ozone) 2.8 (radical hydroxyle)	Gazeux	Minutes, heures	En développement et en application
Persulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ $SO_4^{-\cdot} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.1 (ion persulfate) 2.6 (radical sulfate)	Solide	Jours, mois	Émergent, en développement et en application

Jusqu'à maintenant, l'ion permanganate est l'oxydant qui a été le plus utilisé dans les procédés de traitement de l'eau, dans l'industrie chimique (Dietrich *et al*., 1995; Singh and Lee, 2001) et dans les procédés ISCO depuis les années 1990 (Thomson *et al.,* 2007; Siegrist *et al.,* 2011). Il est toujours largement utilisé aujourd'hui principalement grâce à sa persistance élevée et parce que ses avantages et ses inconvénients ont été largement documentés dans la littérature (Ranc, 2017; Siegrist *et al.,* 2011; USEPA, 2006b; Watts et Teel, 2006). Le permanganate est sélectif vis-à-vis de certains contaminants, peu réactif face aux hydrocarbures aliphatiques (Singh et Lee,

2001; Waldemer and Tratnyek, 2006), et il réagit rapidement avec la matière organique présente naturellement dans le sous-sol (Mumford *et al.,* 2005). Il possède un faible potentiel électrochimique (E_0 = 1.7 V) et l'oxyde de manganèse insoluble produit durant le processus d'oxydation (Équation 1.4) induit des problématiques de colmatage progressif du milieu poreux. Les réactions chimiques impliquées dépendent du pH et sont relativement simples puisqu'elles impliquent un transfert d'électron en une étape sans formation de radicaux libres.

L'Équation (1.4) présente la réaction impliquant l'ion MnO_4^- pour un pH compris entre 3,5 et 12 :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4OH^- \textit{ (pH = 3,5-12)} \quad (1.4)$$

L'Équation (1.5) présente la réaction impliquant l'ion MnO_4^- pour un pH < 3,5 :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \textit{ (pH < 3,5)} \quad (1.5)$$

L'Équation (1.4) présente la réaction impliquant l'ion MnO_4^- pour un pH >12 :

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \textit{ (pH > 12)} \quad (1.6)$$

La réaction la plus courante (Équation 1.4) s'effectue dans des conditions de pH comprises entre 3,5 et 12. La réaction est très stable et considérée indépendante des valeurs de pH (dans la fourchette de valeurs indiquée). Ces dernières années les efforts de développement se sont concentrés principalement à limiter le phénomène de colmatage en favorisant la solubilisation de l'oxyde de manganèse suivant différentes méthodes (Crimi *et al.,* 2009). Des études ont également été conduites dans le but de limiter l'oxydation de composés organiques naturels (Dangi *et al.,* 2018; De Weert *et al*., 2014).

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie (traitement de l'eau, blanchiment, désinfection, source d'oxygène pour les carburants de fusée, *etc.*). Une fois activé (Fenton, 1984) et maintenu dans des conditions de pH appropriées (pH < 3.5), le peroxyde d'hydrogène produit des radicaux libres hydroxyles capables d'oxyder les

contaminants organiques retrouvés dans les eaux usées par exemple (Schumb *et al.,* 1955). Depuis les années 1990, des études scientifiques et des avancées techniques ont permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués (Pignatello et Baehr, 1994; Pignatello, 1992; Watts, 1992) et les applications dans le domaine de l'environnement se sont multipliées. Dans un contexte d'ISCO, le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé tel quel en profitant du transfert d'électron induit par sa réaction de décomposition mais son potentiel électrochimique est relativement faible (E_0 = 1.8 V). Les réactifs de Fenton sont communément utilisés pour activer l'oxydant dans un contexte de traitement d'eaux souterraines contaminées. Ils permettent de catalyser la réaction de dégradation avec un donneur d'électron comme le Fe^{2+} et mènent à la création de radicaux hydroxyles et super oxydes. La décomposition du peroxyde d'hydrogène est rapide et exothermique. L'Équation (1.7) présente la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le l'ion Fe^{2+} :

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad (1.7)$$

L'Équation (1.8) présente la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion Fe^{3+} :

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2^{-\cdot} + 2H^+ \quad (1.8)$$

L'Équation (1.9) présente la réaction du radical super oxyde avec l'ion Fe^{3+} :

$$O_2^{-\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_{2(g)} \quad (1.9)$$

Les réactions chimiques impliquées dans le processus sont multiples et complexes en raison des différentes phases suivant lesquels le contaminant peut se retrouver (dissous dans l'eau, sous forme gazeuse, sous forme de NAPL) (USEPA, 2006b). Étant donnée la faible persistance de l'oxydant après activation, celui-ci doit être activé en présence du contaminant pour obtenir des résultats satisfaisants (Siegrist *et al.,* 2011). De nombreux puits d'injection sont donc généralement nécessaires en fonction de l'étendue de la zone affectée et il est nécessaire de maintenir un pH acide (pH = 3,5) en tout temps dans le milieu pour éviter la précipitation des ions

Fe^{2+} et Fe^{3+}. Enfin, les réactions de dégradation en jeux sont exothermiques et induisent une élévation de température non négligeable du milieu.

Ces dernières années, des efforts ont été menés pour améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels et pour optimiser l'utilisation des réactifs de Fenton dans un contexte d'application ISCO. L'utilisation agents chélatants comme l'EDTA, acide citrique, le catéchol, *etc.*, a été étudiée pour permettre de maintenir les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en solution à pH neutre (Bocos *et al.,* 2015; Gryzenia *et al.,* 2009; Kakarla *et al.,* 2002). Les procédés développés sont alors appelés *réactifs de Fenton modifiés* et l'impact de l'utilisation de grandes quantités d'agents chélatants est encore à l'étude. Des travaux s'intéressent également à la possibilité de synthétiser le catalyseur directement dans le sous-sol par le biais d'une réaction électrolytique impliquant l'utilisation d'une anode sacrificielle en fer (Kubo et Kawase, 2018; Nidheesh et Gandhimathi, 2012). Lu et al. (2017) ont étudié, quant à eux, l'utilisation du peroxyde de calcium permettant de relarguer progressivement du peroxyde d'hydrogène lors de son processus d'hydratation.

Bien que l'ozone ait déjà été utilisé pour la désinfection de l'eau potable au début du 20^{ième} siècle, il a fallu attendre le début des années 1980 pour que son utilisation devienne répandue en Amérique du Nord (Glaze, 1987). Ces trente dernières années, de nombreux travaux ont démontré son potentiel vis à vis de contaminants organiques (Trapido *et al.,* 1994; Siegrist *et al.,* 2011). Le polluant peut être dégradé par oxydation directe ou par l'intermédiaire de radicaux hydroxyles produits durant le processus de décomposition de l'ozone. Les réactions impliquées sont complexes puisque les contaminants et l'oxydant peuvent se retrouver sous forme dissoute et gazeuse (USEPA, 2006b; Choi *et al.,* 2002; Andreozzi *et al*., 1996). En phase aqueuse, l'ozone doit être dissout par barbotage pour atteindre des concentrations généralement comprises entre 5 et 30 mg/L, sa faible persistance rendant pratiquement impossible l'atteinte de sa limite de solubilité de 1 g/L à 0°C (Langlais *et al.,* 1991). L'oxydation directe se déroule suivant l'Équation (1.10) (exemple du trichloréthylène) avec un E_0 de 2.1 V mais une cinétique réactionnelle relativement lente. L'équation (1.10) présente la réaction d'oxydation directe entre l'ozone et le trichloréthylène :

$$O_3 + C_2HCl_3 + H_2O \rightarrow 2CO_2 + 3H^+ + 3Cl^- \quad (1.10)$$

L'oxydation radicalaire se déroule via le radical hydroxyle qui est produit lors de la dégradation naturelle de l'ozone dans l'eau (Langlais *et al.,* 1991) ou dans l'air (Choi *et al.,* 2002) suivant l'Équation (1.11) :

$$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^{\cdot} \quad (1.11)$$

La cinétique est relativement lente et dépend du pH du milieu puisque la réaction est initiée par l'anion hydroxyle (Taube et Bray, 1940). La présence de peroxyde d'hydrogène avec l'ozone permet d'accélérer la production de radicaux hydroxyles suivant l'Équation (1.12) :

$$2O_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 4O_2 + 2OH^{\cdot} + 2H_2O \quad (1.12)$$

L'utilisation simultanée d'ozone et de peroxyde d'hydrogène est appelée communément peroxone et présente de nombreux avantages (Mitani *et al*., 2002). Son utilisation est toutefois moins répandue que l'injection directe d'ozone dans un contexte d'ISCO (Krembs, 2008), son implémentation étant complexe et ne permettant pas de traiter des horizons non saturés de sol.

Les travaux les plus récents font références à deux avenues principales : le procédé appelé électro-peroxone (E-peroxone) qui consiste à produire le peroxyde d'hydrogène sur site tout en générant des radicaux hydroxyles par électrolyse de l'eau. Les travaux se concentrent sur le type d'électrode et les conditions d'application (Dinc *et al*., 2017). Des efforts ont également été fournis pour améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels, des paramètres limitants ainsi que des méthodes d'activation alternatives impliquant des catalyseurs métalliques (Al Antary *et al.,* 2019; Chen *et al.,* 2018; Ma *et al.,* 2018).

Le persulfate (PS) peut se trouver sous la forme de l'anion peroxomonosulfate (SO_5^{-}) ou de l'anion peroxodisufalte ($S_2O_8^{2-}$). L'utilisation de l'anion peroxodisulfate dans les procédés ISCO est relativement récente et prometteuse. Le PS peut réagir avec le contaminant par oxydation directe ou par l'intermédiaire de radicaux libres, dont le radical hydroxyle, après avoir été activé (Liang et Guo, 2012; Yen *et al.,* 2011; Sra *et al*., 2008; Liang *et al.,* 2008; Lide, 2006). Le PS se présente sous la forme du persulfate de potassium peu soluble dans l'eau (17,5 g/L à 20°C) ou du persulfate de sodium très soluble (545 g/L à 20°C) ce qui autorise plusieurs méthodes de distribution (injection, solubilisation progressive par tranchées de percolation, *etc.*). Les méthodes

d'activation disponibles sont variées et impliquent une multitude de mécanismes réactionnels complexes et peu connus (Zhao *et al.,* 2013; Siegrist *et al.,* 2011; Sra *et al.* 2010; Sra, 2010; Crimi and Taylor, 2007; Block *et al.,* 2004). La Figure 1.5 propose une représentation de la structure moléculaire du PS se présentant sous la forme de l'anion peroxodisulfate : un groupe peroxyde relie deux atomes de soufre entourés de trois atomes d'oxygène chacun.

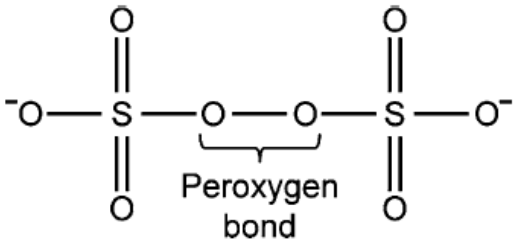


Figure 1.5 Structure moléculaire de l'Anion peroxodisulfate (Siegrist *et al.,* 2011)

En l'absence d'une étape d'activation, le PS peut oxyder le contaminant visé par oxydation directe en capturant deux électrons suivant l'Équation (1.13) :

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \quad pH\ acide \qquad (1.13)$$

Block *et al.* (2004) suggèrent que cette réaction soit favorisée dans des conditions de pH acide.

Des études ont été conduites récemment dans le but de documenter l'efficacité du PS vis-à-vis de différents contaminants organiques et en utilisant différentes méthodes d'activation (Zhao *et al.,* 2013; Corbin, 2008), incluant des essais de remédiation de sol contaminé au diesel en utilisant une méthode d'activation alcaline (Lominchar *et al.,* 2018; Liang et Guo, 2012). L'utilisation d'ions métalliques Fe^{2+} chélatés comme activateurs dans le but d'opérer à pH neutre a également été largement abordé (Yan et Lo, 2013; Zhao *et al.,*2013; Gryzenia *et al.,*2009; Nadim *et al.,* 2006) tout comme l'utilisation de fer zéro valant pour permettre une production progressive et disponibilité continue d'ions Fe^{3+} (Al-Shamsi et Thomson, 2013; Hussain *et al.,* 2012). Les travaux les plus récents concernent des méthodes d'activation alcaline alternatives incluant l'utilisation de ciment de Portland ou encore d'hydroxyde de calcium comme base

(Cassidy *et al.,* 2015). Lee *et al*. (2020) et Waclawek *et al.* (2017) se sont intéressés, quant à eux, à l'utilisation de persulfate activé dans des Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Différentes méthodes d'activation, incluant le recours à des catalyseurs homogènes et hétérogènes, ont été testées sur des anions peroxomonosulfate et peroxodisulfate.

Comme mentionné au début de cette section, une revue de littérature approfondie concernant l'utilisation du persulfate, les méthodes d'activations existantes, les mécanismes réactionnels, les méthodes de distribution ainsi que les avantages et inconvénients sont décrits dans la section 2.4.

Lors du processus d'évaluation et de sélection d'un oxydant dans un contexte d'ISCO, de nombreux paramètres sont à considérer : logistique et contexte d'application (forme solide, liquide, gazeux), persistance, sous-produits générés, *etc.* Le Tableau 1.10 passe en revue les quatre oxydants usuels en précisant leurs avantages et inconvénients identifiés ainsi que les méthodes d'activation connues s'il y a lieu.

Tableau 1.10 Méthodes d'activation, avantages et inconvénients des oxydants usuels (Ranc, 2017; Siegrist *et al.*, 2011; Huling et Pivetz, 2006)

Oxydant	Activation	Avantages	Inconvénients
Permanganate	Néant	Persistance élevée, chimique simple et connue, très documenté, forme solide	Faible réactivité, production de MnO_2, inefficace face aux hydrocarbures saturés, DNO élevée
Réactifs de fenton	Fe^{2+}	Très réactif et multi-radicalaire, cout relativement faible, dégagement de 0_2, documenté	Forme liquide, réaction très exothermique, faible persistance, production de vapeur
Ozone	H_2O_2	Production sur site, réactions multi-phase, très réactifs, dégagements de O_2	Production sur site, activation au H_2O_2, DNO élevée, difficile à manipuler, couts relativement élevés, faible persistance
Persulfate	Thermique, Fe^{2+}, H_2O_2, alcalin (NaOH, CaO, $Ca(OH)_2$)	Activation multiple, persistance élevée, très réactif, forme solide, faible DNO	Chimie complexe, peu documenté dans la littérature, production de SO_4^{2-}

1.3 Originalité, hypothèses et objectifs

L'objectif général de ce projet de thèse consiste à mettre au point deux modèles de traitement sur site par l'intermédiaire de filières technologiques complètes et économiques de décontamination de sols et de matières résiduelles non dangereuses (MRND). L'objectif secondaire consiste à développer des alternatives compétitives au mode de gestion systématique par enfouissement, et adaptées aux contextes particuliers des deux problématiques visées. Des études technico-économiques ont été réalisées en parallèle des travaux de recherche dans le but d'assurer des coûts d'exploitation compétitifs et de maximiser les chances de commercialisation des technologies développées à l'issue du projet.

1.3.1 Déchets de CRD

L'originalité du volet *déchets de CRD* consiste à identifier des techniques de séparation physique utilisées communément dans l'industrie minière et à les adapter pour permettre le tri des matériaux dont sont composés les résidus fins issus du criblage des déchets de CRD. L'objectif principal étant d'isoler efficacement le gypse, des fractions organiques de faible densité et des fractions de granulats. Les extrants générés seraient ensuite redistribués dans les filières de valorisation déjà développées par les centres de tri. Les eaux de procédé nécessaires sont traitées en continu et recirculées. L'objectif spécifique de ce volet consiste à valider les **hypothèses de recherche** formulées au début des travaux, à savoir :

- L'attrition permet d'isoler la majorité du gypse présent dans les fines de CRD et de conditionner le reste du matériel en vue du traitement par élutriation;
- L'élutriation permet d'isoler efficacement les éléments organiques de faible densité des composés inorganiques de densité plus élevée;
- Une étape d'attrition finale permet d'obtenir une fraction composée d'agrégats inorganiques dépourvus de gypse;
- Le concentré de gypse généré est suffisamment concentré et respecte les critères (Hébert, 2015) pour permettre sa valorisation comme amendement calcique (matière résiduelle fertilisante).

Trois chapitres sont consacrés à ce volet et permettent de répondre en grande partie aux objectifs initiaux.

1.3.1.1 Chapitre 2: Physical process using water to sort construction and demolition (C&D) waste fines components

Le chapitre 2 intitulé *Physical process using water to sort construction and demolition (C&D) waste fines components* se présente sous la forme d'un article scientifique. Celui-ci décrit le train technologique développé en laboratoire et permettant de répondre à la majorité des objectifs initiaux.

Le rapprochement de la communauté aux prises avec la problématique a été une étape d'approche méthodologique indispensable qui a permis de bien comprendre la problématique et d'être au fait des démarches récentes effectuées par les institutions publiques et les entreprises privées. Cela a également permis d'avoir accès à des volumes importants et représentatifs de résidu de criblage, leur mode de production, de stockage et de gestion. Dans ce contexte, les démarches suivantes ont été effectuées :

- ✓ Visite de différents centres de tri de CRD pour identifier les lignes de traitement, les déchets de CRD et les fines produites : Koncas Recyclage (Montréal), Bellemare inc. (Mauricie), AIM inc. (Québec), Eddy Fuggère Inc. (Québec);
- ✓ Membre étudiant du 3RMCDQ et participation à des événements rassembleurs : Assemblée Générale Annuelle (AGA) 21019 et 2020, congrès Recycle 2020 et 2021;
- ✓ Participation au programme de mentorat de Réseau Environnement : jumelage avec Nicolas Turgeon, ing., M.Sc., EMBA : Employé du CRIQ. Spécialiste en technologies environnementales.

Pour ce qui est de l'approche méthodologique, le Tableau 1.11 présente les étapes de développement expérimental effectuées et les équipements impliqués dans les essais laboratoires. Les paramètres opératoires de départ ont été définis en se basant sur la littérature existante (Jobin *et al*., 2016, 2015; Gauthier-Dion, 2015; Taillard *et al*., 2017, 2015[1], 2015[2], 2011), l'expertise de l'équipe de recherche ainsi que l'expertise développée par les partenaires du projet et les collaborateurs.

Tableau 1.11 Étapes de développement expérimental, objectifs et équipements impliqués, déchets de CRD

Étape	Objectif	Équipement / technique
Échantillonnage répété dans différents centre de tri	Obtenir une vue d'ensemble de la problématique	Cahier 5 du CEAEQ : Échantillonnage de sols
Séparation granulométrique	Déterminer les fractions d'importances, déterminer les fourchettes granulométriques les plus adaptées	Tamis sweco 18'', ouvertures de 25, 12, 6.3, 4, 2, 1, 0.5, 0.250 mm Granulomètre Laser
Séparation physique	Isoler le gypse du reste des matériaux	Cellules d'attrition de 30L et de 10L, agitateurs lightnin direct drive 1750 RPM, hélice soleil, design Hazen Quinn
Classification hydraulique	Isoler les fractions organiques	Colonne d'élutriation de 71L automatisée. Design développé en laboratoire
Flotation physico chimique	Diminuer les concentrations HAP dans le concentré de gypse	Cellule de flotation Hazen Quinn, type H-OU
Décantation	Récupérer les particules de sulfate de calcium en suspension	Décanteur lamellaire de laboratoire

1.3.1.2 Chapitre 3 : Projet pilote CRD

Le chapitre 3 est intitulé *Projet pilote CRD,* il se présente sous la forme d'un chapitre conventionnel présentant des données techniques préliminaires qui ne sont pas destinées à être publiées. Les grandes lignes du projet pilote tel que planifié et proposé aux collaborateurs impliqués dans sa réalisation y sont également passées en revue.

Cette étape de développement technologique faisait partie des objectifs définis initialement et son objectif principal consistait à valider la robustesse de la technologie développée en laboratoire, à identifier des limitations et à récolter les données permettant d'effectuer des analyses de sensibilité vis-à-vis de l'intrant. La genèse d'un tonnage d'extrants représentatif de la problématique provinciale dans son ensemble était également attendue. Le diagramme de procédé complet, les équipements impliqués et le plan d'implantation générale de l'unité pilote y sont présentés.

Des efforts particuliers ont été fournis pour effectuer la mise à l'échelle pilote du procédé en laboratoire incluant le design de l'unité pilote, le dimensionnement et l'automatisation. Un plan de suivi analytique a également été défini et devait être appliqué tant sur les intrants que sur les extrants. Également, plusieurs rencontres et discussions ont été réalisées avec des professionnels du milieu (dont RecycQuébec (MELCC) et le 3RMCDQ) travaillant à identifier, à financer le développement et à favoriser l'implantation de technologies novatrices permettant d'apporter des solutions potentielles à la problématique générale. Suite à ces démarches un projet impliquant l'INRS-ETE, des collaborateurs industriels et huit centres de tri a été mis en place.

1.3.1.3 Chapitre 4 : Identification de limites associées à l'étape d'élutriation

Le chapitre 4 intitulé *Identification de limites associées à l'étape d'élutriation* se présente sous la forme d'un chapitre conventionnel, les essais et les résultats préliminaires obtenus dans le but d'améliorer l'efficacité de séparation du procédé y sont présentés.

Suite au développement de la technologie présenté le chapitre 2 et aux tests à l'échelle pilote mentionnés dans le chapitre 3, des limitations ont été identifiées quant à l'efficacité de séparation de composés organiques légers par élutriation. Des efforts ont donc été déployés pour mieux comprendre l'origine des limitations, pour améliorer l'efficacité de l'équipement utilisé et pour formuler des recommandations sur la nature de l'intrant dans le but d'obtenir des fractions d'extrants de meilleures qualités.

Les phénomènes physiques principaux impliqués dans le processus de séparation y sont décrits en se basant sur la théorie de la classification hydraulique. Les modifications apportées sur l'équipement sont présentées sous forme de schémas techniques. Les essais comparatifs effectués avec l'équipement avant et après modification sont décrits et les résultats préliminaires obtenus sont présentés.

Des essais de caractérisation particulaire par tomodensitométrie (CT-scanner médical, Siemens Somatom Definition AS+128) ont été conduits sur différents échantillons représentatifs avant et après traitement par élutriation. Les facteurs de forme et les densités associés à chacune des particules scannées ont été obtenus (application FragFinder, Desroches, 2019). Les valeurs moyennes de certains facteurs de forme ont été comparées (test sudent *t* bilatéral) pour différentes fractions dans le but d'identifier les paramètres limitants.

1.3.2 Sols contaminés du Nunavik

L'originalité du volet *Sols contaminés du Nunavik* consiste à développer en laboratoire et à tester sur site un procédé ISCO permettant de dégrader efficacement du diesel et n'induisant pas d'élévation de température significative dans le sous-sol. La solution oxydante doit pouvoir être distribuée dans un horizon de sol non saturé situé sous des bâtiments résidentiels surélevés et reposant sur un sol de radier. Enfin, la technologie doit être adaptée au contexte logistique, climatique et social particulier des VN du Nunavik et doit pouvoir être exploitée, à terme, par les travailleurs locaux.

L'objectif spécifique de ce volet est de valider les **hypothèses de recherche** formulées au début des travaux, à savoir :

- Une solution oxydante composée d'ions persulfates activés avec une base alcaline sera suffisamment réactive pour dégrader efficacement le diesel présent dans les sols de radier du Nunavik;
- L'élévation de température associée à l'oxydation n'aura pas d'influence négative sur le pergélisol résiduel;
- L'utilisation du CaO_2 comme activateur permettra d'obtenir un pH compris entre 10 et 13 tout en permettant un relargage de H_2O_2 agissant comme activateur et de 0_2 favorisant un lissage par bioremédiation dans les mois suivant le traitement;
- La solution oxydante sera suffisamment persistante pour pouvoir être distribuée par des méthodes alternatives telles que la percolation de surface.

Trois chapitres sont consacrés à ce volet et permettent de répondre en grande partie aux objectifs initiaux.

1.3.2.1 Chapitre 5: Diesel spills under stilted buildings in Canadian Arctic villages: an adapted remediation technology selection study

Le chapitre 5 intitulé *Diesel spills under stilted buildings in Canadian Arctic villages: an adapted remediation technology selection study* se présente sous la forme d'un article scientifique de type revue de littérature courte. Cette étude a pour objectif de préciser la problématique générale et d'identifier les contraintes climatiques, logistiques et sociales des régions froides éloignées en général et des villages Nordiques (VN) du Nunavik en particulier. Les technologies pertinentes de traitement de sols contaminés par des contaminants organiques sont passées en revue dans le but d'identifier l'option la plus adaptée au contexte particulier de l'étude.

La méthodologie associée à ce chapitre est principalement basée sur une revue de la littérature scientifique. La participation à des cours spécifiques, le rapprochement avec des spécialistes du domaine des technologies environnementales et la participation à des événements rassembleurs a permis de se tenir à jour concernant les technologies appliquées sur site et sur les contraintes potentielles associées. Le rapprochement de la communauté scientifique œuvrant dans des régions nordiques a également été nécessaire pour avoir accès à des expériences de terrain et des données logistiques pertinentes. Une intervention dans les villages nordiques du Nunavik de Kuujjuaq, Puvirnituq et Inukjuak en 2018 a permis de rencontrer les collaborateurs de l'ARK, de l'OMHK, de la direction régionale du MELCC et de leurs équipes de terrain respectives. La récolte de données de terrain et le prélèvement d'échantillons de sols de radier ont pu être effectués lors de l'intervention. Enfin, la sensibilisation au contexte social des villages nordiques du Nunavik a été indispensable pour mieux comprendre le contexte général et certaines contraintes inhérentes à ce contexte particulier. Entre autres, les démarches suivantes ont été effectuées :

1. Participation à des cours et à des événements rassembleurs dans le domaine des technologies environnementales :
    - ✓ Cours GEO9602 : Réhabilitation in situ des contaminants organiques;
    - ✓ Cours GLG7202 : Modélisation en Hydrogéologie;
    - ✓ Participation au Colloc Sols et Eau souterraine de RE le 28 novembre 2018;
    - ✓ Participation au Salon des Technologies Environnementales du Québec (Salon des TEQ) en 2018 et 2020. Participation au salon Americana en 2021
    - ✓ Participation au Canada *In situ* virtual workshop le 14 janvier 2021;
2. Rapprochement de la communauté scientifique :
    - ✓ Membre du Centre d'Études Nordiques (CEN) depuis 2018;

- ✓ Participation au 3ème journée de la science de l'Institut Nordique du Québec (INQ) le 28 novembre 2018;
- ✓ Participation aux Journées Nordiques de l'INQ les 5 et 6 juin 2018;

3. Démarches de sensibilisation au contexte social
   - ✓ Suivi du Cours MOOC : Northern Quebec; Issues, Spaces and Cultures durant l'automne 2019;
   - ✓ Suivi du cours Inu 0101 UL, donné à l'Université Laval durant l'hiver 2020;
   - ✓ Formation : réalités et droits des peuples autochtones donné par la commission des droits de la personne et des droits de la jeunesse les 23-24-26 mars 2021;

1.3.2.2 Chapitre 6 : Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with diesel in Arctic villages: batch scale tests with temperature monitoring

Le chapitre 6 intitulé *Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with diesel in Arctic villages: batch scale tests with temperature monitoring* se présente sous la forme d'un article scientifique. Après avoir identifié une technologie de traitement jugée adaptée au contexte de l'étude, ce chapitre propose de vérifier l'hypothèse principale formulée au chapitre 5, à savoir, l'utilisation d'une solution de persulfate de sodium activée au peroxyde de calcium permet de dégrader efficacement le diesel sans pour autant induire une élévation de température importante.

Le chapitre 6 présente donc les essais d'oxydation ayant été réalisés en mode batch et dans des conditions optimales (sol saturé, température ambiante) sur du sol représentatif prélevé localement et contaminé artificiellement par du diesel Nordique. Le pH, les variations de température et les concentrations résiduelles en diesel ont été suivis tout au long des essais dont la durée a varié entre 21 et 28 jours. Plusieurs rapports massiques oxydant/contaminant associés à différents rapports molaires oxydant/contaminant ont été testés.

L'approche méthodologique a consisté, dans un premier temps, à valider le protocole de contamination artificiel au diesel. Des efforts particuliers ont été fournis pour adapter le protocole d'extraction des hydrocarbures pétroliers recommandé par le CEAEQ (CEAEQ, 2020). Ceci dans le but d'extraire efficacement l'intégralité des phases solides et aqueuses des échantillons testés et d'éliminer ainsi les erreurs potentielles associées à la représentativité lorsque que seule une fraction d'échantillon est analysée. La taille de l'échantillon ainsi que le nombre de réplica nécessaire ont pu également être optimisés durant ces essais.

Dans un second temps, des échantillons de sol de radier ont été prélevés dans le village d'Inukjuak 2019. Ces échantillons, représentatifs du site identifié pour effectuer les essais pilotes planifiés, ont été caractérisés de manière exhaustive (DNO, minéralogie, granulométrie). Un plan expérimental a été défini en se basant la littérature scientifique, ainsi que sur les avis et recommandations de spécialistes du milieu (Chemco, 2019) et de l'équipe de recherche.

1.3.2.3 Chapitre 7 : Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with diesel in Arctic villages: on-site pilot scale study

Le chapitre 7 intitulé *Persulfate activated with calcium peroxide to remediate raft soil contaminated with diesel in Arctic villages: on-site pilot scale study* se présente sous la forme d'un article scientifique. Les résultats présentés dans le chapitre 6 ont permis de déterminer des conditions oxydantes satisfaisantes en terme d'efficacité d'enlèvement du diesel et de limite d'élévation de température. Des limitations ont été identifiées concernant la formation de sous-produits d'activation menant à la formation d'agrégats suspectés de nuire à l'efficacité d'enlèvement en limitant le contact entre le contaminant et la solution oxydante. Ce chapitre a donc pour but de vérifier l'impact de ces limitations et de documenter les élévations de températures induites par la technologie dans un contexte d'application sur site.

La technologie développée en laboratoire a été mise à l'échelle pilote et une unité mobile de traitement a été conçue et construite dans un conteneur maritime de 20' durant le printemps 2019 puis acheminée sur un site représentatif durant l'été 2019 en vue des essais terrains planifiés pour l'été 2020. Deux colonnes ont été enfouies sur un site représentatif (cf. annexe 1.1 et annexe 1.2) et remplies avec 500 kg de sol de radier prélevé localement et contaminé artificiellement par du diesel à hauteur de 7 500 mg/kg. En se basant sur les recommandations formulées au chapitre 6, la solution oxydante de persulfate de sodium a été activée dans un réservoir de surface avant sa distribution dans le milieu poreux et un mode de distribution alternatif par percolation de surface a été testé. La concentration initiale en persulfate a été déterminée en se basant sur la littérature et en se basant sur l'expertise de l'équipe et sur les recommandations de professionnels du milieu (Chemco, 2020). Des efforts particuliers ont été fournis par les collaborateurs locaux pour maintenir les opérations planifiées durant l'été 2020 malgré le contexte particulier de COVID-19. L'ensemble des sols et des sous-produits d'oxydation ont été rapatriés avec le conteneur suite à l'intervention.

DEUXIÈME PARTIE

2 PHYSICAL PROCESS USING WATER TO SORT THE FINES COMPONENTS OF CONSTRUCTION AND DEMOLITION (C&D) WASTE

Procédé physique utilisant de l'eau dans le but de trier les différents composés trouvés dans les fines particules de déchets de Construction, Rénovation et Démolition (CRD)

Taillard, Vincent [a]; Mercier, Guy [b];

Pasquier, Louis-César [c]; Blais, Jean-François [d]; Martel, Richard[e]

[a]Étudiant Ph.D, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement);
Contribution : Développement du plan d'expériences; essais laboratoires; préparation des échantillons et suivi analytique; récolte, traitement et interprétation des données; Conception et développement du procédé; étude technico-économique; écriture de l'article et production des figures;

[b]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Lecture et correction de l'article.

[c]Professeur adjoint, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Lecture et correction de l'article.

[d]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Lecture et correction de l'article.

[d]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Lecture et correction de l'article.

Soumis auprès de la revue Waste Management, aout 2021

ABSTRACT

Modern societies are generating considerable volumes of Construction and Demolition Wastes (C&DW) annually. Recycling facilities generally offers viable sorting and recycling options for the coarser particles of the different materials found in those wastes. However, usual dry mechanical sorting and human sorting are not efficient on C&DW fines particles (C&DF, < 10 mm) representing one third of the C&DW produced and being composed of similar materials. Recent environmental issues related to the landfilling of C&DF have pointed out the need to develop innovative alternative and adapted recycling paths for the C&DF. This study presents an efficient sorting process train based on physical separation steps used in the mining and the soil treatment industries. The use and recirculation of process water allowed to segregate and concentrate the gypsum from the 2-12 mm C&DF into a specific fraction (55-65% gypsum content) representing 40% of the total mass. Other constituents were sorted based on their relative density, size and shapes thanks to hydraulic classification and physical sorting forming four more fractions with high recycling potential : coarse aggregates (15%), fines aggregates (9.4%), organic and inorganic fibers (10.8%) and light organic compounds (24.8%). The process has been designed to be integrated in existing sorting facilities and the process costs were evaluated to 38 $/t.

KEYWORDS

Construction and Demolition (C&D); Fines; Sorting process; Physical sorting; Gypsum; Recycling

ABBREVIATIONS

AGA	Atlas gypsum adhesive
AN	Anthracene
BAN	Benzo(a)anthracene
BG	Building gypsum
CAPEX	Capital expenditure
$CaSO_4$	Calcium sulfate
C&DW	Construction and demolition waste
C&DF	Construction and demolition waste fine particles
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyses Environnementales du Québec
CG	Commercial gypsum
CTR	Concentrate of $CaSO_4$ < 250 microns
EPS	Expended polystyrene
FGD	Flue gas desulphurization
FL	Fluroranthene
GPW	Gypsum panels waste
INRS-ETE	Institut National de la Recherche Scientifique – Center Eau Terre Environnement
MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte aux Changements Climatiques
NA	Non-applicable
ND	Not defined
OM	Organic matter
PAHs	Poly aromatic hydrocarbons
PH	Phenanthrene
PY	Pyrene
Q-XRD	Quantitative X-ray diffraction
RPM	Rotation per minute
SEM	Scanning electron microscope
ΣPAHs	Summation of the 27 PAH compounds analysed

2.1 Introduction

Common wastes produced by the construction and renovation of individual houses, commercial and institutional buildings are called construction wastes. When buildings are razed or destroyed by natural disaster, wastes generated are called demolition wastes. Construction and Demolition waste (C&DW) volumes generated annually worldwide are considerable and keep increasing over time. They can represent between 20% and 50% of the total municipal wastes produced in developed countries (Silva *et al*., 2017; Asakura *et al*., 2013; Zhao & Rotter, 2008; Huang *et al*., 2002). In the USA alone, 165 million tons were generated in 2014 (USEPA, 2016). The management of those C&DW is an important issue in many countries because of their large volumes and important heterogeneity. C&DW are mainly composed of concrete, aggregates, bricks, soil, gypsum, timber, metal, glass and plastics and their overall composition can vary considerably depending on the location and on the period of the year that they were generated (Silva *et al.,* 2017; USEPA, 2016; Eurostat, 2018; Asakura, 2013; Tam and Tam, 2006). Table 2.1 presents some representative annual mass and compositions of C&DW produced in North America.

Table 2.1 Mass and composition of C&DW and C&DF in the province of Québec, in Canada and in the USA (3RMCDQ, 2017; USEPA, 2016; Environnement Canada, 2014)

Material	Québec (Canada)	Canada[1]	USA[1]
	Mass (thousands of tons)		
Global	1,500	3,350	165,600
C&DF[2]	375	837	41,400
	Composition (% w/w)		
Soils, rocks	18.2	ND[3]	ND
Gypsum	12.4	9	8.2
Concrete	20.3	4	51.2
Bricks, ceramics, clay tiles	9.2	ND[3]	7.3
Asphalt shingles	8.2	10	8.2
Wood	7.4	40	22.5
Metal	1.2	3	2.6
Plastics	2.6	4	ND
Various (glass, organic matter, insulating material, paper and cardboard, *etc.*)	20.5	30	ND

[1] 2014; [2] C&DW fine particles (25% of the total); [3] Included in other categories.

Waste minimization strategies are generally based on the 3 Rs: Reduction, Reuse and Recycle and have been developed and applied to reduce the volume of C&WD landfilled annually. Reduction is dependent on the construction design and process (Yeheyis *et al.,* 2013) and type of materials used. The capacity to reuse and recycle depends on the feasibility to sort the different components and to ensure their competitiveness with new materials, in regards to residual contamination and production costs. Important efforts have been deployed over the last decades to identify, develop and implement efficient recycling processes (Yeheyis *et al.,* 2013; Montero *et al.,* 2008; Nunes *et al.,* 2007; Tam & Tam, 2006). In most C&DW recycling facilities, the technologies are based on multiple step processes including screening, magnetic separation, manual sorting, optical sorting, crushing and separation of light materials by air classification (Hyvärinen *et al.,* 2020; 3RMCDQ, 2017; USEPA, 2016; Asakura, 2013; Montero *et al*., 2010, 2008; Asakura *et al*., 2010; Huang *et al.,* 2002). These technologies offer satisfying effectiveness toward coarse particles sorting and contributed to the development of different recycling channels. Table 2.2 presents different C&DW materials, their landfilling, incineration and composting feasibility, and the different recycled products they can be made from.

Table 2.2 C&DW materials and their recycling/reuse potential (3RMCD, 2017; Yeheyis *et al*., 2013; Tam and Tam, 2006). P = Poor, M = Medium, G = Good

C&DW Material	Recycled product	Landfilling	Incineration	Composting
Soils, rocks	Backfilling, Filler, aggregates	G	P	P
Gypsum	Recycled board, agricultural calcium amendment, cement set retarder	P	P	M
Concrete, bricks, ceramics	Road base and concrete aggregate, filler	G	P	P
Insulating material	Recycled insulator, sound proofing	P	M	M
organic fibers (paper, cardboard)	Sound proofing, paper pulp	P	G	G
Asphalt shingles (asphalted fibers + aggregates)	Road base and concrete aggregate, recycled asphalt, sound proofing fibers	M	M	P
Timber	Animal bedding, Veneer board, paper pulp, heating pellets	P	G	G
Metal	Recycled metals	P	P	P
Plastics	Recycled plastics	M	G	P
Glass, paint	Additives in cement and concrete	M	M	P

Dry processes applied in recycling facilities are not efficient toward C&D fine particles (C&DF), composed of screening residue smaller than 1'' to 3/8'' (25 to 10 mm) (Asakura *et al*., 2010; Montero *et al*., 2010 ;Huang *et al.,* 2002). C&DF particle size, high concentrations of organic matter, metals, organic contaminants and gypsum represent major obstacles for manual, mechanical and optical sorting (Asakura, 2013). Consequently, C&DF are commonly landfilled although they can represent up to 30% of the total amount of C&DW generated and they can potentially be recycled (Silva *et al.,* 2017; Asakura, 2013). However, the high concentrations of gypsum found in C&DF together with the presence of moisture and organic matter (OM) can form impervious layers in landfill facilities. In those layers, OM may be composted under anaerobic conditions leading to the production of hydrogen sulfide (H_2S) and methane (Chung *et al*., 2019; Tolaymat and Carson, 2015; Xu and Townsend*,* 2014; Hrobak, 2009). The management of these gas is costly (Geraldo *et al.* 2017; Nunes *et al.*, 2009) and the landfill operators are more and more likely to refuse the use of C&DF as daily covering material and as filling material for economic and legal reasons.

Most recent studies report interesting avenues concerning the sorting of the C&DF constituents through the use of washing and hydraulic classification steps (Townsend, 2019; Asakura *et al.,* 2010; Montero *et al.,* 2008) or optimised optical sorting (Restuccia *et al.*, 2016).

The main objective of this study was to develop and test an efficient and viable process train able to sort the different C&DF materials considering their recycling potential. The use of process water

was necessary to offer an efficient sorting process together with an acceptable quality of the final products. A secondary objective was to remove gypsum from other components in order to generate a fraction mainly composed of gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) and that shows a high recycling potential. The efficiency and costs of the overall process were evaluated based on the Canadian and North American context.

2.2 Material and methods

2.2.1 Sampling

C&DW were produced by a recycling facility located in the Québec City area (Canada) that manage about 30,000 t of C&DW annually. The C&DF were isolated upstream of the sorting lines by the primary sieving (4'' (101.6 mm) aperture) step, and stored in piles on a dedicated concrete platform. Sampling was carried out respecting the MELCC heap sampling method (CEAEQ, 2009). Four sampling interventions occurred in order to obtain a representative portrait of the C&DF produced throughout a year of operation. For each intervention, 75 kg of C&DF were collected and conditioned in 20 L plastic buckets. Within 24 h, C&DF were homogenized and representative sub-samples were generated (CEAEQ, 2009). Particle size distribution was carried out on the entire sample mass using an electric siever (SWECO 18'' provided by VSMLC). Seven different fractions were isolated (< 0.5 mm; 0.5-1 mm; 1-2 mm; 2-4 mm; 4-12 mm; 12-25 mm and > 25 mm) and systematically sampled. The samples made of particles over 4 mm were crushed using a jaw crusher (Fritsch model Pulverisette 1). Samples containing particles ranging from 1 to 4 mm were milled using a Fritsch ball mill (Pulverisette, model 6) equipped with tungsten bowl (250 mL) and balls. A laboratory splitter (Sepor Inc., Wilmington, CA) was used to produce representative sub-samples. The size distribution of particles smaller than 0.5 mm was determined using a laser granulometer (Horiba brand, LA950 model). The C&DF composition was carried out on about 1 kg of a 2-12 mm sample representative of the five sampling interventions. The sample was dried at 60°C and the different materials were sorted by hand. The nature of the materials was confirmed using an optical microscope (Fisher Scientific, Stereomaster).

2.2.2 Attrition

Attrition scrubbing is a conditioning step used as a conditioning step in the mining industry prior to further physical separation treatment. It uses high energy agitation applied on a mineral slurry made of fine particles in order to remove coating from the surface of the particles and to disperse aggregates (Bouchard, 2001; Blazy, 1970). Attrition can also be used in the soil remediation industry as a conditioning step prior to gravity separation or in order to transfer adsorbed

contaminants to an attrition sludge composed of fine particles (Jobin *et al.,* 2015; Dermont *et al.,* 2008; Marino *et al.,* 1997; Griffiths, 1995; USEPA, 1995). Two types of attrition were considered: (i) *Attrition* was carried out as a first treatment step (step (B)) on the 2-4 mm and 4-12 mm fractions; (ii) *Post-attrition* was carried out on the 2-12 mm fraction (step (D)) composed of the 2-4 mm and the 4-12 mm D fractions recombined after having undergone an attrition step (step (B)) and a density separation step (step (C)). Attrition and post-attrition took place in a 20 L cylindrical stainless steel cell equipped with three deflectors arranged at regular intervals. Agitation was carried out using a Lightnin scrubber type i series (1/2 HP direct drive). For each attrition batch, 4 kg of C&DF were introduced in the attrition cell with water (20% w/w pulp density) and stirred at 1,750 RPM for 20 min. Post attrition was carried out considering a 30% w/w pulp density and 10 min stirring time. After attrition, the pulp underwent a solid/liquid separation and a particle size separation. The fractions 4-12 mm, 2-4 mm and 0.5-2 mm were rinsed with a volume of clean water equivalent to half the volume of water used for the attrition step, were isolated and sampled. Particles smaller than 0.5 mm were accumulated with the attrition and the rinsing water forming sludge. The sludge was settled for 24 h and the concentrated sludge was dried at 60°C, sampled and called CTR (gypsum concentrate).

2.2.3 Elutriation

Elutriation consists of a hydraulic classification step using a countercurrent elutriation column. Hydraulic classification is a method of segregating particles of different sizes, shapes, and specific gravity into different fractions based on their settling velocities in a liquid or a gaz. Considering that all particles are perfect spheres, the settling velocity of coarse sized particles > 2 mm is presented in Equation (2.1):

$$V_s = \sqrt{\left(\frac{8Q}{3}g\right)\left(\frac{\rho-\rho\prime}{\rho\prime}\right)r} \qquad (2.1)$$

With Q: coefficient of resistance, g: gravitational acceleration (m/s^2), ρ: density of the particle (kg/m^3), ρ': density of fluid (kg/m^3), r: radius of the sphere (m).

In this particular context, particle settling velocity is dependent on the difference of density between the type of material the particle is made of and the density of the fluid.

Elutriation is commonly used in the mineral processing industry to isolate specific compounds from a pulp, to concentrate a pulp prior to filtration or to remove slim prior to flotation (Gupta *et al*., 2006; Taggart, 1945). Different types of equipment can be used depending on particle size and mineral characteristics and are more commonly used on fine particles (< 1 mm) (Tripathy *et al.,* 2015).

Essays were carried out using a vertical elutriation column (countercurrent hydraulic classifier without formation of fluidization), designed for the specific needs (INRS-ETE design, 30 cm diameter, 1 m long and 71 L capacity). For each batch, 0.8 kg material (dry equivalent) was discharged at the head of the column, the upstream flow and residence time regarding 2-4 mm and 4-12 mm fractions were adjusted to generate three different light fractions (L1, L2 and L3) and a dense fraction (D) for each initial fraction. The light fractions were continuously carried away with the water overflow during the treatment and isolated on a fixed sieve (0.5 mm aperture). The dense fractions were collected at the base of the equipment after each batch and separated from the process water on a fixed sieve (0.5 mm aperture). The process water was continuously recirculated.

2.2.4 Flotation

Flotation is a complex physico-chemical separation process based on particles surficial properties (hydrophobic-hydrophilic) that can be stimulated by specific chemicals. In the mining industry, the ore is milled and treated under a pulp form after a conditioning step during the one chemicals are added (Bouchard, 2001; Blazy, 1970; Tagart, 1945). Flotation has been more recently tested in the soil treatment industry to remove inorganic and organic contaminants (such as PAHs) from contaminated soils and wastes (Veetil *et al.,* 2014; Bisone *et al.,* 2013; Mercier *et al.,* 2010; Mouton, 2008; Zhang *et al.*, 2001). In the context of this study, a continuous flotation step was carried out in a laboratory scale flotation cell (Hazen Quinn, type H-OU) (volume 9 L). Prior to flotation, 0.65 kg of dry CTR (5% w/w pulp density) was mixed with a water-based solution and placed in a 20 L bucket. A 0.1 g/L concentration of Chembetaine CAS (cocamydopropylhydroxysultaine) surfactant (provided by Lubrizol, ON, Canada) was added and the pulp was stirred at 1,000 RPM for 15 min (conditioning step). For each flotation step, 9 L of pulp were transferred to the cell and the air valve was open for a total of 5 min. During that time, pulp was continuously transferred from the bucket to the cell at a fixed flow rate of 0.28 L/min to maintain an operational pulp level in the cell. The froth flotation was collected mechanically. Once the essay completed, the treated fraction (tailing) and the froth fraction were settled independently for 24 h. Concentrated sludge was dried at 60°C and sampled.

2.2.5 Microanalysis

Bulk mineral associations were studied by quantitative X-ray diffraction (qXRD) following the method developed by Eberl (2003) and using an Aeris diffractometer (Research Edition, Malvern Panalytical) with Cu Kα radiation.The composition of the gypsum concentrates (CTR) was validated using a scanning electron microscope (SEM, Carl Zeiss EVO® 50) equipped with an X-ray energy dispersion spectrometer (EDS, Oxford Instrument, INCAx-sight EDS). Representative samples were generated from a dried homogenous powder and spread over a flat surface (5 mm x 5 mm). Samples were coated with gold using an SPI™ sputter coater module. Images were generated with a Quadra- Pole Backscatter detector with a 20 kV accelerating voltage and a current beam of 100 µA.

