EA 4592 G&E
Géoressources & Environnement

Université Michel de Montaigne Bordeaux 3

Bordeaux INP ENSEGID

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3

École Doctorale Montaigne Humanités (EA 4592 G&E)

Discipline: Science et Technologie
Spécialité: Sciences de la Terre

présentée par

Alexandre Bordenave

pour obtenir le grade de:

Docteur de l'Université Michel de Montaigne

Traitement in situ des HAPs par co-injection air-vapeur: mécanismes physico-chimiques et optimisation énergétique

---

Directeurs de thèse: M. Olivier Atteia, M. Abel Maunoury

Thèse soutenue le 02 07 2015 devant le jury composé de:

M.	Pierre Faure	Chargé de Recherche HDR, CNRS - Université de Lorraine	Rapporteur
M.	Daniel Broseta	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M.	Holger Class	Professeur, Université de Stuttgart	Examinateur
M.	Frédéric Périé	Docteur, TOTAL S.A	Examinateur
M.	Olivier Atteia	Professeur, IPB - ENSEGID	Examinateur
M.	Abel Maunoury	Ingénieur, TOTAL S.A	Invité

Résumé

La contamination du milieu naturel, notamment des aquifères, par des hydrocarbures lourds de type HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique) se révèle être une pollution pérenne très difficile à traiter. La dépollution de ces sous-sols par un traitement in situ efficace et peu coûteux constitue encore aujourd'hui un challenge. Cette étude cible une technique de co-injection air-vapeur en zone saturée comme alternative aux techniques thermiques et chimiques en vigueur pour le traitement de cette catégorie d'hydrocarbures.

Une première partie expérimentale introductive estime l'influence d'un simple traitement vapeur sur la libération de HAPs par les matrices de sol au sein de l'aquifère, montrant la nécessité de coupler à ce procédé une technique d'oxydation chimique. Si le front de vapeur permet de mobiliser totalement les composés légers, les concentrations des composés les plus lourds augmentent en phase dissoute (augmentation des fractions molaires des composés résiduels).

Réalisées en milieu fermé, dans des conditions de température dictées par l'injection de vapeur (120 °C), des expériences en laboratoire ont permis de caractériser et de quantifier les réactions d'oxydation chimique mises en jeu. Les résultats démontrent une efficacité modérée de l'oxydation à moyenne température. Des sous-produits de réaction sont identifiables et quantifiables à compter de plusieurs semaines de réaction. A l'inverse l'étude met en évidence l'absence totale de minéralisation, démontrant que l'analyse du CO_2 ne peut renseigner sur l'évaluation du phénomène d'oxydation. Hormis la réactivité par oxydation, les conclusions de l'étude montrent que la technique favorise la sorption irréversible des composés organiques en surface des matrices de sol. Ces phénomènes de sorption sont très marqués en présence d'argile ou de matière organique naturelle dans le milieu et augmentent au cours du temps. La technique HPO se pose donc en traitement de soutien à l'injection de vapeur par oxydation mais surtout par stabilisation de la zone de contamination.

Enfin nous nous sommes intéressés aux problématiques liées à l'injection d'eau chaude et de vapeur dans un sous-sol au travers d'expériences sur site. La technique d'injection de vapeur étant financièrement et énergétiquement coûteuse, des solutions techniques ont été proposées, appliquées et modélisées. Il en ressort une comparaison en bilans énergétiques pour différents modes d'injection, permettant de mieux appréhender les véritables besoins d'une telle technique. Parmi les paramètres influents, le rayon d'influence est un paramètre essentiel qui conditionne la distance entre chaque puits pour une efficacité optimale. Les résultats de l'étude démontrent que dans certains scénarios d'injection (injection à grande profondeur) le préchauffage de la zone d'étude par injection d'eau chaude couplé à un pompage en profondeur permettra d'accroître significativement le rayon d'influence et d'améliorer le bilan énergétique du traitement global. Les principaux résultats de la thèse sont comparés aux autres études sur l'injection de vapeur

pour dégager les meilleures conditions d'application de cette technique, et mettre en évidence les verrous techniques ayant pu être levés au cours de la thèse.

Abstract

PAHs are the largest, ubiquitous and carcinogenic environmental chemical groups. In a context of polluted soil remediation, today it is still a challenge to reach an effective in situ treatment. This study aims to evaluate as an alternative way the potential of a technology combining a thermal process (injection of steam) and a chemical process (co-injection of air) in the saturated zone.

A first introductory experimental section considers the influence of a single steam treatment on the release of PAHs from soil matrices within the aquifer. Results prove the necessity of coupling a chemical oxidation technique with this process. If the steam front allows to recover light compounds, concentrations of heavier compounds in the dissolved phase are more important after the steam treatment (molar fractions of residual compounds increase).

In order to study the fate of PAHs in polluted soils under medium temperature oxidation, numerous experiments in presence of soil spiked matrices were carried out in closed reactors. The catalytic potential of different mineral surfaces was investigated by studying reactivity of different PAHs. Results demonstrate that the efficiency of oxidation remains moderate. They suggest a lack of mineralization and reactions producing partly polycyclic aromatic compounds (PACs) with equivalent molecular weight as the initial contaminants. Along short term experiments (9 days), the major effect of heating is an increase in irreversible sorption of original compounds. Interestingly, this sorption mostly occurs in presence of natural organic matter and oxygen in the gas phase, suggesting a specific reactivity of the natural organic matter. In long term experiments (6 months), new oxygenated PACs were formed and remained fixed on the solid phase. Consequently, air oxidation catalyzed by minerals and natural organic matter may be a new pathway concerning PAH stabilization in soils.

The steam injection technique is still considered as a costly technique. In this last part some technical solutions have been proposed, implemented and modelized. The economic aspect of some injection cases are compared, based on the results of a real field application and some general calculations regarding the costs of wells and energy. Among influential parameters, the radius of influence is a key parameter that determines the distance between each well for an optimum efficiency. The results of this study show that in some scenarios of injection (when the injection takes place in a deeper zone), a preheating phase can be an interesting option to reduce the financial costs of the technique. The main results of the thesis are compared with other steam injection studies to identify the best conditions for the technique application.

Remerciements

Avant toute chose je remercie sincèrement les membres du jury ayant accepté de juger mon travail. Merci à Daniel Brosetta et Pierre Faure d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Merci à Frederic Perie et Holger Class d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à commencer par remercier mon directeur de thèse Olivier Atteia. Olivier, j'ai passé trois formidables années à tes côtés. J'ai découvert un super scientifique et une personne très humaine. Un grand merci pour ton accompagnement et pour tout ce que tu m'as transmis et apporté durant ces trois années.

Cette thèse a été permise grâce au financement de l'entreprise TOTAL S.A. Je souhaite remercier ici tout particulièrement mon superviseur entreprise Abel Maunoury pour avoir eu confiance en moi, pour ses conseils et son investissement dans le projet. J'associe également à cette réussite Sébastien Dehez.

Ce manuscrit vient clôturer mes trois années de thèse, menées dans un environnement de travail formidable. De fait je remercie l'ensemble du personnel de l'ENSEGID et d'Innovasol pour m'avoir permis d'évoluer dans une superbe ambiance de travail. Merci à : Alexandre, Alain, Michel, Jean Marie, Olivier, Adrian, Samia, Sandrine, Philippe, Carine, Corinne, Serge, Léa, Nesrine, Laurent, François, Franck, Seb, Alicia, Christine, Maïlys, Suzie, Florence, Sarah.

Un grand merci à l'ensemble des doctorants (anciens et actuels) et post-doctorants avec qui j'ai partagé de très bons moments: Hugo, Yohann, Elicia, Célestine, Nazeer, Yohana, Morgan, Jessy, Benoit, Amélie, Jimmy, Cédric, Manon, Remy, Nico, Aurelie, Florie, Wei.

Un clin d'oeil particulier à tous mes collègues de bureau qui se sont succédés durant 3 ans avec qui j'ai aimé échanger et rigoler. Merci Fanny, Estefania, Florian, Clément et Johan (oui je te mets dans cette catégorie parce qu'à la fin on a passé tellement de temps à se motiver pour finir dans le bon timing).

Tout ce travail n'aurait pas été possible sans la science technique de Marian. Heureux d'avoir pu travailler pendant trois ans à tes côtés. Plus qu'un collègue je me suis découvert un frère et j'espère que l'on aura très vite l'occasion de retravailler ensemble. Petite dédicace pour Neela et Laetitia.

Dans les moments de doutes il y a toujours quelques notes de guitare partagées avec Raph. "Wonderwall", plus qu'un titre une légende à présent! Merci mon pote pour tous ces moments. Pour mon retour à Bordeaux oublie pas de réserver une table au POOL avec Marian!

Je vais terminer ces quelques lignes par remercier toute ma famille, mes parents et ma soeur. Merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, pour m'avoir permis d'en arriver là. Je vous dois énormément et je ne vous remercierai jamais assez. En espérant que vous serez toujours fiers de moi.

Enfin merci à ma princesse qui partage ma vie depuis maintenant trois années. Merci pour tout ce que tu m'apportes au quotidien, pour tes sourires et ton amour. Le futur est à nous...

Une très grande pensée à mon grand père, ma grand mère et mon oncle qui nous ont quitté durant ces trois années, je vous dédis ce travail.

Avant Propos

Cette thèse a été réalisée de mai 2012 à mai 2015 à l'ENSEGID (Institut EGID au début de ce travail de recherche), au sein de l'Equipe d'Accueil 4592 "GéoRessources & Environnement" de l'Université Michel de Montaigne à Bordeaux. Il s'agit d'une thèse Cifre, co-financée par l'ANRT et l'entreprise TOTAL S.A. Ces travaux de recherche ont été menés sous la direction scientifique d'Olivier Atteia - ENSEGID, et d'Abel Maunoury - TOTAL S.A.

Ce projet a été mené grâce à la participation des collègues de l'EA 4592 et du service environnement du Pôle d'Etude et de Recherche de Lacq. Un grand remerciement à l'ensemble des deux équipes pour leur aide et leur coopération dans ces travaux de thèse.

Plusieurs collaborations ont été menées durant ces trois années. Ainsi j'adresse un remerciement tout particulier à l'Université de Stuttgart et plus précisément à Kilian Weishaupt et Holger Class pour nos échanges et travaux sur la partie modélisation du procédé d'injection vapeur. Enfin un grand merci aux différents laboratoires bordelais, laboratoire CESAMO de l'Université Bordeaux 1 et laboratoire TREFLE de l'i2M, ayant rendu possible la réalisation d'une large gamme de tests analytiques.





Liste des abréviations (1)

Abréviations	Signification
BASOL	Base de données sur les sites et sols pollués
BTEX	Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène
CAP	Composés Aromatiques Polycycliques
COV	Composés Organiques Volatils
CSS	Cyclic Steam Simulation
DC	Dichlorométhane
DNAPL	Dense Non Aquous Phase Liquids
DUS	Dynamic Underground Stripping
ERH	Electrical Resistivity Heating
ERT	Electrical Resistivity Tomography
ETP	Extraction Triple Phase
FET	Facteur d'Equivalence Toxique
FID	Flame Ionization Detector
FL-PRO	Florida Range Petroleum Organic
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPO	Hydrous Pyrolysis Oxidation
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
IPTD	In Pile Thermal Desorption
ISTD	In Situ Thermal Desorption
LCPE	Loi Canadienne pour la Protection de l'Environnement
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory
LNAPL	Light Non Aquous Phase Liquids
MCL	Maximum Contaminant Level
MES	Matière En Suspension
MS	Mass Spectrometry
MTBE	Methyl Tert-Buthyl Ether
NAPL	Non Aqueous Phase Liquids

Liste des abréviations (2)

Abréviations	Signification
PCB	Polychlorobiphényle
SAGD	Steam Assisted Gravity Drainage
SEE	Steam Enhanced Extraction
SVE	Soil Vapor Extraction
TCE	Trichloroéthylène
TCH	Thermal Conductive Heating
UE-DCE	Union Européenne - Directive Cadre sur l'Eau
US-EPA	United States - Environmental Protection Agency

Symbole	Nature	Unité
K_{ow}	coefficient de partage octanol/eau	(L kg^{-1})
K_{oc}	coefficient de partage carbone organique/eau	(L kg^{-1})
K_{od}	coefficient de partage sol/eau	(L kg^{-1})
Pf	point de fusion	(°C)
Pe	point d'ébullition	(°C)
Tg	température de transition vitreuse	(°C)
T	température	(K)
m	masse	(kg)
c	capacité thermique massique	(J kg^{-1} K^{-1})
C	capacité thermique	(J K^{-1})
M_R	capacité thermique volumique	(J m^{-3} K^{-1})
Q	quantité d'énergie	(J)
s	saturation	(1)
f	fraction volumique en gaz non condensable	(1)
L	chaleur latente de liquéfaction de l'eau	(J kg^{-1})
l	longueur	(m)
K	conductivité hydraulique	(m s^{-1})
A	section	(m^2)
h	charge hydraulique	(m)
u	vitesse de Darcy	(m s^{-1})
i	gradient hydraulique	(1)
k	perméabilité intrinsèque	(m^2)
g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
P	pression	(Pa)
z	hauteur	(m)
Pe	nombre de Péclet	(1)
D	coefficient de diffusion moléculaire	(m^2 s^{-1})

Symbole	Nature	Unité
S	surface	(m^2)
Ea	énergie d'activation	(J mol^{-1})
R	constante des gaz parfaits	(J K^{-1} mol^{-1})
d	dispersion	(%)
Gr	nombre de Grashof	(%)

Lettres grecques

Symbole	Nature	Unité
α	diffusivité thermique	(m ^{2} s^{-1})
β	coefficient d'expansion volumique	(K^{-1})
λ	conductivité thermique	(W m $^{-1}$ K^{-1})
μ	viscosité du fluide	(Pa s^{-1})
ν	vitesse interstitielle	(m s^{-1})
ρ	masse volumique	(kg m $^{-3}$)
Φ	porosité totale	(1)
ϕ_{cond}	flux conductif	(kg s^{-3})
ϕ_{Scond}	flux conductif surfacique	(m^2 kg s^{-1})
ϕ_{conv}	flux convectif	(kg s^{-3})

Table des matières

Résumé **i**

Remerciements **v**

Avant Propos **vii**

Liste des abréviations **ix**

Liste des symboles et annotations **xi**

Liste des lettres grecques **xiii**

Table des figures **xvii**

Liste des tableaux **xxi**

1 Introduction générale **1**

2 Contexte général **5**
2.1 Les HAPs dans les sols 5
2.2 Devenir des HAPs dans les sols 9
2.3 Méthodes de réhabilitation des sols pollués par les HAPs 20
2.4 Traitement thermique 24
2.5 Oxydation de HAPs à basse température 43

3 Suivi de la solubilisation de HAPs par traitement dynamique **57**
3.1 Introduction 57
3.2 Matériel et méthodes 57
3.3 Expériences en cellule 61

4 Oxydation de composés aromatiques à moyenne température **71**
4.1 Introduction 71
4.2 Matériel et méthodes 72
4.3 Expériences en cellule 78
4.4 Analyses BET 98
4.5 Microanalyse X 100
4.6 Conclusion 114

5 Application du procédé d'injection vapeur sur site couplé à la modélisation **115**
5.1 Introduction 115
5.2 Introduction aux transferts thermiques 115
5.3 Essais d'injection vapeur sur site 118
5.4 Modélisation 134
5.5 Conclusion 173

6 Discussion : application de la technique HPO au contexte industriel **175**
6.1 Problématique 175
6.2 Technique de co-injection air vapeur 175
6.3 Estimation du coût prévisionnel de la technique 176
6.4 Mise en application de la technique HPO 181

7 Conclusion générale **187**

8 Références **191**

9 Annexes **201**
9.1 Annexe A 201
9.2 Annexe B 201
9.3 Annexe C 201
9.4 Annexe D 201
9.5 Annexe E 201

Table des figures

1.1 Illustration du déversement et de la migration d'un panache de contamination type DNAPL dans un sous-sol 2

2.1 Diagramme d'évolution en température de transition vitreuse notée Tg . 10
2.2 Modèle théorique d'une matière organique naturelle macromoléculaire (Pignatello, 1998). Des brins d'acides organiques reliés entre eux par des ponts cationiques forment un réseau plus ou moins condensé. La diffusion des HAPs dans le réseau dépend de son niveau de condensation. 11
2.3 Relation entre sol, sous-sol, zone saturée, zone insaturée 12
2.4 Différentes échelles d'observation du milieu poreux - Yra (2006) 13
2.5 Variation de la porosité et définition du VER - adapté de Del Campo Estrada (2014) 15
2.6 Etalement des solutés dû à la dispersion mécanique - adapté de Del Campo Estrada (2014) 17
2.7 Les techniques physiques 20
2.8 Les techniques chimiques 22
2.9 Equilibre thermique entre deux corps 24
2.10 Chaleur sensible d'un corps 26
2.11 Courbe de vaporisation de l'eau à pression constante 27
2.12 Diagramme d'équilibre de l'eau 28
2.13 Schéma du transfert de chaleur conductif 29
2.14 Technique du chauffage conductif type ISTD - adapté d'une illustration Terratherm 31
2.15 Technique du chauffage conductif type IPTD - adapté d'une illustration Terratherm 32
2.16 Technologie ERH - adapté d'une illustration Terratherm 33
2.17 Technique SEE - adapté d'une illustration Terratherm 34
2.18 Description des trois zones de températures rencontrées lors d'une injection vapeur - adapté de Wu *et al.* (1977) 36
2.19 Pression de valeur et température d'ébullition de mélanges 36
2.20 Procédé Steam drive utilisé dans l'industrie pétrolière 38
2.21 Procédé CSS utilisé dans le domaine de la récupération assistée du pétrole 39
2.22 Décomposition du naphtalène par oxydation sans catalyseur ($\diamond$,$\triangle$,$\square$) - adapté de Shie *et al.* (2005) 45
2.23 Décomposition du naphtalène par oxydation sans catalyseur ($\diamond$,$\triangle$,$\square$) et avec catalyseur Pt/γ-Al_2O_3 (X) - adapté de Shie *et al.* (2005) 46
2.24 Différentes configurations d'adsorption des molécules sondes 48
2.25 Energie d'activation d'une réaction par voie catalytique et non catalytique 48

2.26 Description des phénomènes physiques et chimiques en catalyse 49
2.27 Comparaison des activités catalytiques de différents catalyseurs d'oxyde métallique (⧫) CeO_2 (U) ; (•) MnOx ; (▲) CoOx ; (■) CuOx ; (◊) Fe_2O_3 ; (X) CeO_2 (P) ; (○) ZnO_2 ; (△) TiO_2 ; et (□) Al_2O_3 - 100 ppm naphtalène ; 20 % O_2 dans He ; GHSV = 60000 h^{-1} - adapté de García *et al.* (2006) 50
2.28 Effet du GHSV sur la conversion de naphtalène par utilisation du seul catalyseur CeO_2 (U). (▲) 15000 h^{-1} ; (•) 25000 h^{-1} ; et (⧫) 60000 h^{-1} - 100 ppm naphtalène ; 20 % O_2 dans He - adapté de García *et al.* (2006) 50
2.29 Performance catalytique de catalyseurs au Pt supporté et CeO_2(U) pour l'oxydation totale de naphtalène : (⧫) 0,5 % Pt/Al_2O_2 ; (■) 0,5 % Pt/TiO_2 ; (▲) 0,5 % Pt/SiO_2 ; (X) 0,5 % Pt/SnO_2 ; (*) 0,5 % Pt/CeO_2 ; (•) CeO_2(U) - 100 ppm naphtalène dans de l'air ; GHSV = 45000 h^{-1} - adapté de Ntainjua N *et al.* (2008) 51
2.30 Evolution du nombre de sites acides de Lewis fonction de la température de désorption sur les échantillons n° 1, 2, 3, 4, 5 et 6 activés à 500°C . . 52
2.31 Evolution du nombre de sites acides de Brønsted fonction de la température de désorption sur les échantillons n°3 et 5 activés à 500 °C 53
2.32 Destruction de naphtalène et production en dioxyde de carbone au cours d'expèriences HPO NAP10 (114 °C) - Newmark *et al.* (1998) 55
2.33 Représentation d'une coupe transverse du site Visalia en Californie - adapté de DOE (2000) 56

3.1 Cellule inox 58
3.2 Protocole d'expérience pour le suivi des taux de solubilité 62
3.3 Protocole de remplissage des cellules suivi solubilité 62
3.4 Montage expérimental lors des phases d'injection d'eau froide en cellule 63
3.5 Suivi des concentrations en HAPs volatils - étape 1 / pré-traitement . . 64
3.6 Suivi des concentrations en HAPs volatils - étape 3 / post-traitement vapeur 65
3.7 Suivi des concentrations en HAPs semi-volatils - étape 1 / pré-traitement 65
3.8 Suivi des concentrations en HAPs semi-volatils - étape 3 / post-traitement vapeur 66
3.9 Suivi des concentrations en HAPs non-volatils - étape 1 / pré-traitement 67
3.10 Suivi des concentrations en HAPs non-volatils - étape 3 / post-traitement vapeur 67

4.1 Cellule inox – type A 73
4.2 Bride – cellule type A 73
4.3 Cellule inox – type B 74
4.4 Bride – cellule type B 74
4.5 Premier protocole de préparation des cellules 79
4.6 Second protocole de préparation des cellules 80
4.7 Protocole de cycle de lavage au solvant 81
4.8 Bilan de récupération en Phénanthrène sans phase de chauffe 81
4.9 Bilan de récupération en HAPs après 15 h de chauffe 82
4.10 Protocole de préparation des tests avec catalyseur pur 83
4.11 Pourcentage de CO_2 généré par emploi de catalyseurs purs 84
4.12 Influence temps de séjour par emploi de catalyseur pur (CeO_2) 85

4.13 Récupération et identification de sous-produits par emploi de catalyseur pur (CeO_2) . . . 85
4.14 Protocole de préparation des tests avec matrice de sol réel . . . 87
4.15 Pourcentage molaire en CO_2 généré pour différents HAPs - matrice A . 88
4.16 Pourcentage molaire en CO_2 généré en présence de différents sols . . . 89
4.17 Taux de récupération en HAPs - matrice A . . . 90
4.18 Taux de récupération en phénanthrène sur différentes matrices . . . 90
4.19 Pourcentage molaire en CO_2 formé - expériences long terme . . . 92
4.20 Pourcentage de récupération en phénanthrène résiduel - expériences long terme . . . 92
4.21 Bilan massique en carbone - matrice A . . . 94
4.22 Bilan massique en carbone - matrice Apfeu . . . 94
4.23 Bilan massique en carbone - comparaison entre les deux matrices A et Apfeu . . . 94
4.24 Influence des oxydes de fer . . . 96
4.25 Représentation schématique des comportements de HAPs en présence de la matière organique naturelle - adapté de Pignatello (1998) . . . 97
4.26 Chromatogrammes obtenus après par pyrolyse GC-MS après 4 mois de réaction . . . 97
4.27 Cliché d'un échantillon de sol Apfeu par emploi des détecteurs GAD et LFD . . . 102
4.28 Visualisation d'un échantillon à l'extérieur et à l'intérieur de la chambre d'analyse . . . 103
4.29 Spectre d'émission X - quartz . . . 104
4.30 Spectre d'émission X - argile . . . 104
4.31 Spectre d'émission X - feuillet argileux . . . 104
4.32 Spectre d'émission X - oxyde de fer . . . 105
4.33 Spectre d'émission X - matière organique naturelle . . . 105
4.34 Cartographie 1 - matrice A . . . 106
4.35 Illustration de la problématique pour traitement statistique . . . 108
4.36 Répartition de carbone en surface de zones argileuses pour la matrice A 111
4.37 Répartition de carbone en surface de zones de quartz pour la matrice A 112
4.38 Répartition de carbone en surface de zones argileuses pour la matrice Apfeu . . . 112
4.39 Répartition de carbone en surface de zones de quartz pour la matrice Apfeu . . . 113
4.40 Perspective de traitement dynamique par ajout d'une phase oxydante . 114

5.1 Photo du terrain expérimental - ENSEGID . . . 119
5.2 Configuration des puits d'injection et de pompage . . . 120
5.3 Configuration de l'essai de traçage . . . 121
5.4 Configuration de la première injection d'eau chaude . . . 122
5.5 Configuration de la première injection d'eau chaude . . . 122
5.6 Configuration de la seconde injection d'eau chaude . . . 123
5.7 Configuration de la seconde injection d'eau chaude . . . 123
5.8 Variation des concentrations en fluorescéine au puits P_2 . . . 124
5.9 Variation des concentrations en fluorescéine au puits P_5 . . . 125
5.10 Variation des concentrations en sel au puits P_2 . . . 126

5.11 Variation des concentrations en sel au puits P_5 126
5.12 Evolution supposée du panache de traceur 127
5.13 Evolution des températures au puits Pinj - 1ère configuration 128
5.14 Evolution des températures au puits P1 - 3ème essai 129
5.15 Evolution des températures au puits P3 - 3ème essai 130
5.16 Evolution des températures au puits P4 - 3ème essai 130
5.17 Evolution du panache d'eau chaude après différents temps d'injection - 1ère configuration 132
5.18 Evolution des températures au puits P1 - 4ème essai 133
5.19 Evolution des températures au puits P2 - 4ème essai 134
5.20 Evolution des températures au puits P3 - 4ème essai 134
5.21 Profil modèle 2D traceur 135
5.22 Profil de concentration à x=1m selon l'axe des z 136
5.23 Modélisation du test de traçage via les logiciels Feflow et MT3DMS au puits P_2 137
5.24 Nouvelle configuration terrain pour la modélisation du traceur au puits P_5 138
5.25 Modélisation du test de traçage via le logiciel MT3DMS au puits P_5 . . 139
5.26 Maillage du modèle 2D d'injection d'eau chaude à faible débit 139
5.27 Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à faible débit - logiciel Feflow 140
5.28 Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à faible débit - logiciel MT3DMS 141
5.29 Courbe d'évolution de la densité fonction de la température pour les logiciels Feflow et Seawat 142
5.30 Courbe d'évolution de la densité fonction de la température pour les logiciels Feflow et Seawat 142
5.31 Maillage du modèle 2D d'injection d'eau chaude à débit élevé 142
5.32 Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à débit élevé - logiciel Feflow 143
5.33 Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à débit élevé - logiciel MT3DMS 143
5.34 Maillage du modèle 3D d'injection d'eau chaude 144
5.35 Consigne de température au puits P_{inj} durant les 2 jours d'injection . . 145
5.36 Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu isotrope sans effets densitaires - Feflow 146
5.37 Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu isotrope avec effets densitaires - Feflow 146
5.38 Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu anisotrope (Kh/Kv=2) avec effets densitaires - Feflow 147
5.39 Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu anisotrope (Kh/Kv=5) avec effets densitaires - MT3DMS 147
5.40 Courbes de température au puits de mesure P_1 148
5.41 Courbes de température au puits de mesure P_3 149
5.42 Courbes de température au puits de mesure P_4 150
5.43 Maillage du modèle 2D horizontal 151
5.44 Profil de concentration horizontal 153
5.45 Profil de concentration vertical 153
5.46 Profil de température horizontal 154

5.47 Profil de température vertical 154
5.48 Maillage du modèle 2D vertical 155
5.49 Profil de concentration horizontal 156
5.50 Profil de concentration vertical 157
5.51 Profil de température horizontal 157
5.52 profil de température vertical 158
5.53 Digramme sans dimension comparant les courbes types de propagation de la vapeur obtenues par modélisation et à partir de mesures expérimentales (mentions ms et cs), dans un domaine 2 dimensions ; ms fait référence aux résultats sur sable moyen et cs au résultats d'expériences sur sable grossier - Ochs *et al.* (2010) 159
5.54 Courbes types de propagation de la vapeur dans un domaine en 3 dimensions - Ochs *et al.* (2010) 160
5.55 Evolution de la forme de la zone de vapeur à différents temps 160
5.56 Mise en application d'un technique d'injection vapeur dans différents types de sous-sol 161
5.57 Configuration du modèle - adapté de Gudbjerg *et al.* (2005) 162
5.58 Influence de différents paramètres sur l'évolution du front de vapeur en zone saturée - Gudbjerg *et al.* (2005) 162
5.59 Maillage modèle préliminaire 163
5.60 Conditions initiales des 4 cas d'étude - modèle préliminaire 164
5.61 Evolution du rayon d'influence au cours du temps pour le compte du scénario 1 166
5.62 Maillage du modèle 3D 167
5.63 Distribution de température verticale et horizontale pour les scénarios A_2 et B_2 à la fin de la phase de préchauffage 168
5.64 Distribution des températures horizontale et verticale pour tous les scénarios après 5 jours 169
5.65 Distribution des températures horizontale et verticale pour tous les scénarios après 10 jours 170

6.1 Diagramme simplifié des équipements de surface utilisés lors d'une application de la technique HPO - adapté de Davis (2005) 186
6.2 Puits d'injection/extraction pour technique HPO - Yoon *et al.* (2005) . 187

7.1 Puits de monitoring - Yoon *et al.* (2005) 200

Liste des tableaux

2.1 Propriétés physico-chimiques des HAPs (1) - Source : Crespo (2009) . . 6
2.2 Propriétés physico-chimiques des HAPs (2) - Source : Crespo (2009) . . 8
2.3 Dépollution de sous-sols par techniques thermiques : bilans de récupération 41
2.4 Tableau comparatif des coûts engendrés par les deux procédés de dépollution utilisés sur le site Visalia (DOE, 2000) 56

3.1 Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs prioritaires 59

4.1 Propriétés des composés sélectionnés 72
4.2 Propriétés physico-chimiques des différents sols 75
4.3 Caractérisation des catalyseurs utilisés 76
4.4 Tests de validation phase A - (a) 78
4.5 Tests de validation phase A - (b) 79
4.6 Equivalence théorique entre pourcentage de dégradation en HAP introduit et pourcentage molaire en CO_2 généré - phase B 83
4.7 Equivalence entre dégradation en HAP et pourcentage molaire en CO_2 généré - phase C 88
4.8 Influence de la saturation en gaz sur la réactivité du phénanthrène . . . 91
4.9 Résultats de l'analyse BET 99
4.10 Pourcentages des principales phases en présence dans chaque cartographie 107
4.11 Tailles des différentes cartographies 108
4.12 Résultats de l'analyse statistique des cartographies en présence d'argile . 109
4.13 Résultats de l'analyse statistique des cartographies en présence de quartz 110

5.1 Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D traceur 136
5.2 Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D traceur 137
5.3 Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D eau chaude 140
5.4 Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D eau chaude 145
5.5 Paramètres généraux de modélisation 152
5.6 Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D vertical 155
5.7 Paramètres généraux du sous-sol - modèle préliminaire d'injection vapeur 163
5.8 Conditions limites du modèle - modèle préliminaire d'injection vapeur . 164
5.9 Paramètres généraux de modélisation - modèle préliminaire d'injection vapeur 164
5.10 Récapitulatif des résultats de l'étude conceptuelle par préchauffage . . . 165
5.11 Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D d'injection vapeur . . 168
5.12 Récapitulatif des résultats du modèle 3D d'injection vapeur 171

5.13 Détail financier d'une opération de dépollution par injection de vapeur : comparaison de cas réels 173
5.14 Prix de combustibles - Ger (2014) 174
5.15 Coût financier des différents scénarios modélisés 175
5.16 Résultats de l'évaluation financière 175

Chapitre 1

Introduction générale

Les sites et sols pollués se sont multipliés de part et d'autre du monde depuis une soixantaine d'années. Ils se caractérisent par une forte teneur en contaminants sur des surfaces réduites. De fait ces pollutions constituent une menace pour la biosphère et l'environnement. Depuis plusieurs années maintenant elles font l'objet d'une prise de conscience internationale.
En France, le ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie a répertorié dans une base de données, les sites et sols pollués ou potentiellement pollués qui nécessitent une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif. Cette base de données, appelée BASOL, recense au 1er Mai 2015, 6002 sites pollués en France. Parmi ces sites, 9,3 % (environ 600 cas) sont contaminés par une pollution d'hydrocarbures de type HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique).
Les HAPs sont des molécules organiques issues de la pyrolyse et de la combustion incomplète de matières carbonées suite à des processus naturels (volcanisme) ou anthropiques. Présents dans tous les compartiments de l'environnement, leurs concentrations ont fortement augmenté durant les 150 dernières années. Or ces composés présentent un risque toxicologique accru même à de faibles concentrations, notamment par leurs propriétés cancérigènes et/ou mutagènes. Du fait de leur forte hydrophobicité liée à la présence de noyaux aromatiques, ces molécules s'adsorbent fortement aux matières particulaires rendant leur élimination et/ou leur transformation par réaction chimique difficile. Hormis le comportement en phase organique, le devenir des HAPs dans les sols est principalement contrôlé par des phénomènes d'adsorption, la matière organique du sol étant la fraction active impliquée dans ce processus. Leur sort dans l'environnement est devenu un sujet préoccupant et L'U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) a répertorié 16 HAPs à éliminer des sols lorsqu'ils y sont détectés.
De part leurs propriétés physico-chimiques, les HAPs appartiennent à la catégorie des NAPLs (Non Aqueous Phase Liquids) regroupant les composés non miscibles avec l'eau. Ainsi lors du déversement de HAPs dans un sol, le panache de contaminants migre en profondeur sous l'effet de la gravité pour atteindre finalement la surface de l'aquifère. La densité du mélange déterminera l'appartenance à la classe des LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids) ou des DNAPLs (Dense Non Aqueous Phase Liquids). En présence de DNAPL la phase liquide s'étale alors dans la frange capillaire et continue sa descente à travers la zone saturée (figure 1.1).
La migration du panache de DNAPL dans la zone saturée est contrôlée par l'hétérogénéité du milieu. Cette migration se poursuit jusqu'à ce que tout le volume soit étalé sous

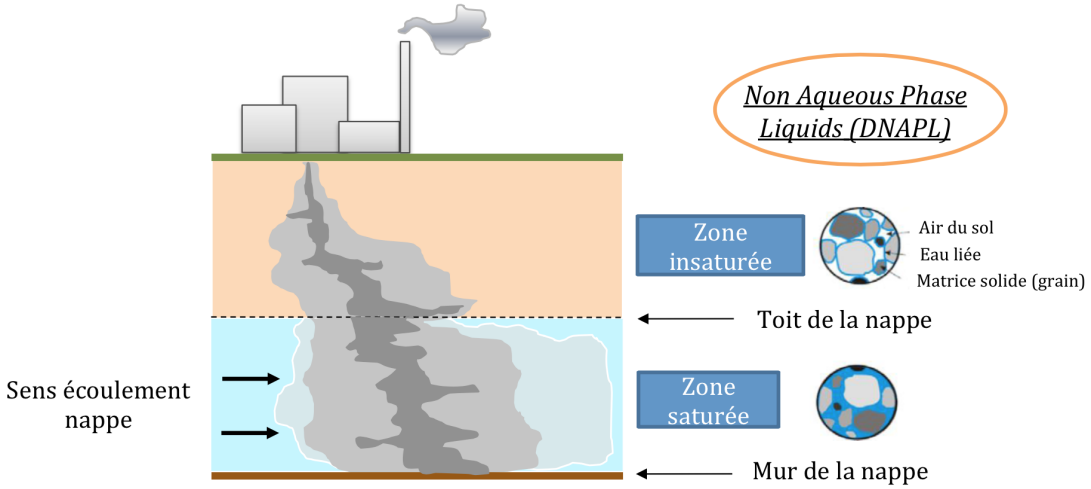


Figure 1.1: Illustration du déversement et de la migration d'un panache de contamination type DNAPL dans un sous-sol

forme de liquide résiduel ou jusqu'à ce qu'il rencontre une nouvelle couche à faible perméabilité. Dans ce cas il y a une accumulation de phase libre au-dessus de ces strates à faibles perméabilités et si la pression capillaire d'entrée le permet, la phase DNAPL pénètre ces couches.
Parmi les techniques de rémédiation disponibles, celles appliquées in situ sont les plus intéressantes parce que le traitement de la nappe est réalisé sans déplacement de sols ce qui réduit significativement le coût et permet la dépollution de sites qui ne sont pas directement accessibles. Pour le traitement de HAPs, les techniques classiquement utilisées sont la désorption thermique ou encore l'oxydation chimique. La désorption thermique consiste à chauffer le sol à environ 500 °C pour favoriser la désorption des contaminants. Si l'efficacité de cette technique est prouvée, celle-ci n'en reste pas moins très coûteuse. Concernant l'emploi d'oxydants chimiques l'efficacité demeure un peu plus limitée souvent en raison du faible mélange entre l'oxydant et l'intérieur de la zone contenant le NAPL, et une des conséquences néfastes de la technique peut être dans certains cas l'altération des sols traités.
Dans cette thèse une technique alternative a été étudiée. Il s'agit de la technique brevetée et connue sous la dénomination HPO (Hydrous Pyrolysis Oxidation). Couplée à un procédé thermique (ici l'injection de vapeur) cette technologie vise à co-injecter de l'air pour favoriser la réaction par oxydation des composés traités. Concrètement l'injection de vapeur permet la diminution de la viscosité des polluants, de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau, et favorise la volatilisation des composés en phase vapeur. La co-injection d'air vise à développer une cinétique de dégradation par oxydation sous des températures moyennes (100-120 °C). Cette technique a déjà été utilisée à quelques reprises lors de la décontamination de sites américains pollués par des espèces volatiles type TCE (Trichloroéthylène) et également sur le site Visalia Newmark *et al.* (1998) pour le traitement d'une contamination par créosote. Des expériences préliminaires réalisées en laboratoire ont mis en évidence des résultats de dégradation de Naphtalène par minéralisation (production de CO_2) à 110 °C.
La thèse s'inscrit donc dans une problématique de traitement des sites et sols pollués

en HAPs. Une technique de traitement basée sur la co-injection d'air et de vapeur a été ciblée. Les objectifs majeurs de l'étude visent à valoriser la technique dans son ensemble et sont définis ci-dessous:

- Développer une technique d'accompagnement à l'injection vapeur pour le traitement efficace de HAPs semi-volatils et non volatils.
- Caractériser le potentiel catalytique des matrices minérales d'un sol
- Proposer des solutions techniques visant à réduire les coûts énergétiques et économiques de l'injection vapeur.

