

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
9 avril 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2009/043177 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
**B09C 1/04** (2006.01) **B09C 1/02** (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/CA2008/001766
- (22) Date de dépôt international :  
2 octobre 2008 (02.10.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
2,605,053 2 octobre 2007 (02.10.2007) CA
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : IN-  
STITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIE-  
N-TIFIQUE [CA/CA]; 490 De La Couronne Street, Québec,  
Québec G1K 9A9 (CA).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

- MERCIER, Guy** [CA/CA]; 3640 Rue Lacoste, Québec,  
Québec G2e 4p8 (CA). **BLAIS, Jean-François** [CA/CA];  
187 rue Baudrier, Beauport, Québec G1B 3M5 (CA).  
**MOUTON, Julia** [FR/CA]; 1432 rue Montcalm, Montréal  
H2L 3G8 (CA). **DROGUI, Patrick** [CA/CA]; 132 rue  
baudrier, Beauport G1B 3L5 (CA). **CHARTIER, Myriam**  
[CA/CA]; 3640 rue Lacoste, Quebec (Quebec), G2E 4P8  
(CA).
- (74) Mandataire : **ROBIC**; Centre CDP Capital, 1001, Square  
Victoria, Bloc E - 8ème Étage, Montréal, Québec H2Z 2B7  
(CA).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD, DECONTAMINANT AND CHEMICAL KIT FOR THE DECONTAMINATION OF MEDIA POLLUTED BY METALS AND HYDROPHOBIC ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre : PROCÉDÉ, DÉCONTAMINANT ET KIT CHIMIQUE POUR LA DÉCONTAMINATION DE MILIEUX POLLUÉS PAR DES MÉTAUX ET DES COMPOSÉS ORGANIQUES HYDROPHOBES

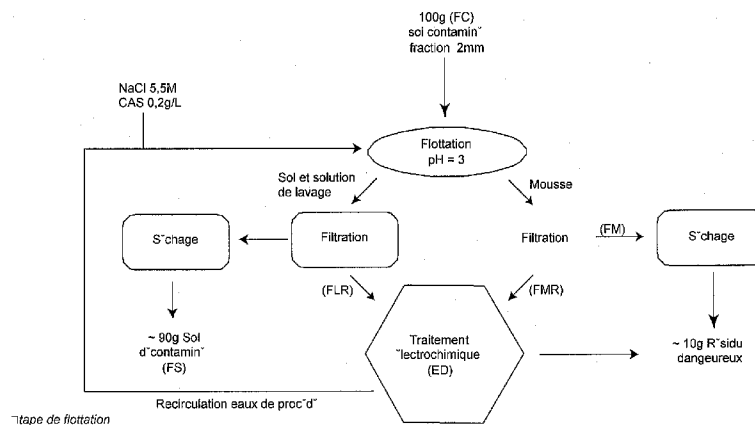


Figure 10

(57) Abstract: The invention relates to a method for decontaminating a medium polluted by metals and hydrophobic organic compounds (COH), that comprises: (a) obtaining an acidic pulp from water, an acid, a chloride salt, a surfactant and the polluted medium; (b) making a floatation on the acidic pulp in order to form a COH-rich foam and a COH-depleted pulp; (c) recovering the foam; and (d) separating the depleted foam in order to obtain a processed solid and a liquid effluent rich in metal ions. The invention also relates to a decontaminant containing an acid, a chloride salt and a surfactant, and to a chemical kit for decontaminating a polluted medium, that comprises the decontaminant in which the acid, the chloride salt and the surfactant can be mixed with the polluted medium in the presence of water before removing a portion at least of the metals and of the COH from the polluted medium.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/043177 A1



RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

**Publiée :**

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

---

**(57) Abrégé :** L'invention comprend un procédé de décontamination d'un milieu pollué par des métaux et des composés organiques hydrophobes (COH), comprenant (a) obtenir une pulpe acide de l'eau, un acide, un sel de chlorure, un surfactant et le milieu pollué; (b) réaliser de flottation sur la pulpe acide pour former une mousse riche en COH et une pulpe appauvrie en COH; (c) récupérer la mousse; et (d) séparer la pulpe appauvrie pour obtenir un solide traité et un effluent liquide riche en ions métalliques. L'invention comprend aussi un décontaminant comprenant un acide, un sel de chlorure et un surfactant ainsi qu'un kit chimique pour la décontamination du milieu pollué comprenant le décontaminant dans lequel l'acide, le sel de chlorure et le surfactant peuvent être mélangés avec le milieu pollué en présence de l'eau avant d'enlever au moins une portion des métaux et des COH du milieu pollué.

**PROCÉDÉ, DÉCONTAMINANT ET KIT CHIMIQUE POUR LA DÉCONTAMINATION  
DE MILIEUX POLLUÉS PAR DES MÉTAUX ET DES COMPOSÉS ORGANIQUES  
HYDROPHOBES**

**DOMAINE DE L'INVENTION**

- 5 La présente invention concerne un procédé pour la décontamination d'un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes. La présente invention concerne également un décontaminant et un kit chimique.

**HISTORIQUE**

- 10 Les sites pollués existent dans tous les pays industrialisés. Quand on parle de sites contaminés, il s'agit de lieux ou de terrains contaminés, sur lesquels, dans le passé des polluants ont été introduits dans des milieux, tels que des sols, dans de telles quantités qu'ils constituent des dangers pour le sol, la nappe phréatique et/ou leurs usagers.

- 15 La problématique des sols pollués est réelle et le traitement de ces sols est un domaine en pleine expansion. L'enjeu des marchés nés de la décontamination est fonction des contaminants présents, des types de terrains, de la possible revalorisation économique d'un terrain, des aspects sanitaires vis-à-vis des populations voisines et des dommages causés à l'environnement.

- 20 Les contaminants sont nombreux et divers. Si certains sont connus depuis longtemps, comme les métaux et les hydrocarbures pétroliers, d'autres ne sont reconnus que depuis peu, car fruits des activités de la fin du 20<sup>ième</sup> siècle. C'est le cas par exemple des pesticides, BPC, dioxines, furanes, HAP, etc.

- 25 Les recherches sur le traitement de matières contaminées sont nombreuses et ce pour diverses matrices (sols, sédiments, boues d'épuration, résidus industriels, etc.) et par divers modes de traitement *ex situ* ou *in situ* (biologique, physico-chimique, thermique).  
30 Si beaucoup de procédés se voient commercialisés, très peu proposent un traitement de contaminants organiques et inorganiques. Or, la part de sols contaminés de manière mixte reste conséquente. Actuellement, le traitement de ces contaminants réside en l'application séquentielle de procédés de décontamination, augmentant de ce fait considérablement les coûts et limitant le traitement des matrices contaminées de manière mixte. D'autres défis liés à la décontamination de milieux mixte résultent des différences fondamentales des propriétés des contaminants visés (organiques et

inorganiques) ainsi que dans l'hétérogénéité de distribution des contaminants organiques au sein de la matrice.

5 Pour les milieux présentant des contaminations mixtes et hétérogènes, tels que des métaux et des composés organiques hydrophobes comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), certaines méthodes de traitement ont été explorées.

10 Le lavage de sol est un procédé *ex situ* basé sur l'idée d'un rinçage à l'eau pour enlever des contaminants (les « décoller » de la matrice sol et les transférer à une phase annexe concentrée). Le processus d'extraction des contaminants organiques et/ou inorganiques du sol peut se faire d'une des deux manières suivantes : en les dissolvant ou en les transférant à la solution de lavage; en les concentrant dans un plus petit volume de sol par séparation particulières, gravimétrie, flottation et/ou attrition.

15 Le lavage de sol est un procédé chimique souvent associé à des procédés minéralurgiques. Cette technique de traitement est une technologie de transfert des polluants, qui nécessite un traitement des contaminants en aval. Elle s'applique principalement aux sols, sédiments, roches et boues d'épuration. Son principe est assez simple. Les contaminants adsorbés sur les fines particules de sol sont séparés et extraits de la masse de sol. Le pouvoir de lavage de l'eau est augmenté par l'ajout de divers agents et additifs..

20 En ce qui a trait aux sols pollués par des composés organiques, le lavage est souvent effectué à l'aide de surfactants. La plupart des études réalisées autour des surfactants et du lavage de sols contaminés utilisent des surfactant purs. Certaines études ont démontré la supériorité d'action des mélanges de surfactants pour la réhabilitation des sols.

25 D'autres recherches ont été menées pour comparer l'efficacité d'extraction de plusieurs surfactants vis-à-vis des HAP contenus dans des sols contaminés, en présence ou non de sel. Dans une étude de Lopez intitulé "*Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: Effect salt addition*" (Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 2005;40:1107), le Tween 80 apparaît comme  
30 l'agent assurant la meilleure solubilisation des HAP et l'addition de NaCl permet d'augmenter l'efficacité du SDS (jusqu'à considéré comme le moins efficace des agents de surface utilisés).

Le lavage de HAP à l'aide de surfactants considère plus l'utilisation de tensioactifs anioniques, non-ioniques et de mélange de ceux-ci, que d'autres types de surfactants.

En ce qui a trait aux sols pollués par des métaux, le lavage des métaux peut être réalisé à l'aide d'acides, de chélatants, de biosurfactants, ou d'oxydants. Les agents les plus  
5 largement utilisés restent cependant les acides et les chélatants. Lors du procédé, les métaux sont solubilisés, puis une séparation solide-liquide (ex : filtration) permet d'obtenir les métaux dans le liquide et des sols décontaminés.

Dans "*Pb mobility and extractant optimization for contaminated soil*" (Environmental Progress, 1997 ; 16:88), Legiec a comparé l'efficacité des acides acétique,  
10 chlorhydrique, citrique et de la soude caustique, ainsi que du chlorure de sodium comme agent lixiviant. Il a mis en évidence que l'utilisation du HCl, couplé à du NaCl 0,5 ou 1,0 M donnait la meilleure efficacité pour enlever le plomb.

Pour les sols présentant des contaminations mixtes et hétérogènes, il a été nécessaire de procéder à un traitement comprenant plusieurs cellules de lavage, chacune adaptée  
15 à un type de contaminant. La clé pour un lavage efficace des sols pour une telle méthode résulte de l'arrangement et la configuration des unités de procédés, ainsi que de la caractérisation et la compréhension des interactions polluants/sol. Les contaminants candidats au lavage de sol sont principalement les métaux, les organiques semi-volatils, les HAP, pesticides et BPC et éléments faiblement radioactifs. Si le lavage  
20 des HAP est généralement associé à l'action d'un tensioactif, le lavage des métaux peut être réalisé à l'aide de divers agents : pH, chélatants, biosurfactants, oxydants.

Khodadoust et al. décrivent dans "*Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil*" (Journal of Hazardous Materials 2005;117:15) l'extraction du HAP phénanthrène, de plomb et de zinc d'un sol contaminé  
25 utilisant divers additifs dont des surfactants, des co-solvants et des acides. Khodadoust et al. trouvent que deux extractions séquentielles sont nécessaires pour enlever les contaminants inorganiques et organiques du sol. De toutes ces extractions séquentielles, le phénanthrène n'est extrait que par la présence de surfactants. Un premier lavage par EDTA suivi du lavage subséquent par le surfactant Tween 80, ou  
30 bien un premier lavage par Tween 80 suivi d'un lavage subséquent à l'aide d'acide citrique 1M, sont les deux conditions séquentielles permettant une extraction satisfaisante. Khodadoust et al. concluent que des lavages séquentiels utilisant un

additif différent pour chaque lavage semblent être obligatoires pour le traitement de sols contaminés par des métaux et des composés organiques.

5 Une étude de Semer et al. intitulé "Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from sandy loam" (Journal of Hazardous Materials, 1996; 45 :45) fait état d'un procédé de lavage de sol par une solution d'acide sulfurique 1N et alcool isopropylique.

Il y a également d'autres procédés de décontamination des sols pollués utilisant des techniques de flottation de tamissage et/ou de hydrocyclonage.

10 Les méthodes connues pour le traitement de milieux pollués à la fois par des métaux et des composés organiques hydrophobes ont plusieurs désavantages et inefficacités. Par exemple, les procédés séquentiels généreraient des investissements économiquement élevés. Les quantités d'additifs suggérées par les technologies connues restent conséquentes, les proportions de ceux-ci entraîneraient la manipulation de trop gros réacteurs, de trop grandes quantités de composés onéreux ainsi que des  
15 investissements, des coûts et/ou des mesures de sécurité démesurés.

Il y a donc un besoin dans le domaine d'une technologie permettant de surmonter au moins un des désavantages de ce qui est déjà connu dans le domaine.

### SOMMAIRE DE L'INVENTION

20 La présente invention répond au besoin susmentionné en fournissant un procédé, un décontaminant ainsi qu'un kit chimique.

Selon un aspect de l'invention, on propose un procédé de décontamination d'un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes (COH). Le procédé comprend les étapes suivantes : (a) obtenir une pulpe acide comprenant de l'eau, un acide, un sel de chlorure, un surfactant et le milieu pollué; (b) la réalisation de  
25 flottation sur la pulpe acide de manière à former une mousse riche en COH et une pulpe appauvrie en COH; (c) la récupération de la mousse; (d) la séparation de la pulpe appauvrie en COH de manière à obtenir un solide traité et un effluent liquide riche en ions métalliques.

Selon un autre aspect de l'invention, on propose un décontaminant comprenant un  
30 acide, un sel de chlorure et un surfactant.

Selon un autre aspect de l'invention on propose un kit chimique pour la décontamination d'un milieu pollué par des métaux et par des COH, comprenant le décontaminant défini ci-dessus et dans lequel l'acide, le sel de chlorure et le surfactant peuvent être mélangés avec le milieu pollué en présence de l'eau avant d'enlever au moins une

5 portion des métaux et des COH du milieu pollué.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 est un schéma de procédé (FE) montrant le suivi en boucle sur le sol TR23 selon un mode de réalisation de l'invention.

La Figure 2 est un graphique montrant les teneurs résiduelles de HAP en mg/Kg après lavage de 1 h de 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de pulpe de sol PALSIN avec différentes concentrations de TW80.

10

La Figure 3 est un graphique montrant les teneurs résiduelles (mg/kg) et incertitudes des HAP totaux de PALSIN après 1 h de lavage à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) à différentes concentrations de TW80. Jeremy tes axes des y ont perdu leurs légendes. Il faudrait au

15 moins le préciser dans le texte

La Figure 4 est un graphique montrant les teneurs résiduelles de HAP (mg/kg) après lavage de 1 h de 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de pulpe de sol PALSIN avec différentes concentrations de CAS.

La Figure 5 est un graphique montrant la comparaison des rendements d'enlèvement (y est en %) des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de pulpe de sol PALSIN avec le TW80 et le CAS.

20

La Figure 6 (y est en %) est un graphique montrant le taux d'enlèvement des HAP total et du Pb de PALSIN pour différentes conditions de lavage à 10% de pulpe en erlenmeyer (CAS, CAS/pH3, CAS/pH3/NaCl and CAS/EDTA).

La Figure 7 est un graphique montrant les rendements d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de pulpe de sol PALSIN avec TW80 - 1% p/p sec selon la force centrifuge appliquée et l'application de la filtration..

25

La Figure 8 est un graphique montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP et du Pb de SNW sous différentes conditions de flottation.

La Figure 9 est un graphique montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP et du Pb de NCY sous différentes conditions de flottation.

La Figure 10 est un schéma de procédé de flottation mixte aux conditions standard d'opération, proposé pour la phase d'amélioration, selon un mode de réalisation.

- 5 La Figure 11 est un graphique montrant les teneurs résiduelles en HAP (mg/kg) et respect des seuils réglementaires de PALSAN avant et après 1 h de lavage CAS/NaCl à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de pulpe de sol PALSAN.

- 10 La Figure 12 est un graphique montrant les teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires de SNW avant et après 15 minutes de flottation à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de densité de pulpe sous CAS/NaCl/pH 3.

La Figure 13 est un graphique montrant les teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires de NCY avant et après 15 minutes de flottation à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de densité de pulpe sous CAS/NaCl/pH 3.

- 15 La Figure 14 est un graphique montrant les teneurs résiduelles en Pb (mg/kg) et respect des seuils réglementaires de PALSAN, SNW et NCY avant et après lavage ou flottation à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) de densité de pulpe sous CAS/NaCl à pH 3.

La Figure 15 présente des graphiques montrant la variation de l'entraînement particulaire engendré par la flottation de SNW et Tr29 pour différentes densités de pulpe, concentrations de NaCl et concentrations de CAS à pH 3.

- 20 La Figure 16 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb de SNW et Tr29 en fonction de la densité de pulpe (%).

La Figure 17 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb pour Tr23 et Tr29 après des flottations à 10% de pulpe réalisées à 20 et 60°C.

- 25 La Figure 18 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb pour SNW après des flottations de 15 minutes réalisées aux CStdO pour différentes concentrations de NaCl.

- 30 La Figure 19 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb pour Tr23 et Tr29 après des flottations à 10% de pulpe réalisées à 20°C pour différentes concentrations de CAS.

La Figure 20 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb pour SNW après des flottations de 15 minutes réalisées à 20°C, à 5% et 10% de pulpe pour différentes concentrations de CAS.

5 La Figure 21 présente des graphiques montrant le pourcentage d'enlèvement des HAP totaux et du plomb pour Tr23 et Tr29 selon le nombre de flottations successives appliquées aux CStdO.

La Figure 22 est un graphique montrant le suivi des tensions appliquées selon la concentration en NaCl des effluents de flottation traités, pour différentes intensités.

10 La Figure 23 présente des graphiques montrant le suivi des pH et tensions appliquées au sein du procédé électrochimique selon la concentration en NaCl appliquée au sein de procédé de flottation.

La Figure 24 présente des graphiques montrant l'abattement en % du plomb après 10 et 90 minutes de traitement électrochimique sous des intensités de 1, 2 et 3A, des effluents de flottation recueillis après flottation de SNW sous différentes concentrations en NaCl.

15 La Figure 25 est un graphique montrant la cinétique de précipitation du Pb (y en mg/L) sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW sous différentes concentrations en NaCl.

20 La Figure 26 est un graphique montrant la cinétique d'enlèvement du Pb sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW sous différentes concentrations en NaCl.

La Figure 27 est un schéma de procédé suivi en boucle sur Tr23, selon un mode de réalisation.

25 La Figure 28 est un graphique montrant l'évolution de la qualité du rejet (FS) au fil des boucles.

La Figure 29 présente des graphiques montrant le suivi de la concentration en HAP total au sein des mousses et de la quantité de mousses collectées au fil des boucles.

30 La Figure 30 est un graphique montrant l'évolution de la concentration de Na (g/L) au sein des effluents de flottation (FLf, FMR et EDf) et des effluents de rinçage de sol (FRP) au fil des boucles menées en flottation sur Tr23.

La Figure 31 est un graphique montrant la concentration en Na (g/L) des eaux FLi et EDi, évaluées d'après les quantités de NaCl introduites et des volumes opérés.

La Figure 32 est un schéma de procédé appliqué à Tr29, selon un mode de réalisation.

La Figure 33 est un schéma de procédé (AFE) appliqué à TR29, selon un mode de réalisation.

La Figure 34 est un schéma de procédé (AFE) appliqué à TR23, selon un mode de réalisation.

La Figure 35 présente des graphiques montrant les teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.

La Figure 36 est un schéma de procédé (AFP) appliqué à TR23, selon un mode de réalisation.

La Figure 37 présente des graphiques montrant les teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé (AS1 à AS 5 et FS1 à FS5) pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.

La Figure 38 présente des graphiques montrant les teneurs en BAP et BJK en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé (les AS et FS) pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.

#### Liste des abréviations :

20	AAS	Spectrométrie d'absorption atomique
	AC	Caractérisation ou alimentation en entrée d'attrition
	AFE	Attrition/flottation/électrodéposition
	AFP	Attrition/flottation/précipitation
	AL	Eau de lavage d'attrition
25	AS	Sol ou rejet d'attrition (> 2 mm)
	CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine
	ED	Eau d'électrodéposition annotée i et f (initial et final)
	EDR	Résidu d'électrodéposition
	FC	Caractérisation/alimentation en entrée de flottation (fraction < 2 mm)
30	FE	Flottation/électrodéposition
	FeCl <sub>3</sub>	Chlorure ferrique

	FL	Eau de lavage de flottation annotée i et f (initial et final)
	FL/R	Eau de lavage de flottation et eau combinée de rinçage
	FM	Mousse ou concentré de flottation
	FML	Eau interstitielle des mousses de flottation
5	FMR	Eau de rinçage des mousses de flottation
	FMRL	Eau interstitielle des mousses et eau combinée de rinçage
	FS	Sol < 2 mm traité ou rejet de flottation
	HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
	HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
	LD	Limite de détection analytique
	LR	Limite réglementaire de qualité des sols au Québec (critère C)
	n	Nombre de flottations successives
	NaCl	Chlorure de sodium
15	NaOH	Soude ou hydroxyde de sodium
	PE-10	Percol E-10
	PEHD	Polyéthylène haute densité
	POR	Potentiel d'oxydoréduction
	Pp	Résidu de précipitation chimique annotée i et f (initial et final)
20	R ou RP	Eau de rinçage du sol
	R3	Eau de 3 <sup>ème</sup> rinçage du sol à l'eau claire
	TCLP	Toxicity Characteristics Leaching Procedure
	Ti/Pt	Électrodes en titane platiné

### DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES MODES DE RÉALISATION

25 La présente invention concerne un procédé physico-chimique de décontamination de milieux, tels que des sols, pollués par des métaux tels que le plomb et des composés organiques hydrophobes (COH) tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

30 Le procédé pourrait également éliminer d'autres types de COH, dont les biphényles polychlorés (BPC), les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), les composés phénoliques, ainsi que les hydrocarbures pétroliers. Le procédé pourrait aussi être en mesure d'éliminer d'autres métaux que le plomb dont, à titre d'exemple, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, etc.

Les milieux à traiter sont généralement obtenus par l'excavation d'un site polluée. Les sites pollués sont généralement de grands terrains industriels de type cokerie, sidérurgie, incinérateurs, raffineries, etc., générant de ce fait de gros volumes de sols à décontaminer. Les milieux peuvent également provenir d'autres types de sites ou matières pollués.

## LE PROCÉDÉ

Les **Figures 1, 10, 27, 32, 33, 34 et 36** montrent des modes de réalisation du procédé. Certaines étapes et quantités optionnelles sont indiquées sur ces figures, à titre d'exemple seulement.

10 En référence à la **Figure 1**, un mode du procédé de la présente invention comprend au moins les étapes (a), (b), (c) et (d).

L'étape (a) comprend l'obtention d'une pulpe acide comprenant de l'eau, un acide, un sel de chlorure, un surfactant et le milieu pollué, ce dernier étant pollué par des métaux et des COH.

15 Optionnellement, les COH peuvent comprendre des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux peuvent comprendre le plomb seulement ou en combinaison avec d'autres métaux, tels que le Cu Zn, Cd, Ni, Cr, As et/ou Hg. L'eau peut être ajoutée de manière à obtenir une concentration entre environ 1% et environ 25% p v<sup>-1</sup> de solides totaux, et préférablement voisine de 10%.

20 L'acide peut être inorganique tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et/ou l'acide phosphorique. L'acide peut être organique tel que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide citrique et/ou l'acide malique. L'acide peut aussi être utilisé tel que l'acide sulfurique utilisé et/ou l'acide phosphorique vert. L'acide peut également être un mélange d'acides. Préférablement, l'acide est ajouté de manière à  
25 obtenir un pH de la pulpe entre environ 1 et environ 5, et préférablement un pH d'environ 3.

Le terme "acide" comprend entre autres un acide organique, inorganique ou usé. "Acide usé" se définit comme étant un acide utilisé dans un procédé industriel mais qui a encore une forte réactivité après ce premier usage et qui peut être utilisé pour une autre  
30 application. Il va sans dire que ces acides sont généralement moins chers. Un exemple est l'acide sulfurique qui est utilisé dans certains procédés pour enlever l'eau (dans le pétrole entre autres) et qui après ce premier procédé contient encore la majorité de son

pouvoir acidifiant. L'acide phosphorique vert (75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) vendu par Vopak™ en Amérique du Nord est un autre exemple d'un acide usé.

Le sel de chlorure peut être de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium ou un mélange de ceux-ci. Le sel peut être ajouté de manière à obtenir une concentration de plus de 0,5 M dans la pulpe acide, et préférablement entre environ 4,0 M et environ 6,0 M.

Le surfactant utilisé peut être un surfactant non-ionique, cationique, anionique ou amphotérique, ou une combinaison de deux ou plusieurs surfactants. Il peut aussi comprendre un biosurfactant. Dans un mode de réalisation préféré du procédé, le surfactant comprend ou est le Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS).

Les « surfactants » sont des composés chimiques amphiphiles constitués d'une longue chaîne carbonée aux propriétés lipophiles (queue) et d'un groupement polaire (tête). Les agents de surfaces sont également communément désignés sous les noms de : surfactants, agents tensioactifs, détergents, etc. Le Tableau 1 présente un classement des agents de surface selon la nature de ce groupe.

**Tableau 1 Classes de tensioactif**

Types de tensioactif	Anionique	Cationique	Zwitterionic	Non ionique
Charge	-	+	+, -	O
Exemple	RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Sulfonates	RNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Amines, ammonium quaternaires	RN <sup>+</sup> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> Bétaïne	RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> OH Polyoxyéthylène alkyl phénol

Le surfactant est préférablement ajouté de manière à obtenir une concentration au dessus d'une concentration micellaire critique (CMC). Préférablement, il est ajouter voisine ou en dessous de sa concentration micellaire critique effective (CMC<sub>eff</sub>), la CMC étant pour un système eau/surfactant et la CMC<sub>eff</sub>, étant pour un système sol/eau/surfactant. Le surfactant peut également être ajouté de manière à obtenir une concentration entre environ 0.05% et environ 2% par rapport au poids du sol sec (p/p), et préférablement entre environ 0,1% et environ 0,3% p/p. A ce sujet, les surfactants, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), forment des agrégats dans l'eau appelés micelles. Les micelles sont capables de solubiliser les HAP et d'autres COH. Cette solubilisation dépend du type et de la quantité de tensioactif utilisé, du temps de contact, des interactions sols/surfactants, de l'hydrophobicité. Il est possible d'utiliser des mélanges de tensioactifs et/ou additifs comme des alcools ou des sels. Pour être

économiques et intégrés à une démarche de développement durable, les surfactants sont préférablement régénérés et réutilisés dans le processus de lavage, particulièrement si leur coût est élevé.

5 La CMC est donc une caractéristique qui guide le choix des surfactants selon les applications envisagées. Généralement, la CMC (ou la  $CMC_{eff}$ ) définit des conditions optimales de détergence, de mousse, etc. Le pouvoir solubilisant des surfactants apparaît à une concentration voisine de la CMC et augmente avec des ajouts au delà de le CMC. Cette CMC est une caractéristique spécifique de chaque surfactant. En effet, ce paramètre varie pour chaque tensioactif et est fonction de la température, des liaisons ioniques et de la présence ou non d'additifs organiques et/ou minéraux.

10 L'étape (b) comprend la réalisation de flottation sur la pulpe acide de manière à former une mousse riche en COH et une pulpe appauvrie en COH, et l'étape (c) comprend la récupération de la mousse.

15 La « flottation » est un procédé physico-chimique complexe, dont le principe repose sur les propriétés de surface naturelles ou stimulées de la matrice considérée (caractère hydrophile ou hydrophobe). Le système consiste en une pulpe (matrice/eau/agents de flottation) préférablement maintenue sous agitation et subissant sur des intervalles de temps bien définis des injections d'air à des débits préférablement précis. C'est ce dernier processus qui permet de faire flotter les contaminants par un transport sélectif des particules hydrophobes. En effet, les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles, alors que les particules hydrophiles restent en solution. Les bulles d'air entraînent les particules hydrophobes jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée (contaminée). En d'autres termes, la flottation est un lavage effectué à l'aide

20 d'injection d'un gaz, préférablement de l'air.

25 Tel que montré dans la **Figure 1**, les étapes consécutives (b) et (c) sont préférablement réalisées plusieurs fois avant de procéder à l'étape d). Par exemple, ces étapes peuvent être répétées trois fois (Flottation 1, 2 et 3). Dans les modes de réalisation montrés aux **Figures 32 et 33**, on répète les étapes (b) et (c) six fois.

30 Selon un mode de réalisation du procédé, l'étape (a) est effectuée dans un seul réacteur. De l'autre côté, il est possible de mélanger les additifs avec l'eau dans une unité séparée avant de les ajouter au milieu pollué dans un autre récipient.

Optionnellement, la pulpe acide est formée dans un réacteur de flottation pour que les étapes (a) et (b) soient effectuées dans un seul réacteur. Un tel réacteur peut comprendre un ou plusieurs agitateurs mécaniques pour que la pulpe acide soit agitée durant et/ou entre les flottations.

- 5 L'étape (d) comprend la séparation de la pulpe appauvrie en COH de manière à obtenir un solide traité et un effluent liquide riche en ions métalliques.

Le liquide riche en ions métalliques peut être traité dans une étape (e) de récupération des métaux réalisée par la précipitation chimique (**Figure 36**) ou l'électrodéposition (**Figures 1, 10, 27, 32, 33 et 34**) pour récupérer des composés métalliques et obtenir  
10 une solution traitée. La précipitation chimique est effectuée en ajoutant un composé alcalin soluble permettant la formation de composés métalliques insolubles. Par exemple, ce composé alcalin peut être un hydroxyde de sodium, de calcium, de magnésium ou d'ammonium ou un mélange de ceux-ci, permettant la formation d'hydroxydes métalliques insolubles.

- 15 Selon un aspect optionnel du procédé, au moins une partie de la solution traitée est réutilisée pour l'eau de l'étape a). Les avantages d'une telle recirculation seront discutés ci-dessous surtout dans l'EXEMPLE 2.

Selon un mode de réalisation du procédé, il peut comprendre des étapes préliminaires incluant l'attrition et le lavage d'un milieu pollué brut dans un attriteur et en présence de  
20 l'eau et d'un surfactant; et le tamisage pour séparer des matières grossières et des matières fines, les matières fines constituant ensuite le milieu pollué de l'étape a) du procédé. Ces étapes préliminaires sont illustrées dans les **Figures 1, 32, 33, 34 et 36** sous la rubrique « Étape 1 : Attrition ».

### LE DÉCONTAMINANT

- 25 Le décontaminant de la présente invention comprend un acide, un sel de chlorure et un surfactant. Ces trois composés peuvent être en forme mélangée ou séparée, en phase solide, liquide ou une autre phase. De plus, le décontaminant peut également comprendre d'autres additifs ou plusieurs types de surfactants, de sels et/ou d'acides. Le décontaminant peut également être sous forme de solution aqueuse.
- 30 L'acide peut être inorganique tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et/ou l'acide phosphorique. L'acide peut être organique tel que l'acide acétique, l'acide propénoïque, l'acide butyrique, l'acide citrique et/ou l'acide malique. L'acide peut

aussi être usé tel que l'acide sulfurique usé et/ou l'acide phosphorique vert. Il convient de mentionner que l'acide peut comprendre un mélange de différents acides inorganiques, organiques et/ou usés. Préféablement, l'acide est ajouté de manière à obtenir un pH de la pulpe entre environ 1 et environ 5, et préféablement un pH d'environ 3. L'acide peut être présent dans une quantité permettant d'obtenir une teneur en acide entre 0.02N et 1N dans la pulpe aqueuse.

Le sel de chlorure peut être de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium ou un mélange de ceux-ci. Le sel peut être ajouté de manière à obtenir une concentration de plus de 0,5 M dans la pulpe acide, et préféablement entre environ 5,0 M et environ 6,0 M.

Le surfactant utilisé peut être un surfactant non-ionique, cationique, anionique ou amphotérique, ou une combinaison de deux ou plusieurs surfactants. Dans un mode de réalisation préféré du procédé, le surfactant comprend ou est le Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS).

Le surfactant est préféablement ajouté de manière à obtenir une concentration au dessus de sa concentration micellaire critique (CMC) et/ou de manière à obtenir une concentration entre environ 0.05% et environ 2% p/p sec de sol, et préféablement entre environ 0,1% et environ 0,3%.

Le décontaminant est préféablement destiné à la décontamination d'une pulpe comprenant un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes. Il peut être utilisé par exemple dans l'étape (a) du procédé de la présente invention, mais il pourrait être utilisé pour d'autres procédés de décontamination comprenant un autre type de lavage, un autre type solvant, etc.

À titre d'exemple non-limitatif, le produit commercial de décontaminant pouvant servir pour traiter environ 150 g/L de sol dans une cellule de flottation se compose comme suit:

Un litre de cette solution contient de l'acide pour obtenir une teneur en acide entre 0.02 N et 1 N, du NaCl (ou tout autre sel de chlorure) pour obtenir entre 0,5 et 5,5 M de chlorure et le CAS (ou tout autre surfactant efficace) est présent à une teneur entre 0,15 (0.1%) et 3, g L<sup>-1</sup>. (2%p/p sec)

**30 LE KIT CHIMIQUE**

Le kit chimique de la présente invention comprend également un acide, un sel de chlorure et un surfactant qui peuvent être mélangés ensemble et avec le milieu pollué et de l'eau avant de procéder à l'extraction d'au moins une portion des métaux et des COH du milieu pollué. Optionnellement, le kit chimique est utilisé dans la réalisation du  
5 procédé de la présente invention, les trois composantes formant avec l'eau et le milieu pollué une pulpe aqueuse acide à traiter par flottation.

En effet, le kit chimique comprend le décontaminant décrit ci-dessus en forme non mélangée. L'acide, le sel de chlorure et le surfactant sont destinés à être mélangés avec le milieu pollué en présence de l'eau préférablement dans un seul réacteur.  
10 Préférablement, le kit comprend aussi des instructions pour réaliser la décontamination du milieu pollué selon le procédé de la présente invention. Le kit peut également être combiné avec un traitement par flottation ou un autre type de lavage.

## EXEMPLES ET ÉTUDES

### EXEMPLE 1

#### 15 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

##### *Partie expérimentale*

Toutes les concentrations massiques, présentées en % massique ou en mg/Kg, sont exprimées en base sèche. Les abréviations LD et LR sont utilisées respectivement pour désigner les termes limite de détection relatif aux analyses et limite réglementaires relatif  
20 aux critères C de qualité des sols, tel que défini au sein du règlement sur la qualité des sols du Québec.

##### **Caractérisation des sols**

Tout au long de cette étude, cinq sols (nommés : PALS, SNW, NCY, Tr23 et Tr29) présentant, tous à l'exception de Tr29, une contamination mixte de type HAP et Pb, ont été utilisés pour développer et améliorer un procédé de décontamination simultané  
25 efficace. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des sols est présenté au Tableau 2, alors que les seuils de contamination de chaque sol et les seuils réglementaires sont présentés au Tableau 3. Ces mêmes seuils sont reportés en proportion (%) au sein de différentes fractions granulométriques dans le Tableau 4, pour  
30 les tamis suivant : 2-1-0,5-0,25-0,125-0,053mm. Toutes les concentrations données aux Tableau 2 et Tableau 3 ne concernent que la fraction granulométrique inférieure à 2mm,

seule destinée à être introduite dans le procédé de lavage en aval Si PALSAN, SNW et NCY présentent de pH voisins de 7, les pH de Tr23 et Tr29 sont supérieurs à 8.

5

**Tableau 2 Caractéristiques physico-chimique des sols étudiés**

Paramètres	Unités	PALSAN	SNW	TR23	TR29	NCY
Solide (%)	% (p/p)	88,3	89,0	92,1	96,8	89,3
Densité	g/cm <sup>3</sup>	2,8	3,2	2,7	2,7	3,0
Granulométrie	% > 2 mm	15,8	16,4	43,3	24,1	27,0
	2 < % > 1 mm	15,1	9,4	26,0	5,6	22,1
	1 < % > 0,5 mm	21,2	17,9	9,7	45,5	17,1
	0,5 < % > 0,25 mm	21,7	28,2	8,3	18,5	13,7
	0,25 < % > 0,125 mm	14,1	18,1	5,3	4,9	9,9
	0,125 < % > 0,053 mm	6,3	6,7	4,2	0,9	6,5
	% < 0,053 mm	5,8	3,2	3,2	0,5	3,8
pH	-	6,81	6,73	8,18	8,40	6,95
Carbone total (C)	g/kg	52,3 ± 0,9	38,0 ± 1,0	101 ± 2	86,2 ± 0,2	67,8 ± 1,1
Azote total (N)	g/kg	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	3,3 ± 0,3
Soufre (S)	g/kg	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,5	45,9 ± 0,1
Phosphore (P)	g/kg	1,4 ± 0,1	0,5	-	-	2,6 ± 0,1
Calcium (Ca)	g/kg	38,6 ± 0,8	19,4	132 ± 5	37,1 ± 5,7	118 ± 5
Sodium (Na)	g/kg	15,0 ± 0,4	20,5	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,1	3,7 ± 0,3
Potassium (K)	g/kg	15,8 ± 0,5	17,2	1 690	691	8,4 ± 0,8

10

15

20

**Tableau 3 Caractéristiques contaminants des sols étudiés (mg/kg).**

	PALSAN	SNW	NCY	Tr23	Tr29	LR
NPN	2,94±0,79	3,70±0,95	21,1±1,6	9±1,99	33,5±8,4	50
ACN	5,20±1,12	5,52±0,95	36,1	18±3,12	43,3±5,4	100

FLU	6,86±1,59	7,47±1,26	-	19,0±4,1	80,2±10,4	100
PHE	53,1±13,4	72,80±9,01	50,2	195±13	647±136	50
ATN	15,3±4,2	18,7±2,6	76,5±4,6	37,0±8,3	148±22	100
FLR	90,9±14,4	108±8	41,8±6,0	244±22	662±137	100
PYR	74,5±14,0	84,9±7,1	165±19	185±15	497±103	100
BAN	52,1±9,3	50,2±5,7	123±14	96,0±5,8	277±39	10
CRY	54,0±16,2	48,9±5,9	89,3±13,9	107±8	280±49	10
BJK	71,4±15,3	77,6±12,2	100±11	168±11	392±64	30 (b+j+k)
BAP	44,6±8,0	46,4±5,7	187±24	73,0±16,9	216±43	10
INP	39,7±11,6	36,1±7,3	89,8±18,9	68,0±6,9	158±39	10
DBA	11,9±2,3	11,2±1,9	28,1±2,6	14,0±1,1	39,0±8,4	10
BPR	27,6±10,6	28,4±7,1	74,8±13,5	47,0±9,0	126±27	10
<b>HAP</b>	<b>558±131</b>	<b>637±68</b>	<b>1047±14</b>	<b>1240±88</b>	<b>3470±580</b>	-
Pb	1 348±34	2990±250	580±14	1520±99	521±110	1000
Zn	1 206±54	282±15	2360±10	-	-	1500
Cr	319±55	312±75	1801±231	-	-	800

**Tableau 4 Concentrations en HAP Totaux (mg/Kg) selon les fractions granulométriques des sols étudiés**

	PALSAN		SNW		NCY		Tr23		Tr29	
	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%	mg/Kg	%
% < 0,053mm	82	0%	226	1%	1097	5%	1060	0%	1728	0%
0,5 < % > 0,053mm	125	1%	300	3%	1270	9%	1067	1%	2053	0%
0,5 < % > 0,125mm	145	2%	289	8%	1265	14%	950	1%	6735	2%
0,5 < % > 0,25mm	186	4%	565	25%	1117	17%	1006	1%	1947	3%
1 < % > 0,5mm	285	6%	634	17%	903	17%	1273	2%	784	5%
2 < % > 1mm	547	8%	2422	35%	889	22%	1677	7%	1734	28%
% > 2mm	4879	78%	421	11%	587	17%	385	87%	1055	61%
Total	988	100%	649	100%	912	100%	425	100%	1 212	100%

### Échantillonnage

- 5 Le sol est reçu en laboratoire dans des chaudières, au sein desquelles les contaminants organiques de type HAP sont distribués de façon très hétérogène. Afin de diminuer les incertitudes relatives à l'échantillonnage, les expériences ont été menées par lot. Les caractéristiques contaminants présentées au Tableau 3, résultent des moyennes calculées pour chaque groupe d'expériences.
- 10 Pour chaque groupe d'expérience, une quantité, préalablement estimée selon les plans d'expériences mis en place, est tamisée à 2mm. La fraction supérieure à 2mm est

écartée et seule la fraction inférieure à 2mm est considérée dans les essais de lavage en erlenmeyer et en flottation, ci-après décrits. La fraction inférieure à 2 mm est alors manipulée à l'aide d'un rifleur, pour échantillonner les quantités de sols nécessaires à chaque expérience. Trois caractérisations du sol initial sont effectuées par groupe d'expérience mené.