2.2.6 Analytical methods

Physico-chemical parameters were analyzed using methods recommended by the *Centre d'Expertise en Analyses Environnementales du Québec* (CEAEQ). Organic matter (OM) content was determined using method MA.1010.PAF.1.0 (CEAEQ, 2003); total metal content and leachable metal concentrations were determined using method MA.200.MET.1.2 (CEAEQ, 2020); water content in soil was analysed following method MA.100.ST.1.1 (CEAEQ, 2017); density was measured using an helium pycnometer (Micromeritics, type AccuPyc 1330) considering triplicate for each sample.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were extracted and analyzed following the MA.400.HAP.1.1 method (CEAEQ, 2016). ACS methylene chloride (99.9%) was provided by Fisher Chemical. Extracts were analyzed with a Gas Chromatography coupled with an ISQ Mass Spectrometer (GC-MS) provided by Thermo Scientific, model "Trace 1310 Gas Chromatograph", equipped with a ZebronZB semi-volatile column (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm). Method and standards were developed using H-QME-01 PAH standard (Québec Ministry of Environment : PAH-Mix) provided by Accustandard.

2.2.7 Calculation

Giving the usual C&DW composition (Table 2.1), it was assumed that the only significant source of sulfur in C&DF was attributed to gypsum ($CaSO_4.2H_2O$). $CaSO_4$ content (%) was estimated based on the total sulfur content analysed (CEAEQ, 2020) in the different fractions following Equation (2.2):

$$Estimated\ CaSO_4\ content\ (\%)\ =\ \frac{\frac{C_S \times m}{M_S} \times M_{CaSO_4}}{\mathrm{m}} \times 100 \qquad (2.2)$$

With m = sample mass (kg); C_s = total sulfur content (g/kg); M_s = sulfur molar mass (g/mole); M_{CaSO_4} = $CaSO_4$ molar mass (g/mole).

Removal percentage of the different contaminants, OM and estimated $CaSO_4$ content were calculated using Equation (2.3) :

$$Removal\ (\%)\ =\ 100 \times \left(1 - \left(\frac{C_f}{C_i}\right)\right) \qquad (2.3)$$

With C_f = final concentration (mg/kg); C_i = initial concentration (mg/kg).

When removal percentage is negative, it was called concentration percentage.

2.2.8 Technico economic evaluation

A techno-economic evaluation of the process was made according to the standard procedures in engineering economics from Brown (2007) and Ulrich (1984), and based on the Canadian and US market conditions regarding the input and output. The cost evaluation considered a dedicated fully automatic treatment line integrated in a fixed recycling facility. The treatment line had a capacity of 7.5 t/h operating 10 h/d and 250 d/yr. The annual capacity was evaluated to 16,875 t assuming that the line would stay operational 90% of the time. The costs of equipment were calculated from general equations based on the treatment capacity of each piece of equipment and the Marshall and Swift Equipment Cost Index (year 2020). The estimation of the total capital expenditure (CAPEX) included direct costs (equipment purchase, installation, piping, and wiring), indirect costs (engineering, construction fees) and contingency (10% of direct and indirect costs). Capitalization was assumed to be provided by a private bank loan at 5% interest and 7-year amortization period. The labour cost was estimated to 30 $/h for a part-time supervision operator. The solid/liquid separation for particles below 0.250 mm was carried out by automatic pressure

filters. The process water was treated by coagulation and flocculation with polymers, and decantation considering lamellar settlers.

2.3 Results and discussion

2.3.1 C&DF characteristics

C&DF arranged in heaps on the sampling site (Québec, Qc, CANADA) presented an average water content of 37 ± 11%. After homogenization and sampling operations in laboratory, C&DF were sieved with 23 ± 8% water content. Results regarding the average particle size distribution and density are presented in Table 2.3 and refers to a total mass of 250 kg.

Table 2.3 C&DF particle size distribution (%), density, total S and Ca content (%) and estimated $CaSO_4$ content (%)

Fraction (mm)	Distribution (% w/w)	Density (g/cm^3)	OM (% w/w)	Ca (% w/w)	S (% w/w)	Estimated $CaSO_4$ (% w/w)
12-25	8.8 ± 1.0	ND	D	ND	ND	ND
4-12	33.1 ± 4.3	2.0 ± 0.08	23.8 ± 10.7	11.6 ± 1.0	4.6 ± 1.2	19.4 ± 5.3
2-4	25.1 ± 9.5	2.1 ± 0.26	23.6 ± 8.9	11.0 ± 1.0	4.3 ± 0.6	18.3 ± 2.7
< 2	32.9 ± 11.5	2.3 ± 0.16	14.3 ± 7.0	9.4 ± 2.1	3.5 ± 1.2	14.8 ± 5.3

Although the C&DF were isolated on site during a primary sieving step using a 4'' (10.2 mm) aperture, about 8.8% of the particles were in the range of 12-25 mm. This fraction was mainly composed of elongated wooden ships able to pass through the 4'' aperture grid. No further data were collected regarding this fraction. C&DF were composed of 33.1% 4-12 mm particles, 25.1% 2-4 mm particles and 32.9% < 2 mm particles. Total sulfur content ranged between 3.5% and 4.6% due to high concentration of gypsum. The estimated $CaSO_4$ content ranged between 14.8% and 19.4%, and was increasing with particle size. Ca content ranged between 9.4% and 11.6% and was mainly induced by the presence of gypsum, concrete residue, natural rocks and soil. OM content was comprised between 23.8% and 14.3%, decreasing with particle size and was mainly due to the presence of shredded timber (mostly > 2 mm), cardboards and plastics. C&DF density ranged between 2.0 and 2.3 g/cm^3 decreasing with particle size. Density variations may be due to the OM (light material) content variation and to the accumulation of natural soil particles (dense particles) in the finest fraction.

A manual sorting was carried out on about 1 kg of representative material made of 2 mm to 12 mm particle size. C&DF were composed of 22.0% gypsum, 12.7% concrete, 24% wood and 12.8% asphalt shingles. Glass, paper cardboard and ceramics represented 8.4%, 11% and 5% of the total, respectively. Finally, plastics and insulation fibers accounted for 0.7% and 3.4%. Composition and particle size distribution data were comparable to C&DF produced in North America (Table 2.1) but gypsum concentration was larger than the average in detriments of soil, rocks and concrete importance.

Table 2.4 presents the concentrations of inorganic contaminants in each C&DF fraction size and the local regulation criterion set by the Québec government (MELCC, 2021). Those criteria are also used as a reference to determine the authorized valorisation channel of recycled components (MELCC, 2002).

Table 2.4 Inorganic contaminant concentration (mg/kg) in each fraction size of C&DF

Fraction or criterion	As	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
Criterion A	6	40	50	50	5	110
Criterion B	30	100	100	500	50	500
Criterion C	50	500	500	1,000	300	1,500
4-12 mm	7.3 ± 7.0	15 ± 14	19 ± 24	115 ± 38	3.2 ± 3.1	216 ± 77
2-4 mm	< 4	21 ± 14	16 ± 6.2	462 ± 374	6.3 ± 4.7	1,127 ± 657
< 2 mm	< 2	50 ± 18	83 ± 129	451 ± 167	7.2 ± 3.2	773 ± 299
Complete C&DF*	4.7	28	40	314	5.3	630

*Concentrations in the 12-25 mm fraction was assumed equivalent to the ones in the 4-12 mm fraction.

The six main metal concentrations did not exceed the B criterion in complete C&DF except for Zn that reached 630 mg/kg. The fraction < 2 mm gathered the highest concentration of Cu, Ni and Sn while the coarse fraction presented lowest metal concentration except for As. Sources of heavy metals in C&DF can come from the debris itself (treated wood, contaminated matrix) and mostly from paint, soil and dust particles, independent or adsorbed on the debris surface (Townsend *et al.,* 2004). Results presented high variability in regards of the six contaminants reflecting the heterogeneity of the C&DF (3RMCDQ, 2017; Yeheyis *et al.,* 2012).

PAHs concentrations were determined in each C&DF fraction size and compared to local regulations (MELCC, 2021). Table 2.5 presents results regarding six compounds showing the highest concentrations, and the summation of the concentrations of the 27 compounds analyzed.

PAHs were detected in the three fractions for concentrations ranging from 111 mg/kg (ΣPAHs) in the smallest fraction to 146 mg/kg (ΣPAHs) in the 4-12 mm fraction. The complete C&DF fraction presented concentrations of 111 mg/kg (ΣPAHs) that did not exceed the B criterion for any compound. The main sources of PAHs in North American C&DF are asphalt products such as shingles and pavement (Su, 2017). In the context of this study, pavement was isolated at the source and the main source of PAHs was asphalt shingles found in large quantities (12.8% of the total mass). Shingles are composed of organic or inorganic fibers forming a matrix, which is soaked with bitumen and covered with fine aggregates. During the collecting and sieving step, shingles are torn apart in relatively coarse pieces and aggregates are detached from their support. Depending on the sample analysed, the amount of fiber pieces can vary leading to a high variability regarding PAH concentrations in the 2-12 mm fractions. Fine fibers and fine aggregates contaminated with adsorbed bitumen formed the main source of PAHs in the < 2 mm fraction.

Table 2.5 PAH concentrations (mg/kg) in each fraction size of C&DF

Fraction	AN	BAN	BAP	FL	PH	PY	ΣPAHs
Criterion A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	ND
Criterion B	10	1	1	10	5	10	ND
Criterion C	100	10	10	100	50	100	ND
4-12 mm	20.1 ± 29.1	11.2 ± 12.5	9.8 ± 11.4	7.6 ± 11.9	22.8 ± 33.9	19.9 ± 18.7	145.5 ± 184.3
2.-4 mm	18.3 ± 25.7	9.7 ± 12.4	9.3 ± 11.5	5.4 ± 4.5	21.0 ± 30.5	14.9 ± 18.1	121.6 ± 154.8
< 2 mm	6.8 ± 4.5	3.3 ± 1.0	3.8 ± 1.3	9.7 ± 5.0	7.9 ± 6.1	7.5 ± 3.7	58.8 ± 34.6
Complete C&DF*	15.2	8.2	7.7	7.7	17.4	14.5	110.8

AN: Anthracene, BAN: Benzo(a)anthracene, BAP: Benzo(a)pyrene, FL: Fluorene, PH: Phenanthrene, PY: Perylene, ΣPAHs: summation of the 27 PAHs analysed.

*Concentration in 12-25 mm fraction was assumed equivalent to 4-12 mm fraction.

2.3.2 Process train

The process development focused on the sorting of the 2-4 mm and of the 4-12 mm fractions representing 58.2% of the total C&DF mass. The process train is assumed to be efficient on the 12-25 mm fraction but was not tested in the present study. The characteristics of the < 2 mm fraction (relatively low gypsum content), its low importance (< 33%) and the operational limitations due to the particles size (dry sieving, sorting efficiency, solid-liquid separation) would have implied high operational costs. Consequently, the < 2 mm fraction was isolated from C&DF by mechanical sieving and send back to the recycling facility to be reused as compost for instance

The simplified flowsheet of the process train is presented in Figure 2.1. It is composed of six steps described in the following section and includes a process water treatment step. The detailed flowsheet is presented in annex 2.1.

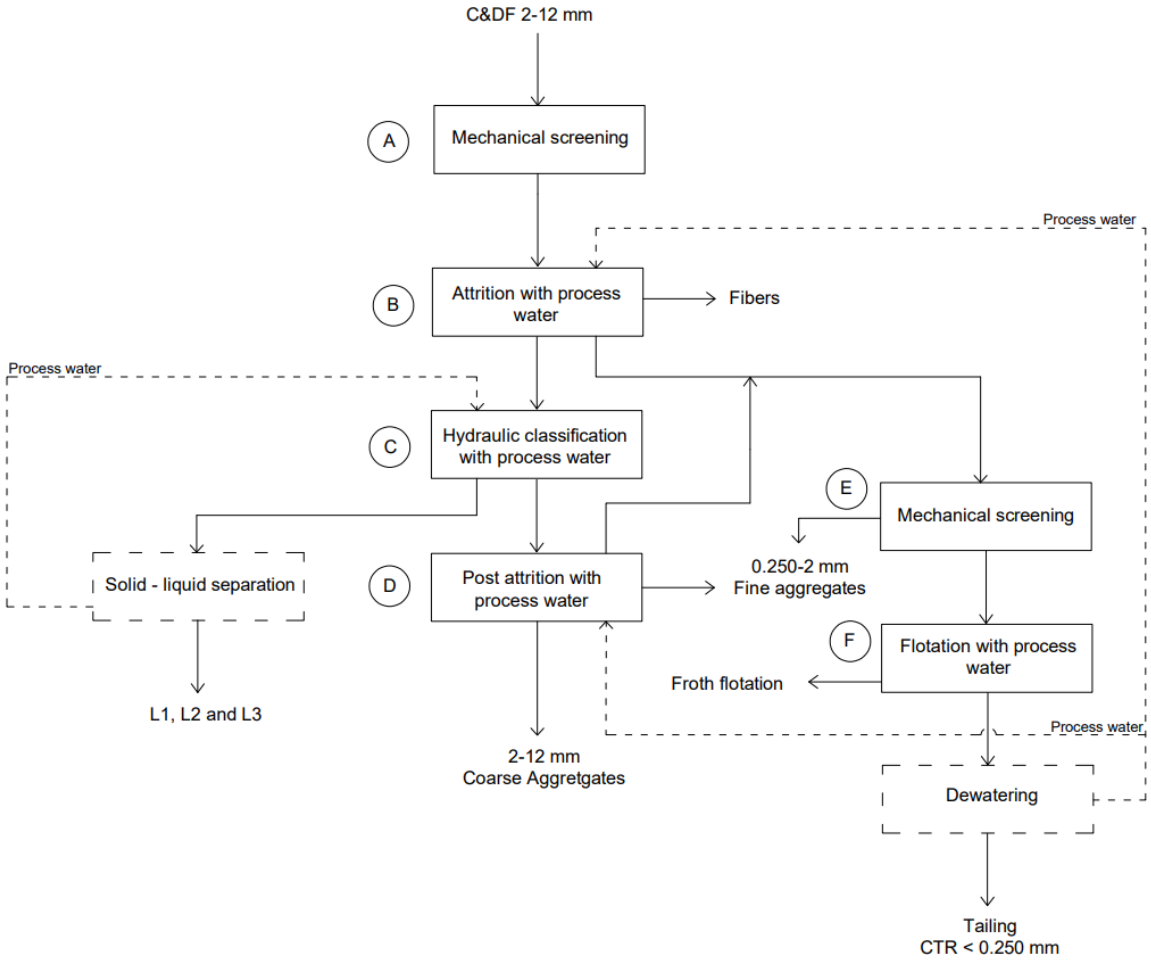


Figure 2.1 Simplified flowsheet of the process train

2.3.2.1 Step (A)

Referring to Figure 2.1, the first step (A) consists of a dry mechanical sieving carried out on the initial C&DF. This step generates four fractions defined by particle size: < 2 mm, 2-4 mm, 4-12 mm and > 12 mm. Fractions < 2 mm and > 12 mm were isolated and sent back to the recycling facility. Fraction < 2 mm could be reused more efficiently considering a soil composting approach for example (Chamard, 2017; Yeheyis *et al*., 2012). The low importance of the > 12 mm fraction (8.8%) did not justify the effort to develop a complete independent process line. Optical sorting processes can still be efficient on such particle size (Restuccia *et al.*, 2016). Fractions 2-4 mm and 4-12 mm were treated independently with similar process steps in order to minimize the density misclassification caused by particle size and thus maximize the gravimetric separation (step (C)) efficiency (Tripathy *et al.,* 2015; Manse *et al.,* 1991). The distribution of the different fractions is presented in Table 2.3.

2.3.2.2 Step (B)

The feasibility of treating a particular material by attrition depends on the physico-chemical characteristics of the material (Williford and Bricka*,* 2000; Wills, 1992). Gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) presents a low solubility in water (2.0 to 2.5 g/L at ambient temperature) (Bock, 1961) and a particular crystallographic structure. The SO_4^{2-} molecules are independent and arranged on two parallel planes. They are bonded by one of their oxygen atoms to three Ca^{2+} cations located at the third of the thickness of the sheet-like arrangement. The internal cohesion of the sheet is much higher than the cohesion between sheets, ensured only by weak van der Waals bonds between water molecules of two neighbouring sheets. Due to the prismatic structure presenting three different cleavages, each sheet can be fragmented under the effect of a light shock (Mandal *et al.,* 2002). The attrition step generated frictions and collisions between particles, reactor walls and deflectors (Jiang *et al.,* 2009) disintegrating and reducing the size of brittle materials such as gypsum. As shown in Table 2.6, the attrition step carried on the 4-12 mm initial fraction led to the removal of 83.6% of the initial sulfur content and 25.3% of the initial OM content. The 4-12 mm attrited fraction represented 40.9% of the initial fraction with an estimated $CaSO_4$ content of 3.2%. During the attrition process, gypsum particles were fragmented and transferred to the < 0.5 mm sludge fraction representing 39.9% of the total and containing 11.4% sulfur. The middle fraction 2-4 mm generated represented 9.5% of the initial material and was isolated during the solid-liquid separation step. Giving the poor sulfur removal rate (33.6%) obtained, this fraction would be sent back at the head of the process train in order to be mixed and processed with the 2-4 mm initial

fraction. The middle fraction 0.5-2 mm was mostly composed of organic fibers (plastic fibers, cellulose fibers) and inorganic fibers (fiberglass) coming from insulation materials. It represented 9.5% of the initial fraction and undergone a 54.9% sulfur removal and a 23.5% OM removal. Attrition on the 2-4 mm initial fraction generated three sub-fractions. The 2-4 mm attrited fraction accounted for 37.7% of the initial fraction and contained 1% sulfur (75.7% removal) and 29.2% OM (23.3% concentration). The middle fraction 0.5-2 mm was mostly composed of fiber materials, 20.3% of the OM and 79.8% of the sulfur were removed during the process. The sulfur coming from gypsum particles was transferred to the attrition sludge, which represented 49.7% of the initial fraction and showed a 98.8% sulfur concentration.

The attrition step led to the transfer of the majority of the sulfur coming from the gypsum particles to a sludge fraction < 0.5 mm. It also favoured the dispersion of fibers that were isolated by a wet sieving step in two 0.5-2 mm middle fractions. The two sludge fractions were cumulated in order to be characterised. The 4-12 mm and the 2-4 mm attrited fractions were kept apart and sent to the next treatment step.

2.3.2.3 Step (C)

The sorting of the 2-4 mm and the 4-12 mm attrited fractions was done by a hydraulic classification step called elutriation. Both fractions were treated independently in order to minimize the density misclassification caused by particle size (Tripathy *et al.,* 2015). Table 2.7 shows results regarding the distribution (%), OM content and removal (%), density and composition of the sub-fractions generated after treatment. The high degree of liberation of the different C&DF materials due to the attrition step, together with the important differences of density between compounds made it possible to generate three light sub-fractions, depending on the water current velocity, and one dense fraction.

Table 2.6 **Attrition of 4-12 mm and 2-4 mm initial fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), S content and removal (%) and estimated $CaSO_4$ content (%) in attrited fractions and attrition sludge**

Fraction (mm)	Distribution (% w/w)	OM (% w/w)	OM* (% removal)	S (% w/w)	S* (% removal)	Estimated $CaSO_4$ (% w/w)
4-12 - Initial	100	23.8 ± 10.7	ND	4.6 ± 1.2	ND	19.4 ± 5.3
4-12 - Attrited	40.9 ± 16.8	29.8 ± 4.4	-25.3	0.7 ± 0.5	83.6	3.2 ± 2.2
2-4 - Attrited	9.5 ± 6.8	28.3 ± 3.3	-19.0	3.0 ± 0.6	33.6	12.9 ± 2.6
0.5-2 - Attrited	9.5 ± 6.9	23.5 ± 7.5	23.5	2.1 ± 0.8	54.9	8.8 ± 3.4
< 0.5 - Attrition sludge	39.9 ± 11.3	ND	ND	11.4	-149.2	48.4
2-4 - Initial	100	23.6 ± 8.9	ND	4.3 ± 0.6	ND	18.3 ± 2.7
2-4 - Attrited	37.7 ± 11.1	29.2 ± 4.1	-23.3	1.0 ± 0.4	75.7	4.5 ± 1.8
0.5-2 - Attrited	12.6 ± 4.7	18.8 ± 8.5	20.3	0.8	79.8	3.7
< 0.5 - Attrition sludge	49.7 ± 9.8	ND	ND	8.6	-98.8	36.4

* Based on the content in the initial fraction

Table 2.7 **Elutriation of 4-12 mm and 2-4 mm attrited fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), density and composition and the fraction**

Fraction (mm)	Distribution (% w/w)	OM (% w/w)	OM (% removal)	Density (kg/m^3)	Composition
4-12 - Attrited	100	29.8 ± 4.4	ND	1.78 ± 0.10	NA
4-12 - L1	21.3 ± 3.7	81.7 ± 9.5	-174	1.30 ± 0.01	Fibers, EPS*, traces of wood
4-12 - L2	13.4 ± 4.1	83.3 ± 1.1	-179	1.43 ± 0.09	Wood, fibers, traces of shingles, traces of plastics and gypsum
4-12 - L3	16.2 ± 10.3	32.9 ± 15.6	-10.3	1.58 ± 0.07	shingles, paint fragments, plastics, traces of gypsum, traces of wood, traces of aggregates
4-12 - D	49.1 ± 13.1	3.0 ± 0.3	89.9	2.55 ± 0.06	Aggregates : rocks, bricks, ceramic, concrete, glass, traces of shingles, traces of gypsum
2-4 - Attrited	100	29.2 ± 4.1	ND	1.99 ± 0.11	NA
2-4 - L1	16.3 ± 6.6	79.5 ± 7.8	-172	1.48 ± 0.03	Fibers, EPS*, wood
2-4 - L2	29.6 ± 3.6	66.0 ± 4.4	-126	1.57 ± 0.01	Similar to 4-12 mm L2
2-4 - L3	13.8 ± 4.1	22.3 ± 8.0	23.5	2.30 ± 0.12	small aggregates, paint fragments, plastics, traces of wood, traces of gypsum
2-4 - D	40.3 ± 6.1	4.0 ± 1.0	86.2	2.68 ± 0.07	Similar to 4-12 mm D

*Expended polystyrene.

The 4-12 mm dense fraction represented 49.1% of the initial fraction and was composed of dense aggregates with traces of shingles and gypsum. Residual OM coming mainly from the shingles matrix represented 3% of that fraction, which corresponded to 89.9% OM removal. The 4-12 mm light fractions L1 (21.3%) was composed of ultra-light materials such as EPS and expansive foam (d = 0.2 kg/m^3), fibers (fiberglass and organic fibers) and traces of wood (shredded lumber (d = 0.7-0.9 kg/m^3)). Although its OM content reached 81.7%, the L1 average density was relatively high (d = 1.30) due to the presence of fiberglass (d = 2.4 kg/m^3). L2 fraction (13.4%) was mostly composed of wooden chips (d = 0.7-0.9) and fibers with traces of shingles (d = 2.0-2.5 kg/m^3), plastics (d = 1.0-1.9 kg/m^3) and gypsum (d = 2.3 kg/m^3). The L2 average density was 1.43 and the OM content was 83.3%. The L3 fraction was denser (d = 1.58 kg/m^3) due to the presence of shingles, plastics and paint fragments. Traces of gypsum, wood and thin aggregates (d = 2.0-2.7 kg/m^3) were also found and OM content was as low as 32.9%.

The sorting of the 2-4 mm attrited fraction gave comparable results. The 2-4 mm D fraction represented 40.1% of the initial fraction with a density of 2.68 and a composition similar to the 4-12 mm D fraction. L1 (d = 1.48 kg/m^3), L2 (d = 1.57 kg/m^3) and L3 (d = 2.3 kg/m^3) accounted for 16.3%, 29.6% and 22.3% respectively. Their densities were systematically higher, and their OM content lower, than the 4-12 mm light fractions. This may be due to a higher content of fiberglass in L1 and L2 and to the presence of fine aggregates, coming from shingles, in L3.

Particles shape and nature significantly influenced the elutriation sorting efficiency and the distribution of the materials in the light fractions. Flat and thin shingles or plastics particles of different sizes as well as elongated shape of wooden ships and dense fine fibers were problematic during the sorting process. The heterogeneous porosity (and apparent density) of the residual gypsum represented another limitation. In addition to the difference of density between particles and fluid (Equation (2.1)), numerous forces are in action during the process (Tripathy *et al.,* 2015). Among others, drag force (F_d) can be expressed as shown in Equation (2.4) (Tripathy *et al.,* 2015) and depends to the drag coefficient (C_d):

$$F_d = 1/2\rho v^2 C_d A \quad (2.4)$$

C_d has no dimension and depends on the particle shape and on the Reynolds number (R_e) value (Equation (2.5)):

$$R_e = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (2.5)$$

Where ρ: fluid density (kg/m^3), v : particle speed relative to the fluid (m/s), D: characteristic diameter depending on particle shape (m), μ: dynamic viscosity of the fluid depending on the fluid regime (kg/m/s), A: particle cross-sectional area (m^2).

Considering Equations (2.4) and (2.5), the particle size and shapes together with the fluid regime associated with the upward current have a drastic influence on R_e and C_d values and impacted considerably the particle settling velocity (Tripathy *et al.,* 2015; Gupta *et al*., 2006). This phenomenon may explain the traces of multiple components in each light fraction. Improvements on the column design should be done in order to tend toward a pseudo-laminar fluid regime regarding the upward water current. This would lower the F_d influence and help to obtain a proper cut in the composition of each fraction. Sorting efficiency could also be improved by narrowing the particle size of the initial fraction.

2.3.2.4 Step (D)

A second attrition step (post-attrition) was conducted on both fractions 2-4 mm D and 4-12 mm D generated during step (C). Its goal was similar to the one explained in step (B) section. However, giving the low content of residual gypsum (Table 8) and the impact on the overall process costs, the two fractions undergone the attrition step simultaneously. Initial distribution was set giving the distribution of both fractions following step (C). Table 2.8 presents attrited fractions distribution, OM and S content (%) and removal (%) and estimated $CaSO_4$ final concentration.

Post-attrition led to the removal of 47.2% of residual OM and 28.6% of residual S analysed in 4-12 mm D fraction. Estimated $CaSO_4$ content in 4-12 mm final fraction was 1.7%. As for the 2-4 mm D fraction, 63.0% of the OM and 63.1% of the S was removed from it. The 2-4 mm final fraction presented 1.6% residual OM, 0.23% residual S and 1.0% estimated $CaSO_4$ content. Attrition was more efficient on the 2-4 mm particles resulting in a shift of its particle size distribution. After treatment, 4-12 mm final accounted for 48.7% of the initial material (55% before treatment) and 2-4 mm final fraction proportion dropped to 25.6% (45% before treatment). The 0.5-2 mm and < 0.5 mm sub-fractions were mostly composed of fine particles coming from 2-4 mm D fraction. The 0.5-2 mm fraction was composed of small aggregates < 1 mm made of silica (SiO_2) and calcium carbonate giving it a fine sand aspect. It was considered as a final fraction.

Although the attrition sludge presented poor S (1.1%) and estimated $CaSO_4$ (4.4%) content in comparison to the similar fraction produced in step (B) (Table 6), both fractions were cumulated. The Mixed attrition sludge, called CTR was then conditioned following step (E) and refined undergoing step (F).

Table 2.8 **Post-attrition of 4-12 mm and 2-4 mm D fractions: particle size distribution (%), OM content and removal (%), S content and removal (%) and estimated $CaSO_4$ content (%) in attrited fractions and attrition sludge**

Fraction (mm)	Distribution (% w/w)	OM (% w/w)	OM (% removal)	S (% w/w)	S (% removal)	Estimated $CaSO_4$ (% w/w)
4-12 - D	55	3.0 ± 0.3	ND	0.56 ± 0.32	ND	2.4 ± 1.4
4-12 - Final	48.7 ± 5.0	1.6 ± 0.3	47.2	0.40	28.6	1.7
2-4 - D	45	4.0 ± 1.0	ND	0.70 ± 0.01	ND	3.0 ± 0.6
2-4 - Final	25.6 ± 6.1	1.5 ± 0.1	63.0	0.54	22.8	2.3
0.5-2 *	11.5 ± 3.7	1.6 ± 0.2	62.8	0.23	63.1	1.0
< 0.5 - Attrition sludge *	14.3 ± 2.7	ND	ND	1.1	-76.6	4.7

* Coming from 4-12 – D and 2-4 – D fractions

2.3.2.5 Step (E)

This step consisted in isolating the fraction 0.250-2 mm from the CTR fraction. A wet sieving operation led to the production of two sub-fractions. The CTR > 0.250 mm fraction represented 15% of the initial CTR and had low S content (1.1%) and an OM content (9.0%) equivalent to the one of the CTR fraction. It was visually composed of fine concrete and rock particles forming a fine sand similar to the one generated during step (D). This fraction was considered as a final fraction. The CTR < 0.250 mm fraction represented 85% of the total CTR and showed high S (11.6%) and estimated $CaSO_4$ (49.5%) content. Considering a sample dried at 60°C, $CaSO_4$ would be dihydrated ($CaSO_4.2H_2O$) and gypsum would represent about 55.3% of the total. This fraction was sent to a final treatment step (F) in order to lower the PAH concentrations.

2.3.2.6 Step (F)

The Step (F) consisted of a continuous flotation step. It was carried out in order to lower PAH concentrations in the CTR < 0.250 mm fraction by generating a sub-fraction concentrated in PAHs called froth flotation. The treated CTR < 0.250 mm fraction was called tailing. Table 2.9 presents the PAH concentrations and the ΣPAHs Removal (%) associated with both fractions.

Table 2.9 PAH concentrations (mg/kg) in tailing fraction and froth fraction, and ΣPAHs Removal (%)

Fraction	AN	BAN	BAP	FL	PH	PY	ΣPAHs	ΣPAHs Removal (%)
Criterion A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	ND	
Criterion B	10	1	1	10	5	10	ND	
Criterion C	100	10	10	100	50	100	ND	
CTR < 0.250 mm	3.8 ± 1.5	5.7 ± 1.0	5.9 ± 1.7	10.1 ± 1.6	5.3 ± 2.1	9.2 ± 1.3	73.9 ± 18.2	ND
Tailing fraction	3.0 ± 0.2	4.3 ± 0.7	4.6 ± 0.7	5.7 ± 1.0	3.2 ± 0.6	5.7 ± 0.9	52.8 ± 8.5	28.5
Froth fraction	11.4 ± 2.5	9.0 ± 2.2	10.6 ± 3.1	17.8 ± 5.0	12.3 ± 3.0	14.2 ± 3.9	128.9 ± 36.0	-74.4

AN: Anthracene, BAN: Benzo(a)anthracene, BAP: Benzo(a)pyrene, FL: Fluorene, PH: Phenanthrene, PY: Perylene, ΣPAH: summation of the 27 PAHs analysed.

A 5 min flotation step led to the removal of 28.5% of the initial PAH concentrations measured in the CTR < 0.250 mm fraction. FL and PH concentrations were lowered enough to respect the B criterion. However, PAH concentrations were still in the B-C criterion range in the tailing fraction. The froth fraction represented about 14% w/w of the initial fraction and PAH concentrations increased by 74.4% over passing the C criterion for the BAP compound. OM content was reduced by 16% in the froth fraction with a residual content of 7.9 ± 0.2% in comparison to 10.1 ± 1.3% in the tailing fraction. The flotation step had no significant impact on the leachable metal content and on the S distribution.

2.3.3 CTR < 0.250 mm characterization

Microanalysis and laser distribution analysis were conducted to confirm the mineralogy and overall composition and recycling potential of the CTR < 0.250 mm fraction isolated during step (E).

2.3.3.1 DRX analysis

Quantitative DRX analysis were carried out in order to validate the mineral composition of the CTR < 0.250 mm fraction. Three representative samples were dried at 60°C before being analysed in order not to alter the mineral phases associated with $CaSO_4$ compounds (Eurogypsum, 2019). Results showed that the fraction was composed of 65 ± 2.3% w/w of gypsum (Calcium sulfate dihydrate: $CaSO_4.2H_2O$) coming from commercial gypsum panels; 20 ± 1.5% w/w of calcium carbonates ($CaCO_3$) and 12 ± 3.5% w/w of silica (SiO_2) coming from concrete particles, shingles aggregates and natural soil and rocks.

Commercial gypsum panels (dry walls) are mostly composed of bassanite (hemihydrate calcium sulfate, $CaSO_4.0.5H_2O$) while commercial gypsum wastes generated by cutting operation on gypsum boards are composed of a mix of calcium sulfate dehydrate (gypsum) and bassanite (Pedreno-Rojas *et al.*, 2020). Only gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) was present in the CTR fraction since the use of process water in the sorting process led to the complete hydration of the calcium sulfate compounds. The pic profile, and associated $CaSO_4$ mineral phase, was similar to the Flue Gas Desulphurization gypsum (FGD) produced during the desulphurization process of gas produced by power plants (Pedreno-Rojas *et al.,* 2020). This synthetic gypsum is used worldwide as a natural gypsum alternative for the production of gypsum boards (Pedreno-Rojas *et al*., 2020; Eurogypsum, 2019).

2.3.3.2 Particle size distribution

The particle size distribution of the CTR fraction was carried out in triplicate using a laser granulometer. Average distribution parameters were as follow: D_{10} = 0.8 µm, D_{50} = 12.3 µm and D_{90} = 85.4 µm. Particles ranging from 0.1 to 1 µm represented about 12% of the total and could be associated to independent gypsum particles. 63% of the particles had a size ranging from 1 µm to 64 µm and corresponded to the size of agglomerated gypsum particles (Pedreno-Rojas *et al*., 2020). Particles coarser than 80 µm might refer to aggregate particles (concrete, bricks, glass, natural soil), inorganic and organic fibers and other contaminant particles. The overall distribution was representative of gypsum industrial products and was comprised between the particle size distribution of commercial building gypsum (BG) and atlas gypsum adhesive (AGA) (Pralat and Krymarys, 2018).

2.3.3.3 SEM analysis

SEM observations were conducted on the CTR < 0.250 mm fraction (dried at 60°C) in order to comfort the composition hypothesis based on the DRX analysis and on the particle size distribution results. Figure 2.2(a) (magnification x 500) revealed the presence of many fibrous particles with elongated shapes: 50 µm to 100 µm in length and 5 µm to 20 µm wide. Some fibers, associated with fibreglass, are straight with a very regular cylindrical shape and an elliptical or disk-shaped section of about 5 µm in diameter. The sinuous fibers (50 µm to 200 µm long) have random directions and irregular diameters, they were identified as organic fibers such as cellulose. Particles of a few microns, with flat and irregular shapes were identified as gypsum independent particles. Larger particles ranging from 5 µm to 70 µm were considered as gypsum agglomerates. Figure 2.2(b) (magnification x 3,000) shows that gypsum blade-shaped particles completely cover organic fibers but are sparingly present on fiberglass. Observations at higher magnification, as seen in Figure 2.2(c) (x 7,330) and 2.2(d) (x 25,000), show gypsum particles which sizes vary between 0.1 µm for independent crystals to 5 µm for agglomerated gypsum crystals. Independent crystals look like typical gypsum particles in terms of size and form: flat sheets or blades, (Pedreno-Rojas *et al.,* 2020). Complementary observations were made on a calcined sample (375°C for 18 h) as seen in Figure 2.2(e) and 2.2(f). The evaporation of water molecules ensuring the cohesion between gypsum sheets and gypsum agglomerates led to the disintegration of blades particles (Pedreno-Rojas *et al.,* 2020) detaching from the surface of larger gypsum agglomerates. Cracks can also be observed in larger gypsum particles.

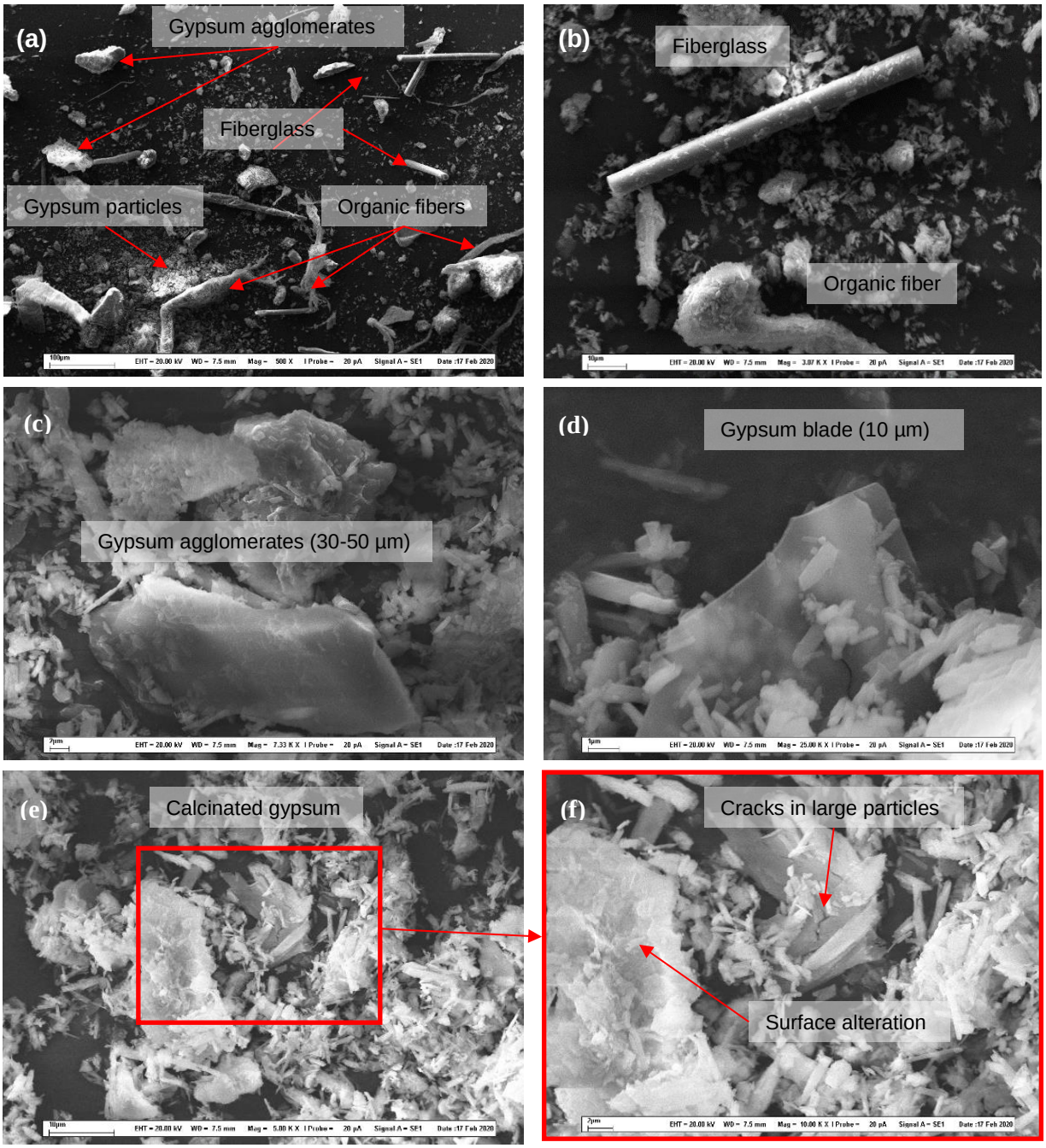


Figure 2.2 **SEM observations on CTR < 0.250 mm fraction. Observations on dry sample (60°C) :(a) x 500, (b) x 3,000, (c) x 7,330, (d) x 25,000. Observations on calcined sample (375°C): (e) x 5,000, (f) x 10,000**

2.3.5 Mass balance and final fractions

The overall process train detailed flowsheet is presented in annexe 2.1 with a global mass balance carried out on 1,000 kg of dry (60°C) 2-12 mm initial C&DF. The flotation step (F) appears on the flowsheet but is not considered as it did not lead to a significant improvement regarding the treated fraction (Section 3.2.6.). Table 2.10 presents the final fractions distribution, OM content and removal, S content and removal, and $CaSO_4$ estimated content. Pictures of the final fractions are presented in Figure 2.5. Concentrations of metals and PAHs compounds are presented in Tables 2.11 and 2.12 respectively. Table 2.13 presents the final fraction particle size range and limitations identified to be integrated in potential recycling paths.

The coarse aggregates fraction (2-12 mm) represents 15.0% of the input. 88.9% of the S and 93.4% of the OM have been removed from this fraction composed of concrete residue, bricks, ceramic, glass and natural rock and soil (Figure 2.5) with 0.54% and 1.6% residual S and OM. Inorganic contaminants concentrations respect the B criterion (Table 2.11) while PAH concentrations are smaller than the C criterion (Table 2.12). This fraction may be integrated, with natural aggregates, into bituminous formulation used in road construction work (MELCC, 2002). The proportion of the mix has to be determined depending on the geotechnical properties of the recycled aggregates (BNQ, 2014, 2002).

The fine aggregates fraction (0.25-2 mm) has the appearance of a coarse sand (Figure 2.5) made of mineral residue. It represents about 9.4% and contains 6.9% OM and 0.83% S corresponding to 71.0% and 81.5% removal of the OM and the S respectively. Inorganic contaminants and PAH concentrations respect the criterion B. Depending on the hydraulic conductivity, this fraction may be used as daily covering material in landfill sites (MELCC, 2002).

The fibers fraction gathers the majority of the inorganic fibers (insulation and shingles fiberglass) and organic fibers (cellulosic fibers) as shown in Figure 2.3. It represents 10.8% of the sorted fractions and contains 21.5% OM and 1.6% S due to the presence of residual gypsum particles. Concentrations of inorganic contaminants such as Pb and Zn are superior to the criterion C and may be due to the presence of paint fragments. PAH concentrations are superior to the C criterion and could be associated with the bitumen adsorbed on shingles fibers. This fraction might be mixed with organic materials used to manufacture compressed block in the construction pallet industry. It could also be burned as alternative fuel depending on the calorific power and the residual contaminants concentration (MELCC, 2002).

L1 and L2 are light fractions with high OM concentrations reaching 80.7% and 75.8% respectively. L1 represents 8.5% of the total and is mostly composed of ultra-light material and fibers (Figure 2.5) and has a low residual S content (0.42%). Inorganic contaminants are in the A-B criterion range. This fraction may be used as an alternative fuel depending on its calorific power value. L2 (9.6% of the total) is mainly composed of wooden chips but presents higher inorganic contaminants concentration (A-B criterion) due to the presence of paint fragments. PAH concentrations are the highest of all fractions and are attributed to the relatively high concentrations of shingles fiber residue soaked with bitumen. L2 could also be used as an alternative fuel, depending on its calorific power, or as animal bedding material depending on residual contaminants concentrations (MELCC, 2002). L3 fraction is composed of a mix of organic material (28.3%) such as plastic particles and residual coarse wooden chips, and inorganic material like small aggregates and natural soil particles (Figure 2.5). It has a 2.4% S content coming from the residual gypsum particles. The paint fragments and shingles base residue are responsible for the presence of inorganic contaminants and PAHs in concentrations inferior to the C criterion. This fraction may be used as daily covering material in landfill sites depending on its hydraulic conductivity value.

The CTR fraction represents 40.0% of the input and is mostly composed of gypsum particles < 100 µm. Once dried at 60°C, it has the consistence of a fine white powder (Figure 2.5). The S concentration reaches 11.6% and the residual OM content is inferior to 10%. Inorganic contaminants concentrations respect the B criterion while PAH concentrations are under the C criterion. Contamination may be attributed to the presence of small paint fragments and fines aggregates and fibers coming from shingles residue. Estimated $CaSO_4$ content reaches 49.5% and gypsum content determined with Q-DRX was about 65%. $CaCO_3$ from concrete residue particles and silica from natural rock particles are also found in proportion of about 20% and 12% respectively. Hg and Se contaminants were analysed on this fraction and results showed concentrations of 1.0 ± 0.2 mg/kg and 4.0 ± 0.5 mg/kg respectively. This specific contamination is mostly due to the presence of gypsum panels cardboard residue (3RMCDQ, 2017). Depending on the S and OM content, giving its high content in $CaSO_4$, this fraction could be used as retarder in mortar and cement mixes or could be integrated to others recycled gypsum sources to elaborate recycled gypsum panels. Residual concentration of the known contaminants as well as the high Ca content make this fraction a good candidate to be used as agricultural calcium amendment. However, this recycling path has to be validated with further analysis (Hébert, 2015) and Pb residual concentration is lightly above recommended concentrations (MELCC, 2002).

Table 2.10 Final fractions distribution (%), S content and removal (%), OM content and removal (%) and estimated $CaSO_4$ content (%)

Fraction	Distribution (% w/w)	OM (% w/w)	OM (% removal)*	S (% w/w)	S (% removal)*	Estimated $CaSO_4$ (% w/w)
Coarse aggregates	15.0	1.6	93.4	0.54	88.9	2.1
Fine aggregates	9.4	6.9	71.0	0.83	81.5	3.5
Fibers	10.8	21.5	9.4	1.6	63.0	7.0
L1	8.5	80.7	-240.2	0.42	90.4	1.8
L2	9.6	75.8	-219.6	1.9	58.1	7.9
L3	6.7	28.3	-19.3	2.4	47.0	10.0
CTR < 0.250 mm	40.0	9.4	60.5	11.6	-161.1	49.5

* Based on the content in the initial fraction C&DF 2-12 mm.

Table 2.11 Metal concentration (mg/kg) in final fractions

Fraction or criterion	As	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
Criterion A	6	40	50	50	5	110
Criterion B	30	100	100	500	50	500
Criterion C	50	500	500	1,000	300	1,500
Coarse aggregates	<6	36.4	41.0	115	6.2	213
Fine aggregates	<6	60.6	4.9	441.2	8.7	319.9
Fibers	5.4	45.6	61.3	869.9	3.2	839.4
L1	<6	37.4	2.2	217.4	14.3	210.8
L2	<6	28.3	9.4	387.2	15.6	386.5
L3	9.6	81.3	36.9	788.0	24.0	715.4
CTR < 0.250 mm	2.1 ± 1.2	31.4 ± 10.4	<LQ	346 ± 90	3.4 ± 0.8	479 ± 157

Table 2.12 PAH concentrations (mg/kg) in each particle size fraction of C&DF

Fraction	AN	BAN	BAP	FL	PH	PY	ΣPAHs	ΣPAHs Removal (%)
Criterion A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	ND	
Criterion B	10	1	1	10	5	10		
Criterion C	100	10	10	100	50	100		
Coarse aggregates	1.8	1.7	1.5	0.9	1.9	0.7	16.7	88.4
Fine aggregates	1.7	0.7	0.7	1.0	1.6	0.9	13.6	90.6
Fibers	12.9	14.5	11.9	25.7	21.0	20.5	171.2	-19.0
L1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
L2	91.6	37.6	30.4	0.0	102.3	58.5	554.7	-285.8
L3	16.5	6.0	5.1	10.2	16.8	8.2	97.9	32.0
CTR < 0.250 mm*	3.8 ± 1.5	5.7 ± 1.0	5.9 ± 1.7	10.1 ± 1.6	5.3 ± 2.1	9.2 ± 1.3	73.9 ± 18.2	48.6

AN: Anthracene, BAN: Benzo(a)anthracene, BAP: Benzo(a)pyrene, FL: Fluorene, PH: Phenanthrene, PY: Perylene, ΣPAHs: summation of the 27 PAHs analysed.

* Step (F) is not considered.

