Mise à l'échelle pilote d'un procédé de traitement de sols appliqué aux buttes de tirs contaminées par du Cu, Pb, Sb et Zn

Karima Guemiza, Guy Mercier et Jean-François Blais

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre Eau Terre Environnement, Québec (Québec), Canada

1. Introduction

- Entraînement des militaires → balles de tir : Cu (4,5%), Pb (85,5 – 93,1%), Sb (9,5 – 1,9%), Zn (0,5%)

Contamination des sols des buttes de tirs

La décontamination :
Les particules du sol >125 µm sont traitées avec succès par des procédés physiques *[1]* et les fines seront traitées par un procédé chimique [2]

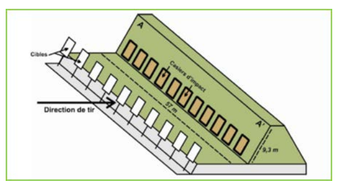
2. Objectifs

- Appliquer, à l'échelle pilote, un procédé de traitement chimique, pour décontaminer la fraction fine des sols (Sb, Cu, Pb et Zn).
- Évaluer l'applicabilité du procédé en contre-courant avec recirculation des effluents

3. Méthodologie

3.1. Échantillonnage - Caractérisation

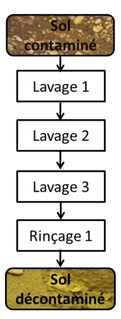
- Le site **Batoche** de la **base militaire de Valcartier**, en juillet 2011 (0 - 30 cm).
- Répartition massique des différentes fractions granulométriques, suite à un tamisage sur différents tamis (25 mm - 4 mm - 2 mm - 1 mm - 0,5 mm – 0,25 mm et 0,125 mm).



Représentation schématique en 3-D d'une butte de tir de site de tir [1]

3.2 Procédé de décontamination des sols

- Conditions de lavage :
  - Taille des particules de sol : < 125 µm.
  - 2 kg du sol dans un réacteur de 20 L.
  - Solution aqueuse de lixiviation appropriée, DP = 10% (p/p).
  - Agitation : agitateur à 1 350 rpm.
  - Durée : 60 min.
  - Température : 20°C.
- Conditions de rinçage :
  - Eau fraîche, DP = 10% (p/p).
  - Durée : 15 min.
  - Température : 20°C.



3.3. Sélection du réactif de lixiviation et traitement des effluents

- Réactifs de lixiviation: HCl (0,25 M), HCl (0,25 M) + NaCl (4 M), H_2SO_4 (0,25 M) et H_2SO_4 (0,25 M)+ NaCl (4 M);
- Lixiviation acide: NaCl (4 M) et H_2SO_4 (0,0625- 0,125 - 0,25 et 0,5 M);
- Traitement des effluents acides par précipitation avec NaOH (200 g/L) à pH 9.