### **Lavage de sol en erlenmeyer**

Tous les essais préliminaires de lavage réalisés en erlenmeyer ont été effectués sur PALSN et visent à définir des conditions chimiques améliorées pour l'enlèvement des HAP dans un premier temps et du plomb.

### **10 Principe**

Des échantillons de sol (20g) sont lavés par des solutions détergentes (200ml) pour une densité de pulpe de 10% (p/p sec), sous diverses conditions opératoires. L'échantillon de sol est placé en erlenmeyer et la solution de lavage est alors ajoutée. L'ensemble est alors placé sous agitation mécanique à 175 tour.min<sup>-1</sup> durant 1 h. Après séparation de la solution de lavage contaminée et du sol « propre » par filtration (Whatman 934-AH, 1,5 µm de porosité), des analyses des métaux et des HAP sont alors poursuivies sur le sol décontaminé. Toutes les expériences sont menées en triplicate.

### **Paramètres de lavage étudiés**

#### ***Nature et concentration du surfactant***

Le lavage des HAP à l'aide de surfactants est un procédé grandement étudié et sur l'ensemble des surfactants évalués dans cette application, les non ioniques, et plus particulièrement TW80, apparaissent comme ceux présentant le plus fort potentiel de lavage des HAP. À l'inverse, des surfactants très appréciés de l'industrie des cosmétiques, les amphotériques, n'ont pas souvent été évalués en terme de solubilisation des HAP. Ainsi, il est envisagé d'évaluer le pouvoir de solubilisation de quelques surfactants : deux non ioniques (BJ35 et TW80 obtenus chez Aldrich<sup>TM</sup>) et deux amphotériques (CAS et BW obtenus chez Chemron<sup>TM</sup>) pour une gamme de concentration variant de 0,25% à 2,5% (p.p<sup>-1</sup> sec). Le Tableau 5 présente quelques caractéristiques de ces surfactants.

30

### **Tableau 5 Présentation des surfactants testés**

Non ionique	<p><b>Brij 35</b>  <b>Polyethylene glycol dodecyl ether</b>  P.M. = 1 200 g.mol<sup>-1</sup>, d = 1,05 g.ml<sup>-1</sup>,  HLB = 16,9, CMC = 9,2 x 10<sup>-5</sup> M</p>	<p><b>Tween 80</b>  <b>Polyoxyéthylénesorbitan monooléate</b>  P.M. = 1 310 g.mol<sup>-1</sup>, d = 1,06 g.ml<sup>-1</sup>,  HLB = 15, CMC = 1,2 x 10<sup>-5</sup> M</p>
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ (n = 23)	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{27}$
Zwitterionique	<p><b>ChemCas</b>  <b>Cocamidopropyl Hydroxysulfate</b>  d = 1,11 g.ml<sup>-1</sup></p>	<p><b>ChemBw</b>  <b>Alkyl diméthylammonio acétate</b>  d = 1,04 g.ml<sup>-1</sup></p>
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{SO}_3^-$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$

### Le pH

Si l'utilisation d'un surfactant est envisagée pour solubiliser les HAP, il reste à induire une solubilisation des métaux au sein du procédé mixte à développer. L'acidité du milieu réactionnel est connue pour engendrer cette solubilisation. Pour cette raison, des essais de lavage à l'aide de surfactants menés en triplicata ont été entamés à pH 2 et pH 3 sur le même protocole que présenté à la section précédente. Le pH est fixé à l'aide d'HCl 12N (EMD<sup>T.M</sup>) et est maintenu constant durant l'heure de lavage.

### Sels

Si l'acidité est un facteur permettant de solubiliser les métaux, l'utilisation de sels type chlorure de sodium ou EDTA (agent chélatant) est envisagée. Les études réalisées utilisent généralement des sels de sodium, mais d'autres sels de chlorure pourraient être utilisés.

Ainsi, des essais sont entamés sur des lavages surfactants/EDTA et surfactants/NaCl, selon le même mode opératoire que précédemment et sous les conditions suivantes :

- CAS/EDTA : CAS 0,5% + EDTA 0,025N
- CAS/NaCl : CAS 0,5% + NaCl 5,5M + pH3

Les essais proposés utilisent (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-EDTA, obtenu chez Alfa Aesar<sup>TM</sup>, et NaCl obtenu chez EMD<sup>T.M</sup>.

### Centrifugation

Le procédé de lavage développé utilise la filtration à 1,5µm de porosité comme technique de séparation solide/liquide. À ce stade, la physique du milieu réactionnel reste inconnue et rien n'indique que des HAP sous forme micellaire ne se colmatent pas sur le gâteau formé lors de la filtration. Des essais de séparation devraient donc être  
5 considérés à travers d'autres techniques.

Des essais de centrifugation, ont été entamés sous diverses forces centrifuges (500, 1 000, 1 500, 2 000 et 3 000 x g), pour des lavages entrepris à l'aide de TW80 à 1% (p.p<sup>-1</sup> sec) sur PALSIN, et selon le protocole de lavage décrit précédemment. Le modèle  
10 de centrifugeuse utilisé est une Beckman coulter Allergra<sup>T.M</sup> 6.

### Flottation

Si les expériences présentées au sein des essais préliminaires sont réalisés en triplicata pour SNW et NCY, un grand nombre d'expérience, menées en amélioration de procédé, a été mené en simple sur SNW, afin de balayer un maximum de paramètres opératoires.  
15 Chacune des expériences ayant mené à la considération d'un paramètre comme significatif dans l'efficacité du procédé, a alors été poursuivie en triplicata sur Tr23 et/ou Tr29.

Les essais de lavage sont réalisés en laboratoire sur 100g de sol, dans une cellule de flottation (Denver lab-1), d'un volume de 1L, sous des séquences d'agitation de 15  
20 minutes et de flottation de 5 minutes. Le pH est fixé à l'aide d'acide sulfurique 36N (EMD<sup>T.M</sup>) et est maintenu tout au long des lavages où l'ajustement de pH est désiré. En fin de traitement, sol et solution de lavage sont séparés par filtration à 1,5µm de porosité. Divers paramètres ont été suivis et testés : concentration de CAS, concentration de NaCl, densité de pulpe, température, nombre de séquences de  
25 flottation.

Il résulte de ce procédé l'obtention de 2 phases solides et 2 phases liquides :

- FS : rejet ou sol décontaminé
  - FM : mousses ou concentrés de flottation
  - FLR : Eaux de rinçage du rejet
  - FMR : Eaux de rinçage des mousses
- 30

Des analyses des métaux et des HAP sont alors poursuivies sur les fractions solides. Les eaux de lavage sont analysées pour les métaux. Quelques échantillons d'eaux ont également été analysés pour les HAP.

### Décantation

- 5 Les étapes de décantation, introduites lors des essais de suivi en boucle du procédé, ont été réalisées dans des cylindres gradués à l'aide de Percol E-10 à 1g/L pour une concentration finale de 0,1g/L.

### Traitement électrochimique des effluents

- 10 Les effluents de flottation étant chargés en NaCl, métaux, CAS et particules de sol, une multitude de réactions chimiques et électrochimiques, présentées au Tableau 6, peuvent prendre place au sein du système électrochimique. Les métaux sont essentiellement réduits à la cathode, alors que des dégagements gazeux de chlore interviennent à l'anode par oxydation des ions chlorures en solution. Des réactions de réduction de l'eau et de l'oxygène surviennent également, assurant l'apparition d'ions OH<sup>-</sup> dans le milieu et  
15 donc une augmentation de pH.

Bien qu'aucune mesure de matière sèche ou de matière organique dissoute au sein des effluents n'ait été entreprise, il n'est pas démesuré, considérant de surcroît la présence de CAS, de supposer que des traces de ce matériel subsistent en solution. Ainsi des réactions de réduction de matière organique peuvent concourir.

20 **Tableau 6 Réactions chimiques et électrochimiques impliquées au sein de la cellule.**

Réactions	Équations
Réduction métaux	$M^{X+}_{(aq)} + xe^{-} \rightleftharpoons M_{(s)}$
Réduction H <sub>2</sub> O	$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^{-}$
Réduction O <sub>2</sub>	$2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}$
Oxydation Cl <sup>-</sup>	$2Cl^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2e^{-}$
Réduction matière organique	$HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons CH_3OH_{(aq)}$ $HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HCHO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
Complexation métaux	$MCl_y^{(x-y)-} + yOH^{-} \rightleftharpoons MOH_y^{(x-y)-} + yCl^{-}_{(aq)}$

- La cellule électrochimique utilisée est constituée en PVA dans des dimensions pouvant recevoir un jeu de dix électrodes chacune espacées de 1cm, et un volume total de 1,6L. Le système utilise des anodes insolubles type Ti/Pt et des cathodes en fer, intercalées  
25 dans la cellule et alimentées par un générateur de courant continu (Xantrex). Une

agitation est maintenue au sein du système à l'aide d'un barreau aimanté. Des échantillons de 25ml sont prélevés dans le temps et filtrés sur Whatman 934AH. Le potentiel d'oxydo-réduction (Pox) et pH sont alors mesurés avant que les eaux ne soient conditionnées à 5% HNO<sub>3</sub> pour analyse du plomb et de Na. Des analyses des chlorures ont également été effectuées sur quelques échantillons en entrée et sortie de traitement électrochimique.

Divers paramètres ont été testés quant à l'efficacité d'électrodéposition, comme l'intensité appliquée (I=1-2-3A), le temps d'électrodéposition (t=0, 10, 20, 40, 60, et 90 min), la concentration en NaCl des effluents ([NaCl]=0-0,25-0,50-0,75-1M).

## 10 **Partie analytique**

### **Analyse des HAP**

L'analyse des HAP est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une technique de séparation par chromatographie en phase gazeuse (GCMS - Perkin Elmer™, modèle Clarus 500™), après une extraction de type Soxhlet pour les échantillons solides et une extraction sur phase solide (SPE) pour les échantillons liquides.

### **Extraction soxhlet**

Selon le mode opératoire développé par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec l'échantillon de sol (~ 5-10g), séché avec une quantité identique de MgSO<sub>4</sub> (EMD™), est placé au sein de la cartouche d'extraction adapté au système d'extraction en place au laboratoire. Par reflux, maintenu à 60C durant 24h, les HAP sont solubilisés au sein d'un volume total d'environ 350ml de dichlorométhane (EMD™). Les extraits, ainsi recueillis, sont filtrés sur MgSO<sub>4</sub> afin d'éliminer toute trace d'humidité, puis concentrés ou non à l'aide d'un évaporateur rotatif, selon les teneurs en HAP des extraits. L'échantillon obtenu est stocké à 4°C à l'abri de la lumière avant d'être analysé par GCMS.

Pour chaque groupe d'expériences entrepris, un contrôle est effectué en extrayant les HAP d'un sol de référence (BCR no. 524 obtenu de *Institute for Reference Materials and Measurements*). Des étalons de recouvrement (Acénaphthène D-10, Anthracène D-10, Pyrène D-10 et Chrysène D-12 obtenus chez Supelco™) sont également introduits en quantité connue, sont également introduits en début d'extraction, afin d'évaluer le rendement de chaque extraction. Ainsi, sur l'ensemble des analyses effectuées dans la

totalité du projet, les taux de recouvrement moyen de l'extraction soxhlet atteignent respectivement  $89\pm 5\%$ , pour ANT-D10,

### **Analyses GC-MS**

#### **Paramétrages instruments**

- 5 La méthode analytique développée dans ce projet permet de suivre quelques 24 composés, dont : 4 étalons de recouvrement permettant d'évaluer l'efficacité de l'extraction préalable. Certains HAP ne sont pas suffisamment abondants aux volumes de concentration des extraits pour être détecté à l'analyse, c'est pourquoi aucun résultat concernant ces composés ne sera suivi. Aucune distinction n'est faite concernant les b,j  
10 ou k benzofluoranthene, et tous les résultants associés sont présentés comme la somme de Benzo[b+j+k]fluoranthene. Les analyses sont contrôlées à l'aide d'une solution certifiée (Mix64 obtenu chez Supelco).

#### **Analyse des métaux**

- 15 L'analyse des métaux dans les fractions solides nécessite une étape de digestion des échantillons, préalablement broyés à  $80\ \mu\text{m}$  (méthode 3030 I). Le lixiviat est alors analysé par ICP-AES. Pour chaque série d'essais entrepris, un contrôle de digestion est effectué sur un sédiment marin de référence (PACS2 obtenu du Conseil National de Recherches du Canada).

- 20 Les eaux de procédé sont échantillonnées dans 5% d' $\text{HNO}_3$  (EMD<sup>T.M</sup>), afin de limiter l'effet de précipitation des métaux dans le temps et analysées par ICP-AES ou AAS, dépendamment du type d'effluents. En effet, pour les essais utilisant des solutions saturées de NaCl, l'analyse du plomb ne peut être effectuée par ICP-AES, la charge étant trop importante et endommageant la torche. Aussi, ces mesures sont effectuées par AAS.

#### **25 Analyses ICP-AES**

- Les analyses par ICP-AES utilisent le modèle « Vista-AX simultaneous ICP-AES » de Varian. La méthode analytique développée dans ce projet permet de suivre 23 éléments : As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si et Zn. La méthode de dosage considère essentiellement des métaux et semi-métaux, mais aussi  
30 quelques non-métaux comme le soufre ou encore le phosphore. Lors des analyses, des contrôles sont également assurés sur l'ensemble des métaux suivis à l'aide de solutions

certifiées obtenues chez SCP Science™ (Laval, QC, Canada) et assurent un intervalle de confiance de 2% pour Ca, Cd, Cr, Cu, , Ni, P, Pb et Zn, 1% pour Fe et 5% pour Na.

### **Analyses AAS**

5 La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour doser Pb et Na au sein des fractions liquides de procédé chargées en NaCl, soient FLR, FMR, EDi, Edf. Une matrice NaCl=0,3N et HNO<sub>3</sub>=5% est utilisée pour le dosage de Pb et HNO<sub>3</sub>=5% pour le dosage de Na. Les solutions de contrôle des analyses sont identiques à celles utilisées en analyses par ICP-AES.

### **Analyses autres**

#### **10 Mesure électrochimiques**

Le pH et POx sont mesurés. Des dosages de chlorures (Cl<sup>-</sup>) ont été réalisés pour évaluer la perte de Cl<sup>-</sup> en Cl<sub>2</sub> au cours du traitement électrochimique, selon le mode opératoire développé par. La méthode utilisée est une analyse colorimétrique à l'aide de Fe(SCN)<sub>3</sub>, comme présenté par l'équation i. Le complexe de thiocyanate de fer est  
15 fortement coloré et absorbe fortement à une longueur d'onde de 480nm. L'absorption mesurée correspond à une concentration en Fe(SCN)<sub>3</sub>, elle même proportionnelle à la concentration en Cl<sup>-</sup>. La gamme de calibration s'étend de 6 à 300 mg/L de Cl<sup>-</sup>.  
(Équation :  $\text{Hg(SCN)}_2 + \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{Fe(SCN)}_3 + \text{NO}_3^-$ )

## **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

#### **20 Essais préliminaires**

##### **Sélection d'un surfactant pour lavage des HAP**

Selon le protocole de lavage présenté dans la partie précédente, quatre surfactants ont été testés dans leur potentiel de solubilisation des HAP, à savoir : deux non ioniques bien connus de la littérature (BJ35 et TW80) et deux amphotériques (CAS et BW) ; pour  
25 une gamme de concentration allant de 0,25% à 2,5% (p.p<sup>-1</sup> sec).

##### **Surfactants non ioniques**

Des deux surfactants non ioniques testés, TW80 apparaît comme le surfactant efficace préféré en terme de solubilisation des HAP et confirme ainsi les résultats relevés dans la littérature. Le Tableau 7 présente les abattements de HAP, calculés par différence entre  
30 les concentrations initiales et finales, obtenus après des lavages à diverses concentrations de TW80. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration

de TW80 jusqu'à une certaine valeur améliore la solubilisation des HAP. Cette solubilisation augmente et devient maximale pour l'ensemble des HAP suivis pour un emploi de TW80 entre 0,5 et 1%. Cette observation témoigne du comportement interfacial du surfactant dans son milieu réactionnel et confirme l'idée d'une

5 concentration améliorée d'utilisation pour une application ciblée (CMC pour un système eau/surfactant ou  $CMC_{eff}$ , pour un système sol/eau/surfactant). La solubilisation des HAP semble être maximale aux alentours de la CMC, et celle-ci est fonction du type de surfactant et du milieu réactionnel (type de sol, densité de pulpe, concentration des

10 contaminants etc.). Ainsi, pour le sol étudié, dans les conditions de lavage testées, la  $CMC_{eff}$  semble se situer entre 0,5 et 1% (p.p<sup>-1</sup> sec). Ce phénomène de  $CMC_{eff}$ , comme concentration à laquelle les propriétés solubilisantes du surfactant seraient maximales, apparaît très clairement sur la **Figure 2**. Les meilleures concentrations de TW80 testées, soient 0,5 et 1%, assurent des taux d'enlèvement moyen des HAP de 55 et 58% respectivement.

15 Pour des concentrations en TW80 au delà de 1%, la solubilisation des HAP diminue jusqu'à obtenir des concentrations résiduelles en sortir de traitement, supérieures aux concentrations d'entrée. Ce comportement s'explique, probablement du fait des interactions persistant au sein de la pulpe entre: eau, surfactant, particules solubles, particules hydrophobes, particules minérales, HAP, métaux. Selon les concentrations de

20 chacun, un équilibre se crée pour chacune des interactions possibles au sein du système. Ainsi il semble que si les interactions HAP/surfactant et HAP/particules-hydrophobes/surfactant sont majoritaires pour une concentration inférieure à 1%, cette tendance change pour des concentrations supérieures, soit un changement d'équilibre au sein du système vers des interactions préférentielles de type: particules-

25 hydrophobes/surfactants, matiere-minerale/surfactant, matiere-soluble/eau. Ainsi, les fortes concentrations de TW80 favorisent la solubilisation de matière particulaire, tout en concentrant les contaminants à des teneurs supérieures.

La **Figure 2** montre également que les tendances observées sont valables pour l'ensemble des HAP suivis. Cette observation mène à considérer la contamination en

30 HAP comme la somme de ces derniers de façon à pouvoir estimer et apprécier en terme d'intervalle de confiance les résultats obtenus, comme présenté à la **Figure 3**.

**Tableau 7 Rendements d'enlèvement (%) des HAP après 1 h de lavage de sol PALS à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) à différentes concentrations de Tween 80.**

HAP	0%	0,25%	0,50%	1%	2,50%
NPN	25 ± 16%	-9 ± 19%	40 ± 7%	38 ± 19%	-120 ± 108%
ACN	-4 ± 20%	-6 ± 11%	43 ± 21%	47 ± 12%	-90 ± 33%
FLU	-11 ± 16%	-8 ± 13%	46 ± 23%	51 ± 6%	-94 ± 55%
PHE	-15 ± 24%	-17 ± 12%	49 ± 29%	56 ± 9%	-117 ± 68%
ATN	-17 ± 25%	-78 ± 16%	19 ± 27%	26 ± 24%	-286 ± 41%
FLR	-31 ± 16%	-11 ± 7%	48 ± 25%	52 ± 11%	54 ± 80%
PYR	-22 ± 18%	13 ± 5%	58 ± 19%	61 ± 9%	55 ± 78%
BAN	-22 ± 20%	23 ± 7%	62 ± 15%	66 ± 8%	-53 ± 11%
CRY	-20 ± 21%	23 ± 7%	63 ± 16%	66 ± 8%	-52 ± 5%
BJK	-14 ± 19%	26 ± 7%	62 ± 14%	63 ± 6%	-48 ± 8%
BAP	-18 ± 20%	34 ± 6%	67 ± 12%	67 ± 7%	-39 ± 16%
INP	-2 ± 24%	47 ± 9%	75 ± 6%	74 ± 9%	-33 ± 4%
DBA	-16 ± 14%	47 ± 3%	69 ± 2%	80 ± 29%	-37 ± 5%
BPR	-5 ± 32%	39 ± 4%	67 ± 5%	65 ± 7%	-47 ± 7%
HAP Total	-17 ± 17%	14 ± 6%	59 ± 17%	62 ± 9%	-29 ± 20%
Moyenne	-12 ± 13%	9 ± 33%	55 ± 15%	58 ± 14%	-65 ± 82%

### Surfactants amphotériques

Des deux surfactants testés, le CAS semble engendrer une solubilisation préférée des HAP pour une  $CMC_{eff}$  avoisinant 0,5% (p.p<sup>-1</sup> sec) comme présenté à la Figure 4, assurant ainsi, un taux d'enlèvement de 46% des HAP (Tableau 8). Cette figure fait également très nettement apparaître le comportement micellaire énoncé à la section précédente pour le cas du TW80, à savoir une  $CMC_{eff}$ , à laquelle les propriétés de solubilisation du surfactant sont améliorées. En effet, jusqu'à une concentration de 0,5% (p.p<sup>-1</sup> sec), le CAS semble former des micelles hydrophiles et assure la solubilisation des HAP. Au-delà de cette concentration, la solubilisation des HAP diminue, reflétant un changement du comportement micellaire vers la solubilisation des particules de sol hydrophobes et/ou de la matière minérale.

**Tableau 8 Rendements d'enlèvement (%) des HAP après 1 h de lavage de sol PALS à 10% (% p.p<sup>-1</sup>) à différentes concentrations de CAS.**

[CAS] p/p sec	0%	0,25%	0,50%	1%	2,50%
NPN	5 ± 24%	-1 ± 43%	54 ± 11%	-12 ± 17%	55 ± 22%
ACN	-4 ± 20%	-51 ± 76%	45 ± 10%	-39 ± 2%	30 ± 15%
FLU	-3 ± 12%	11 ± 26%	36 ± 9%	-27 ± 11%	25 ± 9%
PHE	-1 ± 2%	28 ± 22%	52 ± 8%	13 ± 48%	34 ± 10%

ATN	-3 ± 8%	30 ± 17%	52 ± 6%	19 ± 43%	34 ± 5%
FLR	-32 ± 23%	18 ± 14%	40 ± 3%	7 ± 44%	9 ± 9%
PYR	-18 ± 24%	29 ± 12%	47 ± 3%	17 ± 41%	18 ± 10%
BAN	-21 ± 28%	-3 ± 55%	45 ± 1%	17 ± 40%	18 ± 12%
CRY	-18 ± 29%	0 ± 54%	48 ± 0%	20 ± 39%	21 ± 11%
BJK	-13 ± 27%	4 ± 48%	45 ± 2%	24 ± 35%	25 ± 12%
BAP	-19 ± 29%	0 ± 48%	41 ± 2%	22 ± 38%	24 ± 13%
INP	3 ± 33%	11 ± 47%	48 ± 3%	20 ± 3%	54 ± 15%
DBA	-20 ± 18%	1 ± 26%	44 ± 4%	29 ± 15%	15 ± 15%
BPR	-2 ± 44%	29 ± 27%	45 ± 6%	42 ± 40%	55 ± 11%
HAP Total	-14 ± 23%	24 ± 13%	46 ± 2%	18 ± 36%	26 ± 8%
Moyenne	-10 ± 11%	8 ± 21%	46 ± 5%	11 ± 22%	30 ± 15%

## Discussion

Des quatre surfactants testés deux se sont avérés préférés vis-à-vis des HAP : TW80 à 1% (p.p<sup>-1</sup> sec) et CAS à 0,5% (p.p<sup>-1</sup> sec). Les CMC<sub>eff</sub> observées sont différentes pour les tensioactifs anioniques et amphotériques, faisant apparaître que cette caractéristique est propre à chaque surfactant. La **Figure 5** présente les pourcentages d'enlèvement des HAP après traitement par chacun de ces surfactants à sa CMC<sub>eff</sub>. Ainsi, à l'exception de quelques composés (NPM, ACN et ANT), le TW80 apparaît comme un meilleur agent de lavage que le CAS. Le Tableau 9 présente les pourcentages d'enlèvement des HAP totaux pour l'ensemble des concentrations testées pour chaque surfactant étudié.

En observation des résultats présentés au Tableau 9, le choix du tensioactif se tournerait plutôt vers le non ionique (TW80). Une étude récente freine cependant l'utilisation à venir de ce composé. En effet, bien que les procédés actuels emploient le TW80 dans le traitement des contaminants organiques, il est soulevé que ces composées non ioniques pourraient causer des atteintes à l'environnement. Après traitement de matrices organiquement contaminées, les surfactants s'amassent dans des eaux usées municipales et/ou industrielles. Plusieurs travaux portant sur le métabolisme des surfactants non-ioniques ont montré que leur dégradation libère une longue chaîne carbonée de dérivé du 4-alkylphénol, qui agit comme un perturbateur estrogénique chez plusieurs espèces animales aquatiques. Dus à leur persistance et leur polarité vis à vis de l'eau, les alkylphénols peuvent traverser les stations de traitement d'eaux usées et rejoignent l'environnement aquatique. Pour cette raison,

bien que les meilleurs résultats observés en termes de solubilisation de HAP concernent le TW80 (62±9% d'enlèvement des HAP total à 1% p/p d'utilisation), ce dernier ne saurait être considéré pour les expériences subséquentes. Les lavages mixtes entrepris par la suite utiliseront donc le CAS comme agent de lavage des HAP (46±5% d'enlèvement des HAP total à 0,5% p/p d'utilisation).

**Tableau 9 % d'enlèvement moyen de la somme des HAP selon les surfactants utilisés et leur concentration.**

Surfactants	0,25%	0,50%	1%	2,50%
TW80	14 ± 6	59 ± 17	62 ± 9	-19 ± 20
BJ35	2 ± 3	0 ± 0	20 ± 10	8 ± 10
CAS	24 ± 13	46 ± 2	18 ± 36	26 ± 8
BW	0 ± 0	5 ± 7	13 ± 6	26 ± 3

#### Sélection de conditions de lavages mixtes

10 Les premiers essais ont porté sur l'effet du pH (pH2 et pH3) quant à la solubilisation tant du Pb que des HAP, pour des lavages à 10% de densité de pulpe, opérés à l'aide de CAS 0,5%. Les résultats à pH2 ne sont pas présentés. Comme présenté à la **Figure 6**, alors que l'ajustement du pH à 3 ne semble pas avoir d'effet sur la solubilisation du Pb, il semble également diminuer de 45 à 16% l'enlèvement des HAP les plus légers (inférieures à 5 cycles). La solubilisation des HAP plus lourds (supérieures à 5 cycles) est maintenue à 46%.

15 L'addition de NaCl jusqu'à saturation de la solution (5,5M) maintenue à pH 3 semble assurer le même comportement que le simple ajustement de pH à 3, à savoir une diminution de solubilisation des HAP les plus légers de 45% à 16% et un maintien de la solubilisation des plus lourds (45% à 51%). La même observation peut encore être faite pour le traitement à l'aide d'EDTA. L'observation des seuils réglementaires en vigueur au Québec montre que ceux-ci varient de 100 à 10 mg/Kg de sol sec, selon la toxicité du HAP considéré. Ainsi, ces seuils avoisinent généralement 50 et 100 mg/Kg pour les composés les plus légers (NPN, ACN, FLU, PHE, FLR, PYR), et 10 mg/Kg pour les plus lourds (BAN, CRY, BAP, BJK, INP, DBA, BPR). Il apparaît donc envisageable de proposer trois voies de traitement possibles selon le type de contamination en présence et les objectifs de réhabilitation. Pour une contamination de type HAP exclusivement, l'utilisation de CAS à 0,5% semble prometteuse. Pour le cas d'une contamination mixte

de type HAP/Pb, l'utilisation de sels semble avantageuse, et à ce niveau l'utilisation de NaCl semble tout aussi potentiellement envisageable que celle d'EDTA. En effet, les lavages réalisés à l'aide d'EDTA et de NaCl permettent d'augmenter les pourcentages d'enlèvement du plomb de  $21\pm 5\%$  à  $35\pm 12\%$  et  $55\pm 3\%$  respectivement. L'addition de sels génère la création de complexes métalliques solubles : chloro-complexes ( $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_3^-$ ,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ), ou EDTA-complex ( $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}(\text{HEDTA})]$ ,  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{EDTA})]$ ).

Le protocole de lavage développé jusqu'ici utilise la filtration à  $1,5\mu\text{m}$ , comme technique de séparation de sol et solution de lavage. La physique du milieu réactionnel reste parfaitement inconnue et rien n'indique que des HAP sous forme micellaire ne se colmatent pas sur le gâteau formé lors de la filtration. Les valeurs de solubilisation présentées ne sauraient en aucun cas refléter, l'équilibre quantitatif au sein du milieu micellaire, du fait des étapes de séparation en aval et de la possible et probable ré-adsorption des particules hydrophobes et des HAP micellaires sur les particules de sol au moment de la filtration. Pour cette raison, divers essais de séparation ont été poursuivis, par centrifugation et flottation.

Des essais de filtration à diverses porosités pourraient également être intéressants et renseigner sur la taille des micelles engendrées par l'association ChemCas/HAP. À ce sujet, la littérature annonce que la taille des micelles engendrées par les surfactants associés à des hydrocarbures se situe autour de 3 nm et de 10 à 100 nm en microémulsion. Attention toutefois, ces données concernent des micelles formées en solution aqueuse et non au sein d'un système eau/sol/surfactant.

### Sélection d'une méthode de séparation solide/liquide

#### Centrifugation

Le protocole de lavage développé jusqu'ici utilise la filtration à  $1,5\mu\text{m}$ , comme technique de séparation de sol et solution de lavage. Des essais de centrifugation ont été entamés sous diverses forces centrifuges (500, 1 000, 1 500, 2 000 et 3 000 x g), pour des lavages entrepris à l'aide de TW80 à 1% (p.p<sup>-1</sup> sec). Ainsi pour des forces centrifuges supérieures à 500g, aucun enlèvement de HAP n'a pu être observé. Il est plausible de penser que sous l'action de la force centrifuge, les micelles se déposent sur le sol préalablement décontaminé. Si les résultats de centrifugation obtenus confirment la présence de micelles au sein du milieu réactionnel, cette étude a avant tout été entamée pour s'assurer que le procédé de lavage de sol développé, utilisant la filtration à  $1,5\mu\text{m}$ ,

était cohérent. Ainsi, sans pouvoir affirmer que la filtration soit la meilleure des techniques de séparation, il apparaît clairement de la **Figure 7**, que celle-ci est plus appropriée que la centrifugation et ce, pour l'ensemble des HAP suivis.

5 Bien que les résultats de centrifugation soient encourageants sur la validité de la filtration dans le procédé développé, d'autres essais de séparation ont été menés par flottation. En effet, cette dernière technique semble la plus appropriée pour le traitement de contaminants organiques, car elle empêche la ré-adsorption des contaminants sur la matrice solide.

### Flottation

10 Les premiers essais de flottation ont été effectués sur SNW et NCY pour des séquences de 15 minutes de flottation après 15 minutes de conditionnement sous les conditions suivantes : CAS 0,5% et CAS 0,5% + NaCl 5,5M + pH3. L'entraînement particulaire est calculé comme le ratio entre la masse de particules flottées (FM) et la masse de sol initiale (FC) sur une base sèche et est exprimé en pourcent. Ce paramètre varie de 4 à  
15 9% selon les sols et conditions opérées. Des essais préliminaires pour les lavages à l'aide de NaCl ont induit l'introduction d'étapes de rinçage des mousses et du sol en fin de procédé. En effet, sans rinçage, la part de NaCl représente 97 % de la masse sèche de mousses collectées. L'élément sodium a été suivi dans chaque fraction du procédé de flottation :  $31 \pm 1\%$  sont collectés dans les eaux de rinçage des mousses (FMR),  
20  $67 \pm 10\%$  dans les eaux de lavage et rinçage (FLR) de sol combinées et  $1,2 \pm 0,6\%$  réside dans le sol en fin de procédé (FS).

Les pourcentages d'enlèvement du plomb et des HAP présentés sur les **Figures 8 et 9**, sont calculés comme le rapport de la quantité de contaminants solubilisés (FC-FS) sur cette quantité initiale (FC). Les pourcentages d'enlèvement restent, pour les deux  
25 conditions testées, plus élevés dans le cas de SNW (Figure 8) que de NCY (Figure 9). Ainsi, pour SNW les abattements moyens pour les HAP atteignent  $58 \pm 14\%$  et  $44 \pm 12\%$  respectivement pour les lavages par CAS et CAS/pH3/NaCl. Pour NCY, ces mêmes taux égalent respectivement  $14 \pm 12\%$  et  $54 \pm 7\%$ . Ainsi, le lavage à l'aide de CAS  
30 uniquement semble ne pas être efficace dans le cas de NCY. Si les résultats en terme d'efficacité de procédé concordent généralement pour les deux sols traités en mode salin, ils diffèrent pour ces mêmes sols traité en milieu non salin.

Il est proposé de suivre le bilan massique du système de flottation testé sur NCY à l'aide du Tableau 10. Ainsi, il apparaît qu'une forte perte de masse prend place au sein du procédé (8%). Cette observation mène à reconsidérer les calculs d'abattements en terme de quantité de contaminants éliminés plus qu'en terme de simple réduction de concentration. En effet, du fait de l'entraînement particulaire et de la probable solubilisation de particules de sol dans les conditions opérées, la masse de sol lavée en fin de procédé diminue. Les contaminants peuvent de ce fait s'en trouver concentrés. C'est pourquoi tous les résultats d'enlèvement présentés sur les essais de flottation considèrent les masses de procédé tout autant que les concentrations mesurées. Ainsi, si la totalité des HAP semble être recouverte au sein des fractions solides du procédé, seuls 11% du plomb est retrouvé dans ces fractions FS et FM, alors que l'enlèvement du plomb, mesuré sur la qualité du rejet en fin de procédé, révèle un taux d'abattement de 54%, laissant supposer que l'essentiel du plomb est solubilisé par formation de chloro-complexes au sein des eaux de procédé. L'analyse des eaux de procédé salines confirme et valide la présence de 39% de Pb dissous au sein de FLR et de 2% au sein des FMR. 18% du plomb est enfin contrôlé avec les mousses. L'étude du milieu réactionnel, du comportement des contaminants et des additifs au sein du procédé de flottation, est approfondie ci-dessous.

**Tableau 10 Bilan massique des contaminants mesurés pour NCY en entrée et sorties de procédé pour un traitement de 15 minutes de flottation à l'aide de CAS/pH3/NaCl.**

	Quantités (g-L)	$\Sigma$ HAP (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)
Caractérisation (FC)	89,0	1047	580
Rejet (FS)	72,7	757	333
Mousses (FM)	9,3	4578	983
Lavage et rinçage de sol (FLR)	1,6	<LD	12
Rinçage de mousses (FMR)	0,5	<LD	2
Recouvrement	92%	105%	105%

### Synthèse

Après divers essais de surfactants, CAS, bien qu'un peu moins efficace que TW80, a été retenu comme surfactant pour solubilisation des HAP avec une efficacité de  $46 \pm 2\%$  sur la somme des HAP. Bien qu'améliorant la solubilisation du Pb de  $21 \pm 5\%$ , à cette même concentration, ce taux pourrait être amélioré, c'est une raison pour laquelle des essais de lavages mixtes HAP et Pb ont été entamés. De l'ensemble des conditions opératoires testées, deux semblent présenter un fort potentiel d'efficacité vis à vis de

sols présentant une contamination mixte de type HAP/Pb, soient : CAS 0,5% + NaCl 5,5M à pH3 et CAS 0,5% + EDTA 0,025M. Une seule de ces deux filières a été retenue pour la suite des essais : le traitement à l'aide de NaCl.

5 Après avoir sélectionné des conditions chimiques, des essais physiques quant à la séparation de sol et solution de lavage après traitement ont été menés. Ainsi, filtration à 1,5 $\mu$ m, centrifugation sous diverses forces centrifuges et flottation à 3 l/min ont été comparées. Si la centrifugation ne semble pas être une technique idéalement adaptée, filtration et flottation mènent à respectivement 19 $\pm$ 8% (PALSAN) et 44 $\pm$ 12% (SNW) d'enlèvement des HAP totaux, sous traitement avec NaCl. Ces chiffres valident les

10 hypothèses posées précédemment, concernant la possible réadsorption des HAP solubilisés sur les particules de sol au moment de la filtration. Concernant le plomb, 55 $\pm$ 3% (PALSAN) et 60 $\pm$ 8% (moyenne de SNW et NCY) d'abattement respectif sont obtenus pour la filtration et la flottation, faisant apparaître que le plomb est parfaitement solubilisé au sein des eaux de procédé. La comparaison de ces résultats reste toutefois

15 discrète du fait des différentes matrices dont elles sont issues. En effet, les essais de filtration ont été réalisés sur PALSAN alors que les essais de flottation ont porté sur SNW et NCY. Ainsi, de l'ensemble des essais préliminaires réalisés, l'idée d'un procédé mixte HAP/Pb se dessine sous les conditions présentées à la **Figure 10**. Toutefois, il est noté, comme présenté aux **Figures 11, 12, 13 et 14**, que si des conditions opératoires

20 efficaces sont retenues, aucune ne permet d'atteindre les seuils réglementaires en vigueur au Québec au niveau des HAP, c'est pourquoi le procédé proposé a été amélioré. La section suivante est consacrée au développement et à l'amélioration de ce procédé de flottation en conditions mixtes.

### ***Procédé de Flottation***

25 L'ensemble des essais préliminaires a mené à la conception d'un procédé de traitement présenté à la **Figure 10**. Les conditions opératoires définies comme standards (CStdO) sont : d=10%, [CAS]=0,2% p/p, [NaCl]=5,5M, pH=3,  $t_{\text{flottation}}=15$  min,  $Q_{\text{flottation}}=3$ L.min, vitesse d'agitation à 1800tr.min, T=20°C.

30 Cette section est dédiée à l'étude du procédé de « soil washing » développé en flottation pour l'enlèvement des HAP et du plomb. Pour ce, divers paramètres ont été suivis et testés : concentration de CAS, concentration de NaCl, densité de pulpe, température, nombre de séquences de flottation. Trois sols ont été utilisés dans cette partie d'étude, soient : SNW, Tr23 et Tr29. Un grand nombre d'expériences a été mené en simple sur

SNW, afin de balayer un maximum de conditions opératoires. Chacune des expériences ayant mené à la considération d'un paramètre comme significatif dans l'efficacité du procédé, a alors été poursuivie en triplicata sur Tr23 et/ou Tr29.

### Sélection des conditions opératoires préférées

#### 5 Entraînement particulaire

Aux CstdO, l'entraînement particulaire avoisine 3% +/-1% et s'il reste constant pour SNW, il augmente pour Tr29 avec l'augmentation de la densité de pulpe, comme présenté à la **Figure 15**. Opérés à 10% de pulpe et 0,2% p/p de CAS, les essais menés sur l'influence de la concentration en NaCl, révèlent que ce paramètre ne semble pas  
10 influencer l'entraînement de particules de sol au sein des mousses. Les essais concernant le suivi de l'entraînement particulaire en fonction de la concentration en CAS, sont réalisés à 10% de pulpe pour une concentration de sel 5,5 molaire. Ainsi, si densité de pulpe et concentration en NaCl se sont avérées sans effet sur l'entraînement particulaire, l'augmentation de la concentration de CAS à 0,5% p/p, accroît de façon  
15 considérable (21%) ce paramètre.

#### Abattements de contamination

Si la densité de pulpe semble sans effet sur l'entraînement particulaire généré en flottation, aucune influence significative de ce même paramètre n'apparaît en terme d'abattement de contamination, tant pour les HAP que pour le plomb, comme en  
20 témoigne la **Figure 16**. Les essais ont été menés aux CstdO, pour des densités de pulpe de 5,10, 20 et 30% sur SNW et 10, 15 et 20% pour Tr29. Seuls les essais réalisés à 30% de densité de pulpe sur SNW, mènent à l'observation d'une certaine diminution d'enlèvement du plomb (1,97 fois moins de plomb solubilisé à 30% qu'à 10% de pulpe).

Des essais de température ont été conduits à 20 et 60°C aux CstdO. Comme illustré à  
25 la **Figure 17**, aucune des deux températures testées ne s'est avérée plus efficace que l'autre tant pour l'enlèvement des HAP que pour celui du Pb.

La concentration en NaCl a été testée pour une gamme de 0,25 à 5,5M aux CstdO. Ainsi, il apparaît, comme présenté à la **Figure 18**, que l'augmentation de la concentration en sel jusqu'à saturation assure une meilleure efficacité du procédé en  
30 terme d'enlèvement des HAP (29% et 44% respectivement pour [NaCl]=0 et 5,5M) et du plomb (3% et 65% respectivement pour les mêmes extrêmes de concentrations en sel).