Au travers de ces trois objectifs appliqués deux questions de recherche plus fondamentales se posent:

- Quel est le type de réaction opérant à moyenne température entre HAPs et matrices de sol?
- Comment l'intéraction entre les transferts thermiques liés aux changements d'état et le transport des différentes phases peut-il être appréhendé et géré en milieu poreux?

Dans une première partie, une synthèse bibliographique abordera les problématiques d'évolution des HAPs dans les sols, les différentes techniques de traitement utilisées, la présentation des différents procédés thermiques et en dernier lieu un état de l'art sur l'oxydation à moyenne température.
Dans une deuxième partie l'influence d'un simple traitement vapeur sur le relargage de HAPs par les matrices de sol au sein de l'aquifère sera évalué, montrant la nécessité de coupler à ce procédé une technique d'oxydation chimique.
Le chapitre suivant étudiera en détail la réaction d'oxydation à moyenne température (120 °C). Différents paramètres tels que la nature des contaminants, la composition des matrices de sol ou encore le temps de séjour seront étudiés. La littérature montrant que cette réaction d'oxydation n'opère qu'en présence de catalyseur, la question du potentiel catalytique de différentes surfaces minérales sera abordée.
Le quatrième chapitre s'intéresse aux problématiques liées à l'injection d'eau chaude et de vapeur dans un sous-sol au travers d'expériences sur site. La technique d'injection de vapeur étant reconnue comme technique couteuse, des solutions techniques visant à minimiser la quantité de chaleur injectée seront proposées, appliquées et modélisées.
Enfin le dernier chapitre de ce manuscrit permettra d'approfondir les conclusions de l'étude pour valoriser ces résultats du point de vue de l'application industrielle.

Chapitre 2

Contexte général

2.1 Les HAPs dans les sols

2.1.1 Définition

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont des composés organiques hydrophobes constitués de 2 à 7 cycles aromatiques et de conformation planaire (Li et Chen, 2002; Menzie *et al.*, 1992). Constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ils peuvent contenir des hétéroatomes ou des ramifications alkylées. Plus de 10000 structures peuvent exister selon le nombre et la position des cycles (Neff, 1979). Cette large gamme de structures induit différentes propriétés physico-chimiques et propriétés toxiques au sein de la classe des HAPs. Plusieurs d'entre eux présentent un risque toxicologique important même à de faibles concentrations, notamment par leurs propriétés cancérigènes et/ou mutagènes. Ainsi 16 HAPs ont été désignés comme prioritaires par la Directive Cadre sur l'eau (UE-DCE, 2000 - annexe 1.1) et par l'agence de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique (US-EPA). Leur structure est présentée dans le tableau 2.1.

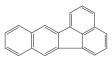
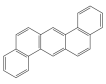
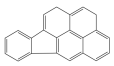
2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le devenir et la mobilité des HAPs dans l'environnement sont principalement contrôlés par leurs propriétés physico-chimiques (voir tableaux 2.1 et 2.2). A l'état pur et à température ambiante, les HAPs sont des solides souvent colorés et cristallins. Les HAPs peuvent être décrits comme des molécules hydrophobes et stables, mais du fait de leur variabilité structurale, il est important de prendre en compte plus finement leurs propriétés physico-chimiques. Ces composés se subdivisent en deux groupes : HAPs dits "légers" (di- à tri-aromatiques) dont le poids moléculaire est comprise entre 128 et 178 g mol^{-1} et les HAPs dits "lourds" (tetra- à hexa-aromatiques) dont les masses molaires sont supérieures à 200 g mol^{-1}. Les HAPs ont un point de fusion supérieur à 80 °C et un point d'ébullition supérieur à 200 °C.

2.1.2.1 Solubilité

La solubilité d'un composé chimique en phase aqueuse correspond à la quantité maximale de composé par unité de volume dans la phase aqueuse, lorsque la solution est en équilibre avec le composé pur à une température et une pression donnée (25 °C, 1 atm).

Table 2.1: Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs prioritaires définis par l'US-EPA (1) - Source: Crespo (2009)

Composés	Représentation	Formule moléculaire	Pression de vapeur saturante (Pa à 25 °C)	Solubilité (mg L^{-1} à 25 °C)
Naphtalène		$C_{10}H_8$	$1{,}04*10^{1}$	$3{,}17*10^{1}$
Acénaphtylène		$C_{12}H_8$	$8{,}9*10^{-1}$	3,93
Acénaphtène		$C_{12}H_{10}$	$2{,}9*10^{-1}$	3,9
Fluorène		$C_{13}H_{10}$	$9{,}0*10^{-2}$	1,98
Phénanthrène		$C_{14}H_{10}$	$1{,}6*10^{-2}$	1,3
Anthracène		$C_{14}H_{10}$	$8{,}0*10^{-4}$	$7{,}3*10^{-2}$
Fluoranthène		$C_{16}H_{10}$	$1{,}2*10^{-3}$	$2{,}6*10^{-1}$
Pyrène		$C_{16}H_{10}$	$6{,}0*10^{-4}$	$1{,}35*10^{-1}$
Chrysène		$C_{18}H_{12}$	$8{,}4*10^{-5}$	$2{,}0*10^{-3}$
Benzo(a)anthracène		$C_{18}H_{12}$	$2{,}8*10^{-5}$	$1{,}4*10^{-2}$
Benzo(k)fluoranthène		$C_{20}H_{12}$	$1{,}3*10^{-8}$	$7{,}6*10^{-4}$
Benzo(b)fluoranthène		$C_{20}H_{12}$	$6{,}7*10^{-5}$	$1{,}2*10^{-3}$
Benzo(a)pyrène		$C_{20}H_{12}$	$7{,}3*10^{-7}$	$3{,}8*10^{-2}$
Pérylène		$C_{20}H_{12}$	$5{,}3*10^{-9}$ - $7{,}0*10^{-7}$	$4{,}0*10^{-4}$
Dibenzo(a,h)anthracène		$C_{22}H_{14}$	$1{,}3*10^{-8}$	$5{,}0*10^{-4}$
Indéno(1,2,3-cd)pyrène		$C_{22}H_{12}$	$1{,}3*10^{-8}$	$6{,}2*10^{-2}$
Benzo(g,h,i)pérylène		$C_{22}H_{12}$	$1{,}4*10^{-8}$	$3{,}0*10^{-4}$

Exprimée en mol L^{-1} ou en mg L^{-1}, la solubilité augmente avec la température et peut être un bon indicateur de la tendance d'un produit à être entraîné par les eaux du sol. Hormis le naphtalène, l'ensemble des HAPs ont une faible voire très faible solubilité en raison de leur fort caractère hydrophobe (voir tableau 2.1).

2.1.2.2 Pression de vapeur

Ce paramètre sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser (passage en phase gazeuse) à partir d'une phase aqueuse, du sol ou de la phase organique. A partir de 10^{-5} kPa, les composés sont considérés comme volatils. Concernant les HAPs, les tensions de vapeur sont modérément élevées à faibles (voir tableau 2.1).

2.1.2.3 Coefficient de partage

Les coefficients de partage sont utilisés pour décrire leur distribution dans les différents compartiments environnementaux: partage entre une phase aqueuse et une phase organique (K_{ow}), le sédiment et l'eau (K_d), le carbone organique et l'eau (K_{oc}) (voir tableau 2.2). Concernant plus particulièrement le coefficient K_{ow}, il traduit la répartition d'une molécule d'un soluté entre la phase lipophile (octan-1-ol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient donne une indication sur sa capacité à s'adsorber sur des surfaces hydrophobes. Pour les HAPs, les log K_{ow} varient de 3,37 à 7,10.

2.1.3 Origine

L'émission de HAPs dans l'environnement peut être d'origine pétrogénétique ou pyrolytique. Les HAPs d'origine pétrogénétique sont formés lors de la transformation géologique de la matière organique (Laflamme et Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980) et se trouvent aujourd'hui dans les matières organiques fossiles (pétrole, houille). Les HAPs d'origine pyrolytique se forment lors de la combustion incomplète de la matière organique.
Deux sources principales sont identifiées: les sources naturelles et les sources anthropiques. Les premières incluent les émissions liées aux feux de forêts, aux éruptions volcaniques, mais aussi les réactions biogènes dans les plantes et les bactéries (Juhasz et Naidu, 2000; Wilcke, 2000), ainsi que les réactions géologiques associées à la production d'hydrocarbure fossile et minéral (LCPE, 1994). Dans tous les cas, il s'agit de sources diffuses. Les sources anthropiques sont majoritaires et regroupent aussi bien les processus de combustion d'hydrocarbure fossile (automobiles, usines de production de coke, etc.) que les processus de transformation, tels que la production et l'utilisation de la créosote, le raffinage du pétrole (Hill et Ghoshal, 2002; Menzie *et al.*, 1992). Ces sources sont donc suivant les cas, diffuses ou ponctuelles, les dernières représentant les cas de contamination les plus critiques.

2.1.4 Présence de HAPs dans les sols pollués

De nombreuses études ont montré que d'un point de vue environnemental les sols constituaient le principal point de fuite des HAPs (LCPE, 1994). Au sein des terrains industriels les concentrations en HAPs ont commencé à augmenter dès le milieu du 19ème siècle, pour atteindre un niveau maximum dans les années 1950-1960 (Juhasz et Naidu, 2000). Les sources anthropiques de rejet de HAPs, majoritaires et diverses,

Table 2.2: Propriétés physico-chimiques des HAPs (2) - Source: Crespo (2009)

Composés	Log K_{ow}	Log K_{oc}	Log K_d	Pf (°C) *	Pe (°C) **
Naphtalène	3,4	2,97	1,7	80	218
Acénaphtylène	4,07	3,59 - 3,83	N/A	92	280
Acénaphtène	3,9	3,59 - 3,79	N/A	93	279
Fluorène	4,2	4,15 - 5,47	N/A	115	295
Phénanthrène	4,6	4,36	2,73	101	332
Anthracène	4,57	4,42	2,73	217	340
Fluoranthène	5,22	4,58 - 6,38	3,7	110	383
Pyrène	5,18	3,11 - 6,51	3,7	151	404
Chrysène	5,91	5,3	4,19	258	448
Benzo(a)anthracène	5,61	6,30	4,19	159	437
Benzo(k)fluoranthène	6,84	5,74 - 5,99	4,88	169	442 - 480
Benzo(b)fluoranthène	6,12	N/A	5,0	169	442 - 467
Benzo(a)pyrène	6,50	6,26	4,7	179	495
Pérylène	5,30	N/A	4,88	273 - 278	350 - 400
Dibenzo(a,h)anthracène	6,50	5,20 - 6,52	5,6	262	524
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	6,58	6,8	5,57	164	533
Benzo(g,h,i)pérylène	7,10	6,20 - 6,26	5,57	280	550

* Pf: température de fusion du composé

** Pe: température d'ébullition du composé

expliquent cet état des lieux. La combustion au sein de moteurs à explosion induit depuis un siècle la formation de HAPs. Le trafic routier est donc à l'origine d'une pollution que l'on trouve majoritairement dans les sols situés à proximité des axes routiers (Dan-Badjo *et al.*, 2007). Autre type de combustion à l'origine d'une production de HAPs, la combustion de matières organiques fossiles au niveau industriel. Depuis la fin du 18ème siècle la houille est transformée par pyrolyse afin d'obtenir un combustible à forte énergie calorifique: le coke. Il est utilisé en sidérurgie pour fabriquer de la fonte dans les hauts-fourneaux. Cette transformation de la houille est pratiquée dans des usines appelées cokeries. La distillation de la houille produit également un sous-produit utilisé jusque dans les années 60: le gaz de ville. Celui-ci pouvait être utilisé à des fins énergétiques dans des usines ou pour des usages domestiques et l'éclairage urbain. Cette transformation de la houille en gaz de ville était réalisée dans des usines appelées usines à gaz. Ces trois types d'industries (hauts-fourneaux, cokeries, usines à gaz) ont donc produit d'importantes quantités de HAPs qui ont contaminé les sols suite à des déversements accidentels (contamination souterraine) ou encore, dans une moindre mesure, par déposition atmosphérique sous forme de suies, étant donné les faibles mesures de traitement des fumées de l'époque (Barnier, 2009). De plus le procédé de pyrolyse du charbon décrit ci-dessus induit la formation d'un sous-produit: le goudron de houille (matériel amorphe constitué d'un mélange de nombreux composés organiques aromatiques, incluant des HAPs de hauts poids moléculaires, séquestrés ou dissous dans une phase liquide dense non aqueuse). Enfin les processus de dispersion de matières créosotées (chemin de fer) et les déversements d'hydrocarbures accidentels ont également largement contribué à la pollution de l'environnement.

Aujourd'hui en France, près de 600 sites contaminés par des HAPs sont recensés (base de données BASOL, 2014). Les surfaces contaminées, et par conséquent les volumes de sols, sont très importants. Les concentrations relevées sont variables fonction des situations. Elles peuvent atteindre plusieurs dizaines de grammes de HAPs par kilogramme de sol. Aujourd'hui les activités sidérurgiques se sont modernisées et sont ainsi beaucoup moins polluantes que par le passé. Les sols fortement contaminés aux HAPs se trouvent donc sur des terrains qui abritaient des activités de production ou de transformation de la houille et qui ont été démantelées il y a plusieurs années: on parle de friches industrielles.

2.2 Devenir des HAPs dans les sols

Le devenir et la mobilité des HAPs dans les sols dépend de leurs intéractions avec la matrice solide. Cette matrice solide est très complexe du point de vue de sa composition et de son organisation. Les intéractions entre HAPs et matrices solides conduisent à une disponibilité variable, qui peut devenir très faible.

2.2.1 Matrice solide des sols

La matrice solide est constituée d'une composante minérale et d'une composante organique. Elles sont liées entre elles pour former des structures telles que les associations organo-minérales et, à une plus grande échelle, les agrégats. La matière organique du sol est souvent considérée comme étant le puits principal des HAPs alors que l'interaction avec la phase minérale est dite négligeable (Appert-Collin *et al.*, 1999; Murphy *et al.*, 1990). Cependant, la surface d'échange d'une matière organique dépend de sa propre interaction avec la matrice solide. La capacité d'adsorption des HAPs par un sol va donc dépendre de la conformation des associations organo-minérales (Hwang et Cutright, 2002, 2003), de la quantité de matière organique et de ses caractéristiques chimiques (Nieman *et al.*, 1999; Piatt et Brusseau, 1998). Les propriétés chimiques de la matière organique du sol influencent leur capacité à interagir avec les HAPs. Ces propriétés sont elles-mêmes dépendantes de l'origine de la matière organique.

2.2.1.1 La matière organique naturelle

La matière organique naturelle des sols provient de la décomposition et du métabolisme des organismes végétaux, animaux et microbiens qu'ils comportent. La matière organique naturelle macromoléculaire du sol est constituée d'une grande diversité de composés (LeBoeuf et Weber, 2000). Ces matières organiques sont classées en fonction de leur maturation dans le sol. Les matières organiques les moins évoluées sont des biopolymères tels les polysaccharides, les lipides et les lignines. Les acides humiques et fulviques ainsi que l'humine sont des composés issus de la maturation de ces biopolymères. La maturation de la matière organique a pour effet d'augmenter la polymérisation de sa structure et donc son aromaticité, son poids moléculaire et sa rigidité. Par voie de conséquence, la maturation d'une matière organique diminue sa dégradabilité par les micro-organismes du sol. Les matières organiques naturelles, les plus étudiées, ont initialement été classées en fonction du niveau de condensation de leur structure et de leur affinité pour les composés organiques hydrophobes (Pignatello et Xing, 1995). Un domaine expansé, amorphe, composé d'un carbone "mou" de type

gel s'opposait à un domaine condensé, composé de carbone "dur". Ce domaine condensé est suspecté contenir une microporosité à l'échelle du nanomètre ou moins, jouant un rôle sur l'interaction avec les HAPs (Pignatello, 1998; Xing, 1997). Cette différenciation a été prouvée et précisée par la découverte du phénomène de température de transition vitreuse qui définit la température à laquelle la matière organique passe d'une structure vitreuse à une structure moins condensée dite caoutchouteuse (LeBoeuf et Weber, 1997, 1999). Lorsque cette température notée T_g est proche de la température naturelle, le composé en question se trouve alors sous une forme caoutchouteuse. Inversement, si la température T_g est très élevée, le composé organique se trouve naturellement sous une forme vitreuse (figure 2.1).

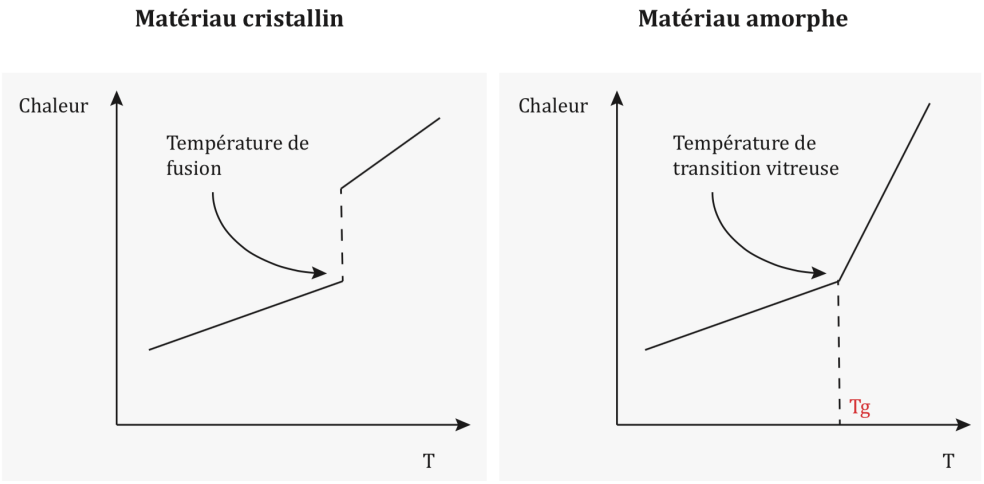


Figure 2.1: Diagramme d'évolution en température de transition vitreuse notée Tg

La composition chimique et le degré de polymérisation pour ces différents types de matière organique induisent des comportements contrastés vis-à-vis des HAPs. Toutes les molécules organiques ont une température de transition vitreuse et peuvent donc être définies comme étant dans des états caoutchouteux ou vitreux. Cependant, pour certains auteurs, les substances humiques du sol peuvent posséder les deux états au sein d'une même macromolécule (Pignatello, 1998). Le modèle conceptuel de Pignatello (figure 2.2) montre que le centre d'une macromolécule se trouve dans un état vitreux alors que la périphérie est plus expansée et donc dans un état caoutchouteux. La condensation d'une macromolécule organique est augmentée par les cations di- et trivalents qui lient les différents brins organiques. La nanoporosité est donc moins élevée dans les régions condensées de la matière organique que dans les régions expansées.

2.2.1.2 La matière organique anthropogénique

La matière organique anthropogénique est une matière organique qui n'est pas formée au cours de processus pédologiques. Sa formation est la conséquence de procédés industriels (combustion). Un exemple avec le goudron de houille qui provient de la distillation de houille, procédé industriel pouvant également mener à la formation d'autres matières organiques anthropogéniques comme les suies. Ces matières organiques possèdent des propriétés particulières, différentes des matières organiques naturelles. Elles sont alors regroupées sous le terme de "black carbon". Ces composés possèdent comme



Figure 2.2: Modèle théorique d'une matière organique naturelle macromoléculaire (Pignatello, 1998). Des brins d'acides organiques reliés entre eux par des ponts cationiques forment un réseau plus ou moins condensé. La diffusion des HAPs dans le réseau dépend de son niveau de condensation.

points communs une structure tridimensionnelle composée de feuillets aromatiques superposés, une surface spécifique élevée (Jonker *et al.*, 2005) ainsi qu'une forte microporosité (Brändli *et al.*, 2008; Kwon et Pignatello, 2005; Rockne *et al.*, 2002). Le black carbon est suspecté avoir une grande influence sur le devenir des HAPs dans les sols de friches étant donné la très forte affinité des HAPs pour cette matrice. Cependant, la matière organique naturelle, en se liant au black carbon peut en affecter les propriétés de surface (Kwon et Pignatello, 2005).

2.2.2 Zone saturée et zone non saturée

Le sol joue le rôle de filtre sur les polluants le traversant. Il est divisé en plusieurs couches ou horizons successifs. Que l'on se place du point de vue du géologue ou de l'hydrogéologue, deux coupures distinctes sont identifiées (figure 2.3):

- Le sol et le sous-sol, distingués par l'état d'altération des formations et la présence des composés types (argile, matière organique).
- La zone non saturée et la zone saturée, par référence à la position du toit de la nappe la plus superficielle.

La zone non saturée comprend l'ensemble des niveaux du sous-sol et du sol situés au-dessus de la nappe. Ces niveaux sont dits "non saturés" car leur porosité ne contient pas seulement de l'eau, mais également des gaz du sol. L'épaisseur de cette couche de

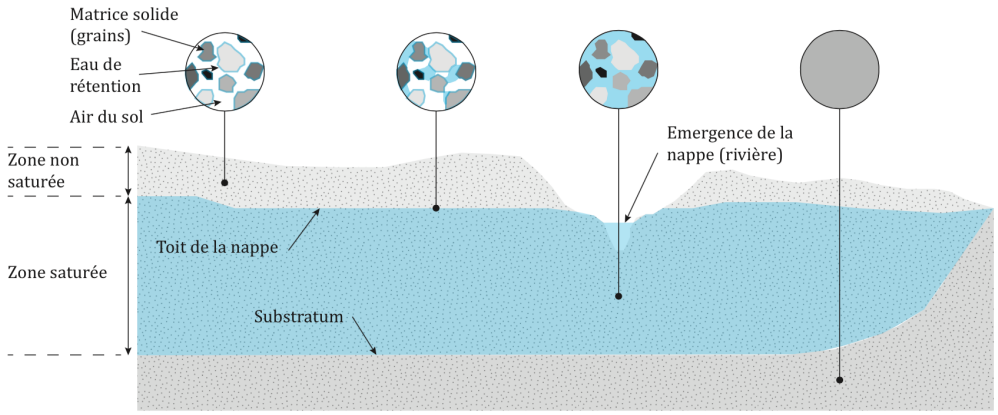


Figure 2.3: Relation entre sol, sous-sol, zone saturée, zone insaturée

sol est très variable, de quelques mètres dans les plaines alluviales, jusqu'à plus de 100 mètres dans les zones karstiques. A l'inverse la zone saturée du sol, située sous la zone non saturée, caractérise l'ensemble des niveaux où circule la nappe phréatique. Dans cette zone les interstices entre les grains sont ainsi entièrement saturés en eau.
Il existe trois types de milieux souterrains pouvant contenir des nappes, plus ou moins vulnérables à une pollution suivant leur profondeur et le degré de fissuration de la zone non saturée :

- Les milieux poreux
- Les milieux fissurés
- Les milieux karstiques

Le milieu poreux peut être considéré comme un milieu continu où aucun cheminement individuel n'est nettement identifié. Les milieux fissurés sont constitués par un réseau de fractures non totalement inter-connectées et dont l'organisation spatiale (densité, orientation, géométrie) caractérise le réservoir aquifère. Leur étude est rendue difficile en raison du peu d'informations disponibles pour en restituer une image. Enfin les milieux karstiques sont des milieux très particuliers où l'eau circule dans des cavités creusées par la dissolution de la roche, variant depuis un ensemble de fractures à peine élargies (et donc hydrauliquement apparentés aux milieux fissurés) jusqu'à ceux caractérisés par un véritable réseau de drainage pouvant aller jusqu'à la rivière souterraine. Dans cette étude les conditions d'expériences ont visé à reproduire le devenir de HAPs en milieu poreux. Le paragraphe suivant va donc décrire un peu plus en détail les caractéristiques d'un tel milieu.

2.2.3 Milieu poreux

Un milieu poreux est un matériau dont la phase solide ne remplit pas tout l'espace disponible, impliquant la présence de pores ou fissures qui peuvent être occupés par des fluides. Le premier classement de milieux poreux qui peut être fait concerne la nature de la matrice solide:

- Milieux poreux consolidés, où la matrice solide est formée de grains cimentés (comme les calcaires ou les grès).
- Milieux poreux non consolidés, où les grains ne sont pas soudés entre eux (comme le sable).

2.2.3.1 Echelles du milieu poreux

La description d'un milieu poreux opère à différentes échelles (figure 2.4). Ces échelles ont été largement étudiées par Quintard et Whitaker (1994).

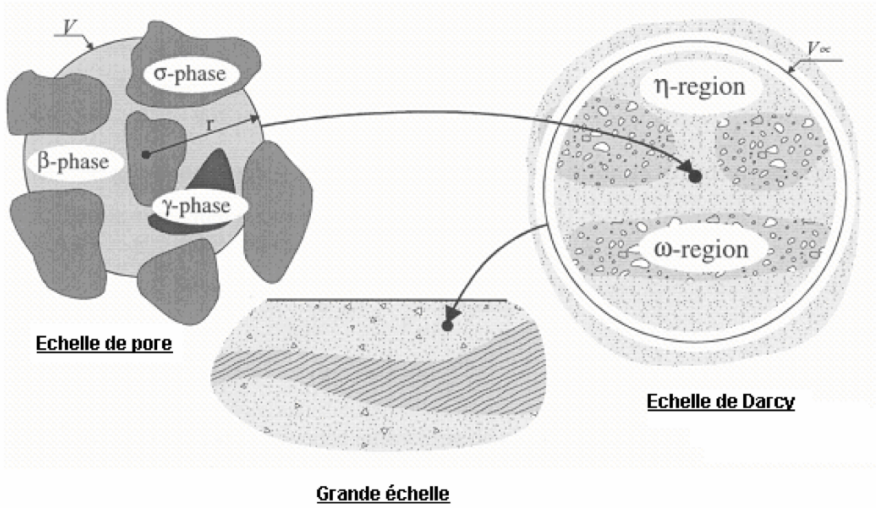


Figure 2.4: Différentes échelles d'observation du milieu poreux - Yra (2006)

Echelle du pore, dite microscopique
A cette échelle, les grandeurs caractéristiques sont celles du diamètre moyen du pore pour les milieux consolidés et celles du diamètre du grain dans un milieu non consolidé. On définit à ce niveau des propriétés locales qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit. Ces propriétés varient quand on se déplace d'un pore à l'autre. Les écoulements à cette échelle sont décrits par l'équation Navier-Stokes.

Echelle locale, dite macroscopique ou de Darcy
Cette échelle décrit les phénomènes pour des éléments de volume suffisamment grands par rapport au volume moyen des pores ou des grains. Le volume total V_T d'un milieu poreux est égal à la somme du volume des solides V_S et du volume des vides V_V du matériau (équation 2.1).

$$V_T = V_V + V_S \tag{2.1}$$

Avec:	V_T	volume total du milieu poreux	(m^3)
	V_V	volume des vides	(m^3)
	V_S	volume des solides	(m^3)

La porosité Φ est définie comme le rapport du volume des pores V_V sur le volume total V_T du matériau (équation 2.2).

$$\Phi = \frac{V_V}{V_T} \tag{2.2}$$

Avec:	Φ	porosité totale	(1)
	V_V	volume des vides	(m^3)
	V_T	volume total du milieu poreux	(m^3)

La porosité d'un milieu poreux dépend énormément de la distribution de taille des grains (ou de taille des pores). Pour un milieu poreux formé par des sphères de même diamètre disposées de façon organisée, la porosité est égale à 0,40. Mais quand les grains n'ont pas la même forme ni la même taille, la porosité obtenue est souvent plus faible.
Lorsque l'on parle de porosité on distingue la porosité utile Φ_u, qui concerne le volume vide occupé par les pores reliés entre eux et l'extérieur, et la porosité résiduelle Φ_r, qui ne tient compte que des pores isolés. La porosité totale est égale à la somme de ces deux porosités (équation 2.3).

$$\Phi = \Phi_u + \Phi_r \tag{2.3}$$

Avec:	Φ	porosité totale	(1)
	Φ_u	porosité utile	(1)
	Φ_r	porosité résiduelle	(1)

Dans la suite on ne s'intéressera qu'à la porosité utile.

Echelle globale ou grande échelle
Cette échelle prend en compte les variations spatiales des propriétés macroscopiques du milieu et considère les mécanismes décrits pour des distances métriques ou kilométriques.