Table 2.13 Final fractions: particle size and identified limitations associated with potential recycling path

Fraction	Particle size range (mm)	Recycling path	Identified limitations regarding local regulations
CTR	< 0.250	Calcium amendment in the agricultural sector, setting retarder in concrete mixes, integration in recycled gypsum panels	Pb content for C2 material (Hébert, 2015; MELCC, 2002)
Coarse Aggregates	2-12	Aggregates integrated in asphalt for road construction	Geotechnical properties (BNQ, 2014, 2002)
Fine aggregates	0.25-2	Daily covering material in landfill sites	Hydraulic conductivity (MELCC, 2002)
Fibers	0.5-2	Manufacturing of transport pallet bases, alternative fuel	PAHs content, water content, metal content
L1	2-12	Alternative fuel	Water content
L2	2-12	Alternative fuel, animal bedding	Water content, PAHs content
L3	2 -12	Daily covering material in landfill sites	Hydraulic conductivity (MELCC, 2002)

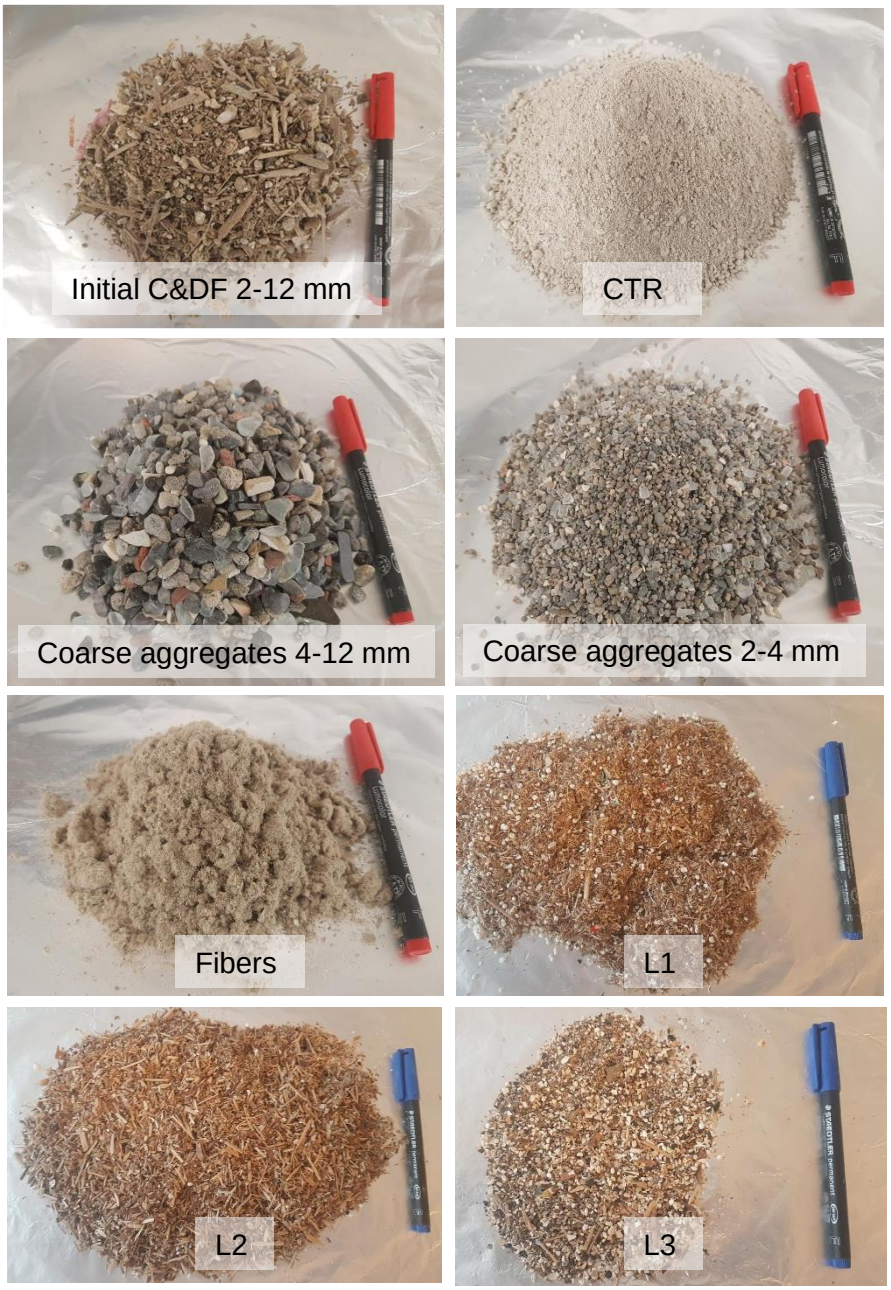


Figure 2.3 **Pictures of the different fractions generated by the sorting process**

2.3.6 Technico economical evaluation

The overall process costs estimation is presented in Table 2.14 and does not consider a flotation step (F) as it did not lead to a significant improvement regarding the treated fraction (See section 3.2.6.). A water treatment step is included (coagulation, flocculation and settling) but no sulfate precipitation or pH control costs were considered. The process goal is to sort the different materials found in C&DF in order to facilitate their valorization following existing recycling paths. Consequently, no waste management costs were considered for the fraction generated. However, depending on the importance and on the business plan of the recycling facility, aggregates could be sold at about 2 CAN$/t to 5 CAN$/t. Alternative fuel, agricultural amendment fraction and daily covering material in landfill sites could be managed for free depending on their final quality and on the local demand.

CAPEX was estimated to 1,599,374 CAN$ for a fully automatic line, including a water treatment process, implemented in an existing recycling facility. Direct and indirect operational costs were estimated to 18.16 CAN$/t and 7.66 CAN$/t respectively. Capital costs reached 12.28 CAN$/t considering the annual production of 16,875 t. Total operational costs were estimated to 25.8 CAN$/t, labour and capital amortization costs representing the highest expenses with values of 10.22 $CAN/t and of 9.48 CAN$/t respectively. The total exploitation costs, including capital costs, was estimated to 38.1 CAN$/t. Operational costs can be lowered depending on the final value and dedicated recycling paths of the different fractions. In comparison, when possible and considering the local context, the landfilling only (nor transportation neither management fees) of the C&DF costs is about 55 CAN$/t including a 22.5 CAN$/t governmental tax for the final deposition.

Table 2.14 Estimated CAPEX and exploitation costs (CAN$)

Parameter	Value
CAPEX	**$**
Purchase and implementation of the equipement	1,337,822
Engineering, project management, construction management	118,110
Contingency	143,442
Total	**1,599,374**
Direct operational costs	**$/t**
Operational and maintenance labour	10.22
Utilities	1.48
Maintenance and analysis expenses	5.89
Chemicals	0.57
Sub total	**18.16**
Indirect operational costs	**$/t**
Administration and marketing	4.09
Welfare benefits	2.15
Insurance and taxes	1.42
Sub total	**7.66**
Capital costs	**$/t**
Amortization	9.48
Debt service	2.80
Sub total	**12.28**
Total of the exploitation costs ($/t)	**38.1**

2.4 Conclusions

This work presented an efficient and competitive sorting train process based on physical technologies commonly used in the ore refinement and in the soil treatment industries. The use of process water increased the possibilities, in comparison to dry mechanical technologies, to properly sort the different materials found in Construction and Demolition Fines particles (C&DF) produced by the Construction and Demolition Wastes (C&DW) sorting facilities. The process was tested on C&DF produced in the region of Québec (Qc, Canada) and presenting a standard composition and distribution considering the North American context, with important gypsum content (22%) and wood content (24%). Among other parameters, leachable metal concentrations coming mostly from the presence of paint fragments, and PAH concentrations coming from shingles residue were monitored. A first mechanical screening step isolated the 2-12 mm particles of interest (58% of the total initial C&DF), and generated fractions with appropriate particle size ranges for optimal sorting. An attrition step allowed to reduce the size of the majority of the gypsum particles (< 250 µm) and to confine them in a concentrate (40% of the total) made mostly of gypsum (55-65%), calcium carbonates (20%) and silicon oxide (12%). A significant proportion of organic fibers (cellulose) and inorganic fibers (fibreglass) were isolated in a 0.250-2 mm fraction (10.8% of the total) during that sorting step. A flotation step was tested on the gypsum concentrate fraction to reduce the PAHs content in this fraction (28.5% removal). Hydraulic classification allowed the isolation of the dense aggregate particles from lighter organic compounds. 88.9% of the OM and 93.4% of the sulfur (gypsum) was removed from a final coarse fraction (2-12 mm) of aggregates representing 15.0% of the total mass. It showed residual contaminant concentrations in accordance with local regulations for its integration in road construction bitumen mix. A fine aggregates fraction (0.250-2 mm) was generated after the removal of 71% of the OM and 81.5% of the sulfur. The sandy soil nature and residual contaminant concentrations made this final fraction eligible as daily covering material in landfill facilities. The light compounds (24.8%) were sorted with respect to their density (1.3-2.3 kg/m^3), particle size and shapes and divided in three fractions. Two of them (18.1% of the total) may be suitable to be used as an alternative fuel given their high OM content (75.8-80.7%) and low concentrations in contaminants.

The exploitation costs were evaluated at 38.1 CAN$/t considering a 7.5 t/h treatment line integrated in an existing recycling facility. The validation of the different recycling paths identified for the fractions generated might imply interesting residual values that would decrease the process operational costs. Given the actual worldwide rate of production of C&DF and recent limitations regarding their use as daily covering material or filling material in landfilling facilities,

this process represents an eco-responsible, innovative and efficient management option favouring the integration of C&DF materials in existing or adapted recycling paths.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Grant RDCPJ520427-17, the industrial partner in the project, Métox inc., and collaborators.

3 PROJET PILOTE CRD

Ce chapitre présente les grandes lignes du projet pilote CRD tel que planifié initialement. Ce chapitre a principalement pour but de mettre de l'avant le travail technique effectué dans le cadre de la mise à l'échelle du procédé en vue de son application à l'échelle pilote. Les sections 3.1, 3.2 et 3.3 et leur contenu ont été tirées du document de synthèse produit et distribué à l'automne 2019. Le projet se voulant rassembleur et impliquant des acteurs d'expertises variées, des efforts de synthèse et de vulgarisation ont été fournis pour permettre une meilleure compréhension des informations mises de l'avant. Une dernière section (3.4) fait office de conclusion.

3.1 Contexte provincial

Au Québec, la cinquantaine de centres de tri de résidus de construction (CRD) en activité doivent gérer entre 300 et 500 kt de résidus de tamisage annuellement. Ceux-ci contiennent une multitude de matières dont la granulométrie est trop fine pour être recyclés adéquatement. Ces résidus fins pouvaient être utilisés comme matériaux alternatifs de recouvrement à l'intérieur de différents lieux d'élimination (LET ou LEDCD), en fonction des autorisations émises par le MELCC. Cependant depuis l'automne 2016, les lieux d'élimination et site d'enfouissement de matériaux secs ont réduit abruptement l'utilisation de ce résidu de tamisage comme recouvrement alternatif étant donné la présence de gypse et de matière organique menant à la genèse de H_2S et causant des nuisances pour les citoyens et l'environnement. En conséquence, ce résidu doit maintenant être géré par enfouissement pour des coûts compris entre 65 CAN$/t et 120 CAN$/t selon nos sources. Sans le développement et la mise en marché d'une solution efficace et économiquement viable, plusieurs centres de tri de CRD verront leur modèle d'affaires voué à l'échec financier.

3.2 Solution technologique proposée

Depuis début 2018 un projet de recherche a été initié dans les locaux de l'INRS dans le but de développer un procédé novateur permettant d'offrir une option de tri efficace des fines particules (< 25 mm) générées par les centres de tri de déchets de CRD. L'équipe de R&D a procédé à des essais en laboratoire sur des faibles volumes avec des équipements de taille comparable à ceux prévus dans le cadre du pilote. Les essais ont porté sur le traitement de 250 kg de fines de CRD et ont donné des résultats prometteurs, témoignés par la qualité des extrants obtenus et présentés lors des rencontres préliminaires. Les discussions régulières avec les collaborateurs ont permis d'optimiser le développement expérimental en tenant compte des limitations liées à l'atteinte des filières de valorisation disponibles. Tout porte à croire que des résultats similaires seront obtenus lors du traitement d'une quantité importante de fines provenant de différents centres de tri et sur une période de plusieurs semaines.

Le projet proposé vise donc à conduire un essai pilote dans le but de valider la performance de la technologie développée en laboratoire. La technologie permettra de séparer les différents matériaux composants les fines et de procéder aux analyses validant l'atteinte de certaines filières de valorisation pour les extrants produits :

- ✓ Gypse, potentiellement valorisé dans la filière agricole et/ou la fabrication de nouveau panneau et/ou utilisé comme retardateur de prise dans les mélanges de béton;
- ✓ Granulats, potentiellement valorisés entre autres dans le béton et les revêtements bitumineux;
- ✓ Fibres et petits morceaux de bois, potentiellement valorisés en combustibles alternatifs pour les chaudières à la biomasse ou dans la fabrication de panneaux de particules.

3.3 Définition du projet pilote

Pour les fins de discussion et par souci de clarté, il est défini que les fines de centres de tri de CRD sont : La fraction fine de moins de 25 mm résultant du premier tamisage d'une ligne de centre de tri de matériaux de CRD. Les fines ne devraient pas normalement inclure des fractions d'intrants qui ont été broyées dans les opérations du centre de tri. Les grandes étapes du projet prévu durant la période estivale 2020 ont été définies comme suit :

- ✓ Mobilisation et démobilisation de l'unité mobile: 2 semaines de mobilisation et 2 semaines de démobilisation sont prévues;
- ✓ Démarrage: 2 semaines de démarrage sont prévues;
- ✓ Durée des opérations: 12 semaines incluant une période d'ajustements et de résolution de problème de 2 semaines durant lesquelles la production est arrêtée;
- ✓ Opération : 8h/jour, 5 jours/semaines;
- ✓ Débit du traitement : environ 600 kg humide/h en considérant uniquement la fraction 2<<12 mm;
- ✓ Le débit de traitement est fixé en fonction de la limitation des équipements en main et du temps d'opération global durant le projet;
- ✓ Tonnage total de fines de granulométrie 2-12 mm traitées : entre 200 et 250 Tm humide;
- ✓ Fermeture : 2 semaines de fermeture sont prévues.

Huit centres de tri répartis sur le territoire fourniront environ 25 à 30 t de matériel. Les limitations et les hypothèses suivantes concernant l'intrant et l'application du procédé sont considérées :

- ✓ L'intrant fourni doit être représentatif de la problématique et contenir environ 45% p/p d'humidité;
- ✓ Le traitement s'appliquera uniquement sur les fractions 2-12 mm (environ 70% de l'intrant), les fractions < 2 mm et > 12 mm seront retournées aux centres de tri;
- ✓ Le procédé ne comprendra pas d'étape de séparation des métaux ferreux et non ferreux;
- ✓ Le procédé de traitement des eaux de procédé permettra de les recirculer en continu durant les opérations, les eaux usées seront rejetées à l'égout en fin de projet;
- ✓ La technologie retenue pour la déshydratation du concentré de gypse permettra d'obtenir une boue pelletable contenant environ 60% de ST;

Les Tableaux 3.1 et 3.2 présentent les débits et tonnage d'intrants et d'extrants associés pour le projet.

Tableau 3.1 Débits de traitement, 12 semaines d'opération

Fraction	Valeur	Unité
Fines de CRD brutes 0-25 mm	458	kg sec/h
	834	kg humide/h
	220	T.m sec projet
	400	T.m humide projet
Fines de CRD brutes 2-12 mm	344	kg sec/h
	625	kg humide/h
	165	T.m sec projet
	300	T.m humide projet

Tableau 3.2 Débits de production des extrants, 12 semaines d'opération

Extrant	kg sec/h	T.m sec/jour	T.m sec projet
Concentré de gypse	160	1,28	77
Granulats	49	0,39	23
Métaux	1	0,01	1
MO : fibres	56	0,45	27
MO : bois, bardeaux, peinture	68	0,54	33
< 2 mm	88	0,70	42
12 à 25 mm	37	0,29	18
Total	458	3,7	220

L'annexe 3.1 présente le diagramme de procédé incluant les équipements impliqués dans le traitement. L'annexe 3.2 présente le plan préliminaire de l'unité mobile déployée sur site.

3.4 Conclusion

Des efforts importants ont été fournis pour mettre sur pied un projet pilote visant à démontrer l'efficacité du procédé développé (*cf.* section 2) et impliquant l'INRS-ETE, deux Centres Collégiaux de Transferts Technologiques (CCTT) et des collaborateurs industriels. Un certificat d'autorisation (CA) a été délivré par le MELCC pour permettre de tester la technologie à l'échelle pilote sur le site d'un centre de tri de CRD situé dans la région de la capitale nationale. Une subvention de 450 000 $ a été obtenue dans le cadre de l'appel de propositions pour le soutien aux initiatives de recyclage et de valorisation des résidus de gypse et des résidus fins provenant du secteur CRD (construction, rénovation et démolition), initié par le MELCC (Recyc-Québec, 2019). Le budget total et l'échéancier prévoyant des opérations durant l'automne 2021 ont été

approuvés par l'organisme financeur, l'équipe de R&D, l'équipe de gestion ainsi que l'équipe opérationnelle ont été formées et deux réunions de démarrage ont eu lieu en juillet 2020 avec l'ensemble des collaborateurs.

Malheureusement, à la fin juillet 2020, le partenaire industriel du projet a préféré ne pas aller de l'avant avec un projet pilote ralliant autant de joueurs et impliquant un financement via une subvention publique. Les risques étant jugés trop élevés, le partenaire a privilégié la tenue d'un projet pilote de plus petite envergure dans ses propres locaux une fois l'unité mobile montée. Les opérations se sont déroulées durant cinq semaines à partir de septembre 2020 et elles ont permis de tester trois types de matériel provenant de trois centres de tri différents. Le projet a été financé en totalité par le partenaire industriel et les résultats obtenus sont confidentiels et ne seront donc pas présentés.

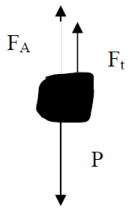
4 IDENTIFICATION DE LIMITES ASSOCIÉES À L'ÉTAPE D'ÉLUTRIATION

Ce chapitre présente les démarches effectuées, les essais conduits ainsi que les résultats préliminaires obtenus dans le but d'identifier les limites associées à l'étape de séparation par élutriation telle que définie dans le chapitre 2 et d'apporter des modifications et des recommandations pour améliorer l'efficacité de séparation.

4.1 Introduction

L'étape de classification hydraulique (élutriation) est appliquée sur les fractions granulométriques de fines de CRD comprises entre 2 et 12 mm et ayant subi une étape d'attrition. Cette technique de séparation est basée sur la différence de densité existant entre la particule à séparer et le fluide utilisé. La séparation se révèle très efficace lorsque les particules sont indépendantes (par opposition à des particules de contaminants pouvant être incluses dans des particules de taille plus importante) et présentent une différence de densité suffisante par rapport aux autres particules.

Plus spécifiquement, l'élutriation consiste à disposer des particules de taille et de densité différentes à contre-courant d'un fluide évoluant dans une colonne verticale cylindrique avec une vitesse ascendante contrôlée. La théorie de la séparation par élutriation repose sur la théorie de la décantation et donc de la vitesse de chute libre d'une particule dans un fluide donné (Gupta *et al*., 2006; Tagart, 1945). Les particules ayant une vitesse de chute équivalente à la vitesse du courant ascendant restent en suspension, les particules ayant une vitesse de chute plus élevée sont récupérées à la base de l'équipement, les particules ayant une vitesse de chute plus faible se retrouvent entrainées par le courant ascendant et sont récupérées par débordement à l'extrémité supérieure de la colonne. En faisant le bilan des forces s'exerçant sur une particule l'on obtient l'Équation (4.1) :



$$F_a + F_t + P = 0 \tag{4.1}$$

Avec :

P le poids de la particule : $P = m_p \times g = \rho_p \times V_p \times g$ en Newton; F_A la poussée d'Archimède : $F_A = \rho_L \times V_p \times g$ en Newton; F_t la force de trainée exercée sur le fluide par la particule : $F_t = C_t \times A \times \rho_L \times \frac{v_p^2}{2}$ en Newton; avec M_p la masse de la particule en kg ; V_p le volume de la particule en m^3 ; g l'accélération de la pesanteur en $m.s^{-2}$; ρ_p la masse volumique de la particule en kg/m^3 ; ρ_L la masse volumique du fluide en kg/m^3 ; C_t le coefficient de trainée exercé par le fluide sur la particule ; A la surface projetée par la particule dans le fluide en m^2.

Si l'on fait l'hypothèse d'une particule parfaitement sphérique et homogène, possédant une surface parfaitement lisse et se trouvant distante d'au moins 10 fois son rayon de tout obstacle, après remplacement des termes dans l'Équation (4.1) et simplification, l'on obtient l'Équation (4.2) permettant de calculer la vitesse de chute de la particule v_p en $m.s^{-1}$ (Tripathy *et al.,* 2015) :

$$v_p = \sqrt{\frac{2}{C_t} \times \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \times \frac{V_p}{A} \times g} \qquad (4.2)$$

Le coefficient de trainée C_t peut être déterminé en fonction du fluide et du régime d'écoulement autour de la particule. Pour cela il est nécessaire de calculer le nombre de Reynolds (Re) (adimensionnel) suivant l'Équation (4.3) :

$$Re = \frac{\rho \times V_L \times L}{\mu} \qquad (4.3)$$

Avec ρ_L la masse volumique du fluide en $kg.m^{-3}$; V_L la vitesse du fluide en $m.s^{-1}$; L la grandeur caractéristique en m, ici le diamètre de la particule en question ; μ la viscosité dynamique du fluide en $kg.m^{-1}.s^{-1}$.

Le Tableau 4.1 présente les valeurs approximées de C_t en fonction de la valeur du nombre de Reynolds en considérant que $C_t \sim Re^{\frac{1-2\alpha}{3}}$. Les valeurs de la constante α ainsi que les types de régime d'écoulement associés aux valeurs de Re sont également indiqués.

Tableau 4.1 Valeur de C_t en fonction de la valeur de Re

Valeur de α	Régime d'écoulement	Valeur de Re	Valeur de C_t
2	Laminaire (Stokes)	$Re < 1$	$C_t \sim Re^{-1}$
½ < α < 2	Transition	$1 < Re < 10^3$	$C_t \sim Re^{-1\ldots0}$
1/2	Turbulent (Newton)	$10^3 < Re < 2.10^5$ à 4.10^5	$C_t \sim Re^0$

En se basant sur les Équations (4.2) et (4.3) et sur les valeurs du Tableau 4.1, l'on comprend que la vitesse de chute des particules est influencée, entre autres, par : (i) La différence de densité entre la particule et le fluide de séparation; (ii) La taille de la particule; (iii) Le coefficient de trainée généré par la particule.

Dans le contexte de cette étude, en considérant la possibilité d'appliquer un courant ascendant de vitesse déterminée, l'optimisation de la séparation passe par une différence de vitesse de chute élevée entre les particules à séparer. Pour maximiser cette différence, la différence de densité entre les particules de nature différente doit être élevée et les particules de même nature doivent donc avoir une taille similaire, une densité similaire et générer des coefficients de trainée comparables.

Les différences de densité entre les différents matériaux à séparer sont relativement élevées comme le montre le Tableau 1.2. Elles sont liées à la nature du matériel et ne peuvent être modifiées. Bien la fourchette granulométrique du mélanger de particules à trier doit être la plus faible possible, pour limiter les coûts d'exploitation projetés tout en assurant une efficacité de séparation appréciable, deux fourchettes granulométriques ont été considérées (2-4 mm et 4-12 mm) en se basant sur l'expertise de l'équipe de R&D. Pour diminuer les coefficients de trainée limitant la vitesse de chute des particules, il est possible de favoriser un régime d'écoulement laminaire global du fluide au sein de la colonne favorisant par la fait même la mise en place d'un régime d'écoulement laminaire autour des particules dont la forme et l'état de surface sont similaires.

Des efforts ont donc été déployés pour améliorer l'efficacité de séparation de l'étape d'élutriation en se focalisant sur deux aspects : (i) Limiter les turbulences et favoriser un régime d'écoulement laminaire du fluide au sein de la colonne d'élutriation (ii) Améliorer la compréhension autour des limites d'efficacité de séparation induites par la forme des particules en déterminant les formes de particules avant et après leur séparation par élutriation et en portant une attention particulière aux particules qui n'ont pas été séparées convenablement.

4.2 Matériel et méthodes

La classification hydraulique n'a pas pu être effectuée par l'intermédiaire d'un équipement commercial standard puisque ceux-ci ne sont largement surdimensionnés et ne sont généralement pas conçus pour des tailles de particules > 1 mm (Tripathy *et al.,* 2015). Pour répondre aux besoins spécifique du projet (particules de de 2 à 12 mm), un équipement a été développé en laboratoire par notre équipe et a été appelé Colonne de Séparation Physique (CSP). L'équipement est composé d'une colonne de 100 cm de hauteur et de 31 cm de diamètre. La base de la colonne est un cône d'angle de 59° se terminant par une ouverture de 3'' de diamètre. L'intérieur de la colonne est divisé en plusieurs compartiments indépendants grâce à une structure possédant une section en étoile et une hauteur de 70,9 cm. Cette structure, appelée *structure étoile*, a pour but de limiter les turbulences au sein de la colonne. La Figure 4.1 présente deux photographies de l'équipement et du montage expérimental utilisé.

Deux types de *structure étoile* ont été testés durant les essais. La première *structure étoile* est appelée AC, elle possède quatre branches de 308 mm entrecoupées en leur centre et espacées de 45°. Sa longueur totale est de 709 mm et les extrémités inférieures et supérieures ont un angle de 90° par rapport à la paroi de la colonne (*cf.* annexe 4.1). La deuxième *structure étoile* est appelée NC. Elle a été développée dans le but d'améliorer l'efficacité de séparation suite aux observations effectuées lors de l'utilisation de la version AC. À savoir : (i) Limiter les mouvements turbulents de grande échelle identifiée au sein des compartiments AC; (ii) Augmenter le volume de la zone turbulente située à la base de la colonne et destinée à mélanger l'intrant et favoriser l'isolement de particules de faible densité du reste des particules; (iii) Éviter le dépôt de particules au sommet de la *structure étoile* et limiter le volume de la zone turbulente située au sommet de la colonne. La version NC possède huit branches de 308 mm espacées de 22.5° et entrecoupées en leur centre. La base et le haut de la version NC forment un cône présentant un angle de 60° par rapport à la paroi de la colonne (*cf.* annexe 4.2).

Figure 4.1 Photographie d'une unité CSP dans le contexte du montage expérimental utilisé

Lors des essais, le matériel est alimenté par le dessus de la colonne pendant un délai compris entre 5 et 10 secondes. Pendant la phase d'alimentation, un débit minimum (courant ascendant) est ajusté pour éviter que le matériel ne vienne colmater l'orifice d'alimentation en eau situé à la base de la colonne. Pendant le traitement, les fractions légères sont récupérées par débordement sur un tamis d'ouverture de 0,5 mm. Les fractions denses sont récupérées à la base de l'équipement une fois l'essai terminé, elles subissent également une séparation solide-liquide sur un tamis d'ouverture de 0,5 mm.

Les Tableaux 4.2 et 4.3 présentent les paramètres opératoires retenus pour les essais de séparation avec les équipements CSP-AC et CSP-NC sur la fraction 4-12 mm attritée.

Tableau 4.2 Paramètres opératoires fixes CSP-AC et CSAP-NC, fraction 4-12 mm attritée

Paramètre	Unité	Valeur
Masse par essai	kg sec	0,8
Volume colonne	L	15
ST dans la colonne	% p/p	5
ST dans l'intrant	% p/p	50 à 60
Débit lors de l'alimentation	L/min	60

Tableau 4.3 Paramètres opératoires ajustables CSP-AC et CSP-NC, fraction 4-12 mm attritée

Type d'équipement	Fraction	Débit (L/min)	TRH (sec)
AC et NC	Léger 1	100 ± 3	60 ± 3
	Léger 2	175 ± 3	120 ± 3
	Léger 3	275 ± 3	120 ± 3
	Dense AC/NC	NA	NA

La caractérisation (volume, densité, facteurs de forme) des particules dont sont constituées les fractions initiales, Léger 1, Léger 2, Léger 3 et Dense ont été déterminées dans le laboratoire multidisciplinaire de tomodensitométrie de l'INRS. L'acquisition des images a été effectuée par un CT-scanner médical (Siemens Somatom Definition AS+128), taille de voxel de 100*100*400 µm, résolution temporel de 150 ms. Le traitement des données et l'identification des facteurs de forme ont été effectuées via les algorithmes de l'application FragFinder développée à l'INRS (Des Roches, 2019).

Le nombre minimal de particules à analyser, pour pouvoir considérer l'échantillon représentatif, a été déterminé en se basant sur l'équation de Cochran, (1977) et en prenant en compte un intervalle de confiance de 95%.

Des tests de comparaison de moyenne ont été effectués par l'intermédiaire d'un test Student bilatéral en considérant des variances inégales. Les moyennes ont été considérées significativement différentes pour des probabilités (p) inférieure à 0,05 (Barlett *et al.,* 2001).

Les méthodes analytiques et les calculs utilisés pour déterminer la densité des particules, les teneurs en MO et les contenus estimés en sulfate de calcium ($CaSO_4$) sont identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent.

4.3 Résultats : CSP-AC et CSP-NC

Cette section présente les résultats préliminaires obtenus suite aux essais d'élutriation effectués avec les équipements CSP-AC et CSP-NC sur la fraction 4-12 mm attritée. Le bilan de masse présenté dans le Tableau 4.4 concernent quatre essais, soit environ 3,2 kg de matériel sec représentatif, effectués avec les paramètres opératoires du Tableau 4.3 appliqués sur l'équipement CSP-AC. Les densités et les teneurs en MO de chacune des fractions isolées ont été déterminées. Les paramètres opératoires retenus ont permis d'isoler quatre fractions différentes. La fraction Léger 1 représente 15,8% de la masse initiale. Sa densité de 1,29 kg/dm^3 et sa teneur en MO (76%) sont représentatifs de son contenu, à savoir des billes de polystyrène et des fibres organiques et inorganiques. La fraction Léger 2 compte pour presque 15% de la masse de départ avec une densité de 1,38 kg/dm^3 et une composition de bois déchiqueté avec des traces de bardeaux d'asphalte et de fibres, sa teneur en MO est de 83%. La fraction Léger 3 représente quant à elle 16,5% de la masse initiale avec une densité de 1,57 kg/dm^3 et une teneur en MO de 35%, elle est composée de bois déchiqueté en majorité avec des bardeaux d'asphalte et des traces de gypse, de copeaux de peinture et de mélamine. Enfin, la fraction dense représente 53,1% de la masse totale avec une densité de 2,53 kg/dm^3. Celle-ci est constituée de résidus de béton, de brique, de verre et de roches naturelles avec des traces de larges copeaux de bois et de particules grossières de gypse et de bardeaux d'asphalte. Sa teneur en MO est de 2,8% et la concentration résiduelle en $CaSO_4$ a été évalué à 6,4%.

Tableau 4.4 Bilan de masse, contenu en MO et densité, CSP-AC, fraction 4-12 mm attritée

Fraction	Densité (kg/dm^3)	MO (% p/p)	Proportion (% p/p)
4-12 mm attrité	1.95	23,8 ± 10,7[1]	100
Léger 1	1,29	76,0 ± 4,0	15,8 ± 4,3
Léger 2	1,38	83,0 ± 1,1	14,6 ± 4,1
Léger 3	1,57	35 ± 21	16,5 ± 10,2
Dense	2,53	2,8 ± 0,3	53,1 ± 10,6

[1] valeur moyenne de toutes les fractions 4-12 mm attritées générées durant le projet.

Le bilan de masse présenté au Tableau 4.5 concernent également quatre essais, soit environ 3,2 kg de matériel 4-12 mm attrité sec représentatif, effectués avec l'équipement CSP-NC en appliquant les paramètres opératoires du Tableau 4.3.

Tableau 4.5 Bilan de masse, contenu en MO et densité, CSP-NC, fraction 4-12 mm attritée

Fraction	Densité (kg/dm^3)	MO (%)	Proportion (% p/p)
4<<12 mm attrité	1,98	23,8 ± 10,7[1]	100
Léger 1	1,31	92	21,3 ± 3,7
Léger 2	1,56	47	13,4 ± 4,1
Léger 3	1,89	28	16,2 ± 10,3
Dense	2,58	3,2 ± 0,02	49,1 ± 13,0

[1] valeur moyenne de toutes les fractions 4-12 mm attritées générées durant le projet.

D'après le Tableau 4.5, la densité du matériel de départ est très proche de celui utilisé avec l'équipement CSP-AC, soit 1,98 kg/dm^3 contre 1,95 kg/dm^3. La fraction Léger 1 présente une densité de 1,31 kg/m^3 pour une importance de 21,3% et un contenu en MO de 92%. La nature et la densité de cette fraction est très similaire à celles observées dans le cas de la fraction Léger 1 CSP-AC, mais son importance et son contenu en MO sont significativement plus élevés. La fraction Léger 2 compte pour 13,4% de la masse totale pour une densité de 1,56 kg/dm^3 et un contenu en MO de 47%. Bien que sa densité soit plus élevée que celle de la fraction Léger 2 CSP-AC, sa composition est visuellement très similaire à cette dernière. La fraction Léger 3 représente 16,2% de la masse initiale pour une densité élevée atteignant 1,89 kg/dm^3 et un contenu en MO de 28%. L'on note un écart type élevé associé à l'importance de cette fraction et une concentration plus élevée, comparativement à la fraction Léger 3 CSP-AC, en bardeaux d'asphalte dilués dans une matrice de bois déchiqueté avec des copeaux de peinture et des traces de gypse. Enfin la fraction dense 4-12 mm compte pour 49,1% du total, avec une densité de 2,58 kg/dm^3 et un contenu en MO similaires à ceux mesurés lors des essais AC. En revanche, le contenu évalué en $CaSO_4$ y est plus faible avec une valeur de 2,4%.

Au vu des résultats présentés dans cette section, il semble que le nombre d'essais et d'analyses effectuées ne permette pas de générer un volume suffisant de données mettant de l'avant une amélioration significative de l'efficacité de séparation de l'équipement CSP-NC par rapport à l'équipement CSP-AC. Deux hypothèses ont été mises de l'avant :

- Les variations identifiées au niveau de l'importance des fractions Léger 1, Léger 2 et Léger 3 pourraient uniquement être dues aux variations de composition dans l'intrant;
- Les différences de contenu en MO et en $CaSO_4$ dans les différentes fractions pourraient davantage être attribuables aux variations de composition de l'intrant qu'au design des équipements;

Dans ce contexte, il est pour le moment impossible de conclure quant aux travaux présentés dans cette section. Par conséquent, Il est recommandé d'effectuer des essais complémentaires en utilisant le même échantillon d'intrant lors de chacun des essais avec les équipements CSP-AC et CSP-NC. Cela permettrait d'éliminer les biais liés à la nature et à la composition du matériel dans les résultats. Par ailleurs, le volume d'analyse devrait également être augmenté et la densité, le contenu en MO et le contenu évalué en $CaSO_4$ devraient idéalement être déterminés dans toutes les fractions générées après chaque essai. Une analyse statistique des données générées permettrait alors de statuer quant au degré d'amélioration obtenu suite à la modification de design.

Étant donné le temps nécessaire à la mise en place de ces essais CSP complémentaires et à l'ensemble du processus d'échantillonnage et d'analyse associé, il a été décidé de mettre ces essais en suspens. Par ailleurs, la colonne CSP-NC a été retenue par défaut pour l'ensemble des essais d'élutriation effectués durant le projet.

4.4 Résultats : facteurs de forme des particules séparées

Durant les essais présentés dans la section précédente, des traces de copeaux de bois ont été notées dans les fractions denses obtenues après traitement, ces copeaux étant en partie responsable des teneurs résiduelles en MO analysées dans les fractions denses. L'observation méticuleuse à l'œil nu des particules de bois et des particules denses a permis de constater des différences importantes au niveau de leur forme générale. Les particules de bois déchiquetés (éclisses) sont très allongées avec des épaisseurs comprises entre 4 et 12 mm et des longueurs entre 12 et 50 mm. Les granulats ont, quant à eux, une forme cubique-sphérique plus régulière et aux proportions plus harmonieuses.

Une étude a donc été initiée pour caractériser et obtenir des données significatives associées aux facteurs de forme des différentes particules retrouvées dans les fractions Léger 2, Léger 3 et dense dans le cas d'essais CSP-NC sur la fraction initiale 4-12 mm attritée. Ceci dans le but de déterminer les particules dont la forme spécifique ne leur permettrait pas d'être séparées convenablement.

Les acquisitions d'image par tomodensitométrie sur des échantillons représentatifs et le traitement des données ont permis d'obtenir des valeurs de facteurs de forme, de densité et de volume pour chacune des particules constituant l'échantillon scanné. Le Tableau 4.6 présente les définitions des deux facteurs de forme principaux pris en compte pour le moment dans l'étude. Le Tableau 4.7 présente les résultats obtenus concernant le nombre de particules analysées, les

volumes, les densités (échelle étendue) et les valeurs d'*Ap-Mean* et de *Shape factor (FX)*. Les particules nommées *contaminants* représentent les éclisses de bois de faible densité retrouvées dans la fraction dense et isolées manuellement.

Tableau 4.6 Définition des facteurs de forme Ap-Mean et Shape factor (FX)

Facteur de forme	Ap-Mean (mm^2)	Shape factor (FX)
Formule	$Ap{-}mean{=}ESf/4$, ESf = Surface de la particule (mm^2)	$FX{=}Ap{-}mean/Vf^{2/3}$ Vf = volume de la particule (mm^3)

Tableau 4.7 Nombre de particules analysées, les volumes, densités (échelle étendue), Ap-Mean et Shape factor (FX) associés

Fraction	Nombre de particules (n)	Densité (HU[1])	Volume (mm^3)	Ap-Mean (mm^2)	Shape factor (FX)
Initiale	178	280	139	63,017	2,50
Dense	185	1 477	180	53,055	1,69
Contaminants	50	-394	235	124,205	3,42
Léger 1	30	-667	152	77,931	2,84
Léger 2	97	-508	96	57,576	2,79
Léger 3	63	207	100	49,656	2,36

[1] Unité arbitraire (Hounsfield units HU). À titre de référence, la densité de l'eau correspond à HU=0, la densité de l'air correspond à HU=-1 000, la valeur maximale de HU=3 071.

Les valeurs de densité, de volume, et d'*AP-mean* sont données à titre indicatif. À ce stade de l'étude, le nombre de particules analysées a permis d'obtenir des échantillons considérés représentatifs uniquement pour les valeurs de *shape factor (FX)*. Dans ce contexte, les résultats ont montré que seules les moyennes de *shape factor (FX)* associées aux fractions initiale et Léger 3 ne présentaient pas de différence significative.

Selon le Tableau 4.7, Les particules de contaminants retrouvées dans la fraction dense présentent une densité moyenne de -394 HU. Celles-ci ne devraient donc se retrouver dans les fractions Léger 2 (-508 HU) ou Léger 3 (207 HU) et non pas dans la fraction dense dont les particules ont une densité moyenne de 1 477 HU. La valeur moyenne de AP-Mean associée à la fraction contaminants est de 124,2 mm^2, elle est largement supérieure à celles observées pour les autres fractions et induit un Shape factor de 3,42 contre 1,69 pour la fraction dense, 2,79 et 2,36 pour les fractions léger 2 et léger 3 respectivement. Par ailleurs, l'on note que les particules

de contaminants possèdent un volume moyen de 235 mm^3, soit plus de deux fois supérieurs à ceux des fractions Léger 2 (96 mm^3) et Léger 3 (100 mm^3).

Les résultats préliminaires obtenus semblent mettre de l'avant des limites d'efficacité de séparation par élutriation vis-à-vis de particules de forme allongée, de volume important et possédant des valeurs de *shape factor FX* supérieures à 3. Cependant, il apparait nécessaire de procéder à de nouvelles acquisitions dans le but d'obtenir un volume de données suffisant pour être en mesure d'étendre l'étude à d'autres facteurs de forme (circularité, élongation) et poursuivre l'analyse et l'interprétation de données représentatives. Ces travaux vont se poursuivre durant la période estivale 2021 et des conclusions pourront être mises de l'avant. Idéalement des recommandations seront formulées quant aux techniques de tamisage des fines de CRD au niveau des centres de tri de CRD pour éviter que les particules problématiques ne se retrouvent dans le matériel à séparer.

4.5 Conclusion

Une meilleure compréhension des phénomènes physiques impliqués dans le processus de classification hydraulique a permis de concevoir et de produire une colonne d'élutriation performante, fiable, automatisable et adaptée à la séparation par densité de composés présentant une granulométrie grossière (2-12 mm). Cependant, les essais effectués en laboratoire et à l'échelle pilote ont mis de l'avant certaines limitations menant à la présence de particules organiques de faible densité (éclisse de bois) dans la fraction d'agrégats denses obtenue après séparation.

Pour pallier à cette problématique, une première approche a été de tenter d'optimiser le régime d'écoulement du fluide circulant dans la colonne en améliorant le design initial de l'équipement. La diminution de l'intensité des turbulences et le rapprochement d'un régime d'écoulement laminaire devrait permettre de limiter l'importance du coefficient de trainée généré par les particules et d'améliorer ainsi la séparation des composés de densité différente. Les essais effectués et les données préliminaires récoltées ne permettent pas encore de conclure quant à une amélioration significative de l'efficacité de séparation. La poursuite d'essais spécifiques est recommandée et permettrait de conclure définitivement.

La seconde approche a consisté à identifier les facteurs de forme et les densités associées aux particules retrouvées dans chacune des fractions obtenues suite à l'étape d'élutriation. Le recours à un tomodensitomètre a permis de scanner simultanément les particules sélectionnées et d'obtenir, via des algorithmes adaptés, les données de forme, de volume et de densité pour

chacune des particules. Les résultats ont mis de l'avant les caractéristiques spécifiques des particules de contaminants organiques de type éclisses de bois retrouvées dans la fraction dense. Celles-ci présentent une densité comparable aux particules isolées dans les fractions légères mais possèdent un volume, lié à leur forme allongée, pouvant être plus de deux fois plus important. Le facteur de forme *shape factor FX* des particules de contaminants s'est révélé être supérieur à trois, soit deux fois supérieurs aux valeurs rencontrées pour les particules de la fraction dense et entre 20% et 53% plus élevés que les valeurs associées aux fractions légères. De nouvelles acquisitions vont être effectuées pour obtenir des données représentatives complémentaires, étendre l'étude à des facteurs de forme tels que la circularité et l'élongation. Des efforts de traitement et d'interprétation de données vont se poursuivre dans le but de formuler des conclusions. En fonction des résultats finaux, les travaux associés à cette section pourront être diffusés via un article scientifique écrit en collaboration avec l'équipe de recherche *du Laboratoire multidisciplinaire de tomodensitométrie pour les ressources naturelles et le génie civil* dirigée par le Professeur Pierre Francus (INRS-ETE).

5 DIESEL SPILLS UNDER STILTED BUILDINGS IN CANADIAN ARCTIC VILLAGES: AN ADAPTED REMEDIATION TECHNOLOGY SELECTION STUDY

Déversements de diesel sous les bâtiments sur pilotis situés dans les Villages Nordiques Canadiens : Sélection d'une technologie de remédiation adaptée

Taillard, Vincent [a]; Martel, Richard [b];

Pasquier, Louis-César [c]; Blais, Jean-François [d]; Gilbert Véronique [e]; Mercier, Guy [f]

[a]Étudiant Ph.D, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement);
Contribution : Démarches de rapprochement de la communauté; échanges avec les collaborateurs; récolte et traitement des données; revue de littérature; écriture.

[b]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[c]Professeur adjoint, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[d]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[e]Assistante de direction - Environment and Land, RenewableResources, Kativik RegionalGovernment, P.O. Box 9, Kuujjuaq, Qc, Canada, J0M 1C0.
Contribution : Transmission de données.

[f]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

Soumis auprès de la *revue Polar Research* le 10 mars 2021.

ABSTRACT

In isolated regions such as northern communities in the Arctic, petroleum hydrocarbons are the unique source of energy and its transportation and use can lead to recurrent spills under stilted buildings. As current contaminated soil management options are costly and inefficient, the local authorities are in a need of innovative and adapted remediation solutions. This work presents the general issues and identifies the local constraints associated with this specific context. A short review of available technologies found that In Situ Chemical Oxidation (ISCO) technology as the most relevant remediation option considering the characteristics of the raft foundation soil, the cold climate, the remote region limitations and the general lack of logistical and economic resources. The authors identified an oxidizing solution involving sodium persulfate (SPS) activated with calcium peroxide (CP) as the ISCO option the most suited to the context of operation. Activated SPS presents a good reactivity and amenability to aliphatic, mono-aromatic, and poly-aromatic compounds found in diesel. Its high persistence allows a progressive contaminant degradation regulating heat release from exothermic reactions associated with the oxidative reactions. CP provides a suitable alkali activation, acts itself as an oxidant and provides O_2 into the subsurface that may favour a final bioremediation step. It is assumed that the SPS properties and the contaminant amenability imply a reasonable diesel removal efficiency while limiting the subsurface temperature increase and thus preserving the residual permafrost. The solid form of the chemicals offers safe and economic transportation and operation together with versatility regarding preparation and distribution of the oxidizing solution. Finally, oxidation by-products are not considered as an environmental issue, with respect to the context of application, and can be partly confined during the treatment or be involved in a final smoothing bioremediation step.

KEYWORDS

Diesel, ISCO, remediation, contaminated soil, Arctic, Northern Villages

ABBREVIATIONS

CP	Calcium Peroxide
GG	Greenhouse Gas
HOCs	Hydrophobic Organic Compounds
ISCO	In Situ Chemical Oxidation
K	Hydraulic conductivity
KMHB	Kativik Municipal Housing Bureau
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid
NOD	Natural Oxidant Demand
NV	Northern Village
OM	Organic Matter
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PHCs	Petroleum Hydrocarbons
PV	Pore volume
SPS	Sodium Persulfate
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons

5.1 Introduction

5.1.1 Contaminated Sites

5.1.1.1 Generalities

At the global scale, there are a considerable number of sites where ground or groundwater is affected by organic contamination, and especially by Hydrophobic Organic Compounds (HOCs). Contaminated sites represent an environmental debt and a potential threat to public health and are a major issue for municipalities and land developers in all industrialized and developing countries, as well as for the various ministries and responsible agencies (Xiong *et al.,* 2016; Lehr, 2004; Laperche *et al.,* 2004). In Canada, Smith and Vaughan (2017) specified that managing contaminated sites under federal jurisdiction represented an average annual cost of about 283 million CAN$ for years 2005-2006 and 2014-2015. In 2013, the total remaining liability associated with federal sites was evaluated at 10.6 billion CAN$ while liability for remediating contaminated sites reported in the public account was 4.9 billion CAN$ in 2014 (Story and Yalkin, 2014).

5.1.1.2 Arctic Context

In the Circumpolar Arctic region, the contaminated sites issue is well known and has been declared a serious problem by the governments of the USA, Canada and Russia. Locally, the rapid economic development around mining and petroleum exploration and exploitation as well as military and industrial activities has led to an increase in the number of inhabitants and in energy demand and consumption (Camenzuli and Freidman, 2015; Filler *et al.,* 2006; Poland *et al.,* 2003). In those remote regions, the most convenient source of energy is diesel fuel, which is used as heating oil and fuel for vehicles and municipal electricity power plants. Diesel fulfils the same goals when used in local communities or in remote mining sites and research facilities. Consequently, spills can occur in the typically sandy soil of northern villages generally located near shorelines as well as in the organic swampy soil of the tundra located inland.

Since almost 100% of the diesel is transported by boat, offshore and onshore spills can occur while navigating because of the heavy winds and the presence of floating ice which cause damage to the vessels (Poland *et al.,* 2003). Unloading the diesel, from the vessel to on-shore storage tanks using floating and fixed pipelines represents a permanent threat of creating large oil slicks. Due to freezing temperatures most of the time of the year, ecosystem recovery is slower than in warmer regions and any damage or alterations will take longer to recover (Camenzuli and Freidman, 2015; Filler *et al.,* 2008, 2006; Poland *et al.*, 2003; Chuvilin *et al*., 2000). Microbial

activity and capacity to degrade Petroleum Hydrocarbons (PHCs) are slowed down while pollutant persistence is increased in comparison to southern latitudes (Torrance, 2016). Finally, the seasonal freezing cycles occurring in the active soil layer generates a pulse of contamination released with each summer (Filler *et al.,* 2008) making intervention and treatment delays important factors to consider.

In Alaska, not to mention the 1989 Exxon Valdez oil spill which affected 2,100 km of coastline with 37 kt of crude oil, about 400 spills were reported between 1996 and 1999 representing about 1.2 million gallons (6.8 million L) of oil. To date, more than a thousand sites contaminated by PHCs and under the responsibility of armed forces have been declared.