La concentration de CAS a également été suivie aux CStdO, dans une gamme de 0,1 à 0,5% pour SNW, et 0,1 à 0,4% pour Tr29 et Tr23. Les observations majeures issues de ces essais sont présentées aux **Figure 18 et 19**. Ainsi, si le taux d'enlèvement des HAP augmente avec l'accroissement de la concentration de CAS dans le cas de Tr29 (respectivement 62%, 75% et 80% pour [CAS]=0,1%-0,2%,0,4%), il diminue dans le cas de Tr23 (respectivement 73%, 63% et 55% aux mêmes concentrations de CAS). Ce phénomène peut s'expliquer en comparant les seuils de contaminations initiaux de ces deux sols. Tr23 étant considérablement moins contaminé que Tr29, il est possible que l'excès de CAS en présence au sein de la pulpe engendre la flottation des particules de sols. Une même quantité de HAP solubilisés pour une masse particulaire flottée plus importante (vérifié d'après la **Figure 15**), engendre un effet de concentration au sein du rejet, diminuant de ce fait les abattements calculés. La **Figure 20** présente les résultats obtenus pour les essais réalisés aux CStdO sur SNW pour CAS=0,1%-0,2%-0,3%-0,5% p/p et d=5%-10%. Ainsi, les abattements pour les essais à 10% de pulpe sont supérieurs à ceux réalisés à 5%, et ce tant pour les HAP que le Pb. Comme dans le cas de Tr29, l'abattement des HAP augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de CAS (respectivement 27%, 59%, 61% et 71% pour [CAS]=0,1%-0,2%-0,3%-0,5%). Ainsi, si les résultats en terme d'abattement encourageaient l'utiliser le CAS à des concentrations élevées, l'étude de l'entraînement particulaire freine cette idée. En effet, pour le cas de matrice fortement contaminées en HAP, l'abattement est quelque peu amélioré par les fortes concentrations de CAS, mais il en résulte également une plus grande quantité de matière recueillie dans les mousses, destinées à l'enfouissement. La **Figure 15**, place [CAS]=0,2% p/p comme la concentration à partir de laquelle l'entraînement particulaire augmente brutalement. De ce fait, et de part la fragile amélioration d'enlèvement des HAP engendrée par l'augmentation de la concentration en CAS au delà de cette valeur, cette dernière sera considéré comme valeur « optimale » pour l'enlèvement des HAP (lorsqu'on dit « optimale » c'est pour les conditions et seuils réglementaires sous études, mais on peut envisager des valeurs différentes et/ou améliorées à d'autres conditions d'opération). Ainsi, « l'optimisation » finale du procédé vise plus à étudier le nombre de flottations optimal à l'enlèvement des contaminants en deçà des seuils réglementaires. Ainsi, l'application de trois flottations successives sur Tr23 permet d'augmenter le taux d'enlèvement de 63% à 91% pour les HAP et de 63% à 93% pour le Pb. Pour les essais concernant Tr29, six flottations successives sont effectuées pour l'obtention de tels abattements relatifs aux HAP (90%),

alors que trois suffisent pour un abattement du plomb de 98%. Les résultats sont présentés à la **Figure 21**.

### Discussion

5 Au cours de cette section, divers paramètres ont été testés en vue de l'amélioration et « l'optimisation » du procédé de flottation développé en termes d'enlèvement des contaminants organiques de type HAP et inorganiques de type plomb. Il est dans un premier temps à noter que l'ensemble des paramètres testés ([CAS], [NaCl], nombre de flottations successives opérées, température, densité de pulpe) semblent généralement indépendants de la nature du sol traité. Toutefois, l'optimisation du procédé ne considère pas le taux d'abattement de contaminants comme un critère exclusif. En effet, 10 durant la flottation, polluants et matière particulaire sont concentrés au sein des mousses (FM). Cette fraction est alors destinée à être enfouie en centre d'enfouissement technique, c'est pourquoi il est aisé de comprendre que ce facteur devrait être aussi faible que possible, du fait des coûts associés à la gestion des mousses. La notion 15 d'optimisation du procédé mène donc la considération de ce facteur d'entraînement particulaire, qui se trouve être fortement dépendant de la concentration en CAS, la densité de pulpe et la nature du sol. Ainsi, concentration de CAS et densité de pulpe ont été estimés optimaux, pour [CAS]=0,2% p/p et d=10% p/p. La concentration de NaCl semble sans influence sur l'entraînement particulaire, et assure une meilleure efficacité 20 d'enlèvement des HAP et du plomb quand elle augmente jusqu'à 5,5M. La température s'est avérée sans effet sur l'efficacité du procédé. Enfin, le nombre de flottations successives appliquées se dessine comme un autre paramètre d'amélioration. L'observation de l'ensemble des résultats laisse supposer que la solution micellaire est saturée aux CStdO, ne permettant pas de solubiliser tous les contaminants présents 25 dans la matrice. L'application de flottations successives permet, en recréant les mêmes conditions, d'aller solubiliser les contaminants qui n'avaient pu l'être au cours de la première séquence de flottation. Ce nombre est donc dépendant de la concentration initiale en contaminants de la matrice traitée. L'idée de cette possible saturation est étudiée au sein du paragraphe suivant, destiné à la compréhension et l'analyse du 30 procédé en ces différentes fractions solides et liquides, aux conditions optimales de flottation définies dans cette section CoptF, à savoir : d=10%, [CAS]=0,2% p/p, [NaCl]=5,5M, pH=3,  $t_{\text{flottation}}=15$  min,  $Q_{\text{flottation}}=3$ L.min, vitesse d'agitation à 1800tr.min, T=20°C.

### Qualité des différentes fractions du procédé aux CoptF

Cette section rapporte la qualité de chacune des fractions de procédé solides et liquides générés FS, FM, FLR, FMR, afin de mieux comprendre la distribution des contaminants et des additifs et donc le comportement du milieu micellaire de flottation étudié. Les résultats présentés sont issus d'essais réalisés sur Tr23 et Tr29 aux CoptF, avec n=3.

### Fractions solides

Le Tableau 11 présente les concentrations en HAP, Pb et Na mesurées sur Tr23 et Tr29 avant et après traitement aux CoptF ainsi que les seuils réglementaires en vigueur au Québec. Il apparaît que si les trois flottations successives appliquées assurent le respect des seuils de référence du rejet en fin de procédé pour l'ensemble des HAP et le Pb, ce niveau de décontamination n'est pas atteint pour Tr29, pour lequel aucun des contaminants organiques n'est abaissé à une teneur idéale. Ce phénomène s'explique du fait de la plus forte concentration initiale en HAP de Tr29 ( $3\,960 \pm 333$  mg/Kg de sol sec), par rapport à Tr23 ( $1\,330 \pm 2,3$  mg/Kg de sol sec). Ainsi initialement plus contaminé, le traitement de Tr29 exige l'addition d'étapes de flottation successives jusqu'à n=6 pour atteindre ces mêmes seuils. Des écart-type sont relevées concernant les concentrations des HAP légers sur le rejet (FS) des essais menés sur Tr23, et ce du fait des faibles quantités en présence situées aux limites de détection de la méthode analytique des HAP.

La comparaison de la qualité des mousses présentée au Tableau 11, montre que les mousses collectées par flottation sur Tr29 sont environ 2,7 fois plus concentrées en HAP que celles recueillies par flottation sur Tr23 alors que les concentrations en plomb sont de même grandeur pour les mousses issues des mêmes sols. La plus faible concentration en HAP au sein des mousses de Tr23 s'explique de part cette même plus faible concentration de la matrice initiale. Ainsi la qualité des mousses générées semble liée à la nature du sol introduit. Le Tableau 12 illustre la quantité de HAP totaux flottée au sein des premières, deuxièmes et troisièmes mousses et les abattements ainsi occasionnés à chaque flottation. Une diminution de la quantité de HAP solubilisés est observée au fil des flottations appliquées à Tr23, du fait de la forte diminution de contamination au sein de la matrice après la première flottation. Cette observation n'apparaît pas pour les essais concernant le sol Tr29, qui après trois flottations successives reste encore contaminé au degré de Tr23 avant traitement.

5

**Tableau 11** Qualité en mg/Kg de matière sèche des fractions solides FC, FS, FM, issues de la flottation aux COptF de Tr23 et Tr29 et critères de qualité des sols en vigueur au Québec (LR) pour les contaminants ciblés.

	LR	Tr23			Entraînement particulaire %	Tr29			Entraînement particulaire %
		FC	FS	FM		FC	FS	FM	
NPN	50	11,3±0,6	3,74±3,59	35,9±6,3		37,7±3,8	15,2±1,9	96,6±31,5	
ACN	100	20,9±0,8	4,78±4,48	89,0±24,3		46,9±3,9	16,6±2,2	210±65	
FLU	100	19,4±1,4	5,19±4,79	86,1±20,5		86,9±8,2	32,0±5,1	378±151	
PHE	50	200±5	23,4±7,0	878±23		711±64	257±36	2 768±816	
ANT	100	30,5±0,4	4,15±1,15	162±10		158±18	57,7±8,0	672±194	
FLR	100	259±3	28,2±8,8	1 220±16		725±57	233±33	3 017±463	
PYR	100	191±3	20,9±6,8	926±10		538±44	167±23	2 403±457	
BAN	10	99,8±1,3	10,9±3,6	543±11	20	297±25	90,1±14,1	1 448±235	14
CRY	10	101±6	11,2±3,5	538±8	+/-1%	283±23	86,2±12,9	1 384±275	+/-2%
BJK	30	160±1	18,2±5,8	930±20		424±35	125±19	2 246±411	
BAP	10	91,6±1,8	10,2±3,5	-		258±20	75,8±11,5	-	
IND	10	76,1±1,8	8,55±2,80	512±8		194±15	58,1±9,4	1 121±118	
DBA	10	15,6±0,7	1,65±30,56	-		46,4±4,0	12,6±2,3	-	
PER	10	57,3±0,8	6,16±2,00	347±17		157±13	45,5±7,4	876±179	
HAP	-	1330±2,3	157±46	6 260±173		3960±333	1 270±185	16 600±3400	
Pb	1000	1610±60	162,84±57	937		542±131	42,6±8,3	844,3	

**Tableau 12** Quantité de HAP totaux et de matière particulaire entraînés dans les mousses après chaque séquence de flottation aux CoptF.

Sol	N° séquence	[HAP] mg/Kg	Entraînement particulaire%	HAP mg	R %
Tr23	1	18709	5%	89,8	73%
	2	3198	9%	25,7	21%
	3	1211	7%	7,8	6%
	Total	6385	21%	123,4	101%
Tr29	1	14845	7%	95,0	25%
	2	27248	5%	140,1	36%
	3	13217	4%	49,2	13%
	Total	18626	16%	284,2	74%

### Fractions liquides

L'étude de la répartition du plomb entre les eaux de lavage (FL) et de rinçage (FR) du rejet, présentée au Tableau 13, indique qu'une bonne portion de plomb solubilisé est concentrée au sein des eaux de lavage. Les concentrations résiduelles mesurées dans les eaux de rinçage avoisinent la limite de détection de la méthode analytique, soient 2mg/L pour les eaux issues du rinçage de Tr23 et 0,5mg/L pour celles issues de Tr29. Si les taux d'enlèvement du plomb diffèrent entre Tr23 et Tr29, du fait des différents seuils de contamination initiaux, il est à noter que les quantités de plomb solubilisées dans les eaux de lavage sont similaires. La même remarque est faite concernant les concentrations en NaCl, qui se distribue au sein des eaux de lavage et de rinçages dans les mêmes proportions pour les essais sur Tr23 et Tr29.

Les eaux de rinçage des mousses (FMR) comme les FLR issues de Tr23 présentent des concentrations supérieures en Pb à celles issues de Tr29, du fait de la plus forte concentration initiale de Tr23. Les quantités de Pb solubilisées au sein des FMR avoisinent celles des FL (ou FLR) correspondantes, et ce pour chaque sol. Cette observation laisse confirmer que le Pb est parfaitement solubilisé sous forme de chloro-complexes au sein des eaux de lavages. D'après l'observation des volumes, le plomb entraîné au sein des mousses n'est autre que le plomb présent dans l'eau interstitielle des mousses, sans qu'à aucun moment, les conditions d'opération n'occasionnent une flottation ciblée des chlorocomplexes (ou du plomb sous une forme ou une autre).

**Tableau 13** Qualité de eaux de lavage (FL) et de rinçage (FR) de sol ainsi que des eaux de rinçage des mousses après traitement par flottation aux CoptF sur Tr23 et Tr29.

	Tr23			Tr29		
	FL	FR	FMR	FL	FR	FMR
Pb (mg/L)	34±3	2±1	15,6±2,3	23±4	0,23±0,16	9,00±1,17
Volume (ml)	943±140	500±20	2750±241	1280±156	1053±23	2520±61
Pb (mg)	32±4	0,98±0,41	42,5±2,3	29±1	0,25±0,17	22,7±3,3
Pb %	22±3%	1±0,3%	29±2%	56±1%	0,5±0,3%	43±6%
Na (g/L)	84,8±19,8	17,0±5,6	36±2	81,9±7,3	9400±6490	27±2
Volume (ml)	943±140	500±20	2670±276	1280±156	1053±23	2500±64
Na (g)	81±25	9±3	95±4	104±5	10±7	68±6
NaCl (g)	204±63	22±8	239±11	262±12	25±18	171±16
NaCl (%)	37±11%	4±1	43%±2	48±2%	5±3	31±3%

#### Bilan de matière

- 5 Comme il l'a été suggéré durant les essais préliminaires de flottation, le Tableau 14 confirme l'idée que si les HAP se distribuent dans les fractions solides de procédé, le matériel inorganique est réparti sur l'ensemble des fractions solides et liquides. Le bilan matière montre un taux de recouvrement de 92% pour Tr23 et 103% pour Tr29. Les pertes de matière sont en partie des pertes relatives aux manipulations de procédé, mais ce phénomène survient
- 10 également, du fait de la potentielle solubilisation de particules de sol aux conditions opérées. Ce facteur se trouve donc dépendant de la matrice à traiter et des conditions de traitement appliquées.

Les HAP totaux sont recouverts à 101% pour Tr23 et 89% pour Tr29 sur la fraction solide. Le regard des teneurs au sein des FM (6263 pour Tr23 et 16 660 pour Tr29) en comparaison avec

15 les teneurs présentées au Tableau 12 concernant les séquences de flottation sur Tr23 (18 709, 3198 et 1211 mg/Kg respectivement pour les premières, deuxième et troisièmes séquences de flottation), confirme l'idée de saturation de la solution micellaire dans son potentiel de solubilisation des HAP, qui pourrait se situer aux alentours de 20 000 mg/Kg dépendamment du sol initial.

- 20 Le recouvrement du plomb n'est pas concluant aléatoire, 70 % pour Tr23 et 130% pour Tr29. Les concentrations sont plus élevées pour Tr23 que T29 au sein de chacune des fractions, du fait de la plus forte concentration initiale. Ainsi, les taux de distribution du Pb similaires au sein des FL et FMR, confirme l'idée de la parfaite homogénéité du milieu dans son processus de solubilisation des contaminants entre ces différentes fractions.

**Tableau 14 Bilan de matière au sein des diverses fractions de procédé pour Tr23 et Tr29.**

		Tr23			Tr29		
		Masse sèche (g)	Concentration (mg/Kg ou mg/L)	Répartition (%)	Masse sèche (g)	Concentration (mg/Kg ou mg/L)	Proportion
<b>HAP</b>	FC	92	1333	100%	97	3960	100%
	FS	67	157	9%	86	1 270	28%
	FM	18	6 263	92%	14	16600	61%
	Bilan	<b>92%</b>	-	<b>101%</b>	<b>103%</b>	-	<b>89%</b>
<b>Pb</b>	FC	92	1613	100%	97	542	100%
	FS	67	163	7%	86	42,6	7%
	FM	18	937	11%	14	844	22%
	FL	943	34	22%	1280	23	57%
	FR	500	2	1%	1053	0	0%
	FMR	2747	15,6	29%	2518	9,00	43%
	Bilan	<b>92%</b>	-	<b>70%</b>	<b>103%</b>	<b>130%</b>	<b>130%</b>
<b>Na</b>	FC	92	0	0%	97	0	0%
	FS	67	10 402	0,3%	86	6 402	0,3%
	FM	18	19 369	0,2%	14	5 117	0,0%
	FL	943	84800	37%	1280	81900	48%
	FR	500			1053		
	FMR	2747	35600	45%	2518	27200	32%
	Bilan	<b>92%</b>	-	<b>82%</b>	<b>103%</b>	-	<b>80%</b>

**Traitement électrochimique des effluents générés en flottation**

La cellule utilisée propose un système de 10 électrodes (5 électrodes Ti/Pt, 5 électrodes de fer) pour un volume de traitement de 1600ml. Les effluents introduits résultent de la combinaison des effluents de lavage (FL=1000ml) et de rinçage des mousses (FMR=600ml) issus du procédé de flottation en amont. Temps, pH, intensité, concentrations métalliques sont autant de paramètres suivis pour chaque essai réalisé. Les facteurs déterminants considérés sont le taux et la cinétique d'enlèvement du plomb, ainsi que la tension appliquée à la cellule électrochimique. Divers paramètres ont été balayés, temps de traitement, concentration en sel, intensité et permettent de définir des conditions électrochimiques « optimales » pour un enlèvement total du plomb distribué au sein des effluents de flottation.

En absence de sel, la tension mesurée aux bornes de la cellule varie de 3,9 à 5,6 pour des intensités respectives de 1 et 3A. En présence de sel et pour toutes les concentrations testées,

l'augmentation de l'intensité appliquée n'engendre aucune augmentation de la tension associée. Cette constance s'explique du fait de la présence même des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , qui assurent une meilleure conductivité ionique et donc électronique du milieu.

L'augmentation de pH, observée à la **Figure 23** pour les effluents de flottation chargés en NaCl, résulte de la production d'ions  $\text{OH}^-$  lors de la réduction de l'oxygène dans ces conditions. Aucune augmentation de pH n'apparaît pour les essais réalisés sur les effluents de flottation non salés, passant de 3 à 2,7 entre les temps  $t=0\text{min}$  et  $t=90\text{min}$  de traitement électrochimique, faisant apparaître qu'aucune réaction secondaire de type réduction de l'eau et/ou de l'oxygène ne prend place aux intensités appliquées.

Les allures similaires du suivi des pH (**Figure 23**) et des abattements (%) du Pb dans le temps en fonction des intensités appliquées (**Figure 24**), montrent que les réactions de réduction du Pb et de l'eau ne sont pas dominantes l'une sur l'autre, mais consécutives. Suite à la consommation du  $\text{Pb}^{2+}$  par réduction à la cathode, les électrons participent à la réduction de l'eau en conditions salines et la formation d'hydroxydes métalliques, par réaction de complexation, reste donc très improbable. Ainsi, le suivi de pH reflète, de façon qualitative, le comportement du plomb au sein de la cellule.

L'augmentation de la salinité des effluents favorise l'augmentation des pH, soient des réactions de réduction de l'eau et/ou de l'oxygène. Cette observation mène, d'après ce qui a été mentionné précédemment, à soutenir que l'augmentation de la salinité des effluents améliore la cinétique d'enlèvement du plomb, comme illustré à la **Figure 25**. Attention toutefois à la manipulation de cette figure. Il est observé que la qualité des eaux électrochimiques varie avec la concentration en sel imposée à la flottation. Ainsi, plus la concentration en sel imposée à la cellule de flottation est élevée et plus la part de Pb retrouvée en entrée de cellule électrochimique l'est aussi. Ainsi, il semble plus approprié de suivre la cinétique comme représenté à la **Figure 26**, par rapport au taux d'enlèvement du Pb suivi dans le temps. Ainsi, à partir d'une concentration en sel de 0,25M et pour une intensité supérieure ou égale à 2A, les courbes cinétiques d'enlèvement du plomb se superposent, alors qu'il faut atteindre 0,75M de sel pour 1A.

La comparaison des taux d'enlèvement du plomb après 90 minutes d'électrodéposition indique, qu'une grande partie du plomb (<90%) est éliminé pour des intensités supérieures ou égales à 2A, indépendamment de la charge en sel du milieu. Pour des intensités inférieures, il faut atteindre des concentrations en NaCl de l'ordre de 0,75M pour retrouver des taux d'enlèvement de même grandeur.

Durant le processus d'électrodéposition, un dégagement de  $\text{Cl}_2$  s'opère à l'anode. Ainsi, un probable déséquilibre des charges ioniques du milieu, pouvant inhiber l'activité du milieu face à l'enlèvement des contaminants ciblés, a mené au suivi des ions  $\text{Cl}^-$  avant et après traitement électrochimique. Les résultats relevés ne montrent aucune variation de concentration des  $\text{Cl}^-$ .

- 5 Face aux concentrations de NaCl utilisées, la perte de  $\text{Cl}^-$  au cours de l'électrodéposition est considérée comme négligeable.

### Synthèse

L'amélioration et l'optimisation du procédé de flottation développé ont permis de développer un mode de réalisation capable de décontaminer efficacement et simultanément des sols  
10 présentant des contaminations mixtes (de type HAP/Pb). Les conditions de flottation définies comme « optimales » sont :  $d=10\%$ ,  $[\text{CAS}]=0,2\%$  p/p,  $[\text{NaCl}]=5,5\text{M}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $t_{\text{flottation}}=15$  min,  $Q_{\text{flottation}}=3\text{L}\cdot\text{min}$ , vitesse d'agitation à 1800tr.min,  $T=20^\circ\text{C}$ . Sous ces conditions, la manipulation du nombre de flottation appliqué ( $n$ ), permet d'abaisser les teneurs en contaminants à des concentrations acceptables aux yeux de la législation de référence. Ainsi, plus la matrice  
15 d'entrée est contaminée, plus l'objectif d'abaissement des seuils de contamination aux seuils réglementaires, nécessite l'addition d'un nombre  $n$  croissant de flottations successives. Cette observation peut autrement se traduire par une augmentation des coûts de procédé selon les degrés de contamination de la matrice à traiter.

L'étude de ce même procédé aux conditions optimales définies, a permis, pour chaque type de  
20 contaminant, de cerner les compartiments de procédé préférentiels. Ainsi, si les HAP se distribuent totalement au sein des fractions solides de procédé (FM et FS), le plomb est majoritairement présent dans les fractions liquides (FLR et FMR). Une quantité non négligeable de ce dernier est également concentrée dans les mousses de flottation (FM). Le sodium est recouvert au sein des fractions liquides, mais des traces subsistent dans les fractions solides en  
25 fin de procédé.

Les essais concernant l'électrodéposition du plomb ont démontré que l'augmentation de la concentration en sel et de l'intensité appliquée assure l'amélioration de la cinétique d'enlèvement du plomb. Ainsi pour des essais menés à  $[\text{NaCl}]=1\text{M}$ , une intensité de 2A assure un taux d'enlèvement maximal pour une cinétique rapide. Le procédé de flottation aux CoptF  
30 utilise  $[\text{NaCl}]=5,5\text{M}$  et génère donc des effluents chargés autour de cette concentration. À ces concentrations supérieures à celles étudiées, il est possible de supposer qu'une intensité de 1A suffit. En absence de sel, l'augmentation de l'intensité implique l'augmentation de la demande d'énergie associée ( $U$ ). Aux concentrations salines testées, la conductivité ionique et donc

électronique du milieu est telle, que l'augmentation d'intensité appliquée est sans effet sur la tension associée. Les mesures de Pb solubilisé et de pH a confirmé la présence des réactions électrochimiques mises en jeu, et validé l'idée de réactions consécutives plus que compétitives.

## AMÉLIORATION ET OPTIMISATION DU PROCÉDÉ EN BOUCLES

### 5 *Procédé de flottation suivi sur Tr23*

Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé retenu à la section précédente sur un cycle de cinq boucles (c'est-à-dire, avec re-circulation des eaux de procédé). Cette phase d'essais s'applique uniquement au traitement de Tr-23. Le procédé suivi est présenté à la **Figure 27**.

### 10 **Fractions solides de procédé**

Aux vues des quantités reportées dans le Tableau 15, il apparaît que la masse de mousses recueillies après flottation augmente au fil des boucles alors que la masse de sol reste inchangée. Cette augmentation semble due à une accumulation de NaCl au sein de celles-ci. Les mousses sont rincées par les eaux de procédé re-circulées. La charge en NaCl de ces  
15 eaux semble diminuer l'efficacité de rinçage des mousses. Le dosage de sel sera donc étudié pour améliorer cette étape.

Conformément aux résultats obtenus précédemment et comme présenté au Tableau 16, la qualité du sol recueilli en fin de procédé de la première boucle satisfait les exigences réglementaires tant pour les HAP que pour le plomb. En revanche, et à l'exception du plomb, il  
20 est impossible d'assurer ce même niveau de qualité des sols pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 93% des HAP totaux (Tableau 17), l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 50-78%. La **Figure 28** illustre, en terme de solubilisation des contaminants, la non-reproductibilité d'efficacité du procédé au fil des boucles. Le suivi du sodium au fil des boucles confirme une accumulation de sel dans le  
25 rejet de fin de procédé (FS) : 1,7-9,8-11,7-25,6 et 27,7 g/Kg respectivement pour les boucles 1-2-3-4 et 5 alors que la part de sodium initiale est de 0,4 g/Kg. Une amélioration et/ou optimisation de l'étape de rinçage du sol en fin de procédé est donc préférable.

L'étude de la qualité des mousses générées montre, comme présenté à la **Figure 29**, que si la concentration en HAP total diminue au fil des boucles, la masse flottée augmente. Le suivi de la  
30 quantité de HAP en mg flottés montre que celle-ci ne varie pas ou peu au fil des boucles 1 à 4, assurant une moyenne de 101+/- 15 mg de HAP totaux flottés. En cinquième boucle, cette quantité diminue à 61 mg. Le suivi du sodium au sein des mousses montre que la concentration

de sel flotté augmente au fil des boucles : 30,0-39,3-28,4-51,6 g/Kg respectivement pour les boucles 2-3-4 et 5. Ainsi du fait de l'excès de sel en présence, il est probable que le surfactant s'engage dans la flottation du sel insoluble plutôt que dans celle des HAP.

Le résidu métallique issu du traitement chimique (EDR) est produit à hauteur de 6g/kg de sol sec traité, avec un dépôt électrolytique de plomb de 1.4 kg par tonne de résidus et présente une concentration de 91 000mg de plomb par kg de résidu produit. Les teneurs en sodium du résidu métallique est de 125 et 202mg/Kg respectivement pour les boucles 1 et 3.

**Tableau 15 Bilan des quantités de procédé au fil des boucles sur Tr23**

Identifiant/unité	Quantités (g ou mL)					Moyenne
	Boucles					
	1	2	3	4	5	
NaCl (g)	520	400	350	200	125	319,00
Surfactant (g)	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	9	10	9	9,5	9	9,30
P-E10 (ml)	5	7,5	5	5	5	5,50
FC (g)	100	100	100	100	100	100,00
Fli1 (ml)	950	950	950	950	950	950,00
Fli2 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
Fli3 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
FLf (ml)	440	350	360	360	450	392,00
FMR (ml)	1820	2190	2210	2230	2110	2112,00
Edi (ml)	3000	2800	3000	3000	3000	2960,00
FS (g)	62,6	64	61,89	60,24	70,7	63,89
FM (g)	25,17	41,77	52,16	57,49	53,2	45,96
EDR (g)	0,61	0,84	0	1,3	2,5	1,05
Edf (ml)	2900	2780	2900	2930	3120	2926,00
FP (ml)	750	1040	960	800	820	874,00

10

**Tableau 16 Qualité de Tr23 avant et après traitement par flottation et des mousses générées (mg/kg sec).**

Type s	Boucl e	Mass e sèche (g)	PHE	FLR	PY R	BAN	CRY	BJK	BAP	IND	DBA	PER	Pb	pH
--------	---------	------------------	-----	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	----

FC	Moyenne	98,6	188,0	224,0	172,0	97,6	105,8	168,0	62,0	63,6	13,8	49,0	144,0	8,18
	Erreur	0	13,04	11,40	8,37	3,36	5,76	10,95	9,19	2,97	0,45	2,35	54,77	0,04
	CV	0%	7%	5%	5%	3%	5%	7%	15%	5%	3%	5%	4%	1%
	NbVal	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
FS	1	62,6	20,0	21,0	16,0	9,1	9,8	16,0	7,7	5,9	1,3	4,7	340,0	7,3
	2	64	160,0	170,0	130,0	70,0	75,0	120,0	61,0	45,0	9,6	35,0	270,0	7,1
	3	61,89	94,0	100,0	74,0	40,0	43,0	68,0	34,0	25,0	5,2	19,0	280,0	7,4
	4	60,24	75,0	82,0	61,0	32,0	35,0	55,0	27,0	20,0	4,3	15,0	270,0	7,3
	5	70,7	110,0	120,0	87,0	47,0	50,0	80,0	40,0	29,0	6,0	22,0	290,0	7,3
FM	1	25,17	590,0	680,0	520,0	260,0	270,0	400,0	210,0	150,0	36,0	120,0	680,0	6,7
	2	41,77	300,0	370,0	270,0	160,0	170,0	270,0	130,0	99,0	24,0	75,0	370,0	6,2
	3	52,16	330,0	420,0	310,0	170,0	180,0	300,0	150,0	110,0	25,0	82,0	290,0	6,2
	4	57,49	280,0	350,0	260,0	150,0	170,0	270,0	130,0	98,0	23,0	75,0	600,0	6,4
	5	53,2	180,0	230,0	170,0	98,0	11,0	170,0	84,0	62,0	14,0	48,0	520,0	6,5

**Tableau 17 Abattements calculés pour chaque boucle sur la qualité du rejet (FS) issus de flottations sur Tr23 (%).**

Boucles	PhN	FluorantN	Pyr N	B[a]anthracN	ChrysN	B[b]k]fluorant N	B[a]pyrN	Indeno	Dibenzoph	ghi	Pb
1	93%	94%	94%	94%	94%	94%	92%	94%	94%	94%	85%
2	45%	51%	51%	54%	54%	54%	36%	54%	55%	54%	88%
3	69%	72%	73%	74%	75%	75%	66%	75%	76%	76%	88%
4	76%	78%	78%	80%	80%	80%	74%	81%	81%	81%	89%
5	58%	62%	64%	66%	66%	66%	54%	67%	69%	68%	86%

## 5 Eaux de procédé

Deux échantillons d'eau de procédé en cinquième boucle en entrée et sortie de traitement électrochimique ont été analysés par Bodycote. Ainsi il est possible d'abaisser la

concentration en plomb des eaux collectées en entrée d'électrodéposition de 41mg/L à 4,6 mg/L, soit un enlèvement de 89% au sein du traitement électrochimique.

Le suivi du sodium au fil des boucles, pour les eaux issues de l'étape de flottation (Fif, FMR et Edf), est présenté à la **Figure 30**. L'accumulation du sodium dans les eaux de rinçage des mousses (FMR) au fil des boucles est visible et se répercute au sein des eaux d'électrodéposition (EDf). À l'inverse, aucune augmentation de concentration de l'élément n'est notée au sein des eaux de lavage en fin de flottation (Fif). L'excès de NaCl évalué dans la section précédente, d'après le Tableau 15, n'apparaît pas dans les analyses de cette fraction. Cette observation s'explique de par les degrés de saturation en NaCl des solutions. En effet la solubilité du sel dans l'eau pure à 25°C est de 359g/L (6,1M), soit une concentration en Na de 141mg/L. La concentration mesurée dans les échantillons FLf est de 120±3g/L sur l'ensemble des cinq boucles et semble bien correspondre à la limite de solubilité du sel dans le milieu réactionnel considéré (eau/surfactant/pH3/Tr23). Ainsi, l'échantillonnage de solutions saturées ne peut refléter l'état réel du milieu, une partie du sel étant sous forme solide particulière mélangée au sol (donc non échantillonnée).

La **Figure 31** présente l'évolution des concentrations en NaCl au fil des boucles, calculées d'après les quantités de NaCl introduites et les volumes re-circulés et/ou ajoutés. Il apparaît très clairement, dès la boucle 2, que les quantités de sel introduites pourraient être diminuées.

Les concentrations en Na relevées pour FMR et Edf, respectivement en boucles 4 et 5, montrent que ces effluents atteignent un niveau de saturation en NaCl : 280 et 285 g/L. Les eaux de réserve FP issues du rinçage de sol montrent que la concentration en Na se stabilise à partir de la boucle 3 autour de 95g/L. Ainsi, si la solution n'est pas saturée en sel du fait du rinçage à l'eau claire opéré en troisième rinçage, elle reste proche des valeurs de FMR et Edf.

Le suivi de la qualité des eaux de rinçage du rejet au fil des boucles est présenté au Tableau 18. La quantité de sel rincé, lors du rinçage de sol, semble se stabiliser autour de la boucle 3 et confirme ainsi l'idée que l'excès de sel introduit est flotté et donc accumulé au sein des eaux de rinçage des mousses et des mousses elles-mêmes. Les premiers et deuxièmes rinçages sont effectués par re-circulation des eaux de rinçage, qui semblent atteindre une saturation en sel autour de la troisième boucle. Le troisième rinçage est effectué à l'eau claire pour chaque boucle et la concentration en sodium augmente jusqu'à des valeurs proches de la saturation à partir de la boucle 3. Ces résultats confirment ceux concernant le rejet de flottation (FS), pour lesquelles la concentration en Na augmente de façon considérable aux boucles 4 et 5. Ainsi, il semble, aux quantités de sels opérées dans ces essais, que l'excès de sel présent dans le rejet

de flottation en boucle 3, suffise pour saturer les 200ml d'eau claire introduits. Aussi, les volumes de rinçage du rejet devraient être considérés dans les essais suivants au même titre que les quantités de NaCl.

5 **Tableau 18 : Évolution de la concentration de Na (g/L) au sein des effluents de rinçage de sol (FR1, FR2, FR3 et FRP) au fil des boucles menées sur Tr23.**

	1	2	3	4	5
FR1	57,40	99,90	115,22	106,53	142,08
FR2	22,12	96,68	130,37	94,30	124,38
FR3	7,58	46,42	98,77	85,52	67,19
FRP	30,59	73,53	94,08	-	96,47

### Discussion

10 La qualité du sol recueilli en fin de procédé de la première boucle satisfait les exigences réglementaires tant pour les HAP que pour le plomb. En revanche, et à l'exception du plomb, il est préférable d'assurer ce même niveau de qualité des sols pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 93% des HAP totaux, l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 50-78%.

15 Une remarque sur les essais réalisés concerne les quantités de NaCl introduites en tête de flottation, qui plaçait le système au-delà des 5,5M prévus aux CStdF. et donc au delà du seuil de solubilité de NaCl dans le milieu. L'excès de sel est ainsi, préférentiellement flotté au sein des mousses, augmentant de ce fait les masses flottées et diminuant l'efficacité du procédé. La part de sodium mesurée dans le rejet de flottation et dans les mousses augmente au fil des boucles. La charge en sel est telle que les volumes opérés pour le rinçage du rejet et des mousses sont insuffisants pour parfaitement « rincer » ces fractions.

20 Pour améliorer le procédé davantage, on pourrait par exemple augmenter les volumes de rinçage FR1, FR2, FR3 et FMR, introduire une étape de rinçage à l'eau claire des mousses, etc.

### **Procédé intégral sur Tr29**

25 Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé retenu sur un cycle de cinq boucles (c'est-à-dire, avec re-circulation des eaux de procédé). Cette phase d'essais s'applique uniquement au traitement de Tr-29. Le procédé suivi est présenté à la figure **Figure 32**. Le Tableau 19 présente les quantités introduites à chaque boucle.

### Etape d'attrition

La fraction supérieure à 2mm en sortie d'étape d'attrition (AS) ne répond pas aux exigences réglementaires. En effet, comme présenté au Tableau 20, cette fraction, englobée dans une couche de fines particules, reste très contaminée en HAP. La phase d'attrition pourrait être  
 5 améliorée et optimisée, par exemple en multipliant les séquences et le mode d'attrition, de manière à solubiliser les fines fractions adsorbées aux fractions supérieures à 2mm.

### Etape de flottation et de rinçage

#### Fractions solides

Comme présenté au Tableau 20, le rejet (FS) satisfait les exigences réglementaires, en fin de  
 10 première boucle, pour l'ensemble des HAP suivis, soient des abattements moyens de 97% des HAP totaux et 98% du Pb. En revanche, il est préféré d'assurer ce même niveau de qualité pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 96% des HAP totaux, l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 70-84% (Tableau 21) et ne permet pas d'atteindre les objectifs réglementaires. L'abattement du plomb diminue de 98 à  
 15 94% entre les boucles 1 et 5.

La part de sodium détectée dans le rejet (FS) reste très faible au fil des boucles : 0,7-0,7-0,8-  
 1,1-1,7g/Kg respectivement pour les boucles 1-2-3-4 et 5, laissant supposer un bon rinçage de cette fraction, aux volumes opérés. Ce même élément au sein des mousses (FM) révèle un bien meilleur contrôle des volumes et modes de rinçage des mousses, en comparaison aux  
 20 essais réalisés précédemment sur Tr23, avec des teneurs à hauteur de 5,9-10,4-42,3-14,2-17,2g/Kg, respectivement pour les mêmes boucles.

**Tableau 19 Bilan des quantités de procédé au fil des boucles sur Tr29**

		Quantités (g ou mL)					
		Boucles					
	Échantillons	1	2	3	4	5	Moyenne
	AC (g)	200	200	200	200	200	200,00
	NaCl (g)	820	300	200	125	125	314,00
	Cas (g)	0,52	0,5	0,36	0,28	0,26	0,38
Intrants	ALi (ml)	2000	2000	2000	2000	2000	2000,00
	H2SO4 (ml)	2,5	3,5	3	3	2	2,80
	P-E10 (ml)	50	86	60	50	53	59,80
	FeCl3 (ml)	-	-	0,8	0,6	0,6	0,67
Intermediaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100,00

Fli1 (ml)	950	950	950	950	950	950,00
Fli2 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
Fli3 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
Fli4 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
Fli5 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
Fli6 (ml)	300	300	300	300	300	300,00
FLf (ml)	650	810	650	640	530	656,00
FML	1660	1500	1500	1600	1600	1572,00
FMR (ml)	900	920	1100	960	1000	976,00
Edi (ml)	3130	3160	3060	3120	3020	3098,00
AS (g)	50,9	50,9	50,9	50,9	50,9	50,90
FS (g)	58,99	60,8	61,9	59,6	63	60,86
FM (g)	18,3	15,4	19	17,5	16,8	17,40
EDR (g)	1,3	1,5	2,1	2,3	2,5	1,94
Edf (ml)	3040	3120	3000	3040	2980	3036,00
RTot (ml)	780	1100	1380	1600	1870	1346,00
Alf (ml)	2000	2000	2000	2000	2000	2000,00

Tableau 20 Qualité des diverses fractions solides (mg/kg sec).

Étape de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP*	Pb*	Na (g/Kg)	pH*
Attrition	(AC)	Moyenne	197	2858,60	498	-	8,4
		Erreure	0	468,74	40	-	0
		CV	0%	16%	8%	-	0%
		NbVal	5	5	5	-	5
	(AS)	1	50,9	3 191	47	-	8,8
		2	50,9	5 478	150	-	8,8
		3	50,9	2 202	170	-	8,6
		4	50,9	2 975	120	-	8,5
		5	50,9	4 114	170	-	8,6
	Flottation	(FC)	Moyenne	97	2896	452	0,4
Erreure			0	190	42,7	0,1	0
CV			0%	7%	9%	12%	0%
NbVal			5	5	5	5	5
(FS)		1	58,99	402	33	0,7	8,9
		2	60,8	1 818	54	0,7	8,6
		3	61,9	2 060	80	0,8	7,2
		4	59,6	2 843	96	1,1	8,5
		5	63	1 421	89	1,7	8,0
(FM)		1	18,3	10 418	530	5,9	8,4
	2	15,4	7 295	640	10,4	6,5	

	3	19	3 815	530	42,3	5.4
	4	17,5	6 747	590	14,2	6.0
	5	16,8	6 822	610	17,2	5.4

**Tableau 21 Abattements (%) des HAP et du Pb pour chaque étape de procédé au fil des boucles sur Tr29**

5

Boucles	Attrition	Flottation	Procédé			
	$\Sigma$ HAP	Pb	$\Sigma$ HAP	Pb	$\Sigma$ HAP	Pb
1	71%	98%	90%	95%	96%	98%
2	50%	92%	56%	92%	80%	97%
3	80%	91%	49%	87%	77%	95%
4	73%	94%	32%	85%	70%	94%
5	63%	91%	64%	86%	84%	94%

### **Eaux de procédé**

En référence au Tableau 22, les teneurs en sodium mesurées dans les eaux de lavage en début et fin de flottation (FLi et FLf), ainsi que dans les eaux des mousses (FML), montrent un bon maintien de la concentration en sel au fil des boucles au sein de la cellule de flottation. Cette même concentration au sein des eaux de rinçage des mousses (FMR) augmente entre les boucles 1 et 2 et se stabilise ensuite en deçà du seuil de saturation, confirmant l'idée du bon contrôle des teneurs en sel.