2.2.3.2 Ecoulements en milieux poreux

L'échelle de Darcy est basée sur l'existence d'un Volume Elémentaire Représentatif (VER) permettant la définition de quantités macroscopiques. La taille du VER doit être suffisamment grande pour contenir un grand nombre de pores, de façon à ce que l'on puisse définir une propriété moyenne globale. De cette façon les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne sont plus apparentes à l'échelle macroscopique (Yra, 2006). Pour illustrer ce concept, on prend l'exemple de la porosité d'un matériau. Cette propriété peut être mesurée en fonction du rayon l d'une sphère centrée à un point quelconque (figure 2.5).
Pour des rayons plus petits que l_1 (de l'ordre de grandeur de quelques pores), la porosité est sensible aux fluctuations microscopiques. Pour des rayons plus grands que l_1, la porosité prend une valeur constante (les fluctuations étant négligeables) et jusqu'à l'échelle l_2, où les hétérogénéités macroscopiques apparaissent. Les écoulements à cette échelle sont décrits par la loi de Darcy pour les écoulements monophasiques et par la

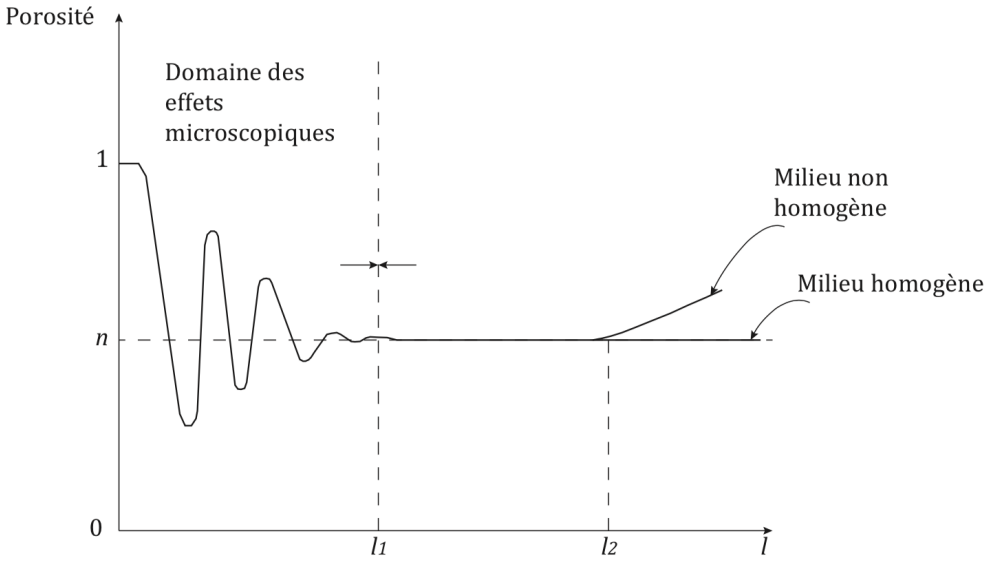


Figure 2.5: Variation de la porosité et définition du VER - adapté de Del Campo Estrada (2014)

loi de Darcy généralisée pour les écoulements polyphasiques.

Ecoulement monophasiques en milieu poreux

Loi de Darcy

En 1856 Henry Darcy a évalué la capacité d'écoulement de l'eau à travers des filtres de sable. Les expériences réalisées montrent que le débit d'eau Q est proportionnel à la section d'écoulement A, à la différence de charge hydraulique h_1-h_2 et inversement proportionnel à la longueur de la colonne l_c. Si l'on traduit ces observations en terme mathématique, on obtient l'équation 2.4 appelée "Loi de Darcy".

$$Q = K\frac{A(h_1 - h_2)}{l_c} \tag{2.4}$$

Avec:	Q	débit d'eau	(m^3 s^{-1})
	K	conductivité hydraulique	(m s^{-1})
	A	section d'écoulement	(m^2)
	h_1-h_2	différence de charge hydraulique	(m)
	l_c	longueur de la colonne	(m)

Mais la loi de Darcy peut être exprimée de différentes façons. Si l'on remplace le débit Q de façon à ce qu'il soit indépendant de la section d'écoulement A, on obtient u (débit par unité de surface) (équation 2.5).

$$u = \frac{Q}{A} \tag{2.5}$$

Avec: u vitesse de Darcy (m s^{-1})

Le flux u est aussi appelé "débit spécifique" ou "vitesse de Darcy". Lorsque l'on introduit à présent le gradient hydraulique i (équation 2.6), équivalent au rapport de la perte de charge h_1-h_2 divisée par la longueur de la colonne l_c, on obtient une autre expression de la loi de Darcy. Il faut noter que le gradient est négatif si on utilise comme convention que la direction d'écoulement l est positive.

$$i = \frac{h_2 - h_1}{l_c} = \frac{dh}{dl} = grad(h) \tag{2.6}$$

Avec:			
	i	gradient hydraulique	(1)
	h_2-h_1	différence de charge hydraulique	(m)
	l_c	longueur de colonne	(m)

En appliquant les expressions des équations précédentes à la loi de Darcy, on obtient une expression en fonction du gradient i, où le signe négatif indique que le flux est positif dans la direction de l'écoulement (équation 2.7).

$$u = -Ki \tag{2.7}$$

Avec:			
	u	vitesse de Darcy	(m s^{-1})
	K	conductivité hydraulique	(m s^{-1})
	i	gradient hydraulique	(1)

La loi de Darcy définit le flux à travers une section d'écoulement. Cependant cette section n'est pas constituée uniquement de pores saturés en eau mais également de solide. L'aire disponible pour l'écoulement est égale à la porosité Φ multiplié par le volume total V_T si l'ensemble des pores contient de l'eau mobile. Par contre, lorsque seule une fraction des pores participe à l'écoulement, on parle de porosité cinématique Φ_c. Les particules de fluide doivent se déplacer plus rapidement que ne l'indique la valeur du flux et la valeur de la vitesse réelle moyenne ν ou vitesse interstitielle est obtenue par la relation 2.8.

$$\nu = \frac{u}{\Phi_u} \tag{2.8}$$

Avec:			
	ν	vitesse interstitielle	(m s^{-1})
	u	vitesse de Darcy ou vitesse de pore	(m s^{-1})
	Φ_u	porosité utile ou efficace	(1)

Conductivité hydraulique *K* et perméabilité *k*

En considérant l'expression de la loi de Darcy généralisée, on observe que K est un coefficient qui exprime la pente de la relation linéaire entre le flux et le gradient hydraulique. La conductivité hydraulique K s'exprime selon l'équation 2.9.

$$K = k\frac{\rho g}{\mu} \tag{2.9}$$

Avec:	K	conductivité hydraulique	(m s^{-1})
	k	perméabilité intrinsèque	(m^2)
	ρ	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	μ	viscosité du fluide	(Pa s)

Finalement on obtient une expression de la loi de Darcy qui intègre le concept de perméabilité, en termes de charge h ou de potentiel, incluant la pression P et la hauteur z (équation 2.10).

$$u = -k\frac{\rho g}{\mu}\frac{dh}{dl} = -\frac{k}{\mu}\left(\frac{dP}{dl} + \rho g\frac{dz}{dl}\right) \tag{2.10}$$

Avec:	u	vitesse de Darcy	(m s^{-1})
	k	perméabilité intrinsèque	(m^2)
	ρ	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	μ	viscosité du fluide	(Pa s)
	P	pression	(Pa)
	z	hauteur	(m)

Dispersion mécanique

Pour expliquer ce phénomène il faut considérer le milieu poreux à l'échelle microscopique dans un pore. On suppose que la vitesse du fluide est nulle au contact de parois et maximale au centre de l'écoulement. Le profil de vitesse est alors parabolique et la valeur de la vitesse maximale dépend de la taille des pores (figure 2.6).
Cette distribution de vitesses provoque l'étalement des particules marquées (traceur) et s'accentue à chaque fois qu'elles traversent un pore. Ce phénomène de mélange dû aux différences de vitesse à l'échelle du pore s'appelle dispersion mécanique (parfois diffusion convective), et il s'agit d'un mécanisme de mélange qui a lieu tant dans des régimes d'écoulement laminaires comme turbulents (dans ce cas, la turbulence provoque encore un autre type de mélange).

Diffusion moléculaire

Ce mécanisme de mélange a lieu simultanément avec la dispersion mécanique. La diffusion se produit à cause des différences de concentration de soluté dans la phase

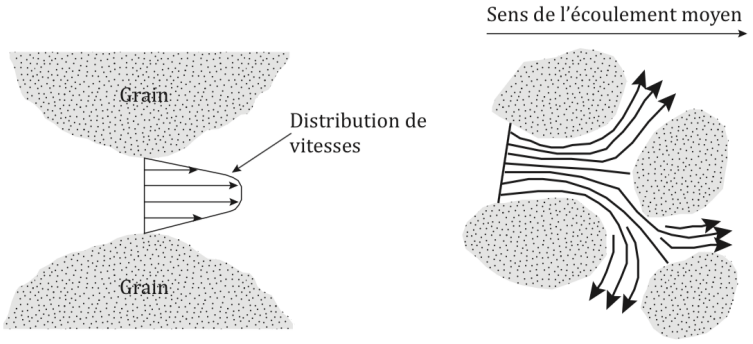


Figure 2.6: Etalement des solutés dû à la dispersion mécanique - adapté de Del Campo Estrada (2014)

liquide au niveau microscopique. Les particules se déplacent des zones de plus forte concentration vers les zones de plus faible concentration. La dispersion mécanique aura tendance à étaler le soluté dans chaque tube de courant, alors que la diffusion moléculaire tend à égaliser les concentrations dans chacun mais également entre les différents tubes de courant adjacents. Le rapport entre les effets convectifs et diffusifs peut être évalué à l'aide du nombre de Péclet. Il s'agit d'un nombre adimensionnel qui relie la vitesse de convection à la vitesse de diffusion, et est défini selon l'équation 2.11.

$$Pe = \frac{lu}{D} \tag{2.11}$$

Avec:	Pe	nombre de Péclet	(1)
	l	taille des pores ou des grains	(m)
	u	vitesse moyenne d'écoulement	(m s^{-1})
	D	coefficient de diffusion moléculaire	(m^2 s^{-1})

Ainsi on distingue trois régimes en fonction de la valeur de ce paramètre (Fried et Combarnous, 1971):

- Nombre de Péclet très faible: la diffusion moléculaire est prédominante.
- Nombre de Péclet compris entre 0,3 et 5: il y existe une superposition de la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique.
- La dispersion mécanique prédomine sur la diffusion moléculaire lorsque le nombre de Péclet augmente, et pour des valeurs très grandes, le domaine de la dispersion mécanique est atteint.

Dispersion hydrodynamique

Ce terme est utilisé pour quantifier la contribution de la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire au niveau macroscopique. Ces deux phénomènes sont en réalité inséparables, même si la diffusion moléculaire a lieu aussi en absence de mouvement. Ainsi, sa contribution sur la dispersion hydrodynamique totale sera plus forte pour des vitesses d'écoulement plus faibles.

2.2.4 Aspects physico-chimiques relatifs à la mobilité des HAPs dans un sol

2.2.4.1 Effets densitaires dans le sol

Lorsqu'un panache de pollution (huile) est déversé accidentellement dans le sol, sa progression dans les profondeurs du sous-sol est dictée dans un premier temps par la gravité (traversée de la zone non saturée) puis par un aspect densitaire (au voisinage de la zone saturée). De part leurs caractéristiques physico-chimiques, les HAPs font partie de la classe des composés NAPL (acronyme pour Non-Aqueous Phase Liquids). On distingue le groupe des DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids) regroupant les composés ayant une densité supérieure à 1, et le groupe des LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids) pour les composés de densité inférieure à 1. Le comportement d'un panache de pollution dans le sous-sol sera donc dicté par la catégorie de composés présents: les DNAPL tendront à migrer vers le substratum de la nappe, tandis que les LNAPL auront tendance à flotter sur le toit de la nappe. Les HAPs se classent dans la catégorie des DNAPL. Leur densité est souvent légèrement supérieure à 1 lors de leur infiltration et augmente en raison de la dissolution de composés légers.

2.2.4.2 Dissolution des HAPs

Les HAPs présents dans le sol peuvent être transférés par relargage de la phase solide vers la phase liquide (mobile). Selon Grathwohl (Grathwohl, 1998), les HAPs présents dans le sol sous forme de gouttelettes de goudron de houille dispersées, sont relargués dans la phase mobile via un mécanisme de dissolution. Par contre, lorsque les HAPs sont fixés par un processus de sorption à la surface des particules ou bien à l'intérieur de la porosité intra-particulaire, le relargage vers la phase mobile est contrôlé par un mécanisme de désorption. Ces deux mécanismes de relargage (dissolution et désorption) font appel aux notions de solubilité et de solubilisation. Si la première notion a été définie au paragraphe 2.1.2.1, la seconde correspond au processus qui aboutit à la présence du composé en phase aqueuse. Lorsque les molécules organiques d'un liquide organique pur sont mises en contact avec une phase aqueuse, certaines d'entre elles quittent la phase organique et se dissolvent dans l'eau alors que d'autres procèdent au chemin inverse. Le processus est réversible. Lorsque le transfert entre les deux phases s'équilibre, le système est à l'équilibre thermodynamique. La quantité de molécules organiques dans l'eau correspond à la solubilité du composé organique pur. De la même façon, la quantité de molécules d'eau dans la phase organique correspond à la solubilité de l'eau dans le liquide organique. La force qui contrôle le transfert de phase est quantifiée par l'enthalpie libre de la solution ΔG_s (équation 2.12).

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \tag{2.12}$$

Avec:	ΔG_s	enthalpie libre	(J)
	ΔH_s	enthalpie de dissolution	(J)
	ΔS_s	entropie de dissolution	(J K^{-1})
	T	température	(K)

Enfin les HAPs, comme tous les polluants hydrophobes, sont susceptibles d'être entraînés sous forme particulaire c'est à dire qu'ils sont fixés sur des particules mobiles.

Cet aspect de la mobilité sera abordé sous le nom de transport particulaire.

2.3 Méthodes de réhabilitation des sols pollués par les HAPs

Parmi les techniques de réhabilitation des sols, certaines visent à immobiliser la pollution, d'autres à l'extraire ou à la détruire. On les classe généralement en trois familles: les traitements physiques, chimiques et biologiques (Simonnot et Croze, 2008).
Selon les cas, les traitements sont effectués sur site ou hors site. Sur site, le sol peut être traité "in situ" sans excavation ou "ex situ" après excavation. Hors site, il est transporté vers un centre de traitement fixe. Le traitement "in situ" est séduisant dans le principe, mais parfois difficile à mettre en œuvre et contrôler. Le traitement sur site est efficace, dans la mesure où il homogénéise les concentrations mais il est consommateur de temps et d'espace. Hors site, le traitement en centre spécialisé est très efficace en terme de durée et très économique pour les petits volumes, cependant la pollution n'est que déplacée.

2.3.1 Les techniques physiques

Les techniques physiques constituent la majorité des techniques mises en œuvre actuellement. Elles reposent sur deux grands principes:

- la limitation ou suppression du transfert des polluants par un moyen physique indépendant de la nature des composés traités.
- la maximisation des transferts de polluants vers un milieu plus facilement traitable, tel que l'eau ou l'air, par un moyen reposant sur les propriétés physiques des produits.

On distingue trois catégories de procédés: les procédés par immobilisation, les procédés thermiques ou électriques, et enfin ceux par transfert de phase (figure 2.7).

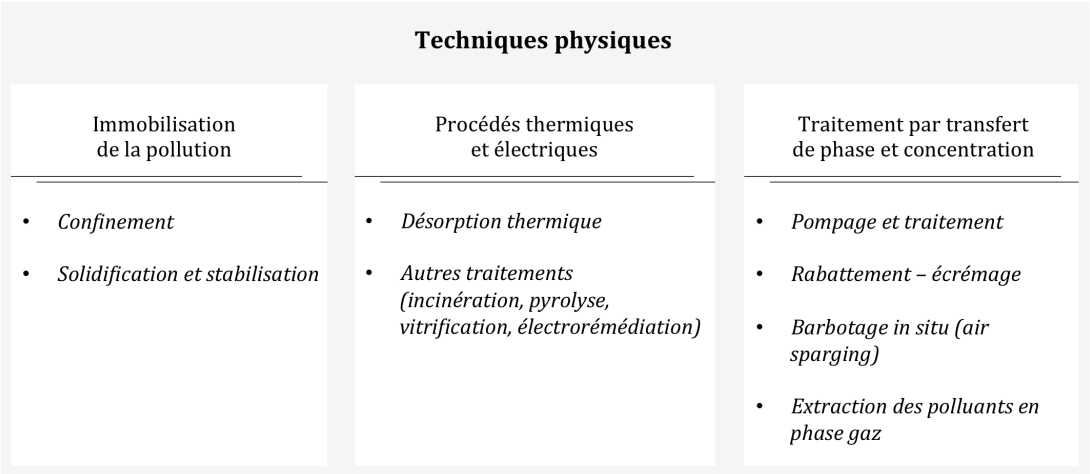


Figure 2.7: Les techniques physiques

2.3.1.1 Les procédés de confinement et d'immobilisation

Le confinement consiste à isoler la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques. Ils sont utilisés en couverture, en parois verticales et horizontales, en injections dans le sol ou en enrobage des déchets. En règle générale, le site est recouvert de manière à éviter le lessivage et reste sous surveillance à l'aide de piézomètres.
La solidification/stabilisation s'applique principalement sur des sols excavés. Les polluants sont piégés dans une matrice constituée d'un mélange de sol et de réactifs pouzzolaniques, cimentants ou polymérisants, formant ainsi un matériau composite solide, peu perméable et non réactif. La stabilisation à la chaux ou par des argiles est employée pour des pollutions liées à la créosote ou des déversements de pétrole (naufrages de pétroliers).

2.3.1.2 Les procédés thermiques ou électriques

Deux techniques ex situ sont utilisées, l'incinération et la désorption thermique, et sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques.
La désorption thermique est une technique ex situ ou hors site consistant à provoquer par voie thermique la désorption et/ou la volatilisation des polluants. En effet, l'augmentation de température induit l'augmentation de la pression de vapeur des polluants et favorise ainsi leur désorption. Les terres contaminées sont excavées et acheminées vers une unité fixe ou mobile de désorption thermique. Préalablement broyées, les terres sont ensuite balayées par un flux d'air à une température comprise entre 150 et 600 ˚C (au-dessous de 450 ˚C on parle de désorption à basse température) (EPA, 2004).
L'incinération est une technique ex situ très ancienne, consistant à chauffer le sol contaminé à très haute température pour convertir les polluants organiques en gaz carbonique et vapeur d'eau. L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant cette technique est extrêmement coûteuse et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts Dadkhah et Akgerman (2002). L'incinération se réalise en deux étapes. Une première étape à 400 ˚C, dite de désorption et une seconde dite de destruction à une température supèrieure à 1000 ˚C (Acharya et Ives, 1994).
D'autres techniques thermiques comme la pyrolyse ou électriques comme la vitrification, l'électroremédiation sont rarement utilisées (Norris *et al.*, 1999).

2.3.1.3 Transfert de phase et concentration

Cette troisième série de méthodes de traitement met à profit certaines caractéristiques physiques du sol et/ou des produits, pour permettre l'extraction des polluants et les transférer vers un milieu plus facilement traitable. Ce transfert est parfois accompagné d'une phase de concentration.
Le pompage traitement est la première méthode renseignée dans cette partie. Cette technique permet de confiner hydrauliquement la pollution et de procéder à une décontamination en surface de l'eau pompée afin de pouvoir la rejeter dans le milieu naturel. Référencée parmi les plus classiques, cette technique est parfaitement maîtrisée. Cette méthode a un coût et un temps de mise en place relativement faible, mais une durée de traitement très longue si la source n'est pas traitée. Le risque de dissémination de la pollution peut être important si l'ouvrage est mal implanté et attire la pollution vers

une zone non contaminée. Ils permettent, en mobilisant la phase aqueuse de mobiliser les produits à récupérer et à éviter que les produits présents dans le cône de rabattement des puits soient exportés à l'extérieur du site.
Autre technique, le rabattement-écrémage. Cette technique est destinée à récupérer les phases liquides non aqueuses légères, flottant à la surface de la nappe, contenant peu de composés solubles dans l'eau et volatils (gasoils, fuels, etc.). Cette phase pure sature les pores de l'aquifère à la place de l'eau.
L'air sparging consiste à injecter de l'air au niveau le plus bas de la nappe. Cet air est dispersé sous forme de bulles, développant l'aire interfaciale entre phases et favorisant la volatilisation et le transfert des polluants vers l'air.
L'extraction (venting ou soil vapor extraction) consiste à extraire in situ, par application d'une dépression, des composés organiques volatils se trouvant dans la zone non saturée du sol, c'est-à-dire la zone se trouvant au-dessus de la nappe phréatique. Cette technique est également souvent couplée au sparging.
Dernier procédé couramment employé, l'extraction triple phase in situ (ETP) ou slurping, qui consiste à extraire et traiter simultanément la phase gazeuse, le polluant en phase libre (liquide) et l'eau de la nappe.

2.3.2 Les techniques chimiques

Ces techniques ont pour but de détruire les polluants ou de les transformer en une forme moins nocive pour l'environnement. Pour ce faire des réactions chimiques entre le polluant et un réactif ajouté sont provoquées. Ces procédés mettent en jeu des produits chimiques soit en tant que réactifs, comme pour l'oxydation ou la réduction, soit pour l'extraction ou lavage (figure 2.8).

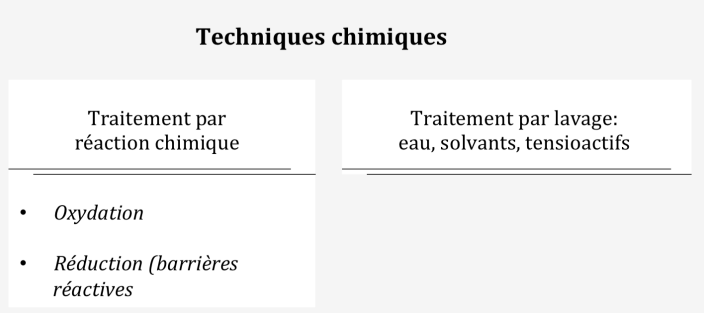


Figure 2.8: Les techniques chimiques

2.3.2.1 Traitement par réaction chimique

On distingue deux types de réaction à savoir les réactions d'oxydation et les réactions de réduction.
L'oxydation chimique est un traitement in situ voire sur site ou ex situ (rare) visant à détruire les polluants organiques présents dans l'eau souterraine ou les sols sous l'action d'un oxydant chimique. En pratique, peu d'oxydants peuvent être utilisés car ils sont très sensibles au pH et la forme sous laquelle ils sont disponibles n'est pas nécessairement compatible avec un traitement à grande échelle. Les plus utilisés pour traiter les HAPs sont l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) catalysé au Fe (réactif de

Fenton) (EPA, 2004; Huling et Pivetz, 2006).
La réduction in situ consiste à provoquer une réaction de réduction du polluant par injection d'un agent réducteur. Le réducteur est du fer Fe0 qui provoque notamment la déchloration des solvants chlorés. Néanmoins dans le cadre du traitement d'hydrocarbures cette technique n'est pas adaptée.

2.3.2.2 Traitement par lavage

Les traitements par lavage ont pour objectif d'extraire les polluants en lavant la terre excavée (ex situ) ou le sol (in situ) à l'aide d'un solvant approprié. Le solvant le plus économique est l'eau, mais l'eau n'est pas suffisante pour extraire les HAPs. On a alors recours à un solvant ou à un tensioactif. Le lavage s'adresse aux polluants organiques: HAPs, hydrocarbures chlorés ou non chlorés (Anderson *et al.*, 1993; Conte *et al.*, 2005; Khodadoust *et al.*, 2000).
Les applications in situ s'organisent autour de trois étapes principales. Tout d'abord on procède à l'injection d'une solution (exemple tensioactif), qui va s'infiltrer dans le sol et mobiliser le polluant. La solution chargée en polluant est ensuite ramenée en surface via un système de pompage au travers d'un puits de récupération. Pour finir cette solution sera purifiée et recyclée pour une nouvelle injection. La principale difficulté de cette technique est la surveillance du panache de pollution qui ne doit pas migrer hors de la zone de récupération. De plus, cette technologie est très délicate pour des sols à granulométrie fine (type argiles et limons fins) car elle altère l'état du sol et provoque des colmatages. Dans le cas d'utilisation de surfactants, les tensioactifs anioniques seront préférés aux tensioactifs cationiques qui sont reconnus pour se sorber au sol et provoquer ces mêmes colmatages (West et Harwell, 1992). Le surfactant choisi doit être préférentiellement non toxique envers les micro-organismes du sol et être biodégradable. Ainsi, l'utilisation de tensioactifs biologiques est conseillée (McCray et Brusseau, 1998).

2.3.3 Les méthodes biologiques

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de micro-organismes bactéries notamment et peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique. La décontamination par voie biologique consiste donc à stimuler un phénomène naturel pour en augmenter le rendement afin de détruire le polluant organique qui sera utilisé comme source de carbone. Les HAPs légers sont facilement traitables par voie biologique mais les HAPs lourds (plus de 3 cycles) sont plutôt récalcitrants (Alexander, 1999).
La phytoremédiation est une biotechnique végétale basée sur la capacité des plantes à extraire ou à bloquer les polluants, tant en milieux poreux, que liquide ou gazeux. La phytoremédiation est une technique dite passive du fait qu'elle ne demande pas d'apport énergétique si ce n'est celui du soleil. Cette technique a déjà montré son efficacité notamment sur les sites industriels Total, en France à Vendin-Le-Veil (Nord-Pas-de-Calais), et au Gabon sur les bourbiers de Torchage de l'Ile Mandji (Ouest du Gabon). Elle présente plusieurs avantages d'ordres financiers et sociaux, ou en matière d'aménagement du territoire. Dans un premier temps, la dépollution par phytoremédiation coûte moins cher que celle ayant recours aux techniques classiques et traditionnelles telles que l'incinération ou le lessivage des sols (Verdin *et al.*, 2004). Les coûts seraient de 100 à 10 000 fois moins élevés (Origo *et al.*, 2012). Dans un second temps, l'intérêt paysager de la phytoremédiation relève de la facilité de son intégration dans

l'environnement et de son impact social. Sur ce dernier point, on peut citer la démonstration de Westphal *et al.* (2001) qui envisagent la phytoremédiation en tant qu'outil social. Selon eux, la phytoremédiation permet un aménagement paysager qui aurait un impact positif sur le comportement humain.

2.4 Traitement thermique

2.4.1 Propriétés thermiques et concepts énergétiques

Les techniques thermiques visent à extraire du sol par volatilisation et/ou destruction les polluants volatils, semi-volatils voire peu volatils. Pour se faire de l'énergie est fournie au sol sous forme de chaleur. Chaque technique se distingue par la manière dont est injectée l'énergie dans le sol, par les températures cibles atteintes et enfin par une application in-situ ou ex-situ.
Pour mieux appréhender ces procédés, quelques propriétés thermiques et concepts énergétiques parmi les principaux sont rappelées ci-dessous.

2.4.1.1 Capacité thermique

L'étude expérimentale de la mise en équilibre thermique de deux corps de masse m_1 et m_2 et de nature différente, montre que la température d'équilibre de l'ensemble n'est pas la moyenne de leurs températures initiales T_1 et T_2, même s'ils ont la même masse. La température finale T dépend non seulement des températures initiales mais aussi de la masse et de la nature des deux corps en contact (figure 2.9).

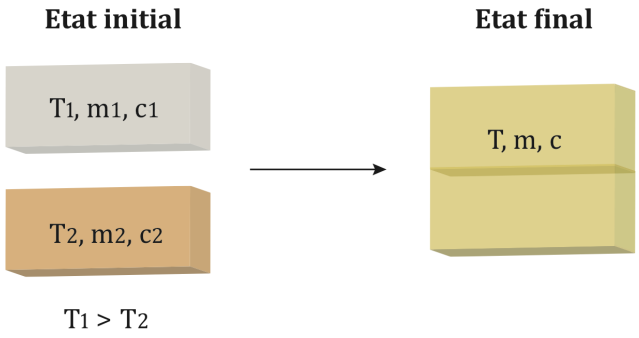


Figure 2.9: Equilibre thermique entre deux corps

L'expression de la température (équation 2.13) introduit donc deux coefficients de proportionnalité c_1 et c_2, appelés capacités thermiques massiques, qui dépendent de la nature du corps.

$$T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \tag{2.13}$$

Avec:	T	température du système à l'état final	(K)
	Ti	température du corps i à l'état initial	(K)
	m	masse du système à l'état final	(kg)
	m_i	masse du corps i à l'état initial	(kg)
	c	capacité thermique massique du système à l'état final	(J kg^{-1} K^{-1})

c_i capacité thermique massique du corps i à l'état initial (J kg^{-1} K^{-1})

La capacité thermique (notée C) correspond à l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un degré kelvin. Elle s'exprime en J K^{-1}. C'est une grandeur extensive: plus la quantité de matière est grande, plus la capacité thermique est importante.
La capacité thermique massique (notée c) est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever la température de l'unité de masse d'une substance d'un degré kelvin. Il s'agit donc d'une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié. Elle s'exprime en J kg^{-1} K^{-1}.

2.4.1.2 Capacité thermique volumique

La capacité thermique volumique ou chaleur volumique d'un matériau est sa capacité à emmagasiner la chaleur par rapport à son volume. Elle est définie par la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 °C, la température de un mètre cube de matériau. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée au volume du corps étudié. L'équation 2.14 fournit l'expression de cette capacité thermique volumique isobare, notée M et exprimée en J m^{-3} K^{-1}.

$$M_R = \rho c_p \tag{2.14}$$

Avec:	M_R	capacité thermique volumique isobare	(J m^{-3} K^{-1})
	ρ	masse volumique du matériau	(kg m^{-3})
	c_p	capacité thermique massique isobare du matériau	(J kg^{-1} K^{-1})

2.4.1.3 Capacité thermique volumique totale

Pour estimer la quantité de chaleur nécessaire au chauffage d'un réservoir, il est nécessaire de connaître la capacité thermique volumique totale du réservoir, notée M_R. Pour un réservoir de porosité Φ, contenant de l'huile non volatile, de l'eau et une phase gaz constituée de vapeur et d'un gaz non condensable, la quantité de chaleur requise pour augmenter la température d'un volume de formation V_b de ΔT à pression constante est renseignée par l'équation 2.15.

$$Q = V M_{Rp} \Delta T \tag{2.15}$$

Avec:	Q	énergie nécessaire au chauffage	(J)
	V	volume de formation	(m^{-3})
	M_{Rp}	capacité thermique volumique isobare des fluides présents	(J m^{-3} K^{-1})
	ΔT	variation de température du système	(K)

Dans un milieu poreux une augmentation de chaleur conduit à une augmentation de température selon la formule 2.16.

$$\begin{aligned} Q = V((1-\Phi)\rho_r c_r \Delta T + \Phi s_o \rho_o c_o \Delta T + \Phi s_w \rho_w c_w \Delta T \\ + \Phi s_g(\rho_g c_g f_g \Delta T + (1-f_g)(\rho_s c_w \Delta T + L\rho_s))) \end{aligned} \tag{2.16}$$

Avec:	Q	chaleur nécessaire au chauffage	(J)
	V	volume de formation	(m^{-3})
	Φ	porosité	(1)
	ρ	masse volumique	(kg m^{-3})
	s	saturation	(1)
	c	capacité thermique massique	(J kg^{-1} K^{-1})
	f	fraction volumique en gaz non condensable	(1)
	L	chaleur latente de liquéfaction de l'eau	(J kg^{-1})
	ΔT	variation de température du système	(K)

Dans l'équation 2.16, les indices r, o, w, g et s désignent respectivement la roche, l'huile, l'eau, le gaz et la vapeur.

2.4.1.4 Chaleur sensible

La chaleur sensible est la quantité de chaleur qui est échangée, sans transition de phase physique, entre plusieurs corps formant un système isolé (figure 2.17). Elle est qualifiée de "sensible" parce que cet échange de chaleur sans changement de phase change la température du corps, effet qui peut être ressenti ou mesuré par un observateur. En cela, la chaleur sensible s'oppose à la "chaleur latente", qui, elle, est absorbée lors d'un changement de phase, sans changement de température.

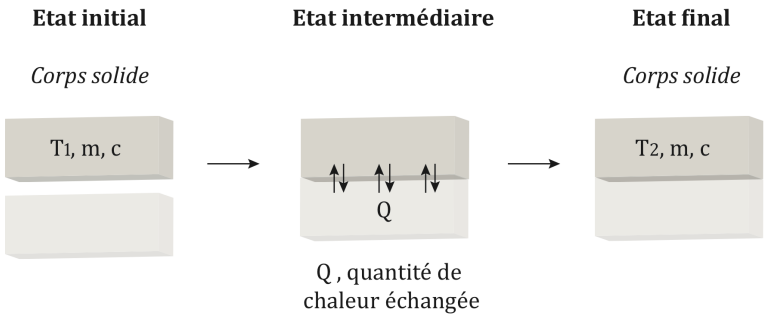


Figure 2.10: Chaleur sensible d'un corps

Mathématiquement, la quantité de chaleur sensible Q échangée par un corps qui passe d'une température T_1 à une température T_2 est donnée par la relation 2.17.

$$Q = mc(T_2 - T_1) \tag{2.17}$$

Avec:	Q	chaleur sensible	(J)
	T_1	température initiale du corps	(K)
	T_2	température finale du corps	(K)
	m	masse du corps	(kg)
	c	capacité thermique massique du corps	(J kg^{-1} K^{-1})

2.4.1.5 Chaleur latente de changement de phase

Tout changement de phase s'accompagne d'une adsorption d'énergie ou au contraire d'une restitution d'énergie. Par exemple, la vaporisation de l'eau à pression atmosphérique nécessite un apport d'énergie par chauffage. Au cours du changement de phase, la quantité de chaleur fournie (ou cédée) ne se traduit pas par une variation de température puisque cette énergie sert à rompre (ou à établir) les liaisons intermoléculaires. Ceci explique que la température reste constante et que la quantité de chaleur mise en jeu soit appelée chaleur latente (figure 2.11).