3.4. décontamination des sols en contre-courant

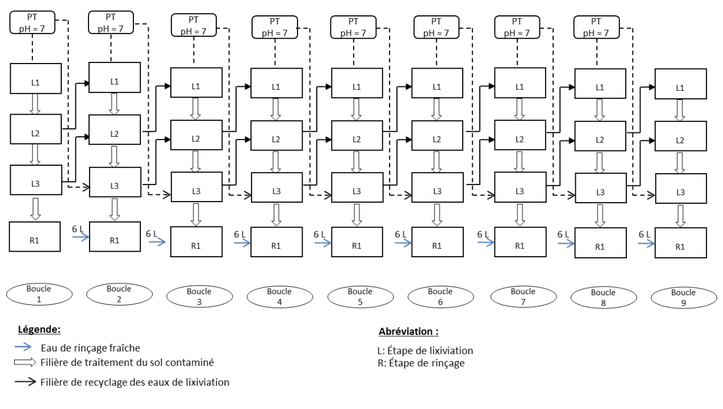


Fig. 1: Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

4. Résultats et discussions

4.1. Répartition massique des différentes fractions granulométriques

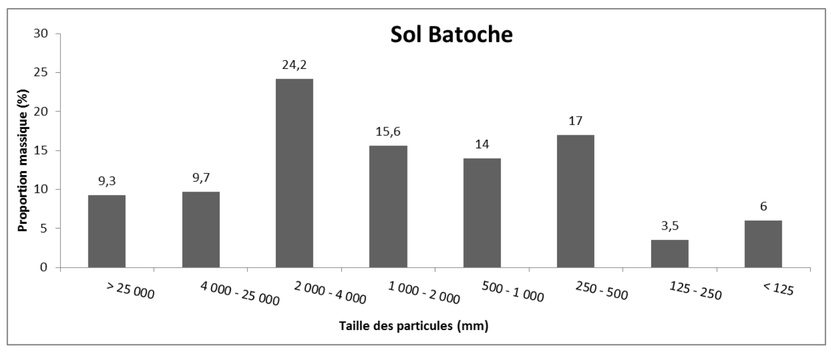


Fig 2 : Répartition massique dans le sol Batoche

- La fraction fine représente 6% du sol

4.2. Teneurs initiales dans la fraction fine du sol

Tab 1 : Teneurs initiales (mg/kg) en métaux dans les sols (fraction < 125 µm)

Type de sols	Batoche
Teneur en Cu (mg/kg)	418
Teneur en Pb (mg/kg)	5006
Teneur en Sb (mg/kg)	168
Teneur en Zn (mg/kg)	96

Critère B
Critère D
> limite industriel de CCME

4.3. Sélection de réactif de lixiviation et sa concentration

- Réactifs de lixiviation, H_2SO_4 ou HCl (0,25 M) avec ou sans NaCl (4 M)

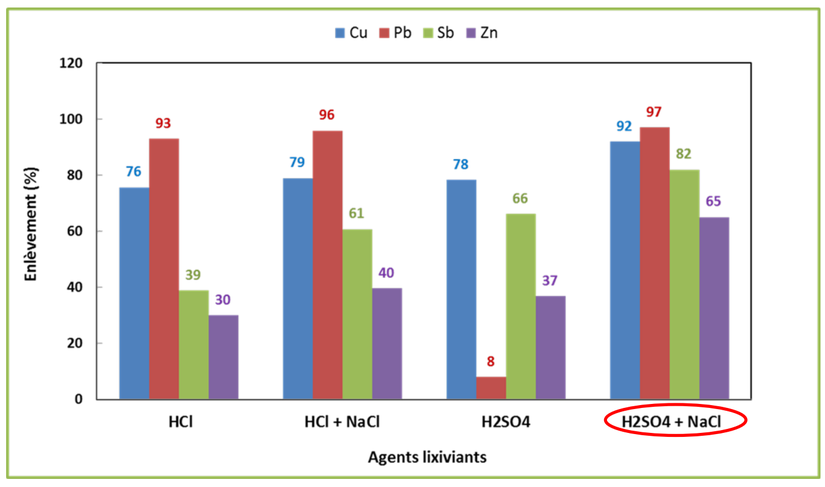


Fig 3 : Rendements d'enlèvement (%) des métaux présents dans le sol

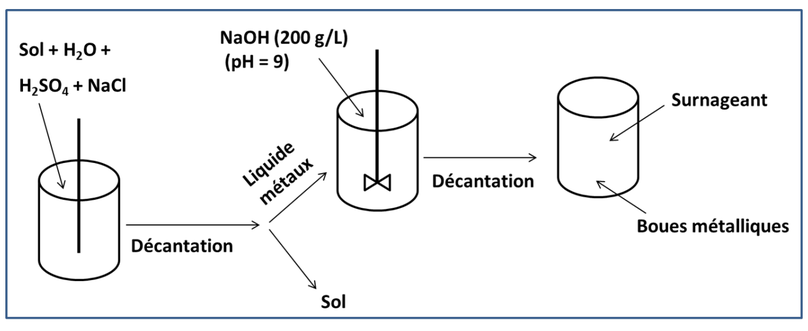
- Lixiviation acide, NaCl (4 M) et H_2SO_4 (0,0625 – 0,125 – 0,25 et 0,5 M)