Cette hypothèse est validée par l'observation des teneurs en sodium (et donc en sel) au sein des eaux de rinçage de sol après flottation. Cette étape est effectuée par 2 rinçages par 250ml d'eaux re-circulée (FRP) et un troisième rinçage de 250ml à l'eau claire (R3). Le suivi de R3 montre que la part de sel solubilisée lors du dernier rinçage à l'eau claire reste très faible au fil des boucles. Il n'existe donc aucune accumulation de sel dans le rejet de flottation (FS). Il en va de même pour l'évolution de cette même concentration au sein des eaux FRP.

**Tableau 22 Concentration en sodium des fractions solides de procédé en g/L.**

	1	2	3	4	5
Fli	130	123	126	120	125
FLf	126	122	112	124	120
FML	124	113	128	112	131

FMR	23	78	88	86	85
Frec	98	99	113	103	113
FR3	-	20	9	9	15
FRP	-	45	54	57	-

## EXEMPLE 2

EXEMPLE 2 porte sur un procédé *ex-situ* qui pourrait être opéré commercialement sur le site ou hors du site. L'option sur le site est en général préférable si la quantité à traiter est suffisante.

5 L'excavation et la remise en place du sol traité compose généralement de 5 à 10% du coût unitaire de traitement lorsque fait dans un cadre raisonnable. La contamination mixte, soit la pollution combinée des sols par le plomb (Pb) et les HAP est fréquente et problématique. Dans les procédés éprouvés et appliqués dans des réussites commerciales, ce genre de contamination mixte nécessite le traitement par des procédés qui sont appliqués les uns après  
10 les autres dans une chaîne de procédés. Ainsi, les HAP sont enlevés dans un premier procédé, par exemple un système de lavage de sol à l'aide de surfactant, puis les métaux sont solubilisés par un deuxième procédé, tel une étape de lixiviation chimique ou des procédés miniers. Cet agencement de procédés est souvent coûteux par rapport à une contamination avec un seul type de contaminant. Les technologies pour traiter ces deux types de polluants séparément sont  
15 relativement nombreuses, quoique la décontamination pour les HAP à 4, 5 ou 6 noyaux aromatiques soit loin d'être aisée.

Cette étude a analysé la combinaison, dans un même réacteur, de l'extraction des métaux (principalement le Pb) par lixiviation chimique et des HAP par un nouveau surfactant non-toxique et biodégradable. Les principaux paramètres sont le choix du surfactant, le choix des  
20 acides et des complexants, la teneur en solides dans le réacteur, la température, les temps de réaction, le nombre de lavages, les modes de récupération des micelles HAP-surfactant et les divers types de sols en terme de granulométrie et de composition (pH, contenu en matière organique, etc.). Les sols argileux seront sûrement traités d'une façon différente des sols sablonneux. Le développement d'un procédé simultané à faible coût aura l'avantage de pouvoir  
25 traiter des contaminations mixtes qui sont beaucoup trop coûteuses à traiter actuellement en plus d'avoir l'avantage de pouvoir s'appliquer à des cas où la contamination est simple (métaux ou HAP). Cette opportunité élargira considérablement le marché potentiel d'une telle technologie. Cette étude était dédiée à l'amélioration et « l'optimisation » du procédé suivi sur

des cycles de cinq boucles (c'est à dire avec cinq étapes de recirculation des effluents générés en tête de procédé). Ce mode de réalisation du procédé comprend trois étapes distinctes :

5 i) **Étape d'attrition** : cette étape vise l'ensemble des fractions granulométriques et vise à éliminer les fines particules adsorbées sur les fractions grossières par attrition, avant de séparer ces fractions par tamisage à 2 mm.

10 ii) **Étape de flottation** : cette étape ne s'applique qu'au traitement des fractions granulométriques inférieures à 2 mm et vise à concentrer les contaminants organiques de type HAP dans les mousses de flottation (FM), et à solubiliser les contaminants inorganiques au sein des eaux de lavage (FL) sous forme de chlorocomplexes. Une unité de traitement des effluents générés en flottation (ED ou Pp selon le mode de traitement appliqué) et une phase de rinçage des mousses collectées (FMRL) sont également intégrées à cette étape.

15 iii) **Étape de rinçage** : cette étape s'applique au sol en sortie de flottation afin de limiter les traces de sel au sein de cette fraction (FS).

#### 15 **Étape d'attrition**

Le sol (AC ~ 200 g humide) est prélevé et placé en solution (1 L) avec du surfactant CAS à 0,2 g/L (Cocamydopropylhydroxysultaine obtenu chez Chemron™). Le contenant en PEHD fermé est alors placé sous agitation dans une roue pour test TCLP. Après 10 min d'agitation, le mélange est tamisé à 2 mm et rincé par 1 L d'eau claire. La fraction grossière supérieure à 20 2 mm (AS) est alors placée à l'étuve à 60°C durant 24 h, puis analysée pour les HAP. Quelques analyses du Pb sur ces fractions ont été réalisées par Bodycote à Québec. La suspension obtenue (FC) est alors décantée. La boue décantée est placée à l'étuve à 60°C avant d'être introduite en flottation pour poursuivre son traitement. Les eaux de décantation (AL) sont récupérées et recirculées en tête d'attrition pour une nouvelle fraction de sol AC.

25 Les étapes de décantation sont réalisées dans des cylindres gradués à l'aide de Percol E-10 (obtenu chez CIBA™) à 1 g/L pour une concentration finale de 0,1 g/L et de FeCl<sub>3</sub> (obtenu chez Eaglebrook Environnement inc.). L'addition de FeCl<sub>3</sub> facilite la décantation en initiant la formation de floccs métalliques plus facilement décantables. Les temps de décantation varient avec le type de matériel à décanter généralement compris entre 5 et 1 min, les décantations les 30 plus lentes concernant celles des mousses de flottation.

### Étape de flottation

**Flottation** : Les essais de flottation sont réalisés sur 100 g de sol sec, dans une cellule de flottation (Denver lab-1) d'un volume de 1 L, sous des séquences d'agitation de 15 min et de flottation de 5 min. La solution de lavage utilisée contient NaCl (EMD™) à 5,5 M et CAS à 0,2 g/L. Le pH est fixé à l'aide d'acide sulfurique 18 M (EMD™) et est maintenu tout au long des lavages où l'ajustement de pH est désiré. En fin de traitement, le sol et la solution de lavage sont séparés par filtration sur des membranes Whatman 934-AH de 1,5 µm de porosité. Le nombre de flottations successives appliqué varie entre 1 et 6 selon le sol utilisé et les essais entrepris.

10 Il résulte de ce procédé l'obtention de deux phases solides et deux phases liquides :

- FS : Rejet ou sol décontaminé ;
- FM : Mousses ou concentrés de flottation ;
- FL/R : Eaux de lavage et eaux combinées de rinçage du rejet ;
- FMLR : Eaux de lavage et eaux de rinçage des mousses.

15 Des analyses des métaux et des HAP sont alors poursuivies sur les fractions solides. Les eaux de lavage sont analysées pour les métaux.

### Traitement des effluents

**Électrodéposition** : Les effluents de flottation étant chargés en NaCl, métaux, CAS et particules de sol, une multitude de réactions chimiques et électrochimiques, présentées au Tableau 23, peuvent prendre place au sein du système électrochimique. Les métaux sont essentiellement réduits à la cathode, alors que des dégagements gazeux de chlore interviennent à l'anode par oxydation des ions chlorures en solution. Des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau et de l'oxygène surviennent également, assurant l'apparition d'ions OH<sup>-</sup> dans le milieu et donc une augmentation de pH. Bien qu'aucune mesure de matière sèche ou de matière organique dissoute au sein des effluents n'ait été entreprise, il n'est pas démesuré, considérant de surcroît la présence de CAS, de supposer que des traces de ce matériel subsistent en solution. Ainsi, des réactions de d'oxydation et de réduction de matière organique peuvent concourir.

La cellule électrochimique utilisée est constituée en PVA (polyacétate de vinyle) dans des dimensions pouvant recevoir un jeu de dix électrodes chacune espacées de 1 cm, et un volume total de 1,6 L. Chaque électrode présente une surface spécifique de 220 cm<sup>2</sup>. Le système utilise

des anodes insolubles type Ti/Pt et des cathodes en fer intercalées dans la cellule, et alimentées par un générateur de courant continu (Xantrex XFR40-70). Une agitation est maintenue au sein du système à l'aide d'un barreau aimanté. Des échantillons de 25 mL sont prélevés dans le temps et filtrés sur membranes Whatman 934AH. Le potentiel d'oxydoréduction (POR) et le pH sont alors mesurés avant que les eaux ne soient conditionnées à 5% HNO<sub>3</sub> pour analyses du Pb et de Na. Des analyses des chlorures ont également été effectuées sur quelques échantillons en entrée et sortie de traitement électrochimique.

**Tableau 23 Réactions chimiques et électrochimiques impliquées au sein de la cellule**

Réactions	Équations
Réduction des métaux	$M^{x+}_{(aq)} + xe^{-} \rightleftharpoons M_{(s)}$
Réduction H <sub>2</sub> O	$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^{-}$
Réduction O <sub>2</sub>	$2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}$
Oxydation H <sub>2</sub> O	$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H^{+}_{(aq)} + 4e^{-}$
Oxydation Cl <sup>-</sup>	$2Cl^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2e^{-}$
Réduction matière organique	$HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons CH_3OH_{(aq)}$ $HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HCHO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
Complexation métaux	$MCl_y^{(x-y)-} + yOH^{-} \rightleftharpoons MOH_y^{(x-y)-} + yCl_{(aq)}$

10

**Précipitation** : Des essais ont été entamés à l'aide de NaOH 0,1 M, afin de précipiter les ions métalliques en solution sous forme d'hydroxydes métalliques, selon  $M^{x+} + xOH^{-} \rightarrow M(OH)_x$ . Les effluents en entrée de précipitation, notés Ppi, et Ppf en fin de traitement (respectivement à pH 7,0 et 8,5 pour les essais numéro 1 et 2, sont échantillonnés et un apport de 5% HNO<sub>3</sub> est effectué avant d'être analysés par AAS. Le NaOH est obtenu chez EMD<sup>T.M.</sup>

15

**Méthodes analytiques** : Elles étaient substantiellement similaires aux méthodes décrites ci-dessus dans l'EXEMPLE 1.

**Résultats du procédé intégral AFE (attrition, flottation, électrodéposition) sur TR29**

Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé proposé lors des essais réalisés en EXEMPLE 1, en boucles pour traitement de l'ensemble des fractions granulométrique et ce, incluant une étape d'attrition comprenant une séparation par tamisage à 2 mm, une étape de flottation comprenant un rinçage des fractions lavées/flottées et un traitement électrochimique des effluents générés, ainsi qu'une étape de rinçage du sol en fin de procédé. Cette phase d'essais s'applique uniquement au traitement de TR29 et comprend une série de six flottations

20

successives. Le procédé suivi est présenté à la **Figure 33**. Les eaux de lavage et de rinçage de mousses, ainsi que les eaux de lavage du sol, respectivement FML, FMR et FLf sont échantillonnées de façon distincte, avant d'être mélangées et introduites en traitement électrochimique. Le Tableau 24 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et en mL pour les liquides).

### ***Étape d'attrition***

Bien qu'une forte diminution de la concentration en Pb soit observée entre entrée et sortie de l'étape d'attrition, la fraction supérieure à 2 mm (AS) ne répond pas aux exigences réglementaires. En effet, comme présenté au Tableau 25, cette fraction, englobée dans une couche de fines particules, reste très contaminée en HAP.

La phase d'attrition pourrait être améliorée et optimisée, par exemple en multipliant les séquences et le mode d'attrition, de manière à solubiliser les fines fractions adsorbées aux fractions supérieures à 2mm.

### ***Étape de flottation et de rinçage***

#### **Fractions solides**

Comme présenté au Tableau 25, le rejet (FS) satisfait les exigences réglementaires, en fin de première boucle, pour l'ensemble des HAP suivis, soient des abattements de 90% des HAP totaux et 95% du Pb sur l'étape de flottation. En revanche, il est difficile d'assurer ce même niveau de qualité pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 90% des HAP totaux, l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 32 et 64% (Tableau 26) et ne permet pas d'atteindre les objectifs réglementaires. L'abattement du Pb diminue de 95 à 85% entre les boucles 1 et 5 pour la seule étape de flottation. La part de Na détectée dans le rejet (FS) reste très faible au fil des boucles : 0,7, 0,7, 0,8, 1,1 et 1,7 g/kg respectivement pour les boucles 1 à 5, laissant supposer un bon rinçage de cette fraction, aux volumes opérés. Ce même élément au sein des mousses (FM) révèle un bien meilleur contrôle des volumes et modes de rinçage des mousses, en comparaison aux essais réalisés précédemment sur TR23, avec des teneurs à hauteur de 5,9, 10,4, 42,3, 14,2 et 17,2 g/kg, respectivement pour les mêmes boucles.

Le procédé, tel qu'opéré, et comme présenté au Tableau 27, ne saurait être validé. Le bilan matière du système rapporte, qu'à ce stade, seul 47% de la masse initiale de sol introduite en tête de procédé, se retrouve décontaminée en fin de traitement. 39% de cette même masse initiale, comprenant les mousses de flottation (FM) et la fraction de sol supérieure à 2 mm (AS),

reste trop contaminé en HAP et se verrait destinée à l'enfouissement en centre technique. Pour la boucle 1 seulement, le sol en fin de traitement contient 6% des HAP et 3% du Pb initialement présent, amenant celui à satisfaire les exigences réglementaires. Le recouvrement de matière à 84% reflète de la possible dissolution de matière minérale au cours du traitement, mais est également du à l'échelle de manipulation du laboratoire (pertes).

**Tableau 24 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR29**

Bilan	Échantillons	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	190	190	190	190	190	200
	NaCl (g)	820	300	200	125	125	314
	Cas (g)	0,52	0,5	0,36	0,28	0,26	0,38
	ALi (mL)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	2,5	3,5	3	3	2	2,8
	PE-10 (mL)	50	86	60	50	53	60
	FeCl <sub>3</sub> (mL)	-	-	0,8	0,6	0,6	0,7
Intermédiaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli4 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli5 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli6 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	650	810	650	640	530	656
	FML	1 660	1 500	1 500	1 600	1 600	1 570
	FMR (mL)	900	920	1 100	960	1 000	976
Edi (mL)	3 130	3 160	3 060	3 120	3 020	3 100	
Extrants	AS (g)	50,9	50,9	50,9	50,9	50,9	50,9
	FS (g)	59	60,8	61,9	59,6	63	60,9
	FM (g)	18,3	15,4	19	17,5	16,8	17,4
	EDR (g)	1,3	1,5	2,1	2,3	2,5	1,9
	Edf (mL)	3 040	3 120	3 000	3 040	2 980	3 040
	RP (mL)	780	1 100	1 380	1 600	1 870	1 350
	Alf (mL)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Intrant solide	AC <sub>calculé</sub> (g) *	132	132	132	132	132	132
Extrant solide	FS+FM+EDR (g)	130	129	134	130	133	131
Rapport (%)	-	98%	97%	101%	99%	101%	99%

\*AC<sub>calculé</sub> représente la part de sol introduite en tête de procédé pour répondre aux conditions de flottation appliquées (d=10%). Une quantité AC>AC<sub>calculé</sub> est en fait introduite afin d'assurer l'échantillonnage de la matrice en entrée de flottation.

**Tableau 25 Caractéristiques des fractions solides après traitement (AFE) sur TR29**

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP <sup>a</sup> (mg/kg sec)	Pb <sup>a</sup> (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)	pH <sup>a</sup>
Attrition	AC	Moyenne	193	2 860	498	-	8,4
		Écart-type	0	469	40	-	0,0
		CV	0%	16%	8%	-	0%
		Nb	5	5	5	-	5
	AS	1	50,9	3 190	47	-	8,8
		2	50,9	5 480	150	-	8,8
		3	50,9	2 200	170	-	8,6
		4	50,9	2 980	120	-	8,5
		5	50,9	4 110	170	-	8,6
	Flottation	FC	Moyenne	97	2 900	452	0,4
Écart-type			0	190	42,7	0,1	0,0
CV			0%	7%	9%	12%	0%
Nb			5	5	5	5	5
FS		1	59,0	402	33	0,7	8,9
		2	60,8	1 820	54	0,7	8,6
		3	61,9	2 060	80	0,8	7,2
		4	59,6	2 840	96	1,1	8,5
		5	63,0	1 420	89	1,7	8,0
FM		1	18,3	10 400	530	5,9	8,4
		2	15,4	7 300	640	10,4	6,5
		3	19,0	3 820	530	42,3	5,4
		4	17,5	6 750	590	14,2	6,0
		5	16,8	6 820	610	17,2	5,4

5

**Tableau 26 Abattements (%) des HAP et du Pb sur FS pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR29**

Boucles	Flottation	
	ΣHAP	Pb
1	90	95
2	56	92
3	49	87
4	32	85
5	64	86

**Tableau 27 Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE) pour la boucle 1**

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	193	2 860	498
Sol > 2 mm (AS)	51	3 590	152
Sol < 2 mm (FS)	86	402	33
Concentré de flottation (FM)	25	10 420	530
% de récupération	84%	86%	25%
% décontaminé	45%	6%	3%
% pour enfouissement*	39%	80%	22%

\* Cette valeur comprend les fractions AS et FM qui dans les conditions opérées restent contaminées en HAP

### Eaux de procédé

5 Les teneurs en Na mesurées dans les eaux de lavage en début et fin de flottation (FLi et FLf), ainsi que dans les eaux des mousses (FML), montrent un bon maintien de la concentration en sel au fil des boucles au sein de la cellule de flottation (Tableau 28). Cette même concentration au sein des eaux de rinçage des mousses (FMR) augmente entre les boucles 1 et 2 et se stabilise ensuite en deçà du seuil de saturation, confirmant l'idée du bon contrôle des teneurs en sel.

10 Cette hypothèse est validée par l'observation des teneurs en Na (et donc en sel) au sein des eaux de rinçage de sol après flottation. Cette étape est effectuée par deux rinçages par 250 mL d'eaux recirculée (RP) et un troisième rinçage de 250 mL à l'eau claire (R3). Le suivi de R3 montre que la part de sel solubilisée lors du dernier rinçage à l'eau claire reste très faible au fil des boucles. Il n'existe donc aucune accumulation de sel dans le rejet de flottation (FS). Il en va de même pour l'évolution de cette même concentration au sein des eaux RP.

**Tableau 28 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE) sur TR 29**

Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	130	123	126	120	125
FLf	126	122	112	124	120
FML	124	113	128	112	131
FMR	23	78	88	86	85
FRes	98	99	113	103	113
R3	-	20	9	9	15
RP	-	45	54	57	-

### Discussion

Les résultats présentés pour l'étape d'attrition montrent que celle-ci ne décontamine en rien le sol introduit puisque les teneurs en HAP restent très proches en entrée et en sortie de traitement. À ce stade, cette étape s'apparente plus à une étape de séparation à 2 mm, qu'à une étape de traitement véritable. TR29, très riche en matière organique, se présente sous forme d'agglomérats de fines particules, très contaminées en HAP, sur des fractions plus grossières. Aux volumes et concentrations de CAS opérés, il ne semble pas improbable que la phase aqueuse soit riche en matières en suspension. Ainsi, il est proposé d'améliorer cette étape en multipliant les étapes d'attrition, tout en recirculant les eaux de lavage.

Le bilan des quantités de sel au sein du procédé laisse transparaître une assez bonne gestion des volumes de rinçage opérés sur les fractions de sol en fin de procédé (FS) et les mousses de flottation (FM). Bien que des traces surviennent dans le sol en fin de procédé, ces quantités restent tout de même minimales. Les quantités de sel (de Na) relevées au sein des FM est elle plus conséquente (jusqu'à 17,2 g/kg en boucle 5). Cette étape pourrait être améliorée, du fait des coûts associés. En effet, il est préférable de limiter la masse de cette fraction, destinée à l'enfouissement en centre technique ou à l'incinération. Les accumulations de sel dans cette fraction ont des répercussions économiques sur le coût du procédé.

Une hypothèse est émise quant à l'explication de l'abaissement d'efficacité du procédé au fil des boucles : la possible présence de molécules de CAS dans la solubilisation de masse particulaire sous forme de matière dissoute, limiterait la part de macromolécules disponibles en solution pour la solubilisation et la flottation des HAP, et de ce fait, diminuerait l'efficacité de l'étape de flottation. Pour cette raison, il est proposé d'appliquer un nombre de flottations successives supérieur de deux flottations, au nombre « optimal » évalué lors des essais préliminaires. Par exemple, pour TR23 pour lequel  $n_{opt} = 3$  ( $n_{opt}$  est le nombre de flottations successives à appliquer pour obtenir un abaissement des contaminants jusqu'à respect des seuils réglementaires), il serait proposé d'appliquer un nombre  $n_{eff} = 5$  ( $n_{eff} = n_{opt} + 2$ ) de flottations successives sur le même échantillon de sol pour les boucles successives à la première. Pour TR29,  $n_{opt} = 6$ , il faudrait aller jusqu'à huit flottations successives pour supposer décontaminer le matériel. Si l'hypothèse est vérifiée, une « optimisation » du procédé au fil des boucles par augmentation du nombre d'étapes de flottations, ne pourrait être considérée comme valable, du fait des répercussions économiques associées sur le coût du procédé.

Ainsi, il est proposé de poursuivre un essais en boucle supplémentaires sur TR23, en « optimisant » la phase d'attrition par répétition de cette étape, et la phase de flottation en appliquant des nombres de flottations successives n=3 en boucle 1, et n=5 pour les boucles suivantes.

#### 5 **Résultats du procédé intégral AFE (attrition, flottation, électrodéposition) sur TR23**

Cette phase d'essais s'applique au traitement de TR23. Le procédé suivi est présenté à la **Figure 34**. Le Tableau 29 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et en mL pour les liquides). Si la première boucle applique une succession de trois flottations, les boucles suivantes appliquent cinq flottations successives.

#### 10 **Fractions solides**

Aux vues des résultats (AS) présentés aux Tableau 30 et **Figure 35**, une nette amélioration de la phase d'attrition apparaît, puisque si cette fraction, supérieure à 2 mm, n'est pas toujours amenée en deçà des LR, les teneurs en HAP restent très proches de ces limites et ce, au fil des boucles. Comparativement, l'efficacité de l'étape de flottation ne se répète pas au fil des boucles 3, 4 et 5, au regard des teneurs en HAP au sein de FS, bien supérieur aux LR sur ces boucles. Pour le Pb, les deux fractions de sol AS et FS sont décontaminées en fin de procédé, respectivement à 520 et 409 mg/kg. Des traces de sel semblent survenir au sein de la fraction inférieure à 2 mm en fin de procédé qui présente des concentrations en Na environ deux fois supérieures à celles d'entrée. Le Tableau 31 présente les abattements des HAP totaux et du Pb, calculés sur la fraction de sol FS pour la seule étape de flottation. Ainsi, si l'enlèvement du Pb reste constant 79% et 84% respectivement aux boucles 1 et 5, l'abattement des teneurs en HAP diminue de 91% à 54% pour ces mêmes boucles. L'efficacité de procédé quant à l'enlèvement des HAP assure un enlèvement de 90% en 2<sup>ème</sup> boucle.

**Tableau 29 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR23**

Bilan	Identifiant	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	186	186	186	186	186	186
	NaCl (g)	520	180	120	80	50	190
	Cas (g)	0,30	0,20	0,06	0,10	0,10	0,15
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	10,0	9,5	9,0	9,0	9,0	9,3
	PE-10 (1 g/L) (mL)	28	53	37	35	32	37
Intermediaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300

	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli4 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli5 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	580	600	540	630	540	578
	FML	780	1 000	1 500	1 200	1 000	1 096
	FMR (mL)	525	830	250	620	900	625
	EDi (mL)	1 620 (+180)	1 600 (+790)	1 600 (+650)	1 600 (+850)	1 600 (+840)	-
Extrants	AS (g)	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4
	FS (g)	60,6	58,3	59,3	57,5	59,6	59,1
	FM (g)	25,3	37,8	44,8	38,4	45,3	38,3
	EDR (g)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	EDf (mL)	1 620	1 600	1 580	1 600	1 580	1 600
	FRes	1 740	2 300	2 300	2 300	2 300	2 190
	RP (mL)	1 120	9 50	1 020	1 220	1 620	1 186
Intrant solide	ACcalculé	175	175	175	175	175	175
Extrant solide	FS+FM+EDR	162	172	180	172	181	173
Rapport (%)	-	93%	98%	102%	97%	101%	98%

**Tableau 30** Caractéristiques des fractions solides après traitement (AFE) sur TR23

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP (mg/kg sec)	Pb (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)	
Attrition	AC	Moyenne	200	906	1 260	598	
		Écart-type	0	188	84	26	
		CV	0%	21%	7%	4%	
		Nb	5	4	3	3	
	AS	1	86,6	4	520	-	
		2	106	528	-	-	
		3	91,5	290	-	-	
		4	94,6	324	-	-	
		5	99,4	323	-	-	
	Flottation	FC	Moyenne	100	1 709	1 410	0,8
			Écart-type	0	110	63	0,1
			CV	0%	6%	4%	11%
Nb			5	4	4	4	
FS		1	60,6	268	486	1,7	
		2	58,3	293	381	1,9	
		3	59,3	1 470	362	1,2	
		4	57,5	1 064	423	1,2	
		5	59,6	1 310	391	1,1	
FM		1	25,3	4 880	928	4,6	

2	37,8	3 360	555	6,6
3	44,8	1 760	437	13,4
4	38,4	2 220	722	17,9
5	45,3	1 880	610	17,2

Si la concentration en Pb au sein des mousses de flottation (FM) reste quasi-constante au fil des boucles, la teneur en HAP diminue considérablement pour ces mêmes boucles, reflétant la non efficacité de l'étape de flottation quant à l'enlèvement de ces derniers. Les concentrations en Na, indiquent, également, une accumulation non négligeable de sel dans cette fraction, la teneur en Na passant de 4,6 à 17,2 g/kg respectivement des boucles 1 à 5, pour une concentration initiale de 0,8 mg/kg en entrée de flottation.

Le Tableau 32 présente les résultats obtenus pour les HAP et le Pb en boucle 1 : le taux de récupération de matière est estimé à 90%, avec 78% de matériel décontaminé, 13% de déchet ultime, destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,3% sous forme de dépôt métallique revalorisable par l'industrie. La part de contaminant présent dans le sol décontaminé en fin de procédé (AS+FS) contient respectivement 9% et 31% des HAP et du Pb initialement présent dans le sol en tête de procédé (AC). Le procédé engendre la production d'un déchet ultime, à hauteur de 13% massique, issu des mousses de flottation (FM), dans lequel respectivement 67% et 9% des HAP et du Pb introduit sont concentrés. La revalorisation des concentrés de Pb peut être considérée économiquement intéressante à partir d'une teneur d'environ 5%, par exemple via une fonderie de Pb.

**Eaux de procédé**

Selon les quantités de sel et les volumes d'eau opérés présentés au Tableau 29, les concentrations de sel en entrée de flottation sont maintenues entre 5 et 6 M durant les cinq boucles. La constance de la concentration en sel apparaît clairement de la mesure de la concentration de Na au sein des eaux de procédé avant les étapes de rinçage (Tableau 38). Les échantillons FLi, FLf, FML, EDi, EDf, et FRes présentent des concentrations voisines au fil des boucles ne laissant pas présager d'accumulation de sel au sein des eaux de procédé.

**Tableau 31 Abattements (%) des HAP et du Pb pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR23**

Boucles	Flottation	
	ΣHAP	Pb
1	91%	79%
2	90%	84%
3	49%	85%

4	64%	83%
5	54%	84%

**Tableau 32 Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE) en boucle 1**

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	200	906	143	108	68	1 263
Sol > 2 mm (AS)	96	4	1	0	0	520
Sol < 2 mm (FS)	59	268	50	32	20	486
Concentré de flottation (FM)	25	4879	794	683	382	928
Concentré métallique (EDR)	0,6	-	-	-	-	91 000
Taux de récupération	90%	76%	80%	88%	79%	62%
Proportion dans sol décontaminé	78%	9%	11%	9%	9%	31%
Proportion dans mousse pour enfouissement*	13%	67%	69%	79%	70%	9%
Taux revalorisation métallique	0,3%	-	-	-	-	22%

\* Cette valeur ne comprend que la fraction FM, qui, dans les conditions opérées, reste contaminée en HAP

- 5 La part de sel mesurée dans les eaux du troisième rinçage du sol, réalisé à l'eau claire reste très faible ( $[Na] = 10 \text{ g/L}$  en boucle 5), confirmant le bon rinçage de cette fraction. L'élimination des traces de sel résiduelles dans le sol en fin de procédé pourrait être effectuée par un temps de rinçage et une agitation plus importants. Cette même concentration de Na n'atteint que 25 g/L au sein du réservoir des eaux de rinçage du sol (RP) en boucle 5. Les eaux de rinçage des mousses, réalisé à l'eau claire, présentent des concentrations plus élevées entre 25 et 82 g/L. Ainsi, aux vues de ces teneurs, il semble que si les volumes opérés sont suffisants pour limiter les accumulations de sel au sein de cette fraction, une bonne agitation lors de l'étape de rinçage pourrait permettre d'améliorer ces résultats.

**Tableau 33 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE)**

Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	132	128	111	115	102
FLf	120	98	115	106	115
FML	-	113	116	120	-
FMR	55	82	25	69	79
Edi	98	97	105	114	96
Edf	98	97	104	110	106

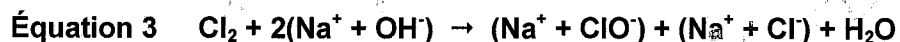
FRes	-	97	101	99	97
R3	2	5	11	10	10
RP	13	16	17	20	25

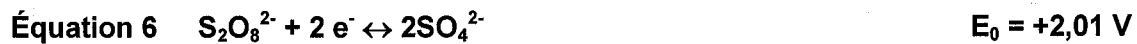
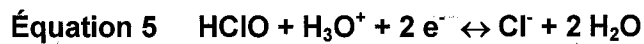
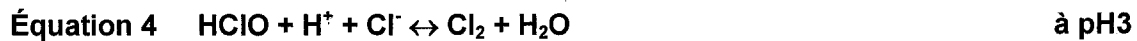
Des mesures du POR, présentées au Tableau 34, renseignent sur l'état oxydant du milieu. Ainsi, une nette augmentation du POR apparaît durant le traitement électrochimique, passant de 268 à 844 mV en boucle 1, et saturant autour de cette même valeur pour les différentes fractions liquides des boucles suivantes.

5 **Tableau 34 Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFE)**

	Pox				
	1	2	3	4	5
FLi	500	783	855	865	882
FLf	278	387	710	681	953
FML	280	375	713	686	964
FMR	276	383	665	611	965
EDi	268	442	696	679	960
EDf	844	825	850	883	869
FRes	886	839	888	873	870

- Des dégagements de chlore se font sentir aux anodes de la cellule de traitement électrochimique, résultant des émissions générées par oxydation des ions chlorures en chlore gazeux selon l'Équation 2. L'augmentation du potentiel de d'oxydoréduction survient de la réaction des émissions de chlore (Équation 2), avec les ions hydroxydes issus de la réduction de l'eau (Équation 3), qui génère la production d'ions hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) selon l'Équation 4. À pH7, ces ions hypochlorites sont majoritairement présents sous forme d'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ). À pH plus acide, l'acide hypochloreux se dissocie en chlore gazeux selon l'Équation 5.
- 15 Des réactions de réduction de cet acide peuvent également survenir selon l'Équation 6. Les sulfates présents peuvent également se voir oxydés en acide peroxodisulfurique selon l'Équation 7.  $\text{HClO}$  et  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sont de puissants oxydants capables de dégrader la structure chimique de composés organiques.





5 Ce pouvoir oxydant, associé à l'apparition d'acide hypochloreux, pourrait être à l'origine de la non efficacité du procédé lors de la recirculation des eaux. En effet, bien que les mousses ne changent pas d'aspect durant la flottation après recirculation des eaux, il ne semble pas démesuré de penser que l'acide hypochloreux puisse être à l'origine d'une oxydation du surfactant CAS ou d'une simple inhibition de sa capacité à solubiliser le matériel organique. Il est à noter, comme présenté au Tableau 34 et selon les résultats du Tableau 30, que les bons

10 résultats d'enlèvement des HAP se sont poursuivis en boucle 2 alors que le POR au sein de ces eaux de lavage FLf et FML en même boucles s'est abaissé à des valeurs voisines de celles en boucle 1. Cette diminution de POR résulte de l'introduction d'eau, issue de RP (donc non soumises au traitement électrochimique), conditionnée à 5,5 M en NaCl et 0,2% p/p en CAS, du fait de l'application de quatrième et cinquième séquence de flottation à partir de la boucle 2.

15 Ces deux dernières séquences étant réalisées en milieu non-oxydé, l'efficacité a pu être maintenue sur cette boucle.

### **Discussion**

Cet essai de suivi du procédé intégral en cinq cycles pour le traitement de TR23, bien que ne pouvant être validé à ce stade, présente des résultats intéressants. L'étape d'attrition a été

20 améliorée jusqu'à mener la totalité de la fraction supérieure à 2 mm au niveau des limites réglementaires en vigueur. En boucle 1, le taux de récupération de matière est estimé à 90%, avec 77,5% de matériel décontaminé, 12,5% de déchet ultime destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,3% sous forme de dépôt métallique potentiellement revalorisable par l'industrie.

25 Aux volumes de rinçage opérés, des traces de sel semblent subsister au sein de la fraction inférieure à 2 mm en fin de procédé qui présente des concentrations en Na environ deux fois supérieures à celles d'entrée. Ces teneurs restent, cependant, assez faibles comparativement aux teneurs en Na des autres sols étudiés. Une augmentation des temps de contact lors des rinçages devrait répondre à cette faiblesse.

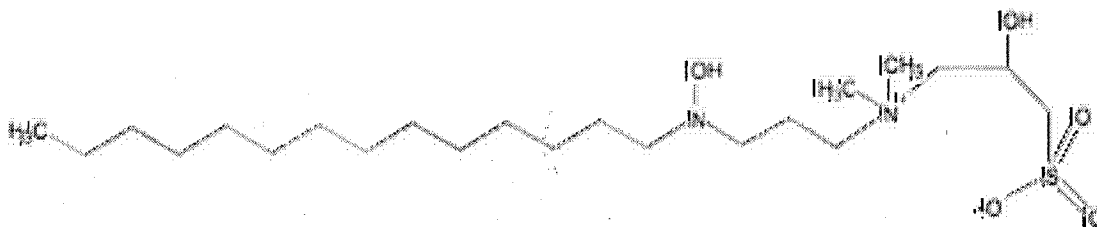
30 La non reproductibilité des bons résultats d'enlèvement des HAP au fil des boucles, durant l'étape de flottation, semble survenir de l'état des eaux de procédé en sortie de traitement électrochimique. En effet, la mesure du POR des eaux de procédé a révélé une forte hausse du

pouvoir oxydant de la solution de lavage en sortie d'électrodéposition, et donc en tête de procédé en boucles 2, 3, 4 et 5. Considérant les éléments présents dans le milieu, et les observations faites en laboratoire, en termes d'odeurs et de réactivité du milieu lors des manipulations, une oxydation des ions chlorures en acide hypochloreux intervient, responsable

5

Aux concentrations salines opérées, soit 5,5 M, il est probable que l'activité du milieu inhibe la capacité du surfactant à solubiliser le matériel organique. Si aucune réduction du pouvoir moussant n'est notée lors des flottations réalisées à fort POR, la diminution de la capacité de solubilisation des HAP est évidente. Au regard de la formule ci-dessous, présentant la formule développée du CAS, il est fort probable que le groupement polaire  $\text{SO}_3^-$  de la tête du surfactant soit oxydé en  $\text{SO}_2$  gazeux, ou solubilisée dans le milieu sous forme de  $\text{SO}_3^{2-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ . La dégradation peut également survenir plus haut sur la molécule au niveau du groupement amine. Que cette dégradation du CAS survienne ou non, il est évident que l'activité du milieu génère un comportement différent dans sa balance hydrophile-lipophile, à l'origine de ses propriétés de mobilisation des HAP.

15



#### Formule chimique développée du CAS

L'apparition d'acide hypochloreux est sans contexte à l'origine de l'inactivité du CAS sur les boucles recirculant les eaux d'électrochimie. Un matériel de moins en moins contaminé en HAP est flotté au fil des boucles, faisant apparaître que le surfactant n'est probablement pas dégradé en sa partie hydrophobe.

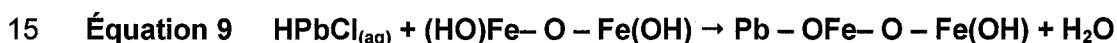
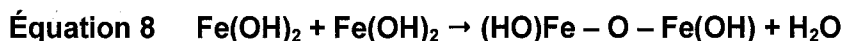
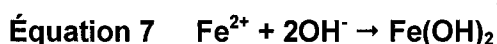
20

Une alternative permettant de conserver le procédé tel que présenté, résiderait dans le fait de diminuer les temps d'électrodéposition. En effet, l'acide hypochloreux se forme du fait de la production d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  aux cathodes lors de la réduction de l'eau. Il a été vu, dans la deuxième partie des résultats, dédiée à l'étude du procédé, que la cinétique d'électrodéposition du Pb est rapide, et selon l'intensité et le temps de traitement appliqué, il est possible de récupérer des effluents partiellement décontaminés à bas pH, supposément à faible

25

concentration en HClO. Il semble également possible de régénérer l'état du milieu en réduisant l'acide hypochloreux par utilisation de sels réducteurs, par exemple de type sulfite/bisulfite.

Un autre aspect freine l'utilisation de l'électrodéposition pour le traitement des effluents générés. Une coagulation d'hydroxydes métalliques apparaît et augmente de fait les masses destinées à l'enfouissement. Les étapes de décantation utilisent occasionnellement du chlorure ferrique pour faciliter et/ou accélérer la séparation. Les cations métalliques,  $Fe^{2+}$  essentiellement, se complexent, selon l'Équation 7, avec les ions hydroxydes en solution résultant des réactions de réduction de l'eau. Ces complexes s'agglomèrent (Équation 8) et précipitent par effet de densité, co-précipitant aussi les polluants métalliques en solutions (Équation 9). Le dernier essai en boucle suivi sur TR23 génère une production de boue métallique à hauteur de 11 g/kg de sol traité (AC) qui augmenterait le taux destiné à l'enfouissement présenté au Tableau 15 de 12,5% à 13,6%.



Un dernier aspect mène à émettre des réserves quant à l'utilisation de l'électrochimie pour la régénération des effluents aux conditions salines opérées. Les dégagements gazeux associés ( $Cl_2$  et  $SO_2$ ) sont nocifs et dangereux, et exigent la mise en place d'équipements de traitement de ces gaz. Une telle entreprise est une source de risque, avant d'être une source d'augmentation des coûts de procédé. Il est possible qu'un temps d'électrodéposition beaucoup plus court permette d'éviter ces désagréments. Des essais seraient à poursuivre en ce sens. Il serait également encouragé d'étudier la précipitation chimique.

### **Résultats du procédé intégral AFP (attrition, flottation, précipitation) sur TR23**

#### **Premier essai – Précipitation à pH 7**

25 Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé sur TR23 en appliquant un traitement des effluents par précipitation chimique, plutôt qu'un traitement électrochimique. Le procédé suivi est présenté à la **Figure 36**. Le Tableau 35 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et en mL pour les liquides). Trois flottations successives sont appliquées pour les cinq boucles entreprises. Les eaux issues des mousses (FML) et les 30 eaux de rinçage des mousses (FMR) sont combinées pour ne former qu'un seul effluent dénommé FMLR. Le pH de précipitation du Pb est fixé à 7.