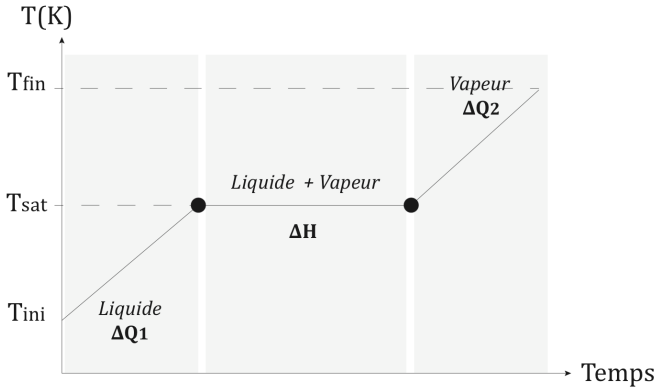


Figure 2.11: Courbe de vaporisation de l'eau à pression constante

Un changement de phase s'effectuant toujours à pression constante, la quantité d'énergie associée à ce changement de phase est caractérisée par une variation d'enthalpie. Celle-ci, notée ΔH, s'exprime selon l'équation 2.18.

$$\Delta H = mL \tag{2.18}$$

Avec:	ΔH	enthalpie de changement d'état	(J)
	m	masse du corps	(kg)
	L	chaleur latente de vaporisation de l'eau	(J kg^{-1})

On distingue l'enthalpie de changement d'état molaire exprimée en J mol^{-1} de l'enthalpie de changement massique exprimée en J kg^{-1}. L'enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente) notée L, correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour permettre le changement d'état, à pression constante, d'une unité de matière ou de masse d'un corps pur.
Au cours d'une évolution plus générale, un système initialement dans la phase 1 à la température T_{ini} est chauffé pour atteindre la température T_{fin} dans une autre phase 2. La figure 2.11 illustre ce phénomène, avec le passage d'un système composé d'eau à l'état liquide vers un système d'eau à l'état vapeur. La quantité de chaleur fournie au cours de cette transformation est décrite par l'équation 2.19.

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta H + \Delta Q_2 \tag{2.19}$$

$$\Delta Q = mc_w(T_{sat} - T_{ini}) + m\Delta H_{Tsat} + mc_g(T_{fin} - T_{sat}) \tag{2.20}$$

Avec:	ΔQ	quantité de chaleur fournie au système	(J)
	T_{ini}	température initiale du système	(K)
	T_{sat}	température de saturation	(K)
	T_{fin}	température finale du système	(K)
	m	masse du système	(kg)
	c	capacité thermique massique du système	(J kg^{-1} K^{-1})

2.4.1.6 Diagramme d'équilibre

Un changement de phase pour un corps pur ne peut se produire, pour une pression donnée, qu'à une seule et unique température. Ceci peut être représenté dans l'espace P(T) en fonction des changements de phase étudiés. L'état d'un système est définit par un couple de valeur (P,T). En fonction de la position du point représentatif de cet état dans le diagramme d'équilibre, il est possible de connaître la phase dans laquelle se trouve le système. La figure 2.12 présente le diagramme d'équilibre de l'eau.

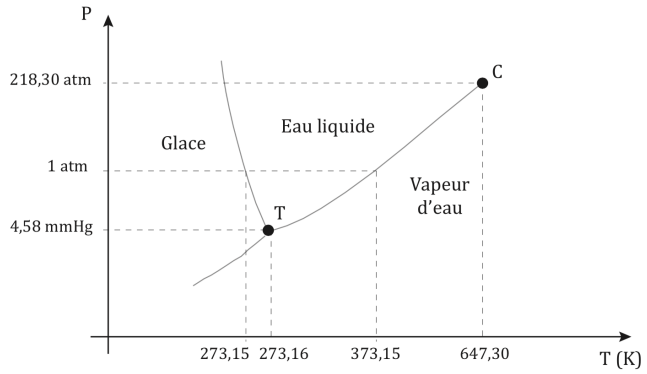


Figure 2.12: Diagramme d'équilibre de l'eau

La courbe de vaporisation s'arrête en un point C qui est le point critique. Le point T correspond au point triple, point où les trois phases coexistent à une température et une pression données.

2.4.2 Présentation des différents modes de transfert thermique en milieu poreux

Les échanges thermiques sont de trois types: conduction, convection et rayonnement. Au sein d'un aquifère, deux modes de transfert de chaleur sont prépondérants et sont présentés ci-dessous.

2.4.2.1 Notion de diffusivité thermique

La diffusivité thermique est une grandeur intensive régissant la capacité d'un matériau continu à transmettre un signal de température d'un point à un autre de ce matériau. Elle est définie comme le rapport de la conductivité thermique par la capacité thermique

volumique (équation 2.21).

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c} \tag{2.21}$$

Avec:			
	α	diffusivité thermique	(m^2 s^{-1})
	λ	conductivité thermique du milieu	(W m^{-1} K^{-1})
	ρ	masse volumique	(kg m^{-3})
	c	capacité thermique massique	(J kg^{-1} K^{-1})

2.4.2.2 Conduction thermique

La conduction résulte de chocs à l'échelle moléculaire et atomique. Elle va donc être très liée à la structure et à l'organisation du matériau. Elle se définit comme le transfert thermique moléculaire par échange d'énergie cinétique sous l'effet d'un gradient thermique sans déplacement appréciable de particules. Elle peut avoir lieu dans les solides et dans les fluides. C'est un phénomène analogue à la conduction de l'électricité. On parlera de conducteur ou d'isolant de la chaleur. La figure 2.13 décrit le transfert conductif de chaleur.

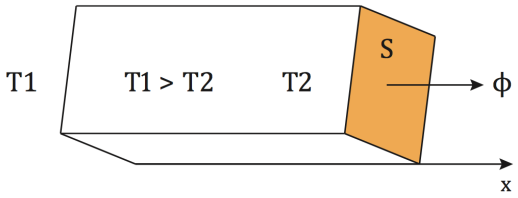


Figure 2.13: Schéma du transfert de chaleur conductif

C'est la loi de Fourier (1822) (équation 2.22) qui décrit ce phénomène.

$$\overrightarrow{\phi_{cond}} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \tag{2.22}$$

$$\phi_{S.cond} = -\lambda S \frac{\delta T}{\delta x} \tag{2.23}$$

Avec:			
	ϕ_{cond}	flux conductif de chaleur	(kg s^{-3})
	$\phi_{S.cond}$	flux conductif surfacique de chaleur	(m^2 kg s^{-3})
	λ	conductivité thermique du milieu	(W m^{-1} K^{-1})
	S	surface	(m^2)
	T	température	(K)

2.4.2.3 Convection thermique

C'est un transfert qui résulte d'un mouvement d'ensemble du matériau le supportant. La convection a donc lieu dans les fluides (gaz ou liquides). Elle est souvent caractéristique de l'échange à la frontière entre un solide et un fluide et est donc très liée à l'écoulement fluide mais aussi aux géométries d'échange et aux états de surface si

un solide intervient. La convection, associée au mouvement d'un fluide, est régie par l'équation 2.24.

$$\overrightarrow{\phi_{conv}} = (\rho_f c_f)\overrightarrow{u}T \tag{2.24}$$

Avec:			
	ϕ_{conv}	flux convectif	(kg s^{-3})
	ρ_f	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	c_f	capacité thermique massique	(J kg^{-1} K^{-1})
	u	vitesse de Darcy	(m s^{-1})
	T	température	(K)

2.4.2.4 Advection

L'advection est définie comme le transport de chaleur induit par un gradient d'écoulement de fluide mais sans conduction. Le transport thermique est réalisé uniquement par le fluide.

2.4.2.5 Flux thermique total

Ces différents types de mode de transfert de chaleur peuvent coexister au sein d'un même aquifère. Le flux thermique total est égal à la somme du flux conductif et du flux convectif (équation 2.25)

$$\overrightarrow{\phi_T} = \overrightarrow{\phi_{cond}} + \overrightarrow{\phi_{conv}} \tag{2.25}$$

Avec:			
	ϕ_T	flux thermique total	(kg s^{-3})
	ϕ_{cond}	flux conductif	(kg s^{-3})
	ϕ_{conv}	flux convectif	(kg s^{-3})

Dans les aquifères les vitesses d'écoulement sont relativement lentes. De fait on considère que la température de l'eau se met instantanément en équilibre avec celle de la roche. Il n'existe de ce fait qu'une seule température locale dans le milieu poreux (Houpeurt *et al.*, 1965).

2.4.3 Les techniques de rémédiation thermique in-situ

Pour accroître les rendements d'extraction des polluants (réduire la durée du traitement et par conséquence les coûts de fonctionnement) et ainsi étendre la technique aux composés semi volatils, des techniques de soutien du "soil vapor extraction" (SVE) ont été imaginées. Testées dans des bancs d'essais, à l'échelle pilote, certaines d'entre elles ont été mises en application à l'échelle d'un site. Ces techniques de soutien thermique sont innovantes. Bien qu'ayant la réputation d'être coûteuses, ces techniques peuvent aujourd'hui pallier aux inconvénients de temps/coûts de fonctionnement des techniques classiques (pompage traitement notamment). Des essais et des opérations de dépollution par extraction soutenue par un procédé thermique ont été menés aux États-Unis depuis le début des années 90 sous l'impulsion de US-EPA et du Ministère de la défense. Les polluants visés par ces opérations sont des composés volatils et semi-volatils pour l'essentiel (solvants chlorés ou encore hydrocarbures pétroliers). En Europe, plusieurs

travaux de recherches sur le sujet ont été menés à l'université de Stuttgart en Allemagne, sur le site de Vegas (Hiester *et al.*, 2003). Les expériences ont été menées à la fois sur bancs d'essai et sur site.

2.4.3.1 Le chauffage conductif

Le procédé de chauffage conductif (TCH, thermal conductive heating) fait référence à l'application de chaleur dans le sous-sol selon un mode de transfert conductif. La technologie TCH a été étudiée à travers plusieurs projets menés aux Etats-Unis (Texas, Floride), puis brevetée en 1993 par la société Shell sous le nom de ISTD (In Situ Thermal Désorption) (Johnson et Weingaertner, 1993). L'université de Stuttgart a également travaillé sur cette technologie au travers d'un projet baptisé THERIS (Hiester et Schrenk, 2005).
Aujourd'hui on distingue deux types de procédés: ISTD et IPTD (In-Pile Thermal Desorption). Ces deux technologies utilisent les actions combinées du chauffage du sol, obtenu par mise en œuvre de réchauffeurs tubulaires verticaux (ISTD) ou horizontaux (IPTD), et des puits de pompage pour l'extraction des gaz produits (Stegemeier et Vinegar, 2001). Les figures 2.14 et 2.15 présentent une représentation schématique des équipements utilisés par ces technologies.

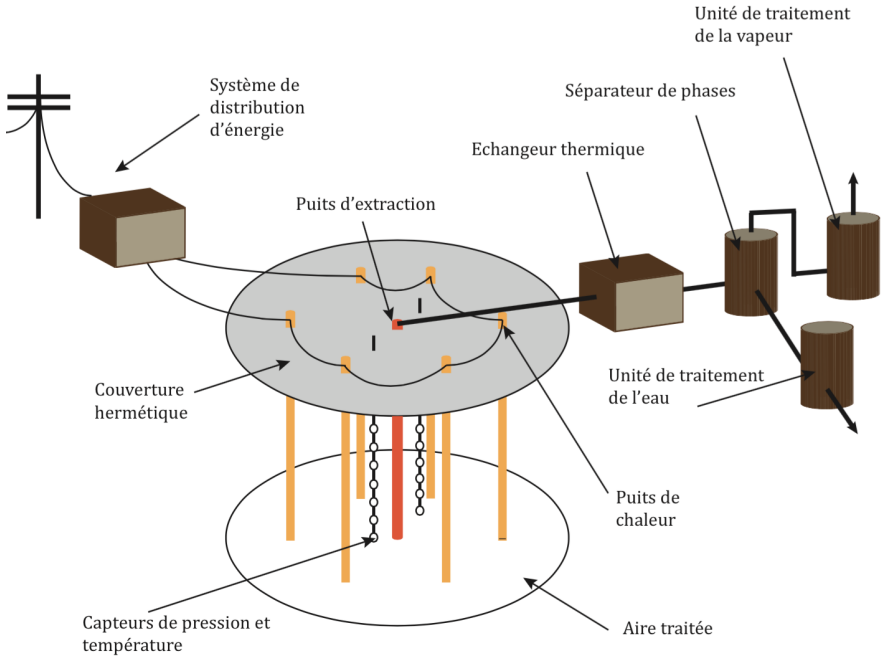


Figure 2.14: Technique du chauffage conductif type ISTD - adapté d'une illustration Terratherm

L'installation d'éléments de chauffage horizontaux est bien indiquée pour les pollutions de surface (quelques mètres de profondeur). Au-delà, des éléments verticaux seront utilisés.
Les avantages de cette technique sont multiples. Une large gamme de contaminants pourra être traitée grâce à ce procédé, à savoir les pesticides, les HAPs, les PCB (Polychlorobiphényles), les solvants chlorés, le mercure, les dioxines ou encore les hy-

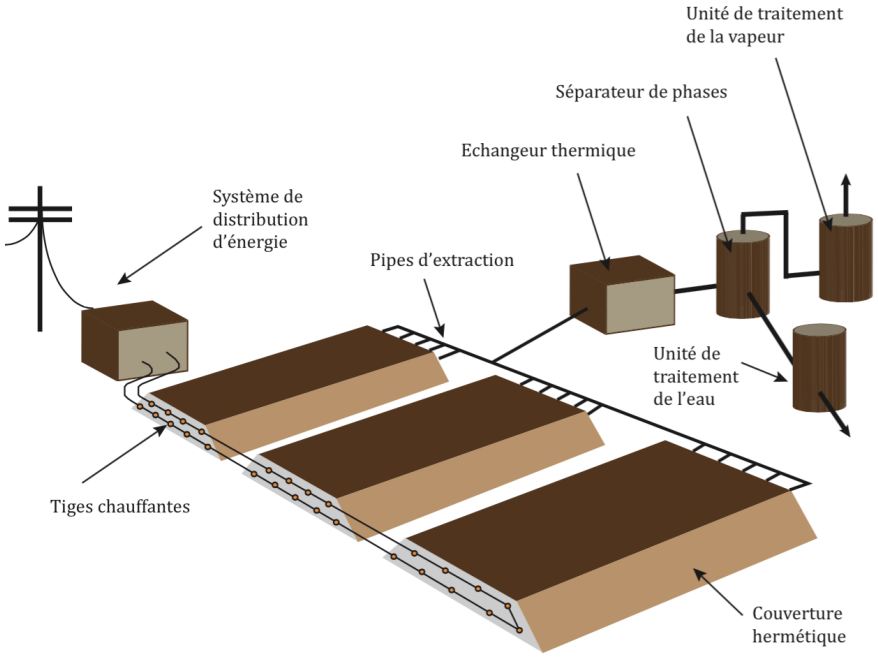


Figure 2.15: Technique du chauffage conductif type IPTD - adapté d'une illustration Terratherm

drocarbures lourds. Les objectifs de températures efficaces sont de l'ordre de 75 ˚C à 250 ˚C pour les composés volatils comme les solvants chlorés. Concernant les composés semi-volatils, peu ou pas volatils comme les HAPs, les PCB, les solvants chlorés ou les dioxines Les températures permettant d'atteindre les objectifs de dépollution sont de l'ordre de 350 à 600 ˚C (Vinegar *et al.*, 1999). Cette technique permet donc d'atteindre des températures de traitement très élevées, localement supérieures à 800 ˚C et en moyenne sur la zone à traiter jusqu'à 600 ˚C. Ainsi de telles températures permettent non seulement le renforcement de la volatilisation des fractions peu volatiles mais favorisent également la pyrolyse in situ des fractions organiques les plus lourdes et les moins mobiles. Le réchauffement du sol se fait par conduction, par rayonnement (surtout à proximité des éléments de chauffe), par convection naturelle du fait de la vaporisation de l'eau liquide contenue dans le sol et du transport de la vapeur d'eau. Applicable en zone non saturée comme en zone saturée et à différentes profondeurs, le chauffage conductif demeure efficace dans des sols présentant une faible perméabilité, car cette technique repose avant tout sur la conductivité thermique des sols (grandeur peu sensible aux hétérogénéités des formations géologiques).

2.4.3.2 Le chauffage résistif, ERH – Electrical Resistivity Heating

La technologie ERH a été développée par Pacific Northwest National Laboratory (Heath *et al.*, 1992). La figure 2.16 présente une représentation schématique des équipements utilisés par cette technologie.
Le principe consiste à faire circuler un courant électrique dans un sol entre deux électrodes. La circulation du courant, imposée par la différence de potentiel entre les deux électrodes, rencontre la résistance électrique du terrain qui, par effet Joule, s'échauffe.

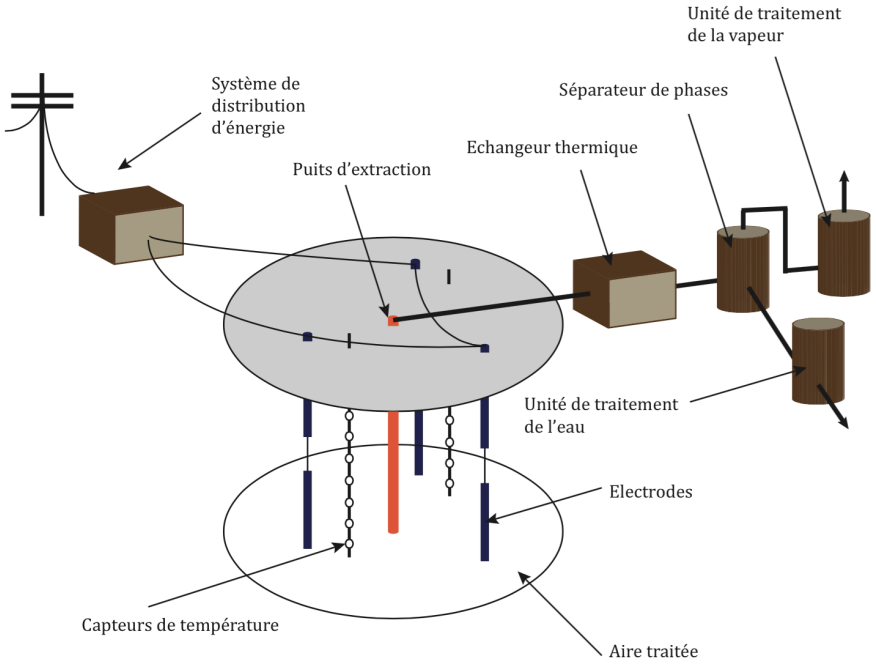


Figure 2.16: Technologie ERH - adapté d'une illustration Terratherm

Le courant électrique passe préférentiellement dans les horizons et milieux les plus conducteurs, en particulier ceux possédant une forte minéralisation comme les environnements pollués biodégradés.
On distingue deux techniques de chauffage résistif: "three-phase electrical heating" et "six-phase electrical heating". Développées au début des années 90, elles sont considérées comme de robustes techniques de chauffage de milieux peu perméables (Bergsrnan *et al.*, 1993; Buettner et Daily, 1995; Gauglitz *et al.*, 1994). Des études de laboratoire ont par ailleurs démontré que les changements thermodynamiques induits par le chauffage électrique peuvent mener à une récupération efficace de solvants chlorés piégés dans un milieu argileux (Heron *et al.*, 1998). Enfin depuis le début des années 2000, des expérimentations à grande échelle mettant en œuvre ces deux technologies ont été menées (U.S ACE 2003)(McGee, 2003).
Couplée avec de l'air sparging, le procédé a été employé pour le traitement des pollutions résiduelles des sols et des nappes contaminés par un mélange pétrolier renfermant des BTEX (Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène) et du MTBE (Méthyl Tert-Buthyl Ether) à Ronan dans le Montana (USA) (KUHN *et al.*, 2009). Sur ce site, cette technique a rendu possible l'extraction de 1,5 tonnes de composés organiques. A la fin du traitement, la pollution résiduelle atteint des teneurs inférieures à la limite de quantification dans les sols.

2.4.3.3 Récupération par injection de vapeur, SEE – Steam Enhanced Extraction (Hunt *et al.*, 1991)

Le procédé SEE (Steam Enhanced Extraction) est une technologie issue de l'industrie pétrolière, mise au point au début des années 90 et développée pour augmenter les rendements de récupération du pétrole dans les réservoirs. La figure 2.17 présente une

représentation schématique des équipements utilisés par cette technologie.

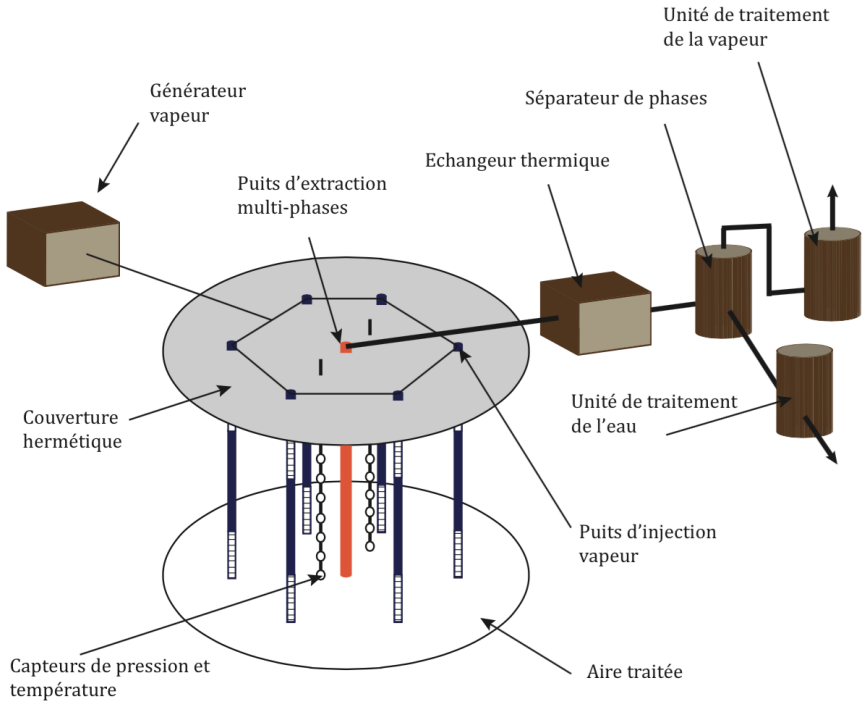


Figure 2.17: Technique SEE - adapté d'une illustration Terratherm

Des projets de recherche européens basés notamment à l'université de Stuttgart (développement du procédé TUBA) ont par la suite vu le jour (Hiester et Schrenk, 2005). Cette technologie repose sur l'injection au niveau de puits de récupération. Chauffer le sol à des températures proches du point d'ébullition de l'eau amène à des changements thermodynamiques importants. En conséquence on observe entre autre:

- Une augmentation de la pression de vapeur des composés NAPL (Udell et Center, 1995).
- En présence de NAPL et d'eau, la récupération des polluants peut s'opérer en deçà de 100 °C, du fait de la pression de vapeur des phases NAPL et eau additionnées. Un mélange de trichloroéthylène (TCE), ayant un point d'ébullition à 87 °C, et d'eau bouera à 73 °C selon des expériences réalisées (DeVoe et Udell, 1998).
- Des coefficients d'adsorption réduits en surface des constituants du sol (Heron *et al.*, 1998).
- Des tensions interfaciales NAPL - eau réduites (Davis, 1997; Sleep et Ma, 1997).
- Une viscosité des contaminants réduite (Heron *et al.*, 1998).

L'ensemble de ces mécanismes ont été étudiés en laboratoire (Basel et Udell, 1989; Basel, 1991; Hunt *et al.*, 1988; Stewart *et al.*, 1988; Udell, 1985; Yuan et Udell, 1993) et résumé par Udell (Udell et Center, 1995). Le SEE est utilisé en présence de composés volatils et semi-volatils: hydrocarbures, HAPs.

2.4.3.4 Récupération par injection de vapeur, DUS – Dynamic Underground Stripping

La technologie SEE a montré de bons résultats sur les différents sites où elle a pu être appliquée. Cependant cette technique reste beaucoup moins efficace dès lors que le terrain étudié est peu perméable (présence d'argile). Des chercheurs américains ont ainsi développé une technique combinant l'injection vapeur et le chauffage électrique, brevetée et connue sous le nom de Dynamic Underground Stripping (DUS). Cette technologie fut employée sur site pour la première fois au début des années 90 sur la plateforme de gaz de Livermore pour le traitement d'une contamination de LNAPL sur et sous le niveau de la nappe (Aines *et al.*, 1995; Newmark et Aines, 1994).
Dans la suite de ce rapport l'injection de vapeur et les mécanismes induits sont analysés dans leur ensemble.

2.4.4 Détails sur les méthodes d'injection de vapeur

2.4.4.1 Mécanismes de récupération

Lors d'une injection, la vapeur d'eau se condense à mesure que la chaleur latente de vaporisation est transférée de la vapeur au sol. Tandis que la vapeur est injectée, l'eau chaude migre dans le sous-sol, repoussant l'eau initialement présente dans le sol. Quand le sol a emmagasiné suffisamment de chaleur pour atteindre la température de la vapeur injectée, la vapeur elle-même pénètre dans le sol. La zone de vapeur pourra voir sa température varier en raison des possibles pertes aux épontes. Si le débit d'injection est suffisamment élevé, le pourcentage de chaleur perdue sera faible et la zone pourra être considérée comme isotherme. De cette manière, l'eau froide, l'eau chaude et enfin la vapeur s'approchent successivement des zones polluées, entraînant un déplacement physique des contaminants (figure 2.18).

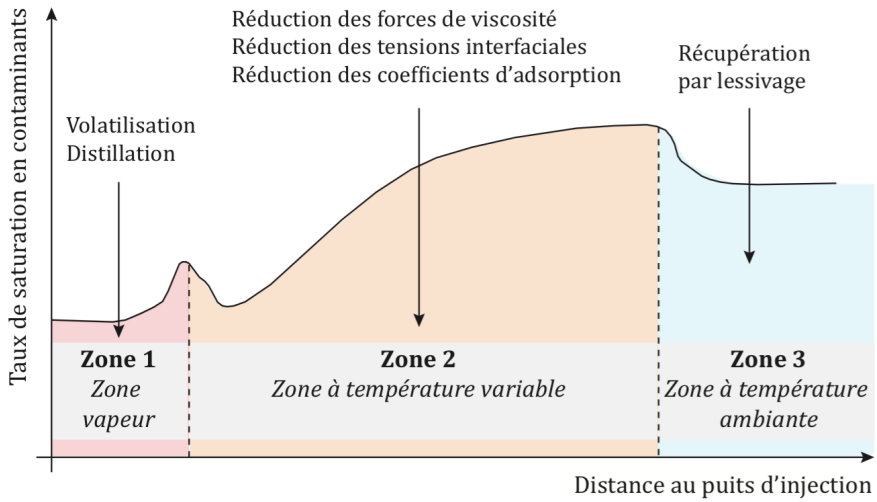


Figure 2.18: Description des trois zones de températures rencontrées lors d'une injection vapeur - adapté de Wu *et al.* (1977)

L'eau chaude, par augmentation de température, réduit d'une part la viscosité du polluant, et d'autre part les tensions interfaciales entre fluides et sol (Davis, 1997). De

ce fait, la température augmente l'aptitude des polluants à être déplacés sous l'action des forces de capillarité et de viscosité. La saturation résiduelle de la phase organique est réduite derrière le front d'eau chaude. De plus la pression de vapeur des composés volatiles et semi-volatiles augmente avec la température. Lorsque le sous-sol est chauffé de 20 ˚C à une température moyenne proche de 100 ˚C, la pression de vapeur augmentera entre 10 et 30 fois (Udell et Center, 1995). Les mécanismes de récupération pour les polluants présents dans la zone vapeur sont la distillation et le déplacement par stripping (Stewart *et al.*, 1988). La distillation à la vapeur d'eau se produit quand un liquide non-miscible avec l'eau est présent. Le point d'ébullition du mélange eau/phase NAPL sera dès lors inférieur au point d'ébullition de l'eau pour une valeur de pression fixe (figure 2.19) (Atkins, 1986; DeVoe et Udell, 1998; Heron *et al.*, 1998).

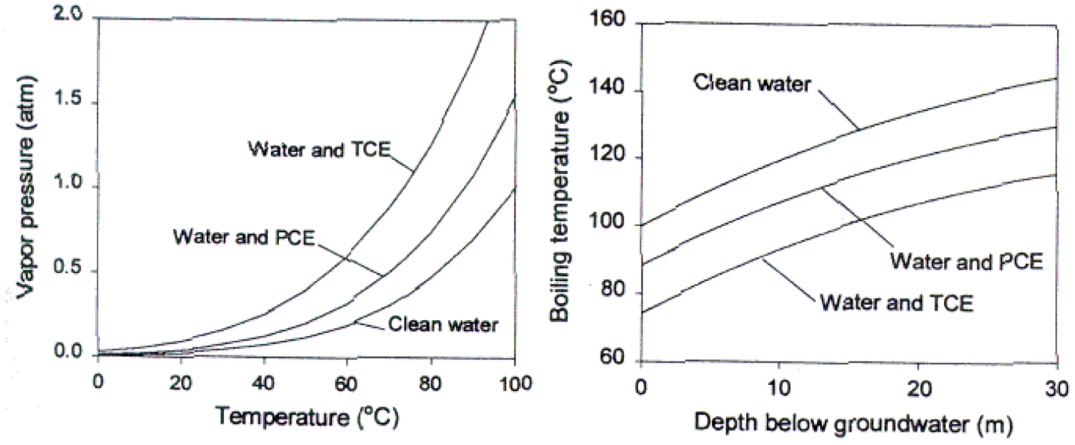


Figure 2.19: Pression de valeur et température d'ébullition de mélanges

Ainsi, plusieurs polluants non-miscibles ayant un point d'ébullition habituel plus grand que 100 ˚C peuvent aussi être aisément extraits par la vapeur. Pour des effluents tels que l'essence ou le kérosène, les composés au point d'ébullition le plus bas se vaporiseront en premier en raison de leur plus grande pression vapeur. Suite au déplacement des composés les plus volatils, les concentrations en phase liquide ainsi que les pressions de vapeur des composés restants augmenteront. A terme ceci conduira à une augmentation de l'évaporation de ces composés (peu volatils) dans la zone vapeur (Yuan, 1990). La désorption assistée des polluants (diminution des coefficients d'adsorption lors de l'augmentation de température) est un autre mécanisme qui peut améliorer la récupération de polluant d'un sol (Davis, 1997). La quantité de chaleur à apporter dépend à la fois du type de sol et du type de contaminant. Lighty *et al.* (1988) ont démontré que la plupart des semi volatils peuvent être désorbés entièrement des sols sableux, mais à seulement 80 % des sols argileux. Les résultats expérimentaux concluent qu'une monocouche d'adsorbat est fortement liée à une surface solide réactive comme les argiles. La désorption d'une telle couche de polluant est un long processus (Tognotti *et al.*, 1991) et requiert des températures significativement au-dessus du point d'ébullition des polluants (Lighty *et al.*, 1988). Lighty *et al.* (1990) ont constaté que le xylène, même aux températures au-dessus de son point d'ébullition, reste adsorbé sur une particule d'argile. Une désorption très lente indique qu'un lien très fort peut être formé entre des sols réactifs et polluants organiques. Bien que l'on ait montré que

l'injection de vapeur peut potentiellement permettre la récupération d'un fort pourcentage de polluants volatils, des polluants résiduels resteront dans le sol. Ces faibles quantités de polluants peuvent aisément être remédiées par atténuation naturelle ou bioremédiation. Il est donc important de comprendre les effets de l'injection de vapeur sur les populations microbiennes du sol et sur leur aptitude à dégrader les polluants.

2.4.4.2 Front de pollution

Dans certains cas où la saturation en NAPL est particulièrement élevée, et lorsque les débits de vapeur injectés sont faibles, un front de polluant très concentré voire un banc de NAPL peut se former immédiatement au-delà du front de vapeur. Il s'agit du front de condensation des phases polluantes (Wu *et al.*, 1977). Certains travaux de recherche de l'université de Stuttgart (Vegas) et de l'université de Californie à Berkeley montrent que l'apparition du front de condensation peut être évité par la co-injection d'air chaud (Schmidt *et al.*, 1998). D'autres opérateurs mettent en œuvre un pré chauffage des zones les plus fortement polluées par ERH. La vitesse à laquelle le front de pollution migre, formé par l'évaporation et la condensation, est inversement proportionnelle à la saturation du composé et directement proportionnelle à la volatilité du polluant (Yuan, 1990).

2.4.4.3 Polluants cibles

Diverses études ont montré que les polluants pour lesquels les points d'ébullition sont inférieurs à celui de l'eau seront complètement extraits de la zone vapeur à l'exception des faibles quantités adsorbées sur les surfaces solides ou dissoutes dans la phase liquide (Hunt *et al.*, 1988). Sous certaines conditions, les hydrocarbures en phase liquide ayant des points d'ébullition jusqu'à 175 ˚C peuvent aussi être totalement enlevés (Falta *et al.*, 1992; Hadim *et al.*, 1993; Yuan, 1990). Enfin des expériences de laboratoire ont montré que les composés, ou mélange de composés ayant des points d'ébullition allant jusqu'à 300 ˚C, peuvent être récupérés par injection continue de vapeur (Udell et McCarter, 1997).

2.4.4.4 Procédés d'injection

La vapeur pourra être injectée dans un sous-sol selon différents procédés. Trois procédés sont décrits ci-dessous: le procédé "Steam drive", le procédé "CSS" et le procédé "SAGD".