Russia is a very important PHC producer and distributor, and recurrent shortage in infrastructure and pipelines operations led to a 5% to 15% lost in the annual total crude oil production due to leakage in the Environment (Poland *et al.,* 2003). If recurrent spontaneous spills due to common operation are considered, Russia hosts the highest number of contaminated sites in the Arctic region.

In the fourteen Canadian northern villages (NV) located in the province of Québec, up to 37 m^3 diesel is spilled annually under the form of small to medium diesel spills (KRG, 2018). Although they did not involve large volumes, they can be very damaging when occurring in the heart of inhabited areas. This study focuses on that specific context and aims at reviewing different factors associated with those communities in regard to climate, surficial materials, permafrost, and their impacts on the migration and remediation of diesel spills.

5.2 Arctic region

5.2.1 Climate overview and limitations

Although polar zone climates can vary considerably depending on their latitude and geographical position, the Arctic climate is commonly divided in two different zones. A maritime zone reflecting the ice cap climate, and a continental tundra climate. The maritime zone covers the Pacific and Atlantic Ocean coasts (Alaska, Canada, Iceland, and northern Russia and Scandinavia) and is characteristic of relatively high snowfalls and rainfalls (60 cm/year to 125 cm/year in water height equivalent), no extreme cold temperature and an annual winter average ranging from -10 °C to -30 °C. Summer is short but allows temperature to reach 10 °C and more. The continental region covering the northern parts of Canada, Siberia and Alaska, is representative of light snowfalls, extremely cold winter with mean temperature reaching -37 °C in Siberia and between -29 °C and -34 °C in North America. During the summer, daily temperatures can reach 10 °C and even 30 °C

in the interior of Siberia (NSIDC, 2020; NASA, 2020). In both zones, the thawing season (air temperature > 0°C) is short and is the only period of the year suitable for construction work and contaminated site remediation operations. During winter, cold temperature, heavy wind and snowfalls together with a short daylight period make every operation very difficult and costly or just impossible (Filler *et al*., 2008; Poland *et al.,* 2003).

In the Canadian Arctic, most of the local communities settled on coastal areas located in the maritime zone. For instance, in Inukjuak (58.45468; -78.10139) and Puvirnituq (61.3027; -73.6832), two NVs found in the subarctic region of Nunavik located north of the 55th parallel (province of Québec, Canada), the duration of the thawing season varies between 125 and 142 days. The average annual temperature does not exceed -5 °C, while the average winter temperature is about -16 °C and the mean summer temperature can reach more than 7 °C (Charron, 2015).

Cold temperature impacts the contaminant availability and migration into the subsurface by affecting PHC multiphase flow and partition in water, soil and air. Among other factors, low volatility reduces the evaporation rate of light organic compounds while viscosity increases lowering water solubility. The pollutant migration deeper into the ground is slowed down and the adsorption onto solid surfaces is reduced (Filler *et al.*, 2006; Balks, 2002; Chuvilin *et al.,* 2001). Finally, the sub-zero average annual temperature can lead to the formation of permanent frozen ground called permafrost, which represents a major limitation regarding remediation options.

5.2.2 Permafrost

Permafrost is a perennially frozen soil that is found at high latitudes and altitudes. It is distinct from glaciers and ice sheets as it is not due to an accumulation of compacted snow but it is formed when the average annual air temperature remains below zero for at least two consecutive years. Permafrost covers between 12% and 18% of the exposed land in the northern hemisphere (IPA, 2020) and can reach a depth of more than 600 m. Different types of permafrost are listed depending on the average annual temperature. When lower than -6 °C, continuous permafrost (100% frozen ground) is formed whereas when temperature ranges from -6 °C to -1 °C, permafrost is discontinuous (50% to 90% frozen ground) or sporadic (50% frozen ground or less) (Anderson and Anderson, 2010; Ritter *et al.,* 2002). Permafrost type and depth can be influenced by the surficial environment such as snow covers or vegetation which act as natural insulators, and by subsurface geothermal activity that generates heat from further beneath (IPA, 2020). Continuous permafrost is an effective aquitard acting as an impermeable layer in the porous medium (Torrance, 2016). During the summer period, when temperature rises above 0 °C, only

the top layer of soil thaws to a depth generally ranging from 0.5 m to 3 m. This zone is called the active layer and it is a key factor for Arctic hydrology since it gathers all the flowing groundwater that is essential for plants and animals and which is actively participating in geomorphic activity (Brown *et al*., 2000).

Soil movement due to freezing and thaw cycles in the active layer can enhance preferential flow paths and contaminant migration (Balks *et al.,* 2002). Siliciano *et al.* (2008) have pointed out that the presence of PHCs can modify the active layer properties since they can influence the water content in frozen soil impacting ice seams, lenses, pods, or layer formation. The complexity of the soil movements and the presence of continuous, semi-continuous or sporadic permafrost makes it very complex to simulate and to predict PHC migration. Some abandoned military sites have been studied and monitored for decades for site characterization and to accurately locate the contaminant plume. Torrance's study (2016) refers to a former 350 acre Navy site in the Arctic that has been studied since the early '80s and for which characterization and remediation efforts will continue for 10 years or more.

Over the last decades, climate change and temperature increases have considerably affected the Arctic and Antarctic regions (Anisimov *et al*., 2007; McBean *et al.,* 2005). The thawing permafrost in the Canadian and Russian Arctic is a matter of fact and is considered problematic as it releases greenhouse gases (GG) such as methane that has been trapped in the subsurface for thousands of years (Anthony *et al.,* 2016; Shakhova *et al.,* 2015). It also affects engineering construction work, airport runways and the structural integrity of buildings since the increasing depth of the active layer leads to important soil movements due to seasonally freeze and thaw cycles (IPA, 2020; L'Hérault *et al.,* 2014; Aubé-Michaud *et al*., 2017; Allard and Lemay, 2012; Allard *et al.,* 2012).

The presence of permafrost and its preservation is essential to limit GG emissions, and to preserve the current infrastructure. It is an important factor to consider when planning new development projects or implementing new technologies, especially regarding remediation technologies that can significantly affect the subsurface's nature, temperature and properties.

5.2.3 Surficial materials

The nature of surficial land materials is diversified and depends on the location. Inland, till is predominant together with glaciofluvial plains, complex collulvial sand, and glaciolacustrine sand. The thin top layer is made of tundra vegetation (shrubs, sedges, grasses, mosses and lichens) and lakes. In coastal areas, glaciers apart, surficial materials are mainly composed of marine and

lacustrine mud and sand as well as glaciomarine coarse grain material (Aubé-Michaud *et al*., 2017; Harrison *et al.,* 2011; Dredge *et al.,* 1999; Fulton, 1995). More specifically, the NV of Inukjuak located on the shore of Hudson Bay (Québec, Canada), lies on a terrazzo base gneissic of Archean age (Aubé-Michaud *et al*., 2017; Harrison *et al.,* 2011). The active layer consists of fine-grained deposits (< 2 m) made of coastal and pre-coastal sediments (grayish-brown sand with gravel and 4% to 30% silt) resting on the bedrock or on a layer of sand and thick gravel. It can contain a lot of segregating ice (between 30% and 100%) (Carbonneau *et al.,* 2015; Héraulat *et al*., 2014).

The freeze and thaw cycles can act as a sorting process on the surficial materials driving debris, pebbles and boulders up to the surface leading to the formation of complex geomorphic forms such as polygonal ground. When the soil is made of finer material, frost crack and strips, and soil mounds can appear giving an appearance of patterned ground (IPA, 2020).

5.3 Northern Communities

5.3.1 Buildings and infrastructure

The circumpolar Arctic region contains about 4 million inhabitants distributed in small villages and cities. The largest part of the population is located in Siberia (2 million), Northern Europe (0.9 million), Alaska (0.65 million) and Iceland (0.288 million), and are composed of a great majority of non-indigenous residents. Canada and Greenland are the exception since they have a total Northern population of 130 000 and 58 000 inhabitants respectively with a majority of first nations (NSIDC, 2020; Haavisto *et al.,* 2016). Over recent decades Northern European and Northern American population has been growing fast in response to economic development based on mineral and petroleum exploration and exploitation (Camenzuli and Freidman, 2015; Filler *et al.,* 2008). On the contrary, in the northern Russia, since the early ’90s, the population has dropped by about 20% and by 70% in some specific region. In Canada, the three Northern Provinces and the Nunavik region have shown population rises ranging from 9% to 41% since 2001. The most important growth as documented in the far north province of Nunavut due to higher fertility and younger average age of local inhabitants (NSIDC, 2020; Haavisto *et al.,* 2016).

In Nunavik, 90% of the population is housed through the Kativik Municipal Housing Bureau (KMHB), which has the mission to acquire, administer and maintain the 3,900 residential buildings intended for the vast majority of the local population (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020). Housing units are all built according to standards dictated by a construction guide produced by the Government of Québec (2017). Those standards have been created based on a worldwide

expertise in order to implement concepts and principles of sustainable development in a cold region context. Whether multiple units, semi-detached or single-family units, the buildings stand on metallic, wooden or concrete structures ranging from 30 cm to 100 cm high. These structures lay on a layer of coarse sand and gravel, satisfying specific geotechnical requirements (Government of Québec, 2017), which thickness usually ranges from 30 cm to several meters. This unit is called a raft foundation and it lies directly on natural soil or rock (*cf.* Figure 5.1). The raft is made of material extracted from local pits located around the villages and Table 5.1 shows some raft material parameters and their implication regarding the raft porous media (Taillard *et al.,* 2021).

Table 5.1 Raft material parameters (Taillard *et al.,* 2021)

Parameter	Value	Implication
Origin	Local pits, no stones> 30 cm diameter	Homogeneous reworked material.
Geochemistry	Quartz sand and plagiosilicates	Water wet soil,
Particle size	Fine to coarse sand, gravels	High hydraulic conductivity, no fine particles
Organic Matter	As low as possible to ensure a proper drainage and to avoid soil movement	No vegetal cover nor organic matter in porous media

This specific building foundation arrangement leaves a free volume of cold air circulating below the building to prevent the heat produced by the houses from thawing the frozen surficial raft soil and the permafrost found deeper. The structures supporting the housing units can be adjusted in order to preserve the building framework integrity in case of soil movement due to freeze and thaw cycles and permafrost alteration (Government of Québec, 2018).

Each housing unit has its own diesel storage unit and its own boiler room producing heat and hot water. Diesel tanks have an average capacity ranging from 1 m^3 to 2.5 m^3 and are elevated to a height allowing the fuel to flow from the tank to the boiler by gravity (*cf.* Figure5.1). They stand on a wooden or a metallic support, which is either attached to the building or built as an independent infrastructure fixed to the building or just set in place close to it. Thus, large volumes of diesel are permanently stored in small tanks spread all over the NVs. This set-up significantly increases risks of spills during refuelling operations and requires important maintenance and operational procedures to make sure that each unit is fully functional.

5.3.2 Diesel Spills: Context of the region of Nunavik, Canada

The context and conditions of the use of diesel have led and still lead today to a large number of small to medium diesel spills inside Northern Communities. Table 5.2 presents an assessment of all registered PH spills in the 14 NVs found in Nunavik, (Qc, Canada) (about 13,000 inhabitants in total) for the years 2014 to 2017.

Table 5.2 PHCs and diesel spills in Nunavik: years 2014 to 2017 (KRG, 2018)

Contaminant	Spill	2014	2015	2016	2017
PH	Total volume (L)	11,524	37,071	4,930	6,668
	Number	17	37	10	22
Diesel	Volume (L)	10,604	37,002	4,505	6,651
	% total	92	100	91	100
	Number	12	34	5	16

The volumes of reported spills vary between about 5 m^3 spread over 10 spills in 2014 to 37 m^3 spread over 37 spills in 2015, and diesel is involved in more than 90% of the cases. The limited budget and resources lead to a lack of maintenance operation and eventually to the collapse of tank structure, to pipe failure and leakage or to boiler leakage due to the presence of rust and material degradation. Limited resources in general are not suitable for the proper training of people in charge of refuelling diesel trucks and tanks or for those in charge of detecting leakage, and accidents are frequent (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020).

Considering the building's construction standards (*cf.* section 3.1), when a diesel spill occurs, it generally spreads around and below the building leading to the contamination of the raft foundation material and, depending on the depth of the raft, the natural soil beneath. Figure 5.1 shows a schematic example of a diesel spill under a stilted building due to pipe leakage (a) and corresponding photographs of a real case: a social housing unit is closed for health concerns following a diesel spill due to a pipe failure (b).

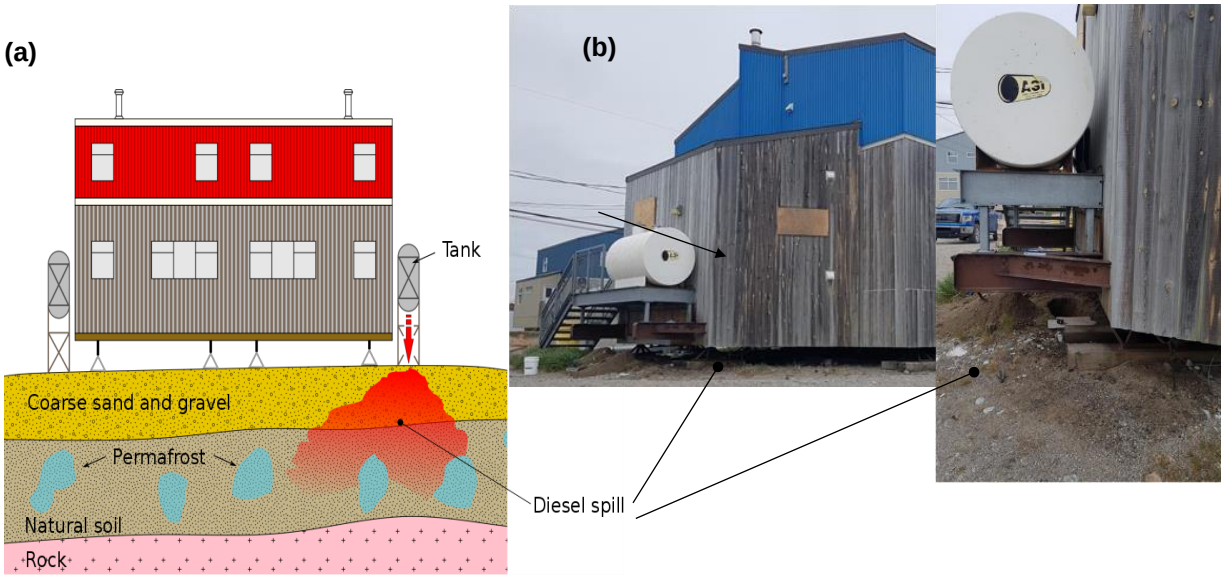


Figure 5.1 **(a) Conceptual figure of a diesel spill under a stilted building; (b) Photos of a contaminated site located under a stilted building (Puvirnituq, Qc, Canada)**

According to Taillard and Baïlon-Poujol (2020) and KMHB (2018), when a diesel spill occurs under a building, the following assessment steps are performed: (i) Declaration of the spill to the authorities. (ii) Relocation of the residents to an available housing unit. (iii) Moving of the building. (iv) Excavation of the contaminated soil. (v) Backfilling with clean material. (vi) Displacement of the building back in position.

As soil sampling and proper characterization is not mandatory in all cases, data on concerning contaminant concentrations are not always available. However, in the vast majority of the registered incidents, diesel concentration ranges between 2,500 mg/kg and 15,000 mg/kg total PHCs (KMHB, 2018). In most cases, the excavated contaminated soil is transported by boat to an authorized management or land filling facility located in the south of the province. This management option is well known, it doesn't need specific expertise nor equipment, and delays of operation can be very short. Nonetheless, transporting the contaminated soil over long distances implies GG emissions and prohibitive costs, not to mention environmental consequences regarding excavation that can equal or exceed the damage caused by the initial spill (Filler *et al.,* 2006). The intervention delay can reach several years given the high number of spills, the short operational period, the lack of resources and manpower, the scarcity of clean raft soil and the scarcity of free housing units to relocate tenants during the operations (Government of Québec, 2018). During this maturation period, light and volatile compounds found in diesel will

progressively evaporate and be degraded by microorganisms. Consequently, the remaining mature diesel is more concentrated with heavy and recalcitrant hydrocarbons (longer carbon chains, PAHs with higher number of aromatic cycles). Once remediation steps are scheduled, it is necessary to call on the expertise of specialized companies from the south (cranes, crane operators, engineers) to be able to safely move the building. The overall costs can exceed 500,000 CAN$ for a 2 m^3 diesel spill affecting the raft soil of a housing unit of an average size (KMHB, 2018).

Consequently, the local administration is actively looking for an alternative, economic and eco-friendly solution which could remediate the diesel spill within a reasonable period of time and without moving the building (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020).

The next section presents an overview of existing remediation technologies in operation in temperate regions and a short review regarding recommended PHC remediation options in a cold climate context.

5.4 Remediation technologies overview and selection

In the case of inorganic or mixed organic and inorganic contaminants, remediation methods available worldwide are commonly divided in three categories corresponding to three different approaches regarding contaminant management: immobilization, extraction or degradation. Among those remediation's options and independently of the type of strategy, some technology can be applied *in situ*: No excavation is needed and the technology is delivered directly into the ground. This approach can be cost-effective since the soil stays in place instead of being excavated and moved. It can also limit the environmental impact although it definitely depends on the chosen option and on the application context. Technologies can either be operated *ex situ*: where the soil is excavated and then hauled to an existing treatment facility, or directly treated *on site* via a mobile unit (FRTR, 2020; Khalid *et al.,* 2017; Dermont *et al.,* 2008; De Sousa, 2008; Lehr, 2004; USEPA, 1993, 2006a).

A wide range of technologies based on physico-chemical, biological and heating technologies can offer appropriate remediation efficiency regarding organic pollutants (FRTR, 2020; Lim *et al.,* 2016; Lehr, 2004; USEPA, 1993, 2006a, 2006b).

Online tools provide a screening matrix that helps to select the appropriate remediation option (FRTR, 2020, Government of Canada, 2020). They give useful information referring to development status, relative overall cost and performance, availability and relative effectiveness towards specific contaminants at the pilot scale and full scale. Nonetheless, the remote and cold

region context makes most of the recommendations incomplete since remediation technologies have to face numerous additional limitations as mentioned in previous sections.

In recent years, the most investigated and tested technologies for implementation in cold regions were biological processes alone or assisted. These options take advantage of the activity of specific bacteria to remediate PHCs and can involve *in situ* bioremediation and *on-site* landfarming or bio-piles. Microbial degradation is assisted or augmented in order to increase the natural biodegradation rate when the natural environmental factors are not well suited to the microorganisms involved (Camenzuli and Freidman, 2015; Yang *et al*., 2009; Filler *et al.,* 2006, Poland *et al.,* 2003). In a temperate climate context, those biotechnologies are cost-effective, in comparison to physico-chemical and ISCO technologies, due to very low operational costs. It is generally assumed that they are environmentally friendly since remediation is done by microorganisms and no potentially hazardous chemicals are involved. Although, in some specific contexts, non-native bacteria have to be brought on-site (Miri *et al.,* 2019) or high amounts of nutrients have to be delivered into the ground. In such contexts, long-term impacts have to be studied with care since the local environment could be altered in the long term.

When implemented *in situ*, bioremediation technologies have shown some promising results in cold regions if applied with bio-stimulation or bio-augmentation steps (Filler *et al.,* 2008; Rayu *et al.,* 2012). Landfarming and biopile technologies are also based on microbial activity to degrade contaminants, although they require an excavation step and the construction of an *on-site* operating deck, which might represent an important logistical and environmental issue. Furthermore, excavating the soil in remote areas outside northern communities can lead to landscape and vegetation destruction, and permafrost thawing generating soil shrinkage and groundwater flow modification (Camenzuli and Freidman, 2015; Filler *et al.,* 2006). Bioremediation technologies are sensitive to parameters such as temperature, availability of microorganisms as well as the disposability, concentrations and toxicity of targeted contaminants (Siegrist *et al.,* 2011, USEPA, 2006b). Thus, satisfying PHC degradation might last for several years (Filler *et al.,* 2006) and may not be efficient on aromatic compounds (Van Hamme *et al*., 2003).

Camenzuli and Freidman, (2015) have identified phytoremediation as an appropriate solution in cold regions. This method can be defined as a plant assisted bioremediation as enzymes generated by the plant's roots are able to mobilize or degrade contaminants (Lim *et al.,* 2016). Whereas this technology is simple to implement and has low operating costs, it requires long-term monitoring, ranging from 2 to 20 years (Lewis *et al.*, 2013). This can be an issue considering that the fast remediation of the affected soil zone is an important factor to minimize the economic

and the environmental impacts resulting from spilled PHCs (Yang *et al.*, 2009). Moreover, removal efficiency depends on various parameters affecting the growing mechanisms of plants, which are not favourable in high latitudes and cold regions.

Biological options seem appropriate to treat large volume of contaminated soil located in remote sites alongside natural resource exploration settlements, for example. In such conditions, remediation delays are not a health issue for inhabitants and treated soil can be set back in place limiting its transportation. Heavy machinery transportation and working team travel and accommodation on site can generate important operating costs that can be partly amortized by the site scale factor.

In situ physico-chemical options based on mass transfer to collect PHC contaminants (multiphase extraction, pump and treat, soil flushing) generally require the use of large volume of solution or gas due to low PHC solubility. Whereas surfactants can also be added into an aqueous solution in order to increase PHC solubility, the volume of solution needed is considerable and would accelerate the thaw of the remaining permafrost due to the heat transfer between the solution and the porous medium. Not to mention the environmental risks of using large quantities of surfactants. Those technologies generally require expertise, adapted injection wells, complex drilling operations and the presence of a mobile or fixed facility near the contaminated site hosting the equipment involved (USEPA, 2006a).

On-site physico-chemical options are poorly adapted since they require the displacement of the housing unit, the excavation of the contaminated soil and the transportation of a complex and costly mobile facility on-site. Their only advantage over the landfilling option is that the treated soil can be set back in place at the end of the operations.

Remediation technologies involving heat production and transfer, *in situ* and *onsite*, are definitely not recommended in a cold region context due to their assumed impact on permafrost, the high expertise and knowledge necessary to implement and operate the technology as well as the high levels of risks for the working team and the environment.

In Situ Chemical Oxidation (ISCO) doesn't require excavating the contaminated soil, it is efficient on sorbed and dissolved contaminants that are found in groundwater, saturated soil as well as unsaturated soil. Treatment can be relatively fast in comparison to bioremediation options, and operation costs are reasonable in comparison to physico-chemical treatment. Contaminants are degraded during the treatment, generating no disposal expense. Depending on the logistics

available and the chemical selected, various distribution methods can be considered such as adapted injection wells (pressure injection), direct push wells or surface percolation. Once implemented, it requires relatively low expertise and logistics to operate depending on the distribution method selected (USEPA, 2006b; Siegrist *et al.,* 2011).

Although ISCO can be very efficient, the removal rate and remediation times are very dependent on the capacity to ensure a proper contact between oxidant and contaminant. Presence of natural organic matter, Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL), multiple layers or heterogeneous soil, low hydraulic conductivity or presence of subsurface infrastructure such as buried lines, represent significant issues. The context of a small diesel spill affecting raft soil (*cf.* section 3.2) appears particularly suitable to ISCO since the raft is made of reworked and homogeneous soil composed mostly of fine and coarse silicates and quartz sand with high hydraulic conductivity and low organic matter content (*cf.* table 5.1). Low spill volumes together with an average diesel concentration of <15,000 mg/kg total PHCs does not favor the presence of a free NAPL phase when a spill occurs.

Depending on the reagents involved, oxidation by-products from ISCO technologies might represent a risk for the local environment or might modify the porous medium characteristics by clogging, for instance. Besides, depending on the oxidant and contaminant type and importance, ISCO can significantly increase subsurface temperatures (FRTR, 2020; Siegrist *et al.,* 2011, USEPA, 2006a), which is a major issue considering the projected context of application.

5.5 ISCO process selection

ISCO can involve different types of oxidants and can be implemented *on-site* by the means of various distribution methods. Table 5.3 reviews the four common oxidants, specifying the reaction leading to the creation of reactive species, their potential (E_0) and persistence, their advantages and disadvantages regarding their use and implementation as well as the known activation methods, if any.

Regarding the contaminants' amenability to the oxidants, USEPA (2006b) provides an evaluation grid based on literature. Referring to PHCs, BTEX and PAHs, permanganate shows good performance concerning BTEX and PAHs and moderate performance with PHCs. Fenton's reagents as well as activated persulfate, ozone and peroxone presents good to very good performance regarding the three contaminants.

Table 5.3 Synthesis of oxidant parameters regarding reaction leading to the creation of reactive species, their potential and persistence (Ranc, 2017; Siegrist *et al.*, 2011; USEPA, 2006b; Watts and Teel, 2006)

Oxidant	Reactive species	Potential E_0(V)	Activator	Advantages	Limitations
Permanganate	$\underline{MnO_4^-}$ + 2 H_2O + 3 $e^- \rightarrow MnO_{2(s)}$ + 4OH^-	1.7 (permanganate ion)	None	High persistence, chemical reaction well known and documented, solid form, low cost	Low reactivity, MnO_2 production and clogging phenomena, non-suitable for aliphatic hydrocarbons, High NOD*
Hydrogen peroxide	$\underline{H_2O_2}$ + 2H^+ + 2$e^- \rightarrow 2H_2O$ $\underline{2OH^\cdot}$ + 2 H^+ + 2$e^- \rightarrow 2H_2O$ $\underline{HO_2^\cdot}$ + H^+ + 2$e^- \rightarrow 2H_2O$ $\underline{O_2^{\cdot-}}$ + 4 H^+ + 2$e^- \rightarrow 2H_2O$ $\underline{HO_2^-}$ + H_2O +2 $e^- \rightarrow 3OH^-$	1.8 (hydrogen peroxide) 2.8 (hydroxyl radical) 1.7 (perhydroxylradicale) -2.4 (superoxide radical) -0.88 (hyperoxide anion)	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe^0, 0_3, heat, none	Multi-activation, High multi-radical reactivity, relatively low cost, O_2 production, well documented, no by-products, low cost	Very exothermic reaction, very low persistence, liquid form only, dangerous to manipulate and to operate, targeted injection necessary, vapours creation
Ozone and Peroxone	$\underline{0_3}$ + 2H^+ + 2$e^- \rightarrow H_2O$ + 0_2 20_3 + $3H_2O_2 \rightarrow 4O_2$ + $\underline{2OH^\cdot}$+$2H_2O$	2.1 (ozone) 2.8 (hydroxyl radical)	None / H_2O_2	On site production, multiphase reactions (efficient in unsaturated zones), highly reactive, O_2 production, no by-products	Low persistence, gas form, dangerous to synthesize and to operate, low solubility in water, specific injection wells necessary, relatively high operating costs.
Persulfate	$\underline{S_2O_8^{2-}}$ + 2$e^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-}$ $\underline{SO_4^{\cdot-}}$ + $e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.1 (persulfate) 2.6 (sulfate radical)	Fe^{2+}, H_2O_2, heat, alkaline (NaOH, CaO, CaO_2)	Multiple activation method, high persistence, good reactivity, solid form, SO_4^{2-} as an electron acceptor for a polishing step,	Poorly documented, SO_4^{2-} production, depending on activation method clogging can occur, medium-high cost

*Naturel Oxidant Demand

5.5.1 Oxidant Selection

Although remediation performance has to be optimized based on oxidant characteristics (*cf.* Table 5.3), limited logistics and potential issues on-site are other key aspects to consider in order to increase the chances of success. Table 5.4 synthesizes the main local limitations identified in previous sections, their consequences regarding remediation operations and the impact on the oxidant and activator selection.

Table 5.4 Limitations associated to Arctic communities context, consequences on remediation operations and impact on oxidant/activator selection (Taillard and Baillargeon-Poujol, 2020; Camunzeli and Freidman, 2015; Filler *et al*., 2006; Poland *et al.,* 2003)

Limitation	Consequences	Impact on oxidant/activator selection
Remote region	Limited and costly transportation options	Solid form recommended
	Expertise, local logistic and technical ; assistance very limited	Complex drilling operations and specific ; equipment not recommended
	Limited data regarding contaminant concentration and exact location	High persistence oxidant recommended, targeted injections is an important issue
Cold climate region	Fragile environment,	By-products formation has to be considered
	4 months of operation; freezing cycle favours contaminants dispersion	Treatment has to be achieved in one or two years (4-month to 8-month operation)
	Preservation of the permafrost	Heat activation is not relevant, limited temperature elevation is required
Northern communities: Stilted building built on raft foundation	Conventional drilling operation not possible without moving the buildings	Alternative distribution method recommended
	Spills occur in unsaturated zone	Oxidant must be able to perform in the unsaturated zone
	Treatment plant is located nearby habitation units	Process implementation must be adapted to ensure inhabitants safety during operations

Considering local limitations, consequences and impacts (Table 5.4), the use of hydrogen peroxide or ozone as oxidants is not recommended. Those two species have a low to very low persistence and their use could require a large amount of injection wells, depending on the spill size, to ensure a proper contact between reagents. This is an important issue considering the limited logistical mean and the necessity to operate under stilted buildings. Unactivated ozone is reactive (E_0 = 2.1 V) and, as for hydrogen peroxide, when activated, the very reactive hydroxyl radical (E_0 = 2.8 V) is involved in the oxidative process. Low persistence together with high reactivity imply a rapid and violent reaction with contaminants releasing significant amount of heat into the subsurface during treatment. Hydrogen peroxide is only available under liquid form and its concentration cannot exceed 50% v/v to ensure safe transportation and operation, which

increases its transportation costs. Ozone has the advantages to be synthesized on site, eliminating transportation costs, and to be adapted to treat unsaturated contaminated soil. However, the on-site production requires expertise and any equipment failure can lead to severe skin, eye and respiratory injuries to operators and inhabitants.

Permanganate and persulfate can be purchased under a 100% solid salt form, which facilitates and reduces expenses related to their transportation and storage (Lee *et al.,* 2020). One of the advantages of permanganate over persulfate is its higher persistence that can extend to more than three months while persulfate has a persistence ranging from 0.29 to 700 days depending on the oxidative conditions and on the type of contaminant (Sra *et al.,* 2010; Crimi and Taylor, 2007; Liang *et al.,* 2004). The good to high persistence of both compounds suggests that reactive species are formed and consumed progressively limiting spontaneous heat production during the oxidation process. Permanganate does not need to be activated but has a low reactivity (E_0 = 1.7 V) in comparison to persulfate ions (E_0 = 2.1 V) and sulfate radical (E_0 = 2.6 V). This limitation can lead to important remediation delays affecting economic performance. The permanganate by-product of manganese is an important issue since it modifies the porous medium properties by clogging the soil pores and decreasing the soil permeability.

Once persulfate is activated, the sulfate radical is nearly as reactive as the hydroxyl radical (E_0 = 2.6 V and E_0 = 2.8 V respectively) and it has a good amenability regarding various PHC contaminants and chemical species including mono-aromatic and poly-aromatic compounds (USEPA, 2006b). SPS has a high solubility in water (about 545 g/L at 20 °C) and its by-products generated during the oxidative reaction are sulfate ions and sodium ions. Sulfate and sodium ions are very soluble and can reach significant concentrations in ground water or in nearby lakes and thus may contribute to modifying and altering the fragile local environment. In the context of this study, communities are located on shore and precipitation can leache sodium and sulfate ions to the nearby seawater, which already contains high concentrations of both components. This suggests a very low to nonexistent impact on the local environment regarding by-products. Finally, the presence of carbonates and bicarbonate can act as a scavenger with regard to free radicals and can also act as metal-complexing agents when metal activation is considered (Siegrist *et al.,* 2011).

Although the use of persulfate salts such as sodium persulfate appears to be the most adapted oxidant in the context of diesel spills occurring under stilted buildings in northern Arctic communities, persulfate ions have to be activated by means of an appropriate method to increase

its reactivity and ensure reasonable treatment delays. The next section presents a short review of available persulfate activation methods and identifies the most adapted approach.

5.5.2 Activation Method Selection

Persulfate can be activated using different methods (*cf.* Table 5.3) and it is essential to understand and consider limitations and advantages of each method to select the most suitable approach. Table 5.5 reviews the common persulfate activation methods and presents their main advantages and limitations.

Table 5.5 Usual activation methods regarding persulfate ions, advantages and limitations (Watts, 2011; Siegrist *et al.*, 2011; USEPA, 2006b; Zhao *et al.,* 2013; Block *et al.,* 2004; Crimi and Taylor, 2007)

Activator	Advantages and limitations
Heat	Acceleration of the activation process and desorption rate of the contaminant ; Very aggressive oxidizing conditions ; Poorly understood reactions at high temperature and possibility of reaction inhibition ; High energy costs, temperature elevation of the subsurface
Dissolved Fe^{2+}	Most common and best documented activation method ; Fe2+ and Fe3+ can be involved in the oxidizing reactions ; Acidic pH <3.5 is essential to maintain activator in solution, environmental impact ; Unwanted reactions between the activator and the oxidant can occur
Chelated Fe^{2+}	Effective at neutral pH thanks to EDTA or citric acid mainly ; Efficiency depends on the persulfate/Fe2+/chelating agent ratio and distribution ; Persulfate can react directly with the chelating agent ; High costs and environmental impacts of chelation agents
Hydrogen peroxide	Effective but aggressive and non-specific multi-radical oxidation ; Poorly understood reaction mechanisms ; Delicate and often repeated handling and injection ; Significant increase in temperature can occur when reacting directly with contaminants
Alkaline (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, CaO_2, CaO)	Multi-radical oxidation but poorly understood chemistry ; Requires a basic pH (>11) at all times, environmental impact ; Possible alkaline hydrolysis of contaminants ; Solid form and relative low cost

When considering PHC contaminants, heat activation has the advantage to be generated on site, to accelerate contaminant desorption and increase contaminant solubility favouring contact between oxidant and contaminant. However, it is obvious that this method is not suitable in an northern Arctic community context since, first, it requires a high level of expertise to safely produce and distribute heat into the subsurface, generating high operating costs and then, it would drastically impact the remaining permafrost.

Persulfate activation can also be performed by different metal ions (Ag^{+}, Cu^{2+},Fe^{2+},Fe^{3+}) able to release a single electron that initiates the oxidant free radical formation by cleaving the peroxygen bond, which is a process similar to the one involved in the Fenton reagents reaction (Koltthoff *et*

al., 1951; House, 1962). The Fe^{2+} ion participates in the overall oxidation process, acting itself as an oxidant, and to be the most common and the most documented activation method regarding persulfate (Sigreist *et al.,* 2011; USEPA, 2006b). When Fe^{2+} is used under free ion form, pH of the medium has to be kept under 3 in order to maintain the reagent in solution during the oxidation process. As persulfate activation reactions lead to protons creation (*cf.* equation 3), the pH could decrease drastically during the process and would have to be adjusted for operators and equipment safety reasons. Fe^{2+} is available under a liquid concentrated form that increases transportation costs and handling risks. Once remediation is completed, the oxidant is depleted and while soil is buffering, pH rises slowly to neutral, the reduced activator precipitates under a solid ferric hydroxide form ($Fe(OH)_3$) that can contribute to the porous media clogging.

Chelating agents have been widely studied in ISCO iron activation processes since they can improve Fe^{2+} and Fe^{3+} availability in the aqueous solution by maintaining the iron ions in solution at neutral pH for a significant longer period of time (Crimi and Taylor, 2007; Block *et al.,* 2004; Liang *et al.,* 2004). The most common chelates used are citric acid, EDTA, HEDPA and sodium triphosphate (STPP) (Siegrist *et al*., 2011). They can all form organic-iron ligand complexes that stabilize the ions in solution. Although the use of chelating agents can avoid pH adjustment operations during treatment, the molar ratios between reagents (chelates, activator, and oxidant) have to be adjusted with precision to control the activation process (Liang *et al.,* 2004, 2008; Crimi and Taylor, 2007). The use of chelating agents can increase the overall costs of operation since they are relatively expensive and they are only available under liquid form, increasing their transportation costs. Finally, even if citric acid is biodegradable and that organic chelates can be oxidized during the process (Rastogi *et al.,* 2009), once remediation is done, the impact of remaining organic and inorganic chelates in the environment can represent a risk.

Persulfate activation using hydrogen peroxide leads to multi-radical production since hydrogen peroxide will also take part in the remediation process by oxidizing the targeted contaminant (*cf.* supplementary materials, section 1). Radicals formed will then be able to activate persulfate ion, thus improving its reactivity (Watts and Teel, 2005; Block *et al.,* 2004). Cronk and Cartwright (2006) and Watts and Teel (2005) have shown that the temperature elevation associated with the use of hydrogen peroxide might contribute to the persulfate activation process. However, since hydrogen peroxide is unstable, the heat is produced and dissipated faster than the persulfate activation rate and important volumes of activator must be added on a regular basis to ensure a proper activation temperature. The high transportation costs due to its liquid form, the operational complexity to ensure a proper persulfate-activator contact and the important temperature

elevation associated with its use make the hydrogen peroxide activation unsuitable in the context of this study.

Persulfate alkali activation is one of the most recent developed methods and chemical reactions involved are complex and poorly understood. Watts (2011) described the reduction of persulfate by hydroxide anion leading to the creation of sulfate anions, superoxide anions and hydroxyl radicals following Equation (5.2):

$$2S_2O_8^{2-} + 5OH^- \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2^{-\cdot} + OH^{\cdot} + 2H_2O \quad (5.2)$$

Furnam *et al.* (2010) propose that the hydrolysis of persulfate anions under basic activation conditions leads to the production of hydroperoxide anions, which reduces another persulfate ion leading to the production of sulfate anions, sulfate radical and superoxide radical following Equation (5.3):

$$2S_2O_8^{2-} + HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} + H^+ + O_2^{-\cdot} \quad (5.3)$$

Corbin (2008) assumes that the sulfate radical might be converted to hydroxyl radical when reacting with hydroxyl anions following Equation (5.4):

$$SO_4^{-\cdot} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot} \quad (5.4)$$

It is assumed that the propagation reaction and reactions between hydroxyl radicals lead to the production of hydrogen peroxide following Equation (5.5):

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (5.5)$$

Hydrogen peroxide may decompose to form hydroxyl radicals and superoxide anions following Equation (5.6):

$$H_2O_2 + HO_2^{-\cdot} \rightarrow O_2^- + OH^\cdot + H_2O \quad (5.6)$$

Hydrogen peroxide might also react with the hydroxyl anion to form a hydroperoxide anion following Equation (5.7):

$$H_2O_2 + OH^\cdot \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (5.7)$$

Finally, Hayon *et al.,* (1972) refers to the reaction of sulfate radicals with water to form hydroxyl radicals as described in Equation (5.8):

$$SO_4^{-\cdot} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^\cdot + H^+ \quad (5.8)$$

Although alkali pH has the advantage to give diesel and soil the same surface charge and thereby may facilitate the dissolution of sorbed contaminants (Kuhlman and Greenfield, 1999), pH elevation and its environmental impact can still be an issue. In addition, Sra (2010) and Sra *et al.* (2010) warn about the possible buffering effect of carbonates on hydroxides.

The most common reagents used to elevate the pH to values ranging between 10 and 13 are mainly sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) (Lomincha r*et al.,* 2018; Liang and Guo, 2012; Siegrist *et al.,* 2011; Furnam *et al.,* 2010; Corbin, 2008). However, NaOH and KOH have a high water solubility (about 1,100 g/L at 25 °C) and hydration reactions are rapid and very exothermic, which is an issue when porous medium temperature elevation is an asset.

Most recently, Calcium Peroxide (CP) has been used as an oxidant in water or soil treatment processes (Lapointe *et al.,* 2020; Lu *et al.,* 2017; Siegrist *et al.,* 2011), as an activator in modified Fenton Chemistry (Northup and Cassidy, 2008) or as an oxidant together with persulfate activated with chelated iron (Wu *et al.,* 2017). CP (CaO_2) is almost insoluble in water and it has the advantage to release H_2O_2 progressively controlled by the rate of its dissolution (Wang *et al.,* 2016; Northup and Cassidy, 2008) following Equation (5.9):

$$CaO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + Ca(OH)_2 \quad (5.9)$$

Bogan *et al*. (2003), even suggest that CP is a more effective source of H_2O_2 for ISCO than its diluted liquid form. Hydrogen peroxide can participate in both persulfate and CP activation by cleaving the peroxide bond. It can also participate in the contaminant oxidation depending on the H_2O_2 concentration and on the free radicals generated. The low dissolution rate of CP suggests that limited H_2O_2 concentration does not imply a significant temperature increase. CP will also release O_2 while hydrating following Equation (5.10), supplying O_2 to microbes and plants (Lu *et al.,* 2017; Wang *et al*., 2016; Heitkamp, 1997), according to:

$$CaO_2 + H_2O \rightarrow 0.5O_2 + Ca(OH)_2 \quad (5.10)$$

$Ca(OH)_2$ (Equation (5.10)) has a poor solubility in water (1.7 g/L at 20 °C). Its progressive dissolution, following Equation (5.11), liberates hydroxide ions and creates alkali conditions by drastically increasing the pH (Cassidy and Irvine, 1999) without a significant temperature increase:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (5.11)$$

CP is available under a solid powder form together with $Ca(OH)_2$ (75% CP and 25% $Ca(OH)_2$) and is very stable, which facilitates its transportation and manipulation *on-site* (Lu *et al.,* 2017). The fact that it is insoluble in water allows different distribution methods to ensure a proper contact with the oxidant (direct push technology, trench deposits, mixed with soil, *etc.*). By-products generated will be $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ and Na_2SO_4 depending on temperature, pH and reagent concentrations. $Ca(OH)_2$ and $CaSO_4$ both have a poor solubility and can be confined in controlled locations depending on the CaO_2 distribution method. In contrast, Na_2SO_4 has a high solubility but it is found in large quantities in nearby seawater and does not represent an environmental issue in the context of application of this study.

Considering the elements pointed out in this section, the alkali activation method with CP appears to be the most adapted to activate persulfate salts in a northern Arctic communities operation context. It is stable and available under a solid form reducing transportation and storage issues

and costs. It can be safely operated *on-site* and its very low solubility allows versatile distribution methods. It has the capacity to increase the pH to desired values together with acting itself as an oxidant, generating H_2O_2 during the dissolution reaction. It is an effective source of 0_2, which can be a great advantage when train technologies are considered. A final smoothing bioremediation step can be considered and would be assisted with O_2 liberation due to remaining CP dissolution over time.

However, the use of calcium peroxide as an alkali activator in a persulfate oxidation context is a very recent technology and field trials have to be performed to: (i) Document the temperature increase associated with oxidation reactions involving persulfate and calcium peroxide; (ii) Verify that pH of the oxidizing solution can be easily adjusted and maintained between 10 and 13 during the operation, (iii) and to identify and quantify the by-products generated during the oxidation process.

5.6 Conclusion

The absence of global electricity grids in Arctic and Subarctic regions makes diesel the main source of energy for the everyday needs of local communities such as for electricity production and heating. Every stilted housing unit has its own heater and diesel tank and the lack of maintenance and expertise leads to frequent diesel spills affecting the raft soil located under the buildings. The current management option based on soil transportation and landfilling in temperate regions is not practical and local authorities are actively looking for innovative remediation options. Cold and remote regions face difficult climatic conditions, transportation options are limited and costly, local expertise is deficient, the annual operational period is short and the remaining permafrost has to be preserved in order to protect the integrity of local infrastructure. These limitations make state of the art remediation technologies very difficult or impossible to implement. The raft foundation soil used under stilted buildings in Canadian NVs is particularly suitable for ISCO process implementation and activated SPS appears to be the most suitable oxidant in the context of this study. SPS can be purchased in solid form, and once activated it offers a good reactivity and amenability to the aliphatic, mono-aromatic, and poly-aromatic compounds found in diesel. Its high persistence allows for different distribution methods and ensures progressive contaminant degradation assuming a low temperature increase associated with the oxidation reactions. CP is also available under in solid form and its hydrated form, $Ca(OH)_{2(s)}$, has a low solubility and will progressively release hydroxide anions in solution providing the alkali conditions needed to activate the SPS. The CP hydration reaction also releases hydrogen peroxide that contributes to the SPS activation and that can directly oxidize diesel. CP is also an effective source of O_2, which is an advantage when a final polishing bioremediation step is needed. By-products generated by the SPS activation chemical reactions are mainly composed of calcium sulfate, hydrated lime and sodium sulfate. The first two compounds are almost insoluble and can be confined during the operation, avoiding clogging effects in the porous media. Sodium sulfate is highly soluble and can be leached by natural precipitation into nearby seawater already containing such compounds in large concentrations.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thank the industrial partner in the project, Métox inc., and collaborators at the Kativik Regional Government (KRG) and Kativik Municipal Housing Bureau (KMHB). Sincere thanks to

Véronique Gilbert and Gaëlle Baïlon-Poujol from KRG, and Michel Savignac and Philippe Boucher from KMHB.

DISCLOSURE STATEMENT

The authors report no conflict of interest.

FUNDING

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Grant RDCPJ520427-17 and by the Centre d'Études Nordiques (CEN, Center for Northern Studies).

6 PERSULFATE ACTIVATED WITH CALCIUM PEROXIDE TO REMEDIATE RAFT SOIL CONTAMINATED WITH DIESEL IN ARCTIC VILLAGES: BATCH SCALE TESTS WITH TEMPERATURE MONITORING

Persulfate activé par du peroxyde de calcium pour remédier le sol de radier des Villages Nordiques de l'Arctique contaminé au diesel : essais laboratoires avec suivi de la température

Taillard, Vincent [a]; Martel, Richard [b];

Pasquier, Louis-César [c]; Blais, Jean-François [d]; Mercier, Guy [e]

[a]Étudiant Ph.D, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement);
Contribution : Définition du plan d'expérience et de la méthodologie expérimentale; essais laboratoires; développement des méthodes de suivi analytiques; préparation des échantillons et suivi analytique; traitement et interprétation des données; écriture de l'article et production des figures.

[b]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Validation du plan d'expérience, conseils et validation de la méthodologie expérimentale, structure de l'article, relecture et correction.

[c]Professeur adjoint, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[d]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[e]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

Soumis auprès de la *revue Pedosphere* le 3 mai 2021.

ABSTRACT

A laboratory study was conducted to assess the remediation efficiency of sodium persulfate (SPS) activated with calcium peroxide (CP) to degrade diesel from Arctic raft soil. Temperature increases during the overall treatment process was a major concern since the remediation method is being developed to be implemented as an *in situ* chemical oxidation (ISCO) solution in the presence of permafrost. Representative local soil used to build raft foundations under silted buildings in Canadian Arctic villages was sampled and characterised regarding geotechnical and physico-chemical parameters. Batch tests were carried out with SPS on diesel mass ratios ranging from 15 to 60, CP to SPS molar ratios ranging from 0 to 2 and initial diesel concentrations of 5,000 mg/kg and 7,500 mg/kg. Residual diesel concentrations, pH and temperature increases were monitored during the experiments. The highest removal efficiency was observed using a SPS to diesel mass ratio of 30 : 1 and a CP : SPS molar ratio of 1 : 1. The temperature increase did not exceed 3°C and pH ranged between 10 and 13 throughout the oxidation process. In such conditions, 25% of the initial diesel was degraded after 21 days of treatment. Soil aggregate formation due to $Ca(OH)_{2(s)}$ deposits and $CaSO_4(s)$ by-product formed during the process was observed and may have affected remediation performance.