Tab 2 : Rendement d'enlèvement (%) des métaux

	Rendement d'enlèvement (%)			
	Batoche			
H_2SO_4 (M)	Cu	Pb	Sb	Zn
0,0625	76	95	44	14
0,125	93	97	89	70
0,25	92	97	82	65
0,5	91	98	83	53

- Très bons taux de solubilisation avec **0,125 - 0,25 et 0,5 M H_2SO_4 + 4 M NaCl** : > 91% Cu, > 97% Pb, > 82% Sb et 53 - 70% Zn.
- **0,125 M H_2SO_4** + 4 M NaCl, **concentration optimale** retenue pour la solubilisation des métaux.

4.4. Précipitation des métaux avec NaOH (pH = 9)



$$M^{z+} + z\,NaOH \longrightarrow M(OH)_z + z\,Na^+$$

Tab 3 : Teneurs (mg/L) avant et après traitement par précipitation ainsi que les rendements d'enlèvement (%) des métaux

Éléments	Batoche Avant	Batoche Après	Règlementation
Concentration en Cu (mg/L)	22,3	0,21	5
Enlèvement (%)	99,0		
Concentration en Pb (mg/L)	242	0,06	2
Enlèvement (%)	100		
Concentration en Sb (mg/L)	7,09	0,35	ND
Enlèvement (%)	95,0		
Concentration en Zn (mg/L)	2,89	0,00	10
Enlèvement (%)	100		

Ville de Québec (2004)Règlement R.V.Q. 416. Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées. [3]

- Respect des **concentrations maximales** acceptables pour le rejet dans les égouts municipaux.

4. Résultats et discussions (suite)

4.5. Traitement de sol en mode contre-courant

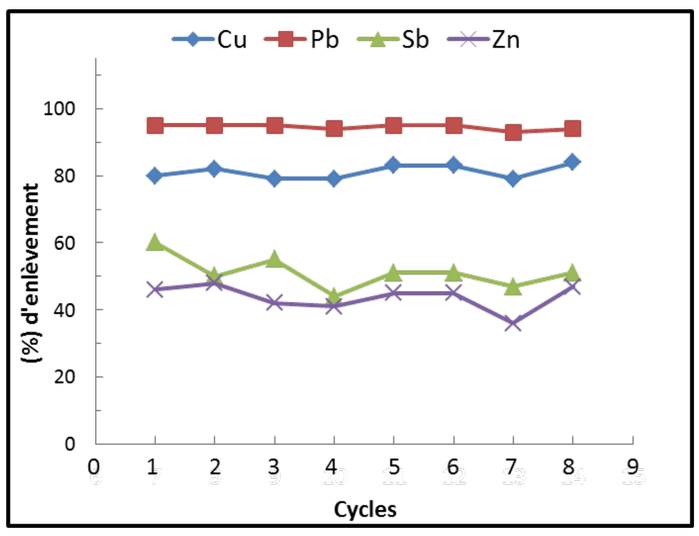


Fig 4 : Rendement d'enlèvement (%) des métaux présents dans le sol

- Bon enlèvement des métaux lors des boucles

4.6. Disponibilité et toxicité des métaux présents dans le sol

- Test TCLP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (n = 3) [4]

Tab 4 : Critères de validation par année des trois modèles

	Teneurs en métaux (mg/L)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
Avant décontamination	11,1	142	**0,28**	1,30
Après décontamination	1,20	0,80	0,49	0,46
Réglementation	Non réglementé	5	1	Non réglementé

- **Diminution de la disponibilité** du Pb (> 99%) dans les **conditions des sites d'enfouissement**.
- Respect des concentrations limites pour la **définition des MRD**, fixées par l'USEPA.