Injection de vapeur continue, Steam drive

Une première manière pourra consister à injecter de la vapeur en continue. Cette technique emploie différents puits d'injection combinés à d'autres puits dits d'extraction (figure 2.20) (Allen et Porter, 1979).
Cette technique est bien adaptée pour des zones de pollution étendues. De nombreuses études tendent cependant à démontrer qu'une injection cyclique assurera une meilleure efficacité vis à vis des composés volatiles et semi-volatiles. Pour les composés peu volatils, au point d'ébullition plus grand, une phase d'injection de vapeur continue permettra une meilleure récupération.

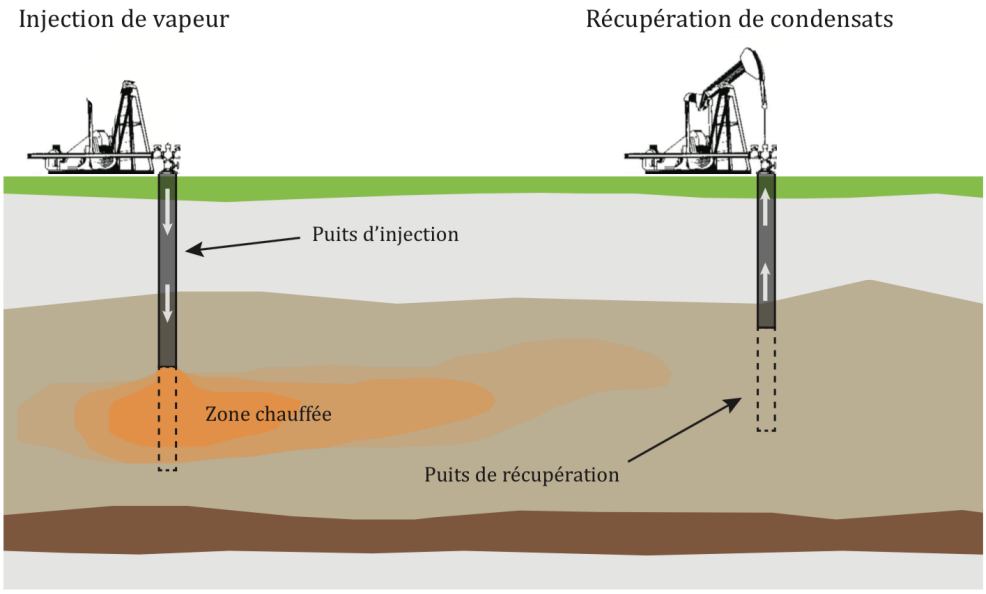


Figure 2.20: Procédé Steam drive utilisé dans l'industrie pétrolière

Injection de vapeur cyclique, CSS – Cyclic Steam Stimulation

Le couplage entre les injections cycliques et les procédés d'extraction a été largement étudié dans le cadre de pilotes terrains et jugé très efficace (Itamura et Udell, 1995; Newmark et Aines, 1994). Itamura et Udell (Itamura et Udell, 1995) ont montré théoriquement et numériquement que dépressuriser la zone vapeur en interrompant l'injection, tout en poursuivant l'extraction de vapeur rendra le système thermodynamiquement instable. La chaleur est dissipée par évaporation de l'eau résiduelle et des polluants, qui sont alors soutirés du système par extraction. Ils démontrent ainsi que l'injection cyclique de vapeur couplée à une extraction continue réduit significativement la quantité de vapeur nécessaire, ainsi que la durée de l'injection de vapeur. Ce processus comprend trois étapes et opère à travers un seul et même puits (figure 2.21).
L'opération débute par un chauffage continu jusqu'à obtenir la température souhaitée. Cette étape varie généralement entre 1 semaine et 1 mois. Par la suite le puits d'injection est fermé jusqu'à condensation de la vapeur. Cette phase vise à distribuer la chaleur, et à favoriser l'oxydation (qui devrait être plus efficace dans la zone de condensation). Enfin l'extraction des polluants constitue la dernière phase. L'injection cyclique de vapeur accompagnée d'une extraction continue tend à réduire la quantité de vapeur nécessaire au traitement, et peut aussi réduire la durée de la remédiation. Toutefois, le CSS est une combinaison entre extraction et oxydation des polluants présents dans le sous-sol. Son efficacité, si l'on souhaite uniquement extraire les contaminants, est limitée. Il sera dès lors préférable de faire du « Steam drive », injection continue de vapeur dans le sol.

Injection gravitaire, SAGD – Steam Assisted Gravity Drainage

Cette technique fonctionne uniquement avec des puits horizontaux parallèles. Le puits

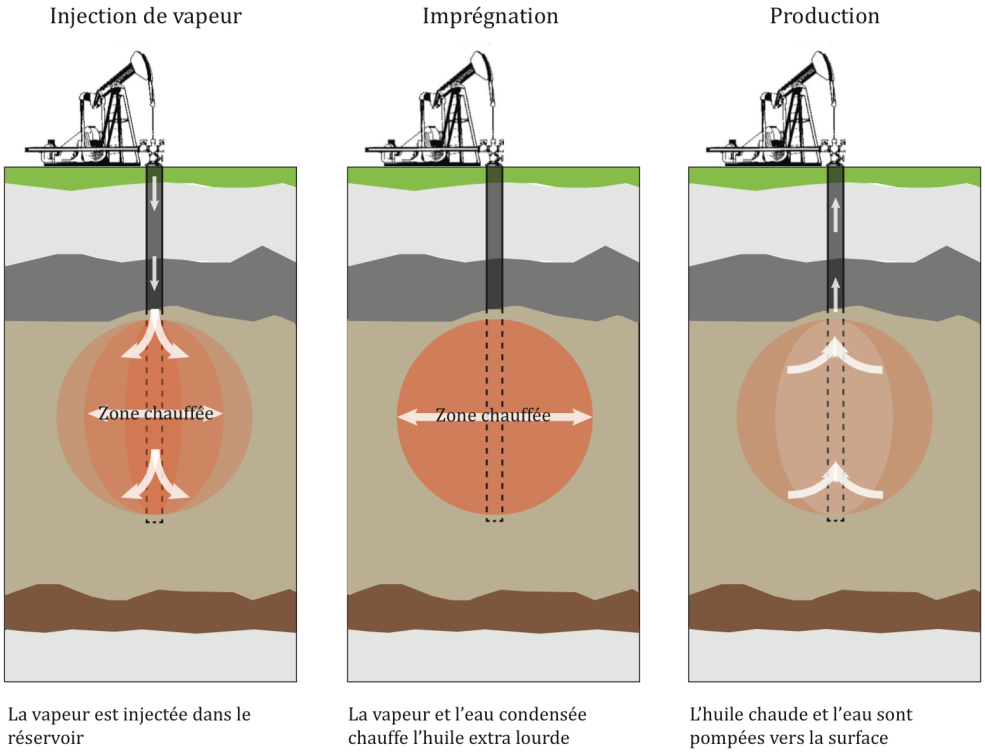


Figure 2.21: Procédé CSS utilisé dans le domaine de la récupération assistée du pétrole

d'injection est situé au-dessus du puits d'extraction. Ces deux puits sont séparés d'une distance d'environ 4 à 6 m. La vapeur accroît la température dans le sol, et donc la mobilité des polluants. Ces derniers s'écoulent par gravité avant d'être récolté par le puits extracteur. Le SAGD n'est utilisable que dans les sols où la perméabilité verticale est élevée. Ce type d'injection s'applique de façon préférentielle aux huiles ayant une faible mobilité. L'inconvénient de l'injection gravitaire est qu'elle nécessite une quantité de vapeur très importante (Glassman *et al.*, 2011).

2.4.4.5 Réalisation sur site (UFC, 2006)

Une dizaine de réalisations d'extraction par injection cyclique de vapeur sont référencées dans la littérature, essentiellement aux Etats-Unis :

- Solvent Services, San Jose, CA (Udell et Stewart, 1989).
- Livermore Gas Pad (Newmark et Aines, 1994).
- Visalia Pole Yard, Visalia, CA (DOE, 2000).
- Alameda Point, Alameda, CA (Udell *et al.*, 2000).
- Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Piketon, OH (SteamTech Environmental Services 1999)(DOE, 2000).
- Savannah River Site, Aiken, SC (G. Heron, LaBreque, et Sowers 2002)(Cummings, 2012; Ochs *et al.*, 2003).

- Edwards Air Force Base Site 61, Edwards, CA (Yoon *et al.*, 2005).
- Loring Quarry Site, Limestone, ME (EPA, 2005).
- Pinellas STAR Center, Pinellas, FL (Heron *et al.*, 2004).
- Cape Canaveral Air Station (IWR, 2003)

Le tableau 2.3 vise à comparer les seuils de dépollution atteints dans chaque cas.

2.4.4.6 Générateur vapeur

Les générateurs vapeur utilisés varient d'un site à l'autre. En prenant comme exemple le site de Pinellas STAR Center, Heron (Heron *et al.*, 2004) précise dans son rapport qu'un générateur vapeur composé de quatre unités de production fut utilisé, avec une capacité de production pour chacun d'entre eux de 2400 kg h^{-1}. Ces valeurs sont à rapprocher au volume de sol à traiter, en l'occurrence 9930 m^3 (930 m^2 en surface et environ 10,7 m en profondeur). Concernant cette campagne, la vapeur produite était acheminée jusqu'au puits d'injection via plusieurs pipes en acier, la pression était régulée en tête de puits et enfin le débit de vapeur contrôlé à l'aide de débitmètres à gaz.

2.4.4.7 Échantillonnage et analyse

Des rapports publiés par SteamTech Environmental Services (2002a, 2002b, 2002c) décrivent le programme d'échantillonnage et d'analyse réalisé au niveau du site de Pinellas. En ce qui concerne les échantillons chauds, un simple réfrigérant composé d'un serpentin inox plongé dans un bain d'eau glacé a été utilisé pour porter la température de l'eau avant analyse en dessous de 20 ˚C. Les composés halogénés et organiques volatiles ont été analysés suivant la méthode : EPA Method 8021. En ce qui concerne les composés organiques de coupe pétrolière, ils ont été analysés suivant la méthode : Florida-Range Petroleum Organics method (FL-PRO). La méthode EPA method TO-14, a permis de quantifier au sein d'échantillons gazeux la présence en composés halogénés et aromatiques volatiles. Les échantillons gazeux ont également été controlés à l'aide d'un PID portatif (MiniRae 2000) lui-même calibré à l'aide d'un échantillon standard d'isobutylene de 100 ppm. Enfin les échantillons d'eau ont également été quantifiés par analyse headspace PID.

2.4.4.8 Facteurs limitants

Pression et température d'injection

La pression d'injection est limitée par les caractéristiques intrinsèques du sol. Celle-ci augmente dans le sol à raison d'environ 0,12 bar m−1. De fait le coefficient de fracturation du sol est accru, ce qui peut conduire à la formation de chemins préférentiels dans le sol, et donc à une efficacité modérée de la vapeur. Par conséquent la pression de la vapeur injectée ne devra pas excéder la pression dans la zone d'injection. La température minimale de la vapeur pour une efficacité relative est de 110 ˚C. A cette

Table 2.3: Dépollution de sous-sols par techniques thermiques: bilans de récupération

Site	Type de contamination	Quantité de pollution traitée	Quantité de vapeur injectée	Taux de récupération
Solvent Services, San Jose (Udell et Stewart, 1989)	COVs composés organiques non volatiles	N.A.	14700 kg de vapeur	N.A.
Livermore Gas Pad (Newmark et Aines, 1994)	BTEX Hydrocarbures	28700 kg de NAPL	N.A.	< MCL
Visalia Pole Yard, Visalia (DOE, 2000)	creosote	creosote: 512556 kg	N.A.	< MCL
Alameda Point, Alameda (Udell *et al.*, 2000)	TCE diesel motor oil	6900 kg de NAPL	N.A.	99,8 % en TCE
Portsmouth Gaseous Diffusion Plant (DOE, 2000)	TCE	TCE: 344 kg	3397500 kg de vapeur	90 % en TCE
Savannah River Site, Aiken (EPA, 2003)	TCE PCE	TCE: 30000 kg PCE: 1000 kg	20560000 kg de vapeur	62 % en TCE 26 % en PCE
Edwards Air Force Base Site 61 (Yoon *et al.*, 2005)	TCE Diesel	900-1800 kg de NAPL	N.A.	50-90 %
Loring Quarry Site, Limestone (Davis, 2005; EPA, 2005)	PCE TCE Others COVs	PCE: 4,20 kg TCE: 0,278 kg COVs: 0,562 kg	507000 kg de vapeur	> 90 %
Pinellas STAR Center, Pinellas (DOE, 2003; Heron *et al.*, 2004)	TCE toluene dichlorométhane (DC) DCE	TCE: 581,95 kg toluene: 321,59 kg DC: 131,09 kg DCE: 63,05 kg	2551000 kg de vapeur	99,98 % en TCE 99,87 % en toluene 99,99 % en DC 99,86 % en DCE
Cape Canaveral Air Station (IWR, 2003)	TCE	TCE: 7500 kg	N.A.	90 % en TCE

température la pression de la vapeur est de 122,93 kPa (1,22 bar). La profondeur minimale d'injection doit donc être située au minimum à deux mètres sous le niveau piézométrique. En conséquence, les contaminations peu profondes limitent l'utilisation de la vapeur, puisqu'elles limitent la pression qui peut être utilisée. La température doit aussi être déterminée en fonction des coefficients de volatilisation des polluants présents dans le sol.

Perte aux épontes

Les pertes aux épontes correspondent à la dissipation de la chaleur dans le mur et le toit de la couche où l'on effectue l'injection. Si le débit est suffisamment élevé, le pourcentage de pertes aux épontes sera limité, et la zone pourra être considérée comme isotherme. Cependant à long terme, l'apport de chaleur par injection de vapeur devient inefficace et la plupart de la chaleur injectée se perd aux épontes.

Perméabilité et porosité

La perméabilité et la porosité du sol limitent l'injection de vapeur. Quand la perméabilité est faible, le débit d'injection pour une pression donnée est faible, ce qui augmente le temps durant lequel la chaleur peut être perdue aux épontes et donc limite l'efficacité du processus. Pour correspondre à une efficacité réelle (dépollution et coût) la perméabilité doit être supérieure à 10^{-7} m s^{-1} ce qui exclu la plupart des sols très fins. Le LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) a dès lors développé le procédé DUS, combinant l'injection de vapeur et un soutien de chauffage par ERH (voir paragraphe 2.4.3.4), associé à une extraction sous vide pour des sous-sols alternant des couches de sable et d'argile (Newmark et Aines, 1994). La taille des pores délimite la quantité et la température de la vapeur.

Front de vapeur

Lorsque la vapeur est injectée seule, le front de chaleur tend à être vertical. La zone de condensation où les polluants sont déplacés par les forces de viscosité, est réduite. De ce fait, les polluants les plus denses, s'écoulent par gravité vers le bas, ce qui augmente la difficulté de récupération des solvants chlorés par exemple. Pour remédier à ce problème, on peut injecter de l'air dans les mêmes proportions que la vapeur pour diminuer les forces de viscosités entre la phase vapeur et la phase fluide. Le front de condensation sera ainsi plus étendu.

Impact du chauffage au sol (UFC, 2006)

La pression de la vapeur injectée, si elle est supérieure à la pression de l'éponte, peut entraîner une fracturation du sol, une levée locale des terrains affleurant, des dommages structuraux ainsi que des rejets de vapeurs inattendus. De plus, une modification de la teneur en eau d'un sol peut modifier la résistance de portée d'un sol et menacée la stabilité d'éventuelles fondations environnantes. D'autre part le chauffage peut engendrer un impact géomécanique. Le chauffage et l'extraction de l'humidité du sol par le SVE peuvent conduire à une rétraction du sol, des tassements différentiels et la formation

de fissures de retrait qui risqueront d'endommager des infrastructures (réseaux enterrés, fondations, etc.) et/ou altérer l'efficacité de l'extraction en créant des chemins préférentiels pour les gaz du sol. Le chauffage d'un sol engendrera également la destruction des fonctions biologiques et microbiologiques. L'élévation de la température est susceptible de modifier certains équilibres physico-chimiques entre les eaux et leurs réservoirs (dissolution, précipitation, etc.).

2.4.5 DUS/HPO technologie

Cette technique est basée sur la coinjection cyclique de vapeur et d'air. Durant toute la phase d'injection, une extraction continue de la phase liquide et gazeuse est maintenue via un puits de récupération. Les procédés de coinjection d'air et de vapeur ont pu être testés en laboratoire (Kaslusky et Udell, 2002; Schmidt *et al.*, 1998, 2002) comme lors d'applications sur site (IWR, 2003; Earth Tech and SteamTech, 2003).
L'injection d'air vient favoriser le transport de vapeur entre les points d'injection et d'extraction. Elle permet également de réduire le risque de formation de bancs de condensation NAPL (Non aqueous phase liquids) pouvant entrainer la migration de la nappe de contaminants en profondeur. Utilisée sur un site en Floride, cette technique a été employée pour optimiser la dépollution en zone vadose. L'injection d'air a permis de créer un balayage à la vapeur afin d'assister la ventilation et la redescente en température après cessation de l'injection de vapeur (Heron *et al.*, 2004).
La technologie HPO permet le développement de mécanismes chimiques (via la coinjection d'air) en complément des mécanismes physiques évoqués ci-dessus.

- Réaction d'oxydation abiotique intervenant à haute température en présence d'oxygène (Leif et al., 1998; Davis, 2002).

A plus long terme, cette technique permettra d'assurer un complément de dépollution par développement d'une population microbienne (dégradation biologique des composés NAPL) (Newmark et Aines, 1995).

2.5 Oxydation de HAPs à basse température

La réaction d'oxydation de HAPs est décrite par l'équation 2.26.

$$C_mH_n + (m + \frac{n}{4})O_2 = mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O \tag{2.26}$$

Pour savoir si la réaction est thermodynamique possible, on calcule l'enthalpie libre standard de réaction ΔrG° (équation 2.27).

$$\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ \tag{2.27}$$

Avec:	ΔrG°	enthalpie libre standard de réaction	(J)
	ΔrH°	enthalpie standard de réaction	(J)
	ΔrS°	entropie standard de réaction	(J K^{-1})
	T	température	(K)

Si l'on prend pour exemple la réaction d'oxydation du Naphtalène (HAP souvent étudié en littérature), on obtient comme valeur pour l'enthalpie libre standard définit en 2.28.

$$\Delta rG^{\circ} = -5127\ kJ\ mol^{-1} \tag{2.28}$$

L'enthalpie libre standard de réaction est négative et la réaction est dite spontanée. Cependant, qui dit réaction spontanée ne signifie pas forcément réaction opérant à grande vitesse.
En cinétique chimique, la loi d'Arrhénius permet de décrire la variation de vitesse d'une réaction chimique fonction de la température (équation 2.29).

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \tag{2.29}$$

Avec:	k	constante de vitesse	(1)
	A	facteur pré-exponentiel	(1)
	E_a	Energie d'activation	(J mol^{-1})
	R	constante des gaz parfaits	(J K^{-1} mol^{-1})
	T	température	(K)

Cette loi démontre que deux paramètres vont permettre d'influer sur la vitesse d'une réaction, à savoir la température et l'énergie d'activation.
L'énergie d'activation correspond à l'enthalpie libre qui sépare l'état de transition de celle de l'état final. L'emploi de catalyseurs permet à la réaction de passer par des états de transition de plus faible énergie, et donc d'abaisser l'énergie d'activation.
Concernant la réaction d'oxydation de HAPs à basse température il est important de poser la question de la nécessité d'opérer en présence de catalyseurs pour permettre cette réaction.

2.5.1 Oxydation catalytique et non catalytique

Dans le domaine de l'automobile et plus particulièrement celui des pots catalytiques, certaines publications font état de la possible dégradation par oxydation non catalytique de HAPs. La figure 2.22, adaptée d'une étude menée par Je-Lueng Shie et al. (Shie *et al.*, 2005), décrit les températures atteintes lors de l'oxydation de naphtalène par voie non catalytique. L'étude montre que cette réaction n'opère, en l'absence de catalyseur, qu'à très haute température (températures supérieures à 500 ˚C).
D'autres études, menées par Joo-Il Park et al. (Park *et al.*, 2011) ou Garcia et al. (García *et al.*, 2006), laissent entrevoir des résultats similaires. Pour l'ensemble de ces études, le protocole expérimental utilisé repose sur l'injection de naphtalène au travers d'un réacteur, chauffé progressivement de 150 à près de 900 ˚C.
Certains catalyseurs industriels ont dès lors été sélectionnés pour visualiser l'effet catalytique sur la température de réaction. Ainsi Joo-Il Park et al. (Park *et al.*, 2011) montrent que par emploi de deux types de catalyseurs Pt/MCM-41 et Pt/SM-41, et dans les mêmes conditions d'expériences, des résultats très significatifs furent obtenus à partir de 150 ˚C. Toujours adaptée de l'étude menée par Je-Lueng Shie et al. (Shie *et al.*, 2005), la figure 2.23 montre l'influence de l'agent catalytique Pt/γ-Al_2O_3 sur la vitesse de réaction de l'oxydation du naphtalène.
L'ensemble de ces résultats mettent en évidence que dans ces conditions expérimentales, toute réaction d'oxydation survenant en deçà de 350 ˚C, est exclusivement due

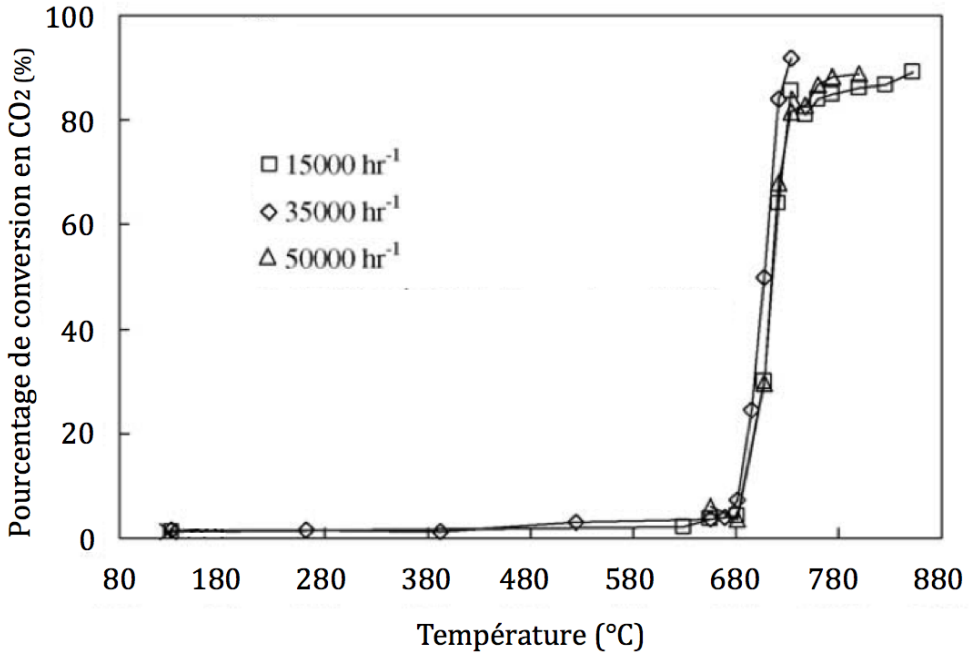


Figure 2.22: Décomposition du naphtalène par oxydation sans catalyseur (⋄,△,□) - adapté de Shie *et al.* (2005)

à une activité catalytique. Néanmoins en présence d'agents catalytiques, la réaction d'oxydation semble être compatible avec des températures avoisinant les 120 ˚C (conditions expérimentales de la technologie HPO).
Dans ces cas d'études précis, seuls des catalyseurs industriels ont été testés sur des temps de séjour faibles. Le sol, matrice chargée en différents oxydes (oxyde de fer, oxyde de manganèse et autres), peut potentiellement joué ce rôle de catalyseur avec des cinétiques de réaction qui seront néanmoins moins importantes.

2.5.2 Catalyseurs

2.5.2.1 Famille de catalyseurs

Il existe plusieurs familles de catalyseurs pouvant être utilisées pour la dégradation de HAPs par oxydation. Trois classes de catalyseurs vont nous intéresser ici:

- Les catalyseurs métalliques
- Les catalyseurs acides
- Les catalyseurs multifonctionnel

Les catalyseurs métalliques supportés sont constitués d'un métal (noble) dispersés à la surface d'un support poreux (généralement de l'alumine ou de la silice). Les métaux nobles fréquemment employés sont le Pt ou encore le Pd.
Les catalyseurs acides sont pour l'essentiel des zéolithes. Les zéolithes sont des minéraux microporeux appartenant au groupe des silicates, sous groupe des tectosilicates dans

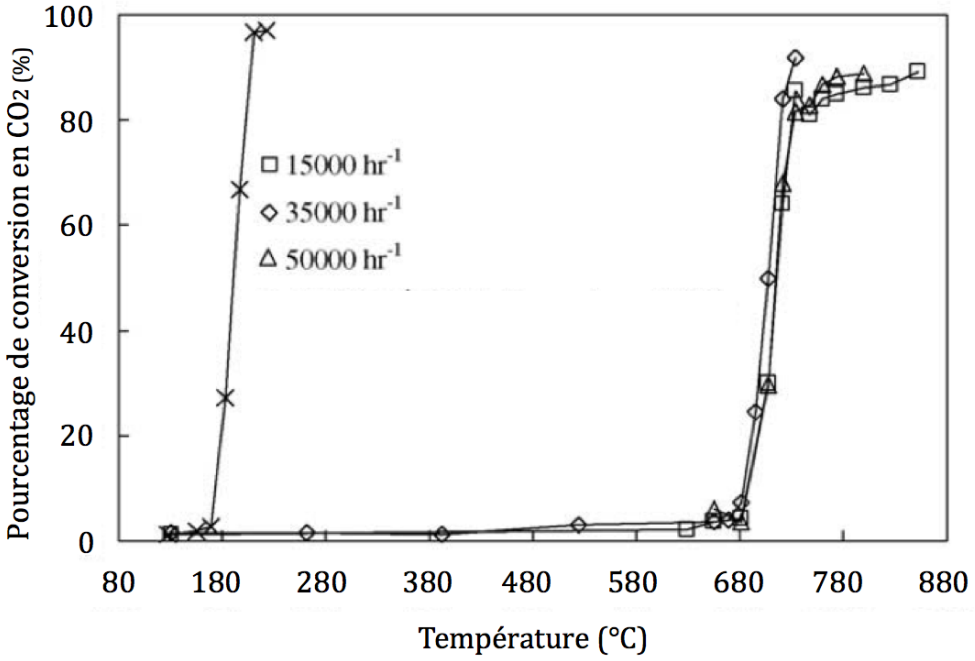


Figure 2.23: Décomposition du naphtalène par oxydation sans catalyseur (⋄,△,□) et avec catalyseur Pt/γ-Al_2O_3 (X) - adapté de Shie *et al.* (2005)

lequel ils forment une famille comprenant des aluminosilicates hydratés de métaux des groupe IA et IIA du tableau périodique des éléments, tels que le calcium, le magnésium et le potassium. Les zéolithes sont formées d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^-, liés par leurs atomes d'oxygène. Il en résulte une structure poreuse très ouverte et régulière, constituée de canaux et/ou de cages. Ces catalyseurs acides solides peuvent présenter une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis. On distingue par conséquent la catalyse acide sur les sites de Brønsted, de la catalyse acide sur les sites de Lewis.
Un catalyseur bifonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes: une fonction acide, qui est la fonction principale pour les réactions d'isomérisation et de craquage, et une fonction métallique, fonction de déshydrogénation et d'hydrogénation.

2.5.2.2 Caractérisation de catalyseurs

La caractérisation de catalyseurs permet de déterminer certains paramètres primordiaux tel que la surface spécifique ou encore la dispersion.

Surface spécifique

La surface spécifique notée S_s, aussi appelée aire massique, correspond à la surface totale de l'échantillon A_s par unité de masse et s'exprime généralement en $m^2\ g^{-1}$ (équation 2.30).

$$S_s = \frac{A_s}{m} \tag{2.30}$$

Avec:	S_s	surface spécifique	(m^2 g^{-1})
	A_s	surface totale de l'échantillon	(m^2)
	m	masse de l'échantillon	(g)

La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité d'un solide sera en général d'autant plus grande que l'aire spécifique (m^2 g^{-1}) sera élevée, c'est à dire que le solide sera plus poreux et divisé. A titre d'exemple, l'aire spécifique d'un catalyseur peut aller de quelques m^2 g^{-1} à plusieurs centaines de m^2 g^{-1}:

- noir de platine: de 20 à 30 m^2 g^{-1}
- alumine activée: de 100 à 300 m^2 g^{-1}

Cependant l'aire spécifique renseigne sur la quantité de surface active et non sa qualité, c'est à dire la nature et la densité des centres actifs. Cette qualité dépend énormément de la méthode d'élaboration du catalyseur. Par définition, les centres actifs sont les atomes ou groupes d'atomes de la surface les plus propres à former des combinaisons chimiques, et, en l'absence de précautions spéciales, ils se retrouveront tous saturés lors de la phase de préparation. Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence sur les valeurs mesurées de S_s. La taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains sont identifiés dans la littérature comme les plus importantes (Bigham *et al.*, 1978; Borggaard, 1982; Schulze et Schwertmann, 1984). On note que plus la taille des grains est faible, plus la surface spécifique sera importante. D'autre part plus la porosité du matériau est importante et plus la surface spécifique sera importante. La forme des particules influence également les valeurs de surfaces spécifiques. Ainsi les structures en feuillets permettent l'obtention d'une aire spécifique maximale.

Dispersion et caractérisation de catalyseurs

La dispersion, notée *d*, est un indice très important dans la caractérisation d'un catalyseur métallique ou encore bifonctionnel. Elle mesure le rapport entre le nombre d'atomes métalliques accessibles et le nombre total d'atomes métalliques. Celle-ci s'exprime comme suit:

$$\mathrm{d} = \frac{Nbre\ d'atomes\ métalliques\ accessibles\ *\ 100}{Nbre\ total\ d'atomes\ métalliques}$$

Avec:	d	dispersion	(%)

Ainsi pour permettre la caractérisation de catalyseurs et par conséquent la détermination de ces paramètres, la technique utilisée passe par la chimisorption de molécules sondes et l'utilisation de la technique de spectroscopie IR. Celles-ci seront différentes s'il s'agit de caractériser un catalyseur métallique ou acide.
Concernant la caractérisation d'un catalyseur métallique, la molécule-sonde fréquemment utilisée est le monoxide de carbone CO. Plusieurs molécules de CO peuvent ainsi s'adsorber en surface, à raison d'une molécule de CO par atome de métal maximum, conduisant aux configurations suivantes (figure 2.24).

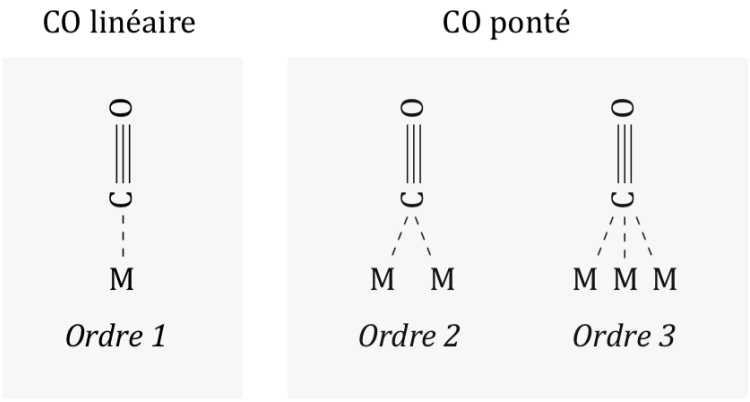


Figure 2.24: Différentes configurations d'adsorption des molécules sondes

Le mode d'adsorption de CO dépend notamment de l'état de coordination des atomes métalliques. Ainsi une adsorption linéaire s'effectue préférentiellement sur des atomes de basse coordination, tandis que des espèces pontées seront formées sur des atomes de coordination plus élevée. Il dépend également de la nature du métal. Ainsi l'adsorption est presqu'uniquement linéaire sur le platine, tandis que tous les types d'espèces adsorbées (linéaire et pontées) sont observées sur le palladium.
Contrairement à la caractérisation des catalyseurs métalliques supportés qui emploie quasi exclusivement CO comme molécule-sonde, la caractérisation des propriétés acides des catalyseurs fait appel à un grand nombre de molécules-sondes. Cette variété s'explique en partie par la volonté d'adapter la sonde au catalyseur, en faisant varier la basicité de la molécule-sonde, ainsi que sa taille. Les molécules fréquemment rencontrées sont: la pyridine, l'ammoniaque et le monoxyde de carbone.

2.5.2.3 Mode d'action d'un catalyseur

Par emploi de catalyseur l'énergie d'activation de la réaction est abaissée (figure 2.25). Lors d'une réaction en surface d'un catalyseur on distingue deux types de régime (figure 2.26):

- Un régime physique: déterminé par les phénomènes de transport (1, 2, 6, et 7)
- Un régime chimique: déterminé par l'acte catalytique (3, 4, 5)

Concernant les catalyseurs métalliques, les sites actifs correspondent aux atomes de métal de surface. Pour ce qui est des catalyseurs multifonctionnels, les sites actifs sont les sites métalliques et les sites acides.

2.5.2.4 Catalyseurs industriels pour l'oxydation à basse température

Une étude menée par Garcia et al. (García *et al.*, 2006) a mis en évidence les bons résultats catalytiques concernant l'oxydation du naphtalène, de certains oxydes métalliques. Le plus efficace d'entre eux a été le CeO_2. Les résultats sont présentés sur la figure 2.27.