KEYWORDS

Sodium persulfate, oxidation, calcium peroxide, diesel, arctic, contaminated soil

ABREVIATIONS

CP	Calcium Peroxide
ISCO	In Situ Chemical Oxidation
K	Hydraulic conductivity
NAPL	Non aqueous Phase Liquid
NOD	Natural Oxidant Demand
NV	Northern Village
OM	Organic Matter
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PHCs	Petroleum Hydrocarbons
PS	Persulfate
PV	Pores volume
SPS	Sodium Persulfate
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
XRD	X Ray Diffraction

6.1 Introduction

In recent decades, the increase of economic activities related to mining and petroleum exploration and exploitation in Arctic and Subarctic regions have led to a significant growth of the population and of temporary workers living in northern communities. In the Canadian Arctic, inhabitants are mostly concentrated in northern villages (NV) which are only accessible by plane or by boat. In these villages the unique source of energy available to produce heat and electricity is diesel fuel, which is stored in large municipal subsurface or above-ground storage tanks and distributed by tank truck to every stilted building equipped with their own furnace (Taillard *et al.,* 2021b; Sherwood and Cassidy, 2014; Yang *et al.,* 2009). Limited operational budgets, logistical options and expertise together with challenging climatic conditions have led and still lead today to a vast number of small to medium size diesel spills (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020; Camenzuli and Freidman, 2015; Yang *et al.,* 2009; Chuvilin *et al.,* 2000) in the heart of inhabited areas. When spills occur under stilted buildings, the most common management solution consists of moving the building, excavating the contaminated raft soil and transporting it to the southern part of the country in order to be treated or landfilled. This remediation option involves prohibitive costs, large amounts of greenhouse gas production and requires an excavation step that can equal or exceed the damage caused by the initial spill (Filler *et al.,* 2006). *In situ* and *ex situ* soil remediation technologies widespread in temperate regions can face major issues when implemented in the specific climatic and logistical context of cold climate regions (Sherwood and Cassidy, 2014; Paudyn *et al.,* 2008), and require development and adaptation. In the last thirty years, global climate change has affected permafrost integrity and depth in cold regions (Aubé-Michaud *et al.,* 2017; Allard *et al*., 2012). Considering that thawing permafrost leads to structural damage affecting buildings, roads and airport runways, it is critical to preserve the remaining permafrost when planning new development projects or implementing new environmental technologies. This can be achieved by limiting any temperature increase in the subsurface during the operations. In regards to soil remediation technologies, a previous study based on a short literature review has identified an ISCO process using sodium persulfate (SPS) activated with calcium peroxide (CP) as a potential suitable technology to treat diesel spills located under stilted buildings (Taillard *et al.,* 2021b) located in cold and remote regions.

Chemical oxidation is based on the phenomenon of electron transfer associated with a chemical oxidation-reduction (redox) reaction in order to degrade organic contaminants such as diesel. The capacity of the oxidant to capture electrons is defined by the standard redox potential (E_0) of the reactive species. The higher the E_0, the stronger the oxidizing power, the lower the E_0, the higher

the reducing power. The oxidant reduction eventually leads to the formation of molecules in which at least one of its atoms has an unpaired electron, there are called free radicals. These species are unstable and therefore particularly reactive and adapted to oxidize organic contaminants. This process is complex and involves a large number of chemical reactions depending on the contaminant, porous media characteristics and oxidant type. Oxidation can lead to the complete transformation of the organic compound into water, carbon dioxide and salts. But in most cases, partial oxidation of contaminants leads to the formation of more biodegradable by-products.

CP has the advantage, among others (Taillard *et al.,* 2021b) to act simultaneously as an alkali activator and as an oxidant. Its hydration reaction releases hydrogen peroxide following Equation (6.1), (Lapointe *et al.,* 2020; Northup and Cassidy, 2008,) which is reactive enough (E_0=1.8V) to oxidize contaminants while releasing O_2 (Zhao *et al.,* 2013):

$$CaO_{2(s)} + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + Ca(OH)_{2(s)} \quad (6.1)$$

$Ca(OH)_{2(s)}$ produced following Equation (6.1) has a poor solubility in water (1.7 g/L at 20 °C) and slowly solubilizes while liberating hydroxide anions following Equation (6.2). This reaction is not exothermic, compared to NaOH or KOH hydration reactions, and represents an asset in the context of this study. Equation (6.2) eventually leads to an acceptable alkali conditions by elevating pH between 10 and 13 (Cassidy and Irvine, 1999):

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (6.2)$$

Although the persulfate anion (E_0=2.1V) has the ability to oxidise diesel by direct oxidation, its alkali activation leads to the creation of multiple reactive species. The reactional mechanisms involved are poorly understood and are still being documented in the literature. The reduction of persulfate anions by hydroxide anions might lead to the creation of sulfate anions, superoxide anions (E_0=-0.88V) and hydroxyl radicals (E_0=2.8V) (Watts, 2011) following Equation (6.3). The hydrolysis of persulfate may generate hydroperoxide anions which reduces another persulfate ion to produce sulfate anions and sulfate radical (E_0=2.8V) while hydroperoxide anion is oxidized in superoxide radical (E_0=-2.4V) (Furnam *et al.* 2010) following Equation (6.4). The reaction sequence is:

$$2S_2O_8^{2-} + 5OH^- \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2^{-\cdot} + OH\cdot + 2H_2O \quad (6.3)$$

$$S_2O_8^{2-} + HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} + O_2^{-\cdot} + H^+ \quad (6.4)$$

The assumption made in this study is that a persistent oxidant such as SPS alkali activated with CP would lead to an acceptable diesel degradation rate together with a low temperature increase. Indeed, the slow release rate of hydroxides anions by CP leads to a progressive SPS activation that may contribute to limit the temperature increase implied by the exothermic oxidative reactions involved. The main objective of this work is to monitor and document the temperature variation associated with the diesel removal efficiency by SPS alkali activated with CP to remediate a contaminated representative Arctic foundation raft soil. Laboratory batch tests were conducted to identify the best experimental conditions for diesel removal and to quantify the maximum temperature increase occurring at ambient temperature in a context of water saturated soil.

6.2 Material and methods

6.2.1 Soil sampling

Representative foundation raft soil was collected in the northern village of Inukjuak (58.45468 N ; -78.10139 W) located in the Nunavik (northern part of Québec Province, Canada). The composite sample of 141.6 kg was collected from five different locations within an existing sand pile with a hand shovel according to a standard procedure (MDDEP, 2009). It was manually sieved on site at 4 mm and sieved with an electric siever (SWECO 18'' provided by VSMLC) equipped with 0.425 mm and 2 mm mesh sizes in the laboratory.

6.2.2 Experimental plan definition

The experimental plan was based on existing literature referring to alkali activated SPS to remediate organic contaminants as outlined below.

6.2.2.1 Oxidant/contaminant ratio

According to relevant studies, oxidant to contaminant mass ratios can vary between 1 (Lominchar *et al.*, 2018) and 340 (Sra *et al.,* 2013) depending on the contaminant type. Ratios higher than 120 : 1 are not realistic as they consider excessive mass of oxidant and activator mass in batch tests as well as in a projected field application context. Usually, oxidant to contaminant mass ratios ranging from 15 to 60 : 1 are tested (Lominchar *et al.*, 2018; Liang and Guo, 2012; Siegrist

et al., 2011; Sra, 2010; Corbin, 2008) and give the best results depending on soil, contaminant types and activation method. Consequently, only three oxidant to contaminant mass ratios (15 : 1, 30 : 1 and 60 : 1) were tested.

6.2.2.2 pH and molar ratio activator/oxidant selection

To ensure a proper SPS alkali activation, Siegrist *et al.* (2011), suggest that a pH of 11 or higher is necessary. Sra (2010) and Sra *et al.* (2013) refer to a pH between 11 and 13 and recommend not exceeding a pH of 13 since they experienced a 50% to 65% loss of gasoline compound removal efficiency depending on experimental conditions and contaminant. Nonetheless, Liang and Guo (2012) obtained satisfying diesel removal efficiencies (25-30%) at pH values ranging from 13 to 14 in the context of 14and 28 day batch test experiments. Lominchar *et al.* (2018) maintained a pH slightly above 12 to optimize diesel degradation. Corbin (2008) also obtained satisfying results at pH 12 regarding PAHs degradation. Corbin (2008) noted that to raise the pH to 12, a contaminant to hydroxide molar ratio ranging from 1 : 1 to 1 : 3 but not exceeding 1:3, was needed. Referring to the literature, activator to oxidant molar ratios can vary between 0.1 (Sra, 2010) and 10 : 1 (Liang and Guo, 2012) regarding diesel contamination. Satisfying results were obtained for ratios ranging from 1 : 1 to 4 : 1 when oxidizing poly aromatic hydrocarbons (PAHs) (Corbin 2008; Zhao et al., 2013) and diesel (Lominchar *et al.,* 2018). In most cases, the alkali activators selected for the tests were NaOH and KOH.

In our study, a 2:1 hydroxide anion to oxidant molar ratio was initially fixed (equivalent to 1:1 CP to SPS molar ratio) to select the appropriate SPS concentration. CP to SPS molar ratios ranging from 0 to 2 were then tested in order to obtain adapted alkali conditions (pH ranging from 11 to 13) to activate SPS.

Table 6.1 presents the experimental conditions associated with each batch test series conducted at room temperature. Diesel removal efficiency (see Equation (6.7)), pH and temperature were monitored.

Table 6.1 Experimental conditions associated with batch test series

Batch test series	Diesel (mg/kg)	SPS to diesel mass ratios	CP to SPS molar ratios
(A)	5 000	15	1
(B)	5 000	30	1
(C)	5 000	60	1
(D)	5 000	30	0
(E)	5 000	30	0.5
(F)	5 000	30	1
(G)	5 000	30	2
(H)	5 000	30	1
(I)	7 500	30	1

6.2.3 Batch set up and procedures

Batch tests were carried out using 250 mL amber glass jars filled with 50 g of dried soil and 100 mL of deionized water. Initial diesel concentration was 5,000 mg/kg ± 100 mg/kg and 7,500 ± 150 mg/kg, representative of usual diesel concentration associated with northern community spills. Diesel was accurately weighted (Sartorius™ ENTRIS3202I1SPM provided by Fisher Scientific, precision ± 0.01 g) and spread uniformly drop by drop using a Pasteur pipette (5 mL) over the dry soil. The soil was mixed with a stainless steel spatula for one minute to provide a relative homogeneity of the contaminated soil. SPS and CP were properly weighed and added to the contaminated soil. Jars were stirred for 30 sec. before adding 100 ml water. Finally, temperature probes (iBwetland type G probes provided by Alpha-Mach, precision of ± 0.5°C) were added and jars were sealed with a Teflon lined cap. Each jar was considered as a sacrificial and represented a specific time measurement. Its entire content was analyzed to avoid errors due to sampling method during the analytical process. For each batch test, controls were conducted to measure the exact diesel concentration remaining in soil after the run time. The jars were placed on a shaker table (Lab-Line Orbit Shaker provided by Fisher Scientific) and agitated at l00 RPM ± 10 RPM for a 21-day period at room temperature (21 ± 2^{o}C).

6.2.4 Chemicals

Sodium Persulfate (> 99%) was manufactured by PeroxyChem (Philadelphia, MA, USA) and bought from Chemco inc. (Québec, QC, Canada). Calcium peroxide > 75% (< 25% calcium hydroxide) was bought from Chemco inc. ACS methylene chloride (99.9%) and ACS hexane

(95%) were provided by Fisher Chemical. Diesel was provided by FCNQ (Fédération Coopérative du Nord Québécois) and was sampled from the main vessel tank (lot MTL-18-9351) in charge of refuelling Nunavik's northern villages in September 2018.

6.2.5 Analytical methods

Physico-chemical parameters on soil were analyzed using methods recommended by the Centre d'Expertise en Analyses Environnementales du Québec (CEAEQ). Organic matter was determined using method MA.1010.PAF.1.0 (CEAEQ, 2003); Total metal content on soil was analyzed using method MA.200.MET.1.1 (CEAEQ, 2013b); Water content in soil was determined following method MA.100.ST.1.1 (CEAEQ, 2017); and pH was measured with a probe (Oakton 05993-28) using method MA.100.PH.1.1 (CEAEQ, 2014). Temperature was measured using iBwetland type G probes provided by Alpha-Mach (Sainte-Julie, QC, CANADA) and with a ± 0.5°C resolution and -40 to +85°C temperature tolerance.

NOD (Natural Oxidant Demand) tests were carried out using 40 g of dry soil in 200 mL deionized water. Sodium persulfate was tested at concentrations of 1, 5, 25 and 125 g/L and activated with a 1 : 2 molar ratio oxidant : activator. After a 48 h period, sodium persulfate concentration was measured with a standard redox titration method using potassium permanganate (Kolthoff *et al.,* 1929). NOD is then determined following Equation (6.5).

$$NOD = V \times \frac{(C_i - C_f)}{m_s} \quad (6.5)$$

Where V represents the water volume, C_i and C_f are respectively the initial and final persulfate concentrations and m_s refers to the dry soil mass. Tests were carried out in triplicates. Particle size distribution < 0.425 mm of soil was determined with a HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Hydraulic conductivity tests were carried out on soil using the constant head method with a Marriott Jar (ASTM D5856) and the Darcy's equation (Equation (6.6)):

$$Q = K \times A \times i \quad (6.6)$$

With Q = flow rate (m^3/s), A = column cross-sectional surface area (m^2), i = hydraulic gradient expressed as dH/dL where L is the column length and H is the hydraulic head. Measurements were done in triplicates with the same Teflon column containing 540 g of representative clean soil (V = 280 mL; A = 19.6 cm^2, L = 14.3 cm) at three different hydraulic gradients. Soil wettability was determined using the contact angle method (Woodward, 1999). The solid surfaces were polished crystals of quartz and feldspar (silicates). Measurements were carried out in triplicates using a conventional laboratory camera and the software FTa32 video 2.1.

Bulk mineral associations were studied by quantitative X-ray diffraction (qXRD) of the soil following the method developed by Eberl (2003).

C_{10}-C_{50} compounds were extracted from the soil and analyzed using the MA.400.HYD.1.1 method recommended by the CEAEQ (CEAQ, 2013a). The method was adapted to ensure a proper diesel extraction from each sacrificial jar. Extracted samples were analyzed by Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer and a Flame Ionization Detector (GC/MS-FID) provided by Agilent, model "7890B Gas Chromatograph", equipped with a Zebron ZB-50 Capillary GC column (30 m x 0.25 x 0.25 µm). Chromeleon quantitative analysis software was used to develop the analytical method and to quantify total petroleum hydrocarbons and singular compounds found in diesel. Certified reference diesel was a "diesel fuel No. 2, 5,000 µg/mL in methylene chloride" provided by Sigma Aldrich. Analytical controls were also analyzed on a regular basis using diesel provided by FCNQ and diluted in hexane at 1,000 µg/mL and 5,000 µg/mL. Analytical control results and associated mass balance, confirmed that C_{10}-C_{50} measured concentrations covered 100% of the initial diesel mass.

6.2.6 Diesel relative concentration and removal efficiency

Diesel relative concentration refers to the proportion (%) of the residual diesel concentration (C) relatively to the initial diesel concentration (C_0) as described in Equation (6.7):

$$Relative\ concentration\ (\%) = \left(\frac{C}{C_0}\right) \times 100 \qquad (6.7)$$

Diesel removal efficiency in soil reflects the proportion (%) of the initial diesel degraded after treatment as described in the following Equation (6.8):

$$Removal\ efficiency\ (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (6.8)$$

Where C_0 is the initial diesel concentration and C is the diesel concentration analyzed in the concerned soil sample once the test is conducted.

6.2.7 Temperature increase

Temperature differences between test jars and control jars were calculated for each measurement step (i) (every 30 minutes) following Equation (6.9):

$$\Delta T_i(\,\mathrm{C}) = T_{i\ (sample)} - T_{i\ (control)} \quad (6.9)$$

Average temperatures were calculated for each batch test condition and compared to the reference average temperature using a bilateral independent Student's *t* test. Temperatures were considered significantly different for probability (*p*) values ≥ 0.05.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Soil properties

Particle Size analysis showed that the representative raft material has the texture of a sandy soil mainly composed of medium sand accounting for 67.5% w/w, coarse sand (16.4%), fine sand (14.0%), gravel (2%) and traces of silt (0.2%). No clay particles were detected (*cf.* Table 6.2).

Table 6.2 Soil texture according to particle size distribution (dry % w/w)

Texture	Gravel	Coarse sand	Medium sand	Fine sand	Silt
Abundance (% w/w)	2	16.4	67.5	14.0	0.2
Particle size (mm)	> 4	2 - 4	0.4 - 2	0.075 - 0.4	< 0.075

According to Table 6.2, the soil texture is representative of coastal and pre-coastal deposits found in the region. These deposits generally lie in a thin cover on underwater proglacial sediments (Aubé-Michaud *et al*., 2017). XRD analysis shows that more than 97.5% of the soil is composed

of silicates and feldspar such as plagioclase (55.7%), quartz (26.6%) and other K-feldspar (15.2%) with traces of pyroxene and amphibole. Table 6.3 geochemical composition is representative of the Archean granito-gneissic type of rock found in the region (Aubé-Michaud *et al.,* 2017). Carbonates (0.6%) come from shell debris.

Table 6.3 Mineral phases in soil and their relative abundance (%)

Minerals	Abundance (%)
Plagioclase	55.8 ± 2.3
Quartz	26.6 ± 2.6
K-Feldspar	15.2 ± 1.4
Carbonates	0.6 ± 0.1
Pyroxene	0.2 ± 0.1
Amphibole	0.7 ± 0.8

Presence of carbonates may be a potential limitation that could affect oxidation performance when using persulfate as an oxidant and can lead to 8% to 10% initial persulfate mass reacting with carbonates in similar experimental conditions (Lominchar *et al.,* 2018). Table 6.4 presents the physico-chemical parameters of the tested soil. The presence of 0.6% carbonates and 0.1% OM (organic matter) content in soil implies a 3.1 g SPS/kg of soil NOD, corresponding to about 2% of the total SPS mass.

Table 6.4 Physico-chemical parameters of the soil

Parameters	Value
OM (%)	0.10 ± 0.05
Carbonates (%)	0.6 ± 0.1
Water content (%)	5
pH	8.3
NDO SPS alkali activated (%)	2
Fe (%)	2.1 ± 0.1

Due to the presence of carbonates and low content of OM, soil pH is relatively high reaching 8.3. Sra *et al.* (2010) experienced a buffering effect of carbonates on hydroxide anions when testing alkali activated SPS to degrade gasoline compounds: the more carbonates in saturated soil, the more base was needed to increase the pH to the desired value. The presence of carbonates

might also increase the CP consumption to reach an appropriate pH. The 2.1% iron concentration in soil is most likely detected under iron oxides forms in quartz sand commonly encountered in arctic and subarctic regions (Nicholson and Moore, 1997).

Wettability analysis using the contact angle method of a diesel drop on quartz and feldspar polished crystals gave respectively $105.1^{o} \pm 3.6^{o}$ and $101.1^{o} \pm 6.8^{o}$ for the measured angle on both crystals. Contact angles >90° confirm that the main mineral phases are water-wet. Since wettability is the relative tendency of a fluid to spread or adhere to a solid surface in the presence of another immiscible fluid, analytical results suggest that diesel has a poor affinity to solid surfaces in comparison to water or air. As oxidation efficiency depends on mass transfer mechanisms between sorbed and solubilized contaminants in the aqueous phase (Liang and Guo, 2012), diesel will be more available to the water base oxidizing solution in that particular context in comparison to the context of oil-wet mineral phases. Hydraulic conductivity (K) tests on saturated soil columns gave a value of $1.6 \pm 0.3 \times 10^{-4}$ m/s and a pore volume counting for 30% v/v. This is representative of sand and gravels (K value ranging from 10^{-4} to 10^{-5} m/s) (Freeze and Cherry, 1979) which is particularly suitable to an ISCO implementation since the limit of hydraulic conductivity identified by Siegrist *et al.,* (2011) in such a context is 10^{-6} m/s.

Considering the results above, arctic soil used to build foundation rafts appears to be well adapted to an ISCO implementation using alkali activated persulfate. Indeed, the rafts are composed of coarse sand that has no particular affinity with petroleum hydrocarbons and a very low OM content. Despite the presence of carbonate compounds, NOD is relatively low regarding alkali activated persulfate and hydraulic conductivity is adapted to ensure an efficient oxidant distribution.

6.3.2 Oxidant concentration selection

The first batch test series was carried out at room temperature over a 21-day period. Three different SPS concentrations were tested based on the SPS : diesel mass ratio. The initial diesel concentration was fixed at 5,000 mg/kg ± 100 mg/kg. SPS to CP molar ratio was set at 1 to 1 in each case. Figure 6.1 shows pH variations in batch test series (A), (B) and (C) and temperature variations in the control jar during the 21-day period. The average temperature in the control jar was 20.6°C ± 0.7°C and variations seen in Figure 6.1 were representative of usual laboratory ambient temperature fluctuations.

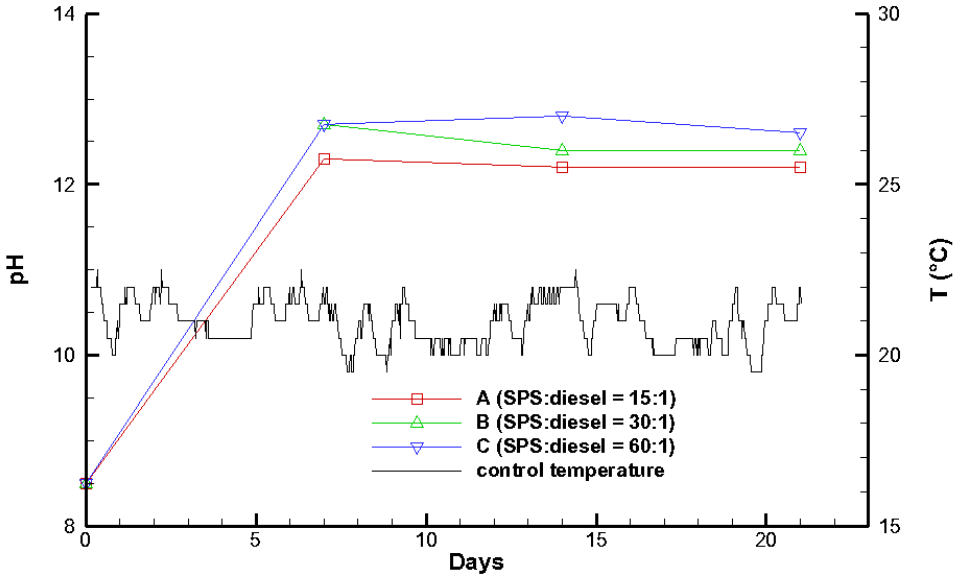


Figure 6.1 **pH variations under batch test series (A), (B) and (C) (mass ratios) and temperature variations T (°C) in the control jar**

Figure 6.2 presents relative concentrations for all conditions and times.. Diesel concentrations in the control sacrificial jar remained unchanged after 21 days since variations were always in the range of the analytical error. Consequently, natural attenuation was not significant and C_0 refers to the initial diesel concentration in each jar (5,000 mg/kg ± 100 mg/kg).

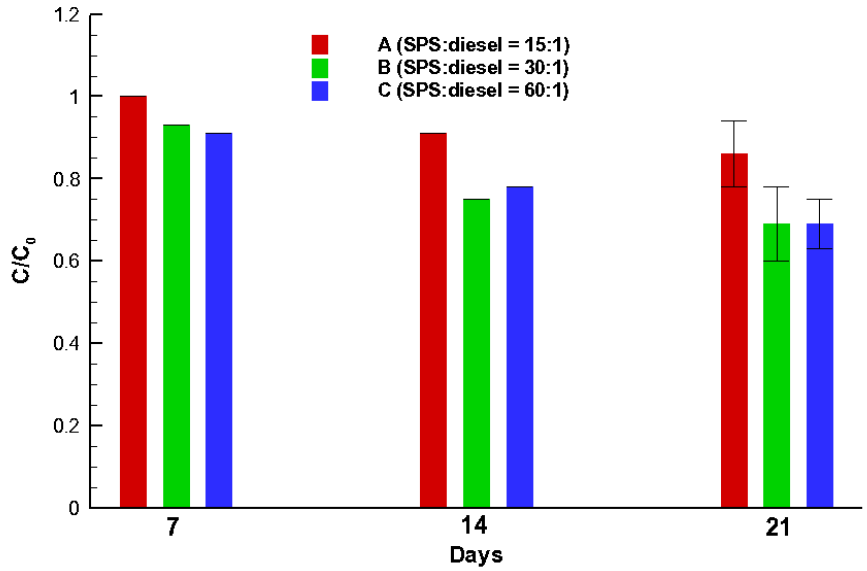


Figure 6.2 **Relative diesel concentration in soil under batch test series (A), (B) and (C) (mass ratios), T = 20.6°C ± 0.7°C, C_0 = 5,000 ppm ± 100 mg/kg**

As seen in Figure 6.1 regarding batch test series (A), an initial pH of 8.5 and a 1:1 SPS to CP molar ratio offers appropriate conditions to increase and maintain pH between 11 and 13 during the 21-day period for the SPS concentrations tested. Figure 6.2 shows that, (A) conditions (15 : 1 SPS to diesel mass ratio) led to a non significant diesel removal after 7 days of oxidation. Relative diesel concentration decreased to 91% after 14 days and reached 86 ± 8% after 21 days. Temperature increase $\Delta T_{(A)}$ = +0.36°C was significantly greater from the reference probe mean. Considering (B) conditions (30 : 1 SPS to diesel mass ratio), Figure 6.1 refers to a pH increase to 12.7 after 7 days before decreasing to 12.4 at day 14 and remains unchanged for the rest of the run. Under such conditions, significant diesel removal occurred at each time step with relative concentrations of 93% after 7 days, 75% after 14 days and 69 ± 9% for the final time point. $\Delta T_{(B)}$= +0.41°C was significantly different from the reference probe but not significantly different from batch test series (A). Sporadic presence of aggregates was noted in batch test (B) last time point.

Considering batch test series (C), $\Delta T_{(C)}$ reached +0.38°C and was significantly different from the control probe but not from batch test series (A) and (B) average temperature. pH increased to 12.7 after 7 days and reached 12.8 at day 14 before decreasing to 12.6 at day 21. Relative concentration decreased continuously from 91% after 7 days, to 78% after 14 days and 69 ± 6% at the end of the run. Presence of aggregates was noticed after 14 and 21 days. The high

concentration of CP added might have led to the liberation of $Ca(OH)_{2(s)}$ in excess following Equation (6.1). $Ca(OH)_{2(s)}$ deposits acted like a cement on jar bottoms, walls and on the particle surfaces forming solid aggregates. Such aggregates might have solubilized over time releasing hydroxide anions and calcium ions following Equation (6.2) but may have affected contaminant amenability to the oxidant during the period of time of the test. Persulfate activation releases sulfate ions following Equations (6.3) and (6.4). In the presence of high concentrations of sodium, coming from the dissolution of SPS, sulfate ions may associate with sodium ions to form sodium sulfate. Sodium sulfate may then react with $Ca(OH)_{2(s)}$ to form calcium sulfate and sodium hydroxide following Equation (6.10). $CaSO_{4(s)}$ deposits may have also contributed to the formation of soil aggregates, for example:

$$Na_2SO_{4\,(aq)} + \mathrm{Ca}\,(OH)_{2(s)} \rightarrow 2\mathrm{NaOH}_{(aq)} + \mathrm{Ca}SO_{4(s)} \qquad (6.10)$$

Suitable alkaline conditions (11 < pH < 13) were obtained for each test series indicating that CP concentration was sufficient to compensate the proton liberation due to the SPS activation reactions (*cf.* equation (6.4)). Average temperatures measured in series (A), (B) and (C) during the oxidation process were significantly higher than the one of the control jar but did not exceed the probe precision (± 0.5°C). A small SPS to diesel mass ratio (15 : 1) led to a poor diesel removal rate after 21 days. When testing higher SPS to diesel mass ratio (30 : 1 and 60 : 1), similar removal efficiencies were obtained (31%) after 21 days but aggregates formation occurred in batch (B) (21 days) and batch (C) (14 days and 21 days). As noted by Yen *et al.* (2011) and Liang and Guo (2012), over a relatively long period of time, diesel degradation rate by SPS is more dependent to diesel solubilisation rate than to the oxidative power of the solution. By limiting diesel transfer to the aqueous solution, aggregates partly made of contaminated soil may have reduced the diesel availability to the oxidant. Considering SPS and CP mass used, (B) condition was the most efficient although CP to SPS molar ratio has to be optimized to limit aggregates formation.

6.3.3 Activator concentration selection

In order to identify the optimal CP to SPS molar ratio leading to an appropriate pH together with a low temperature increase, a low clogging effect due to aggregates and a high diesel removal efficiency, four batch test series (D), (E), (F) and (G) were conducted. A fixed 30 : 1 SPS to diesel

mass ratio was selected and CP to SPS molar ratios of 0; 0.5; 1 and 2 were tested. Initial diesel concentration was set at 5,000 mg/kg ± 100 mg/kg.

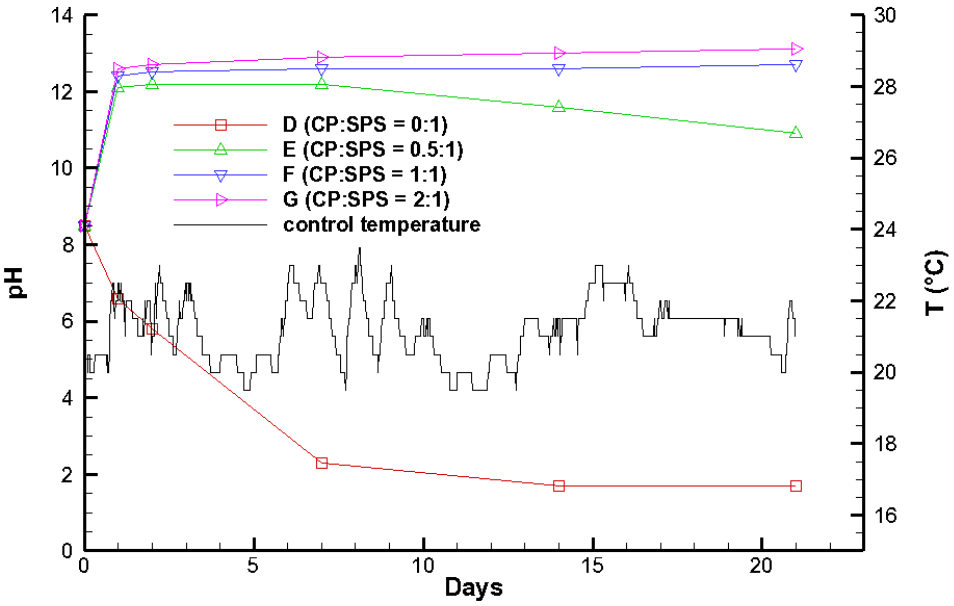


Figure 6.3 **pH variations under batch test series (D), (E), (F) and (G) (molar ratios); temperature variation T(°C) in control jar**

As depicted in Figure 6.3, laboratory temperatures (control temperatures) ranged from 19.5°C to 23.5°C during these series with an average of 21.2°C ± 0.9°C. When the oxidizing solution is composed of inactivated SPS ((D) condition), pH dropped from 8.5 to 6.6 after 24 h. After 2 and 7 days, pH decreased to 5.8 and 2.3, respectively, and then stabilized at 1.7. Inactivated PS can react with targeted contaminants by direct oxidation and the PS degradation may be initiated through homolytic cleavage leading to the production of hydrogen sulfate following Equation (6.11) (House, 1962):

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2\mathrm{HSO}_4^- + \frac{1}{2}O_2 \qquad (6.11)$$

At ambient temperature, this reaction is very slow, following a first order rate coefficient and does not lead to significant diesel removal over time (House, 1962). However, it leads to the production

of protons following Equation (6.11) and is responsible for the pH drop noticed in batch (D). For pH < 3, PS degradation can be favored by the acid-catalyzed Equation (6.12) contributing to the pH drop (House, 1962; Kolthoff and Miller, 1951):

$$S_2O_8^{2-} + H_2O + H^+ \rightarrow \mathrm{H_2SO_5} + \mathrm{SO_4^{2-}} \quad (6.12)$$

Regarding batch test (D), PS direct oxidation of diesel led to 92 ± 6% and 90 ± 2% relative concentration values after 7 and 14 days, respectively (Figure 6.4). pH values were equivalent to those mentioned by Liang and Guo (2012) in similar oxidative conditions and C_0 values. Temperature increase $\Delta T_{(D)}$ = 1.2°C was significantly higher from the control probe mean. When using a 0.5 : 1 CP to SPS molar ratio, pH increases rapidly to 12.1 and 12.2 after one and two days respectively. It dropped to 11.6 at day 14 and to 10.9 at the end of the test (day 21). Despite this significant pH drop due to proton liberation during the activation process, suitable alkali conditions were maintained during the 21 day run. Average temperature increase $\Delta T_{(E)}$ = 1.6°C was significant with a maximum $\Delta T_{(E)\ (max)}$ = 3°C recorded after 48 h. Relative concentration results presented a relatively high variability between replicates for the first time point with a value of 85% ± 8%. It decreased to 81% ± 6% after 14 days and to 75% ± 2% at the end of the run, with no trace of aggregate. With a 1 : 1 CP to SPS molar ratio (batch test series (F)), Relative concentration results were similar to those measured in batch test series (B) with values of 93 ± 1%, 80 ± 2% and 75 ± 7% after 7, 14 and 21 days respectively. Some aggregates were observed in the last time point and may have contributed to the highest variability in replicates results (7%). Average ambient temperature was higher than that of batch test series (D) and (E) with 23.1°C ± 0.8°C. ΔT_F = 1.9°C and a maximum $\Delta T_{(F)\ (max)}$ = 3°C was reached after 12 h. During the run, pH increased from 8.5 to 12.4 after 24 h. It stabilized at 12.6 between day 7 and day 14 and slightly increased to 12.7 after 21 days. Batch test series (G) referred to the highest CP concentration with a 2 : 1 molar ratio to SPS. It led to a rapid pH rise to 12.6 after 1 day and a progressive rise from day 7 to reach 13.1 at the end of the run. Relative concentration quickly dropped to 81 ± 2% after 7 days but was similar to batch test series (F) after 14 days (79 ± 4%) and 21 days (77 ± 7%). Solid aggregates were found in each duplicate after 14 and 21 days and might have impacted the results variability for these two-time points. pH values ≥ 13.0 after14 and 21 days may also have impacted the diesel removal efficiency as mentioned in section 3.2. Batch test series (G) average temperature increase $\Delta T_{(G)}$ = 1.6°C was also significantly higher than the control temperature mean. $\Delta T_{(G)\ (max)}$ reached 3°C and was measured after 29 h and 48 h. When

compared to each other, mean temperatures were significantly different between batches except for batch test series (E) and (G).

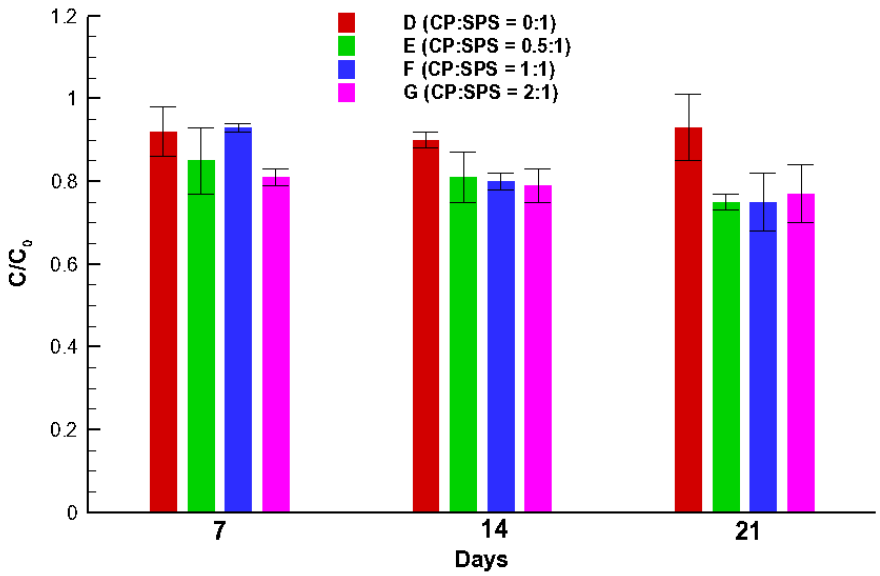


Figure 6.4 **Diesel relative concentration in soil under batch test series (D), (E), (F) and (G) (molar ratios), T = 21.2°C ± 0.9°C, C_0 = 5,000 ± 100 mg/kg**

Regarding batch test series (F) and (G), relative concentrations were consistent with Liang and Guo (2012) results under similar conditions. Using NaOH as an activator, the tests obtained 80% to 85% relative concentration after 14 days and 70% after 28 days. Doubling NaOH molar ratio helped decrease relative concentration values by only a few percentages. In the context of this study, CP to SPS molar ratios ranging from 0.5 to 1 allowed keeping a suitable alkali pH during the run and achieving a diesel removal efficiency of about 25% (as expressed in Equation (6.8)) after 21 days. Considering the projected context of application and an on-site intervention period estimated between 90 to 120 days, this removal rate is considered acceptable since it would lead to the complete degradation of the diesel after the intervention while limiting the temperature increase of the porous medium. However, batch test series (F) condition led to a slight aggregate formation and (E) condition pH may not be sufficient to buffer the protons release, due to SPS activation, over a long period of time. Using high CP to SPS molar ratio (batch (G)) drastically increased the CP mass needed with no benefit regarding diesel removal efficiency. On the contrary, it generated more aggregates and clogging effect in soil that may limit the diesel removal

efficiency. Temperature increases during the tests were all less than 3°C at any time and the lowest average was measured with inactivated SPS.

6.3.3.1 Initial diesel concentration impact

Batch test series (H) and (I) were carried out to verify the impact of initial diesel concentration on the removal efficiency (Figure 6.5). Test durations were equivalent to the previous batch test series but initial diesel concentrations were 5,000 mg/kg ± 100 mg/kg and 7,500 mg/kg ± 150 mg/kg, respectively.

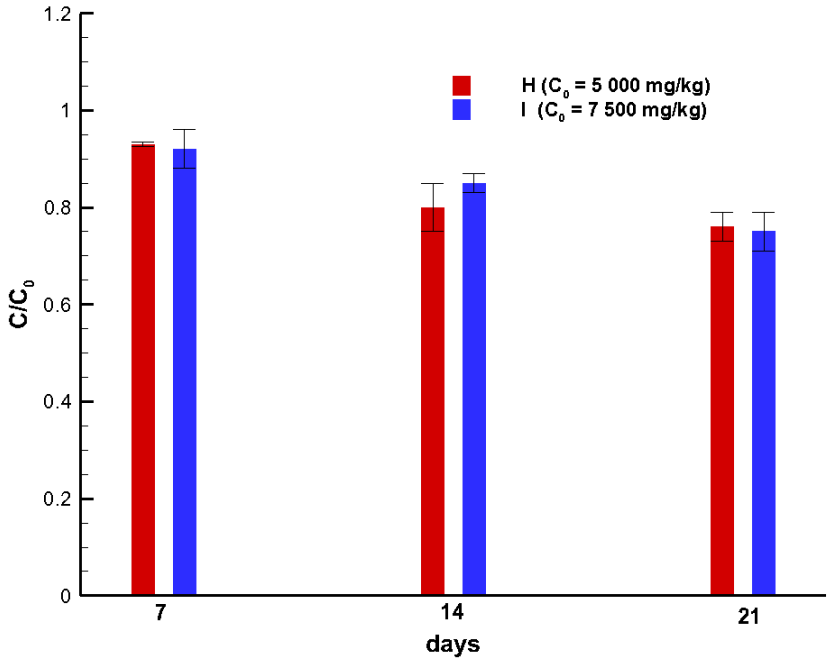


Figure 6.5 **Diesel relative concentration in soil under batch test series (H) and (I) (mass ratio SPS:diesel = 30:1, molar ratio CP:SPS = 1:1) at T = 20.9°C ± 0.7°C**

Relative concentration results were 93 ± 0.4% after 7 days, 80 ± 5% after 14 days and 76 ± 3% at the end of the run. Small soil aggregates formed after 21 days. $\Delta T_{(H)}$ reached 1.6°C at a laboratory temperature of 20.9 ± 0.7°C. Observed pH variations were comparable to batch test series (F) and ranged from 12.7 and 12.9 from day 7 to day 21. In batch test (I) condition, pH rose to 12.7 after 7 days and reached 12.9 at the end of the run. Diesel relative concentration results and variability were very similar to batch test series (F) with 92% ± 4% after 7 days. 85% ± 2% after 14 days and 75 ± 4% at the end of the run. Light aggregates were observed in the last time point jars, though it might not have impacted the variability of results.

In the context of the oxidative conditions of batch (H) and (I), the diesel removal efficiency might not be affected by a 50% variation of the initial diesel concentration. Batch test series (H) achieved 24% diesel removal efficiency and batch test series (I) 25% considering C_0 values of 5,000 mg/kg and 7,500 mg/kg respectively. In both cases, ΔT_{max} did not exceed 3°C at any time and SPS activation rate was sufficient to consume hydroxide anions (*cf.* Equation (6.4)) at an appropriate rate limiting the accumulation of $Ca(OH)_{2(S)}$ and the formation of solid aggregates.

6.3.4 By-product synthesis

As mentioned previously, by-products generated during the SPS activation and the diesel degradation are mainly composed of sodium ions, sulfate ions (Equation (6.3), (6.4)), calcium sulfate (Equation (6.10)), and hydrated lime (Equation (6.1)). The first two compounds are highly soluble and do not represent an environmental issue in the context of this study. These compounds will generally combine to form sodium sulfate (Na_2SO_4) that is stable in solution. Na_2SO_4 may be leached by natural precipitation (rain and snowmelt) into nearby seawater containing such salt in much higher concentrations. However, when a high concentration of sodium sulfate is reached in solution, it can crystallize to form mirabilite ($Na_2SO_4.10H_2O_{(s)}$) when the temperature drops (Denecker *et al.*, 2014). This solid crystal could clog the porous medium progressively and alter the amenability of the oxidizing solution to the contaminant. As for calcium sulfate and hydrated lime, they do not represent an environmental issue either in the context of this study but they can affect the overall diesel removal performance in soil as described before.

6.4 Conclusions

Diesel spills are common in the Arctic and frequently occur under stilted buildings located in the heart of northern villages. Remediation of raft foundation contaminated soil while preserving remaining permafrost can be a difficult challenge. It implies limiting any temperature increase of the subsurface during the operation by excavating the soil, for example. ISCO might be a suitable option since it allows to keep the buildings and soil in place together while achieving acceptable diesel removal efficiency. When dealing with cold and remote regions, the use of an oxidizing solution composed of SPS alkali activated with CP was suggested by Taillard *et al.,* (2021b). In this study, raft foundation soil samples were analysed and showed appropriate properties for an ISCO implementation. The material consists of a sandy soil mainly composed of water-wet silicates and offers a high hydraulic conductivity together with a low organic matter content. Multiple batch tests were conducted over 21-day periods at room temperature in order to select the best experimental conditions and to monitor maximum temperature increase occurring during

the diesel degradation process. Best results were obtained when selecting a 30:1 SPS to diesel mass ratio and a 1:1 CP to SPS molar ratio. Under such conditions, a 25% diesel removal efficiency was achieved after a 21-day period considering initial diesel concentrations of 5,000 mg/kg and 7,500 mg/kg. The mean temperature increase ranged from +1.6°C to +1.9°C during the entire test period while the maximum spontaneous temperature increase did not exceed 3°C. Whereas this removal rate is relatively low in comparison to others ISCO site application, it is considered acceptable in the context of this study. Projected field applications consider a 90 to 120 days intervention period leading to complete diesel degradation while preserving the permafrost. Limitations regarding by-product formation and their potential impact on the treatment have been identified. When using high concentration of CP, the excess of $Ca(OH)_{2(s)}$ together with its low solubility may lead to the formation of soil aggregates. Sodium ions and sulfate ions associate in solution to form sodium sulfate which may then react with $Ca(OH)_{2(s)}$ to form calcium sulfate. $CaSO_{4(s)}$ may also contribute to the formation of soil aggregates. In the context of this study, aggregates might have impacted diesel removal efficiency by reducing diesel amenability to oxidant. In an ISCO context, aggregates may clog the subsurface pores and limit the capacity of the solution to reach the contaminant. Overall results observed in this study tend to validate the hypothesis of Taillard *et al.,* (2021b) in regards to potential acceptable contaminant removal performance together with low temperature increase while using CP activated SPS to remediate representative arctic raft soil contaminated with diesel. However, limitations regarding by-products suggest that there would be advantages to activate SPS with CP prior to its distribution into the subsurface. The confinement of the solid by-products formed during the activation reaction would avoid any clogging of the soil pores and limit the impact of the treatment on the environment.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, Grant RDCPJ520427-17, the Centre d'Études Nordiques (CEN, Center for Northern Studies), the industrial partner in the project, Métox inc., and collaborators Kativik Regional Government (KRG) and Kativik Municipal Housing Bureau (KMHB). Sincere thanks to Véronique Gilbert and Gaëlle Baïlon-Poujol from KRG, and Michel Savignac and Philippe Boucher from KMHB.

7 PERSULFATE ACTIVATED WITH CALCIUM PEROXIDE TO REMEDIATE RAFT SOIL CONTAMINATED WITH DIESELIN ARCTIC VILLAGES: ON-SITE PILOT SCALE STUDY

Persulfate activé par du peroxyde de calcium pour remédier le sol de radier des Villages Nordiques de l'Arctique contaminé au diesel : essais pilotes sur site

Taillard, Vincent [a]; Martel, Richard [b];

Pasquier, Louis-César [c]; Blais, Jean-François [d]; Mercier, Guy [e]

[a]Étudiant Ph.D, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement);
Contribution : Échanges et suivi avec les collaborateurs; design et dimensionnement du procédé; aménagement du conteneur de terrain; aménagement du site et installation des colonnes; prélèvement et contamination du sol; essais sur site; suivi analytique sur site; échantillonnage et préparation des échantillons; suivi analytique en laboratoire; récolte, traitement et interprétation des données; écriture de l'Article et production des figures.

[b]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : validation de la méthodologie expérimentale, conseils et contrôle de l'aménagement du site, conseil et validation du suivi analytique, structure de l'article, relecture et correction.

[c]Professeur adjoint, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[d]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

[e]Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9.
Contribution : Relecture et correction.

À soumettre auprès de la revue *Science of the total Environment*, juillet 2021

ABSTRACT

A pilot field study was conducted in a Canadian northern village (NV) to assess the remediation efficiency of sodium persulfate (SPS) alkali activated with calcium peroxide (CP) to degrade diesel from Arctic raft soil. A minimum temperature increase in the subsurface due to overall process reactions was allowed since it was imperative to preserve the integrity of the remaining permafrost. The test was performed with two soil columns of 370 L buried in the ground. The columns were contaminated with 7,500 mg diesel/kg representative raft soil that was matured for a period of 11 months. The continuous delivery by gravity and the static presence of the oxidizing solution was made over a 33-day period and SPS concentration, pH and temperatures, were monitored during the experiments. SPS was activated prior to its use and activation by-products, in the form of sludge identified as a mixture of hydrated lime, calcium sulfate and sodium sulphate, were deposited at the bottom of the oxidizing solution tank during operation. The maturation period resulted in important natural attenuation of diesel (47%), including light PAHs, that occurred in the shallower horizons of the soil profile. About 35% of the remaining diesel, after the maturation period, was removed by chemical oxidation during the operation period on site. The temperature increase measured during the SPS activation process was not significant while temperature increase due to diesel degradation by oxidation in the subsurface was below 4°C. To achieve such results, the oxidizing solution must be cooled to subsurface temperature before its distribution. The soil columns were not clogged by the by-products (sludge constituents) as indicated by hydraulic testing on soil before and after oxidative treatment.