### Étape d'attrition

Aux vues des résultats (AS) présenté aux Tableau 36 et **Figure 37**, une « optimisation » de la phase d'attrition apparaît, puisque les teneurs en HAP de cette fraction supérieure à 2 mm, sont abaissées en deçà des LR en vigueur au Québec, et ce au fil des boucles. Ainsi, les taux d'enlèvement des HAP (calculé sur l'abaissement de concentration entre fraction de sol en entrée d'attrition (AC) et fraction de sol supérieure à 2 mm en sortie d'attrition (AS)), présentés au Tableau 37, atteignent respectivement 93%, 80%, 63%, 85% et 99% pour les boucles 1, 2, 3, 4 et 5. Un enlèvement de 59% du Pb est calculé, pour une concentration initiale (AC) de 1 263 mg/kg et une concentration finale de 598 mg/kg au sein de la fraction supérieure à 2 mm (AS), menant ainsi cette fraction grossière à satisfaire les exigences réglementaires. L'étape d'attrition telle qu'opérée assure la décontamination de la fraction grossière supérieure à 2 mm, soit 33% de la masse initiale de sol introduite en tête d'attrition (Tableau 38).

**Tableau 35 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFP) sur TR23**

Bilan	Identifiant	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	186	186	186	186	186	186
	NaCl (g)	520	100	60	50	40	190
	Cas (g)	0,7	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	7,5	10	10	7,5	10	9
	NaOH (mL)	17,3	18,2	17	18,5	16,3	17,5
	PE-10 (1g/L) (mL)	30	14	8	8	7	13,4
Intermediaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	600	460	420	480	600	512
	FMLR	1 140	1 160	1 220	1 200	1 220	1 188
	Ppi (mL)	1 660	1 640	1 640	1 690	1 800	1 686
Extrants	AS (g)	61	61	61	61	61	61
	FS (g)	62,3	73,3	77,2	73,0	75,9	72,3
	FM (g)	28,5	28,7	27,7	29,4	30,5	29,3
	Pp (g)			0,31			0,31
	Ppf (mL)	1 640	1 640	1 660	1 680	1 800	1 680
	FRes	1 640	1 640	1 660	1 680	1 800	1 680
	R (mL)	1 060	1 640	2 220	2 600	3 100	2 120
	Intrant solide	Accalculé (g)	175	176	177	178	179

Extrant solide	FS+FM+EDR (g)	152	163	166	163	167	162
Rapport (%)	-	87%	93%	94%	92%	94%	92%

**Tableau 36** Caractéristiques des fractions solides après traitement (AFP) sur TR23

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP (mg/kg sec)	Pb (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)
Attrition	AC	Moyenne	186	937	1 260	0,6
		Écart-type	2	331	84	26
		CV	1%	35%	7%	4%
		Nb	5	5	3	3
	AS	1	61	62	520	-
		2	61	183	-	-
		3	61	347	-	-
		4	61	142	-	-
		5	61	9	-	-
	Flottation	FC	Moyenne	100	935	1 410
Écart-type			0	105	63	0,1
CV			0%	11%	4%	11%
Nb			5	3	4	4
FS		1	62,3	221	493	1,0
		2	73,3	453	610	1,7
		3	77,2	238	456	1,1
		4	73,0	408	637	1,7
		5	75,9	844	787	1,4
FM		1	28,5	3 570	825	32,1
		2	28,7	2 970	903	10,2
		3	27,7	-	735	28,6
		4	29,4	2 440	1 170	19,7
		5	30,5	2 330	1 220	12,4

**Tableau 37** Abattements (%) des HAP et du Pb pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles (AFP) sur TR23

Boucles	Attrition		Flottation	
	ΣHAP	Pb	ΣHAP	Pb
1	93%	59%	85%	80%
2	80%	-	65%	70%
3		-		
	63%		80%	77%
4	85%	-	68%	69%

5      99%      -      31%      60%

---

**Tableau 38 Bilan matière des fractions solides de procédé (AFP) en boucle 1**

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	186	937	173	130	48	1 263
Sol > 2 mm (AS)	61	62	14	6	3	520
Sol < 2 mm (FS)	78	221	50	21	10	493
Concentré de flottation (FM)	36	3 568	685	467	245	825
Concentré métallique (EDR)	0,1	-	-	-	-	59 361
Taux de récupération	94%	86%	91%	78%	110%	44%
Proportion dans sol décontaminé	75%	12%	15%	8%	11%	30%
Proportion dans mousse pour enfouissement*	19%	74%	77%	70%	99%	13%
Taux revalorisation métallique	0,03%	-	-	-	-	22%

\* Cette valeur ne comprend que la fraction FM, qui, dans les conditions opérées, reste contaminée en HAP

5

### Étape de flottation et rinçage

#### Fraction solides

Les résultats présentés au Tableau 36 et à la Figure 37 indiquent un bon maintien de l'efficacité de procédé de flottation sur les boucles 1, 2, 3 et 4, avec des abattements respectifs sur cette seule étape de 85%, 65%, 80%, 68% pour les HAP totaux, et 80%, 70%, 77%, 69% pour le Pb. Ainsi, pour ces quatre boucles consécutives, les fractions inférieures à 2 mm (FS) satisfont les exigences réglementaires. Des traces de Na subsistent dans cette fraction avec des teneurs maximales mesurées de 1,7 g/kg, pour des teneurs en entrée de flottation à 0,7 g/kg.

15 L'étude de la qualité des mousses d'après le Tableau 36 montre que l'entraînement particulière n'augmente pas au fil des boucles, confirmant d'après les teneurs en sel relevées, la non ou faible accumulation de sel au sein de cette fraction (FM). Si les teneurs en HAP au sein de FM diminuent légèrement au fil des boucles, les teneurs en Pb au sein de cette même fraction augmentent de façon plus importante.

Le Tableau 38 présente les résultats obtenus pour les HAP et le Pb en boucle 1 : le taux de récupération de matière est estimé à 94%, avec 75% de matériel décontaminé, 19% de déchet ultime, destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,03% sous forme de dépôt métallique. La part de contaminant présent dans le sol décontaminé en fin de procédé (AS+FS) contient respectivement 12% et 30% des HAP et du Pb initialement présent dans le sol en tête de procédé (AC). Le procédé engendre la production d'un déchet ultime, à hauteur de 19% massique, issu des mousses de flottation (FM), dans lequel respectivement 74% et 13% des HAP et du Pb introduit sont concentrés.

### Eaux de procédé

Selon les quantités de sel et les volumes d'eau opérés présentés au Tableau 35, les concentrations de sel en entrée de flottation sont maintenues entre 5 et 6 M durant les cinq boucles. La constance de la concentration en sel apparaît très clairement de la mesure de la concentration de Na au sein des eaux de procédé avant les étapes de rinçage (Tableau 39). Les échantillons FLi, FLf, FMLR, Ppi et Ppf présentent des concentrations voisines au fil des boucles ne laissant pas présager d'accumulation de sel au sein des eaux de procédé. La part de sel mesurée dans les eaux du troisième rinçage du sol, réalisé à l'eau claire reste très faible ([Na] = 23 g/L en boucle 5), confirmant le bon rinçage de cette fraction. Cette même concentration de Na n'atteint que 29 g/L au sein du réservoir des eaux de rinçage du sol (RP) en boucle 5.

**Tableau 39 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFP)**

Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	109	98	91	90	79
FLf	106	107	98	87	67
FMRL	84	82	75	66	65
Ppi	93	-	87	74	64
Ppf	92	88	81	69	62
R3	5	-	12	14	23
RP	22	-	31	31	29

Les mesures du Pb au sein des eaux en entrée et sortie de précipitation chimique révèlent un faible taux de précipitation du Pb au cours de cette étape. Le Tableau 40 présente les concentrations en Pb de ces effluents et les taux d'enlèvement calculés, qui ne dépassent pas

19% (meilleur résultat observé en boucle 3). Il y a donc une accumulation de Pb au sein des eaux de procédé.

**Tableau 40 Concentrations en Pb des effluents et enlèvement du Pb (%) après précipitation chimique**

Boucles	Volume NaOH (mL)	Ppi (mg/L)	Ppi (mol/L)*	Ppf (mg/L)	Ppf (mol/L)*	Volume (mL)	Abatements
1	16,9	51,2	1,8E-04	48,9	1,8E-04	1 640	4%
2	15,8	-	-	86,9	3,1E-04	1 640	-
3	17,0	129,6	4,7E-04	104	3,8E-04	1 660	19%
4	18,5	129,9	4,7E-04	123	4,4E-04	1 680	5%
5	16,3	146,7	5,3E-04	139	5,0E-04	1 800	6%

- 5 \* Les concentrations molaires calculées considèrent le Pb majoritairement présent sous forme  $PbCl_2$  hydrosoluble (P.M. = 278 g/mol)

Les mesures du POR, présentées au Tableau 41, montrent que l'état oxydant du milieu est conservé au fil des boucles, puisque pour l'ensemble des effluents, cette valeur ne fluctue que faiblement autour de 250 mV.

10 **Tableau 41 Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFP)**

	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	282	179	237	163	169
FLf	280	288	329	283	248
FMLR	249	258	295	278	258
Ppi	242	272	294	285	261
Ppf	216	260	260	185	192
RP	250	173	235	202	201

### Discussion

- Le procédé intégral suivi sur cet essai assure l'obtention de matériel décontaminé aux seuils réglementaires et une bonne reproductibilité d'efficacité de procédé pour les boucles 1 à 4.
- 15 Seule la boucle 5 présente une fraction de sol inférieure à 2 mm encore contaminée au delà des seuils réglementaires. Le Tableau 42 fait état des taux de récupération moyens, des taux de décontamination moyens et des taux d'enfouissement moyens obtenus pour les boucles 1 à 4. Ainsi sur l'ensemble des quatre boucles,  $99 \pm 4\%$  de la masse de sol est recouverte au sein des diverses fractions du procédé ;  $85 \pm 7\%$  des HAP sont recouverts sur ces mêmes boucles
- 20 alors que seulement  $52 \pm 7$  du Pb ne l'est. Cette quantité de Pb non recouverte est en fait solubilisée dans les eaux de procédé et n'était pas précipitée au cours de l'étape de

précipitation. Si les étapes de flottation et de rinçage semblent améliorées et « optimisées » aux vues des résultats obtenus sur le traitement de TR23, le traitement des effluents par précipitation chimique reste une étape à améliorer.

**Tableau 42 Bilan de procédé (AFP) – Moyenne des boucles 1 à 4**

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Taux de récupération	99±4%	85±7%	93±6%	74±8%	109±8%	52±7%
Proportion dans sol décontaminé	81±4%	23±8%	28±9%	17±6%	26±10%	34±4%
Proportion pour enfouissement*	20±0%	62±11%	66±10%	57±12%	84±14%	15±3%
Taux revalorisation métallique	0%	-	-	-	-	22%

5 L'étude des produits de solubilité (Kps) renseigne sur l'état du milieu réactionnel. Le milieu engendré durant l'étape de flottation assure la présence d'ions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> susceptibles d'être respectivement invoqués dans la complexation d'ions Pb<sup>2+</sup> sous forme de chlorocomplexes (PbCl<sup>+</sup>, PbCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup>) et sulfatocomplexes PbSO<sub>4</sub><sup>0</sup>. Les Kps présentés au Tableau 43, font apparaître le caractère insoluble des hydroxydes de Pb II, comparativement aux sulfate et  
 10 chlorure de Pb. De plus les chloro-complexes et les sulfato-complexes solubles ont fortement tendance à se former dans un milieu acide et salin. Voici leurs constantes de formation:



**Tableau43 Produits de solubilité de complexes de Pb (II)**

PbL <sub>x</sub>	Kps
PbCl <sub>2</sub>	1,6.10 <sup>-5</sup>
PbSO <sub>4</sub>	1,8.10 <sup>-8</sup>
PbCO <sub>3</sub>	7,9.10 <sup>-14</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>	1,2.10 <sup>-15</sup>
PbPO <sub>4</sub>	2,0.10 <sup>-20</sup>
PbS	3,2.10 <sup>-28</sup>

20 En entrée de précipitation en première boucle, le milieu est constitué de PbCl<sub>2</sub>. La forte concentration de chlorure favorise fortement la formation de chlorocomplexes même à pH 7, il

est normal que les  $\text{OH}^-$  ajoutées ne précipitent que la faible part de  $\text{Pb}^{2+}$  en équilibre avec les chlorocomplexes. Au fil des boucles, les quantités de sulfates en solution augmentent et la précipitation de  $\text{Pb}^{2+}$  sous  $\text{PbSO}_4$  est très envisageable. Cette hypothèse est soulevée de part les teneurs en Pb relevées au sein des mousses au fil des boucles. En effet, ces teneurs  
5 passent de 825 à 1 216 mg/kg au sein de cette fraction FM entre les boucles 1 et 5. Cette augmentation pourrait résulter : 1) d'une possible flottation de  $\text{PbSO}_4$ , formé au fil des boucles du fait de l'excès de  $\text{SO}_4^{2-}$  en présence ; 2) de l'accumulation du Pb dans les eaux issues des mousses (FMLR). En élevant le pH de précipitation de 7 à 8 ou plus, il est probable de part les conditions salines du milieu et les divers ions en présence, que le pH de précipitation de  
10  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ait augmenté.  $\text{Na}_2\text{S}$  peu également être un agent pour la précipitation du Pb sous forme de  $\text{PbS}$ .

### Deuxième essai – Précipitation à pH 8,5

Au sein de cette section, il est proposé de suivre, comme précédemment, le procédé avec un pH de précipitation rehaussé à 8,5. Le procédé suivi est le même que celui présenté à la  
15 **Figure 36**. Les quantités de matière et produits introduites à chaque boucle sont identiques à celles présentés au Tableau 35 (en g pour les solides et en mL pour les liquides). Seules les quantités de  $\text{NaOH}$  (0,1 M) ajoutées lors de la précipitation à pH 8,5 diffèrent, soient respectivement 8,8 - 36,1 - 49,0 - 25,0 - 38,3 mL pour les boucles 1-2-3-4-5. Trois flottations successives sont appliquées pour les cinq boucles entreprises. Les eaux issues des mousses  
20 (FML) et les eaux de rinçage des mousses (FMR) sont combinées pour ne former qu'un seul effluent dénommé FMLR.

### Fractions solides

Le Tableau 44 et la **Figure 38** illustrent le respect des seuils réglementaires en vigueur au Québec pour les fractions de sol supérieures et inférieures à 2 mm (respectivement AS et FS)  
25 en sortie de procédé, et ce pour les cinq boucles entreprises. Seule la fraction AS3 présente une concentration en Pb supérieure à la limite réglementaire ( $1\,300 > 1\,000$  mg/kg). Cette forte valeur mesurée, comparativement aux valeurs obtenues pour les autres boucles semblerait résulter d'un agrégat métallique fortement chargé en Pb dissimulé dans cette fraction. Une autre possibilité qui ne peut être écartée, serait qu'il y ait un mélange dans les échantillons car  
30 cette valeur correspond étrangement à la valeur du sol non traité. Admettant que ce dépassement soit la conséquence d'une pépite métallique et afin de répondre à ce problème indépendant du mode de traitement appliqué, il est suggéré de placer une unité physique de

séparation (de type séparateur magnétique) en amont du traitement chimique, afin d'extraire tout résidu métallique présent dans la matrice.

Un résidu métallique est produit au cours du traitement électrochimique à hauteur de 4,27 g pour les cinq boucles cumulées (soit 0,85 g par boucle pour 186 g de sol - toutes fractions granulométriques confondues), soit une production de l'ordre de 4,6 kg de résidu métallique produit par tonne sèche de sol traité. Cette fraction reste chargée en Na à hauteur de 130 g/kg (supposément du NaCl), c'est pourquoi une étape de rinçage de cette fraction pourrait s'implanter, et ainsi induire une diminution du taux de production de résidu métallique en sortie de traitement des effluents par précipitation chimique (0,46%). La teneur en Pb de ce résidu de précipitation chimique avoisine 52 000 mg/kg (soit 5,2% massique). À cette teneur, une revalorisation économique du précipité peut être envisagée.

**Tableau 44 Caractéristiques des fractions solides après traitement (AFP) sur TR23**

Fractions de procédé	Échantillons	Boucles	Masse (g)	$\Sigma$ HAP (mg/kg sec)*	Pb (mg/kg sec)*	Na (g/kg sec)*
Alimentation	AC	Moyenne	186	1257	1280	0,6
		Écart-type	2	158	72	26
		CV	1%	13%	6%	4%
		Nb	5	4	4	3
Rejet Attrition	AS	1	<b>97,1</b>	-	18	-
		2	98,7	187	30	-
		3	83,1	303	1300	-
		4	97,1	26,1	210	-
		5	<b>78,8</b>	-	200	-
Rejet Flottation	FS	1	62,3	181	480	8
		2	75,6	403	430	1,8
		3	73,6	302	450	1
		4	77,1	451	420	1,5
		5	75,6	209	440	1,1
Rejet Précipitation	Pp	5	4,27	-	52 000	130

#### Eaux de procédé

15 Les volumes de rinçage de sol et de mousses étant restés inchangés et suite aux faibles teneurs en Na mesurées dans les eaux de rinçage présentées au Tableau 39, l'analyse de ces effluents n'a été entreprise sur cet essai mené en boucle. Les faibles teneurs en Na relevées

dans la fraction de sol inférieure à 2 mm en fin de procédé confirment la parfaite optimisation de cette étape de rinçage des fractions solides en sortie de procédé.

Seuls les effluents en entrée et en sortie de traitement par précipitation chimique ont été analysés pour le Pb (Tableau 45). Les résultats obtenus montrent des valeurs d'enlèvement du Pb entre 13% et 70%. Les meilleurs résultats obtenus en boucle 3 résultent de l'ajout de 200 µL de FeCl<sub>3</sub> opéré sur cette boucle, comme illustrés par les équations 7, 8 et 9 présentées précédemment.

**Tableau 45 Concentrations en Pb des effluents et enlèvement du Pb (%) après précipitation chimique**

Boucles	Volume NaOH (mL)	Ppi (mg/L)	Ppf (mg/L)	Volume (mL)	Abatements
1	8,8	54,9	44,2	1 500	19%
2	36,1	88	76,6	1 750	13%
3	49,0	109	33,2	1 900	70%
4	25,0	73,3	32,9	1 950	55%
5	38,3	73,9	52,0	2 000	30%

## 10 Discussion

Le procédé intégral suivi sur cet essai assure l'obtention de matériel décontaminé aux seuils réglementaires (critère C du guide qualité des sols du Québec) pour les fractions fines comme pour les fractions grossières, et ce pour le Pb et l'ensemble des HAP analysés. L'efficacité de procédé est reproductible pour l'ensemble des boucles entreprises. Afin de répondre à la possible présence de résidus métalliques au sein de la fraction supérieure à 2 mm, il est suggéré de placer une unité physique de séparation en amont de l'étape d'attrition. Un séparateur magnétique semblerait approprié. En effet, des résidus métalliques rougeâtres (ferriques) demeurent au sein de la fraction supérieure à 2 mm et semblent à l'origine de la forte concentration en Pb obtenue pour la fraction AS3. L'utilisation de ces propriétés ferromagnétiques est à l'origine de la suggestion concernant l'implantation d'un séparateur magnétique. Aux vues des granulométries ciblées (supérieures à 2 mm), convoyeur à tête magnétique par aimant permanent ou électro-aimant et séparateur humide concourant, sont des technologies possibles (Tableau 46). Pour le cas où les concentrés grossiers de Pb ne seraient pas concentrés dans des résidus aux propriétés ferromagnétiques, des techniques de séparation gravimétriques pourraient être envisagées.

**Tableau 46 Application et capacité des appareils de séparation magnétique**

Appareil	Limite granulométrique	Capacité maximale
Convoyeur à tête magnétique (aimant permanent)	> 0,5 cm	130,5 m/min
Convoyeur à tête magnétique (electro-aimant)	> 0,5 cm	150 m/min
Séparateur humide à tambour (concourant)	< 6,36 mm	1875 l/min.m
Séparateur humide à tambour (contre-rotation)	< 1,70 mm	1500 l/min.m
Séparateur humide à tambour (contre-courant)	< 0,21 mm	900 l/min.m

De plus, à la vue de la concentration en Na au sein du résidu de précipitation chimique, il est proposé d'introduire une étape de rinçage de cette fraction afin de limiter la proportion de résidu produit par tonne de sol traité et d'augmenter sa teneur en Pb pour une plus viable revalorisation économique de ce dernier.

- 5 Enfin, si la précipitation chimique semble être la voie de traitement idéale des effluents générés en flottation, et assure une bonne reproductibilité d'efficacité du procédé global lors de la recirculation des effluents en tête de procédé, cette étape ne permet pas une récupération totale du Pb solubilisé, et pourrait donc être « optimisée ». L'augmentation du pH de précipitation et l'ajout de chlorure ferrique semblent être des paramètres favorables à
- 10 l'amélioration de cette étape.

- Suite à tous ces essais, il a été possible de cerner des paramètres clés de la technologie, dont : la teneur en solides dans le réacteur, le dosage des réactifs et, surtout, celui du CAS et du NaCl. Ce dernier peut, en effet, sursaturer dans le milieu réactionnel et de ce fait mener à un fonctionnement non optimal. L'électrodéposition a aussi des effets négatifs via la formation de
- 15 composés oxydants à base de chlore lorsque celle-ci est opérée sur de trop longues périodes. La précipitation du Pb sous forme d'hydroxyde requiert un pH d'au moins 8,5 afin d'être efficace et la recirculation de l'effluent permet de maintenir une teneur assez constante de Pb après lixiviation. Le procédé dans ce contexte s'est donc révélé plus efficace. Le procédé est donc apte à décontaminer dans un même réacteur et, en même temps, un sol contaminé par des
- 20 HAP et du Pb.

## REVENDEICATIONS

1. Un procédé de décontamination d'un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes (COH), le procédé comprenant les étapes suivantes :
  - 5 a) obtenir une pulpe acide comprenant de l'eau, un acide, un sel de chlorure, un surfactant et le milieu pollué;
  - b) la réalisation de flottation sur la pulpe acide de manière à former une mousse riche en COH et une pulpe appauvrie en COH;
  - c) la récupération de la mousse;
  - 10 d) la séparation de la pulpe appauvrie de manière à obtenir un solide traité et un effluent liquide riche en ions métalliques.
2. Le procédé de la revendication 1, dans lequel les composés organiques hydrophobes comprennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
3. Le procédé de la revendication 1 ou 2, dans lequel les métaux comprennent plomb.
- 15 4. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'eau de l'étape a) est ajoutée de manière à obtenir une concentration entre environ 1% et environ 25% p v<sup>-1</sup> de solides totaux.
5. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel :
  - 20 - l'acide est inorganique et est l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide phosphorique ou des mélanges de ceux-ci;
  - l'acide est organique et est l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide citrique et/ou l'acide malique ou des mélanges de ceux-ci;
  - l'acide est usé et est l'acide sulfurique usé et/ou l'acide phosphorique vert ou des mélanges de ceux-ci; ou
  - 25 - l'acide est un mélange d'au moins deux types acides inorganique, organique et usé.
6. Le procédé de la revendication 5, dans lequel l'acide de l'étape a) est ajouté de manière à obtenir un pH de la pulpe entre environ 1 et environ 5.
7. Le procédé de la revendication 6, dans lequel le pH obtenu est environ 3.

8. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le sel de chlorure est du chlorure de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium ou un mélange de ceux-ci.
- 5 9. Le procédé de la revendication 8, dans lequel le sel de chlorure de l'étape a) est ajouté de manière à obtenir une concentration de plus d'environ 0,5 M dans la pulpe acide.
- 10 10. Le procédé de la revendication 9, dans lequel la concentration de sel de chlorure est entre environ 4,0 M et environ 6,0 M.
11. Le procédé de l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le sel de chlorure est ajouté de manière à obtenir une concentration en dessous de son seuil de saturation dans la pulpe acide.
12. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le surfactant utilisé est un surfactant non-ionique, cationique, anionique ou amphotérique, ou une combinaison de deux ou plusieurs surfactants.
- 15 13. Le procédé de la revendication 12, dans lequel le surfactant comprend ou est le Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS).
14. Le procédé de la revendication 12 ou 13, dans lequel le surfactant de l'étape a) est ajouté de manière à obtenir une concentration entre environ 0.05% et environ 2% p/p par rapport au poids sec du milieu pollué.
- 20 15. Le procédé de la revendication 14, dans lequel la concentration de surfactant est entre environ 0,1% et environ 0,3% p/p par rapport au poids sec du milieu pollué.
16. Le procédé de l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le surfactant de l'étape a) est ajouté de manière à obtenir une concentration au dessus ou voisine de sa concentration micellaire critique effective ( $CMC_{eff}$ ).
- 25 17. Le procédé de l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel le surfactant de l'étape a) est ajouté à une concentration afin de défavoriser l'entraînement de particules solides dans la mousse lors de la flottation.
18. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel les étapes consécutives b) et c) sont réalisées plusieurs fois avant de procéder à l'étape d).
- 30 19. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel l'étape a) est effectuée dans un seul réacteur.

20. Le procédé de la revendication 19, dans lequel la flottation de l'étape b) est effectuée dans le réacteur de l'étape a).
21. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la pulpe acide est agitée durant ou avant la flottation de l'étape b).
- 5 22. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant une étape e) de récupération des métaux réalisée par la précipitation chimique et/ou l'électrodéposition pour récupérer des composés métalliques et obtenir une solution traitée.
- 10 23. Le procédé de la revendication 22, dans lequel lors de l'étape e) le pouvoir oxydant de l'effluent liquide est maintenu en dessous d'environ 250 mV.
24. Le procédé de la revendication 22 ou 23, dans lequel l'étape e) est réalisée par la précipitation chimique en ajoutant un composé alcalin soluble permettant la formation de composés métalliques insolubles.
- 15 25. Le procédé de la revendication 24, dans lequel le composé alcalin est un hydroxyde de sodium, de calcium, de magnésium ou d'ammonium ou un mélange de ceux-ci, permettant la formation d'hydroxydes métalliques insolubles.
26. Le procédé de la revendication 24 ou 25, dans lequel le composé alcalin est ajouté de manière à obtenir un pH voisine ou au dessus d'environ 8,5.
- 20 27. Le procédé de l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans lequel du  $\text{FeCl}_3$  est également ajouté lors de la précipitation chimique.
28. Le procédé de l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel au moins une partie de la solution traitée est réutilisée pour au moins une portion de l'eau de l'étape a).
- 25 29. Le procédé de la revendication 28, dans lequel la solution traitée contient du sel de chlorure dissous qui est recyclé pour réutilisation à l'étape a).
30. Le procédé de la revendication 28 ou 29, dans lequel la réutilisation d'au moins une partie de la solution traitée suite aux étapes a) à d) constitue un boucle et le procédé comprend au moins trois boucles.
- 30 31. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 30, comprenant le rinçage de la mousse et/ou des solides traités, pour enlever des sels de chlorure et pour recycler ces sels de chlorure à l'étape a).

32. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 31, comprenant les étapes préliminaires suivantes :
- l'attrition et le lavage d'un milieu pollué brut dans un attriteur et en présence de l'eau et d'un surfactant; et
- 5        - le tamisage pour séparer des matières grossières et des matières fines, les matières fines constituant ensuite le milieu pollué de l'étape a).
33. Le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 32, comprenant une étape de séparation magnétique en amont de l'étape d'attrition.
34. Un décontaminant comprenant un acide, un sel de chlorure et un surfactant.
- 10      35. Le décontaminant de la revendication 34, dans lequel l'acide, le sel de chlorure et le surfactant sont mélangés ensemble.
36. Le décontaminant de la revendication 34, sous forme de solution aqueuse.
37. Le décontaminant de l'une quelconque des revendications 34 à 36, dans lequel :
- 15        - l'acide est inorganique et est l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide phosphorique ou des mélanges de ceux-ci;
  - l'acide est organique et est l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide citrique et/ou l'acide malique ou des mélanges de ceux-ci;
  - l'acide est usé et est l'acide sulfurique usé et/ou l'acide phosphorique vert ou des mélanges de ceux-ci; ou
- 20        - l'acide est un mélange d'au moins deux acides inorganique, organique et usé.
38. Le décontaminant de la revendication 37, dans lequel l'acide est présent dans une quantité permettant d'obtenir un pH entre environ 1 et environ 5 dans une pulpe aqueuse, ou dans une quantité permettant d'obtenir une teneur en acide entre 0.02N et 1N dans la pulpe aqueuse.
- 25      39. Le décontaminant de l'une quelconque des revendications 34 à 38, dans lequel le sel de chlorure est du chlorure de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium ou un mélange de ceux-ci.
40. Le décontaminant de la revendication 39, dans lequel le sel de chlorure est présent dans une quantité permettant d'obtenir une concentration de plus de 0,5 M dans une
- 30        solution aqueuse.

41. Le décontaminant de l'une quelconque des revendications 34 à 40, dans lequel le surfactant est un surfactant non-ionique, cationique, anionique ou amphotérique, ou une combinaison de deux ou plusieurs surfactants.
- 5 42. Le décontaminant de la revendication 41, dans lequel le surfactant comprend ou est le Cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS).
43. Le décontaminant de la revendication 41 ou 42, dans lequel le surfactant est présent dans une quantité permettant d'obtenir une concentration entre environ 0.05% et environ 2% p/p par rapport au poids sec d'un milieu pollué.
- 10 44. Le décontaminant de l'une quelconque des revendications 34 à 43, destiné à la décontamination d'une pulpe comprenant un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes.
- 15 45. Un kit chimique pour la décontamination d'un milieu pollué par des métaux et par des composés organiques hydrophobes, le kit chimique comprenant le décontaminant selon l'une quelconque des revendications 34 à 44 et dans lequel l'acide, le sel de chlorure et le surfactant peuvent être mélangés avec le milieu pollué en présence de l'eau avant d'enlever au moins une portion des métaux et des COH du milieu pollué.
- 20 46. Un kit chimique de la revendication 45, dans lequel l'acide, le sel de chlorure et le surfactant sont destinés à être mélangés avec le milieu pollué en présence de l'eau dans un seul réacteur.
- 25 47. Un kit chimique de la revendication 45 ou 46, dans lequel l'enlèvement d'au moins une portion des métaux et des COH du milieu pollué est effectué par flottation et ensuite par récupération d'un solide traité.