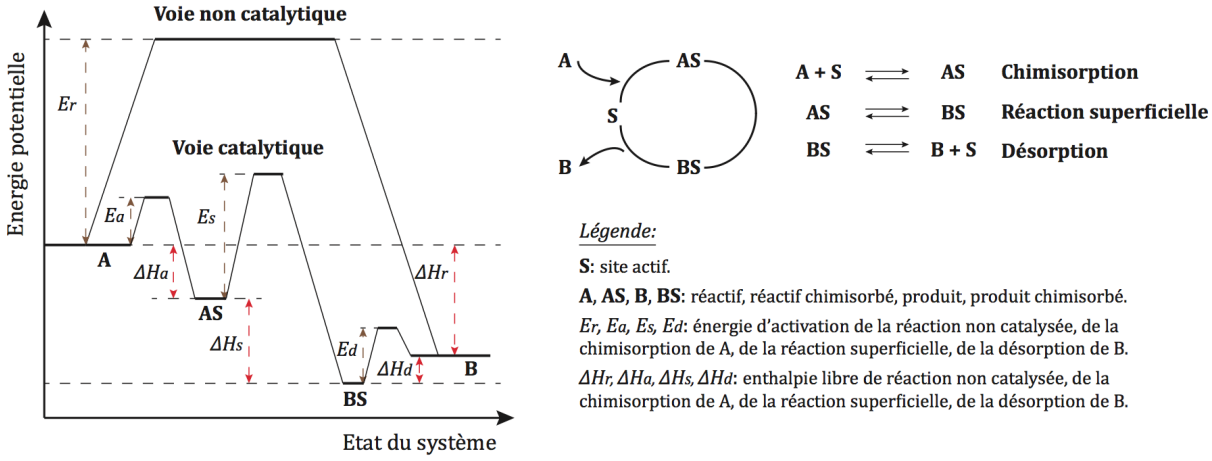


Figure 2.25: Energie d'activation d'une réaction par voie catalytique et non catalytique

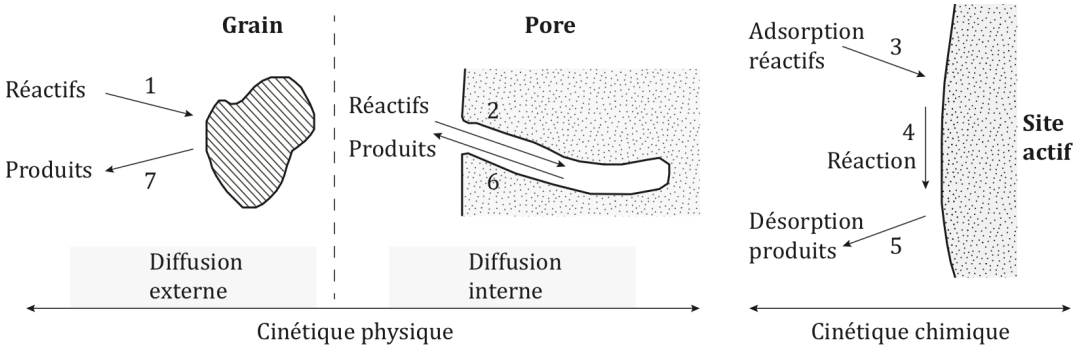


Figure 2.26: Description des phénomènes physiques et chimiques en catalyse

Les expériences ont été menées sous un flux de gaz comprenant 100 ppm de naphtalène et constitué de 20 % en oxygène et 80 % en hélium. Le GHSV, paramètre correspondant à l'inverse du temps de séjour, était égal à 60000 h^{-1} pour chacun des tests réalisés. La conversion en naphtalène débute vers 100 °C (4 % de conversion en CO_2), mais s'accélère considérablement à partir de 150 °C. Or pour tenter d'améliorer encore ces résultats, l'étude s'est intéressée au paramètre GHSV. Les conclusions sont très intéressantes (figure 2.28).

Ainsi plus le paramètre GHSV (inverse temps de séjour) diminue, plus la conversion en CO_2 s'accroit. A 125 °C la conversion en CO_2 passe de 4 % (GHSV égal à 60000 h^{-1}) à 20 % (GHSV égal à 15000 h^{-1}).

Une autre étude menée par Ntainjua N. et al. (Ntainjua N *et al.*, 2008) a mis en évidence certains catalyseurs capables de convertir le naphtalène par oxydation dans une gamme de température allant de 100 à 150 °C. Plusieurs supports de catalyseurs ont été testés ici: γ-Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, SnO_2 et CeO_2. La figure 2.29 montre que SiO_2 apporte les meilleurs résultats.

Le catalyseur Pt/SiO_2 permet d'obtenir une conversion du CO_2 à hauteur de 90 % sous 200 °C. D'autre part ce catalyseur a montré une bien meilleure activité dans la gamme de température 100 - 175 °C que le CeO_2(U) qui avait été démontré comme étant

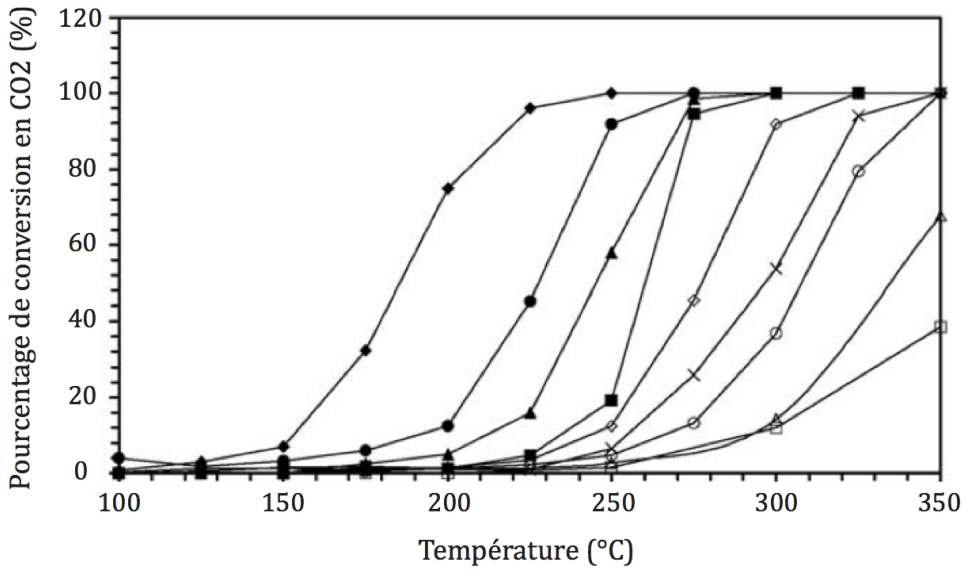


Figure 2.27: Comparaison des activités catalytiques de différents catalyseurs d'oxyde métallique (♦) CeO_2 (U); (•) MnOx; (▲) CoOx; (■) CuOx; (◊) Fe_2O_3; (X) CeO_2 (P); (○) ZnO_2; (△) TiO_2; et (□) Al_2O_3 - 100 ppm naphtalène; 20 % O_2 dans He; GHSV = 60000 h^{-1} - adapté de García *et al.* (2006)

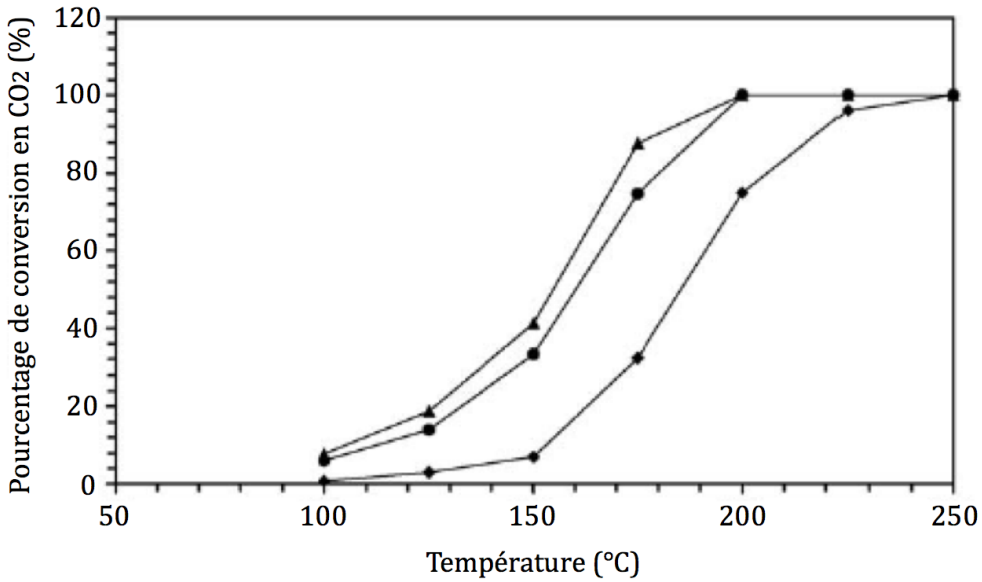


Figure 2.28: Effet du GHSV sur la conversion de naphtalène par utilisation du seul catalyseur CeO_2 (U). (▲) 15000 h^{-1}; (•) 25000 h^{-1}; et (♦) 60000 h^{-1} - 100 ppm naphtalène; 20 % O_2 dans He - adapté de García *et al.* (2006)

l'un des meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du naphtalène (García *et al.*, 2006). L'activité des catalyseurs testés décroit dans le sens suivant:

$$Pt/SiO_2 > CeO_2(U) > Pt/Al_2O_3 > Pt/SnO_2 > Pt/TiO_2 > Pt/CeO_2$$

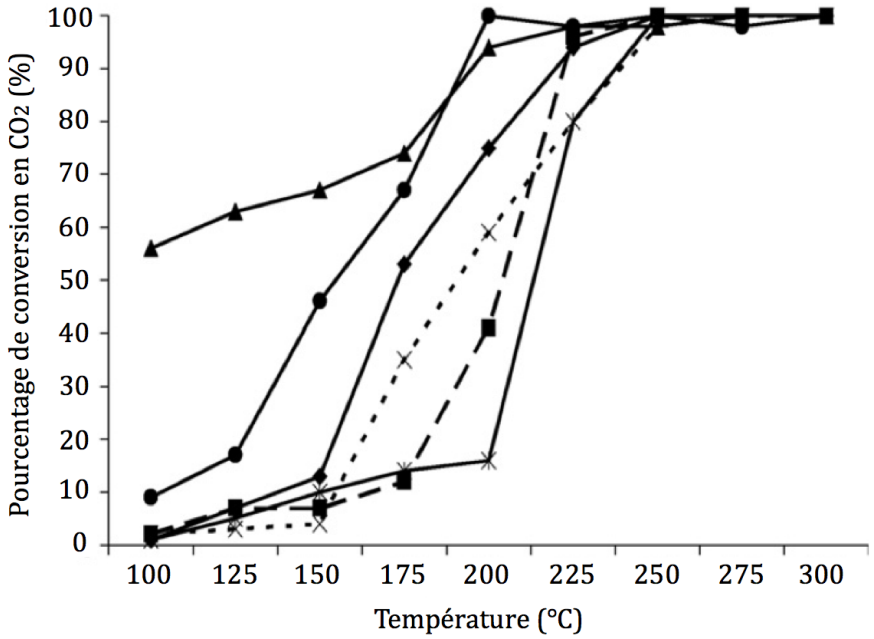


Figure 2.29: Performance catalytique de catalyseurs au Pt supporté et CeO_2(U) pour l'oxydation totale de naphtalène: (♦) 0,5 % Pt/Al_2O_2; (■) 0,5 % Pt/TiO_2; (▲) 0,5 % Pt/SiO_2; (X) 0,5 % Pt/SnO_2; (*) 0,5 % Pt/CeO_2; (•) CeO_2(U) - 100 ppm naphtalène dans de l'air; GHSV = 45000 h^{-1} - adapté de Ntainjua N *et al.* (2008)

La conversion du naphtalène est négligeable en deça de 250 °C avec les seuls supports et par conséquent la présence de Pt est nécessaire pour produire une activité oxydante appréciable. Les intéractions support-métal constituent un paramètre important à prendre en considération pour expliquer les différences d'activités observées entre plusieurs catalyseurs. Les supports réductibles CeO_2, TiO_2 et SnO_2 intéragissent fortement avec le Pt, alors que au contraire les supports non réductibles SiO_2 et Al_2O_3 intéragissent faiblement avec le Pt. En conclusion une forte intéraction métal-support est néfaste pour l'oxydation du naphtalène. Celle-ci pourra également affecter la nature électronique du support et/ou du Pt mais également la facilité de mobilité de l'oxygène en surface. L'oxydation s'opère selon le mécanisme Langmuir-Hinshelwood ou le mécanisme d'Eley Rideal. Celà signifie que une forte intéraction métal-support peut être néfaste à l'adsorption et/ou diffusion de naphtalène et/ou O_2 en surface du catalyseur. Enfin la présence de Pt sous la forme métallique est encouragée par l'utilisation de support acide (tel que SiO_2) en opposition au support basique. Ainsi la forme Pt0 (Pt métallique) favorise l'oxydation du naphtalène par rapport à une forme oxydée Pt^{2+}, Pt^{4+}.
En conclusion, la présence de catalyseurs permet de réaliser la réaction d'oxydation du naphtalène dans des gammes de température relativement basses. Les supports seront d'autant plus efficaces (mis à part certains tel que CeO_2), qu'ils supporteront des atomes métalliques en surface : typiquement le Pt. Dans le cas du CeO_2, l'intéraction métal-support est trop forte est inhibe le potentiel catalytique de l'aliage.

2.5.2.5 Potentiel catalytique du sol

Une étude menée au sein du Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen pour le compte de Total Petrochemicals France, a permis de tester les capacités catalytiques de différents composés de sols naturels. Les échantillons de sols analysés étaient les suivants:

- Echantillon n˚1 : Matrice A
- Echantillon n˚2 : Bauxaline
- Echantillon n˚3 : Kaolin
- Echantillon n˚4 : Sépiolite
- Echantillon n˚5 : Bentonite
- Echantillon n˚6 : Matrice A + Oxyde de manganèse

En l'absence de métal, c'est la fonction acide des catalyseurs qui va être testée. Sur chacun de ces composés une quantification des sites acides de Lewis et de Brønsted a été réalisée par IR. Pour se faire, l'effet de la température de désorption sur la distribution des sites a été suivie. Les figures suivantes révèlent l'évolution du nombre de sites acides de Lewis (figure 2.30) et de Brønsted (figure 2.31) fonction de la température de thermodésorption.

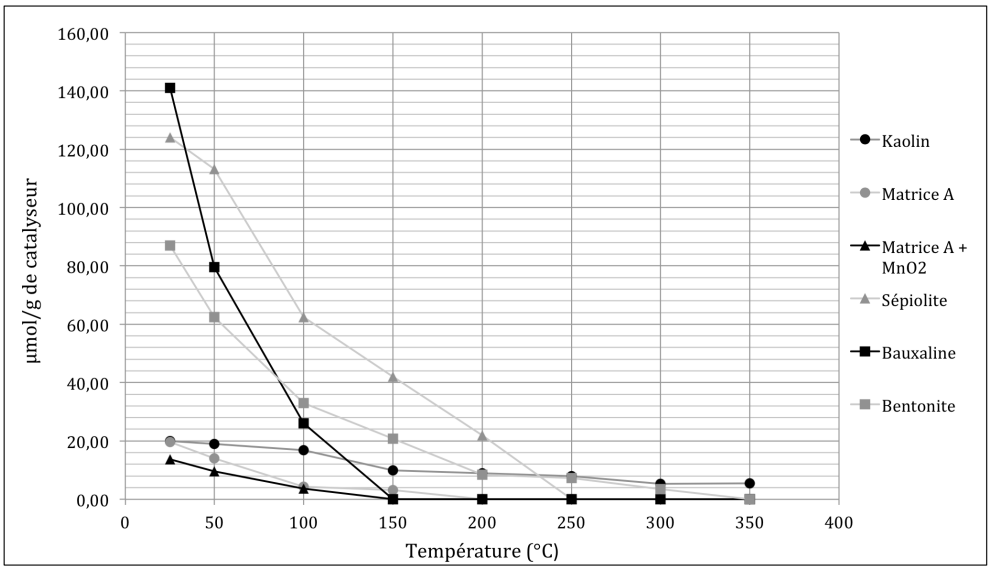


Figure 2.30: Evolution du nombre de sites acides de Lewis fonction de la température de désorption sur les échantillons n˚ 1, 2, 3, 4, 5 et 6 activés à 500˚C

Lors de la thermodésorption, les sites les plus faibles, ici les sites acides de Lewis, disparaissent progressivement avec la montée en température et sont encore présents en faible quantité à 350 ˚C pour l'échantillon « Kaolin»:

- A 150 ˚C pour les échantillons « Matrice A + Oxyde de manganèse » et « Bauxaline »,

- A 200 ˚C pour l'échantillon « Matrice A »,
- A 250 ˚C pour l'échantillon « Sépiolite »,
- A 350 ˚C pour l'échantillon « Bentonite »,

Concernant les sites acides de Brønsted, on observe une désorption totale aux températures suivantes:

- A 100 ˚C sur l'échantillon « Kaolin»
- A 350 ˚C pour l'échantillon « Bentonite ».

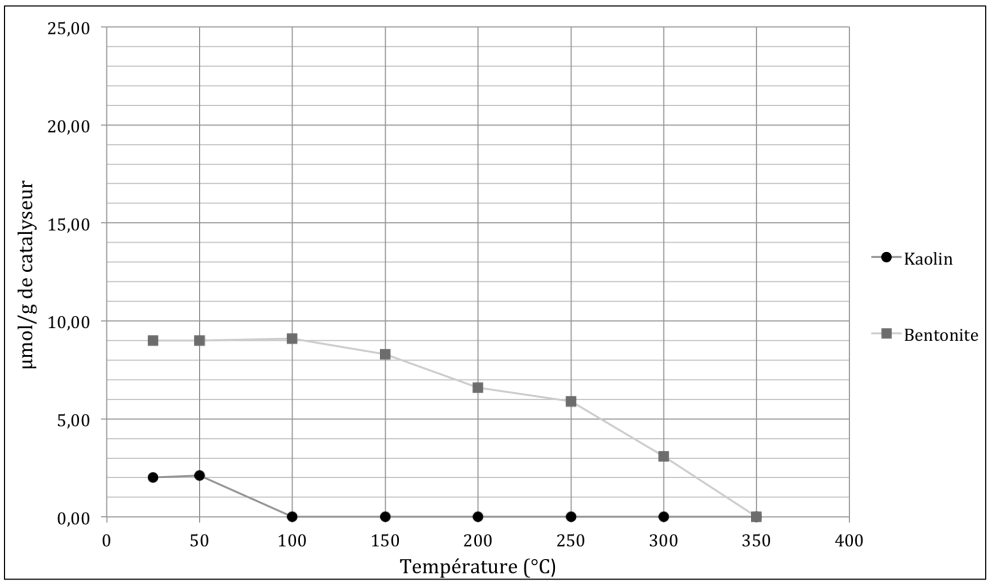


Figure 2.31: Evolution du nombre de sites acides de Brønsted fonction de la température de désorption sur les échantillons n˚3 et 5 activés à 500 ˚C

Les acidités mesurées sur ces échantillons sont faibles voire très faibles (Sable roux et Sable roux + Oxyde de manganèse). A titre de comparaison, sur une alumine (avec un protocole expérimental identique à 25 ˚C), la concentration en sites acides de Lewis est de l'ordre de 800 µmol g^{-1} et pour un oxyde de vanadium supporté sur oxyde de titane, la concentration en sites acides de Brønsted est de l'ordre de 40 µmol g^{-1} et celle en sites acides de Lewis de l'ordre de 200 µmol g^{-1}. Cependant, la Bauxaline et la Sépiolite présentent une acidité de Lewis qui peut être intéressante et la Bentonite est l'échantillon le plus complet avec à la fois une acidité de Lewis et une acidité de Brønsted.

2.5.3 Effets de l'oxydation sur le site de Visalia

Les rapports d'expériences menées sur le site de Visalia au Etats-Unis constituent le seul retour d'expérience disponible en bibliographie testant et prouvant l'efficacité du traitement DUS/HPO.

2.5.3.1 Description

Durant près de 80 ans, le site Visalia situé dans le sud de la Californie, a été le théâtre d'une activité industrielle vouée au traîtement de barres métalliques par l'emploi de créosote et d'autres composés tel que le pentachlorophénol. A partir des années 70, ces substances toxiques ont commencé à s'infiltrer dans le sous-sol jusqu'à atteindre des profondeurs de plus de 30 m. Un aquifère d'eau potable situé à environ 42 m de profondeur a dès lors été menacé et la décision de dépollution du site a alors été prise (DOE, 2000). En 1975 un système de dépollution utilisant le procédé de Pompage et Traitement a été mis en place tandis que quelques années plus tard une paroi étanche été introduite dans le sous-sol afin de contenir le panache de pollution qui s'en approchait petit à petit. Le système de Pompage Traitement a été utile dans le sens où il a permis de jouer le rôle de barrière hydraulique au panache de pollution (préservant ainsi l'aquifère d'eau potable) mais s'est avéré inefficace et trop coûteux pour la réhabilitation du site sur le long terme. La technologie DUS/HPO a pu démontrer au travers de l'expérience Visalia, son efficacité pour la dépollution des zones type DNAPL, mais également son aspect économique vis-à-vis du Pompage Traitement. Très peu de données concernant la composition du sous-sol au niveau du site Visalia, sont disponibles. Il est donc en outre difficile de déterminer s'il s'agissait d'un sous-sol relativement acide, ce qui aurait pu s'avérer être un possible "réservoir catalytique".

2.5.3.2 Expériences en laboratoire

Des tests préliminaires à Visalia ont été réalisés en laboratoire par une équipe de chercheurs américains (Leif *et al.*, 1998; Newmark *et al.*, 1998). Ces expériences avaient pour but la mise en évidence du procédé HPO, au travers de la dégradation de naphthalène et de pentachlorophénol. Le protocole mentionne que ces tests ont été réalisés dans des solutions aqueuses tamponées à pH 7, utilisant de l'eau déionisée. Les solutions préparées étaient aérées durant 15 min (en faisant buller de l'air) pour garantir une concentration initiale en oxygène dissous d'environ 8ppm. De plus pour garantir un excès d'oxygène en terme stœchiométrique, le naphthalène a été ajouté par concentrations n'excédant pas 2,7 ppm. Une fois les composés organiques totalement dissous dans l'eau , les solutions ainsi préparées sont déversées dans le réacteur. Par la suite les expériences ont été menées dans une autoclave de type Dickson. Les réacteurs utilisent un sac d'or flexible , avec une tête en titane de grande pureté et placé dans une enceinte en acier résistant à la pression. L'ensemble est positionné dans un four capable de chauffer jusqu'à 180 ˚C. Le design de l'ensemble du dispositif permet des échantillonnages périodiques au sein de la cellule durant l'ensemble du cycle expérimental sans jamais modifier la pression et la température du cycle. En effet, pour maintenir la pression expérimentale constante, de l'eau distillée est ajoutée ou retirée, suivant les besoins, par le biais d'une seringue HPLC.
Plusieurs expériences ont ainsi été menées, sur un plage de température allant de 114 ˚C à 148 ˚C. La figure suivante présente les résultats obtenus à la température de 114 ˚C (figure 2.32)). On observe donc une réelle dégradation du naphtalène par oxydation (production de CO_2), sous des conditions très douces (température de 114 ˚C) et pour un pH neutre. Ces résultats tendent à montrer que pour des temps de séjour longs, l'emploi de catalyseur ne serait pas une nécessité et ceci même dans le cadre d'un travail à basse température. Ceci étant le composé étudié ici est très léger et il n'est pas dit que l'expérience soit renouvelable sur des composés plus lourds.

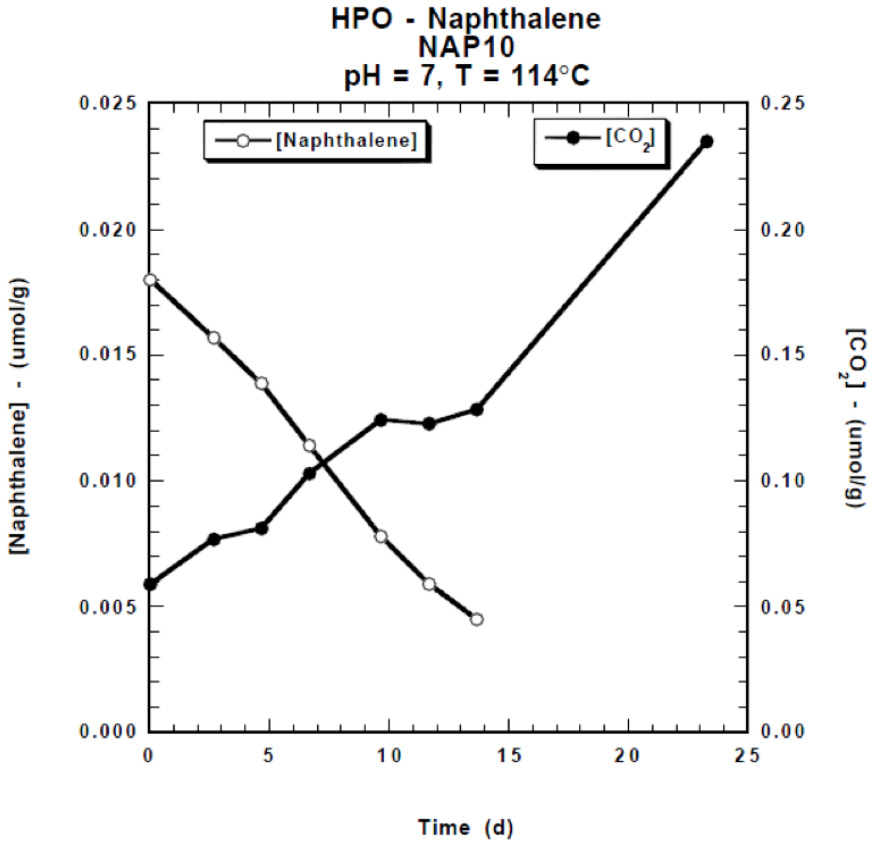


Figure 2.32: Degradation de naphtalène par oxydation et production en dioxyde de carbone au cours d'expèriences HPO NAP10 (114 ˚C) - Newmark *et al.* (1998)

2.5.3.3 Expériences sur site

Le site Visalia est composé de trois aquifères distinct (figure 2.33). Certains aquifères peu profonds (compris entre 10 m et 23 m) sont considérés comme une seule unité. Viennent ensuite un aquifère intermédiaire situé entre 23 m et 32 m de profondeur et un aquifère très profond situé aux environs de 37 m de profondeur.
La méthode DUS/HPO a donc été mise en place afin de traiter principalement l'aquifère intermédiaire en prenant garde de ne pas perturber l'environnement du plus profond aquifère. La partie du panache de pollution située au niveau des zones les moins profondes a pu être traitée par des méthodes de dépollution biologiques (méthodes relativement bien adaptées à ce genre de profondeur).
Entre Juin 1997 et Juin 1999, le projet de réhabilitation du site Visalia a permis de mobiliser et de détruire 512600 kg de créosote, soit environ 4700 kg par semaine (DOE, 2000). On évalue à environ 50 % la proportion de contaminants supprimés par mobilisation de la phase libre, 16 % la part convertie sous forme de vapeurs d'hydrocarbure, 16 % la part supprimée de la phase aqueuse et enfin 17 % la part détruite in situ par oxydation. Par comparaison le système de Pompage Traitement, initialement installé en 1975 a permis de détruire 5 kg de contaminants par semaine durant 22 ans. Le traitement par DUS/HPO a également permis d'économiser une importante somme

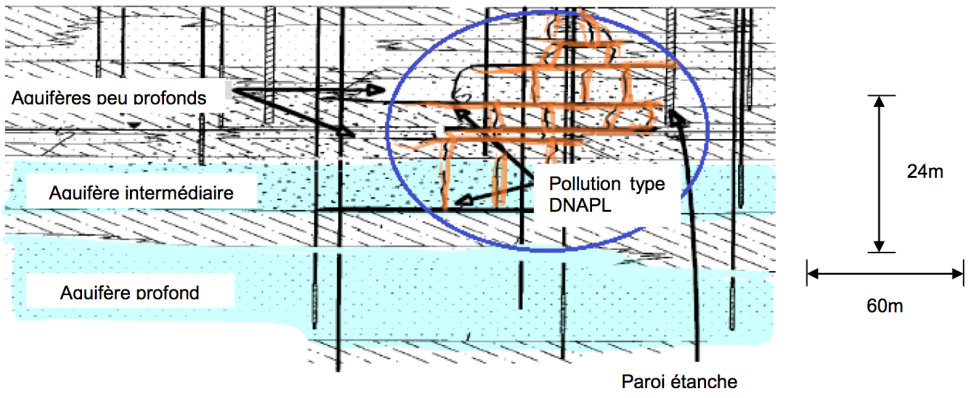


Figure 2.33: Représentation d'une coupe transverse du site Visalia en Californie - adapté de DOE (2000)

d'argent. Le tableau 2.4 relate les différents coûts d'utilisation :

Table 2.4: Tableau comparatif des coûts engendrés par les deux procédés de dépollution utilisés sur le site Visalia (DOE, 2000)

	Pompage Traitement	**DUS/HPO**
Durée de traitement en années	30	0.44
Coûts de lancement du procédé	5 500 000 $	8 444 015 $
Coûts de fonctionnement annuel	1 500 000 $	6 449 692 $
Coûts globaux	50 500 000 $	11 305 736 $
Coûts unitaires (en $ m^{-3})	110	39

Initialement les coûts de lancement du procédé DUS/HPO sont nettement supérieurs aux coûts initiaux engendrés par la technologie Pompage Traitement. Les coûts de fonctionnement annuel sont également très supérieurs pour la technologie DUS/HPO, cependant la durée de traitement est considérablement réduite par l'utilisation de cette technique. Ainsi sur le long terme, le procédé DUS/HPO est 5 fois moins cher que la technologie Pompage Traitement.
La technologie DUS/HPO a pu démontrer au travers de l'expérience Visalia, son efficacité pour la dépollution des zones type DNAPL, mais également son aspect économique vis-à-vis du Pompage Traitement.

Chapitre 3

Suivi de la solubilisation de HAPs par traitement dynamique

3.1 Introduction

La traitement par injection de vapeur a été présenté dans le chapitre précédent comme une technique adaptée au traitement des HAPs. Néanmoins lorsque l'on se place dans l'optique d'un tel traitement à température modérée (120 °C) et en milieu saturé, l'efficacité du traitement vis à vis des composés semi-volatils et non volatils reste posée. La directive cadre eau 2000/60/CE (annexe A) a établi la liste des substances dites prioritaires dans le domaine de l'eau. L'arrêté du 11 janvier 2007 (annexe B) fixe les limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, des eaux brutes et eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Dans l'eau les HAPs sont généralement présents en faible concentration du fait de leur faible solubilité (caractère lipophile des HAPs, $\log(K_{ow}) > 3{,}2$). Ce caractère fortement lipophile des HAPs semi-volatils et non volatils nécessite d'étudier le transport potentiel vers la phase aqueuse.
Dans le cadre de ce chapitre une série d'expériences a pu être réalisée pour évaluer l'évolution de la solubilité des HAPs avant traitement et après traitement à la vapeur. L'objectif de ces expériences est de déterminer au cours des différentes étapes du traitement vapeur les concentrations résiduelles de HAPs.

3.2 Matériel et méthodes

3.2.1 Contaminants ciblés

Pour recréer les conditions d'un milieu contaminé, une phase organique provenant d'une lentille de flottant (flottant d'origine industrielle) a été introduite au sein des matrices de sol sélectionnées. Des analyses préliminaires ont permis d'identifier les espèces intervenant dans la composition de ce flottant. On y retrouve majoritairement trois classes de composés que sont les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène), les HAPs et le crésol. Dans cette étude on s'intéresse tout particulièrement au comportement et au devenir des HAPs en phase aqueuse. Le tableau 3.1 référence les HAPs en présence ainsi que certains paramètres environnementaux qui permettront une interprétation complète des résultats expérimentaux. En annexe B figure l'arrêté du 11 janvier 2007 renseignant les limites de concentration acceptables pour les différentes classes

d'espèces polluantes. Concernant les HAPs, deux valeurs sont exprimées à savoir la limite de qualité en benzo(a)pyrène égale à 0,01 µg L^{-1}, et la limite de qualité pour la somme des composés benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene,benzo(g,h,i)perylene et indeno(1,2,3-cd)pyrene égale à 0,1 µg L^{-1}. Pour déterminer les limites de concentrations acceptables pour les autres composés on applique un facteur de pondération théorique appelé Facteur d'Equivalence Toxique (FET), utilisé en toxicologie pour exprimer la toxicité de divers produits en les comparant à une référence de base (molécule la plus toxique connue dans la même famille, en l'occurence le benzo(a)pyrène). Un rapport de l'Ineris fixe une valeur de FET pour chacun des 16 HAPs prioritaires (Doornaert *et al.*, 2003) (tableau 3.1). Les limites de qualité exprimées dans le tableau ont donc été déterminées selon l'équation suivante:

$$Lq_{hap} = \frac{Lq_{benzo(a)pyrène}}{FET_{hap}} \tag{3.1}$$

Avec:	Lq_{hap}	limite de qualité d'un composé HAP sélectionné	(µg L^{-1})
	$Lq_{benzo(a)pyrène}$	limite de qualité du composé benzo(a)pyrène	(µg L^{-1})
	FET_{hap}	facteur de pondération du composé HAP sélectionné	(1)

3.2.2 Cellule inox

L'ensemble des expériences ont été réalisées en cellule (figure 3.1). Ces cellules ont été fournies par l'entreprise Kurt J.Lesker.