KEYWORDS

sodium persulfate, oxidation, calcium peroxide, diesel, arctic, contaminated soil, pilot scale, field test, soil column test

ABREVIATIONS

CP	Calcium Peroxide
FCNQ	Fédération des Coopératives du Nouveau Québec
GC-FID	Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer and a Flame Ionisation Detector
ISCO	*In Situ* Chemical Oxidation
K	Hydraulic conductivity
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid
NOD	Natural Oxidant Demand
NV	Northern Village
OM	Organic Matter
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PHCs	Petroleum Hydrocarbons
PV	Pore volume
PS	Persulfate
SPS	Sodium Persulfate
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
XRD	X Ray Diffraction
SS	Stock Solution
RES0	Tank containing the stock solution
C1	Column 2
C2	Column 1
CCS	Recirculated oxidizing solution
CT	Control column
TRE	Total Removal Efficiency
NARE	Natural Removal Efficiency
ORE	Oxidation Removal Efficiency

7.1 Introduction

7.1.1 General context of the study

For the last 30 years, the circumpolar Arctic regions have experienced a relatively high economic development rate associated with mineral and petroleum exploration and exploitation activities (Camenzuli and Freidman, 2015; Filler *et al.,* 2006, 2008). In the Canadian Arctic, the high birth rate (NSIDC, 2020; Turunen, 2019; Haavisto *et al.,* 2016) together with the affluence of temporary workers led to a significant increase of housing unit construction in northern villages (NV). Since this region is not connected to the national electrical grid, the main source of energy available is diesel fuel, which is used to produce electricity, to run vehicles and to produce heat in institutional, industrial and accommodation buildings. Regarding NV context, diesel is stored in specific tanks attached to each building, the volumes of which can vary from one cubic metre to several thousand cubic metres depending of the type of utilization: heating of the housing units, power plant or main local depot. This particular set up together with local limited resources and expertise leads to a lack of infrastructure maintenance and a lack of vigilance from people in charge of refuelling the tanks or detecting potential leakage (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020). Consequently, small diesel spills are frequent and, in most cases, affect the raft foundation material composed of local coarse sand and gravel with suitable geotechnical properties. A metallic adjustable infrastructure acting as stilts lies directly on the top of the raft layer in order to support the building and to allow sufficient air circulation to prevent any heat transfer from the buildings to the ground (Government of Québec, 2017). This specific arrangement has been developed to preserve the building's structural integrity from soil deformation due to freeze and thaw cycles occurring in the active layer of soil (Brown *et al*., 2000), and to preserve remaining permafrost (IPA, 2020; Anderson and Anderson, 2010; Ritter *et al.,* 2002). When diesel spills affect the raft zone located below the buildings, the most widespread remediation method consists of moving the building, excavating the contaminated raft soil and sending it by boat to an appropriate landfill facility located in a temperate region (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020; KMHB, 2018). This management solution implies very high operational costs (in the range of 500 KCAN$) together with social issues due to resident relocation during operation (Government of Québec, 2017) as well as environmental issues since bulk extraction can be more damaging than the initial spill itself (Filler *et al.,* 2006). Therefore, local governmental institutions are actively looking for an economical and eco-responsible solution to remediate diesel spills within a reasonable period of time and without moving the building (Taillard and Baïlon-Poujol, 2020). The innovative remediation method should be suitable to the regional context and limitations and should not

contribute to the thawing of the remaining permafrost. In a previous study, we have closely studied the overall problematic, the local context and limitations in order to identify adapted suitable remediation method. We reported that an ISCO remediation method involving Sodium Persulfate (SPS) activated with Calcium Peroxide (CP) would be particularly suitable in regards to implementation options and technical feasibility, by-product genesis and remediation delays among other parameters (Taillard *et al.* 2021b). A previous study (Taillard *et al*. 2021a) tested the method in a laboratory scale batch test study on representative Arctic raft soil artificially contaminated with local diesel. Physico-chemical and geotechnical analysis confirmed that the raft soil was particularly suitable to an ISCO implementation. The highest diesel removal rate was obtained when applying a 30:1 SPS to contaminant mass ratio and a 1:1 CP to SPS molar ratio. In such conditions, 25% of the diesel was degraded after a 21-day period. Maximum temperature increase was less than 3°C while the average temperature increase was less than 2°C during the runs. Limitations have been pointed out regarding by-product genesis and potential clogging of the subsurface due to $Ca(OH)_{2(s)}$ and $CaSO_{4(s)}$ formation during the SPS activation process .

7.1.2 Persulfate activation

Persulfate alkali activation has the advantage to lead to the creation of multiple radicals, the reactivity of which depends on the species (Sra, 2010; Corbin, 2008). Chemical reactions involved are complex and the literature refers to different mechanisms. The reduction of persulfate ion by hydroxide ion may lead to the creation of sulfate anions, hyperoxide anions and hydroxyl radicals following Equation (7.1) (Watts, 2011). Alkali conditions might induce the hydrolysis of persulfate anions and lead to the production of hydroperoxide anions. Hydroperoxide anions would then reduce other persulfate anions to produce sulfate anions and the sulfate radical. At the same time, the hydroperoxide anion is oxidized to a superoxide radical and protons are released following Equation (7.2) (Furman*et al.,* 2010). The reaction of sulfate radicals with water may also form hydroxyl radicals and protons following Equation (7.3) (Hayon*et al.,*1972). The reactions involved are :

$$2S_2O_8^{2-} + 5OH^- \rightarrow 4SO_4^{2-} + O_2^{-\cdot} + OH^{\cdot} + 2H_2O \quad (7.1)$$

$$2S_2O_8^{2-} + HO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{-\cdot} + H^+ + O_2^{-\cdot} \quad (7.2)$$

$$SO_4^{-\cdot} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot} + H^+ \quad (7.3)$$

Corbin (2008) refers to the possible conversion of sulfate radicals to hydroxyl radicals when reacting with hydroxyl anions (Equation (7.4)). Hydrogen peroxide might be formed by the combination of two hydroxyl radicals (Equation (7.5)) and, then, might decompose to form hydroxyl radicals and superoxide anions (Equation (7.6)) and can also react with hydroxyl anions to form hydroperoxides anions following (Equation (7.7)). The relevant equations are:

$$SO_4^{-\cdot} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\cdot} \quad (7.4)$$

$$OH^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 \quad (7.5)$$

$$H_2O_2 + HO_2^{-\cdot} \rightarrow O_2^- + OH^{\cdot} + H_2O \quad (7.6)$$

$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^- + H_2O \quad (7.7)$$

PS ions can also react with targeted contaminants by direct oxidation. House (1962) refers to an homolytic cleavage leading to the production of hydrogen sulfate following Equation (7.8):

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2 \quad (7.8)$$

At ambient temperature, the reaction kinetics are very slow leading to a poor removal efficiency over time (House, 1962). Nonetheless, it leads to the production of protons following Equation (7.2) that might affect pH. For acidic pH < 3, PS degradation (Equation (7.9)) is favoured by the acid-catalyzed reaction leading to the production of more protons (House, 1962; Kolthoff *et al.,* 1951):

$$S_2O_8^{2-} + H_2O + H^+ \rightarrow H_2SO_5 + SO_4^{2-} \quad (7.9)$$

Persulfate can be alkali activated by different reagents (Watts, 2011; Siegrist *et al.*, 2011; USEPA, 2006). CP has the advantage to be available under a solid powder form that is very stable and thus easy to transport and manipulate during ISCO operation (Lu *et al.,* 2017). CP is almost insoluble in water but will release H_2O_2 and calcium hydroxide (Equation (7.10)) following its hydration rate (Wang *et al.,* 2016; Northup and Cassidy, 2008). H_2O_2 shows a redox potential of E_0=1.8V and could be considered as a strong oxidant at pH<12 (Bruxton *et al*., 1988) but It has poor performance when considering direct oxidation of organic contaminants (Watts and Teel, 2005). H_2O_2 shows a better reactivity with inorganic compounds, such as soil minerals and inorganic anions, leading to the production of free radicals. As H_2O_2 reacts in water to generate O_2, following Equation (7.11), CP is also considered to be an efficient source of 0_2 (Equation 12) in the subsurface for microorganisms (Lu *et al.,* 2017; Wang *et al*., 2016; Heitkamp, 1997). The sequence of Equations is:

$$CaO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + Ca(OH)_2 \quad (7.10)$$

$$2H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (7.11)$$

$$CaO_2 + H_2O \rightarrow 0.5O_2 + Ca(OH)_2 \quad (7.12)$$

$Ca(OH)_2$ released following Equations (7.10) and (7.12) has a low solubility in water (1.7 g/L at 20 °C) and will hydrate progressively (Equation (7.13)) liberating hydroxide anions and calcium cations:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad (7.13)$$

The slow-release rate of hydroxides anions creates ensure a continuous and progressive PS alkali activation when the pH reaches 11 (Cassidy and Irvine, 1999).

Depending on the literature consulted and the type of contaminant to remediate, the pH value recommended to properly activate PS can vary between 10 and 14 (Lominchar *et al.*, 2018; Sra *et al.*, 2013; Liang and Guo, 2012; Siegrist *et al.,* 2011; Sra, 2010). However, best results regarding PHC degradation have been observed when the pH was maintained between 11 and 13 (Lominchar *et al.*, 2018; Sra *et al.*, 2013; Sra, 2010). In most cases, when temperature increase is not an issue, alkali activators are NaOH or KOH salts since these chemicals are available, economic, and present a high solubility in water. Hydroxide anion to oxidant molar ratio needed to raise the pH ranges from 1:1 to 4:1 depending on soil and contaminant type (Taillard *et al.*, 2021a; Lominchar *et al.,* 2018; Corbin, 2008; Zhao *et al.,* 2013).

In the context of an ISCO application, the PS activation step occurs in the subsurface and in the presence of the targeted contaminant. This is generally achieved considering two methods that require adapted injection wells and a saturated soil context: (i) PS solution is injected together with the activator into the contaminant plume; (ii) activator is injected dissolved or under a water pulp form into the subsurface, then, the PS solution is injected independently. In both cases, activation by-products accumulate in the subsurface and tend to clog the soil pores. Consequently, the soil hydraulic conductivity decreases progressively and with it, the contaminant amenability to the oxidizing solution. This phenomenon was experienced in a previous work (Taillard *et al.* 2021a).

7.1.3 Diesel remediation

Diesel is composed of petroleum hydrocarbons (PH) ranging from C_{10} to C_{20} and includes 64% aliphatic compounds, 35% aromatic compounds, including PAHs, and 1-2% olefin compounds. PAHs are complex chemicals made of multiple aromatic rings, they are recalcitrant and

carcinogenic compounds (ATSDR, 1995). The Proportion of PAHs can vary depending on diesel age and origin as some are more persistent than aliphatic and other aromatic compounds (Lominchar *et al.,* 2018). Diesel can be degraded by oxidation reactions leading, ideally, to its entire transformation into water, carbon dioxide and salts. In most cases, partial oxidation results in the formation of degradation by-products that are generally more biodegradable than the initial pollutants. When considering PS activated with CP, the most reactive species involved in the process are the sulfate radical ($SO_4^{2-\cdot}$) and the hydroxyl radical ($OH^{\cdot}$). Other less reactive species, depending on the reactions mechanisms (*cf.* section 1.2, Equations (1) to (7)) can participate in the persulfate activation process or react directly with diesel. Inactivated persulfate anions have also the ability to degrade diesel by direct oxidation, capturing electrons according to Equation (8).

The main objective of this study was to test and document the diesel removal efficiency of an ISCO process based on SPS activated with CP applied at a pilot scale in a Canadian northern village. About one ton of a representative raft soil artificially contaminated with diesel was buried into two columns (370 L each) to simulate a small spill occurring under an Arctic stilted habitation unit. The oxidizing solution, after being activated in a tank, was distributed by gravity on top of both columns. SPS concentration, temperature increase and pH variation occurring in the subsurface were monitored during the operation. Diesel removal efficiency was determined and activation by-products were quantified and characterized.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Managing a research project in a northern village

The research project included two months of fieldwork in the heart of the Inuit community of Inukjuak (Nunavik, QC, Canada). Prior to the pilot test, representative soil was sampled and meetings with local project partners, authorities and community leaders took place on two occasions. A better understanding of the overall issues sharing reciprocal visions and providing details on the needs and challenges of the different collaborators were addressed and discussed. In addition to the universal codes concerning ethics and professional conduct, key aspects leading to positive, respectful and collaborative research projects were considered during the project (ARCUS, 2020; INQ, 2017; APNQL, 2014; ITK and NRI, 2007; ACUNS, 2003). Among other aspects, the focus was made on being present, communicating, listening, respecting, and showing interest in the history, the socio-economic context of the region and in the local culture (literature, music, art, botanical knowledge, crafts) including daily habits (fishing, food, fruit picking) and language (Tondu *et al.,* 2014).

7.2.2 Site selection

An appropriate site was identified in the heart of the village of Inukjuak (58.45468; -78.10139) located on the shore of Hudson's Bay in the northern part of Québec called Nunavik (Québec, Canada). The natural soil surrounding the buried columns was composed of representative raft foundation soil. Figure 7.1 shows a conceptual representation of the on-site experimental set-up :

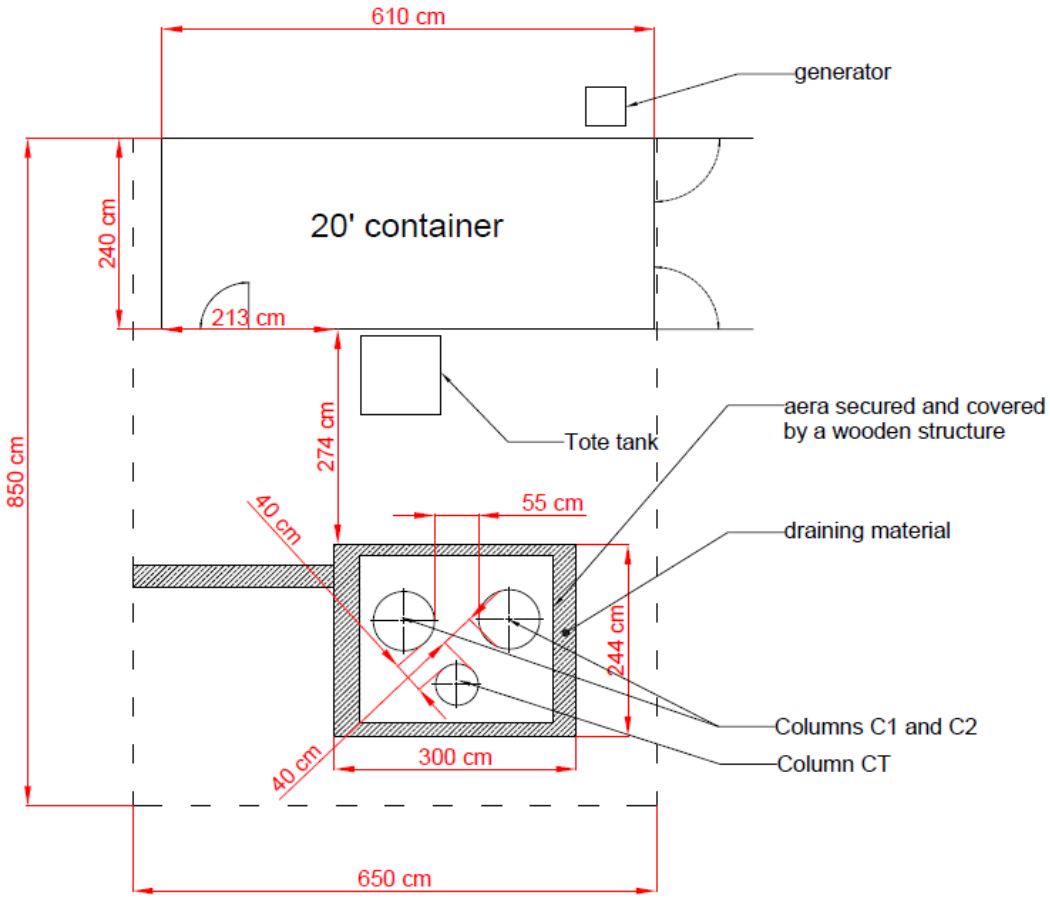


Figure 7.1 **Conceptual representation of the on-site experimental set-up**

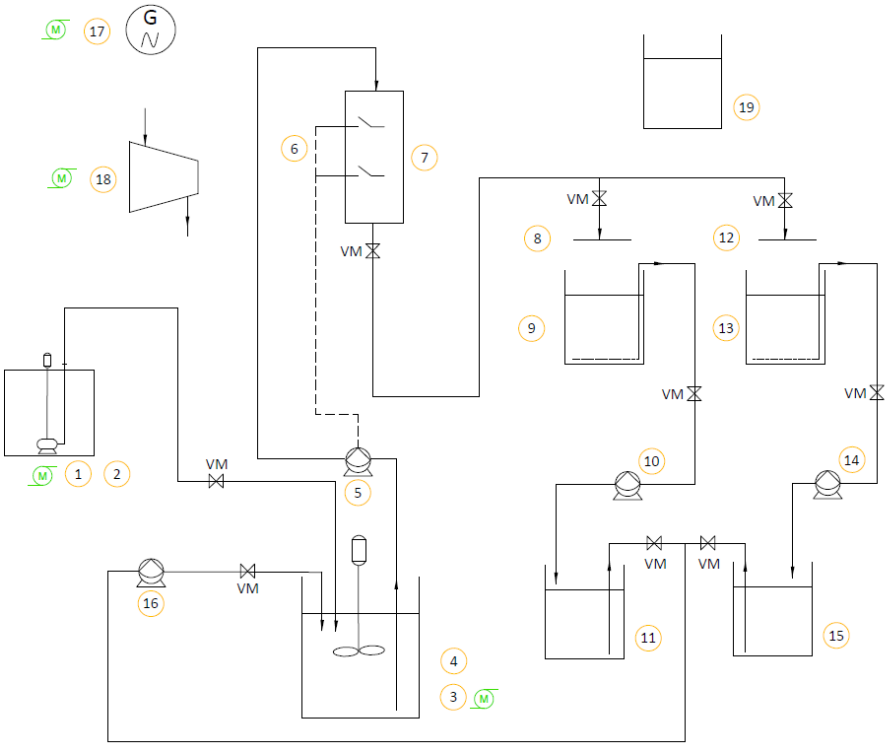
7.2.3 Artificial contamination and column preparation

During August 2019, about 1.5 tons of uncontaminated raft soil was collected from the municipal sand pit exploited as the main source to build raft foundations for stilted buildings. Stones and gravel (> 4 mm) were removed from the soil by manual sieving. One 150-L column (dimension 53 cm diameter, 100 cm long) was used as a control (CT) and two 370-L columns (dimension 71 cm

diameter, 110 cm long) were used as treated duplicates (C1 and C2) for the field test. In order to facilitate pumping and recirculation of the oxidizing solution, C1 and C2 were equipped with horizontal strainers lying on the bottom of the columns and covered with 8 cm of non-contaminated draining material. All three columns were filled with soil artificially contaminated soil with 7,456± 6 mg of diesel /kg of humid soil (Scale Acculab, Vicon) (7,727± 6 mg of diesel/kg of dry soil). C1 and C2 were composed of 14 layers of 36.2±0.2 kg (Scale Detecto DR400C) for a total of 507 ± 2,8 kg each. CT was filled with 12 layers of 18.6± 0,1 kg for a total 223± 1,2 kg. Each soil layer added in the columns was levelled, compacted with a 40 cm diameter manual compactor of 5 kg and scarified 1 cm deep on its surface. Scarification lines were concentric and aimed to make the link between each layer and to avoid preferential flow paths. The apparent density of the contaminated soil in the columns (1.80 to 1.84 g/cm^3) corresponds to the average raft soil foundation apparent density. Once filled, the level of soil inside the columns was aligned with the increase of the surrounding natural soil. The columns were covered with a plastic top equipped with a vent, allowing the soil to breathe. A wooden structure covered with an impermeable plastic layer was set on top of the columns (Figure 7.1). The structure was made to protect the set-up from bad weather, water infiltration and any unwanted visit. The site was left as described for an 11-month maturing period, corresponding to the average intervention delay when a spill is detected. The structure was inspected for integrity on a regular basis.

7.2.4 Oxidizing solution preparation, distribution and recirculation

Figure 7.2 presents a simplified flowchart of the oxidizing solution distribution and recirculation.



numéro	équipement
1	sub-pump
2	tote tank
3	stirrer
4	tank RES0
5	pump FAP 1
6	instrumentation
7	vertical constant head tank
8	delivery unit C1
9	column C1
10	pump FAP 2
11	RES1
12	delivery unit C2
13	column C2
14	pump FAP 3
15	tank RES2
16	pump FAP 4
17	air compressor
18	generator
19	column CT

Figure 7.2 Simplified flowsheet of the oxidizing solution distribution and recirculation

Initially 1000-L of NV water was stored in aplastic tote tank on site. 600 L were transferred to a 800-L plastic tank (RES0) and 223.4± 0.1 kg of SPS were added. This Stock Solution (SS) was mixed for 60 min at 1,500 RPM with an agitator (lightning SPX, direct drive i-series) equipped with a stainless steel shaft and propeller. CP was added to the solution by increments of 740 ±0.1 g (*cf.* Figure 7.3) until the solution reached a pH between 10 and 13 (pH meter Thermo Scientific Orio Star A111 B, probe Oakton 05993-28). For each CP addition, the solution was agitated for 5 min at 1,500 RPM and then settled for 90 min before measuring the pH. The SS was then pumped to a constant head vertical cylinder tank (60 L capacity) by means of a polypropylene diaphragm pump (model Marathon MP01P and M05, Warren rupp inc., Mansfield, OH, USA). To avoid alteration of the surficial soil, 45 kg of coarse granitic gravels (20 to 30 mm particle size) were spread on top of both columns, forming a 8 cm thick top layer. The SS flowed by gravity from the constant head tank to the C1 and C2 distribution system with a flow rate of 1.3 ± 0.1 L/min in each column. The distribution set up was composed of a network of black

polyethylene pipes (1/4'') perforated (1/16'') running on a stainless grid 20 cm above the C1 and C2 soil surface.

The continuous SS distribution and recirculation was carried out for about 5 to 6 h per day during 33 days of operation. This phase of the treatment was called *''dynamic pore phase''* since the oxidizing solution kept flowing through the soil pores by gravitational infiltration.

During the recirculation step, 20 L of solution were pumped (8L/min flowrate) from each column every 15 min and accumulated in two 120 L polypropylene tank, RES1 (containing C1 solution) and RES2 (containing C2 solution). A recirculating loop was completed when 100L of recirculated solution (called CCS) was collected and temperature and pH were measured in RES1 and RES2. CCS was then pumped back to the main tank RES0 and mixed for 5 min with SS. Temperature and pH were measured in SS and CP was added by increments of 740 ±0.1 g (*cf.* Figure 7.3) to maintain a pH value between 10 and 13.

For 18 to 19 h per day, C1 and C2 were filled with SS to a level equivalent to the top of the gravels layer. This phase of the treatment was called *''static pore phase''* since the soil was fully saturated with SS.

7.2.5 Analytical methods

7.2.5.1 On site analysis

SPS concentration in solution was determined using a permanganate back-titration of ferrous ammonium sulfate method using a field test kit (Klozur persulfate Test K-Kit) manufactured by PeroxyChem (Philadelphia, MA, USA). pH was measured using method MA.100.PH.1.1 (CEAEQ, 2014). Subsurface temperature was measured using iBwetland type G probes manufactured and provided by Alpha-Mach (Sainte-Julie, QC, CANADA) with ± 1°C accuracy, ± 0.5°C resolution and -40°C to +85°C temperature tolerance range. Solution and soil surface temperature were determined with an infrared thermometer (Omega OS423HT-LS) with a ± 1°C accuracy, ± 0.1°C resolution and -10°C to 200°C temperature tolerance range. It was manufactured and distributed by Omega engineering (Norwalk, CT, USA).

7.2.5.2 Laboratory analysis

Once the treatment period on soil was completed, the oxidizing solution was entirely pumped from C1 and C2. The soil was removed from columns CT, C1 and C2 and sampled layer by layer following an incremental sampling methodology. Twelve sub-samples were collected from each 8 cm thick layer to make a composite sample. Duplicates were generated every three layers. All

samples were kept frozen at -20°C until laboratory analysis. C_{10}-C_{50} compounds were extracted from the soil and analyzed using the MA.400.HYD.1.1 method recommended by the CEAEQ (CEAQ, 2013a).The extracts were analyzed by Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer and a Flame Ionisation Detector (GC-MS-FID) provided by Agilent, model "7890B Gas Chromatograph", equipped with a Zebron ZB-50 Capillary GC column (30 m x 0.25 x 0.25 µm). "Diesel fuel no 2, 5,000 µg/mL in methylene chloride" provided by Sigma Aldrich and diesel provided by FCNQ (Fédération des Coopératives du Nouveau Québec) were used as certified material.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were extracted and analyzed following the MA.400.HAP.1.1 method (CEAEQ, 2016). Certified Solid control CRM104-50G provided by Sigma-Aldrich (lot LRAC2332) was used during the extraction process. Extracts were analyzed with a Gas Chromatography coupled with an ISQ Mass Spectrometer (GC-MS) provided by Thermo Scientific, model "Trace 1310 Gas Chromatograph", equipped with a ZebronZB semi-volatile column (60 m × 0.25 mm × 0.25 µm). Internal standard used during analysis was a mix of phenanthrene D10 and perylene D_{12} provided by Sigma-Aldrich. Method and standards were developed using H-QME-01 PAH standard (Quebec Ministry of Environ. PAH Mix) provided by Accustandard.

Total metal content in soil and sludge were determined using method MA.200.MET.1.1 (CEAEQ, 2013b); Sulphur concentration in SS was determined using analytical method MA.200.MET.1.2 (CEAEQ, 2020). Hydraulic conductivity tests were carried out on soil using the constant head method with a Marriott Jar (ASTM D5856) and the Darcy's equation $Q = K \times A \times i$. With Q = flow rate (m^3/s), A = column cross sectional surface area (m^2), i = hydraulic gradient expressed as dH/dL where L is the column length and H is the hydraulic head. Bulk mineral associations were studied by quantitative X-ray diffraction (qXRD) following the method developed by Eberl (2003).

7.2.6 Chemicals

Sodium Persulfate (> 99%) was manufactured by PeroxyChem (Philadelphia, MA, USA) and bought from Chemco inc. (Québec, QC, Canada). Calcium peroxide > 75% (< 25% Calcium hydroxide) was bought from Chemco inc. ACS methylene chloride (99.9%) and ACS Hexane (95%) were provided by Fisher Chemical. Diesel was provided by FCNQ and was sampled from the main vessel tank (lot MTL-18-9351) in charge of refueling Nunavik's Northern Villages in September 2018.

7.2.7 Calculation

Diesel relative concentration refers to the proportion (%) of the residual diesel concentration (C) relative to the initial diesel concentration (C_0) as described in Equation (7.14):

$$Relative\ concentration\ (\%) = \left(\frac{C}{C_0}\right) \times 100 \qquad (7.14)$$

Since C1 and C2 columns were duplicates, CC nomenclature was used to present average diesel concentration measured in C1 and C2. Residual diesel concentration in CC and CT are presented under the form of relative concentration ratios CC/C_0 (%) and CT/C_0 (%) obtained at different depths and calculated following Equation 14. The first ratio gives the mean residual relative concentration of diesel measured in C1 and C2 (CC) in reference to the initial concentration C_0. The second ratio represents the residual relative concentration of diesel measured in the control soil column CT, in reference to the initial concentration C_0.

Diesel removal efficiency reflects the proportion (%) of the initial diesel degraded after treatment as described in Equation (7.15):

$$\text{Removal efficiency}\ (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \qquad (7.15)$$

Where C_0 is the initial diesel concentration in soil and C is the diesel concentration analyzed in the concerned column.

Natural attenuation removal efficiency (NARE) refers to the natural attenuation that was occurring during the one-year maturing phase in CT and CC. It is calculated using equation 7.15 and considering C_0 as the initial diesel concentration and C as the concentrations measured in CT at the end of the intervention period. Oxidation removal efficiency (ORE) refers to the diesel degraded by oxidation during the intervention. It is calculated using Equation (7.15) : C_0 refers to the final CT concentrations and C refers to the final CC concentration. The total removal efficiency (TRE) corresponds to the sum of NARE and ORE, which represents the proportion of initial diesel removed after the maturation and the intervention periods.

7.3 Results and discussion

In the following section, SS refers to the oxidizing solution before its distribution into C1 and C2. CCS refers to the oxidizing solution pumped from C1 and C2.

7.3.1 Soil properties

The soil tested was a sandy soil composed of 67.5% w/w medium sand (0.4 to 2 mm) 16.4% w/w coarse sand, 14.0% w/w fine sand, 2% w/w gravel and traces of silt (0.2%) but no clay particles. XRD analysis showed that more than 97.5% of the soil was composed of silicates and feldspar such as plagioclase (55.7%), quartz (26.6%) and other K-feldspars (15.2%). Traces of carbonates (0.6%) coming from shell debris were detected as well as 0.1% w/w of Organic Matter (OM). Soil pH was relatively high reaching 8.3. Natural Oxidant Demand (NOD) was equivalent to 3.1 g SPS/kg of soil. Finally, saturated hydraulic conductivity (K) of soil was $1.7.10^{-4}$ m/s ± $4.5.10^{-5}$ m/s with a total porosity of 38%, which is representative of an unconsolidated sand and gravel (Freeze and Cherry*,* 1979).

7.3.2 Persulfate alkali activation

PS was alkali activated directly in the main process tank RES0, prior to its distribution. This activation method offered the possibility to settle and accumulate any solid by-products in the main tank RES0 (Taillard *et al.,* 2021a). Given the absence of OM or reactive minerals in RES0, H_2O_2 produced during the hydration process *(*Equation (7.10)) may have only reacted with PS salts and participated in the activation process (Watts and Teel, 2006; Block *et al.,* 2004). Finally, the high persistence of activated PS (Siegrist *et al*., 2011; USEPA, 2006) ensured a good reactivity of the oxidizing solution until its distribution into the subsurface. Figure 7.2 presents the punctual mass and the cumulated mass of CP added in the RES0 tank and the pH measured in SS and CCS. At day zero 223.4± 0.1 kg SPS were added in SS and a pH of 6.3 was measured once all the SPS solubilised. At day one, 1.9 kg of CP were mixed in SS to increase the pH to a value above 11. At this point, SS was distributed into both columns (C1 and C2) from day 1 to day 33. Although a proper alkali pH was reached at day one in SS, after each recirculating loop, pH measured in CCS was about 6 reaching a maximum of 7.75 when the number of daily recirculation loops was greater than or equal to 4 (day 3). A transition phase occurred between day 11 and day 13: CCS pH raised progressively and stabilized over 10 from day 13 to day 33.The first 13 days of the experiment refers to the *"adjustment period".* The period from day 13 to day 33 refers to the *"treatment period"*, pH was kept above 11 at all times in SS and

C1 and C2. *''Post-treatment period''* refers to the period after day 33: the oxidizing solution was no longer distributed in C1 and C2 but SS was still being monitored (day 33 to day 40).

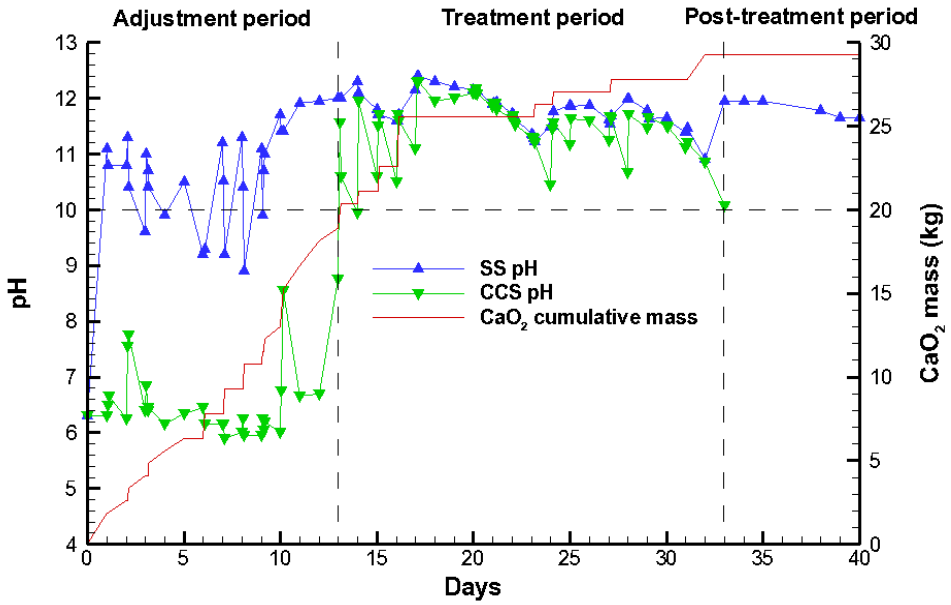


Figure 7.3 **pH variation in SS, C1 and C2; CaO_2 punctual mass and cumulated mass added in RES0 tank**

The adjustment period required a total CP mass of 18 kg representing about 2/3 of the total CP mass required for the test duration. During this period, CP was added on a daily frequency in the RES0 tank by increments of 750 g after each recirculating loop, inducing pH oscillations between 8.9 and 11.3 in SS, as seen in Figure 7.2. SS pH progressively reached a value of 12 between day 10 and day 13 and stabilized at 11.8 ± 0.3 for the rest of the test. During the treatment period, CCS pH was 11.5 ± 0.5 and observed fluctuations followed those measured in SS and were directly linked to the punctual mass of CP added in the RES0 tank. The daily average standard deviation associated with pH measurements in column duplicates (C1 and C2) during the adjustment and the treatment period was 0.10 with a maximum of 1.06 during the transition phase (day 10 to day 13).

During the adjustment period, it is assumed that SS was partly buffered by the soil just after its distribution in the columns. This might have led to a rapid pH drop below 10 in CCS after each

recirculation loop (Figure 7.2). The initial SS pH may not have been high enough to compensate the soil buffering effect in C1 and C2. During the first 10 days, SS pH was oscillating around 10: increasing when CP was added in the RES0 tank and decreasing when CCS was mixed back with SS. From day 11 to day 40, SS pH reached 12 and was able to buffer the recirculated CCS. At this point, adapted alkali activation conditions were maintained in SS. Lower pH values measured in CCS (in comparison to SS) during the adjustment period might be due to PS direct oxidation with diesel following Equation (7.8). It released additional protons and lowered CCS pH to about 6 (initial soil pH = 8.3). The presence of carbonates might also have contributed to the buffering capacity of the soil toward hydroxide ions as noted by Sra (2010) and Lominchar *et al.,* (2018).

After 13 days, it is assumed that the soil was buffered since CCS pH reached 11 and stayed above 10 during the entire treatment period. Fluctuation of pH in CCS and SS over the same period can be explained by the proton's liberation (Equation (7.2) and (7.3)) due to the PS activation mechanisms occurring in C1, C2 and in the RES0 tank and by the CP added in the RES0 tank leading to hydroxide anions liberation (Equation 13). During the static pore phase, protons released by the PS activation process occurring in CCS were not buffered by the liberation of hydroxide anion due to $Ca(OH)_{2(s)}$ solubilisation. pH values were consequently systematically slightly smaller than the ones measured in SS. During the post-treatment period, the progressive pH drop measured in SS suggests that the PS activation process was still taking place.

Figure 7.3 presents the evolution of PS concentration (g/L) during the experimental period in the RES0 tank containing the SS. Note that when PS is activated, it is converted to different reactive species and ions following Equations (7.1) to (7.4). It is assumed that the difference between the initial PS concentration in SS and the PS concentration in SS at D day corresponds to the concentration of activated PS. Initial concentration measured in SS was 287 ± 15 g/L (*n*=5) and concentration over time followed a third-degree polynomial curve presented in Equation (7.16) with a goodness of fit of 0.96:

$$f(x) = 290 - 6.49x + 0.101x^2 - 0.000188x^3 \quad (7.16)$$

The first derivative of the curve is indicated in Equation (7.17) and represents the PS activation rate d[PS]/dt:

$$f'(x) = -6.49 + 0.202x - 0.00056x^2 \quad (7.17)$$

As shown in Figure 7.3, during the adjustment period, PS concentration dropped from 287 g/L to 228 g/L and the activation rate was comprised between 6.5 g/L/day at day 0 and 4.0 g/L/day at day 13. During that period, CP was added in the RES0 tank at an average rate of 1.38 kg/day to increase the pH and significant quantities of hydrogen peroxide have been liberated following Equation (7.10) and may have participated to the PS activation process.

During the treatment period, PS concentration kept decreasing from 228 g/L at day 10 to 185 g/L at day 33. The activation rate was also decreasing following the same pseudo-linear tendency observed during the precedent period, it reached 0.44 g/L/day at day 33. Finally, PS concentration kept stable between 174 g/L and 178 g/L during the post-treatment period and the activation rate was zero.

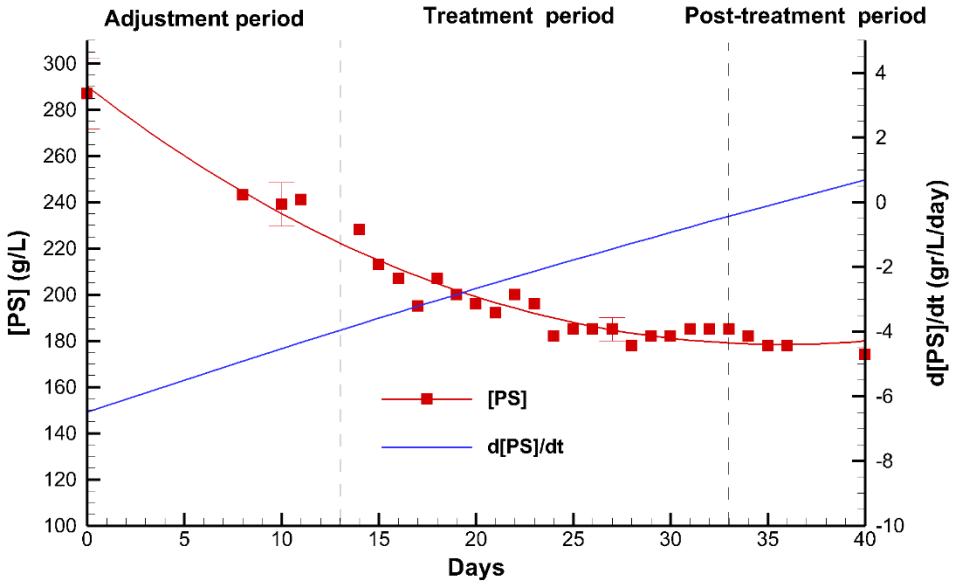


Figure 7.4 **PS concentration (g/L) and mass of PS (g/L/day) consumed as a function of time**

At the end of the experiment, a total of 59.6 kg of PS was activated requiring 29.3 kg of CP. The CP to oxidant molar ratio was about 1.25:1 and fits in the range of ratios recommended in the literature and of the ratios previously tested at laboratory scale (Taillard *et al.* 2021a).

7.3.3 Diesel remediation

Figure 7.4 presents the average residual diesel concentration ratios in the C1 and C2 columns (CC/C_0) and in the control column (CT/C_0) (*cf.* Equation 14) obtained at different depths. Note that CT data were not available at depths less than 55 cm because of the shortest length of this column compared to the C1 and C2 ones.

Considering CT residual diesel concentration shown in Figure 7.4, it appears that natural attenuation occurred in the subsurface during the latency period (11 months) and the overall intervention period (2 months). Volatilization and biodegradation of the lightest diesel compounds by local microorganisms were assumed to be the two main mechanisms involved in the overall natural attenuation. The average residual diesel concentration in the control column (CT) was 3 643 mg/kg representing about 47% of the initial concentration C_0. CT/C_0 profile shows that the natural attenuation was more important between 10 and 35 cm depths with values ranging from 29% (10 cm) to 37% (35 cm). Natural attenuation decreased at depth ranging from 43 to 51 cm with concentrations of 54% and 108% of C_0 respectively. The residual concentration of diesel in C1 and C2 expressed as CC/C_0 ranged from 14% in the shallower layer (5 cm deep) and progressively increased to reach 21% at a depth of 43 cm. Note that residual concentration was slightly higher at 35 cm reaching 24%. For layers deeper than 43 cm, values increased drastically with 39% at 51.4 cm depth, 64% at 60 cm depth and a maximum of 92% at 65.5 cm depth.

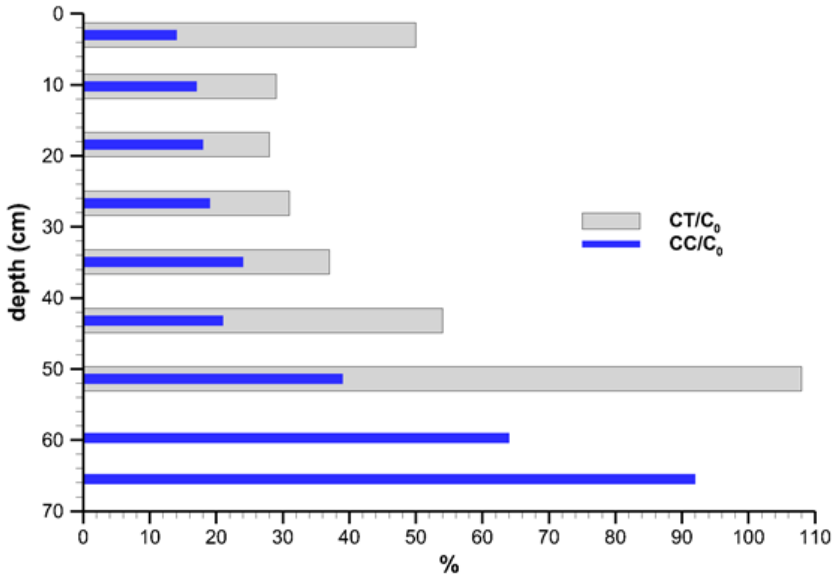


Figure 7.5 **Residual diesel concentration ratios (%) in C1 and C2 (CC/C_0) and in the control column (CT/C_0) as a function of depth (cm)**

It is assumed that the evaporation of the lightest compounds found in diesel together with the microbial activity were responsible of the natural attenuation of diesel. Biodegradation might have been more effective at depth isolated from light and UV (depth > 3 cm) and in presence of sufficient O_2 concentrations (depth shallower than 50 cm). The profile observed may reveal a decreasing microbial activity, from 10 to 40 cm and the absence microbial degradation in deeper horizon.

The value of 108% measured at the depth of 51.4 cm reveals a diesel concentration higher than C_0 that might be due to a diesel migration phenomenon although no free diesel phase was observed. However, freeze and thaw cycles could have led to a downward progressive expulsion of the soluble oil ahead of the freezing front during the freezing process as mentioned by Filler *et al.* (2009). Depending on the importance of this phenomenon, diesel migration might have occurred and the NARE may have been over evaluated to the detriment of the ORE. It was assumed that natural attenuation also occurred in CC during the aging period (11 months) at depths shallower than 50 cm and was similar in importance to the one observed in CT.

Figure 7.5 presents the average diesel removal efficiency observed in CC (C1 and C2 average results) in regard of ISCO degradation (ORE), natural attenuation (NARE) and the summation of both aspects (TRE = NARE+ORE). Removal efficiencies were calculated following Equation (15).

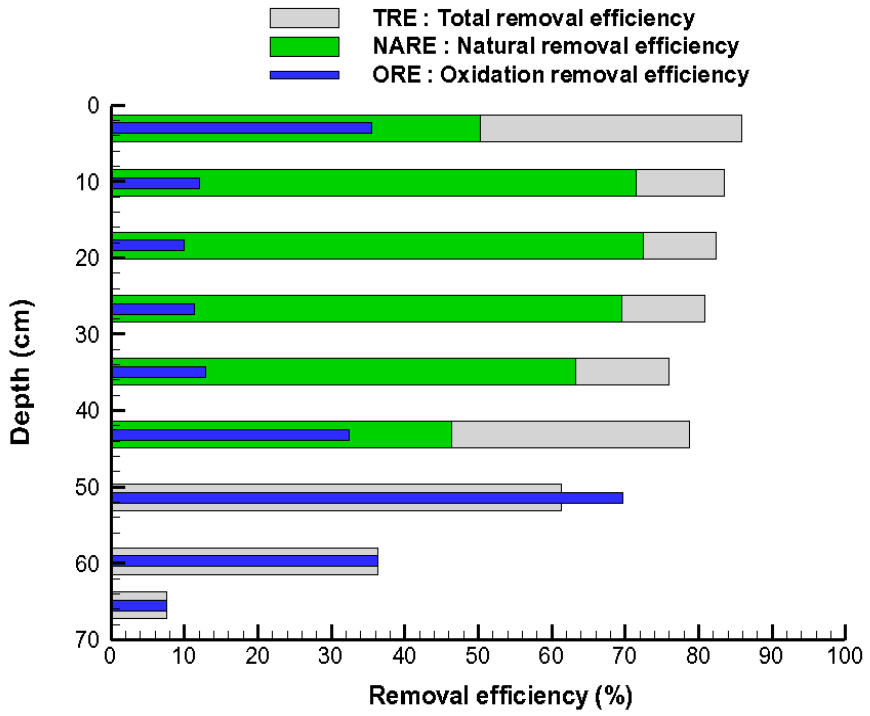


Figure 7.6 **Diesel removal efficiencies (%) as a function of depth (cm) in the soil column profiles**

As seen in Figure 7.5, TRE decreased progressively from 3 to 43 cm depth ranging from 85.8% to 78.8% respectively. ORE was higher (35.5%) in the superficial soil where NARE was less efficient compared to deeper layers. ORE was relatively constant ranging from 9.9% to 12.9% at depth comprised between 10 and 35 cm. It increased at 43 cm depth (32.4%) and reached a maximum of 69.7% at a depth of 51 cm. At this depth, ORE was calculated superior to TRE since diesel migration might have occurred (as mentioned in previous paragraph) and led to a negative removal efficiency (-8.4%). For depths > 55 cm, NARE was assumed negligible and ORE was consequently equal to TRE. ORE decreased from 36.3% at 60 cm depth to 7.6% at 65.5 cm depth. The decreasing ORE values at depths smaller than 55 cm might be due to a combination of two phenomena: (i) Diesel migration might have increased the local concentration; (ii) Most of the reactive compounds had already reacted with the diesel available in the shallower layers during the percolation.

The average ORE obtained in CC (C1 and C2) reached 35% and was equivalent to the removal of 1,244 g of diesel. Assuming that all the reactive species generated during the PS activation

reacted only with diesel, a PS to contaminant mass ratio equivalent to 52.5 was necessary to degrade that mass of diesel.

Table 7.1 shows the most common PAHs detected in a representative northern diesel sample, and in the tested soil before the maturation period. 92.5 % of the total PAHs found in diesel are light compounds with less than 4 aromatic rings (L-PAHs). They represent a total of 2,221 mg/kg of pure diesel and count for 20.1 mg/kg (92.6% of the total PAHs) in the representative contaminated soil.

Table 7.1 PAH concentrations (mg/kg) in pure northern diesel and in tested soil contaminated with 7,500 mg diesel /kg soil

Compounds	Rings*	Pure diesel (mg/kg)	Tested soil (mg/kg)
Naphthalene	1	61.7 ± 3.2	0.56 ± 0.03
2-methylnaphthalene	1	382 ± 25	3.45 ± 0.23
1-methylnaphthalene	1	198 ± 8	1.79 ± 0.07
1,3-dimethylnaphthalene	1	1,129 ± 99	10.2 ± 0.9
Acenaphthylene	2	72.8 ± 2.0	0.66 ± 0.02
Acenaphtene	2	94.1 ± 6.0	0.85 ± 0.05
2,3,5-trimethylnaphthalene	1	192 ± 7	1.73 ± 0.07
Fluorene	3	62.7 ± 1.0	0.57 ± 0.01
Anthracene	3	14.3 ± 1.2	0.13 ± 0.01
Phenanthrene	3	15.2 ± 0.7	0.14 ± 0.01
Total (L-PAHs)	<4	2,221 ± 154	20.1 ± 1.6
Total	>4	181 ± 46	1.6 ± 0.4

* (CEAEQ, 2016)

Figure 7.7 shows L-PAHs residual concentration ratios CC/C_0 (%) and CT/C_0 (%) for two specific depths.