4.7. Étude technicoéconomique du procédé de traitement développé

Tab 5 : Bilan des coûts d'exploitation du procédé

Paramètres					Coûts/Revenus ($Can/tst)	Coûts/Revenus ($Can/an)
Paramètres d'exploitation de base						
Période d'opération	350	jrs/an				
Capacité de traitement de l'usine	50	tst/jr				
Coûts directs d'opération	Consommation (kg/tst)		Coût unitaire ($Can/kg)			
Acide sulfurique	124,5		0,080		(9,96) $	(156 909) $
Chlorure de sodium	466,3		0,050		(23,32) $	(367 232) $
Hydroxyde de sodium	14,0		0,500		(6,99) $	(110 104) $
B. Main-d'œuvre d'opération					(66,76) $	1 051 454 $
C. Utilités						
1. Électricité	Consommation électrique		54,91	kWh/tst	(3,84) $	(60 536) $
2. Eau de procédé	Consommation eau de procédé		3,33	m^3/tst	(1,67) $	(26 250) $
3. Chargement et transport des sols B-C	2,316	t/tst	50	Km	(23,16) $	(364 740) $
4. Gestion des déchets métalliques	0,113	t/tst	300	$Can/t	(33,89) $	(533 808) $
D. Entretien et réparation		% coûts fixes en capitaux/an	2,0		(6,77) $	(106 696) $
E. Matériaux courants		% coûts fixes en capitaux/an	0,8		(2,54) $	(40 011) $
F. Frais de laboratoire		% M.O. opération	10,0		(5,56) $	(87 621) $
Sous-total					***(189,40) $***	***(2 983 055) $***
Coûts indirects et généraux					***(78,14) $***	***(1 230 646) $***
Coûts totaux d'exploitation					***(267,54) $***	***(4 213 701) $***

- Résultats très encourageants puisque la disposition d'un déchet dangereux dans un site d'enfouissement sécuritaire est estimée à plus de 300 $/t.

5. Conclusion

- Sol initial fortement contaminé;
- DP=10%, 1 h, 20°C, 3 étapes de lixiviation à 0,125 M H_2SO_4 + 4 M NaCl, 1 étape de rinçage = excellente solubilisation de Cu (93%), Pb (97%), Sb (89%) et Zn (70%) à l'échelle pilote;
- Utilisation de NaOH (pH 9) permet la précipitation de 99% du Cu, 100% du Pb et Zn et 95% de Sb;
- Contre-courant avec traitement des lixiviats, aucune perte d'efficacité observée au cours des boucles (n = 8);
- TCLP: diminution considérable des risques de dispersion des contaminants dans l'environnement après traitement du sol;
- Coût d'exploitation d'environ 270 $/tst (scénario de traitement de 50 t/jr);
- Il serait également opportun d'étudier cette filière de traitement avec d'autres types de sols.

6. Références

[1] Laporte-Saumure M, Martel R & Mercier G (2010) Evaluation of Physicochemical Methods for Treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian Small Arm Firing Ranges Backstop Soils. *Water Air and Soil Pollution* 213:171-189.
[2] Lafond S (2012) *Développement d'un procédé de traitement des sols contaminés à le Sb, au Cuivre, au Pb et au Zinc de la base militaire de Valcartier*. Thèse de Doctorat en Sciences de l'eau, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 293 p.
[3] MDDEP (2004). *Réglement sur la qualité des eaux usées*. Réglement RVQ 416.
[4] USEPA (2002) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, website: www.EPAgov/SW-846/1311pdf.

7. Coordonnées

Karima Guemiza, Doctorat, décontamination des sols contaminés
Email : karima.gmiza@ete.inrs.ca