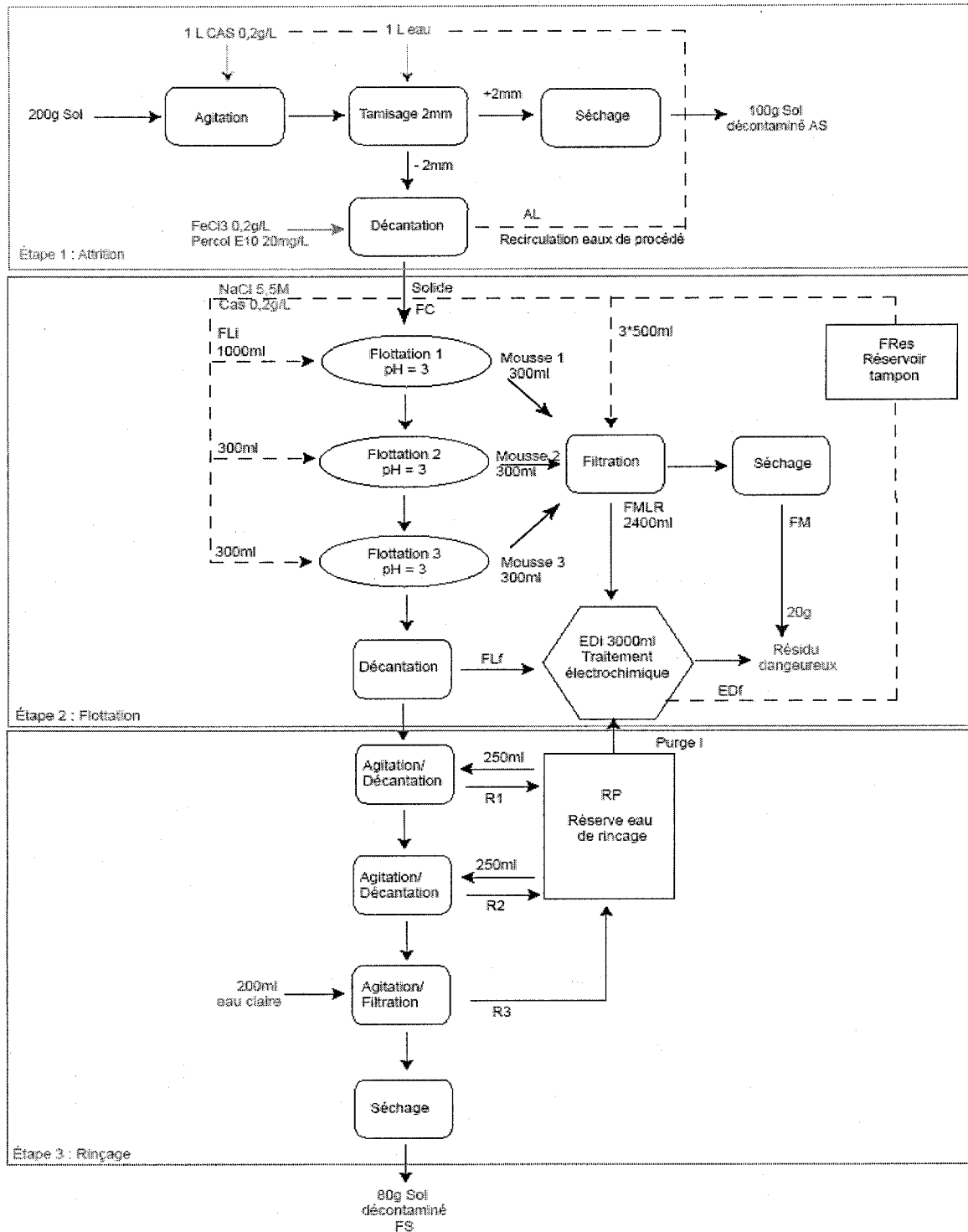


Figure 1

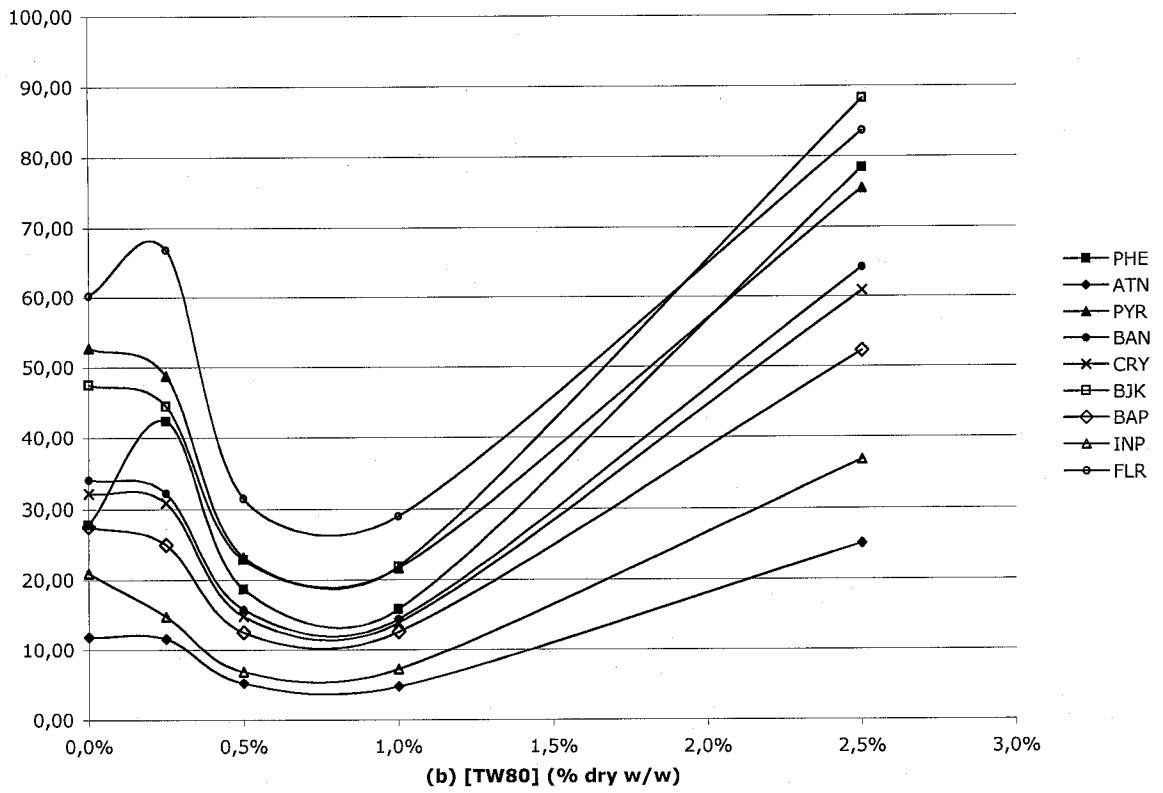


Figure 2

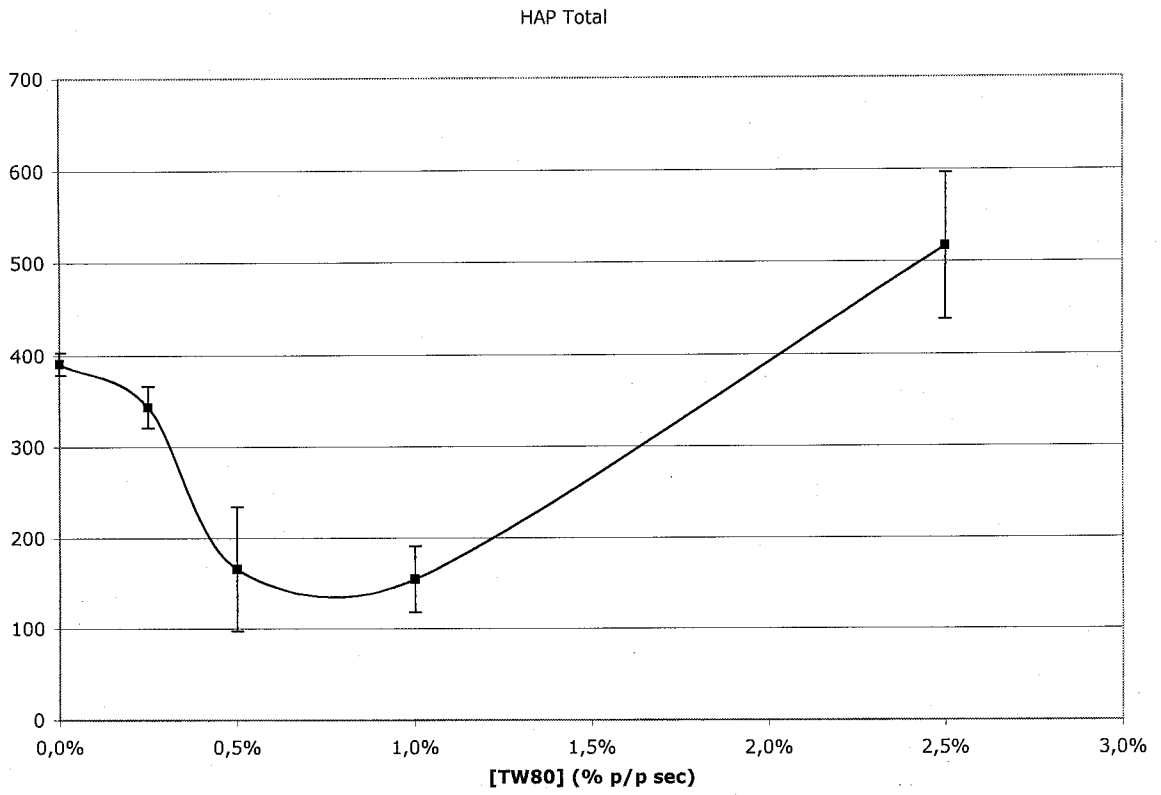


Figure 3

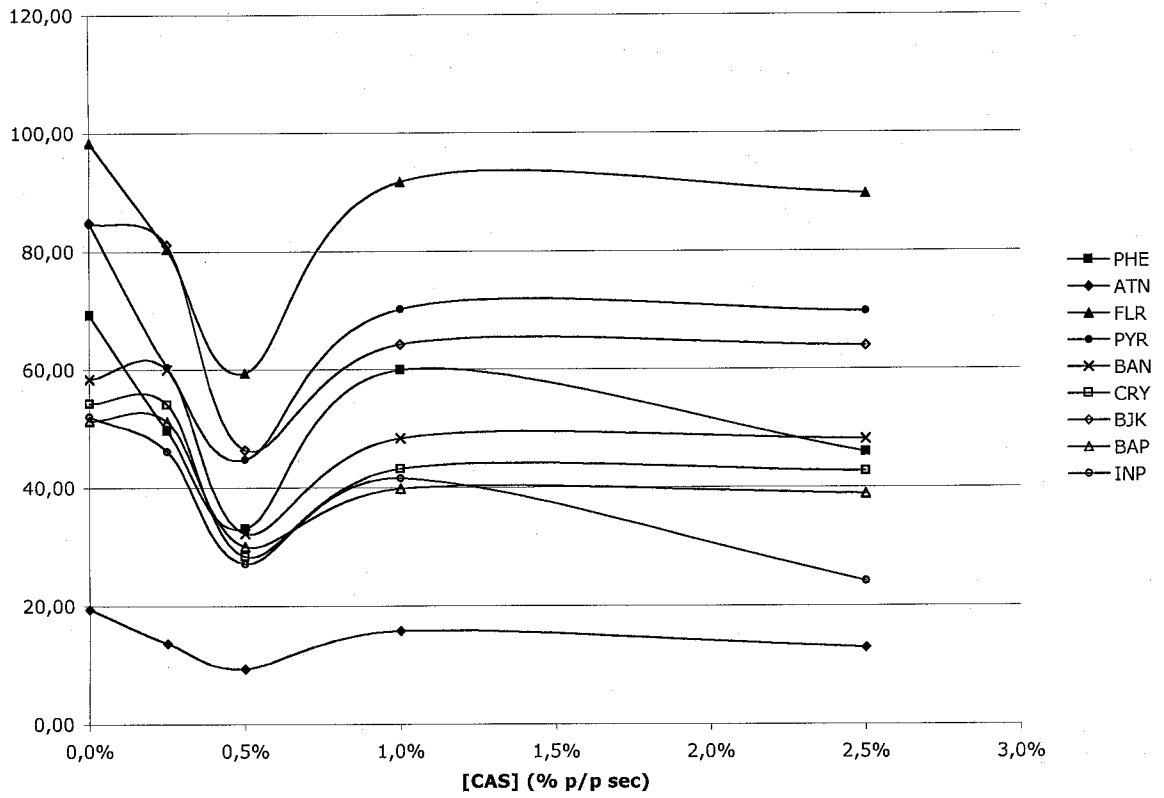


Figure 4

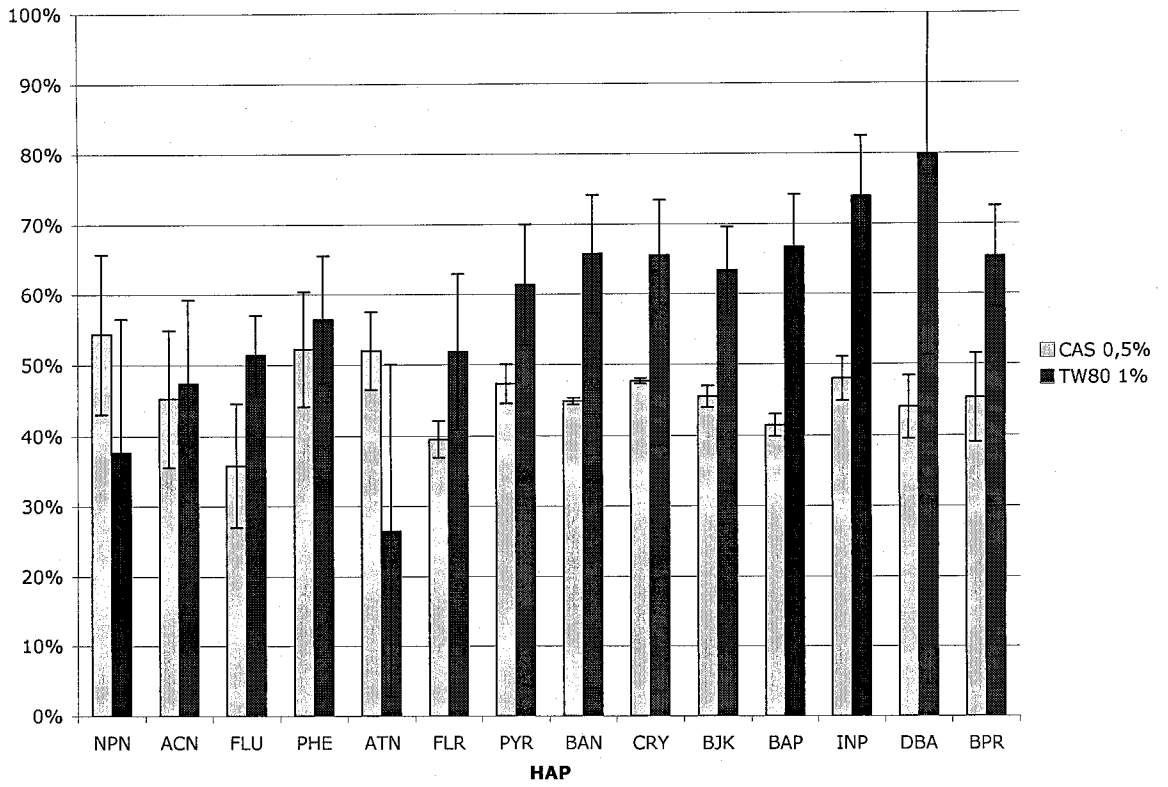


Figure 5

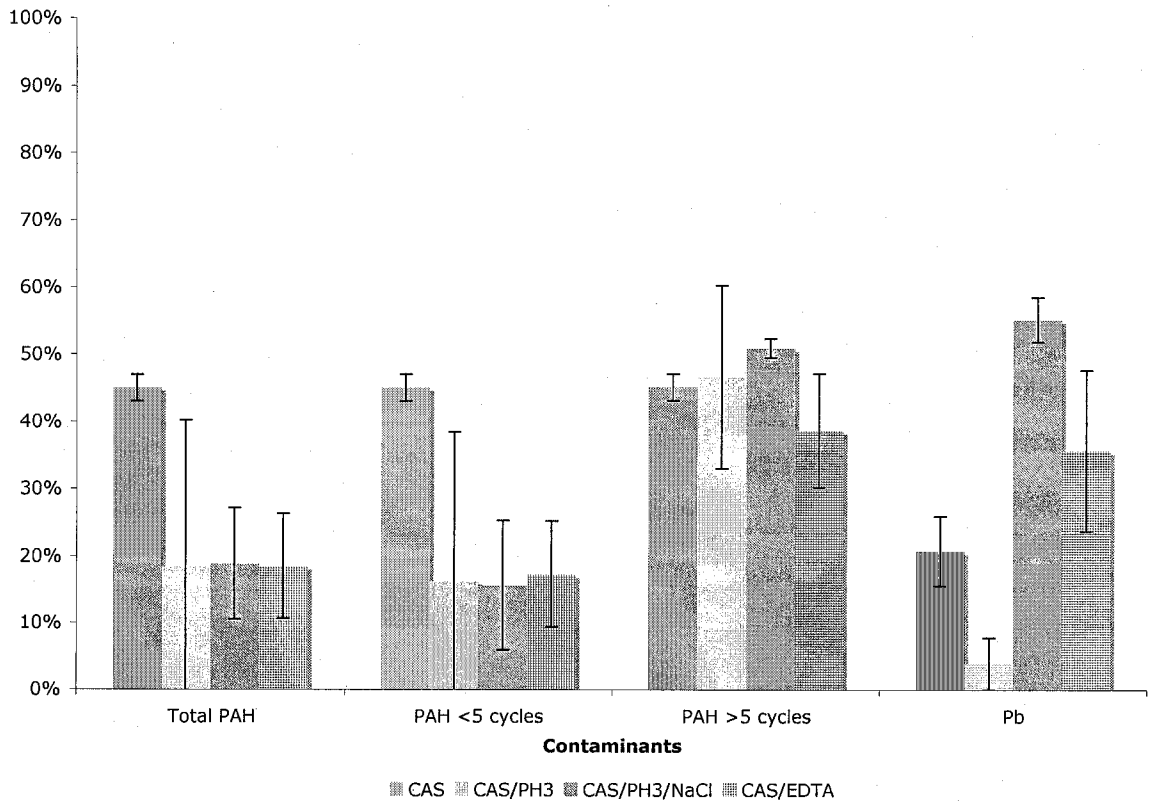


Figure 6

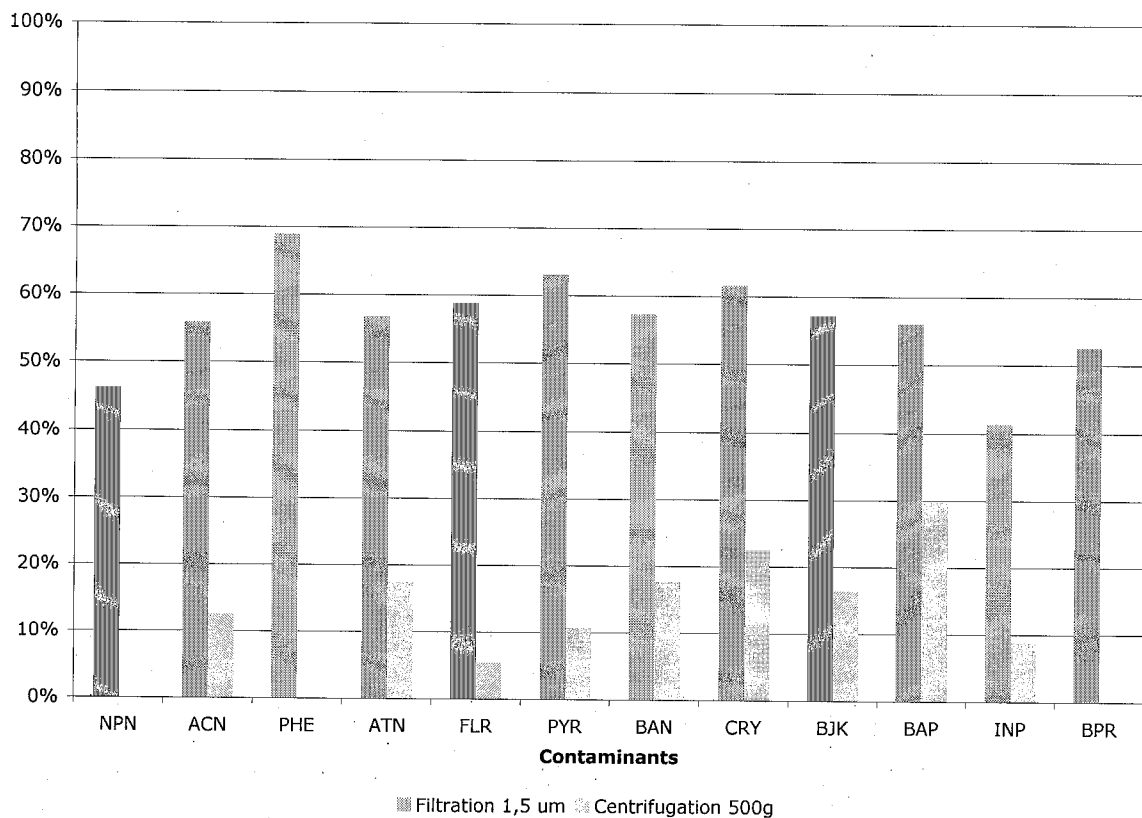


Figure 7

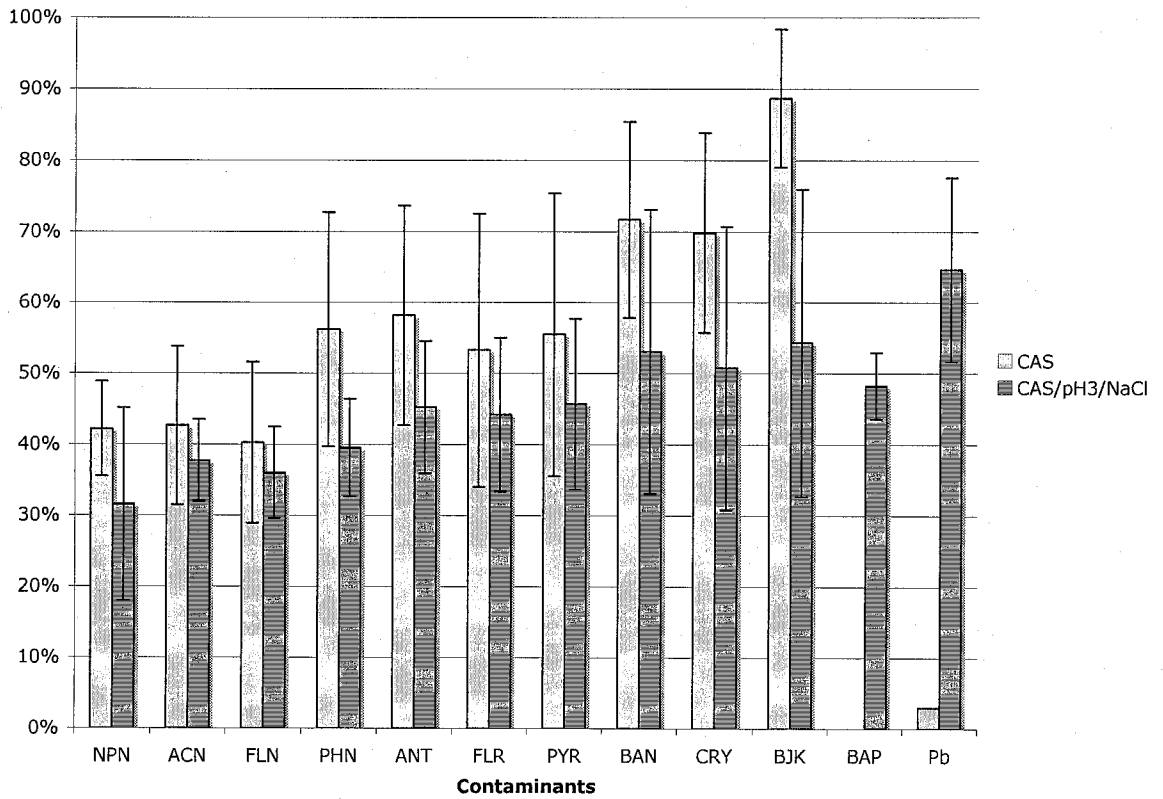


Figure 8

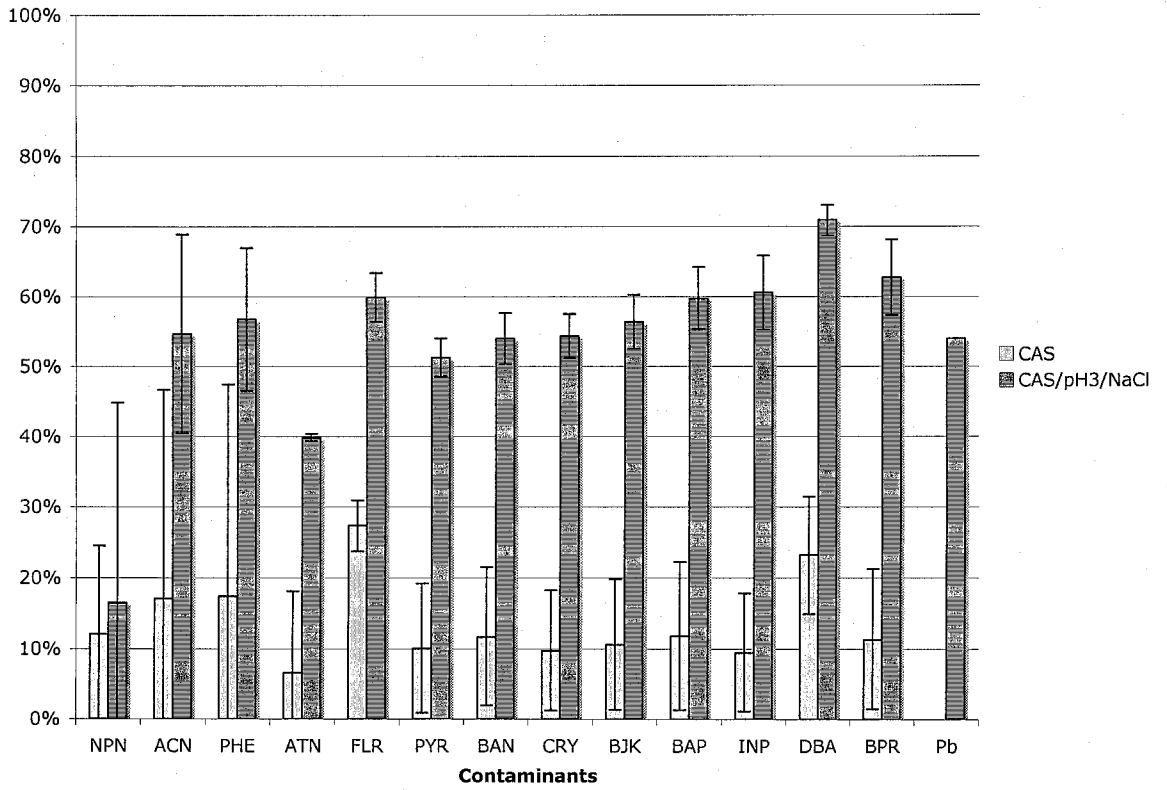


Figure 9

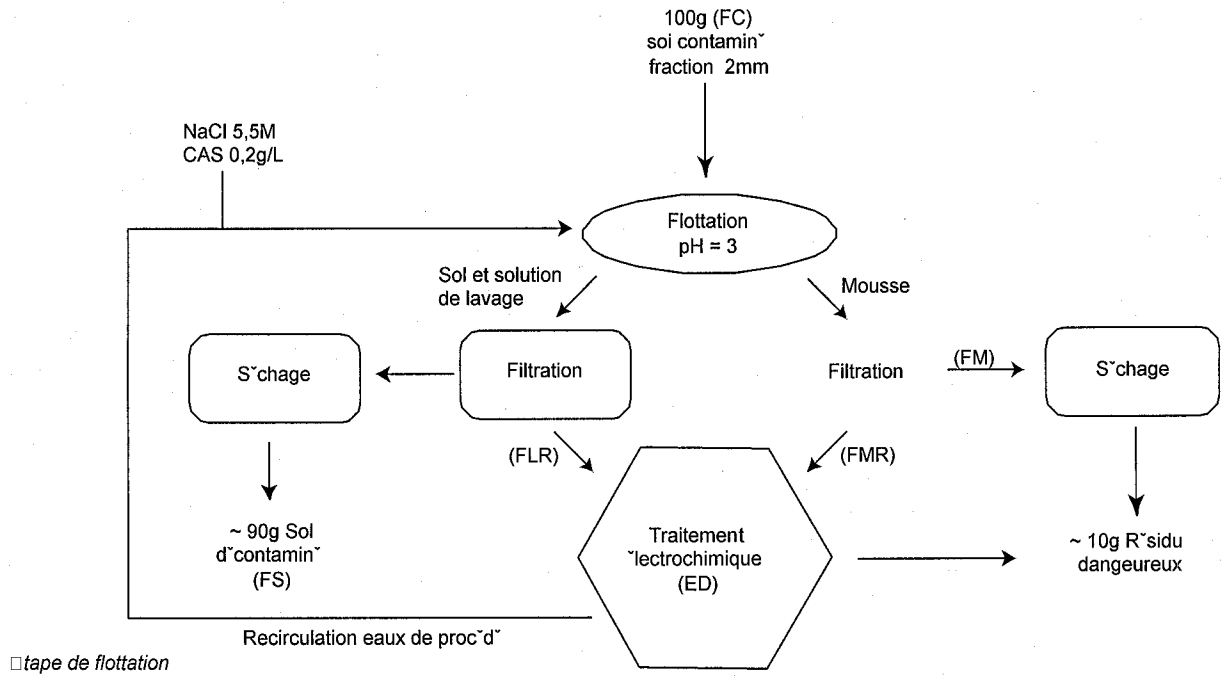
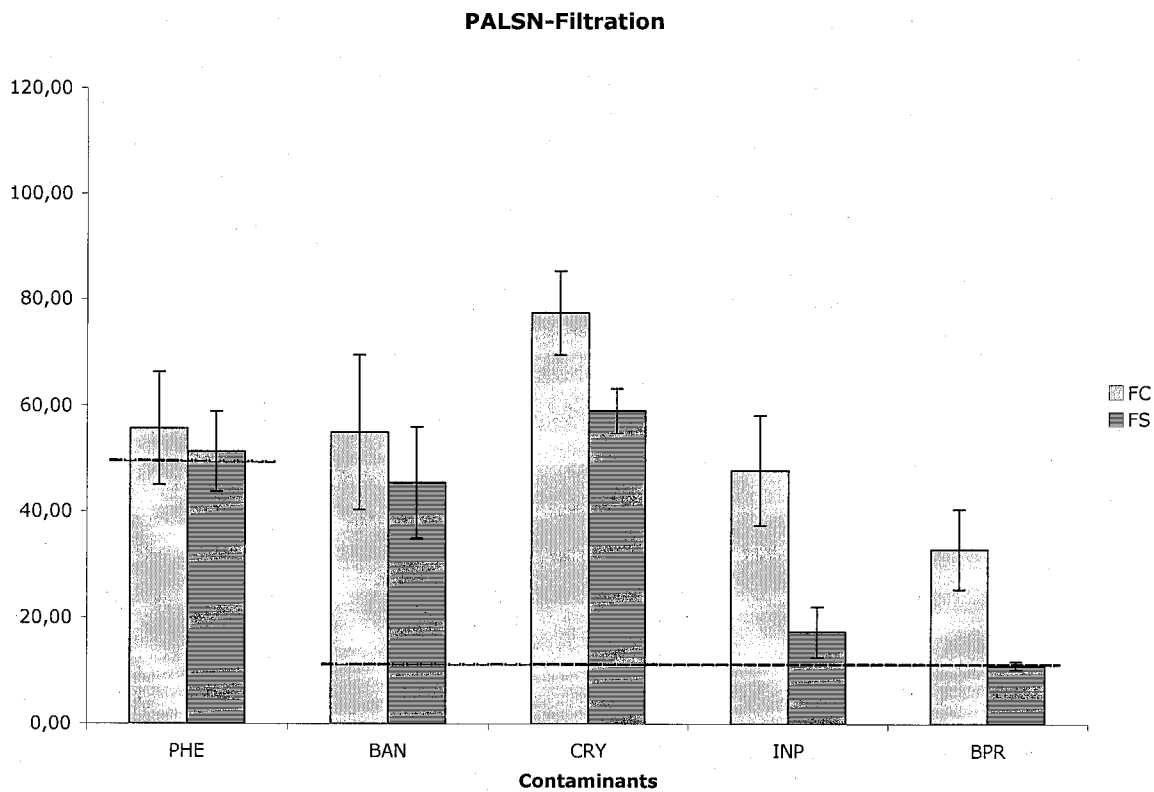
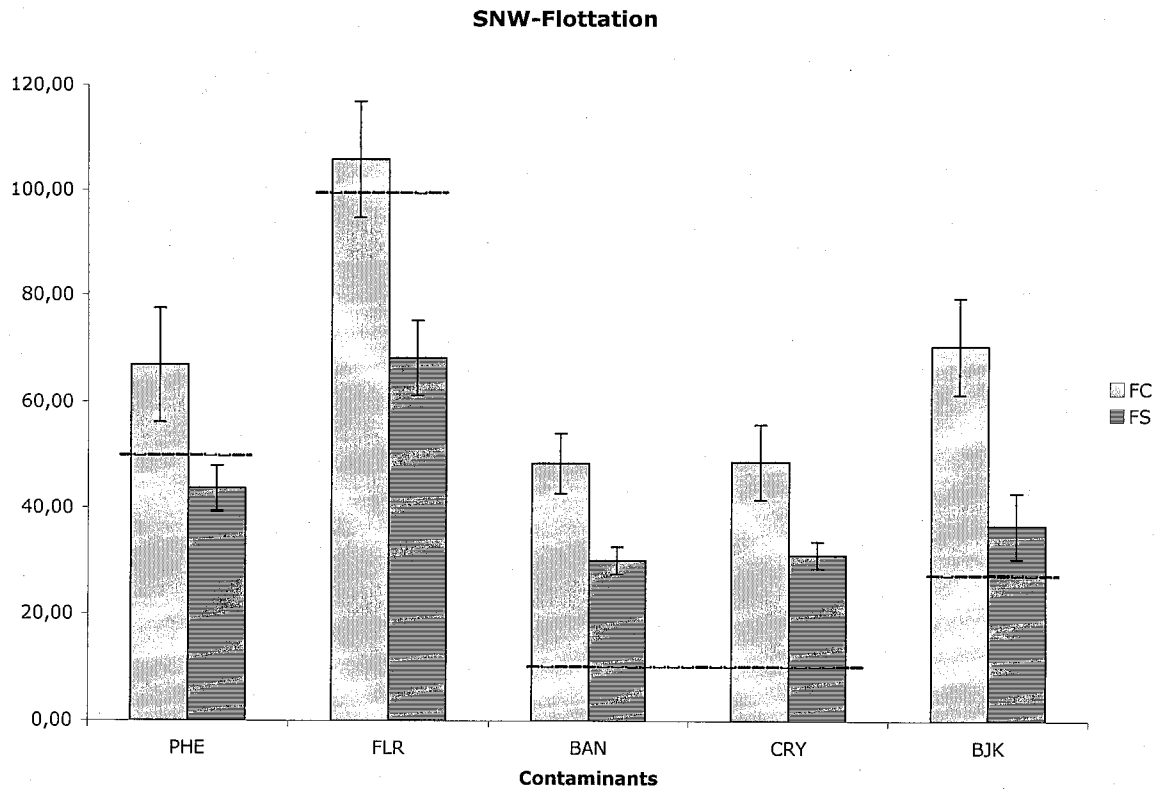


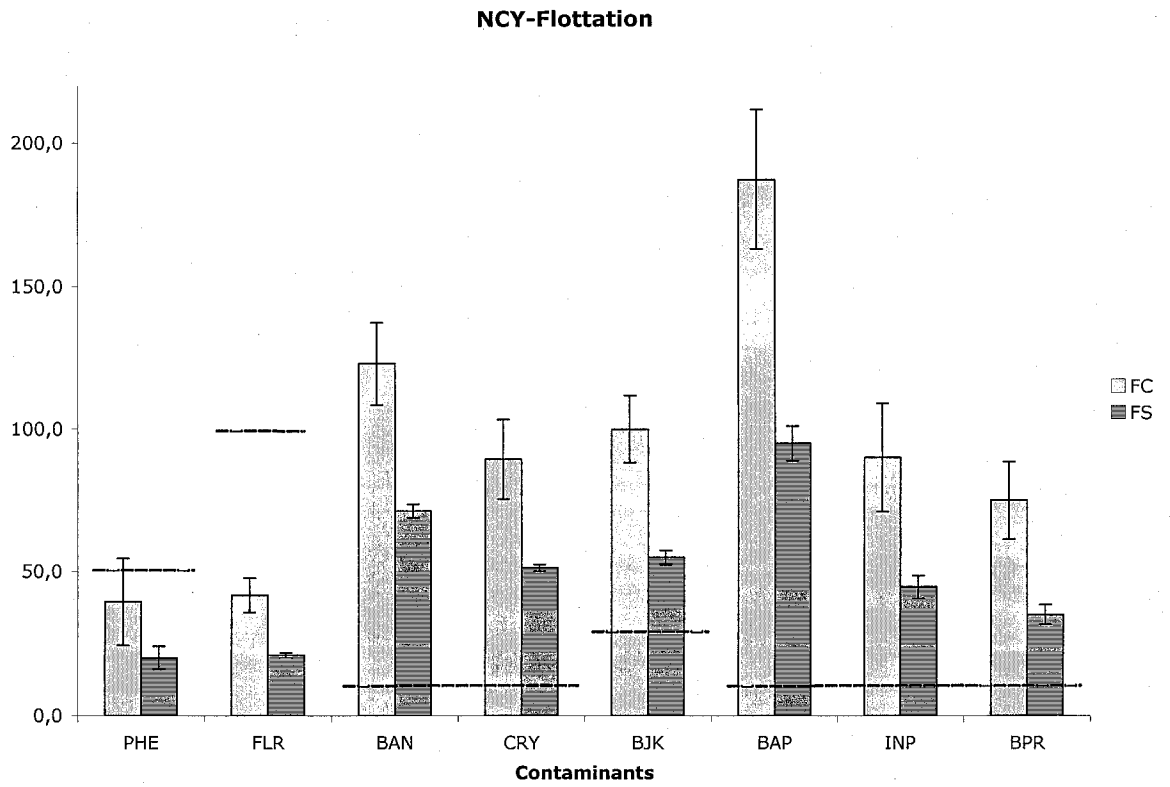
Figure 10



**Figure 11**



**Figure 12**



**Figure 13**

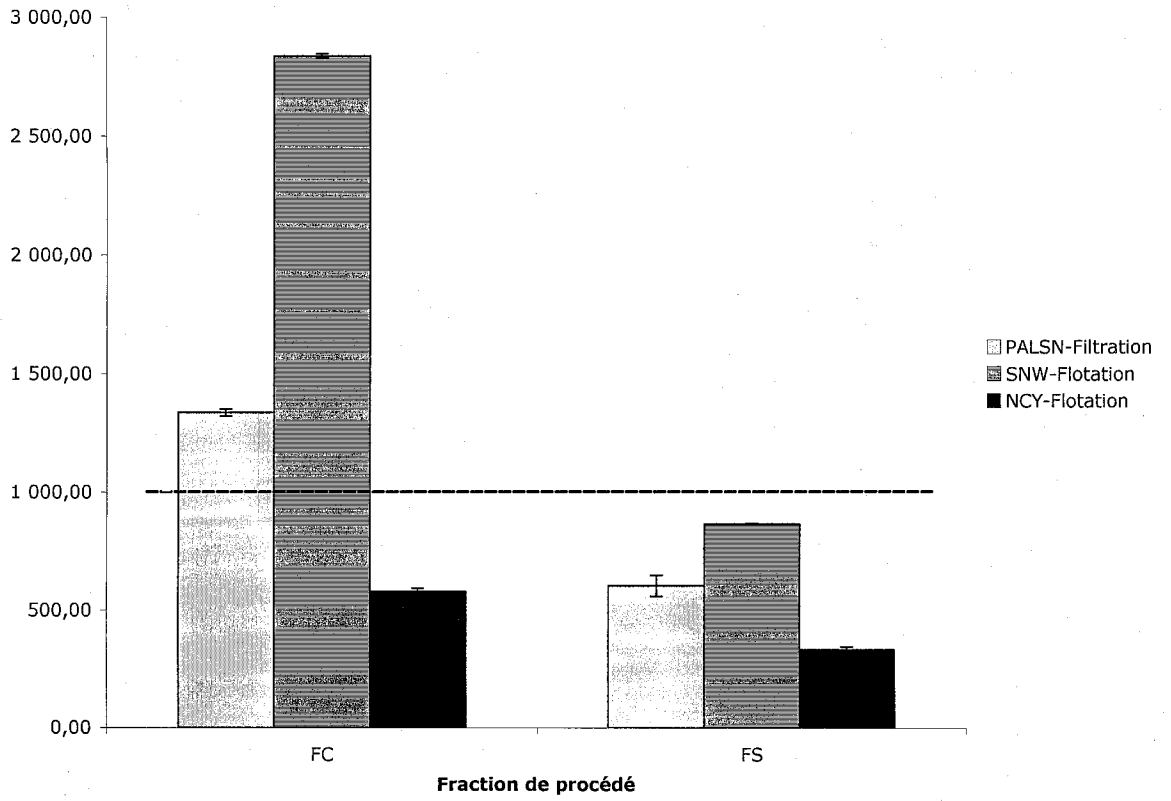


Figure 14

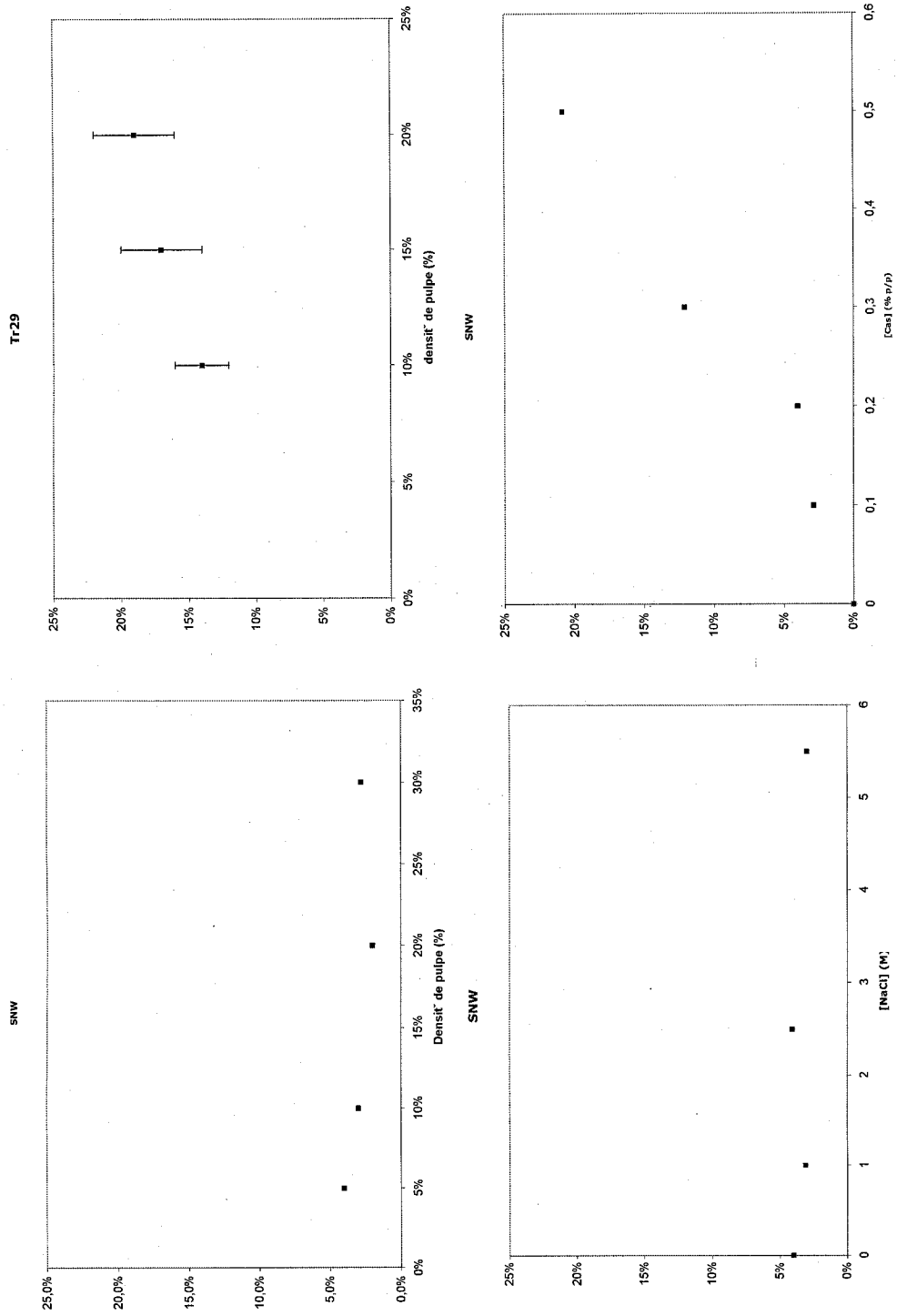
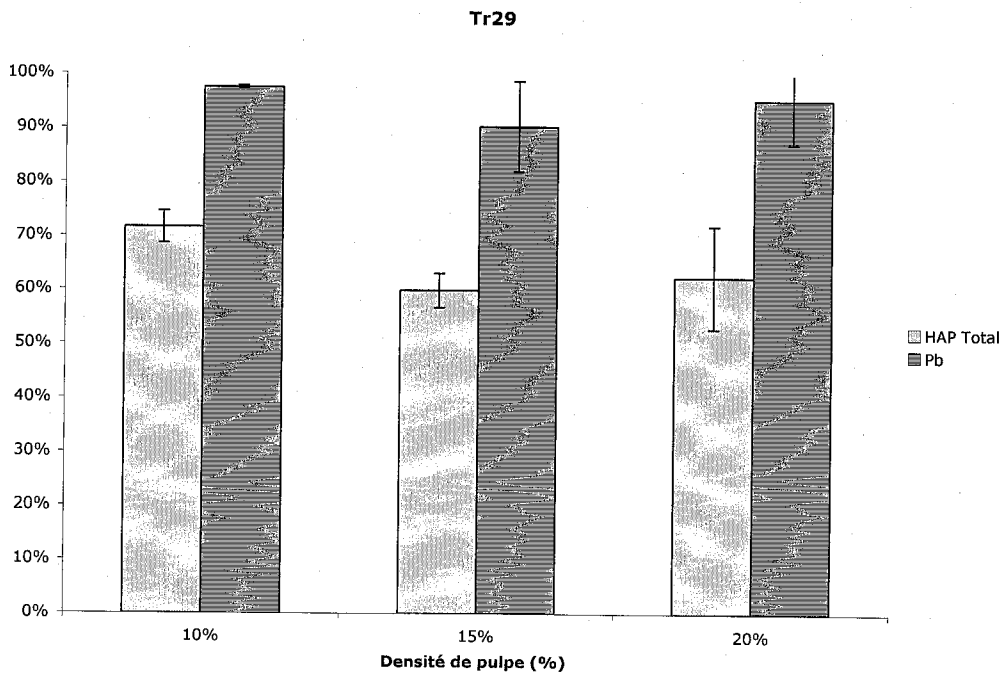
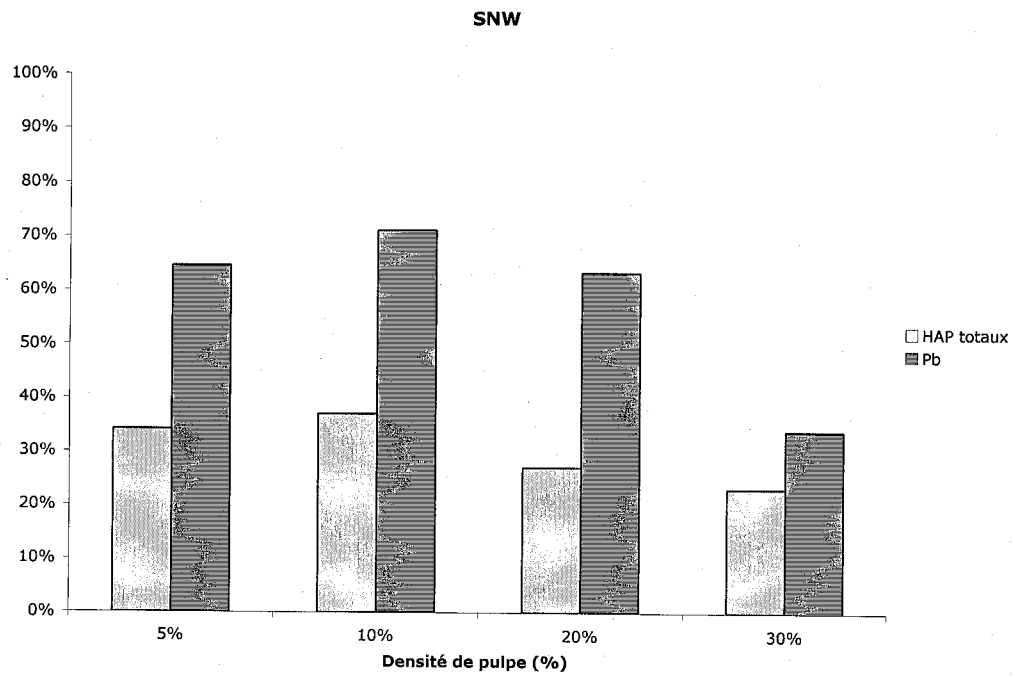
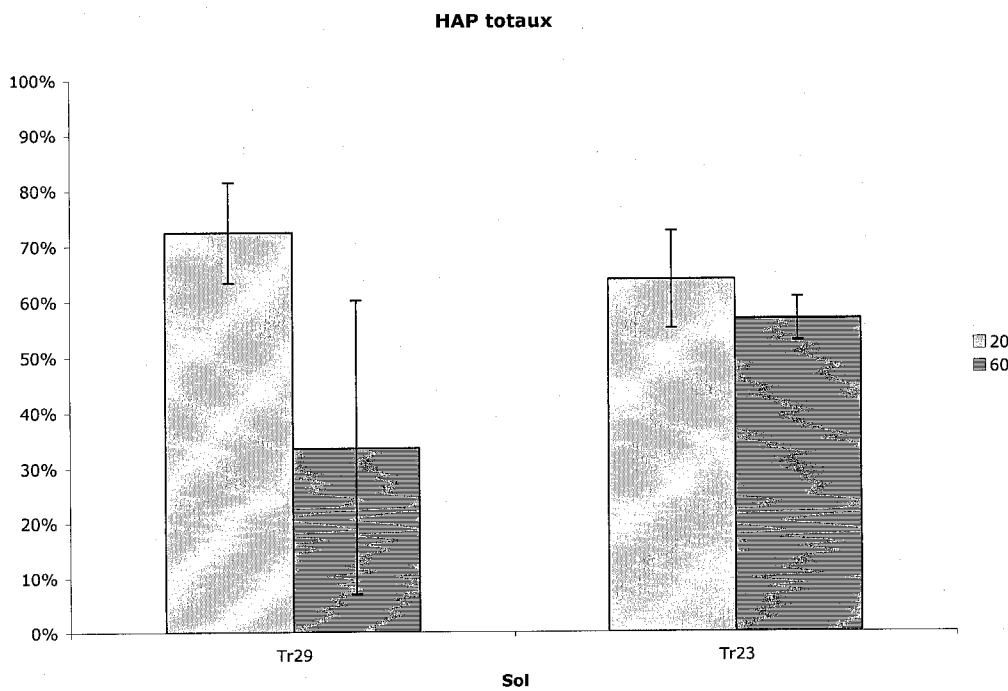
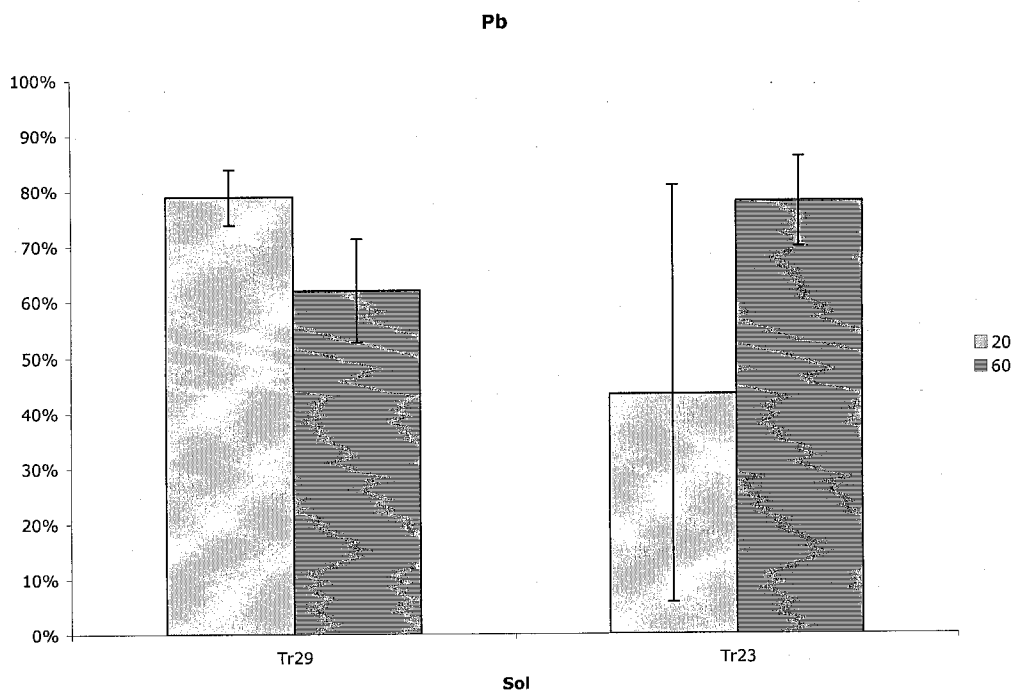