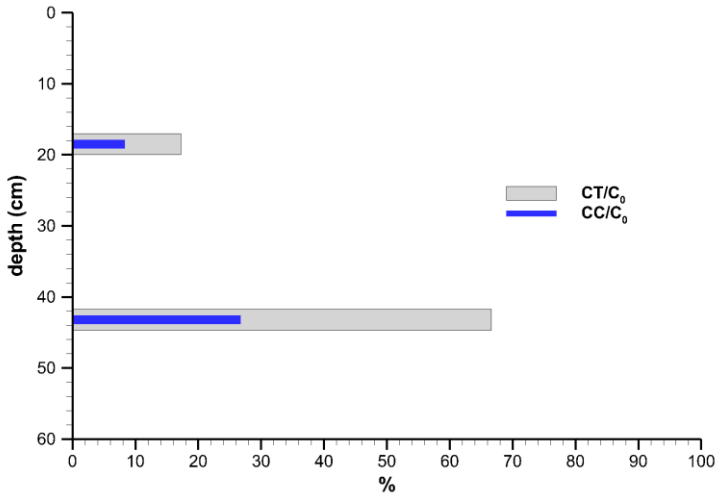


Figure 7.7 L-PAHs ratios (%) CC/C_0 and CT/C_0 in soil columns at two depths (cm)

L-PAH concentrations in CT was 3.5 mg/kg at 18 cm depth corresponding to 17.2% of C_0. At a depth of 43 cm, residual concentration was 13.4 mg/kg equivalent to 66.6% of C_0. CC/C_0 profile shows residual L-PAH concentrations corresponding to 8.3% of C_0 and 26.7% of C_0 in soil located at 18 cm depth and 43 cm depth respectively. L-PAH ratios CC/C_0 and CT/C_0 are comparable to that observed regarding diesel (Figure 7.4) and tend to confirm the phenomenon mentioned previously. Natural attenuation might have occurred during the maturing and operational periods in both soil horizons. CT/C_0 ratios suggest that natural attenuation was more effective on L-PAHs found in diesel than on all compounds included in diesel, at a shallow depth (18 cm) and less effective in a deeper horizon (43 cm). Microbial degradation is the most important mechanism responsible for PAHs degradation in nature. As for the other aliphatic and aromatic compounds found in diesel, the biodegradation rate depends on the subsurface properties (temperature, pH, electron acceptors) and on the presence of specific adapted bacteria (Haritash and Kaushik, 2009). Biodegradation may have been more effective in the shallower horizon due to higher O_2 concentrations stimulating microbial activity. Note that, as mention previously, a diesel migration phenomenon due to freeze and thaw cycles (Filler *et al.*, 2009) may have occurred affecting the evaluated NARE. Figure 7.8 presents the removal efficiency with respect to L- PAH compounds for the two depths concerned.

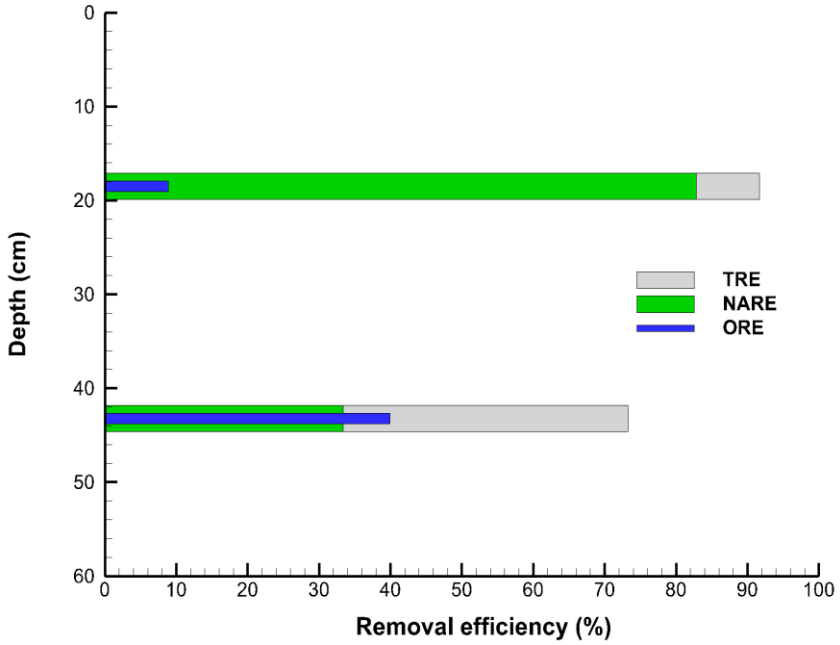


Figure 7.8 L-PAH removal efficiencies in soil columns at two depths (cm)

L-PAH TRE reached 91.7% and 73.3% at 18 cm and 43 cm depth respectively (Figure 7.8). The important TRE observed in the shallower horizon is mainly due to an important natural attenuation since NARE had reached 82.8% and ORE only 8.9%. As for the deeper soil layer, NARE was less effective with a 33.4% removal. ORE was preponderant with a value of 39.9%.

7.3.4 Temperature variations

Temperature was monitored in C1, C2 and CT during the maturing period (11 months) and the first 30 days of the intervention period, including the first 14 days of operation. Temperature of the oxidizing solution was measured before its distribution in C1 and C2 (SS temperature), and after each recirculating loop (CCS temperature) during the entire period of operation. Figure 7.8 presents SS temperature variation measured in the RES0 tank during the 40 days of operation. Air temperatures measured by Environnement Canada (2020) in the NV at 1 am (lowest average) and at 1 pm (highest average) are also indicated. PS was activated in the main operating tank RES0, which was protected from the direct sun exposure but was not insulated from air temperature variation. As seen in Figure 7.9, SS temperature stayed in a range between maximum and minimum air temperature during almost the entire period. When important drops in

air temperature occurred, SS temperature was slightly above maximum air temperature for a short period of time. A shift can also be observed between SS solution temperature variation and air temperature variation. It is assumed that both phenomena were due to the time needed for the latent heat flux accumulated in SS to dissipate. SS temperature variation occurring on a one- or two-days scale was caused by the recirculating loop since the recirculated SS solution was systematically colder than the SS solution. Thus, Figure 7.9 shows no evidence of significant temperature increase due to the PS activation reactions occurring in the RES0 tank during the intervention period.

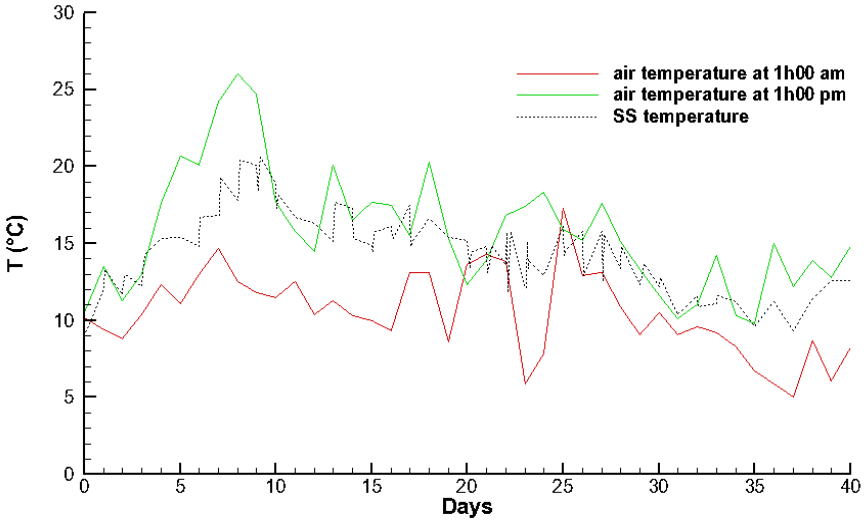


Figure 7.9 **SS temperature (°C) at 1 pm before the first injection loop; air temperature at 1 pm and 1 am**

ΔT between CC and SS ($\Delta T_{CC\text{-}SS}$) was measured for two specific depths : 40 cm and 55 cm (Figure 7.10) to determine the temperature increase due to diesel degradation by chemical oxidation reactions. ΔT between CCS and SS ($\Delta T_{CCS\text{-}SS}$) was also determined and presented (Figure 7.10).

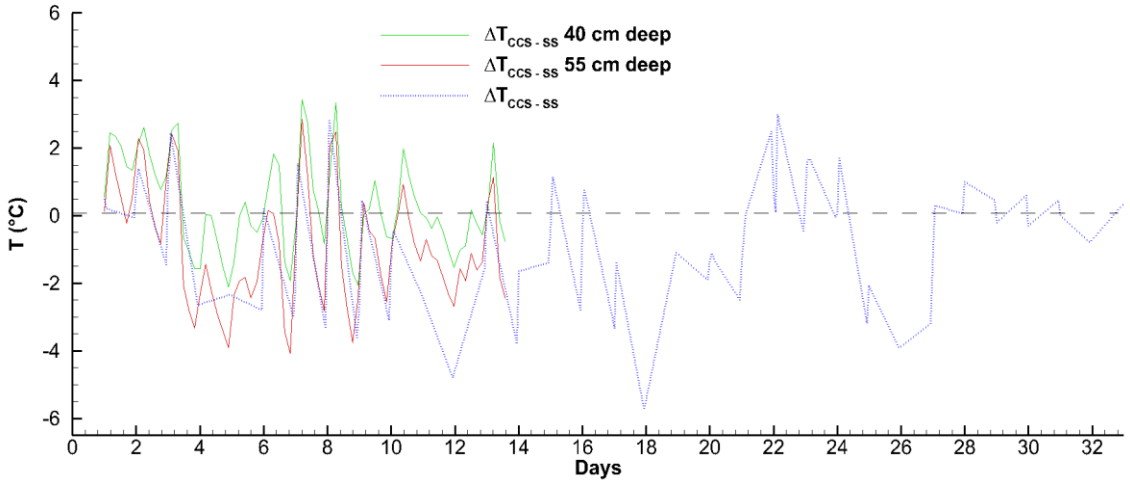


Figure 7.10 **$\Delta T_{CC\text{-}SS}$ at two specific depths during the first 14 days of operation. $\Delta T_{CCS\text{-}SS}$ during the period of operation**

Referring to Figure 7.10, it was assumed that $\Delta T_{CC\text{-}SS}$ was representative of the temperature increase in C1 and C2 due to the diesel degradation only. It was also assumed that the heat flux transfer from the columns to the unsaturated soil around was representative of the heat flux transfer occurring in real conditions. $\Delta T_{CC\text{-}SS}$ ranged between +3.43°C and -4.1°C during the first 14 days of operation. Negative values indicate that SS was cooled during its residence time in C1 and C2 due to colder subsurface temperature. During the same period, $\Delta T_{CCS\text{-}SS}$ was either in the range of $\Delta T_{CC\text{-}SS}$ (both depth) or inferior. It was consequently assumed that $\Delta T_{CCS\text{-}SS}$ represented a viable parameter to monitor ΔT occurring in C1 and C2 during the rest of the operation period. Between day 14 and day 33, $\Delta T_{CCS\text{-}SS}$ was always comprised between +3.43°C and -4.1°C. $\Delta T_{CCS\text{-}SS}$ fluctuations were correlated with the volume of SS injected during the ‘’dynamic pore phase’’ as shown in Figure 7.11.

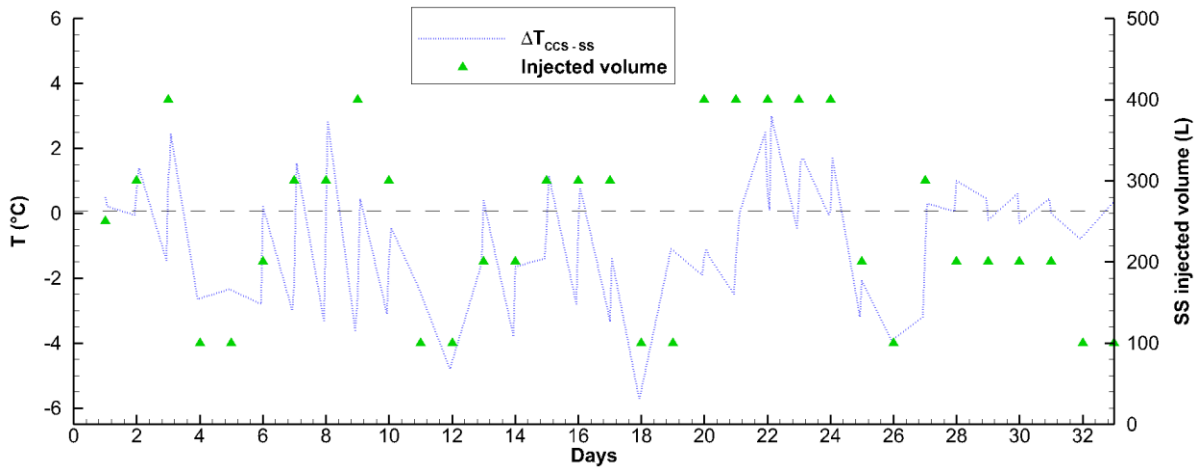


Figure 7.11 **Difference between CCS and SS during the operation; Volume of oxidizing solution (SS) injected daily in each (C1 and C2) column during the operation**

The cooling effect offered by the subsurface led to a cooling of SS ($\Delta T_{CCS-SS} < 0$) when the SS volume injected daily was inferior to 200 L. When this volume reached 200 L and more, ΔT_{CCS-SS} increased and reached maximum for maximum injected volume (400 L/day). Figure 7.11 tends to confirm that the temperature increase measured in C1 and C2 (and CCS) was only due to the heat transfer from MS to C1 and C2 soil. When the volume injected was < 100 L, ΔT_{CCS-SS} was smaller than 1°C. No temperature increase was measured during the ''static pore phase'' meaning that either no significant temperature increase occurred during diesel degradation, either the temperature increase was not significant in comparison to the negative heat transfer from the surrounding subsurface to the C1 and C2 soil. These results highlight the importance of cooling the oxidizing solution to subsurface temperature before its distribution in order to limit heat transfer between the solution and the subsurface.

7.3.5 By-product characterization

During the operation, PS was activated prior to its injection. Solid by-products were deposited at the bottom of the RES0 tank under the form of a compacted sludge. Note that at the end of the operational period, air temperature dropped (and so MS stored in RES0) and translucent crystals (1-2 cm in size) assumed to be mirabilite (Hartley *et al.,* 1908) appeared on the oxidizing solution tank walls. These crystals had cumulated with the sludge. A total sludge volume of 52 L with a density of 1.58 g/cm^3 and containing about 47% w/w moisture was produced. The dry sludge was composed of 15.4 ± 5.2% calcium, 16.0 ± 5.3% sodium, and 26.8 ± 1.0% sulphur. The high variability of Ca and Na content in the replicates suggested that the sludge was composed of

many compounds containing sulphur and which proportion varied depending on the sample location. Quantitative DRX analysis were carried out on three representative sludge samples dried at 105°C for 24 h and milled under a powder form. An unaltered (not dried neither milled) single crystal was also analyzed. The mineral composition and distribution are presented in Table 7.2.

Table 7.2 Mineral composition and distribution (%) of the by-products

Mineral phase	Sludge (%)	Crystal (%)
Glauberite ($Na_2Ca(SO_4)_2$)	47.7 ± 1.7	0
Thenardite (Na_2SO_4)	4.7 ± 4.1	0
Bassanite ($CaSO_4.0.5H_2O$).	32.6 ± 0.4	0
Anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4)	14.8 ± 2.7	0
Mirabilite ($Na_2SO_4.10H_2O$)	0	100

DRX results confirmed that the crystal deposits were mirabilite which precipitates, depending on temperature, when high concentration of sodium sulfate are reached in solution. Glauberite is an anhydrous sodium-calcium sulfate mineral formed in presence of sodium sulfate and calcium sulfate, thenardite is an anhydrous sodium sulfate mineral and bassanite is the hemihydrate form of calcium sulphate. Glauberite, thenardite, bassanite and anhydrous sodium sulphate may have formed, during the drying operation on the analysed sludge sample, due to the presence of hydrated forms of calcium sulphate and sodium sulphate.

SS contained high concentration of Na (about 72 g/L). During the operation period, a total of 29.3 kg of CP were added progressively leading to the liberation of $Ca(OH)_{2(s)}$ following Equation (7.10). While hydrating, $Ca(OH)_{2(s)}$ released hydroxide anions and calcium ions following Equation (7.11). Persulfate activation reaction (Equations (7.1) to (7.4)) and direct oxidation reaction (Equation (7.8)) released sulfate ions which concentration increased in SS over time. SO_4^{2-} ions may have associated with sodium ions to form sodium sulfate stable in solution depending on the concentration and the temperature. Sodium sulfate may then react with $Ca(OH)_{2(s)}$ to form calcium sulfate and sodium hydroxide following Equation (7.18):

$$Na_2SO_{4\,(aq)} + Ca\,(OH)_{2(s)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + CaSO_{4(s)} \quad (7.18)$$

Sodium sulfate may also precipitate to form mirabilite when temperature and concentrations are favourable (Denecker *et al.,* 2014; Hartley *et al.,* 1908).

To verify if by-products had been injected into the treated soil columns, which may cause clogging, hydraulic conductivity testing was carried out on representative soil samples (composite of three different C1 and C2 depths). K value determined before and after treatment were similar (before: $K= 17.10^{-5} \pm 4.5.10^{-5}$ m/s, after: $K= 17.10^{-5} \pm 1.7.10^{-5}$ m/s) and porosity and apparent density were also the same (0,38 and 1,80±0,04 g/cm^3). These results confirmed that no clogging effect occurred in C1 and C2 proving that the solid by-products were deposited in the RES0 tank and not injected into the soil columns.

7.4 Conclusion

This work refers to a pilot-scale test in the Inuit community of Inukjuak located in northern Québec, Canada. One thousand kg of representative raft soil contaminated with diesel (7,500 mg/kg) was distributed into three columns buried on-site in the ground (one control and two treated columns with oxidizing solution). The contaminated soil was left in place for a period of maturation of 11 months. During that period, a significant natural attenuation of diesel occurred and was more important between 3 and 55 cm depths due to higher microbial activity and higher volatilization rates of light compounds found in diesel. During that same period, diesel migration might have occurred with depth caused by freeze and thaw cycles. During the 2-month intervention period, 600 L of sodium persulfate (SPS) solution activated with calcium peroxide (CP) was injected by gravity into the two treated soil columns. The SPS activation rate was more related to the amount of CP added in solution than to the pH of the oxidizing solution. Hydrogen peroxide progressively liberated during the CP hydration process may have played a major role in the SPS activation process. Thirty-three days of continuous static and dynamic pore treatment led to the removal of an extra 35% of the diesel remaining in soil following the 11 months period of natural attenuation. A Similar removal efficiency was observed for the Light-PAH compounds found in diesel showing that the oxidizing solution attacks all the compounds and is therefore not specific. This removal rate has been achieved with a 52.5:1 oxidant to diesel mass ratio and a 1.25: CP to SPS molar ratio. The presence of carbonates in soil might have affected the oxidant and the hydroxide anion consumption. PS direct oxidation with diesel occurred during the first 13 days of operation and may also have affected the amount of base (CP) needed to keep appropriate alkali conditions in solution. No significant temperature increase was observed during the SPS activation step and the temperature increase associated with diesel degradation in the subsurface was evaluated to be less than 4°C at all times. 52 L of by-product sludge was deposited at the bottom of the surficial

oxidizing solution tank during the operation. It was mostly composed of hydrated lime due to the excess of CP in solution, and calcium sulfate formed from the reaction between dissolved sodium sulfate and calcium hydroxide. Sodium sulfate crystals formed and settled in the sludge when the concentration of sulfate ions in solution reached a critical value and the solution temperature dropped. No evidence of clogging was detected in the treated soil confirming that the solid by-products were deposited in the surficial oxidizing solution tank.

In the Circumpolar Arctic region, small diesel spills are common and directly affect the Northern Communities even more when they occur under stilted housing buildings. The cold and remote region context make the implementation of existing treatment technologies very difficult. The presence of permafrost and the necessity to prevent its thawing during operational activities represents an important limitation when developing adapted and efficient management solutions. Results presented in this study tend to confirm that *In Situ* chemical oxidation based on the infiltration of an oxidizing solution composed of SPS alkali activated with CP is potentially adapted to the specific context of operation. However, injection strategies must be developed to minimise the heat transfer and the contact between the oxidizing solution and diesel in the unsaturated/saturated zone above the permafrost. In a real field application, insulation and cooling of the surficial activation tank may considerably limit the heat transfer between the solution and the subsurface.

TROISIÈME PARTIE

8 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

8.1 Déchets de CRD

8.1.1 Discussion générale

Tout au long du projet, des efforts de rapprochement avec les joueurs industriels impliqués, avec les firmes environnementales spécialisées, les CCTT ainsi qu'avec les autorités gouvernementales responsable d'encourager et de soutenir le développement et la mise en marché de solutions adaptées, ont mené à une compréhension approfondie de la problématique générale associée à ce volet. Suite à une présence répétée dans des événements rassembleurs, des relations de confiance se sont mises en place avec les centres de tri et ont conduit à la possibilité d'échantillonner des fines de CRD à une fréquence régulière dans trois d'entre eux. Une base de données fiable et représentative a été obtenue grâce à la caractérisation systématique du matériel, la quantification des différents composés et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Les enjeux concernant l'hétérogénéité spatiale et temporelle du matériel, les différences significatives d'efficacité de tri entre les différents centres de tri, ainsi que les défis liés à l'identification, l'atteinte et le maintien de filières de valorisation appropriées pour les extrants produits ont pu être observés sur site et documentés. Une revue de la littérature scientifique internationale a permis d'être au fait des solutions techniques en application à l'étranger, des dernières avancées technologiques et des avenues prometteuses en cours de développement concernant les procédés de tri avancés.

L'ensemble de ces démarches couplée à différentes étapes de développement expérimental, bénéficiant de l'expertise de l'équipe de recherche en technologies environnementales de l'INRS-ETE dans le domaine du développement de procédés de traitement des sols contaminés et des MRND, ont conduit à la naissance d'une technologie adaptée offrant une alternative compétitive à la gestion par enfouissement des fines de CRD dans le contexte de marché de la province de Québec (Canada).

Une succession d'étapes de traitement, appelé train technologique, exploitant des méthodes de séparation physique communément utilisées dans l'industrie minière, et plus récemment dans celle du traitement des matériaux contaminés, permet de trier efficacement les différents matériaux dont sont composées les fines de CRD. L'utilisation d'eaux de procédé permet le tri de

fractions granulométriques < 10 mm pour lesquelles les procédés secs de tri mécaniques ou de tri optiques se révèlent peu performants. Bien que des essais préliminaires aient été conduits sur trois matrices différentes, les données misent de l'avant concernent uniquement les fines de CRD produites par un centre de tri d'importance de la région de la capitale nationale (Québec, QC, Canada). L'échantillonnage par tranche de 50 kg s'est déroulé sur une période de 10 mois. La distribution granulométrique et la composition du matériel se sont révélées représentatives du contexte Nord-Américain bien que des concentrations moyennes relativement élevées en gypse (22%) et en éclisses de bois (24%) aient été détectées. Entre autres, les concentrations en métaux lixiviables provenant principalement de la présence de résidus de peinture et les concentrations en HAP provenant majoritairement des liants bitumineux associés aux bardeaux d'asphalte ont été suivis. Les concentrations en sulfate de calcium ont été évaluées en se basant sur le contenu total en soufre dans les différentes fractions générées. Les efforts de tri se sont concentrés sur la fraction 2-12 mm uniquement représentant 58% de la masse totale de l'intrant. Les particules < 2 mm demandent des efforts de traitement plus importants et des équipements de séparation spécifiques induisant des coûts d'opération trop élevés et non compétitifs par rapport aux alternatives en cours de développement (compostage en présence de déchets organiques et de sols). Les particules > 12 mm peuvent être détectées par des procédés avancés de tri optique qui seront mis en marché à moyen terme si les efforts de développement se poursuivent.

La première étape du train technologique consiste en une étape de séparation granulométrique permettant d'isoler les fractions 2-4 mm et 4-12 mm du reste des fines de CRD. Ces fourchettes granulométriques ont été déterminées pour optimiser l'efficacité de séparation du train technologique. La structure cristallographique et les propriétés particulières du gypse (faible solubilité, agencement en feuillets reliés entre eux par des liaisons de Van der Walls, présence de points de clivage dans les feuillets) ont rendu l'étape d'attrition particulièrement efficace pour réduire la taille des particules de gypse en favorisant les chocs interparticulaires se produisant au sein d'une pulpe. Après avoir été isolé par une étape de séparation solide-liquide, les boues générées sont décantées, puis déshydratées pour former un concentré de gypse (< 250 microns) représentant environ 40% p/p de la masse initiale. Une caractérisation minérale a permis de valider les concentrations en gypse du concentré atteignant 55 à 65% du total, et a mis de l'avant la présence de carbonates de calcium (20%) et d'oxyde de silice (12%) provenant principalement des résidus de béton et du sol naturel. Des observations au microscope électronique et une étude granulométrique ont permis de confirmer ces résultats. Des essais de flottation physico-chimique

dans une cellule permettant un traitement continu ont conduit à la réduction des concentrations en HAP de 28,5% dans le concentré de gypse.

L'étape d'attrition a également permis de conditionner le matériel dans le but d'améliorer la séparation physique de ses différents composants organiques et inorganiques en fonction de leur densité et de leur nature. Une proportion importante (10,8% p/p) de fibres organiques et minérales provenant des résidus de papier-carton (fibres de cellulose) et des isolants phoniques et thermiques (fibres de verre) a pu être isolée dans une fraction 0,250-2 mm lors de l'étape de séparation solide-liquide des boues d'attrition. Les essais de classification hydraulique ont été effectués par l'intermédiaire d'un équipement développé et construit pour les besoins spécifiques du projet. La colonne d'élutriation a permis de séparer les fractions organiques légères des composés inorganiques denses. Une fraction dense d'agrégats grossiers (2-12 mm), dont les concentrations en MO ont été réduites de 88,9% et les concentrations en soufre de 93,4%, représente 15,0% de la masse initiale et possède des concentrations résiduelles en contaminants permettant sa valorisation comme intrant dans des revêtements bitumineux à chaud ou à froid. Une fraction dense d'agrégats fins (0,250-2 mm) a également été générée après l'enlèvement de 71% de la MO et 81,5% du soufre initialement présent. Les caractéristiques et la contamination résiduelle de cette fraction en font une candidate prometteuse pour la valorisation comme matériel de recouvrement journalier dans les centres d'enfouissement. Après séparation, les fractions organiques légères représentent environ 24,8% de la masse initiale et ont été divisées en trois sous-fractions en fonction de leur densité (1,3 - 2,3 kg/m^3), de la nature, de la taille et de la forme des particules. Deux d'entre elles (18,1% de la masse initiale) semblent tout à fait adaptées à une valorisation comme combustible alternatif étant donnée leur forte concentration en MO (75,8-80,7%), supposant une bonne capacité calorifique, et les faibles concentrations en contaminants.

Une étude technico-économique a été conduite tout au long du développement en laboratoire pour s'assurer de la pertinence des étapes de traitement identifiées et pour ajuster le plan expérimental initial lorsque nécessaire. Les coûts d'exploitation totaux ont été évalués à 38,1 $/t en considérant l'implantation d'une ligne de tri complète dédiée à la fraction 2-12 mm de fines de CRD et fonctionnant à un débit de 7.5 t/h environ 10 h/jour (16 875 t/an). La capitalisation totale évaluée, dont l'amortissement est compris dans les coûts d'exploitation, atteint 1 599 374 $ et comprend un système de traitement des eaux permettant la recirculation de la quasi-totalité des eaux de procédé en continu. Par ailleurs, la validation de l'atteinte de certaines filières de

valorisation permettrait de déterminer la valeur résiduelle de certaines fractions d'extrant et de diminuer ainsi les couts d'exploitation globaux de la technologie.

Dans tous les cas, étant donné le taux de production élevé des fines de CRD à l'échelle mondiale, les limites récentes concernant la possibilité de valoriser ces matériaux comme matériel de recouvrement journalier et les coûts élevés de l'option de l'enfouissement conventionnel (environ 55 $/t incluant 22,5 $/t de redevances gouvernementales mais excluant les frais de transport et de gestion), ce procédé représente donc une alternative novatrice, éco responsable et compétitive à l'option de l'enfouissement.

Étant donné le contexte politico-économique local, l'urgence de trouver une solution à la problématique et le potentiel de commercialisation du procédé développé, une demande de brevet a été déposée dans le but de permettre la publication des résultats obtenus tout en poursuivant les efforts de développement et en initiant des démarches de commercialisation, tel qu'encouragé par le partenaire industriel du projet (Métox Inc.).

Dans ce contexte, le train technologique a été nommé procédé METOX-CRD et un projet pilote permettant de valider l'efficacité de la technologie dans un contexte d'opération continue ainsi que d'évaluer sa résilience et sa robustesse vis-à-vis de différentes matrices a été proposé aux différents collaborateurs. Une unité mobile complète a été conçue pour permettre le traitement d'environ 300 t de fines de CRD (2-12 mm) produites par huit centres de tri différents répartis sur l'ensemble du territoire de la province. Les équipements retenus ont été dimensionnés pour traiter le matériel avec un débit de 625 kg/h, 5 jours par semaine pendant une période de 12 mois. Un certificat d'autorisation a été délivré par le MELCC pour permettre les opérations sur le site du centre de tri d'un collaborateur de la capitale nationale et une subvention de 450 000 $ a été octroyée par Recyc-Québec pour financer le projet. Malheureusement, le partenaire industriel a renoncé au projet pilote tel que défini et a favorisé un projet de plus petite envergure sous couvert de confidentialité. Les essais se sont déroulés sur une période de cinq semaines sur du matériel provenant de trois centres de tri différents. Les données collectées et les résultats obtenus sont restés confidentiels. Entre autres, le projet a permis d'identifier des limitations liées à l'étape de séparation par élutriation qui sont venues confirmer les tendances observées dans le cadre des essais laboratoires : des fractions organiques de faible densité se retrouve systématiquement dans les fractions composées d'agrégats denses.

Des travaux ont été initiés pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène et envisager des pistes de solution. Une première approche a été d'optimiser l'efficacité de séparation de l'équipement conçu et développé en laboratoire. Des ajustements ont été apportés pour diminuer

l'intensité des turbulences observées lors de la circulation du fluide dans l'équipement. Un régime d'écoulement plus laminaire devait permettre de limiter les coefficients de trainée des particules et favoriser ainsi leur séparation basée sur la différence de densité. Les essais préliminaires effectués n'ont pas permis de tirer des conclusions pour le moment. Une seconde approche a consisté à s'intéresser à la nature et à la forme des particules de faible densité retrouvées dans les fractions denses. Des échantillons représentatifs de particules issues de chaque fraction obtenue après d'élutriation ont donc été scannés par l'intermédiaire d'un tomodensitomètre. Les données de volume, de densité et de facteurs de forme ont été obtenues pour chacune d'entre elles. Des différences significatives entre les moyennes de certains facteurs de forme ont été relevés et il est apparu que les particules limitantes présentaient des valeurs de *shape factor (FX)* systématiquement supérieures à celles des autres particules denses ou légères. Des efforts supplémentaires d'acquisition, de traitement et d'interprétation de données vont se poursuivre pour étendre l'étude à d'autres facteurs de forme et être en mesure de déterminer des valeurs limites associées à la forme des particules séparables. Idéalement, des recommandations seront formulées quant au conditionnement initial des fines de CRD dans les centres de tri dans le but de limiter la présence de ces particules problématiques.

8.1.2 Conclusion

8.1.2.1 Objectifs initiaux et niveaux d'atteinte

L'objectif initial relié à ce volet reprend l'objectif initial du projet global, à savoir : *la mise au point d'un modèle de traitement sur site par l'intermédiaire de filières technologiques complètes et économiques de décontamination de sols et de matières résiduelles non dangereuses (MRND)*. L'objectif secondaire consiste à développer une alternative compétitive à la gestion par enfouissement et adaptée au contexte particulier de la problématique visée.

Au vu des résultats obtenus et présentés dans ce document, il est raisonnable de considérer que les objectifs principaux associés à ce volet ont été atteints et que les hypothèses formulées ont été en grande majorité vérifiées. Les efforts fournis ont permis de proposer un procédé novateur, efficace, compétitif à l'option d'enfouissement et écoresponsable, permettant le tri des différents composés présents dans les fines de CRD dans le but de favoriser leur valorisation. Des étapes de développement supplémentaires et des analyses complémentaires permettraient toutefois de valider l'atteinte de certaines filières de valorisation envisagées.

8.1.2.2 Diffusion et exploitation des résultats

Les résultats obtenus suite aux travaux présentés dans le chapitre 2, ont conduit au dépôt d'une demande de brevet US 63\066.540 déposée le 17 août 2020.

Des efforts de communication ont été menés dans le but de faire la promotion de la technologie en cours de développement et de son potentiel d'application. Ceci tant auprès des intervenants du milieu que des autorités en place. Entre autres, un kiosque de présentation a été tenu durant les événements Congrès Construction Recycle, organisé par le 3RMCDQ et financé en majorité par RecycQuébec, en 2019 et en 2020. Une description succincte du procédé et des échantillons d'extrants y étaient présentés. L'annexe 8.1 présente le support visuel utilisé dans le cadre des activités promotionnelles.

Ces démarches ont permis de rassembler des collaborateurs autour du projet pilote initial et d'obtenir une subvention gouvernementale.

Un article scientifique décrivant le train technologique a été produit (chapitre 2) et sera soumis en juillet 2021.

L'étudiant a participé au comité ad hoc de Réseau Environnement pour faire valoir son expertise dans les démarches de production d'un mémoire intitulé *Pour que les résidus ultimes le soient véritablement* (RE, 2021).

8.1.2.3 Travaux suggérés

Les travaux suivants sont suggérés pour améliorer l'efficacité du procédé, diminuer les coûts d'exploitation et valider l'atteinte de certaines filières de valorisation :

- ✓ Poursuivre les travaux initiés et visant à identifier les facteurs de forme limitant l'efficacité de séparation par élutriation de certaines particules. De nouvelles acquisitions par tomodensitométrie permettraient d'obtenir un volume de données suffisant pour être en mesure d'étendre l'étude à d'autres facteurs de forme (circularité, élongation) et poursuivre l'analyse et l'interprétation de données représentatives.
- ✓ Poursuivre les travaux visant à améliorer le design de l'équipement d'élutriation utilisé. Cela permettrait une diminution du temps de résidence et du débit hydraulique nécessaire pour la séparation des particules 2-12 mm. Dans ce contexte, des essais complémentaires en utilisant le même échantillon d'intrant lors des essais avec les équipements CSP-AC et CSP-NC devraient être effectués. Par ailleurs, le volume d'analyse devrait également être augmenté et la densité, le contenu en MO et le contenu évalué en $CaSO_4$ devraient idéalement être déterminés dans toutes les fractions générées après chaque essai. Une analyse statistique des données permettrait alors de statuer quant au degré d'amélioration obtenu suite à la modification de design de l'équipement;
- ✓ Effectuer des essais de recirculation des eaux de procédé en documentant l'évolution du pH et des concentrations en anions sulfates en fonction du temps. Effectuer des essais de précipitation des anions sulfates sous forme de sulfate de calcium par ajout d'hydroxyde de calcium. Caractériser les boues de sulfate de calcium obtenues et envisager leur intégration avec le concentré de gypse généré;
- ✓ Poursuivre les essais de flottation sur le concentré de gypse dans le but de diminuer les concentrations en HAP. Effectuer des essais en colonne sont recommandés. Identifier un tensioactif ou un mélange de tensioactifs plus adapté. Optimiser les paramètres opératoires;
- ✓ Utiliser le concentré de gypse comme source carbonatable en présence d'une source ammoniacale $NH_3(g)$ ou $NH_4(OH)(l)$. Le calcium peut être récupéré par précipitation sous forme de carbonates et le sulfate d'ammonium produit récupéré par cristallisation (Azdarpour et al., 2015; Lee et al., 2012; Chou et al., 2005).

8.2 Sols contaminés du Nunavik

8.2.1 Discussion générale

Comme dans le cas du volet *déchets de CRD*, des efforts particuliers ont été menés pour se rapprocher des autorités et des acteurs locaux, des collaborateurs et de la population subissant les conséquences de la problématique associée à ce volet. Une première intervention dans trois VN du Nunavik a permis de rencontrer les responsables des communautés locales (VN), les collaborateurs principaux du projet (ARK et OMHK) et de leurs équipes opérationnelles. En plus de renforcer les liens de confiance initiés suite aux nombreux échanges, des données techniques, logistiques et des échantillons ont été collectés. Les contraintes liées au contexte des régions froides éloignées (climat, logistique, transport) ont pu être largement discutées et observées sur place. Le rapprochement avec la communauté scientifique (CEN, INQ, ArcticNet) impliquée dans les régions circumpolaires de l'Arctique a permis d'avoir accès à une base de données supplémentaire et à l'expertise de collaboration développée par de nombreuses équipes de recherche au fur et à mesure des années et des projets. Une attitude positive, ouverte et respectueuse associée à un intérêt pour la culture locale ont conduit à des échanges constructifs avec la communauté locale. L'acceptabilité sociale du projet et l'intégration de l'étudiant au sein de la communauté lors des trois interventions en a été facilité.

L'ensemble de ces démarches, en parallèle d'une revue de la littérature scientifique, a mené à une compréhension approfondie de la problématique générale et un document de synthèse présenté sous la forme d'une revue de littérature courte a été produit. L'étude présente la problématique générale et l'origine des déversements d'hydrocarbures pétroliers dans la région circumpolaire en se focalisant sur le contexte socio-économique de la région subarctique du Nunavik. Les contraintes climatiques locales associées au contexte d'une région froide éloignée, leurs impacts sur les déversements pétroliers et les données concernant les sites contaminés au diesel y sont passés en revue. Les limitations liées aux VN, comme l'architecture et les méthodes de construction des logements sociaux, les modes de livraison et de stockage du diesel et l'option de gestion par enfouissement des sols contaminés, sont également abordées. Une fois les contraintes et limitations identifiées, les technologies de traitement utilisées dans des régions tempérées et visant des contaminants organiques sont passés en revue, incluant les options biologiques jugées comme adaptées à un contexte nordique. Les technologies de traitement *in situ* par oxydation (ISCO) sont identifiées comme des options potentielles permettant de traiter efficacement une zone affectée située sous une unité d'habitation. Le sol de radier sur lequel repose le bâtiment présente des caractéristiques adaptées à des modes de distribution variés

n'impliquant pas nécessairement la mise en place d'infrastructures coûteuses et complexes. L'élévation potentielle de température du milieu poreux lors du processus de dégradation du contaminant et son impact sur le pergélisol ainsi que l'altération des propriétés géotechniques du sol de radier sont identifiés comme les contraintes d'application principales des technologies ISCO. Les oxydants disponibles et les dernières avancées scientifiques dans le domaine de l'oxydation chimique des hydrocarbures pétroliers ont donc été passés en revue en considérant l'ensemble des contraintes locales. L'utilisation d'une solution oxydante à base de persulfate de sodium (SPS) activé par du peroxyde de calcium (CP) est apparue comme l'option la plus adaptée. Les réactifs sont disponibles sous forme solide ce qui facilite leur transport et diminue les risques liés à la manutention et aux opération sur place. Une fois activé, le SPS est suffisamment réactif pour dégrader les composés aliphatiques, mono-aromatiques et poly-aromatiques présents dans le diesel. Sa persistance élevée permet d'envisager des méthodes de distribution alternatives, comme la percolation de surface, et d'anticiper une oxydation progressive du contaminant limitant donc l'élévation de température du sous-sol. Le CP a l'avantage d'être insoluble et de libérer du peroxyde d'hydrogène lors de son processus d'hydratation. En plus d'être une source d'O_2 non négligeable permettant d'envisager un lissage par bioremédiation, le peroxyde d'hydrogène peut participer à l'activation du SPS et à l'oxydation directe du contaminant. Une fois hydraté, le CP se trouve sous forme d'hydroxyde de calcium, peu soluble, libérant des anions hydroxydes suivant son taux d'hydratation et créant les conditions basiques nécessaire à l'activation alcaline progressive du SPS. Enfin, les sous-produits d'activation insolubles générés peuvent être potentiellement isolés avant la distribution de la solution oxydante pour éviter le colmatage du milieu poreux. Les sous-produits d'oxydation solubles ne présentent, quant à eux, pas de problématique environnementale localement.

Une étude à l'échelle laboratoire a ensuite été menée dans le but de valider l'hypothèse quant à l'efficacité de dégradation du diesel, présent dans du sol de radier contaminé, par une solution de SPS activée par du CP et l'hypothèse associée à la faible élévation de température induite par les mécanismes réactionnels en jeux. Dans un premier temps, les résultats concernant les caractéristiques physico-chimiques, minérales et hydrogéologiques des sols de radier ont été déterminés. Le sol sableux-graveleux remanié et relativement homogène est majoritairement constitué de silicates et présente de faible concentrations en MO. Ces éléments couplés à une conductivité hydraulique élevée sont particulièrement adaptés à l'implantation d'une méthode ISCO. En se basant sur la littérature scientifique et sur l'expertise disponible, un plan d'expérience a été défini pour déterminer les conditions d'oxydation les mieux adaptées. Les variations de température, le pH ainsi que les concentrations en diesel ont été suivis dans le cadre d'essais

batch sur des échantillons des sols de radier représentatifs et contaminés artificiellement en diesel à hauteur de 5 000 et 7 500 mg/kg. Les conditions optimales retenues (sol saturé, température ambiante) ont permis de quantifier les élévations maximales de température pouvant avoir lieu. Le meilleur taux d'enlèvement a été obtenu en considérant un rapport massique SPS/contaminant de 30/1 et un rapport massique CP/SPS de 1/1. Dans ce contexte, 25% du diesel a été dégradé sur une période de 21 jours avec une élévation moyenne de température inférieures à 2°C et des valeurs ponctuelles ne dépassant pas 3°C. L'étude a également permis de documenter le phénomène de colmatage dû à la formation d'agrégats liants les particules de sols contaminés entre elles et limitant la disponibilité du diesel vis-à-vis de l'oxydant. Durant le processus d'activation, l'excès d'hydroxyde de calcium couplé à la présence de sulfate de sodium en grande concentration conduit à la formation de sulfate de calcium très peu soluble et agissant comme un liant particulaire. Pour pallier à ce phénomène, l'activation du SPS préalable à son injection et le confinement des sous-produits d'activation sont recommandés.

En plus de valider certaines hypothèses, ces travaux ont permis de collecter les données nécessaires à la conception, au dimensionnement et la construction d'une unité mobile destinée à tester la technologie sur site, dans un contexte d'opération considérant l'ensemble des contraintes et limitations identifiées. Un conteneur de 20' a été aménagé puis acheminé sur un site spécifique situé en plein cœur du village d'Inukjuak (Nunavik, Qc, Canada). La zone d'activité, représentative d'un sol de radier, a été aménagée lors de la seconde intervention. Une tonne de sol représentatif contaminé artificiellement par du diesel (7 500 mg/kg) local a été disposé dans deux colonnes hermétiques enfouies sur site. Une période de maturation de 10 mois a mis de l'avant un phénomène d'atténuation naturelle des concentrations en diesel dans les horizons de sol compris entre 3 et 55 cm. Le taux de dégradation, diminuant progressivement avec la profondeur, a été attribué à une dégradation biologique. La troisième intervention associée à ce volet s'est étendue sur une période de deux mois répartis en 33 jours d'opérations et 27 jours de préparation, tests à froid et démobilisation. Une solution oxydante de 600 L de SPS activé par du CP a été distribuée par gravité (percolation de surface) dans les deux colonnes. L'activation du SPS a été effectuée dans un réservoir de surface avant sa distribution comme recommandé dans les travaux précédents. Les températures de la solution, du sous-sol et de l'air ambiant ont été suivies ainsi que le pH et les concentrations en persulfate dans la solution, et les concentrations résiduelles en $C_{10}C_{50}$ et en HAP dans le sol traité. Les données récoltées ont, à priori, mis de l'avant le rôle important du peroxyde d'hydrogène dans le processus d'activation du persulfate, le taux d'activation du SPS étant davantage relié aux masses de CP ajoutées dans la solution qu'au seul pH de la solution. Pendant 33 jours, la solution oxydante a été recirculée et le milieu poreux

a été traité dans un contexte de pores statiques et de pores dynamiques menant à l'enlèvement de 35% du diesel encore présent après la période de maturation. Les enlèvements liés à atténuation naturelle et l'oxydation chimique des composés HAP légers retrouvés dans le diesel ont été similaires à ceux observés pour les C_{10}-C_{50}. Un rapport massique oxydant/contaminant de 52,5/1 et un rapport molaire activateur/oxydant de 1,25 a été nécessaire pour obtenir ces résultats. La présence de carbonates dans le sol testé ainsi que les réactions d'oxydation directe entre l'oxydant non activé et le contaminant semblent avoir augmenté la consommation en anions hydroxydes. Les variations de température observées dans les colonnes durant les opérations ont été principalement attribuées au transfert de chaleur s'opérant entre la solution oxydante conservée en surface à température ambiante et le sous-sol. L'élévation de température évaluée et associée à la dégradation du diesel n'a, quant à elle, jamais dépassé 4°C. Le confinement des sous-produits d'activation a permis de collecter 52 L de boues décantées dans le réservoir d'activation. Les analyses minérales et physico-chimiques ont confirmé sa composition en hydroxyde de calcium et en sulfate de calcium. Des cristaux de sulfate de sodium ont également été observés, ces-derniers ayant précipité lorsque leur limite de solubilité a été atteinte suite à une baisse de température de l'air ambiant et donc de la solution oxydante.

8.2.2 Conclusion

8.2.2.1 Objectifs initiaux et niveaux d'atteinte

L'objectif initial de ce volet, comme celui du volet précédent et du projet global, consiste à *mettre au point un modèle de traitement sur site par l'intermédiaire de filières technologiques complètes et économiques de décontamination de sols et de matières résiduelles non dangereuses (MRND)*. L'objectif secondaire visant à développer une alternative compétitive à la gestion par enfouissement et adaptée au contexte d'application particulier associé à ce volet.

Les travaux effectués tout au long du projet ont permis d'identifier, de développer et de tester sur site une méthode ISCO novatrice. La méthode alternative d'activation a permis de confiner, quantifier et caractériser les sous-produits d'activation. Le mode de distribution de surface s'est révélé efficace et adapté au contexte de traitement sous les bâtiments construits sur radier. Les hypothèses de recherche ont été vérifiées et il apparait donc raisonnable de considérer que les objectifs principaux de ce volet ont donc été atteints. Toutefois, les essais d'oxydation en colonne à l'échelle laboratoire initialement prévus n'ont pas pu être effectués. Le contexte COVID 19 et les efforts menés pour développer une méthode de contamination artificielle appropriée, pour optimiser la méthode d'extraction des C_{10}-C_{50} et pour pallier aux problématiques de formation d'agrégats ont considérablement limité la période réservée pour ces essais.

8.2.2.2 Diffusion et exploitation des résultats

Les résultats obtenus tout au long des étapes de développement ont permis de proposer trois articles scientifiques associés à ce volet. Les trois articles ont ou seront soumis tel que présentés dans les chapitres 5, 6 et 7.

Le projet a été présenté par le biais d'une affiche intitulée *Development of on-site soil treatment process based on chemical oxidation and adapted to the context of Nunavik's Northern Villag*e, et commentée dans le cadre d'un événement scientifique rassembleur de calibre international (ArcticNet Annual Scientific Meeting 2019 (ASM 2019)) les 4 et 5 décembre 2019 à Halifax, NS, Canada (Taillard *et al*., 2019)

Un article présentant le projet a été écrit en collaboration avec Gaëlle Baillon-Poujol (ARK) et a été publié dans la revue Vecteur Environnement publié en décembre 2020 (Taillard et Baïlon-Poujol, 2020). Publié depuis 1998, cette revue représente l'unique magazine technique en environnement au Québec.

Le projet global a été présenté dans le bulletin du CEN publié en ligne en janvier 2021 (Taillard et Baïlon-Poujol, 2021).

Des présentations orales ont été effectuées dans le cadre de différents événements rassemblant la communauté scientifique ou les acteurs du milieu :

- ✓ Présentation du projet dans le cadre du 6ième séminaire OHMI organisé par le CEN le 11 février 2019 (Taillard, 2019)
- ✓ Participation et présentation du projet dans le cadre des Journées Nordiques de l'INQ le 23 octobre 2020 (Taillard *et al.,* 2020);
- ✓ Présentation du projet dans le cadre de l'événement Colloque Sols et Eaux souterraines de Réseau Environnement (RE). Présentation conjointe avec un membre collaborateur de l'ARK le 27 novembre 2019 (Bailon-Poujol et Taillard, 2019);

Une intervention dans le village de Kuujjuaq (Nunavik) est prévue d'ici la fin du projet pour présenter les résultats obtenus dans le cadre du présent projet ainsi que pour discuter d'une suite potentielle, telle que présenté dans la section suivante.