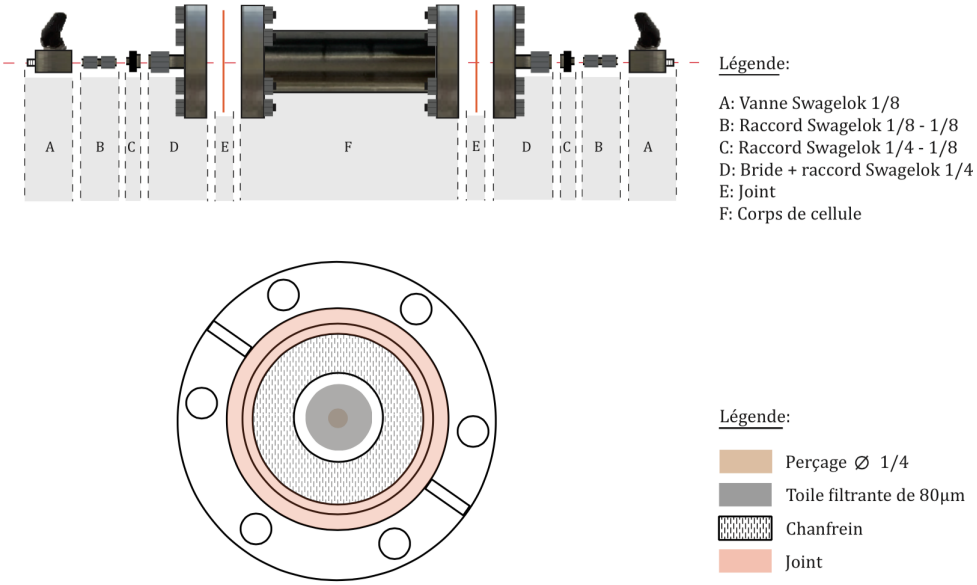
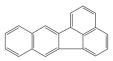
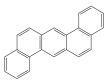
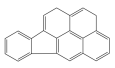


Figure 3.1: Cellule inox

Table 3.1: Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs prioritaires

Composés	Représentation	Solubilité (mg L^{-1} à 25 °C)	FET	Limite de qualité (µg L^{-1})
Naphtalène		3,17 10^{1}	0,001	10
Acénaphtylène		3,93	0,001	10
Acénaphtène		3,9	0,001	10
Fluorène		1,98	0,001	10
Phénanthrène		1,3	0,001	10
Anthracène		1,3	0,01	1
Fluoranthène		2,6 10^{-1}	0,001	10
Pyrène		1,35 10^{-1}	0,001	10
Chrysène		2,0 10^{-3}	0,01	1
Benzo(a)anthracène		1,4 10^{-2}	0,1	0,1
Benzo(k)fluoranthène		7,6 10^{-4}	0,1	0,1
Benzo(b)fluoranthène		1,2 10^{-3}	0,1	0,1
Benzo(a)pyrène		3,8 10^{-2}	1	0,01
Dibenzo(a,h)anthracène		5,0 10^{-4}	1	0,01
Indéno(1,2,3-cd)pyrène		6,2 10^{-2}	0,1	0,1
Benzo(g,h,i)pérylène		3,0 10^{-4}	0,01	1

Elles sont constituées d'un corps de cellule et de deux brides inox. Un joint en cuivre vient s'écraser dans une gorge prévue à cet effet sur chacune des brides permettant l'étanchéité et 6 vis assurent le maintien corps-bride. Également percées en leur centre et recouverte d'une toile filtrante (toile filtrante de diamètre 100 µm), les brides sont dotées d'un léger chanfrein qui permet de drainer tout liquide en leur centre. Les cellules ont un volume interne égal à 100 cm^3.

3.2.3 Générateur vapeur

Un générateur vapeur de marque AURA est employé pour réaliser un cycle vapeur en cellule. Il s'agit du modèle DUO, d'une capacité de 9,5 L, de puissance 3,6 kW et de pression de service vapeur de 3 bar. Une vanne pointeau fixée en sortie de l'appareil permet de réguler le débit d'injection.

3.2.4 Matrices de sol

Trois matrices ont été utilisées lors de la réalisation de cette série de tests.

- Gravier fin - gravier de granulométrie comprise entre 1 et 1,75 mm de marque Zolux.
- Matrice Quartz - sable commercial fourni par la société Sibelco, de densité apparente 1,5 kg m^{-3}, grains de diamètre d50 = 212 µm.
- Bentonite - argile de granulométrie égale à 75 µm, ayant un taux d'humidité inférieur à 12 % et une masse volumique de 865 kg m^{-3}.

3.2.5 Analyses

Au fil de l'expérience des échantillons d'eau ont été prélevés afin de suivre l'évolution des concentrations par analyse GC-Fid. Des extractions liquide-liquide à l'hexane ont été pratiquées sur chaque échantillon d'eau prélevé. 30 ml d'eau et 10 ml d'hexane sont introduits dans une ampoule à décanter. 3 cycles d'agitation suivi d'une phase de 5 min de décantation sont réalisés.
Les premières analyses menées à la suite de la phase d'extraction ont été réalisées en interne, sur un chromatographe gaz (CP-3800, Varian, France) équipé d'un détecteur FID (Flame Ionization Detector) et d'une colonne capillaire (Rxi-5silMS, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm, Restek, USA). La limite de détection de cet appareil est de 5 ppm en phase liquide (1,66 ppm dans l'eau en tenant compte du facteur eau/hexane). Pour chaque analyse, le four de la GC suit un programme de montée en température. Initialement fixée à 80 °C durant 0,5 min, une rampe de montée opère ensuite à 10 °C min^{-1} jusqu'à atteindre 280 °C, et enfin la température est stabilisée à 280 °C durant 10 min. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Les données recueillies sont intégrées via le logiciel Hewlett Packard Chemstation. Une courbe de calibration est préalablement réalisée.
Pour affiner les mesures des analyses complémentaires ont été réalisées en laboratoire extérieur (laboratoire AlControl). Celles-ci ont été réalisées par emploi d'un chromatographe gaz équipé d'un détecteur de masse MS (Mass Spectrometry).

3.3 Expériences en cellule

3.3.1 Démarche expérimentale

La démarche expérimentale vise à évaluer les limites de la technique d'injection vapeur pour la mobilisation de HAPs en vue de leur traitement. Pour être reconnue comme valide, la technique devra permettre de dépolluer les matrices de sols étudiées en deça des limites de qualité acceptables pour chaque composé HAP. L'expérience se décline en 3 étapes (figure 3.2).

- Etape 1: circulation d'eau froide à faible débit (2 ml min^{-1}) dans la cellule avec prélèvements réguliers d'échantillons d'eau. Au final l'équivalent de 440 volumes de pore est injecté dans la cellule. Chaque échantillon est analysé en chromatographie GC-Fid et GC-MS après extraction liquide-liquide pour évaluer l'évolution des concentrations au cours du temps.
- Etape 2: injection de vapeur dans la cellule durant 2 h et à un débit de 10 ml d'eau min^{-1}. Le traitement va permettre l'extraction d'une partie du flottant introduit. La recondensation des vapeurs et la récupération des eaux résiduelles permettront d'estimer après analyse la part de contaminant récupérée. Cette phase de traitement doit permettre de dépolluer une partie de la cellule en favorisant notamment la volatilisation des espèces les plus légères et l'augmentation de la solubilisation des espèces plus lourdes.
- Etape 3: nouvelle et dernière phase de lixiviation à l'eau froide (400 volumes de pore injectés) selon des conditions expérimentales rigoureusement identique à l'étape 1, couplée à un prélèvement régulier d'échantillons pour quantifier l'évolution des concentrations en espèces solubilisées. Cette dernière phase de lessivage à l'eau froide vise à évaluer l'influence du traitement vapeur sur l'évolution des concentrations en phase aqueuse à long terme.

3.3.2 Protocole

- Préparation des cellules

Le remplissage de la cellule débute par l'introduction d'une matrice de sol quartz mélangée dans certains cas avec un pourcentage connu en bentonite. La préparation d'un mélange homogène quartz/bentonite est réalisé au laboratoire. 20 g de graviers sont d'abord déposés au fond de la cellule afin d'éviter le colmatage de la toile filtrante par la bentonite ou le polluant. Le mélange sable/bentonite est introduit en trois temps, de même que le flottant. La cellule est remplie au premier tiers avec la matrice de sol sélectionnée. Le sol est légèrement tassé. Une lentille de flottant est déposée en surface. Le volume de flottant à injecter est égal à 10 % du volume poreux de sable (porosité du sable Quartz de 30 % et masse volumique égale à 1500 kg m^{-3}). La figure 3.3 illustre la préparation d'une cellule en précisant les phases en présence.
Des tubes de diamètre 1/8" sont connectés en entrée et en sortie de cellule pour assurer le transport d'eau froide et de vapeur du récipient d'alimentation vers le récipient de récupération.

- Cycle de lavage à l'eau froide

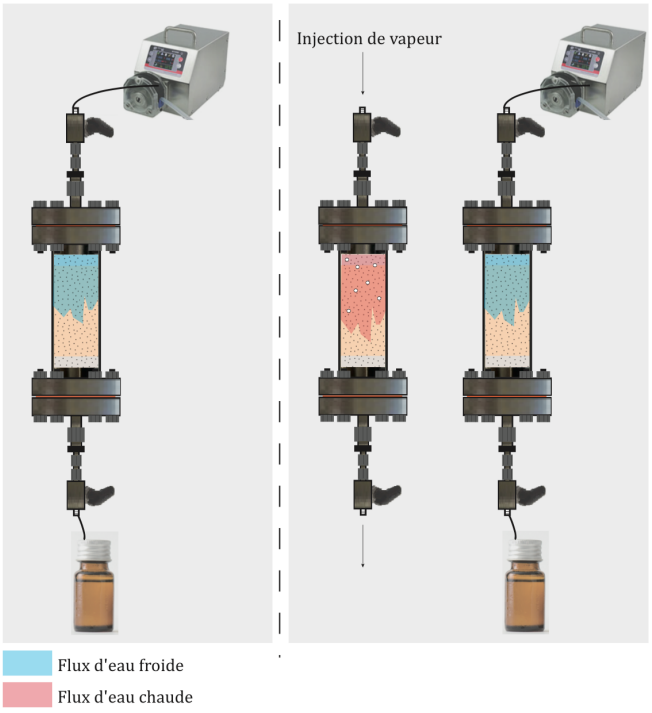


Figure 3.2: Protocole d'expérience pour le suivi des taux de solubilité

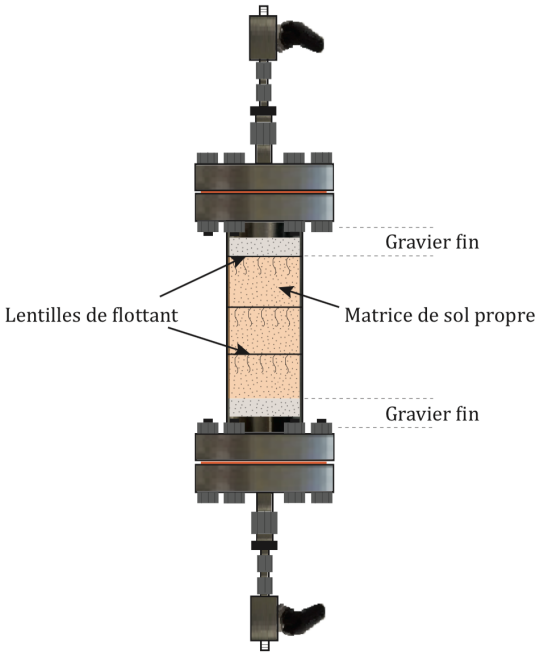


Figure 3.3: Protocole de remplissage des cellules suivi solubilité

Lors des cycles de lavage à l'eau froide, une pompe péristaltique placée en amont du système assure l'injection d'eau en continu dans la cellule. Une vanne 3 voies positionnée

en sortie du montage, permet le prélèvement à intervalle régulier d'échantillons d'eau. La figure présente le montage expérimental utilisé lors des étapes 1 et 3.

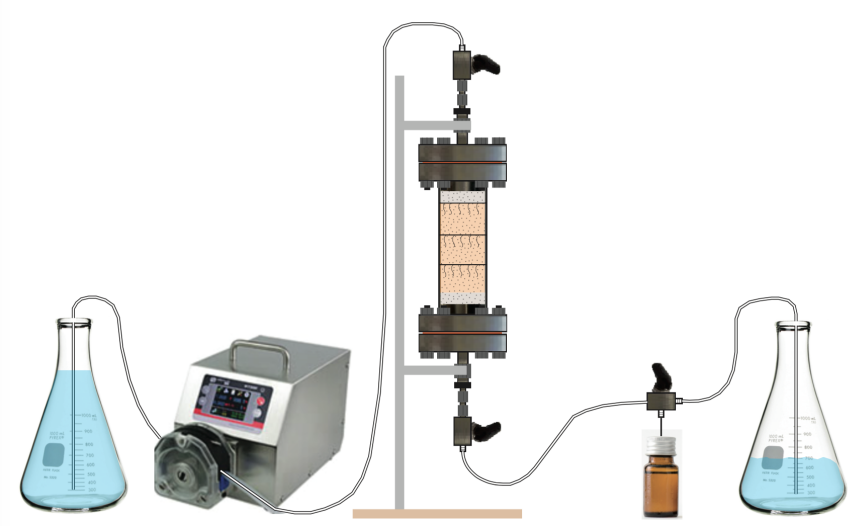


Figure 3.4: Montage expérimental lors des phases d'injection d'eau froide en cellule

La phase de circulation opère jusqu'à l'injection en cellule d'un nombre de volumes de pore suffisant pour atteindre un palier de stabilisation en concentration.

- Cycle de lavage à la vapeur

La phase d'injection vapeur en cellule est réalisée par emploi du générateur vapeur DUO (voir paragraphe 3.2.3). Une vanne pointeau permet de régler manuellement la pression d'injection de la vapeur. Par mesure de sécurité (risques de brûlures) et pour limiter les pertes thermiques, une gaine isolante est positionnée autour du corps de cellule. La recondensation des vapeurs en sortie de montage opère par passage au sein d'une bassine d'eau glacée maintenue à basse température par ajout de pains de glace. La vapeur est injectée à un débit de 10 ml min^{-1} durant 2 h.

3.3.3 Résultats

Trois types de cellule ont été préparés:

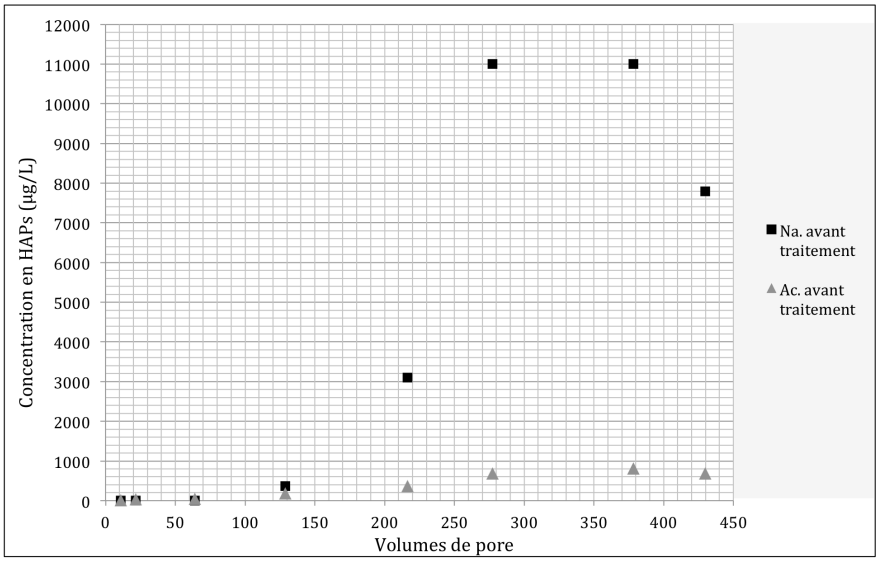
- 1er type - matrice 100 % Quartz
- 2ème type - matrice 90 % Quartz + 10 % Bentonite
- 3ème type - matrice 80 % Quartz + 20 % Bentonite

Les résultats présentés dans cette partie correspondent aux données expérimentales obtenues à partir du premier type de matrice (100 % Quartz). Les expériences réalisées à partir des matrices 2 et 3 n'ont pas pu être menées à leur terme car le gonflement des argiles lors de la première phase de lessivage à l'eau empêcha toute circulation de fluide.

3.3.3.1 Comportement des composés volatils

- Etape 1 - Première phase de lixiviation à l'eau froide

Les concentrations de trois composés naphtalène, acénaphtylène et acénaphtène considérés comme volatils sont étudiés dans ce paragraphe. Ces concentrations augmentent au cours du temps jusqu'à atteindre un palier de stabilisation (figure 3.5).



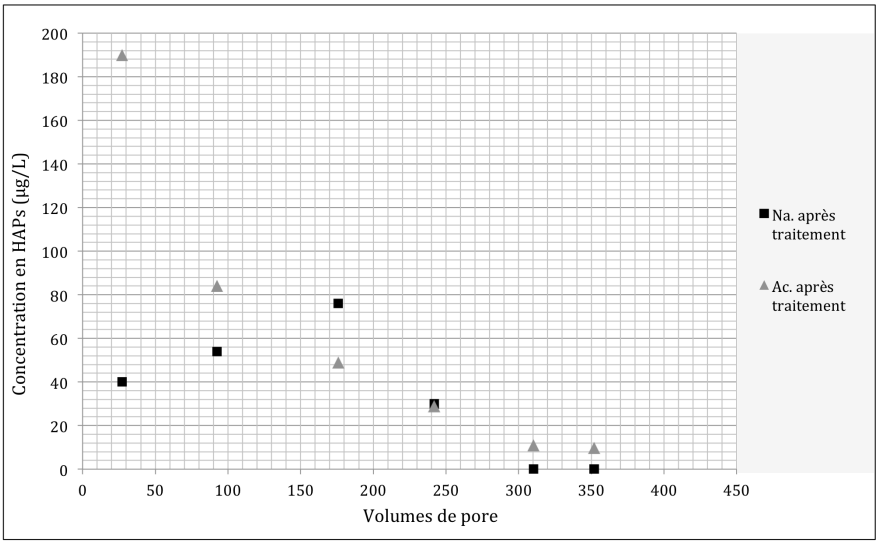
Na.: Naphtalène, Ac: Acénathtène

Figure 3.5: Suivi des concentrations en HAPs volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 1 / pré-traitement

Même si le dernier point de mesure du naphtalène présente une diminution de la concentration après plus de 400 volumes de pore injectés, il semble bien que le palier de stabilisation soit atteint après 260 volumes de pore injecté pour les constituants les plus légers.
Après 59 h d'injection et 430 volumes de pore injectés, les concentrations des 3 composés naphtalène, acénaphtylène et acénaphtène sont respectivement de 7800 µg L^{-1}, $<$ 40 µg L^{-1} et 690 µg L^{-1}. Concernant les composés naphtalène et acénaphtène, il s'agit de concentrations nettement supérieures aux limites de qualité définies dans le tableau 3.1 (à savoir 10 µg L^{-1}, ce qui est logique pour une eau circulant au contact direct d'une phase NAPL).

- Etape 3 - Seconde phase de lixiviation à l'eau froide

Le traitement vapeur va permettre l'extraction d'une large partie du flottant présent dans la cellule. A la suite de cette phase de traitement, les concentrations des composés les plus légers chutent fortement. La figure 3.6 présente l'évolution des concentrations fonction du nombre de volumes de pore injectés en cellule.
Après 350 volumes de pore injectés, les concentrations atteignent respectivement des valeurs de 0,5, 0,8, et 9,7 µg L^{-1} pour les composés naphtalène, acénaphtylène et acénaphtène. Les limites de qualité introduites au moyen du FET de chaque composé exigent des concentrations maximales de 10 µg L^{-1} pour ces trois composés. Celles-ci



Na.: Naphtalène, Ac: Acénathtène

Figure 3.6: Suivi des concentrations en HAPs volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 3 / post-traitement vapeur

sont respectées pour les deux premiers composés mais le troisième est proche de la limite.

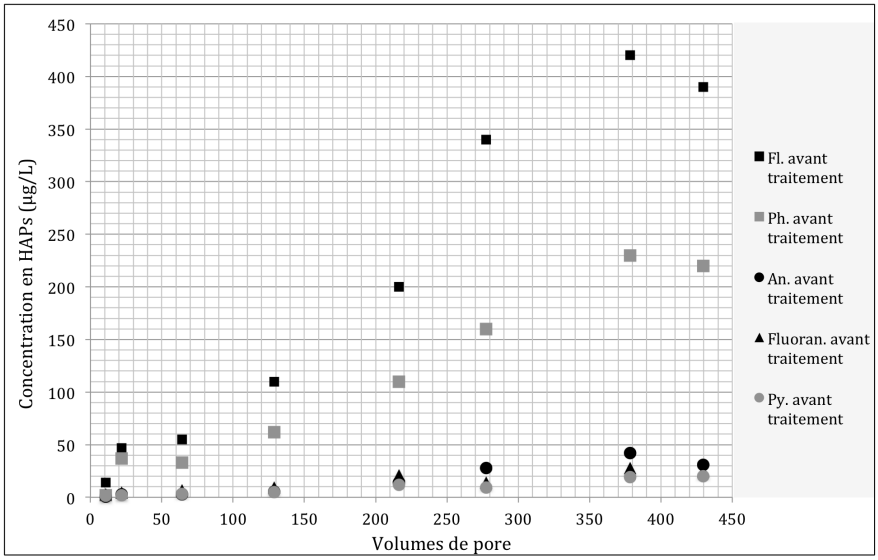
3.3.3.2 Comportement des composés semi-volatils

- Etape 1 - Première phase de lixiviation à l'eau froide

Le comportement de cinq composés est présenté ici: fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène. Lors de la première phase de circulation d'eau en cellule, leur concentration en phase aqueuse augmente progressivement. La figure 3.7 présente l'évolution des concentrations au cours du temps.
Comme pour les composés volatils on observe un plateau de stabilisation des concentrations après plusieurs heures d'injection d'eau en cellule (350 volumes de pore). Le palier de stabilisation intervient donc légèrement après celui des composés volatils. A la fin de la première phase de lixiviation, les concentrations finales en fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène sont respectivement de 390, 220, 31, 25 et 20 µg L^{-1}. De même que pour les composés volatils ces concentrations sont largement supérieures aux seuils de concentration acceptables.

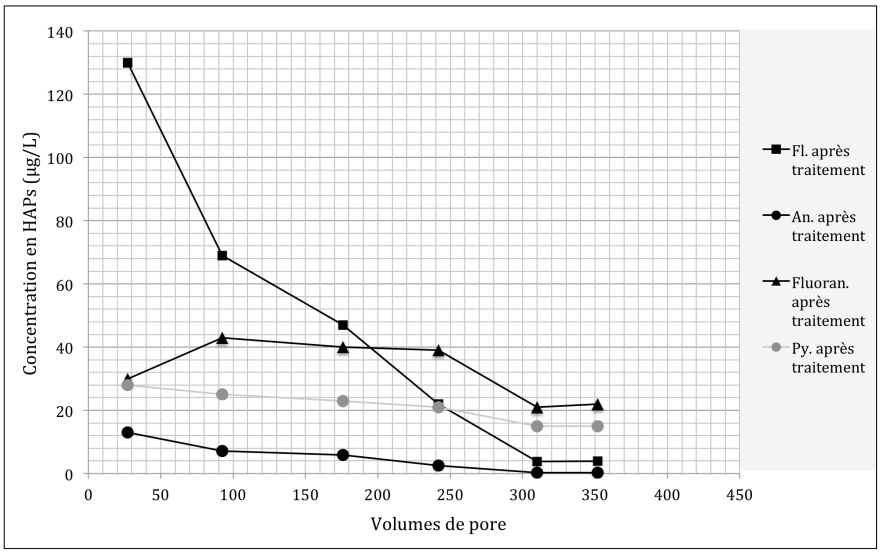
- Etape 3 - Seconde phase de lixiviation à l'eau froide

De même qu'en présence de composés volatils, les concentrations des composés semi-volatils après traitement vapeur diminuent fortement (figure 3.8). Pour des soucis de lisibilité le type de graphique présentant les résultats a été modifié et seuls 4 composés sont référencés. Le phénanthrène a un comportement similaire à celui du fluorène.
A la fin du deuxième cycle de lavage à l'eau (étape 3), les concentrations en fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène et pyrène sont respectivement de 3,9, 0,12, 0,27, 22 et 15 µg L^{-1}. Ces concentrations sont inférieures au seuil fixé par la réglementation



Fl.: Fluorène, Ph.: Phénanthrène, An.: Anthracène, Fluoran.: Fluoranthène, Py.: Pyrène

Figure 3.7: Suivi des concentrations en HAPs semi-volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 1 / pré-traitement



Fl.: Fluorène, An.: Anthracène, Fluoran.: Fluoranthène, Py.: Pyrène

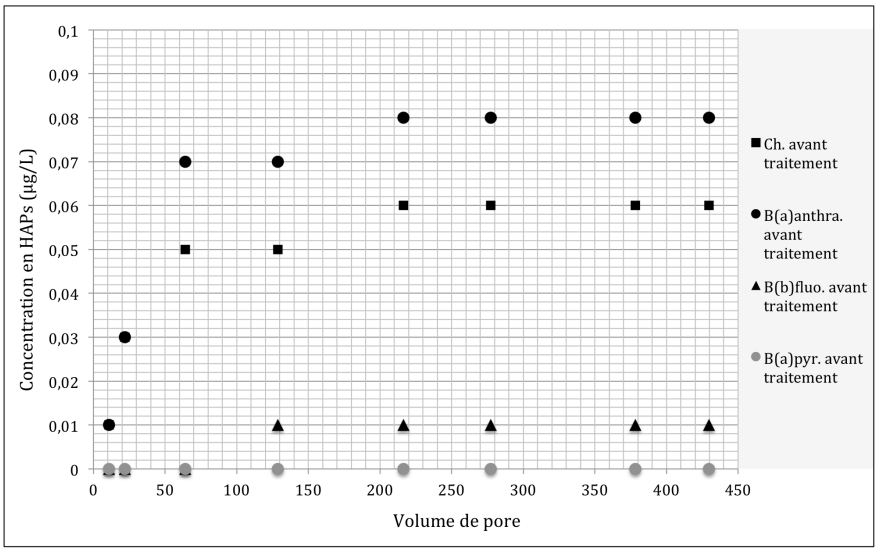
Figure 3.8: Suivi des concentrations en HAPs semi-volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 3 / post-traitement vapeur

pour les trois premiers composés mais restent légèrement supérieures pour les composés fluoranthène et pyrène.

3.3.3.3 Comportement des composés non volatils

- Avant traitement

Pour l'ensemble des composés non volatils (benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène), les concentrations relevées sont très faibles voire nulles tout au long de la première phase d'injection d'eau 3.9. Pour aucun composé les concentrations ne viennent dépasser le seuil de tolérance fixé dans le tableau 3.1.



Ch.: Chrysène, B(a)anthra.: Benzo(a)anthracène, B(b)fluo.: Benzo(b)fluoranthène, B(a)pyr.: Benzo(a)pyrène

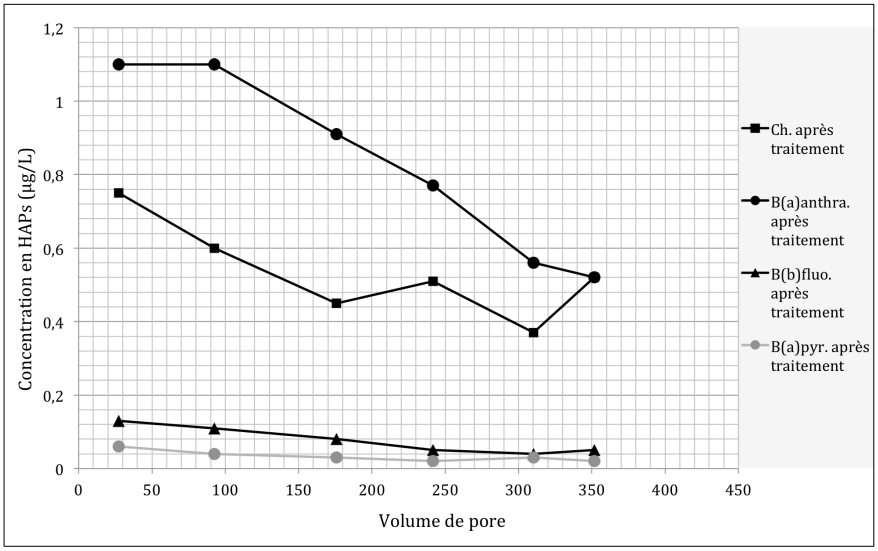
Figure 3.9: Suivi des concentrations en HAPs non-volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 1 / pré-traitement

- Après traitement

Après traitement vapeur de la cellule les concentrations des composés benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène et benzo(a)pyrène augmentent assez nettement (figure 3.10). La vapeur vient ici favoriser la solubilisation d'espèces lourdes dans l'eau qu'il faut veiller à contrôler.
Finalement à la fin du deuxième cycle de lixiviation, les concentrations des composés benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène et benzo(a)pyrène sont respectivement égales à 0,52 , 0,52 , 0,05 et 0,02 µg L^{-1}. Concernant les composés benzo(a)anthracène et benzo(a)pyrène, les concentrations finales restent bien supérieures aux concentrations répertoriées comme limites de qualité acceptables (tableau 3.1).

3.3.4 Discussion

La solubilité exprimée en mg L^{-1} correspond à la concentration du produit en phase aqueuse lorsque l'équilibre est atteint. L'élévation des températures augmente la solubilité et les taux de transfert de masse de HAPs dans les solutions aqueuses. Si l'on prend l'exemple du naphtalène, le coefficient de diffusion et la solubilité du composé dans l'eau augmente respectivement d'un facteur 2,5 et 5 lorsque la température passe de 20 ˚C à 60 ˚C (Feitkenhauer et Mrkl, 2003). Excepté pour le naphtalène, les solubilités des HAPs dans l'eau sont modérées (30 mg L^{-1}) à très faibles (2,6 10^{-4} mg L^{-1}) pour les HAPs lourds. La solubilité est également fonction de la fraction molaire de



Ch.: Chrysène, B(a)anthra.: Benzo(a)anthracène, B(b)fluo.: Benzo(b)fluoranthène, B(a)pyr.: Benzo(a)pyrène

Figure 3.10: Suivi des concentrations en HAPs non-volatils solubilisés en phase aqueuse au cours du temps - étape 3 / post-traitement vapeur

chaque composé dans le mélange de polluant ainsi que de la teneur en matière organique de la phase particulaire. L'analyse des résultats doit tenir compte du fait que la phase polluante en présence est constituée d'un mélange de produits. Dès lors il faut prendre en considération la fraction molaire de chaque constituant dans le mélange pour obtenir sa valeur de solubilité associée. La loi de Raoult, loi empirique de proportionnalité stipule donc:

$$S_i = S_0 x_i \tag{3.2}$$

Avec:	S_i	solubilité du composé i dans le mélange	(mg L^{-1})
	S_0	solubilité du composé pur	(mg L^{-1})
	x_i	fraction molaire du composé i	(1)

Cette loi est approximative, une approche plus détaillée nécessite d'utiliser des calculs thermodynamiques mais ceux-ci sont rarement adaptés à des mélanges très mal définis dans un milieu tel que le sol (Atteia, 2005).
Deux types de comportements sont observés ici. Les composés volatils et semi-volatils sont, pour la grande majorité, traités efficacement par injection de vapeur. Leur fraction molaire respective au sein du mélange de contaminants diminue et par conséquent à la fin du second cycle de lavage leur concentration en phase aqueuse a fortement chuté. Ces concentrations sont pour la majorité inférieures aux concentrations limites fixées par les directives cadre eau (annexes A et B). Dans le cadre de notre étude seuls deux composés, le fluoranthène et le pyrène, persistent à des concentrations trop élevées.
En revanche concernant les HAPs les plus lourds, une dynamique différente est observée. Pour ces composés l'hydrophobicité est très marquée. De plus, la sorption de ces composés en surface des matrices de sol est plus forte. Un paramètre permet d'illustrer ces propos il s'agit du coefficient K_d définit dans le chapitre 2 section 2.1.2.3. Ce

coefficient de partage vient décrire la distribution des HAPs dans les sédiments et l'eau. On relève des valeurs de log(K_d) allant de 1,7 à 3,7 pour les composés identifiés comme volatils ou semi-volatils, et de 4,2 à 5,6 pour les composés non volatils. D'autre part une explication à ce phénomène est avancée par le concept énergétique de réaction. La force qui contrôle le transfert de phase est quantifiée par l'énergie libre molaire de dissolution ΔG_s (équation 3.3).