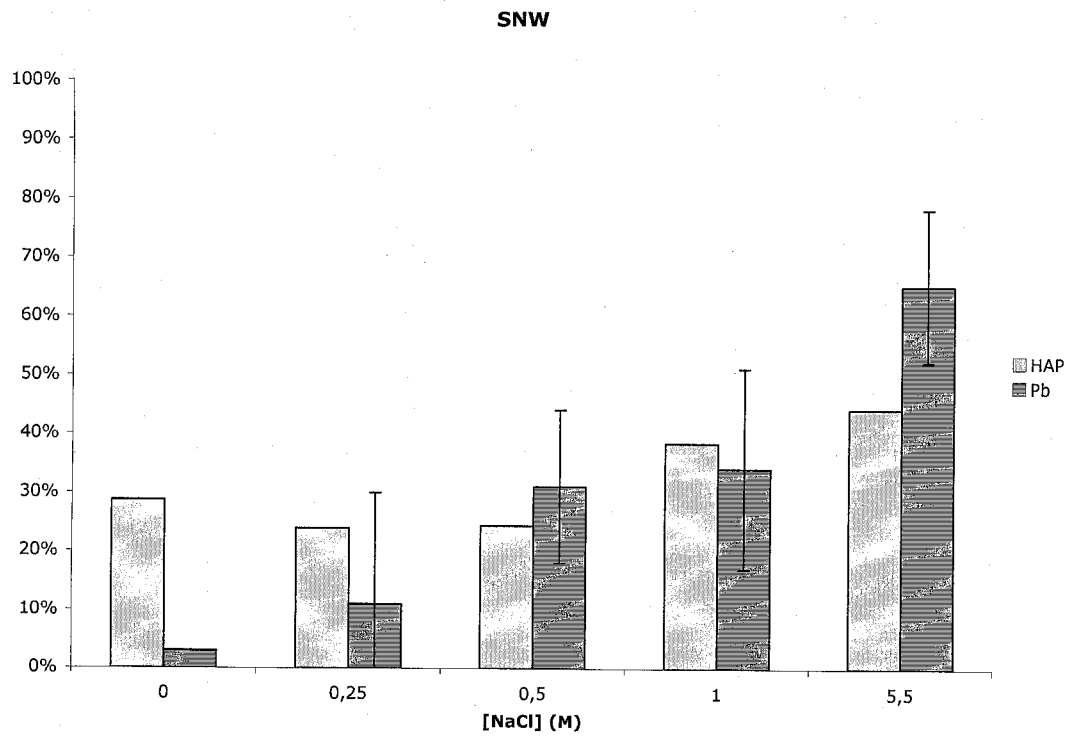
Figure 15



**Figure 16**



**Figure 17**

**Figure 18**

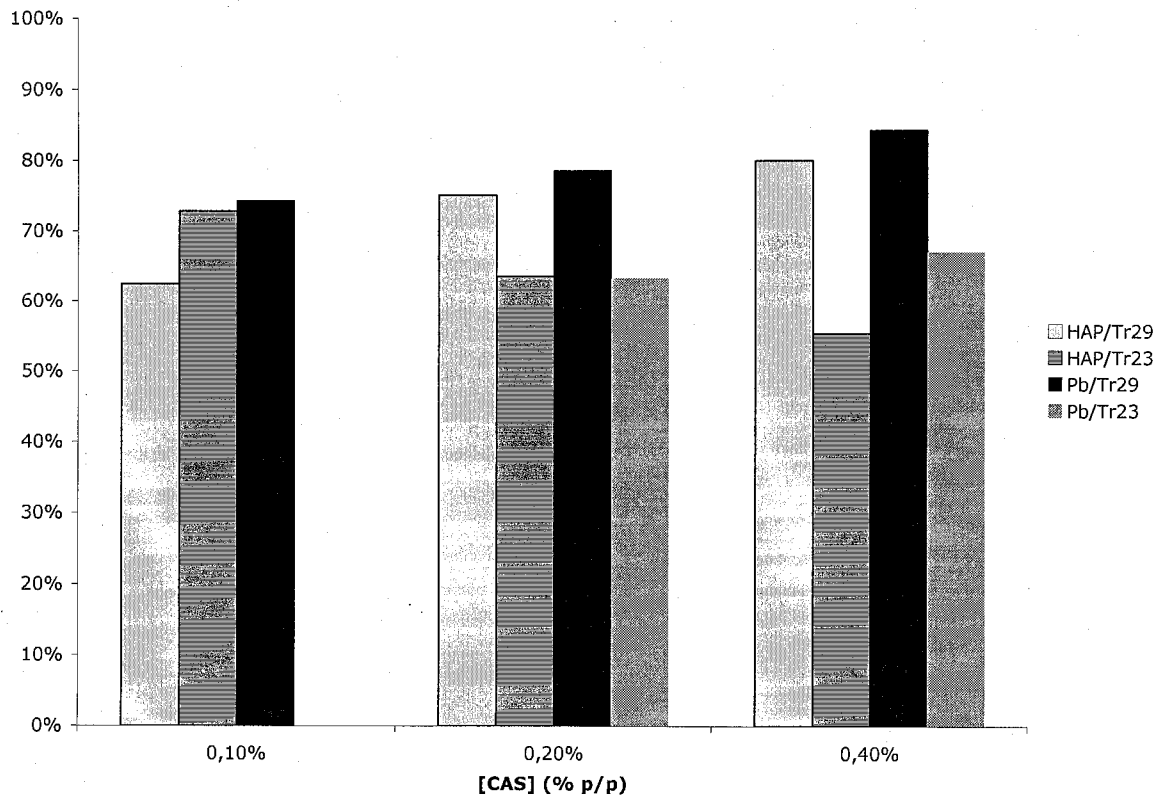
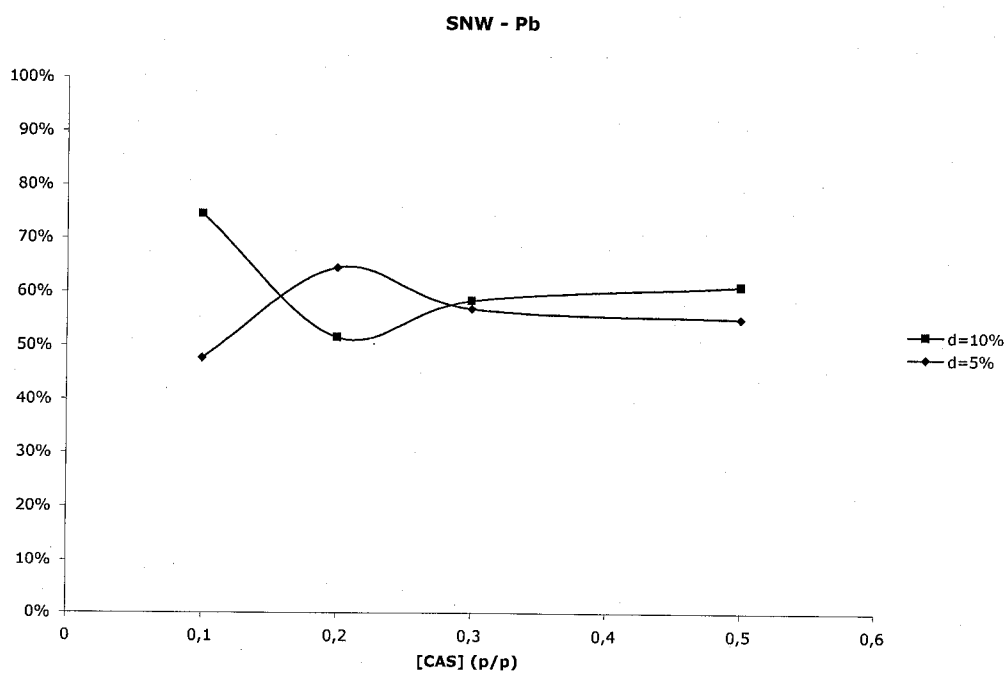
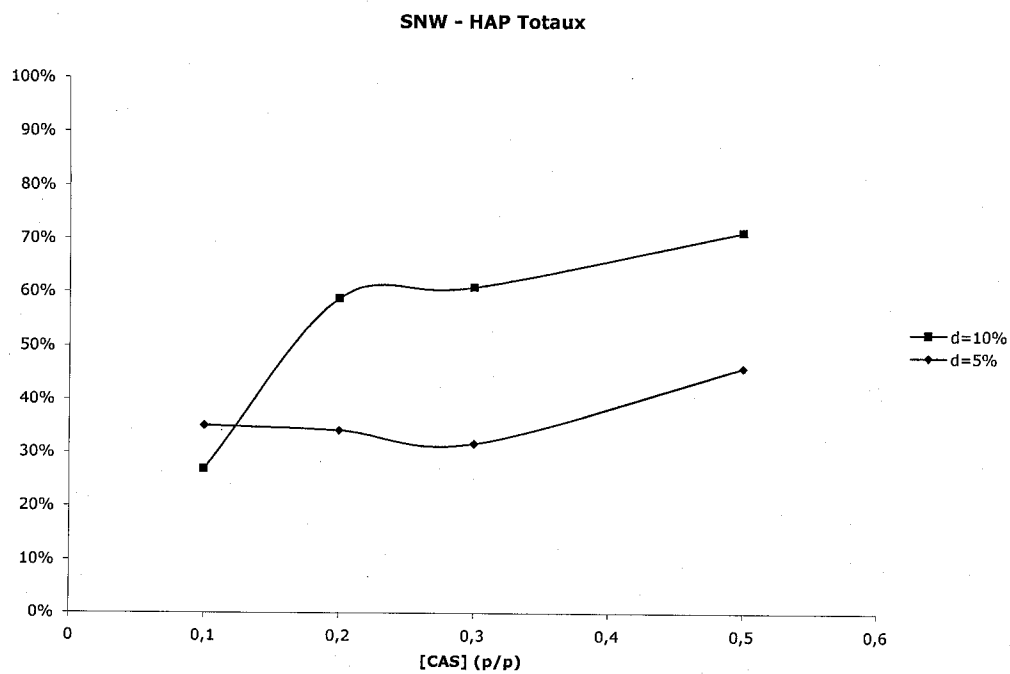
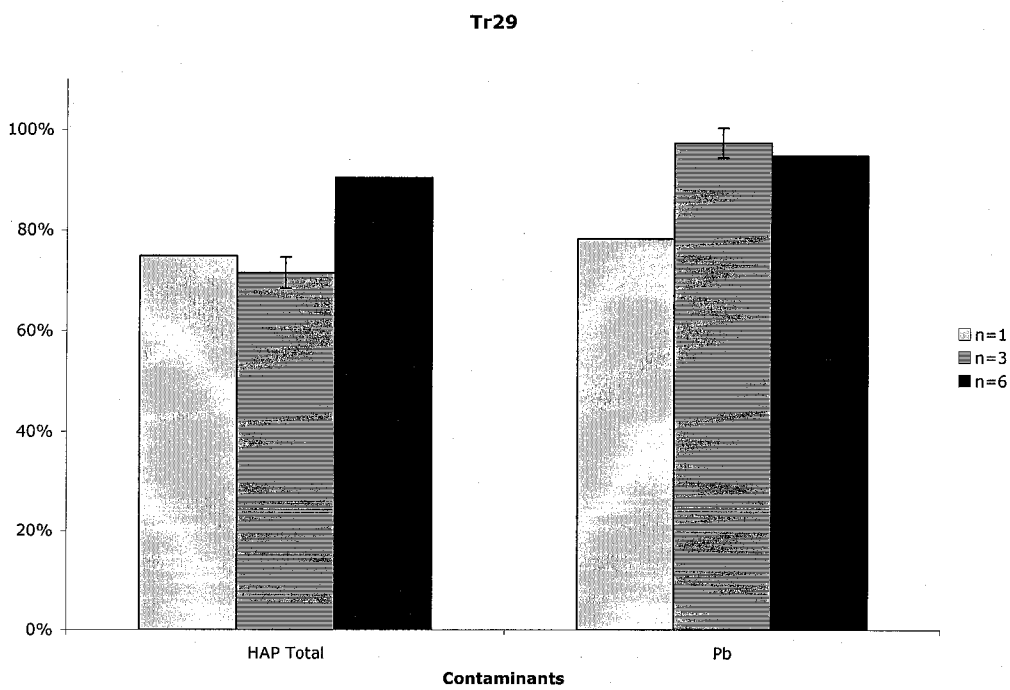
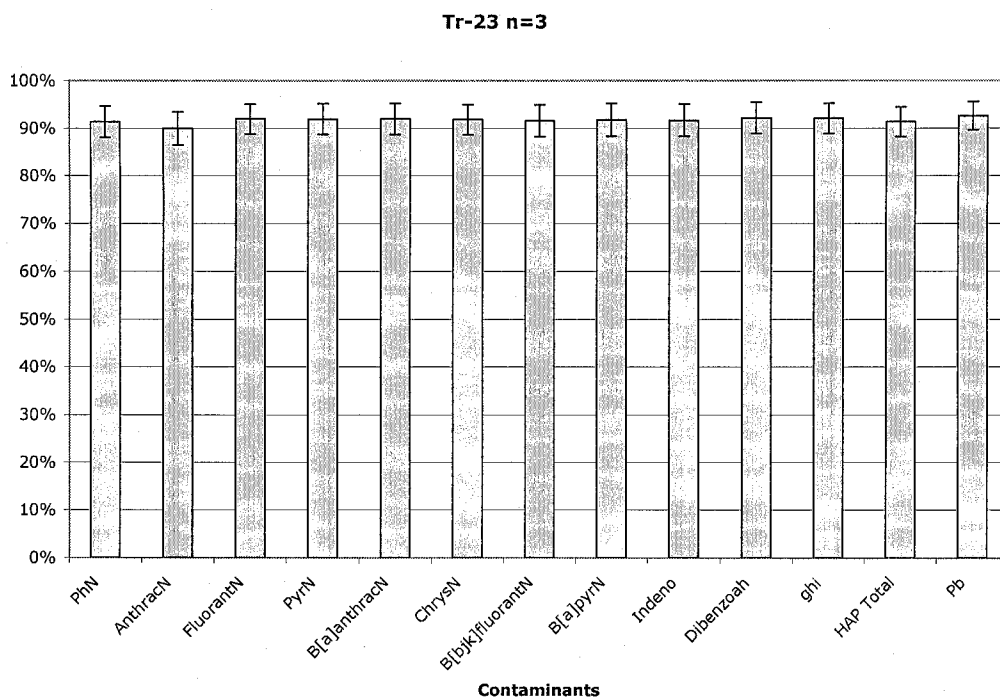


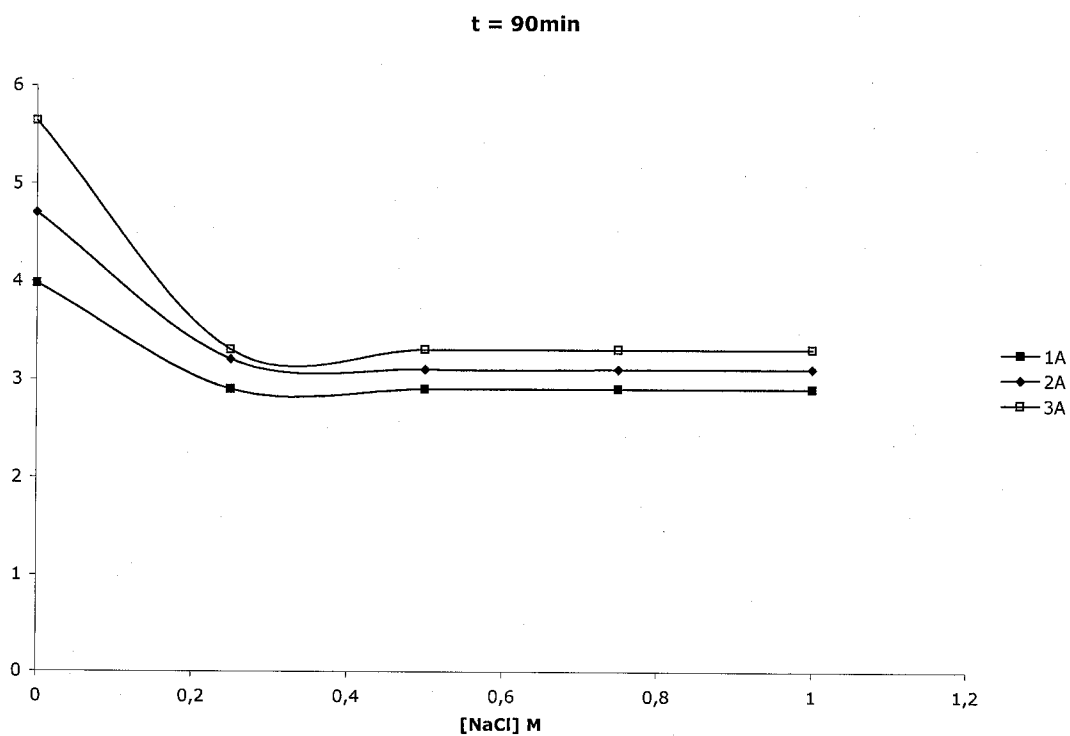
Figure 19



**Figure 20**



**Figure 21**



**Figure 22**

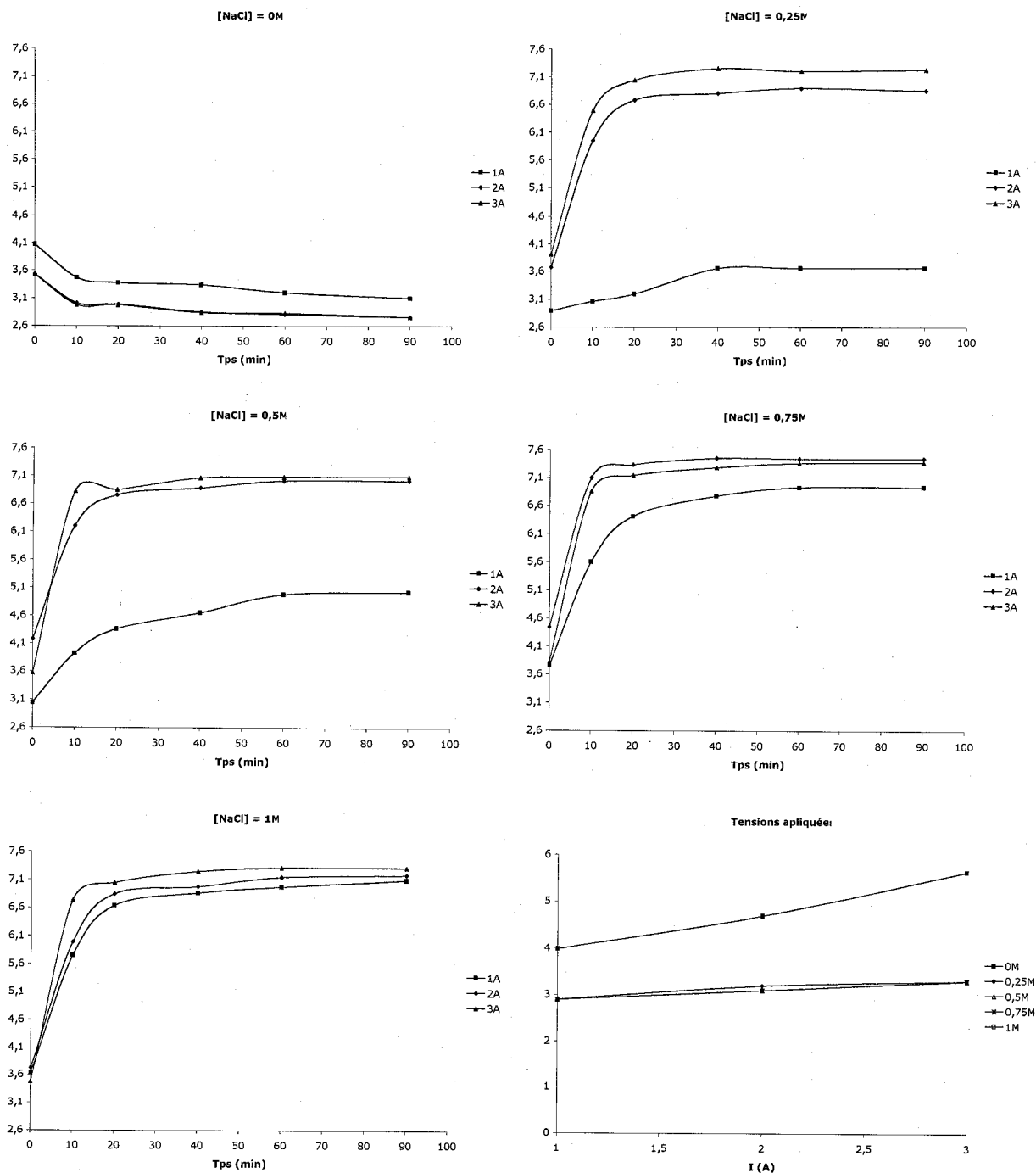
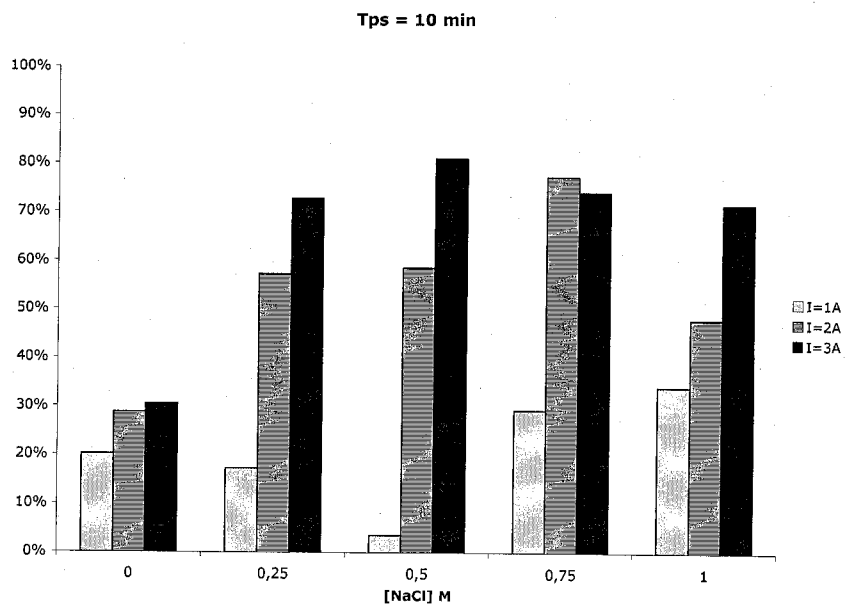
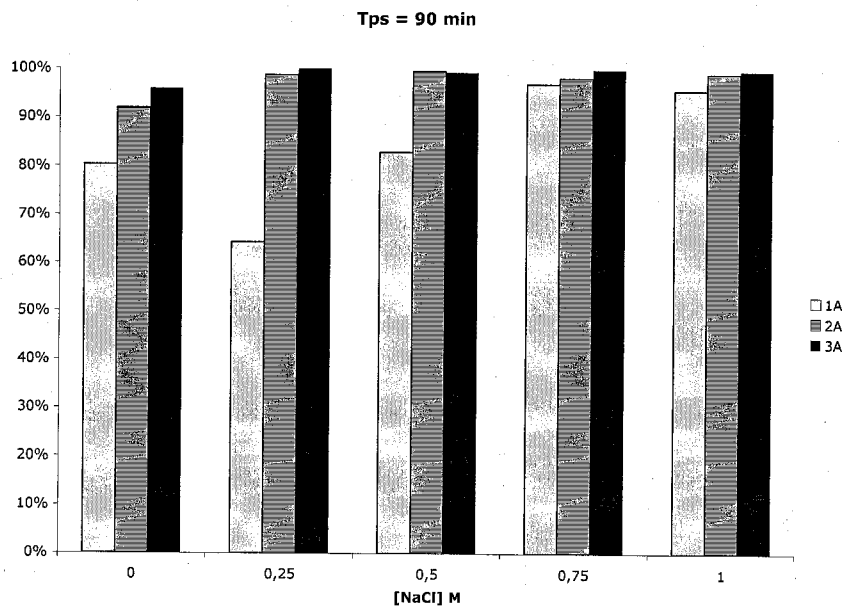


Figure 23



**Figure 24**

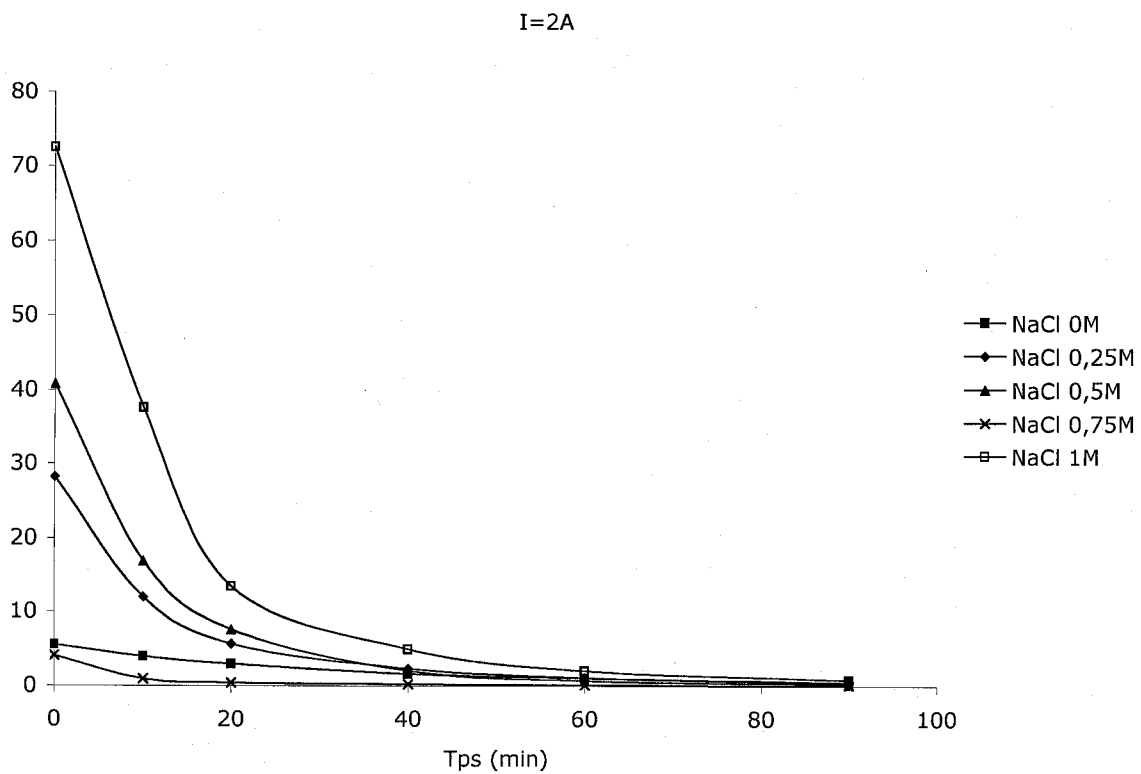
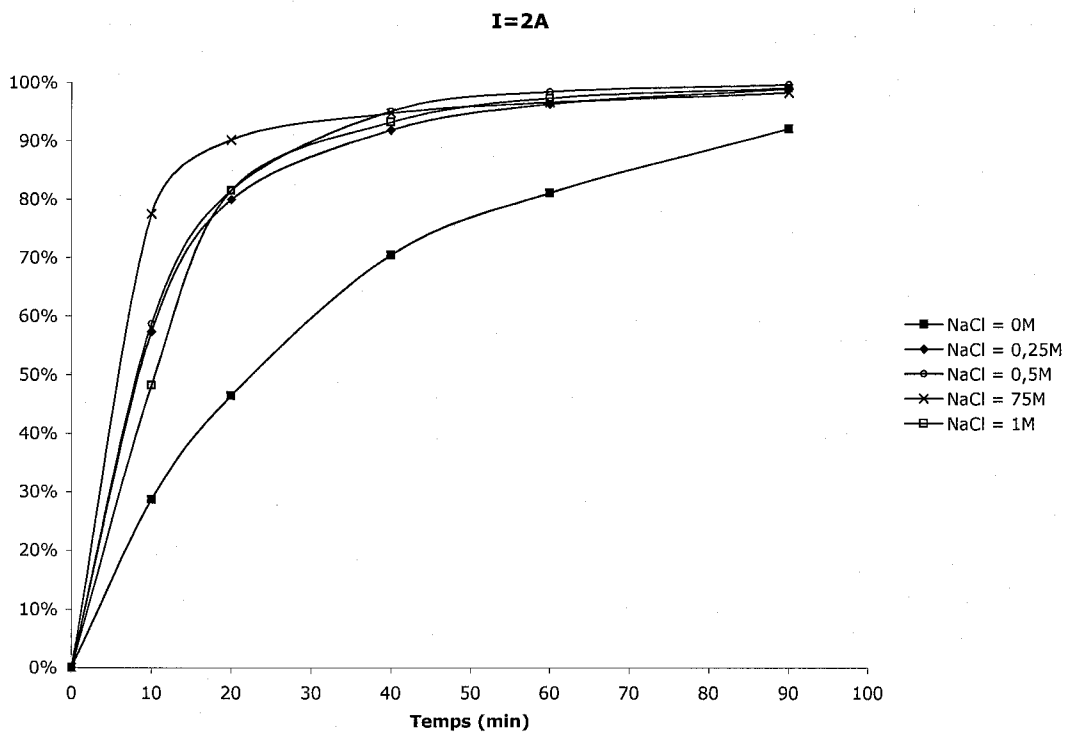


Figure 25



**Figure 26**

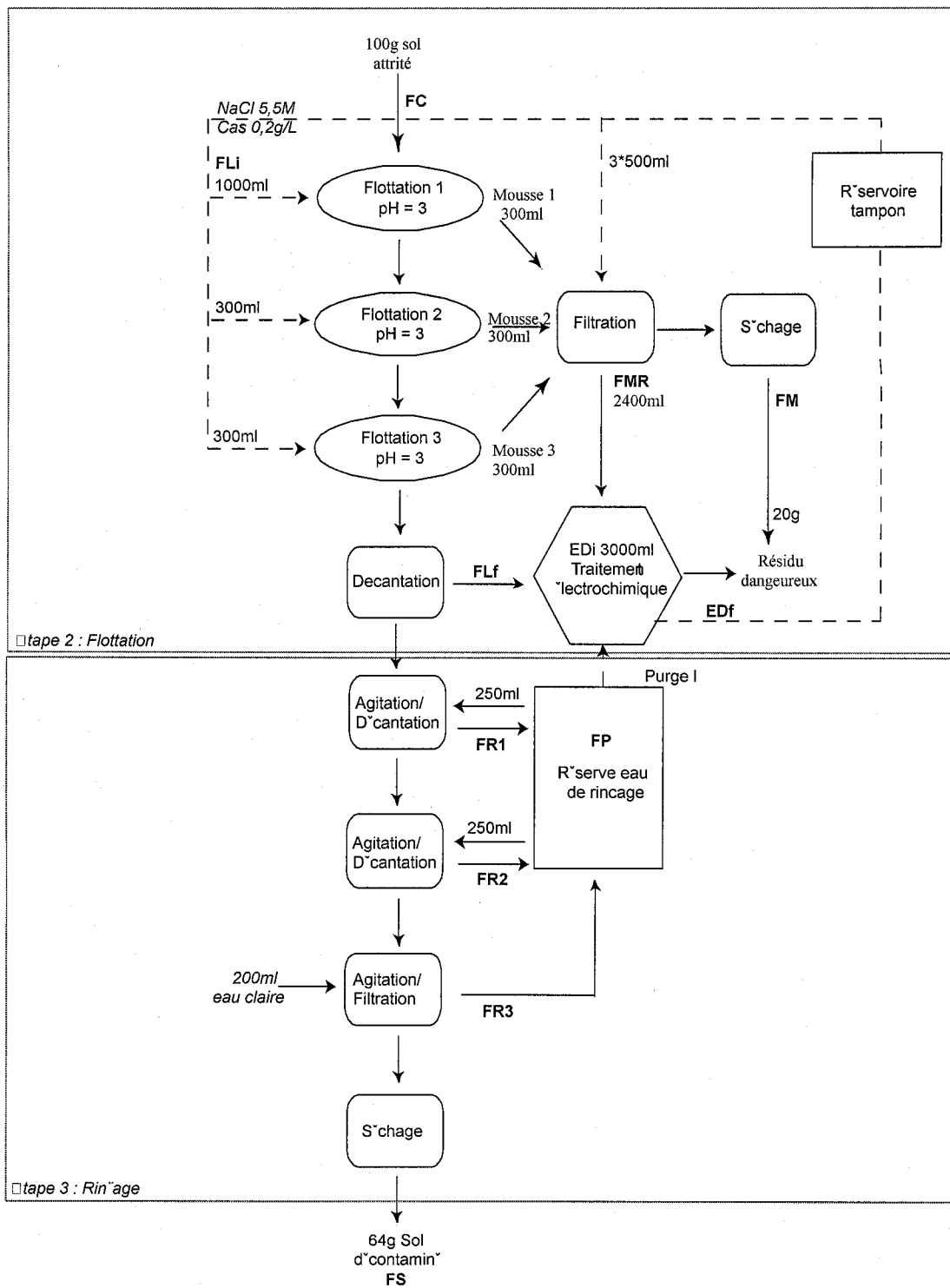
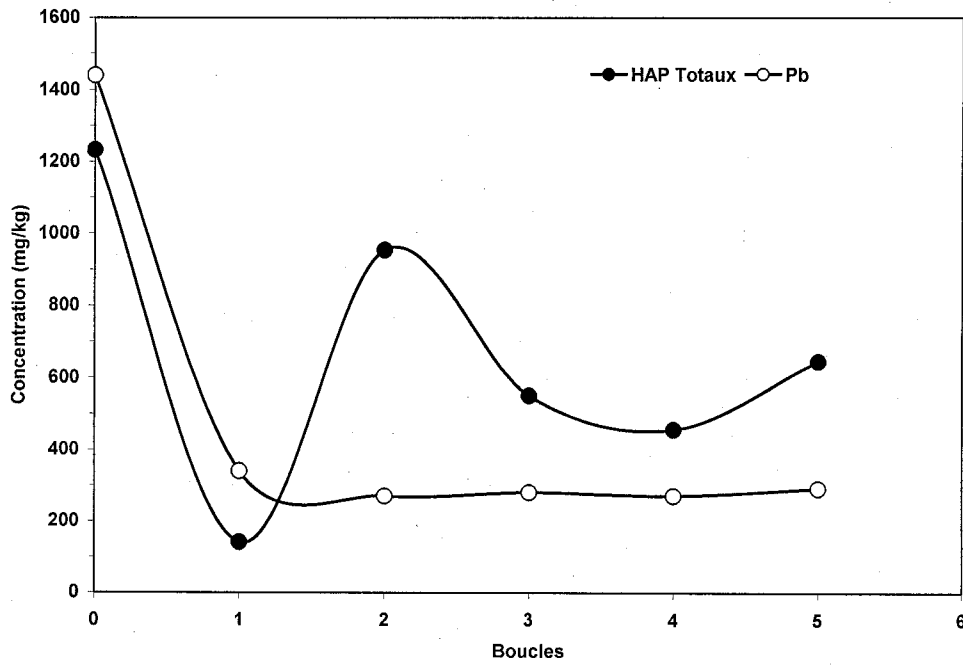


Figure 27

**Figure 28**

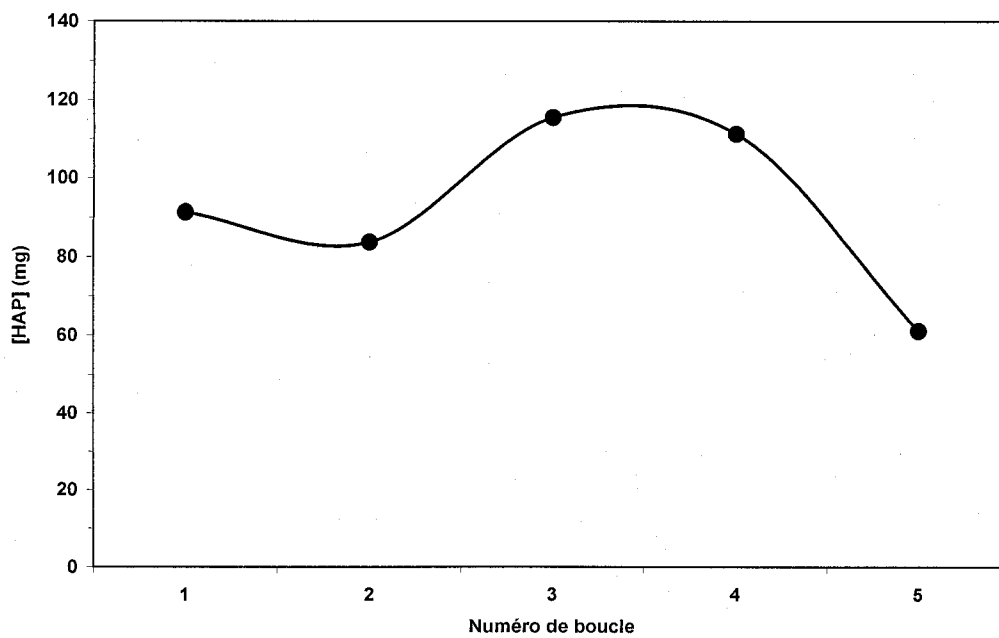
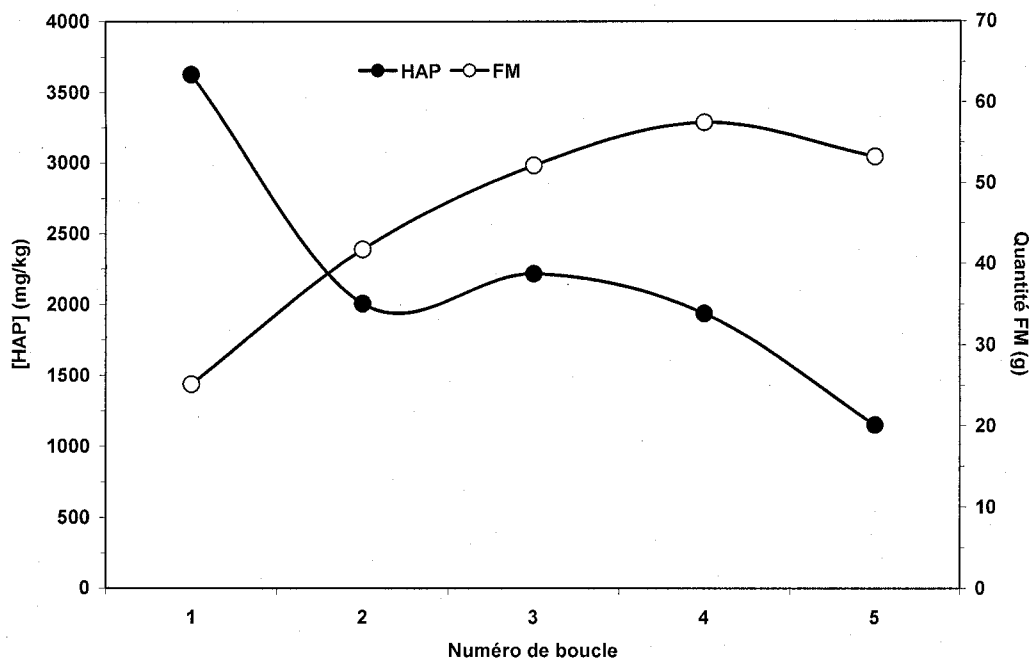