8.2.2.3 Travaux suggérés

Des travaux sont suggérés pour poursuivre le développement et améliorer la technologie mise de l'avant :

- ✓ Il est recommandé d'aller de l'avant avec les essais d'oxydation en colonne à l'échelle laboratoire initialement prévus. Ces essais permettront d'optimiser les concentrations initiales en oxydant dans la solution initiale et d'identifier les valeurs limites pour lesquelles ces concentrations être réajustées lors du processus de recirculation. L'activation préalable de l'oxydant et des essais à température contrôlée (5°C) seraient considérés. Les concentrations en sulfate de sodium seraient suivies et des étapes de cristallisation contrôlées permettraient de diminuer les concentrations en sulfates et en sodium de la solution tout en évitant des phénomènes de colmatage spontané.
- ✓ Un projet de recherche débutant à l'automne 2021, se déroulant sur 2 ans et incluant une intervention sur site réel a été envisagé et proposé aux collaborateurs actuels. Ce projet permettrait de tirer profit des résultats obtenus dans le cadre de cette étude pour finaliser le développement et améliorer la technologie proposée. Le projet inclurait des essais laboratoires et une intervention sur un site réel et se déclinerait en deux volets :
    1. Percolation d'une solution aqueuse oxydante à base de persulfate activé au peroxyde de calcium pour dégrader le diesel in situ dans le sol;

2. Injection d'une mousse oxydante au niveau et en périphérie du panache observé. Cela permettrait de créer une zone de rétention en profondeur dans le but de favoriser le contact oxydant-contaminant, de réduire la consommation en oxydant et la durée du traitement. La formation de chemins préférentiels d'écoulement des fluides dans le milieu poreux serait également considérablement réduite;

Le document de type ''one-pager'' produit et distribué aux collaborateurs potentiels à cette suite de projet est présenté en annexe 8.2. Un résumé de la problématique et une synthèse du projet y sont présentés. Des précisions concernant les travaux de laboratoire et les travaux de terrains envisagés pour les deux volets y ont été ajoutés. Ce projet a également été présenté (annexe 8.3) aux compagnies minières partenaires de la Chaire de recherche industrielle en assainissement des mines du Nord à l'Université du Yukon. L'intérêt était au rendez-vous et les discussions se poursuivront durant la période estivale.

- ✓ Enfin, les données récoltées sur le terrain durant l'intervention 2020 ainsi que celles potentiellement récoltées dans le cadre du projet faisant office de suite pourraient être utilisées pour poursuivre le développement d'un modèle adapté. Des travaux ont été initiés dans ce sens au début du projet actuel (annexe 8.4). Le développement d'un modèle numérique considérant la présence de pergélisol à faible profondeur, le contexte d'une zone insaturée, et les échanges de chaleur induits dans le sous-sol par la circulation de la solution oxydante et par les réactions d'oxydo-réduction serait un atout considérable pour déterminer ses limites d'applications.

.

9 BIBLIOGRAPHIE

3RMCDQ, 2017. Évaluation des alternatives de valorisation des résidus de criblage fin des centres de tri de débris de construction, de rénovation et de démolition. Rapport produit par le 3RMCDQ pour le compte de Recyc-québec. Consulted oline at https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/haut-de-page/salle-de-presse/archives-presse/2019-publication-rapport-evaluation-alternatives-valorisation-residus-fin . (Accessed date: 5 april 2020).

ACUNS, 2003. Ethical principles for the conduct of research in the North. Association of Canadian Universities for Northern Studies, Ottawa, Ontario, Canada. 9 p. http://acuns.ca/en/ethical-principles/, Accessed date: 15 march 2021.

Al Antary, T., Shaderma, A., Al-Dabbas, M., 2019. Effect of ozonation on spiked chlorenapyr pesticide on lettuce. Fresenius Environmental Bulletin. 38, pp: 370–375.

Allard, M. and Lemay, M., 2012. Nunavik and Nunatsiavut: From science to policy. An Integrated Regional. Impact Study (IRIS) of climate change and modernization. ArcticNet Inc., Quebec City, Canada, 303 p.

Allard, M., Lemay, M., Barrette, C., L'Hérault, E. et Sarrazin, D., 2012. Permafrost and climate change in Nunavik and Nunatsiavut: Importance for municipal and transportation infrastructures. In: Allard, M. andM. Lemay (Eds), Nunavik and Nunatsiavut: From science to policy. An Integrated Regional Impact Study(IRIS) of climate change and modernization. ArcticNet Inc., Quebec City, Canada, p. 171-197.

Al-shamsi, M., Thomson, N., 2013. Treatment of a Trichloroethylene Source Zone using Persulfate Activated by an Emplaced Nano-Pd–Fe0 Zone. Water air & Soil Pollution. 224. DOI: 10.1007/s11270-013-1780-1.

Anisimov, O.A., Vaughan, D.G., Callaghan, T.V., Furgal, C., Marchant, H., Prowse, T.D., Vilhjálmsson H., Walsh, J.E., 2007. Polar regions (Arctic and Antarctic). Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden and C. E. Hanson, Eds., Cambridge University Press. pp: 653–685.

Anderson, R.S., and Anderson, S.P., 2010. Geomorphology:The Mechanics and Chemistry of Landscapes, New York: Cambridge University Press, Chapter 9, Periglacial processes and forms.

Anthony, K.W., Daanen, R., Anthony, P., Von Deimling, T.S., Ping, C.L., Chanton, J.P., Grosse, G., 2016. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s. Nature geoscience. 9, DOI: 10.1038/NGEO2795.

APNQL, 2014. Protocole de recherche des premières nations au Québec et au Labrador. https://cerpe.uqam.ca/wp-content/uploads/sites/29/2016/08/Protocole-de-recherche-des-Premieres-Nations-au-Quebec-Labrador-2014.pdf,Accessed date: 15 March 2021.

ARCUS, 2020. Conducting research with northern communities. Documented practices and resources for productive, respectful relationships between researchers and community members. Arctic research consortium of the United States. https://www.arcus.org/resources/northern-communities,Accessed date: 15 March 2021.

Asakura, H., 2013. Removing gypsum from construction and demolition waste. Handbook of recylced concrete and demolition waste. Woodhead publishing limited, pp: 479-499.

Asakura, H., Hiroshima, H.K., Saitama, K.M., Ibaraki, T., 2010. Characteristics of fine processed construction and demolition waste in Japan and method to obtain fines having low gypsum component and wood contents. J. of Waste Management & Research, 28, pp: 634–646. DOI: 10.1177/0734242X09339951.

Aubé-Michaud, S., Allard, M., l'Hérault, M., 2017. Identification des risques actuels et appréhendés sur le territoire des communautés du Nunavik en fonction des changements climatiques – phase 2: Document de synthèse Kuujjuaq. Rapport produit pour le compte du Ministère de la sécurité publique du Québec. CEN, UL.

Azdarpour, A., Asadullah, M., Mohammadian, E., Junin, R., Hamidi, H., Manan, M., Daud ARM, 2015. Mineral carbonation of red gypsum via pH-swing process: Effect of CO2 pressure on the efficiency and products characteristics. Chem Eng J., pp:264:425-436.

Bailon-Poujol, G., Taillard, V., 2019. La gestion des sols contaminés au Nunavik : problématiques et pistes de solutions durables. Co-présentation ARK et INRS-ETE. Colloque sols et eaux souterraines du 27 novembre 2019, Réseau Environnement. Drummondville, Qc, Canada.

Balks, M.R., Paetzold, R.F., Kimble, J.M., Aislabie, J., Campbell, L.B., 2002. Effects of hydrocarbon spills on the temperature and moisture regimes of cryosols in the Ross sea regin. Antartic Science.14, pp:319-326.

Bartlett, J. E., Kotrlik, J. W., Higgins, C. C., 2001. Organizational research: determining appropriate sample size in survey research. Information Technology, Learning, and Performance Journal, 19(1), pp: 43–50.

Bisone, S., Mercier, G., & Blais, J.-F., 2013. Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag polluted soil. Environmental Technology, 34(18), 2633–2648.

Blazy P., 1970. La valorisation des minerais. Presses Universitaires de France; Paris, France, 416 p.

Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation. Proceedings, Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, USA, May 24–27, Paper 2 A-05.

BNQ (Bureau de Normalisation du Québec), 2014. Travaux de génie civil-granulats. BNQ2560-114/2014. Bibliothèque et Archives Nationales du Québec (2014). ISBN : 978-2-551-25472-9.

BNQ (Bureau de Normalisation du Québec), 2002. Granulats recyclés fabriqués à partir de résidus de béton et d'enrobés bitumineux et de briques. Classification et caractérisitiques. BNQ2560-114/2002. Bibliothèque et Archives Nationales du Québec (2002). ISBN : 2-551-21668-0.

Bock, E., 1961. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C. Canadian Journal of Chemistry., 39(9), pp: 1746–1751. doi:10.1139/v61-228.

Bocos, E., Fernandez-Costas, C., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2015. Removal of PAH and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. Chemosphere. 125, pp:168-174.

Bogan, B.W., Trbovic, V., Paterek, J.R., 2003. Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils, Chemosphere. 50, pp:12–21.

Bouchard, S., 2001. Traitement du minerai, Québec-Canada, Le griffon d'argile. ISBN: 2894431562, Québec, Canada, 37 p.

Brown, T., 2007. Engineering economics and economic design for process engineers. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2007.

Brown, J., Hinkel, K.M., Nelson, F.E., 2000. The Circumpolar Active Layer Monitoring (CALM) Program: Research Designs and Initial Results. Polar Geography. 24, pp:163–258.

Bruxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry 17, 513-886.

Camenzuli, D., Freidman, B.L., 2015. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleumhydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic, Polar Research, 34:1, 24492, DOI:10.3402/polar.v34.24492.

Carbonneau, A.-S., L'Hérault, E., Aubé-Michaud, S., Taillefer, M., Ducharme, M.-A., Pelletier, M. et Allard, M., 2015. Production de cartes des caractéristiques du pergélisol afin de guider le développement del'environnement bâti pour huit communautés du Nunavik. Rapport final, Centre d'études nordiques, Université Laval, Québec, 108 p.

Cassidy, D.P., Srivastava, v.J., Dombrowski, f.J., Lingle, J.W., 2015. Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. Jour. of Hazardous Materials. 297, pp:347–355.

Cassidy, D.P., Irvine, R.L., 1999. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in saturated soil. Journal of Hazardous Materials. 69(1), pp : 25–39.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2020. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA. 200 – Mét. 1.2, Rév.7. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques, 35 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2016. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – HAP 1.1, Rév. 4. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques, 21 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2017. Détermination des solides totaux et des solides totaux volatils : méthode gravimétrique, MA.100-S.T.1.1, Rèv. 5, Ministère de l'environnement du Québec, 2017, 13 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2014. Détermination du pH : méthode électrométrique, MA. 100 – pH 1.1, Rév. 3. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 11 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2013a. Détermination des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, MA. 400 – HYD. 1.1, Rév. 1. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 16 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2013b. Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét 1.2, Rév. 4. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 34 p.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2009. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 5 – Échantillonnage des sols, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Édition courante. Consulted on http://wceaeq/documents/publications/echantillonnage.html . Access date : 6 june 2020.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec), 2003. Détermination de la matière organique par incinération : méthode de perte de feu (PAF), MA. 1010 – PAF 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 9 p.

Charron, I., 2015. Élaboration du portrait climatique régional du Nunavik. Ouranos, Montréal, 86 pp.

Chen, T., Yavuz, B.M., Delgado, A.G., Montoya, g., Winkle, d.V., Zuo, Y., Kamath, r., Westerhoff, P., Krajmalnik-Brown, r., Rittmann, B.E., 2018. Impacts of moisture content during ozonation of soils containing residual petroleum. Jour. Of Hazardous Materials. 34, pp:1101–1108.

Choi, H., Lim, H.N., Kim, J., Hwang, T.M., Kang, J.W., 2002. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. J Contam Hydrol. 57, pp:81–98.

Chou, M.I.M, Bruinius, J.A., Benig, V., Chou, S.F.J., Carty, R.H., 2005. Producing ammonium sulfate from flue gas desulfurization by-products. Energ Source 27(11), pp:1061-1071.

Chung, W., Juing, S., Chang, S., 2019. The influence of waste composition on landfill gas generation in a pilot-scale lysimeter. J. of applied science, 9, 4677. DOI:10.3390/app9214677.

Chuvilin, E., Sokolova Naletova, N., Miklyaeva, E.C., Kozlova, E.V., Instanes, A., 2001. Factors affecting spreadability and transportation of oil in regions of frozen ground. Polar Record. 37, pp: 229–238.

Chuvilin, E., Yershov, E., Naletova, N., &Miklyaeva, E., 2000. The use of permafrost for the storage of oil and oil products and the burial of toxic industrial wastes in the Arctic. Polar Record,36(198), 211-214. doi:10.1017/S0032247400016478.

Cochran, W. G., 1977. Sampling techniques (3rd ed.). New York: Wiley.

Colombano, S, Saada, A, Guerin, V, Bataillard, P, Bellenfant, G, Beranger, S, Hube, D, Blanc, C, Zornig, C, Giradeau, I., 2010. Quelles technique pour quels traitements-Analyse coûts bénéfices (Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 08POLA06 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 n□0001386). France, BRGM Géosciences pour une Terre durable, 403 pp.

Corbin J.F., 2008. Mechanisms of base, mineral and soil activation persulfate for groundwater treatment. Washington State University, Enviro. and Natural Resource Science.

Crimi, M.L., Taylor, J., 2007. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. Soil Sediment Contam 16:29–45.

Crimi, M.L., Quickel, M., Ko, S., 2009. Enhanced permanganate in situ chemical oxidation through MnO2 particle stabilization: Evaluation in 1-D transport systems. J Contam Hydrol. 105, pp:69–79.

Cronk, G. and Cartwright, R. 2006. Optimization of a Chemical Oxidation Treatment Process for Groundwater Remediation. Proceedings from the Battelle 5th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 2006.

Denecker, M.F.C., Hebert, R.L., Wassermann, J., Dosseh, G., Menendez, B., Bourgès, A., 2014. Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring. Environmental Earth Sciences 72, 5089-5099.

Desroches, 2019. FragFinder-usermanual. Version 2.2. Biokinetics project no 92-14. Laboratoire multidisciplinaire de tomodensitométrie pour les ressources naturelles et le génie civil. INRS-ETE, Qc, Canada.

De Sousa, C., 2008. Brownfields redevelopment and the quest for sustainability. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, First edition, 292 p. ISBN: 0080453589.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. Journal of Hazardous Materials. 152(1), pp:1–31.

De Weert, J.P., Keijzer, T.J., Van Gaans, P.F., 2014. Lowering temperature to increase chemical oxidation efficiency: the effect of temperature on permanganate oxidation rates of five types of well defined organic matter, two natural soils, and three pure phase products. Chemosphere. 117, pp:94-103.

Dietrich, A.M., Hoehn, R.C., Dufresne, L.C., Buffin, L.W., Rashash, M.C., Parker, B.C., 1995. Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine, and chlorine dioxide. Water Sci Technol. 31, pp:223–228.

Dinc, O., Girgin, Z., Barisci, S., 2017. Review-The application of an Electro-Peroxone in water and eastewater Treatment. Journ. Of the electrochemical Society. 64, pp:16-4546.

Dredge, L.A., Kerr, D.E., Wolfe, S.A., 1999. Surficial materials and related ground ice conditions, Slave Province, N.W.T., Canada. Can J Earth Sci.36, pp:1227–1238.

Eberl, D. D., 2003. User guide to RockJock—A program for determining quantitative mineralogy from X-ray diffraction data. USGS Open File Report, OF 03-78, 40.

Environnement Canada, 2014. Characterization & Management of Construction, Renovation & Demolition Waste in Canada. Recycling Council of Alberta Conference Lake Louise, Alberta 1-3 October 2014.

Eurogypsum, 2019. FGD: quality criteria and analysis methods. Consulted online at http://www.eurogypsum.org/. (Accessed date: March 2019).

Eurostat, 2018. Waste statistics. Consulted online at https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title = Waste_statistics #Total_waste_generation. (Accessed date: 10 march 2020).

Eurostat, 2015. Wastestatistics in Europe. Consulted online at www.epp.eurostat.ec.europa.eu (consulted March 2015).

Fenton, H.J.H., 1984. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J Chem Soc Trans. 65, pp:899–910.

Filler, D.M., Van Stempvoort, D.R., Leigh, M.B., 2009. Remediation of frozen ground contaminated with petroleum hydrocarbons: Feasibility and lmits. In: Margesin, R. (eds), Permafrost Soils. Soil Biology, vol 16. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69371-0_19.

Filler, D.M., Snape, I., Barnes, D.L., 2008. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions. Cambridge University Press. ISBN 9,780,521,869,706.

Filler, D.M., Reynolds, C.M., Snape, I., Daugulis, A.J., Barnes, D.L., Willaims, P.J., 2006. Advances in engineered remediation for use in the arctic and Antartic. Polar Record. 42, pp: 111–120.

Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. Grounwater. http : //hydrogeologistswithoutborders.org/wordpress/1979 -english/, Accessed date: 15 september 2020.

FRTR, 2020. Federal Remediation Technologies Roundtable. Technology screening matrix. Consulted online on https://frtr.gov/matrix/default.cfm (accessed 5 August 2020).

Fulton, R J.,1995. Surficial materials of Canada, Geological Survey of Canada, "A" Series Map no. 1880A.

Furnam, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J., 2010. Mechanism of base activation of persulfate. American chemical society. Enviro. Science and Techno. 44(16), pp:6423–6428.

Gauthier-Dion, C. , 2015. Décontamination d'un sol pollué par des métaux lourds par des procédés de traitement physiques et chimiques. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, 128 p.

Geraldo, R.H., Pinheiro, S.M.M., Silva, S., Andrade H.M.C., Dweck, J., Goncalves, J.P., Camarini, G., 2017. Gypsum plaster waste recycling: a potential environmental and industrial solution. Journal of Cleaner Production 164, pp: 288-300.

Gouvernement du Québec, 2017. Housing construction in Nunavik, guide to good practise. ISBN 978-2-550-76967-5, 94 p.

Government of Canada, 2020. Guidance and Orientation for the Selection of Technologies. Consulted online at https://gost.tpsgc-pwgsc.gc.ca/index.aspx?lang=eng (accessed September 2020).

Gryzenia, J., Cassidy, D., Hampton, D., 2009. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. Chemosphere. 77, pp:540-545.

Griffiths, R.A., 1995. Soil-washing technology and practice. J. Hazard. Mater. 66, pp : 175-190.

Gupta, A., Denis, Y., Yan, D.S., 2006. Mineral Processing Design and Operation: An Introduction, Elsevier, 2006.

Haavisto, R., Phili-Shivola, K., Harjanne, A., Perrels, A., 2016. Socio-economic Scenarios for the Eurasian Arctic by 2040. Finnish Meteorological Institute. Reports No. 2016:1, 711 (98), 303,001.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P. 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): A review. Journal of Hazardous Materials 169, 1-15.

Harrison, J.C.; St-Onge, M.R.; Petrov, O.V.; Strelnikov, S.I.; Lopatin, B.G.; Wilson, F.H.; Tella, S.; Paul, D.; Lynds, T.; Shokalsky, S.P.; Hults, C.K.; Bergman, S.; Jepsen, H.F.; Solli, A., 2011. Geological Survey of Canada, "A" Series Map 2159A, 2011, 9 sheets; 1 DVD, https://doi.org/10.4095/287868 (Accessed 5 june 2020).

Hartley, H., Jones, B.M., Hutchison, G.A., 1908. The spontaneous crystallization of sodium sulphate solutions. Journal of the Chemical Society 93, 825-833.

Hayon, E., Treinin, A., Wilf, J., 1972. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite systems. SO2-, SO3-, SO4-, and SO5- radicals. American Chemical Society. Jour. of the American Chemical Society. 94(1), pp:47–57.

Hébert, M., 2015. Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes : critères de référence et normes réglementaires-édition 2015. Bibliothèqueet archives nationales du Québec. ISBN- 978-2-550-72954-9, 216 p.

Hébert, J., Bernard, J., 2013. Bilan sur la gestion des terrains contaminés au 31 décembre 2010, ISBN 978-2-550-67511-2, 31 p.

Hébert, M., 2015. Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes : *Critères de référence et normes réglementaires* – Édition 2015. Québec. ISBN- 978-2-550-72954-9, 216 pages

Heitkamp, M. A.:, 1997. Effects of Oxygen-Releasing Materials on Aerobic Bacterial Degradation Processes, Bioremediation Journal, 1(2), 105.

L'Hérault, E., Allard, M., Lemay, M., Barrette, C., Carbonneau, A-S., 2014. Investigations géotechniques, caractérisation du pergélisol et stratégie d'adaptation dans un contexte de changements climatiques pour la route d'accès et l'aéroport de Kangiqsualujjuaq, Nunavik. Rapport final au Ministère des Transports (Québec), Centre d'études nordiques, Université Laval, 77 p.

House, D.D., 1962. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. Chem. Rev. 62, pp:185–203.

Hrobak, D., 2009. Attenuation of hydrogen sulfide from landfill gas study and exploration of construction and demolition debris characteristics and production. Master's Theses and Capstones. 532. Consulted online at https://scholars.unh.edu/thesis/532. (Access date: 5 november 2020).

Huang, W.-L., Lin, D.-H., Chang, N.-B., Lin, K.-S., 2002. Recycling of construction and demolition waste via a mechanical sorting process. Resources, conservation and recycling 37, pp:23–37.

Huling, S.G. &Pivetz, B.E., 2006. In situ Chemical Oxidation. Engineering issue USEPA.

Hussain, I.; Zhang, Y. Q.; Huang, S. B.; Du, X. Z., 2012. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. Chem Eng J. 203, pp:269−276.

Hyvärinen, M., Ronkanen, M., Kärki, T., 2020. Sorting efficiency in mechanical sorting of construction and demolition waste. Waste Management & Research 2020, Vol. 38(7), pp: 812–816.

INQ, 2017. Lignes directrices pour la recherche. Groupe de travail des premiers peuples de l'Institut Nordique du Québec. https://arcticnet.ulaval.ca/sites/default/files/inline-files/lignes_directrices_recherche_fr.pdf,Accessed date : 15 March 2021.

IPA, 2020. International Permafrost Association. Consulted online on https://ipa.arcticportal.org/ (accessed 4 december 2020).

ITK and NRI, 2007. Negotiating research relationships with Inuit communities: A guide for researchers. Nickels, S., Shirley, J., Laidler, G. (eds). Inuit Tapiriit Kanatami and Nunavut Research Institute, Ottawa and Iqaluit, Canada, 38 p.

Jeong, W.G., Cho S.M., 2007. Long-term effect of polycyclic aromatic hydrocarbon on physiological metabolisms of the pacific oyster, Crassostreagigas. Aquaculture, 265, pp: 343-350.

Jiang, X. M., Zhou, L. S., Liu, J.G.,&Han, X. X. , 2009. Amodelon attrition of quartzite particles as a bed material in fluidized beds. Powder Technology, 195(1), 44–49.

Jobin, P., Coudert, L., Taillard, V., Mercier, G., Blais, J.F., 2016. Remediation of inorganic contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons from soils polluted by municipal solid waste incineration residues. Environ. Technology. vol. 37, nº 15. Pp: 1983-1995.

Jobin, P., 2015. Traitement des sols pollués par les cendres d'incinération de déchets municipaux. Thèse doctorale, INRS-ETE, Université du Québec, 128 p.

Jobin, P., Mercier, G., Blais, J.F., Taillard, V., 2015. Understanding the effect of attrition scrubbing on the efficiency of gravity separation of six inorganic contaminants. Water, Air, & Soil Pollution, pp: 226:162.

Khalid, S., et al., 2017. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. Journal of Geochemical Exploration. 182, pp: 247-268.

KMHB, 2018. Discussions with local administrators based in Nunavik's Northern Villages of Kuujjuaq, Inukjuaq and Puvirnituq, Québec, Canada. August 2018.

Kolthoff, I.M., Miller, I.K., 1951. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanismof the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. Journal of American Chemical Society 73, 3055–3059.

Kolthoff, I.M., Medalia, A.I., Raaen, H.P., 1951. The reaction between ferrous iron and peroxides: IV. Reaction with potassium persulfate. J. Am. Chem. Soc. 73, pp:1733–1739.

Kolthoff, I.M., Menzel, H., Furman, N.H., 1929. Volumetric Analysis, Vol 2. J Wiley and Sons inc. p: 297

KRG, 2018. Discussions with local administrators based in Nunavik's Northern Villages of Kuujjuaq and Inukjuaq, Québec, Canada. August 2018.

Kubo, d., Kawase, Y., 2018. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ lectro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion cathode and sacrificial iron anode. Journal of cleaner Production. 203, pp: 685–695.

Kuhlman, M.L., Greenfield, T.M., 1999. Simplified soil washing processes for a variety of soils. Jour Of Hazard Mat. 66, pp:31-45.

Krembs, F.J., 2008. Critical Analysis of the Field-Scale Application of In Situ Chemical Oxidation for the Remediation of Contaminated Groundwater. MS Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA.

Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., 1991. Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. 569 p.

Laperche, V., Dictor, M.C., Clozel-Leloup, B., Baranger, P., 2004. Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Étude réalisée dans le cadre des opérations de service publique du BRGM 2003-POLA06 et de la convention d'étude BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 030000012. BRGM/RP-52881-FR.

Lapointe, M.-C., Martel, R., Cassidy, D. P., 2020. RDX degradation by chemical oxidation using calcium peroxide in bench scale sludge system. Environmental Research 188 (2020) 109836 Available online 24 June 2020 https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109836

Lee, J., Von Gluten, U., Kim, J.-H., 2020. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks. American chemical Society. Enviro Science & Techno. 54(6), pp: 3064–3081.

Lee, M.G., Jang, Y.N., Ryu, K.W., Kim, W., Bang, J.H., 2012. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO2 sequestration. Energy 47(1), pp:370-377.

Lehr J., H., 2004. Wiley's Remediation Technologies Handbook: Major Contaminant Chemicals and Chemical Groups. ISBN: 978-0-471-45599-8.

Lewis, M.C., Reynolds, C.M., Leigh, M.B., 2013. Long-term effects of nutrient addition and phytoremediation on diesel and crude oil contaminated soils in subarctic alaska. Cold Regions Science and Techno.96, pp:129–137.

Liang, C., Guo Y., 2012. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline conditions. Water Air Soil Pollut. 223, pp: 4605-4614.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. Chemosphere. 55(9), pp:1213–1223.

Lide, D.R., 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.

Lim, M.W., Lau, E.V., Poh, P.E., 2016. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. Marine Pollution Bulletin. 109(1), pp: 14–45.

Lominchar, M.A., Santos, A., Miguel, E. & Romero, A., 2018. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. Sci. of the total Enviro, 622-623, pp: 41-48.

Lu, S., Zhang, X., Xue, Y., 2017. Application of calcium peroxide in water and soil treatment : a review. Journal of Hazard. Mat. 337, pp: 163-177.

Ma, J., chen, Y., Nie., Ma, L., Huang, Y., Li, L., Liu, Y., Guo, Z., 2018. Pilot-scale study on catalytic ozonation of bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shivings as a catalyst. Scientific report vol.8. DOI: 10.1038/s41598-018-25761-6.

Mandal, P.K.; Mandal, T. K., 2002. Anion water in gypsum (CaSO4·2H2O) and hemihydrate (CaSO4·1/2H2O). Cement and Concrete Research. 32 (2): 313.

Makivik, 2021. Carte du Nunavik. Consulted online at : https://www.makivik.org/wp-content/uploads/2013/02/nunavik1.gif, (accessed on June 2021).

Marino, M. A., Brica, R. M., Neale, C. N., 1997. Heavy metal soil remediation: the effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. Environmental Progress, 16(3), pp: 208–214.

McBean, G., Alekseev, G., Deliang, F., Eirik, F., Groisman, P., King, R., Melling, R., Whitfield, P., 2005. Arctic climate: Past and present. In: Arctic Climate Assessment Journal.

MELCC, 2021. Redevances pour l'élimination de matières résiduelles. Accessed online at : https://www.environnement.gouv.qc.ca/matieres/redevances/index.htm, (consulted on January 2021)

MELCC, 2020. Politique Québécoise de gestion des matières résiduelles. Plan d'action 2019-2024. Consulted online at : https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/plan-action-2019-2024-pqgmr.pdf, (accesed July 2020).

MELCC, 2017. Cadre normative du programme de soutien aux installations de tri de résidus de construction, de renovation et de demolition. Consulted online at https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/programme-centre-tri-crd-cadre-normatif.pdf, (Accessed March 2020)

MELCC, 2002. Guide de valorisation des matières résiduelles inorganiques non dangereuses de source indutrielle comme matériau de construction. Ministère de l'environnement, direction des politiques du secteur industriel, service des matières résiduelles. Québec, Canada : éditeur officiel du Québec.

Mercier, G.,Chartier, M., Blais, J.F., Taillard, V., 2010. Rapport final sur les essais de démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb sur les sols de la Garnison de Montréal. Rapport de recherche R1168, INRS-ETE, Université du Québec, 284 pages + annexes.

Mercier, G., Duchesne, J., et Blackburn, D., 2001. Prediction of metal removal efficiency fromcontaminated soils by physical methods. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 127(4), 348–358.

Mitani, M.M., Keller, A.A., Bunton, C.A., Rinker, R.G., Sandall, O.C., 2002. Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water. J Of Hazard Mater. 89, pp:197–212.

Miri, S., Naghdi, M., Rouissi, T., Brar, S. K., Martel., R., 2019. Recent biotechnological advances in petroleum hydrocarbons degradation under cold climate conditions: A review, CREST-D-18-00135R2 Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 49(7)553-586. DOI : 10.1080/10643389.2018.1552070

Montero, A., Tojo, Y., Matsuo, M., Yamada, M., Asakura, H., Ono, Y., 2010. Gypsum and organic Matter distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and their possible removal from outputs. Journal of hazardous materials 175, pp: 747-753.

Montero, A., Tojo, Y., Matsuo, T., Matsuto, T., Yamada, M., Asakura, H., Ono, Y., 2008. Investigation of material separation of mixed construction and demolition waste by sorting process. J. of Environmental Engineering Research. Vol.45, pp: 271-278.

Mouton J., 2008. Procédé simultané de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb. Thèse de doctorat, INRS-ETE, UQ, 231 pages.

Mumford, K.G., Thomson, N.R., Allen-King, R.M., 2005. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. Environ Sci Technol. 39, pp:2835–2840.

Nadim, F., Huang, K.-C., Dahmani, A.M., 2006. Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe (II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation, Water Air Soil Pollut. 6, pp: 227–232.

NASA, 2020. Goddard Institute for Space Studies. Consulted online on https://data.giss.nasa.gov/gistemp/ (accessed 17 december 2020).

Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R., 2012. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. Desalination. 299, pp:1-15.

Northup, A., Cassidy, D., 2008. Calcium peroxide (CaO2) for use in modified Fenton chemistry. Journal of hazardous materials. 152, pp:1164-70.

NSIDC, 2020. The National Snow and Ice Data Center. Consulted online on https://nsidc.org/ (accessed 17 december 2020).

Nunes, K.R.A., Malher, C.F., Valle R.A., 2009. Reverse logistics in the brazilian construction industry. Journal of environmental management 90, pp: 3717-3720.

Nunes, K.R.A., Valle R.A., Neves C., 2007. Evaluation of investments in recycling centres for construction and demolition wastes in Brazilian municipalities. Waste management, 27, pp: 1531-1540.

Paudyn, K., Rutter, a., Rowe, R. and Poland, J., 2008. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the Canadian Arctic by landfarming. Cold Regions Science and Technology. 53(1), pp:102–114.

Pedreno-Rojas, M.A., De Brito, J., Flores-colen, I., Pereira, M.F.C., Rubio-de-Hita, P., 2020. Influence of gypsum wastes on the workability of plasters: Heating process and microstructural analysis. Journal of Building Engineering, 29, pp: 101-143

Pignatello, J.J., Baehr, K., 1994. Ferric complexes as catalysts for "Fenton" degradation of 2.4-D and metolachlor in soil. J Environ Qual. 23, pp:365–370.

Pignatello, J.J., 1992. Dark and photo assisted Fe3+-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environ Sci Technol. 26, pp:944–951.

Poland, J.S., Riddle, M.J., Zeeb, B.A., 2003. Contaminants in the Arctic and the Antartic: a comparison of sources, impacts, and remediation options. Polar Record. Cambridge University Press. 39(4), pp:369-383.

Pralat, K., Krymarys, E., 2018. A particle size distribution measurements of selected building materials using laser diffraction method. Technical transaction 5/2018. DOI: 10.4467/2353737XCT.18.076.8558

Ranc, B., 2017. Oxydation chimique in situ de la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain. Thèse doctorale. Université de Lorraine, France.

Rastogi, A., Al-Abed, S., Dionysiou, D., 2009. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous ans sediment systems. Appl Catal B-Environ. 85, pp:171-179.

Rayu, S., Karpouzas, D.G., Singh, B.K., 2012. Emerging technologies in bioremediation: constraints and opportunities. Biodegradation. 23, pp:917–926.

RE, 2021. Pour que les résidus ultimes le soient véritablement. Consulted online at https://www.reseau-environnement.com/pour-que-les-residus-ultimes-le-soient-veritablement/#:~:text=Montr%C3%A9al%2C%20le%2014%20mai%202021,'actuel%20%C2%AB%20r%C3%A9sidu%20ultime%20%C2%BB. (Accessed june 2021).

RECYC-QUÉBEC, 2019. Cadre normatif – Appel de propositions pour le soutien aux initiatives de recyclage et de valorisation des résidus de gypse et des résidus fins provenant du secteur CRD. Bibliothèque et archives nationales du Québec. ISBN : 978-2-550-84540-9

Restuccia, l., Spoto, C., Ferro, G.A., Tulliani, J.-M., 2016. Recycled mortars with c&d waste. Procedia Structural Integrity, 21st European Conference on fracture, ecf21, Italy, 2, pp: 2896-2904.

Ritter, D.F., Kochel, R.C., Miller, J.R., 2002. Process Geomorphology, 4th edition, New York: McGraw-Hill, Chapter 11, Periglacial Processes and Landforms.

Schumb, W., Satterfield, C., Wentworth, R., 1955. Hydrogen Peroxide. Rheinhold Publishing Corporation, New York. 749 p.

Shakhova, N., Semiletov, I., Sergienko, V., Lobkovsky L., Yusupov, V., Salyuk, A., Salomatin, A., Chernykh, D., Kosmach, D., Panteleev, G., Nicolsky, D., Samarkin, V., Joye, S., Charkin, A., Dudarev, O., Meluzov, A., Gustafsson, O., 2015. The East Siberian Arctic Shelf: towards further assessment of permafrost-related methane fluxes and role of sea ice. Phil. Trans. R. Soc. A.37320140451.

Sherwood, M. K., D. P. Cassidy, 2014. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. Chemosphere 113(Supplement C), pp:56-61.

Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J., 2011. In situ chemical oxidation for groundwater remediation. ISBN: 978-1-4419-7825-7 e-ISBN: 978-1-4419-7826-4; DOI 10.1007/978-1-4419-7826-4; Springer New York Heidelberg Dordrecht London.

Siliciano, S.D., Shafer, A.N., Forgeron, M.A.M., Snape, I., 2008. Hydrocarbon contamination increases the liquid water content of frozen Antartic soil. Environmental Science and Technology. 42, pp: 8324–8329.

Silva, R.V., Brito, J., Dhir, R.K., 2017. Availability and processing of recycled aggregates within the construction and demolition supply chain: A review. Journal of Cleaner Production 143, pp: 598-614.

Singh, N., Lee, D.G., 2001. Permanganate: A green and versatile industrial oxidant. Org Process Res Dev. 5, pp:599–603.

Smith, R., Vaughan, S., 2017. Cost of pollution: contaminated sites. International Institute of sustainable development. Consulted online on https://www.iisd.org/articles/cost-pollution-contaminated-sites (accessed 10 march 2020).

Sra, K., Neil, T., James, B., 2013. Persulfate treatment of dissolved gasoline compounds. Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste 17, 9-15.

Sra, K.S., 2010. Persulfate persistence and treatability of gasoline compounds. Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada.

Sra, K. S. Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. Environ Sci Technol. 44 (8), pp:3098–3104.

Sra, K., Thomson, N., Barker, J., 2008. In situ chemical oxidation of gasoline compounds using persulfate. In Ground Water Management - Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Assessment, and Remediation Conference (p. 169). Retrieved from https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77952246186&partnerID=40&md5=49d8c71522f235620ed5fc5410684b20

Story, R., Yalkin, T., 2014. Federal contaminated sites. Report produced by Office of the Parliamentary Budget officer for the Parliament of Canada, Ottawa, Canada.

Su, J., 2017. Examination of environmental risks posed by construction and demolition debris fines and asphalt construction products. M.Sc. Thesis, University of Florida, FL, USA.

Taggart, A.F., 1945. Handbook of Mineral Dressing, Wiley Science Publication, 1945.

Taillard, V, Mercier, G., Martel, R., 2020. Développement d'un procédé de traitement de sols contaminés par oxydation chimique applicable sur site et adapté au contexte des Villages du Nunavik, Déroulement du projet, défis rencontrés et résultats obtenus. Journées Nordiques, INQ, 12 novembre, Musée de la civilisation, Québec, Qc, Canada.

Taillard, V., Mercier, G., Martel, R., Pasquier, L.C., Gilbert, V., Savignac, M., Dufresne, P., 2019. Development of on-site soil treatment process based on chemical oxidation and adapted to the context of Nunavik's Northern Villages. Poster presentation. ArcticNet Annual Scientific Meeting December 2019, Halifax Convention Center, Halifax, NS, Canada.

Taillard, V., 2019. Développement d'un procédé de traitement de sols contaminés applicable sur site et adapté au contexte des villages du Nunavik. Conférencier invité par le Centre d'études Nordiques (CEN), 6ième Séminaire annuel de l'OHMi Nunavik, Université Laval, Qc, Canada.

Taillard, V., Baïlon Poujol, G., 2021. Traitement de sols contaminés au Nunavik: les défis de la recherche d'une solution adaptée. Bulletin CEN (22). Available online at https://us18.campaign-archive.com/?e=[UNIQID]&u=b18756bf8ca96a672a7e99c6e&id=6baf12a3ef. (Consulted on june 2021).

Taillard, V., Martel, R., Mercier, G., Pasquier, L.C., Blais, J.F., 2021a. Persulfate activated with calcium peroxide to remediate Arctic villages raft soil contaminated with diesel : batch tests scale study monitoring temperature. Pedosphere (submitted).

Taillard, V., Martel, R., Mercier, G., Pasquier, L.C., Blais, J.F., Gilbert, V., 2021b. Diesel spills under Arctic villages stilted building : an adapted ISCO process selection study. Polar Research (submitted).

Taillard, V., Baïlon Poujol, G., 2020. Traitement de sols contaminés au Nunavik, les défis de la recherche d'une solution adaptée. Vecteur Environnement, dec. 2020, pp:34-35.

Taillard, V., Dufresne, J., Mercier, G., 2017. Projet de démonstration METOX. Rapport de recherche R1741, INRS-ETE, Université du Québec, 167 pages + annexes.

Taillard, V., Mercier, G., Blais, J.F., 20151. Exploitation du procédé Metox® dans le cadre du traitement des sols des buttes de tirs à l'arme légère provenant des Garnisons Militaires de la province de Québec. Rapport de recherche R1595, INRS-ETE, Université du Québec, 29 pages.

Taillard, V., Mercier, G., Blais, J.F., 20152. Rapport des expériences préliminaires sur le pilotage sur les sols de buttes de tir. Rapport de recherche R1596, INRS-ETE, Université du Québec, 41 pages.

Tam, V.W.Y., Tam, C.M., 2006. A review on the viable technology for construction waste recycling. Resources, conservation and recycling 47, pp: 209-221.

Taube, H., Bray, W., 1940. Chain reaction in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide, and acid. J Am Chem Soc. 62, pp:3357–3373.

Thomson, N.R., Hood, E.D., Farquhar, G.J., 2007. Permanganate treatment of and emplaced DNAPL source. Ground Water Monit Remediat. 27(4), pp:74–85.

Tolaymat, T., and Carson, D., 2015. Best Management Practices to Prevent and Control Hydrogen Sulfide and Reduced Sulfur Compound Emissions at Landfills That Dispose of Gypsum Drywall. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/039.

Tondu, J.M.E., Balasubramaniam, A.M., Chavarie, L., Gantner, N., Knopp, J.A., Provencher, J.F., Wong, P.B.Y., Simmons, D., 2014. Working with Northern Communities to build collaborative research partnerships: Perspectives from early career researchers. Arctic67(3), 123-137.

Torrance, K., 2016. Migration of contaminants in permafrost active layer; new insights from on-going studies at the former Naval Arctic Research Laboratory, Barrow, Alaska. Abstract from 59th Annual Meeting of The Association of Environmental & Engineering Geologists (AEG), Kona, United States.

Tourigny, A., 2018. Discussions avec Alain Tourigny, ing., locaux de l'OMHK à Kuujjuaq, aout 2018.

Townsend, T., 2019. Study regarding C&DF generated in the USA. Presentation during the congress Recycle (Recyc-Québec), Drummondville, Qc, Canada. 14 february 2019.

Townsend, T., Tolaymat, T., Leo, K., Jambeck, J., 2004. Heavy metals in recovered fines from construction and demolition debris recycling facilities in Florida. J. Sc. Of the total Enviro., 332(1), pp: 1-11.

Trapido, M., Veressinina, J., Munter, R., 1994. Ozonation and AOP treatment of phenantrene in aqueous solution). Ozone science and engineering.16.

Tripathy, S.K., Bhoja, A.K., Kumar, C.R., Suresh, N., 2015. A short review on hydraulic classification and its development in mineral industry. J. of Powder Technology, 270, pp: 205-220.

Turunen, E. 2019. Crude birth rate in the Arctic. Nordregio & NLS Finland for administrative boundaries, NR02297a. https://nordregio.org/maps/crude-birth-rate-in-the-arctic/, Accessed date: 15 March 2021.

Ulrich, G., 1984. A guide to chemical engineering process design and economics. New York, NY: John Wiley & sons.

USEPA, 2016. Construction and Demolition Debris Generation in the United States, 2014. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Resource Conservation and Recovery. Consulted online at https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/construction_and _demolition_debris_generation_2014_11302016_508.pdf . (Acces date: 12 march 2021).

USEPA, 2006a. In situ treatment technologies for contaminated soil. Engineering forum issue paper EPA 542/F-06/013. Consulted online on https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/tsp_issue_paper_542f06013.pdf. (Accessed 1 may 2020).

USEPA, 2006b. In situ Chemical Oxidation. Engineering issue USEPA. EPA/600/R-06/072.

USEPA, 1995. Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites. United Environment Protection Agency, EPA/540/R-95/512, Washington, DC.

USEPA, 1993. Remediation technologies screening matrix and reference guide. Solid waste and Emergency response. EPA 542-B-93-005.

Van Hamme, J. D., Singh, A., Ward, O. P., 2003. Recent advances in petroleum microbiology. Microbiol Mol Biol Rev. 67(4), pp: 503–549.

Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J.F., Chartier, M., Tran, L.H. and Taillard, V., 2014. Remediation of contaminated dredged sediments using physical separation techniques. Soil and Sediment Contamination, 23, p :932–953.

Waclawek, S., Lutze, H. V., Grubel, K., Padil, V. V. T., Cernik, M., Dionysiou, D. D., 2017. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. Chem Eng J. 330, pp:44−62.

Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. Environ Sci Technol. 40, pp:1055–1061.

Wang, H., Zhao, Y., Li, T., Chen, Z., Wang, Y., Qin, C., 2016. Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study. Chem Eng J. 303, pp:450–457.

Watts R.J., 2011. Enhanced reactant-contaminant contact through the use of persulfate in situ chemical oxidation (ISCO). SERDP, United States of America, 290 p.

Watts, R.J., Teel, A.L., 2006. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management. 10(1), pp: 2 – 9.

Watts, R.J., Teel, A.L., 2005. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H2O2 propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. J. Enviro. Engl. 131(4), pp:612-622.

Watts, RJ., 1992. Hydrogen peroxide for physico-chemically degrading petroleum-contaminated soils. Remediation. 2, pp:413–425

Williford, C.W., Bricka, R.M., 2000. Physical separation of metal-contaminated soils. Dans: Environmental restoration of metals contaminated soils. 1ère Édition. Iskandar I.K. (Éditeur), CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 121-165.

Wills, B.A., 1992. Mineral Processing Technology. (fifth ed.), Pergamon Press

Wu, H., Sun, L., Wang, H, Wang, X., 2017. In situ sodium persulfate/calcium peroxide oxidation in remediation of TPH-contaminated soil in 3D sand box. Environmental technology, DOI: 10.1080/09593330.2107.1296029

Xiong, T., Austruy, A., Pierart, A., Shahid, M., Schreck, E., Mombo, S., Dumat, C., 2016. Kinetic study of phytotoxicity induced by foliar lead uptake for vegetables exposed to fine particles and implications for sustainable urban agriculture. J Environ Sci (China). 46, pp:16–27.

Xu, Q., Townsend, T., 2014. Factors affecting temporal H2S emission at construction and demolition (C&D) debris landfills. Chemosphere, 96, pp:105-111.

Yan, D., Lo, I., 2013. Removal effectiveness and mechanisms of naphtalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. Enviro Pollution. 178 (c), pp: 15–22.

Yang, S.-Z., Jin, H.-J., Wei, Z., He, R.-X., Ji, Y.-J., Li, X.-M., Yu, S.-P., 2009. Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: A Review. Pedosphere. 19(3), pp: 371-381.

Yao, Z., et al., 2012. Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals. Procedia Enviro. Sci. 16, pp: 722-729.

Yeheyis, M., Hewage, K., Alam, M.S., Cigdem E., Rehan S., 2013. An overview of construction and demolition waste management in Canada: a lifecycle analysis approach to sustainability. J. of Clean Techn. Environ. Policy, 15, pp :81–91.

Yen, C.H., Chen, K.-F., Kao, C.-M., Liang, S.H., Chen, T.Y., 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. Jour Of Hazrd Mat. 186, pp: 2097–2102.

Zhang, L., Somasundaran, P., Osokov, P. & Chou, C., 2001. Flotation of hydrophobic contaminants from soils. Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 177, 235-246.

Zhao D., Lia, X., Yan, X., Huling, S.G., Chai, T., Tao, H., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAH removal in soil. Journal of Hazard. Mat. 254-255, pp: 228-235.

Zhao, W., Rotter, S., 2008. The current situation of Construction and Demolition Waste Managment in China. In : 2nd International Conference on bioinformatics and biomedical engineering, ICBBE 2008. IEE Computer Society. Shanghai, pp: 4747-4750.

10 ANNEXES

Annexe 1.1 Schéma d'aménagement des colonnes 1 et 2

Annexe 1.2 Schéma d’aménagement de la zone d’activités

Annexe 2.1 Diagramme de procédé et bilan de masse du procédé METOX-CRD

Annexe 3.1 Diagramme du procédé METOX-CRD appliqué à l'échelle pilote

Annexe 3.2 Plan préliminaire de l'unité mobile déployée sur site pour appliquer le procédé METOX-CRD

Annexe 4.1 Schéma de la colonne d'élutriation CSP-AC

Annexe 4.2 Schéma de la colonne d'élutriation CSP-NC

Annexe 8.1 Support visuel procédé METOX-CRD

Annexe 8.2 Document de synthèse, proposition de projet de R&D, Nunavik

Annexe 8.3 Document de synthèse, proposition de projet R&D, Yukon

Annexe 8.4 Cours 7202 – Hiver 2018 – projet de fin de session – Vincent Taillard