Figure 29

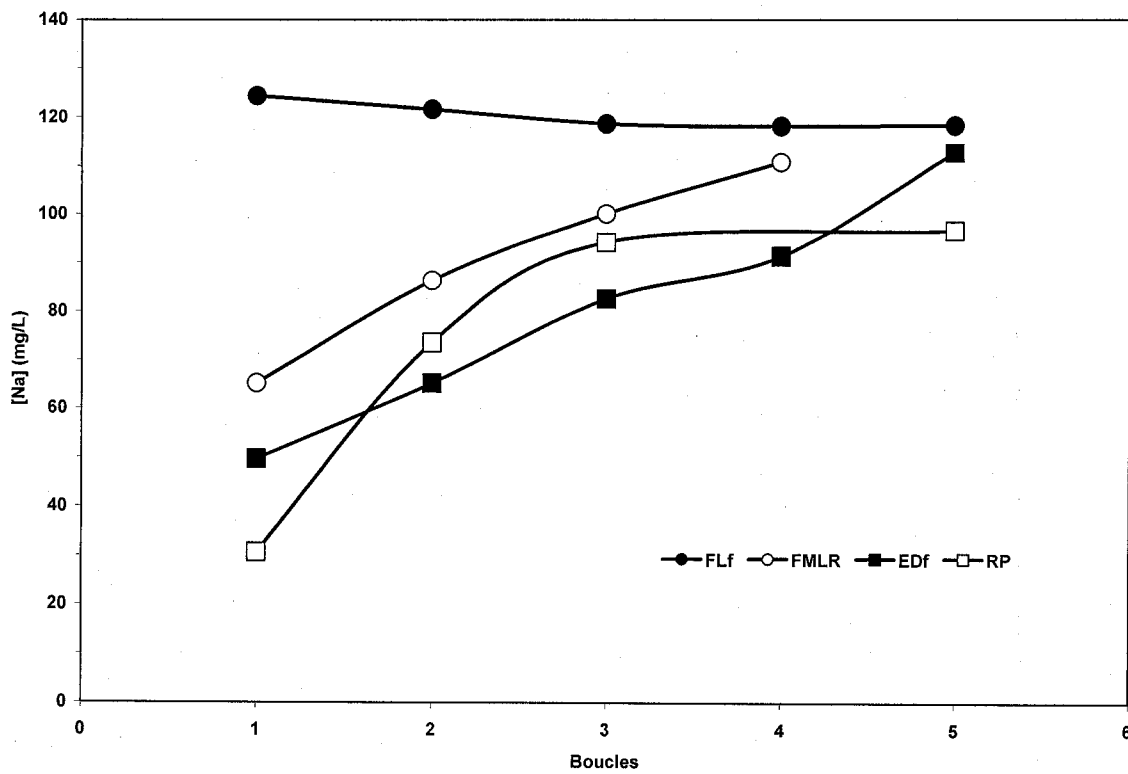


Figure 30

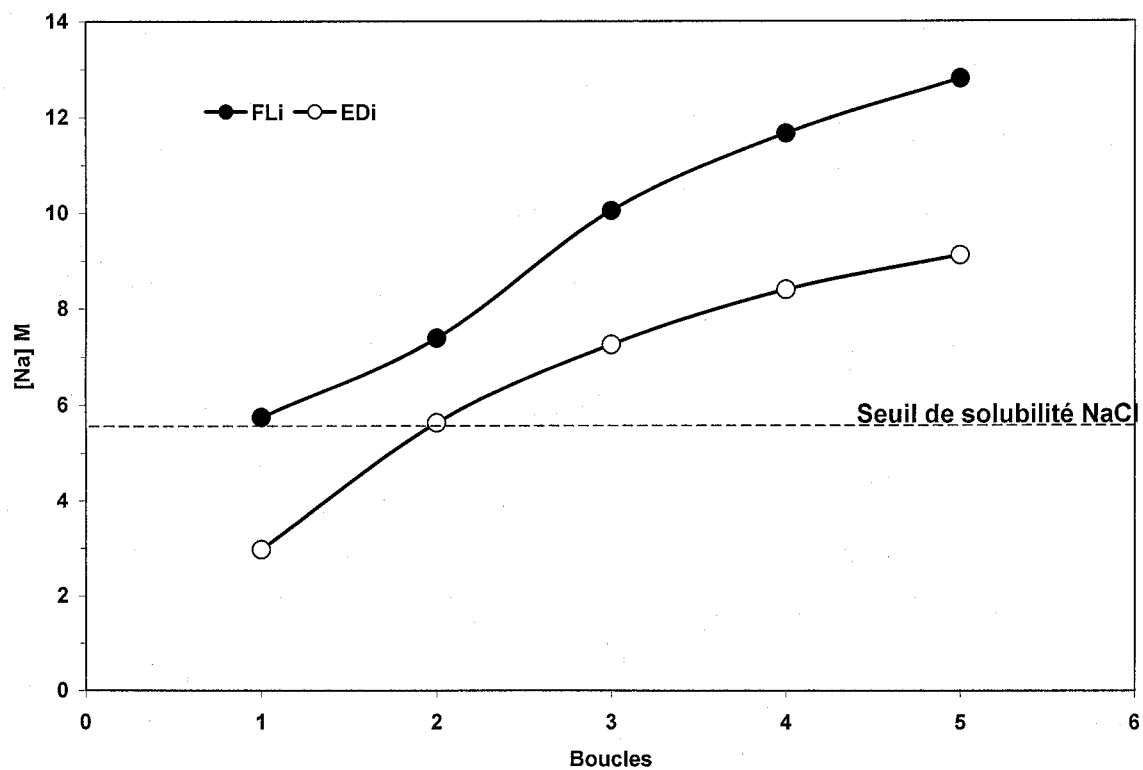


Figure 31

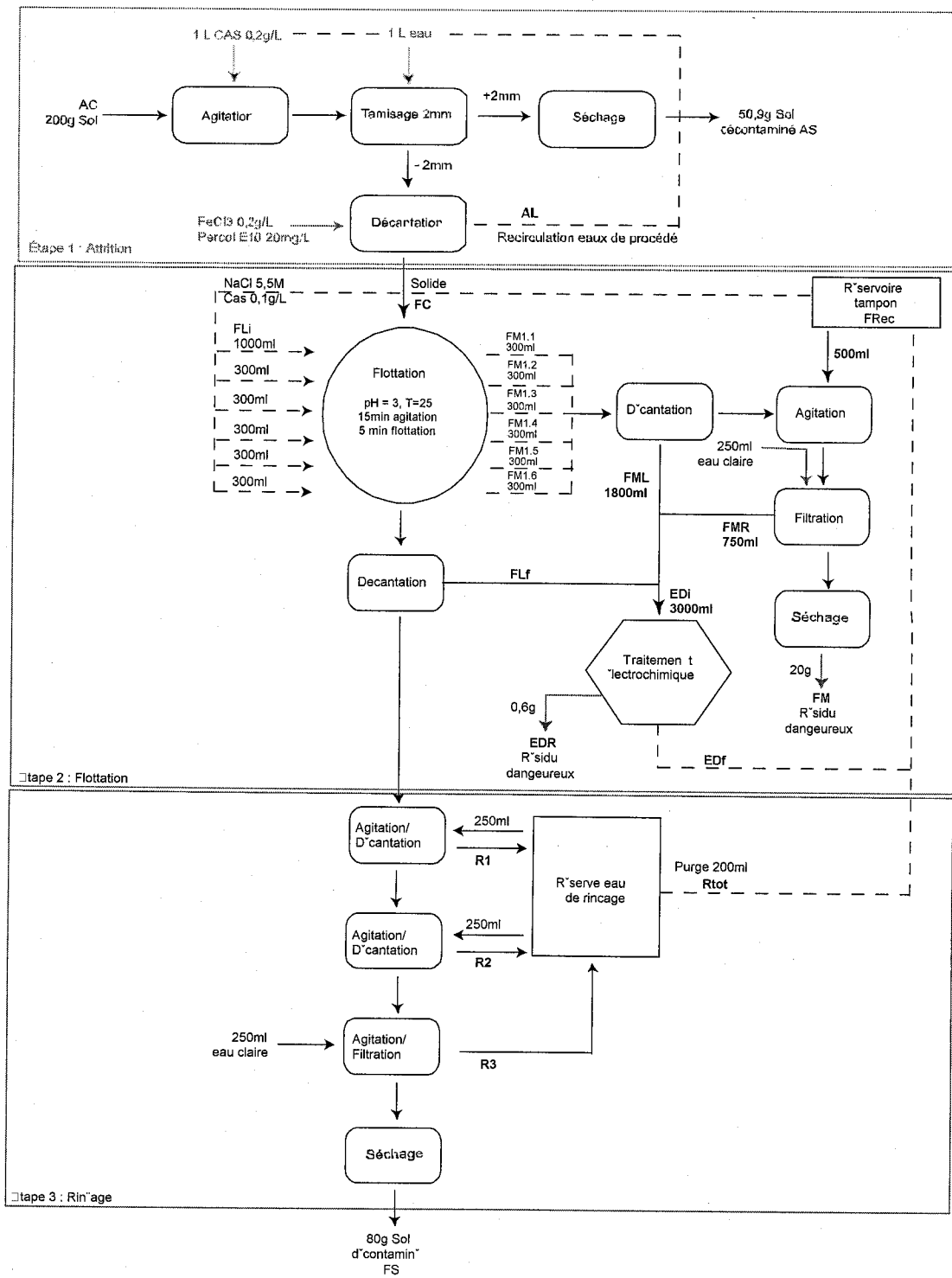


Figure 32

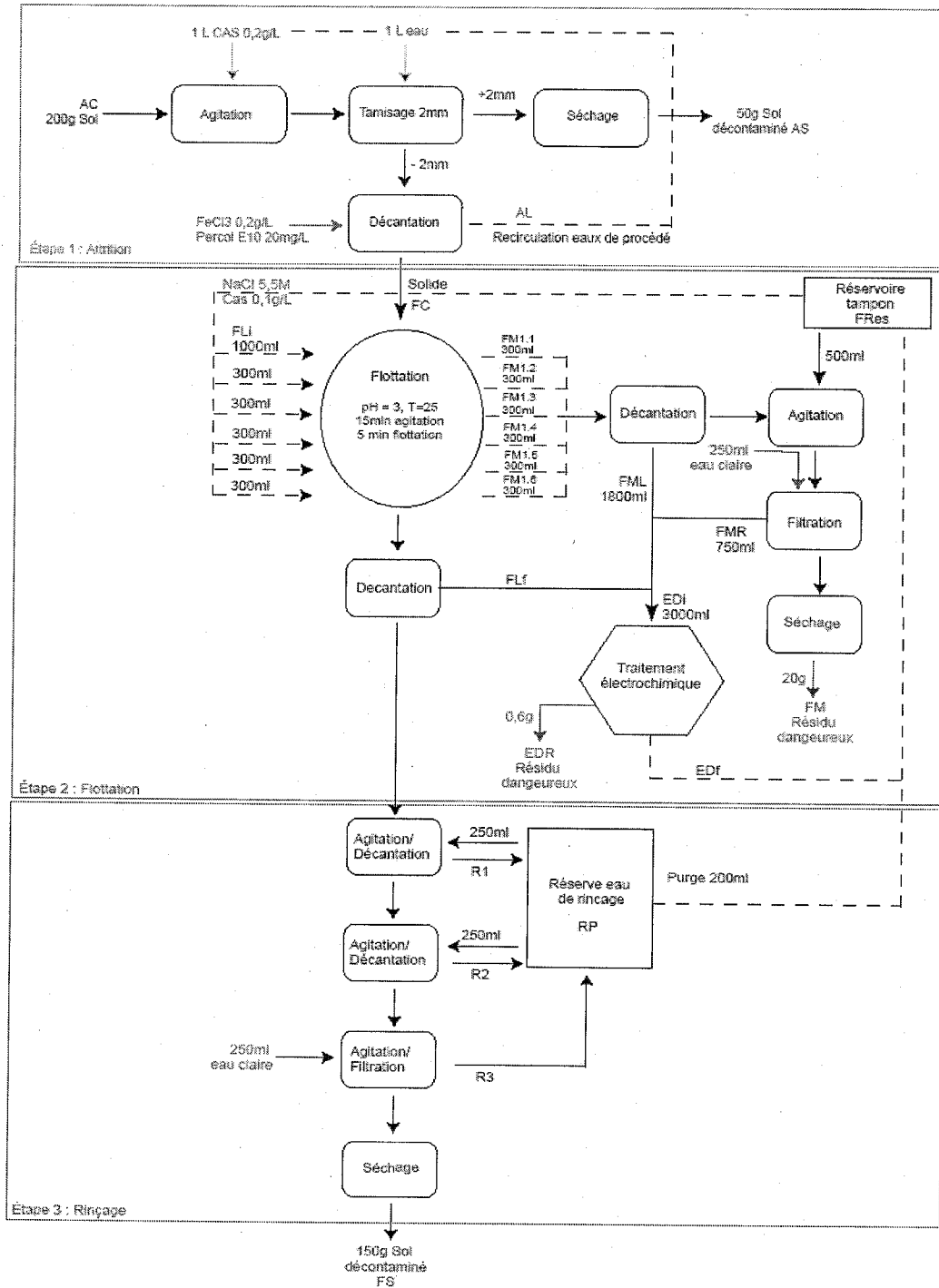


Figure 33

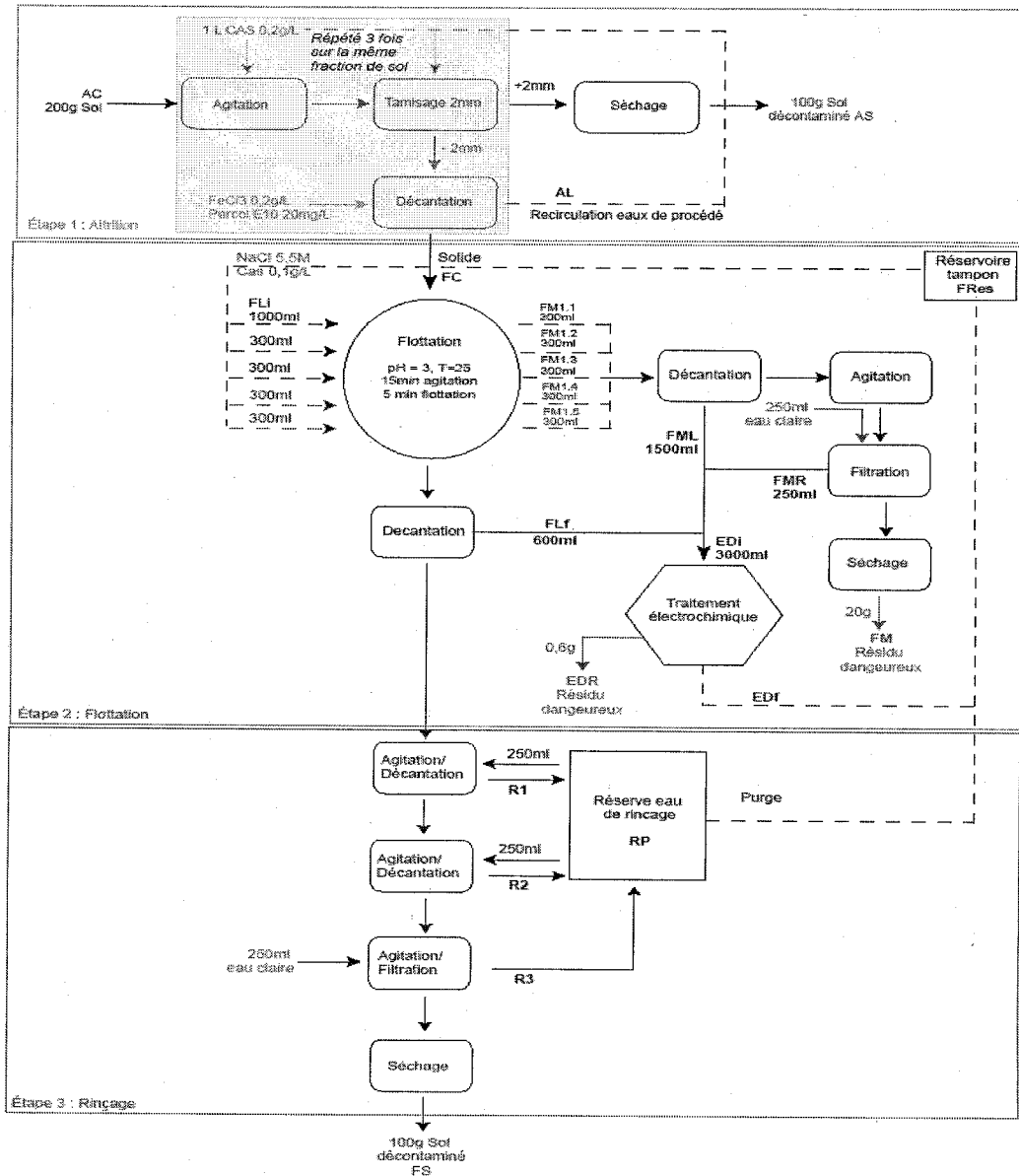
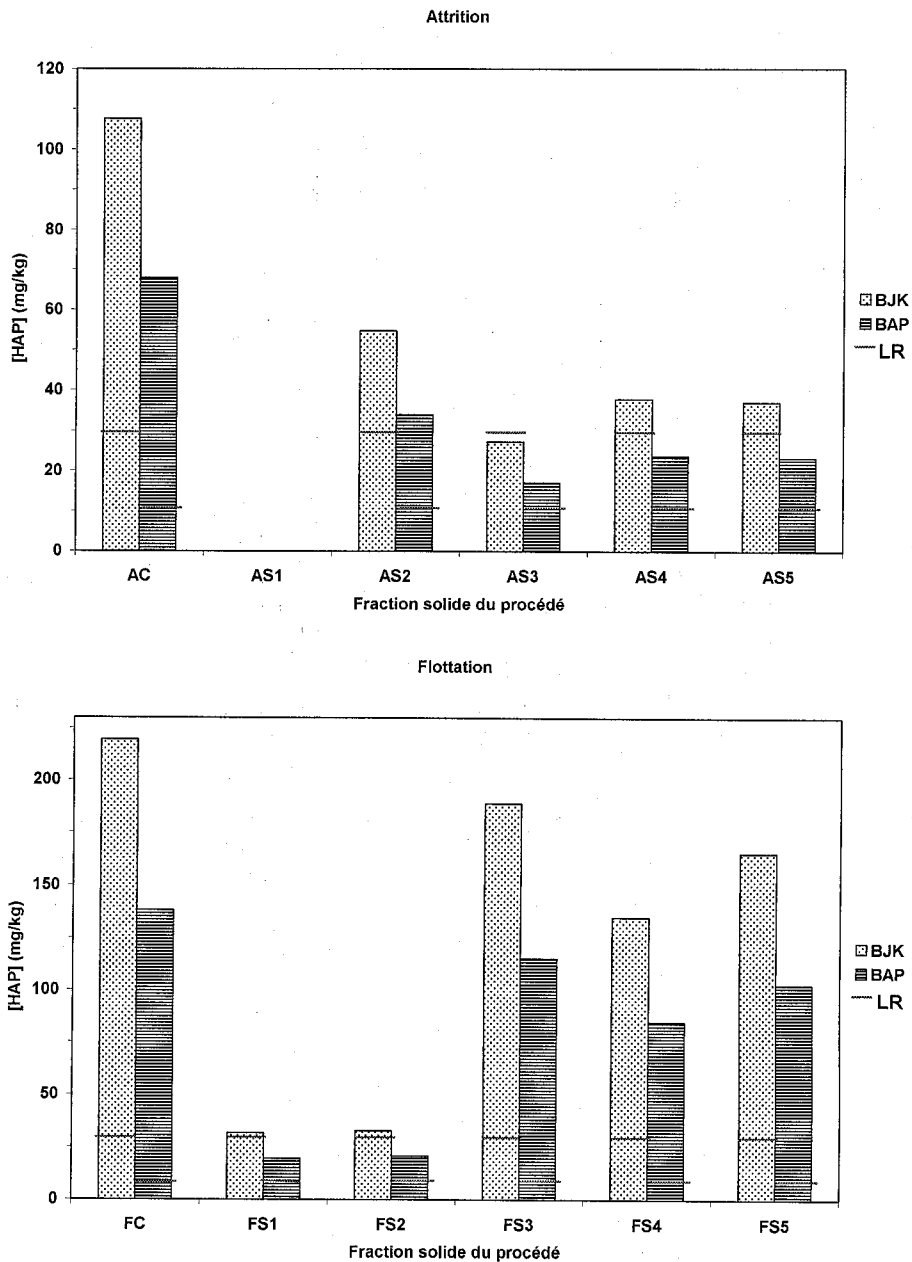


Figure 34



**Figure 35**

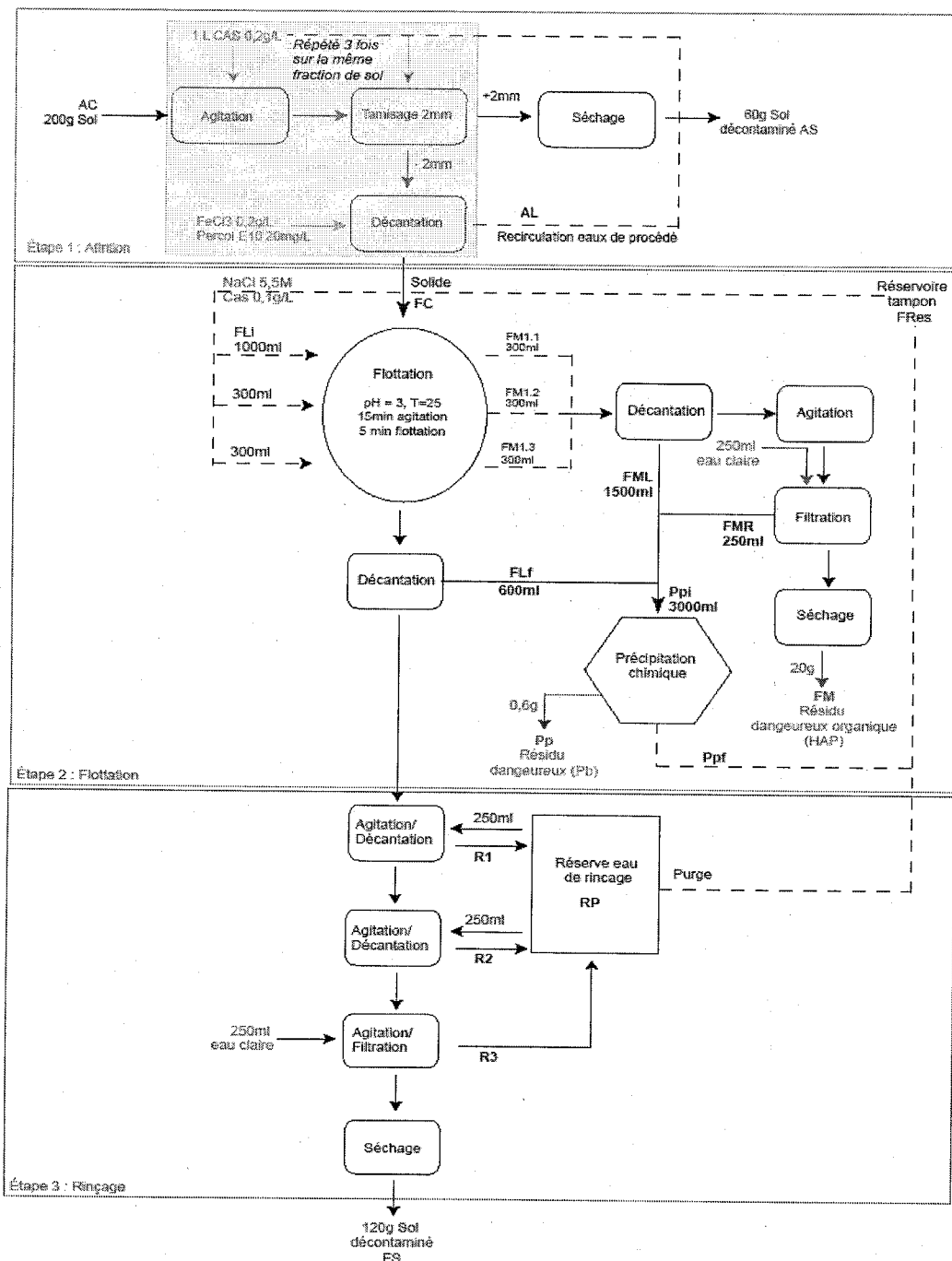
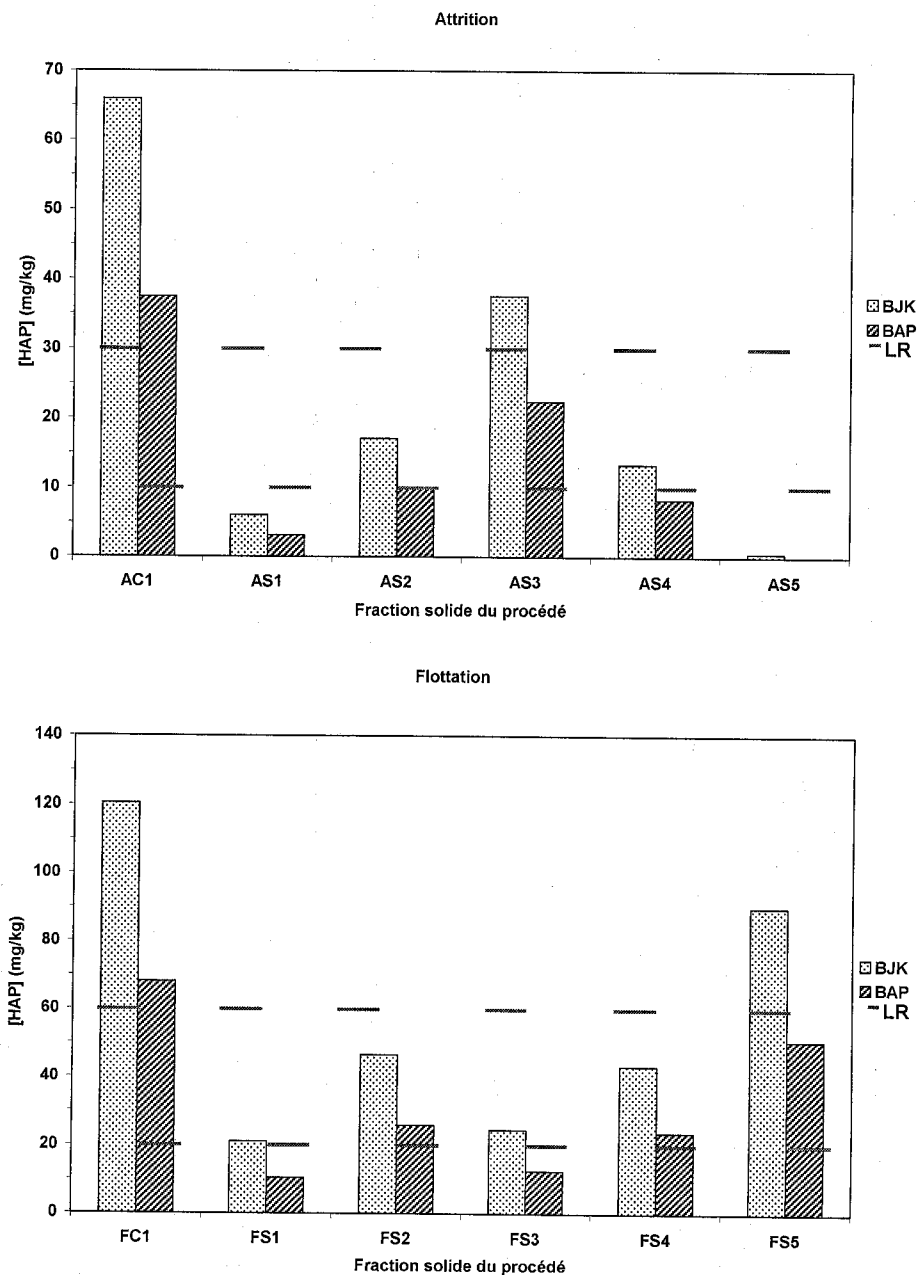


Figure 36



**Figure 37**

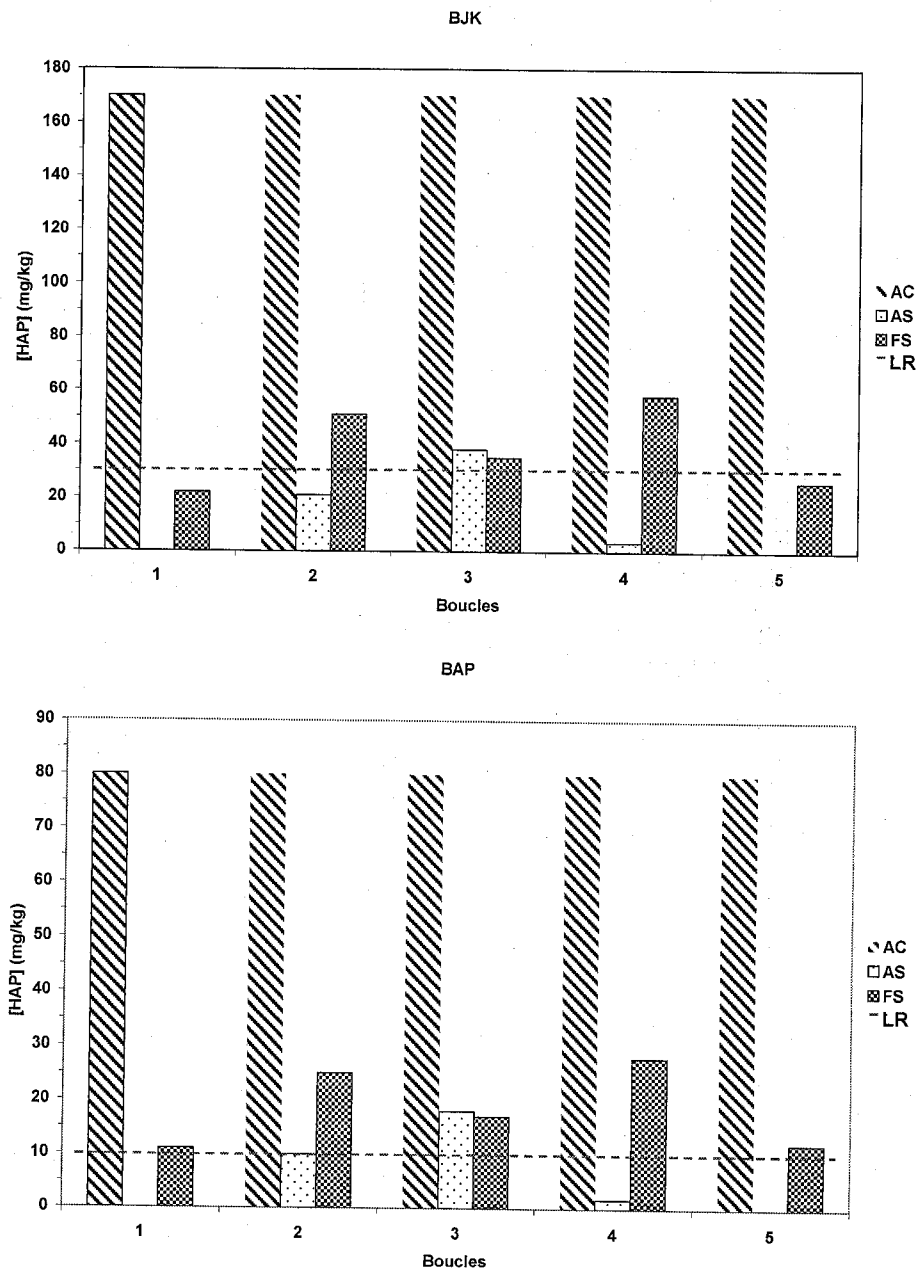


Figure 38

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CA2008/001766

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

CIB: *B09C 1/04* (2006.01) , *B09C 1/02* (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB: *B09C 1/04* (2006.01) , *B09C 1/02* (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2,154,532 (Newton) 25 janvier 1997 (25-01-1997)	34-38, 41, 43, 44
Y	pages 3 lignes 16-29 page 7 ligne 9-16 revendications 9, 13, 16	34-47
X	US 2006/0243662 A1 (Yim) 2 novembre, 2006 (02-11-2006)	34-37, 41
Y	paragraphe 0017 revendications 1, 6, 7	34-47
Y	Mulligan et al., An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil, <i>Chemosphere</i> , 2004, vol. 57, no9, pp. 1079-1089. page 1085	34-47
Y	Mulligan et al., Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil : a review, <i>Engineering geology</i> , 2001, vol. 60, no 1-4 pp. 371-380.	34-47

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 décembre 2008 (18-12-2008)

Date of mailing of the international search report

30 janvier 2009 (30-01-2009)

Name and mailing address of the ISA/

Facsimile No.

Authorized officer

Laurent de Camprieu 819- 994-0249

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2008/001766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Blais et al. Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation, <i>Water, Air, &amp; Soil Pollution</i> , DOI: 10.1007/s11270-008-9819-4 ISSN: 0049-6979 (Print) 1573-2932 (Online), Springer, 11-08-2008.	1-47
Y	JP 2002086128 A2 (Shimizu Constr Co Ltd) 26 mars 2002 (26-03-2002) résumé	34-47
Y	CA 2 450 242 A1 (Graham et al.) 19 décembre 2002 (19-12-2002) page 2 lignes 5-9 page 8 lignes 16-21 revendications 1, 14, 23-32, 40, 45	34-47
Y	CA 2 119 021 (Fristad et al.) 15 avril 1993, (15-04-1993) page 3 ligne 23 revendications 1-80	34-47
Y	WO 2004/090156 A2 (Leharme et al.) 21 octobre 2004, (21-10-2004) résumé pages 7-8	45-47
Y	US 6,770,607 B2 (Chen et al.) 3 août 2004 (03-08-2004) colonne 8 lignes 47-48	42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CA2008/001766

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA 2154532A1	25-01-1997	CA 2154532C EP 0756904A2 EP 0756904A3	29-06-2004 05-02-1997 20-08-1997
US 2006243662A1	02-11-2006	US 7338678B2	04-03-2008
JP 2002086128A	26-03-2002	JP 3671346B2	13-07-2005
CA 2450242A1	19-12-2002	AT 324165T AU 2002312679B2 CN 1538864A CN 100415334C DE 60210966D1 EP 1401552A1 EP 1401552B1 MX PA03011605A NO 20035536D0 US 6904919B2 US 7118631B2 US 2002185158A1 US 2005056300A1 WO 02100508A1	15-05-2006 29-11-2007 20-10-2004 03-09-2008 01-06-2006 31-03-2004 26-04-2006 07-03-2005 11-12-2003 14-06-2005 10-10-2006 12-12-2002 17-03-2005 19-12-2002
CA 2119021A1	15-04-1993	AU 663728B2 AU 2582492A DE 69222949D1 DE 69222949T2 EP 0619764A1 EP 0619764B1 EP 0745438A2 EP 0745438A3 EP 0745439A2 EP 0745439A3 MX 9206692A1 PH 31149A US 5494649A US 5505925A US 5660806A US 5744107A US 5785935A WO 9306952A2 WO 9306952A3	19-10-1995 03-05-1993 04-12-1997 18-06-1998 19-10-1994 29-10-1997 04-12-1996 24-02-1999 04-12-1996 24-02-1999 28-02-1994 20-03-1998 27-02-1996 09-04-1996 26-08-1997 28-04-1998 28-07-1998 15-04-1993 27-05-1993
WO 2004090156A2	21-10-2004	EP 1616022A2 GB 0308546D0 WO 2004090156A3	18-01-2006 21-05-2003 20-01-2005
US 6770607B2	03-08-2004	AU 2003260359A1 US 2004053797A1 WO 2004024101A1	30-04-2004 18-03-2004 25-03-2004



C (suite). DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
P, X	Blais et al. Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation, <i>Water, Air, &amp; Soil Pollution</i> , DOI: 10.1007/s11270-008-9819-4 ISSN: 0049-6979 (Print) 1573-2932 (Online), Springer, 11-08-2008.	1-47
Y	JP 2002086128 A2 (Shimizu Constr Co Ltd) 26 mars 2002 (26-03-2002) résumé	34-47
Y	CA 2 450 242 A1 (Graham et al.) 19 décembre 2002 (19-12-2002) page 2 lignes 5-9 page 8 lignes 16-21 revendications 1, 14, 23-32, 40, 45	34-47
Y	CA 2 119 021 (Fristad et al.) 15 avril 1993, (15-04-1993) page 3 ligne 23 revendications 1-80	34-47
Y	WO 2004/090156 A2 (Lehame et al.) 21 octobre 2004, (21-10-2004) résumé pages 7-8	45-47
Y	US 6,770,607 B2 (Chen et al.) 3 août 2004 (03-08-2004) colonne 8 lignes 47-48	42

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**  
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°  
PCT/CA2008/001766

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
CA 2154532A1	25-01-1997	CA 2154532C EP 0756904A2 EP 0756904A3	29-06-2004 05-02-1997 20-08-1997
US 2006243662A1	02-11-2006	US 7338678B2	04-03-2008
JP 2002086128A	26-03-2002	JP 3671346B2	13-07-2005
CA 2450242A1	19-12-2002	AT 324165T AU 2002312679B2 CN 1538864A CN 100415334C DE 60210966D1 EP 1401552A1 EP 1401552B1 MX PA03011605A NO 20035536D0 US 6904919B2 US 7118631B2 US 2002185158A1 US 2005056300A1 WO 02100508A1	15-05-2006 29-11-2007 20-10-2004 03-09-2008 01-06-2006 31-03-2004 26-04-2006 07-03-2005 11-12-2003 14-06-2005 10-10-2006 12-12-2002 17-03-2005 19-12-2002
CA 2119021A1	15-04-1993	AU 663728B2 AU 2582492A DE 69222949D1 DE 69222949T2 EP 0619764A1 EP 0619764B1 EP 0745438A2 EP 0745438A3 EP 0745439A2 EP 0745439A3 MX 9206692A1 PH 31149A US 5494649A US 5505925A US 5660806A US 5744107A US 5785935A WO 9306952A2 WO 9306952A3	19-10-1995 03-05-1993 04-12-1997 18-06-1998 19-10-1994 29-10-1997 04-12-1996 24-02-1999 04-12-1996 24-02-1999 28-02-1994 20-03-1998 27-02-1996 09-04-1996 26-08-1997 28-04-1998 28-07-1998 15-04-1993 27-05-1993
WO 2004090156A2	21-10-2004	EP 1616022A2 GB 0308546D0 WO 2004090156A3	18-01-2006 21-05-2003 20-01-2005
US 6770607B2	03-08-2004	AU 2003260359A1 US 2004053797A1 WO 2004024101A1	30-04-2004 18-03-2004 25-03-2004