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s \tag{3.3}$$

Avec:	ΔG_s	énergie libre molaire de dissolution	(J mol^{-1})
	ΔH_s	enthalpie molaire de dissolution	(J mol^{-1})
	T	température	(K)
	ΔS_s	entropie de dissolution	(J mol^{-1} K^{-1})

Un schéma conceptuel réalisé par Schwarzenbach *et al.* (1993) représente une vision schématique du chemin enthalpique de la dissolution d'un composé organique liquide pur dans l'eau. La première étape lors de la dissolution est l'isolement d'une molécule organique et la création d'une cavité dans la phase aqueuse. Dans les deux cas de l'énergie est dépensée ($\Delta H_1>0$ et $\Delta H_2>0$) pour contrebalancer les attractions dans la phase organique (o-o) et dans la phase aqueuse (e-e). Dans l'étape suivante la molécule organique est insérée dans la cavité de la phase aqueuse. De cette façon, une partie de l'énergie dépensée est récupérée, puisque des attractions molaires vont se créer entre les molécules organiques et les molécules d'eau voisines ($\Delta H_3<0$). La nature de ces attractions pour des molécules organiques hydrophobes sont de type Van der Waals et dipôles induits. La dernière étape consiste en une réorientation des molécules d'eau entourant la molécules organiques ($\Delta H_4<0$). Ainsi plus ΔH_s est grand moins la molécule est soluble.

$$\Delta H_s = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \tag{3.4}$$

Zhang et Gobas (1995) ont mis en évidence que l'énergie libre des HAPs augmente avec l'augmentation du volume molaire de HAPs selon un rapport constant de 0,18-0,2 kJ cm^{-3}, et ce pour différentes températures (Viamajala *et al.*, 2007). Zhang et Gobas (1995) suggèrent que cette relation linéaire entre le changement d'énergie libre et le volume molaire indique une gouvernance de la solubilité par les intéractions soluté-soluté plutôt que par les intéractions soluté-eau. Ainsi la chute des valeurs de solubilité par augmentation de la taille moléculaire est principalement due à la grande quantité d'énergie nécessaire aux grosses molécules pour s'extirper de la phase organique.
Concernant les résultats obtenus, si les concentrations des composés non volatils sont très faibles voire nulles lors de la première phase d'injection d'eau froide, elles augmentent lors du second cycle de lavage (après traitement vapeur) avec des valeurs dépassant les seuils de tolérance. La encore on peut faire le lien avec l'augmentation des fractions molaires relatives aux composés lourds, à priori peu récupérés par traitement vapeur et qui voient donc leur taux de solubilité augmenter légèrement lors de la deuxième phase de lixiviation.
Les résultats mettent donc en évidence une efficacité dans la décontamination par traitement thermique, via l'ensemble des procédés décrits dans le chapitre bibliographie section 2.4.5 (augmentation de la volatilisation des composés légers, augmentation de la solubilité des contaminants, diminution des tensions interfaciales huile/eau),

une diminution des concentrations en composés légers en phase aqueuse post traitement mais à l'inverse une augmentation de la solubilité relative des composés les plus lourds (fraction molaire augmentant) et donc des concentrations en phase aqueuse post-traitement. La nécessité d'un traitement de soutien à la technique de dépollution par injection vapeur peut être légitimement envisagée dans le cadre d'un traitement efficace des espèces lourdes de types HAPs.

3.3.5 Conclusion

Les résultats mettent en évidence une efficacité de l'injection vapeur pour la mobilisation de HAPs légers en vue de leur traitement. L'ensemble des phénomènes physico-chimiques induits par cette technique et décrits dans le chapitre bibliographie (augmentation de la volatilisation des composés légers, augmentation de la solubilité des contaminants, diminution des tensions interfaciales huile/eau), entrainent une diminution post traitement des concentrations en composés légers en phase aqueuse. A l'inverse une augmentation de la solubilité relative aux composés les plus lourds est notable. Le traitement d'injection vapeur, mobilisant majoritairement les composés légers, implique une augmentation des fractions molaires en HAPs lourds, favorisant leur solubilisation. Les concentrations en phase dissoute pourront dès lors dépasser les seuils de tolérance fixés par la directive cadre eau. La nécessité d'un traitement de soutien à la technique de dépollution par injection vapeur doit être prise en compte pour traiter lutter efficacement contre ce type de contamination.

Chapitre 4

Oxydation de composés aromatiques à moyenne température

4.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis d'évaluer l'efficacité d'un traitement vapeur vis à vis d'une contamination en HAPs. Les résultats démontrent que l'injection vapeur engendre la mobilisation différentielle de HAPs identifiés et suivis dans le cadre de cette expérience. Les composés non-volatiles restent pour leur part faiblement récupérés. Cependant, de part la diminution des coefficients de sorption HAPs - matrice de sol et l'augmentation de leur fraction molaire respective (élimination des composés légers), les HAPs lourds verront leur solubilité dans l'eau augmenter après traitement. Pour des panaches de contamination situés en zone saturée, le risque de relargage de composés lourds et toxiques dans l'aquifère existe et doit être pris en considération.
La technologie HPO (présentée au chapitre 2, paragraphe 2.4.6), peut constituer un traitement complémentaire à l'injection de vapeur. Son efficacité a été démontrée essentiellement vis à vis de composés légers (TCE, naphtalène) mais également vis à vis de créosote sur le site Visalia. La co-injection d'air vient compléter l'action de la vapeur en favorisant le développement de cinétiques de dégradation par oxydation à moyenne température (100 - 120 °C). D'après Shie *et al.* (2005), cette réaction d'oxydation ne pourra opérer qu'en présence de catalyseur. Ces résultats posent donc certaines questions. Les surfaces minérales des sols peuvent elles jouer le rôle de catalyseur? Est ce que la technique étudiée peut être considérée comme une alternative efficace pour le traitement d'une contamination lourde?
Certaines études ont par ailleurs déjà discuté du potentiel catalytique de matrices telles que la silice (Dabestani *et al.*, 1998; Granqvist *et al.*, 2007) mais également de systèmes minéraux binaires tels que (SiO_2/Al_2O_3 et SiO_2/Ti_2O_2) (Rooney et Pink, 1962), créant des radicaux organiques selon des réactions d'acide-base de Lewis. Les argiles sont également connues pour leurs propriétés d'acide de Lewis (Trombetta *et al.*, 2000). Les expériences réalisées ici visent à mettre en évidence la dégradation de HAPs par oxydation à basse température, dans les conditions expérimentales d'une injection de vapeur. L'influence de certains composés, présents dans le sol et pouvant jouer un rôle de catalyseur au niveau de ces réactions, est étudiée. Les premières expériences

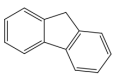
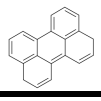
réalisées ont cherché à reproduire les tests en laboratoire menés sur Visalia ayant mis en évidence la minéralisation de naphtalène en zone saturée. Dans cette étude chaque série d'expériences a été réalisée en milieu fermé (cellule) pour éviter toute fuite de gaz et assurer l'obtention de bilans carbone post-expérience complets. D'autre part l'emploi de cellules a permis la réalisation de plusieurs tests simultanés et par conséquent l'évaluation de l'influence de divers paramètres.

4.2 Matériel et méthodes

4.2.1 Composés étudiés

L'oxydation de 5 composés a été étudiée au cours de ces expériences, chacun ayant été sélectionné pour des caractéristiques bien déterminées: le naphtalène (présentant des taux de dégradation élevés en bibliographie), le fluorène (molécule possédant un cycle à 5 carbones, susceptible d'être plus facilement réactif), le phénanthrène, le pyrène et le pérylène (composés représentatifs d'une pollution dense). Naphtalène, fluorène et pyrène ont été employés pour mettre en évidence la dégradation par oxydation en présence de catalyseur pur (phase B de l'étude). Fluorène, phénanthrène, pyrène et pérylène ont été utilisés pour polluer artificiellement différentes matrices de sols utilisées en phase C de l'étude.
Le tableau 4.1 répertorie les propriétés physiques des 5 HAPs étudiés:

Table 4.1: Propriétés des composés sélectionnés

Composés	Représentation	Formule moléculaire	Pression de vapeur (Pa à 25 °C)	Solubilité dans l'eau (mg L^{-1} à 25 °C)	Pf (°C)	Pe (°C)
Naphtalène		$C_{10}H_8$	10,0	32,0	80	218
Fluorène		$C_{13}H_{10}$	9,0 10^{-2}	2,0	115	295
Phénanthrène		$C_{14}H_{10}$	1,6 10^{-2}	1,3	101	332
Pyrène		$C_{16}H_{10}$	6,0 10^{-4}	1,3 10^{-1}	151	404
Pérylène		$C_{20}H_{12}$	5,3 10^{-9} - 7,0 10^{-7}	4,0*10^{-4}	273-278	350-400

4.2.2 Cellules inox

Deux types de cellules (figures 4.1, 4.3) ont permis la réalisation de l'ensemble de ces tests. Les cellules de type A ont été utilisées dans un premier temps. La figure 4.1 présente l'assemblage détaillé de ce type de cellule. Constituées d'un corps de cellule

avec filetage, de deux brides percées en leur centre et recouvertes d'une toile filtrante de 100 µm (voir figure 4.2), ce type de cellule entièrement inox présente 2 joints téflon qui visent à assurer une étanchéité maximale. Le volume interne de la cellule est de 127 cm^3.

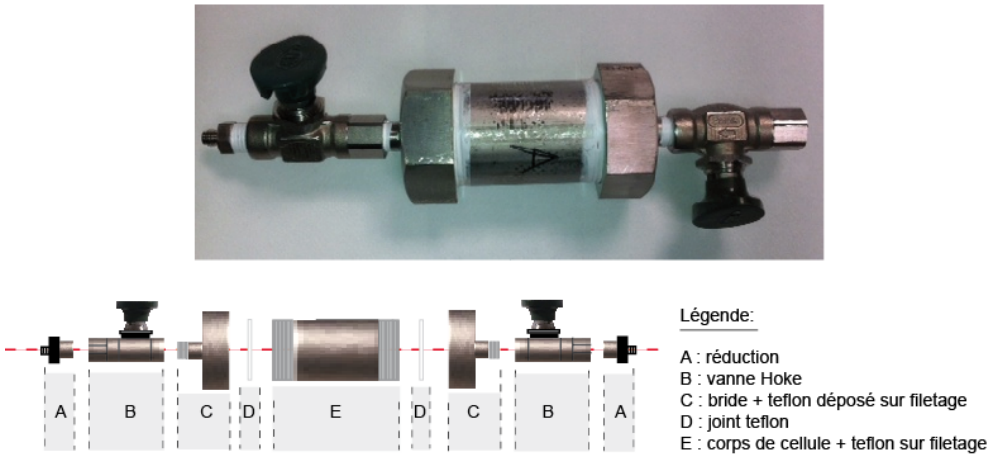


Figure 4.1: Cellule inox – type A



Figure 4.2: Bride – cellule type A

Ces cellules se sont avérées non étanches au gaz et en conséquence inadaptées pour la réalisation de bilan carbone. Très vite les cellules de type B sont venues se substituer aux précédentes. La figure 4.3 présente ce deuxième type d'équipement. Ces cellules ont été fournies par l'entreprise Kurt J.Lesker.

Également constituées d'un corps de cellule et de deux brides inox, ces cellules se distinguent des précédentes par le système d'étanchéité. Un joint en cuivre vient s'écraser dans une gorge prévue à cet effet sur chacune des brides (voir figure 4.4) et 6 vis traversantes assurent le maintien corps-bride. Également percées en leur centre et recouverte d'une toile filtrante (toile filtrante de diamètre 100 µm), les brides sont dotées d'un léger chanfrein qui permet de drainer tout liquide en leur centre. Légèrement plus petites que les précédentes, les cellules type B ont un volume interne égal à 100 cm^3.

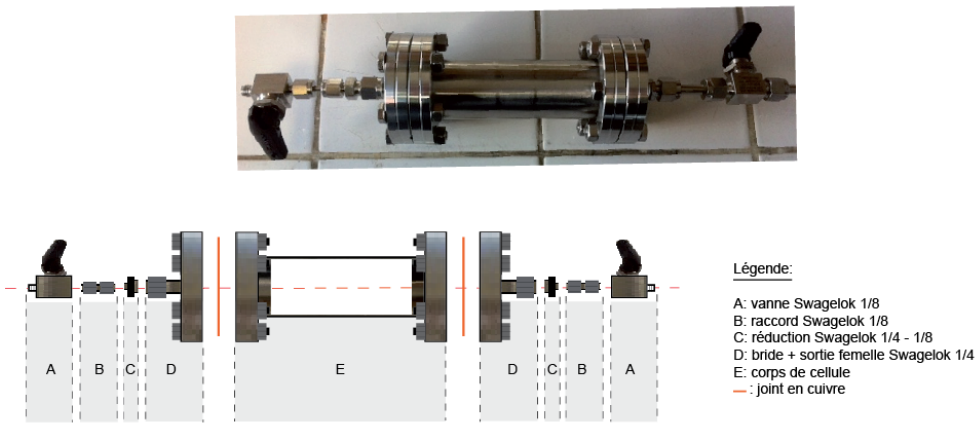


Figure 4.3: Cellule inox – type B

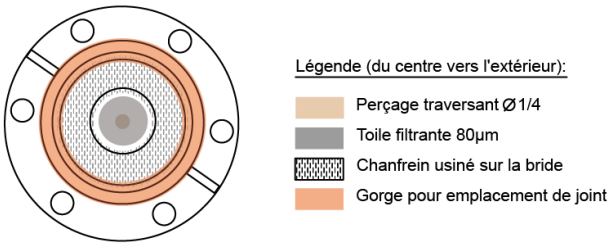


Figure 4.4: Bride – cellule type B

4.2.3 Matrices de sol

Une partie de l'étude vise à comparer le potentiel catalytique de différents sols ainsi que l'influence de différents minéraux, sur la réaction d'oxydation à 120 ˚C. Cinq matrices ont été utilisées pour réaliser les tests :

- Matrice Quartz - sable commercial fourni par la société Sibelco, de densité apparente 1,5 kg m^3, grains de diamètre d50 = 212 µm.
- Matrice A - sable Triassique non contaminé, provenant d'un site industriel.
- Matrice Apoll - sable Triassique avec pollution originelle, provenant d'un site industriel.
- Matrice Apfeu - matrice A préchauffé à 550 ˚C (élimination de toute trace de matière organique naturelle).
- Matrice B - sol riche en matière organique naturelle.
- Matrice C - sol riche en oxyde de fer, provenant d'une gravière localisée en Gironde.

Les matrices Quartz, A et Apfeu ont été utilisées dans une grande majorité d'expériences. A l'inverse les matrices B et C auront été employées en complément, afin de lever cer-

tains points d'ombre de l'étude. Enfin certains tests ont été réalisés à partir de matrice Apoll mais les incertitudes des résultats n'ont pas permis l'exploitation des données.

4.2.3.1 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de ces sols sont très variables. Les principales valeurs nous intéressant ont été relevées et référencées dans le tableau 4.2. Le pH varie de légèrement acide (matrice B) à légèrement basique (matrices A, Apfeu). Cela pose la question de la présence de carbonates. Or les analyses de quantification en $CaCO_3$ ne laissent entrevoir que de faibles concentrations dans ces sols. La quantité de matière organique naturelle en présence varie d'un sol à l'autre. Elle est nulle dans les matrices Quartz et matrice Apfeu, et à l'inverse importante dans les matrices A et B.
La diffractométrie de rayon X couplée à plusieurs analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis d'identifier une large partie des phases cristallines en présence, révélant un prédominance de quartz dans l'ensemble des échantillons et une présence d'argiles, feldspaths et oxydes de fer dans les sols d'origine industrielle.
Les analyses BET présentent une augmentation significative de la surface spécifique entre les matrices Quartz et C. Dans l'hypothèse où le sol servirait de catalyseur à notre réaction, une augmentation de cette surface devrait permettre un meilleur contact entre les différents agents de la réaction.

Table 4.2: Propriétés physico-chimiques des différents sols

Propriétés	Quartz	A	Apfeu	B	C
Paramètres agronomes					
pH (eau)	7,0	8,3	8,1	5,7	7,2
$CaCO_3$ total (g kg^{-1})	<4,5	<4,5	<4,5	N.A.	N.A.
COT (g kg^{-1})	<2	4,2	<2	6,5	<2
Propriétés minérales					
Analyses DRX	Quartz	Quartz + Argile + Feldspath + Oxyde de fer	Quartz + Argile + Feldspath + Oxyde de fer	Quartz	Quartz + Argile + Feldspath + Oxyde de fer
BET - surface spécifique (m^2 g^{-1})	0,07	4,19	1,32	1,10	11,39

4.2.3.2 Analyses physico-chimiques

La mesure de pH a suivi la norme ISO 10523.
Le taux de carbonates et la quantification en carbone organique total (COT) ont été déterminés respectivement en conformité avec la norme NEN–EN 13137. Ces analyses ont été réalisées par un laboratoire extérieur.
La quantification en hydrocarbures totaux repose sur le suivi de la norme NEN–EN–ISO 16703. Ces analyses ont été réalisées par un laboratoire extérieur.
Les analyses de diffractométrie à rayon X, permettant l'identification des différentes phases minérales d'un échantillon, ont été réalisées sur l'appareil Siemens D500 ($\theta/2\theta$).
Les analyses BET ont quand à elles été menées sur l'appareil ASAP 2020 – Micromérit-ics. Ces analyses permettent la détermination de l'aire spécifique et de la porosité d'un

échantillon, par adsorption de la molécule sonde N_2. La température d'analyse est de 77 K (température de l'azote liquide).

4.2.4 Catalyseur

Les études bibliographiques montrent que pour parvenir à faire de la dégradation de HAP par oxydation et à moyenne température (120 °C), la présence d'espèces catalytiques est inévitable sans quoi la réaction se réalisera selon une cinétique longue (Shie *et al.*, 2005). Dans notre cas, différents composés (des oxydes pour la quasi-totalité) susceptibles d'être présents dans le sol en plus ou moins grande quantité, ont été sélectionnés (voir tableau 4.3). Certains d'entre eux comme l'oxyde de cérium (CeO) ont montré des résultats préliminaires intéressants (García *et al.*, 2006). D'autres composés comme les oxydes de fer (Fe_2O_3, Fe_3O_4) présents en quantité importante dans certains types de sol, ont pour leur part rarement été étudiés pour ce type de réaction. Enfin le composé platine déposé sur silice (Pt-SiO_2), composé industriel absent de toute matrice de sol, a montré sur d'autres études (Ntainjua N *et al.*, 2008) son pouvoir catalytique vis-à-vis de cette réaction.
Le tableau 4.3 renseigne les aires spécifiques de chacun des catalyseurs sélectionnés pour l'étude. Les mesures BET ont été réalisées par emploi de l'appareil ASAP 2020 - Micromériticsv (voir paragraphe 4.2.3.2). Ces données mettent en évidence une surface spécifique nettement plus importante concernant le composé Pt-SiO_2, confirmant le réel potentiel catalytique de ce composé.

Table 4.3: Caractérisation des catalyseurs utilisés

Composés	État	BET - surface spécifique (m^2 g^{-1})
Pt-SiO_2	Poudre verte	194,02
CeO_2	Poudre blanche	5,90
Fe_2O_3	Poudre rouge	7,59
Fe_3O_4	Poudre noire	8,26
MgO	Poudre blanche	77,55
CuO	Poudre noire	2,18
MnO	Poudre verte	0,70
MnO_2	Poudre noire	1,84
NiO	Poudre verte	Non quantifiée

4.2.5 Analyses

4.2.5.1 Échantillonnage et analyse en phase gaz

La quantification de concentrations en CO_2 a été réalisée à l'aide d'un µ-GC (CP-4900, Varian Inc., USA) associé à un détecteur TCD. Une colonne PPQ de 10 m a été utilisée pour séparer le CO_2 des autres gaz de l'atmosphère. La température de l'injecteur et de la colonne sont fixés à 40 °C et la pression initiale à 12 psi. Les cellules sont connectées à l'appareil via un capillaire inox. Les vannes d'entrée et sortie de cellule sont alors ouvertes progressivement de manière à éviter toute surpression dans le système pouvant entraîner un erreur de mesure. D'autre part pour éviter l'entrée d'air dans la cellule un long capillaire est positionné en sortie de cellule. S'en suit une

phase d'échantillonnage de 30 s pour un temps d'analyse total de 225 s. Préalablement un étalonnage de l'appareil, à l'aide de bouteilles étalon en CO_2, est réalisé. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur.

4.2.5.2 Échantillonnage et analyse en phase liquide

En fin d'expérience des extractions au solvant sont réalisées dans le but de collecter les composés résiduels ainsi que les sous-produits formés. Les extractions réalisées ont suivi un protocole interne. 30 mL de dichlorométhane sont introduits dans chaque cellule. Les cellules sont ensuite agitées durant 10 min et connectées à un flacon relié à une pompe à vide. L'opération est réalisée trois fois de suite. Les expériences mettant en jeu le composé Pérylène (composé lourd - table 4.1) ont nécessité l'emploi d'un ASE (Accelerated Solvent Extraction) modèle 350 Dionex. L'ASE va permettre une extraction de HAPs sous des pressions et des températures élevées, augmentant ainsi considérablement l'efficacité de la technique. En l'occurrence pour nos analyses un mélange de deux solvants (50 % dichlorométhane et 50 % acétone) est employé. La température d'extraction est fixée à 100 °C et la pression interne à 1500 psi. Trois cycles de lavage se succèdent avec pour chacun d'eux un paramètre static time (durée de mise en contact entre solvant et matrice) de 10 min.
Les analyses menées à la suite de la phase d'extraction au solvant, ont été réalisées sur un chromatographe gaz (CP-3800, Varian, France) équipé d'un détecteur FID (Flame Ionization Detector) et d'une colonne capillaire (Rxi-5silMS, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm, Restek, USA). La limite de détection de cet appareil est de 5 ppm. Pour chaque analyse, le four de la GC suit un programme de montée en température. Initialement fixée à 80 °C durant 0,5 min, une rampe de montée opère ensuite à 10 °C min^{-1} jusqu'à atteindre 280 °C, et enfin la température est stabilisée à 280 °C durant 10 min. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Les données recueillies sont intégrées via le logiciel Hewlett Packard Chemstation. Une courbe de calibration est préalablement réalisée.
Pour affiner les mesures et identifier les espèces formées, des analyses complémentaires ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire CESAMO-BordeauxI. Celles-ci ont été réalisées par emploi d'un chromatographe gaz (Trace Ultra GC, Thermo Scientific, USA) équipé d'un détecteur de masse MS (Mass Spectrometry) et d'une colonne capillaire (TG-SQC, 15 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm, Thermo Scientific, USA). Initialement chauffée à 50 °C, la colonne est ensuite portée à plus haute température selon un gradient de 15 °C min^{-1} jusqu'à atteindre 300 °C, et enfin maintenue à cette température pendant une minute sous un débit constant d'hélium de 1,2 ml min^{-1}. La température de l'injecteur est fixée à 230 °C et le mode split est activé. Pour quantifier les produits en présence, un calcul du pourcentage relatif des aires en présence est réalisé pour chaque composé. Ce calcul repose sur l'hypothèse d'une absence totale de minéralisation en fin d'expérience qui sera validée préalablement.

4.2.5.3 Analyse phase solide

Les analyses par pyrolyse GC-MS ont également été réalisées en collaboration avec le laboratoire CESAMO-BordeauxI. L'appareil utilisé pour ces analyses est un pyrolyseur single-shot (PY-3030S, Frontier Lab, JAPAN) couplé à un analyseur Thermo ISQ GC-MS. Le protocole d'analyse repose sur l'introduction de quelques milligrammes d'échantillon dans le pyrolyseur qui sont chauffés à 500 °C. Les produits de pyrolyse

sont séparés sur une colonne capillaire (Ultra ALLOY-5, 30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm, Frontier Lab, JAPAN). La colonne est initialement chauffée à 50 ˚C, puis montée en température selon un gradient de 15 ˚C min^{-1} jusqu'à atteindre 300 ˚C, et enfin maintenue à cette température pendant trois minutes sous un débit constant d'hélium de 1,2 ml min^{-1}. La température de l'injecteur est fixée à 220 ˚C et le mode split est activé. Le détecteur de masse balaye pour chaque analyse une gamme allant de 40-800 amu. Une quantification des différents composés repérés est réalisée par calcul d'un pourcentage relatif en aire pour chaque composé. Ce calcul repose sur l'hypothèse d'une absence totale de minéralisation en fin d'expérience. Les analyses en phase solide ont permis la seule quantification en pourcentage relatif. Cependant les poids des composés identifiés étant assez proches, l'erreur estimée reste négligeable. D'autre part, il n'y a pas de faux positif pour cette réaction (matière organique craquée n'entraîne pas la formation de phénanthrène).

4.3 Expériences en cellule

Afin d'étudier l'oxydation de HAPs dans les conditions expérimentales d'une injection de vapeur (oxydation à moyenne température - 120 ˚C), plusieurs séries de tests ont été réalisées en cellule. L'approche scientifique a été organisée selon trois phases. La première phase, phase A, a cherché à valider le protocole d'expérience et les méthodes d'analyse. La deuxième phase (phase B), réalisée à partir de matrices de catalyseur pur, s'est appuyée sur des résultats bibliographiques existants pour mettre en évidence la réactivité de HAPs par oxydation. Les mêmes conditions d'expériences ont été reproduites lors de la dernière phase (phase C) en substituant les catalyseurs par des matrices de sols naturels. Cette dernière partie de l'étude repose sur le suivi d'expériences par variation de différents paramètres tels que la composition des sols, les contaminants, le temps de chauffe.

4.3.1 Expériences - phase A

4.3.1.1 Description

Dans cette phase un programme d'expérience a été élaboré pour valider le protocole général et l'équipement utilisé. La réalisation de bilans massiques nécessite l'extraction totale des HAPs et sous produits de réaction formés en fin d'expérience. Des quantifications en HAPs après extraction au solvant ont été réalisées sur différentes matrices. Dans cette phase, les analyses sont d'abord menées sur des matrices de sol à froid (tableau 4.4) puis à chaud (15 h de chauffe à 120 ˚C) sous atmosphère azotée (tableau 4.5).

Table 4.4: Tests de validation phase A - (a)

Matrice	HAP	Gaz	Chauffe
Quartz	Ph.	Air	-
A	Ph.	Air	-
Apfeu	Ph.	Air	-

* Ph: Phénanthrène

Table 4.5: Tests de validation phase A - (b)

Matrice	HAP	Gaz	Chauffe
Quartz	Fl.	N_2	15 h
Quartz	Ph.	N_2	15 h
Quartz	Py.	N_2	15 h
Quartz	Pe.	N_2	15 h

* Fl: Fluorène, Ph: Phénanthrène Py: Pyrène, Pe: Pérylène

4.3.1.2 Protocole

- Préparation des cellules

Un premier protocole d'expérience a été élaboré (figure 4.5), où 80 g de sable puis 50 mg de HAPs sont introduits tour à tour dans la cellule. Dans cette configuration une contamination de surface est reproduite.

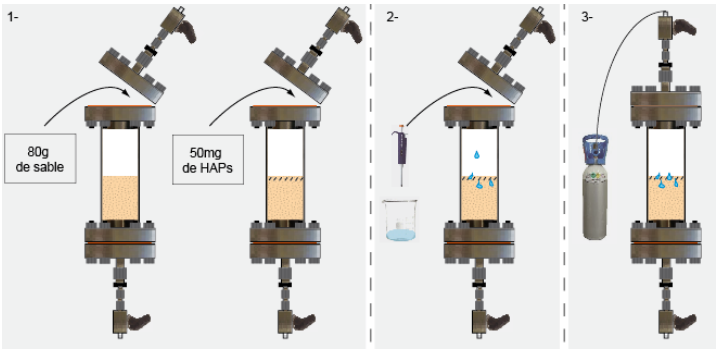


Figure 4.5: Premier protocole de préparation des cellules

Les résultats n'étant pas représentatifs d'une réelle contamination, un nouveau protocole incluant une phase préliminaire de contamination homogène des matrices de sols a été adopté (figure 4.6).
Une quantité de sable connue est déposée au fond d'un ballon rodé. Une solution de HAPs dissous dans du dichlorométhane est ensuite introduite. La concentration en HAP introduit est calculée de manière à obtenir une pollution de 1 g kg^{-1}. L'ensemble est fixé sur un évaporateur rotatif. La matrice de sol est alors mise en suspension dans le solvant par rotation du ballon. La pression interne à l'appareil est abaissée afin de favoriser l'évaporation du dichlorométhane et la sorption des HAPs. La diminution de pression est progressive pour éviter un emballement de réaction et réalisée sous 25 °C. Différents paliers en dépression à 700 mbar, 600 mbar, 500 mbar et 400 mbar sont atteints successivement et maintenus durant 10 à 15 min. En fin de préparation un échantillon de dichlorométhane évaporé et recueilli dans un ballon de récupération est récupéré. Il sera analysé en chromatographie gaz pour valider l'absence de contamination croisée de l'échantillon. Le remplissage de la cellule débute par l'introduction de 50 g de sol contaminé. S'en suit l'ajout d'une faible quantité d'eau (15 µL) visant à reproduire un pourcentage connu de saturation sans eau résiduelle. Une fois refermée

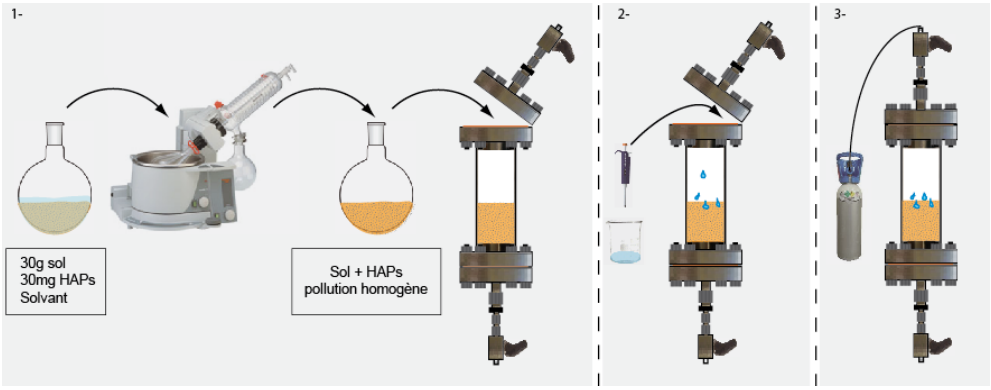


Figure 4.6: Second protocole de préparation des cellules

chaque cellule est mise sous vide et saturée en azote. La saturation en azote de la cellule permet d'écarter toute forme d'oxydation au cours du test.

- Phase de chauffe

Les bilans réalisés en présence de matrice quartz ont suivi une phase de chauffe de 15 h à 120 ˚C.

- Phase d'analyse

Chaque phase d'analyse débute par la connexion des cellules au µ-GC, de façon à quantifier la production de CO_2 au cours de l'expérience. S'en suit une phase d'extraction au solvant comprenant trois cycles de lavage (voir paragraphe 4.2.5.2). Chaque cellule est alors connectée à un flacon de récupération placé sous vide. Sous l'effet de la dépression la fraction de solvant présente dans la cellule est récupérée (voir figure 4.7). A la fin de chaque cycle de lavage, un échantillon de solution est prélevé et analysé en GC-Fid.
Un test préliminaire visant à déterminer le solvant le plus adapté au vu des critères de solubilité de HAPs, toxicité et pression de vapeur du produit, a été mené. Il en ressort que le dichlorométhane permet une meilleure récupération des composés étudiés dans nos conditions expérimentales.
Enfin et concernant le Pérylène, composé étudié par la suite, l'extraction au solvant a été réalisée par emploi d'un ASE 350 DIONEX.

- Phase de lavage

Finalement les cellules sont démantelées avant d'être nettoyées et rincées à l'acétone. En parallèle un échantillon d'acétone prélevé à la fin de la phase de rinçage a été analysé en GC-Fid et à permis d'attester de l'absence de contamination résiduelle en fin d'expérience. Les joints usagés ne seront pas réutilisés.

4.3.1.3 Résultats et discussion

Les tableaux figurant en annexe (annexe C) présentent l'ensemble des tests réalisés en détaillant la composition des cellules. Un test est considéré comme valide lorsque le

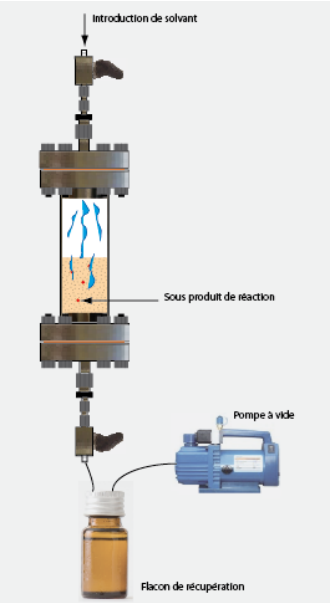


Figure 4.7: Protocole de cycle de lavage au solvant

taux de récupération en hydrocarbures initialement introduits est supérieur ou égal à 95 % (incertitude définit à ±5 %). Les figures 4.8 et 4.9 présentent le pourcentage de récupération en HAPs par extraction au solvant pour différentes matrices et différents composés. Chaque test a été réalisé 3 fois et les résultats montrent une très bonne répétabilité des expériences. Les figures 4.8 et 4.9 montrent des bilans d'extraction supérieur à 95 % pour chacun des composés étudiés. Le protocole d'extraction peut donc être validé et l'expérience atteste de la capacité à mettre en évidence la réactivité de HAPs pour des quantités supérieures à 5 %.

Il faut souligner que seules les cellules de type B (voir paragraphe 4.2.2) ont permis d'obtenir des bilans d'extraction valides (problème d'étanchéité et de drainage du solvant vers le flacon de récupération par emploi de cellules type A).
Dans ces conditions expérimentales, les résultats attestent de l'absence totale de réactivité. Mais qu'en est-il de ce taux de récupération en HAPs par emploi de catalyseur, par augmentation de la phase de chauffe ou par emploi de sol réel aux propriétés minérales différentes de celles du quartz pur? Les deux parties suivantes ont eu vocation à répondre à toutes ces interrogations.

4.3.2 Expériences - phase B

4.3.2.1 Description

La littérature dans le domaine automobile et précisément celui des pots catalytiques, montre que certains catalyseurs favorisent la minéralisation de HAPs à basse température (voir chapitre 2, section 2.5.2). En s'appuyant sur les résultats de ces études, certains catalyseurs ont été sélectionnés et utilisés lors d'expériences visant à mettre en évidence la minéralisation de HAPs à température moyenne (120 °C) et dans les

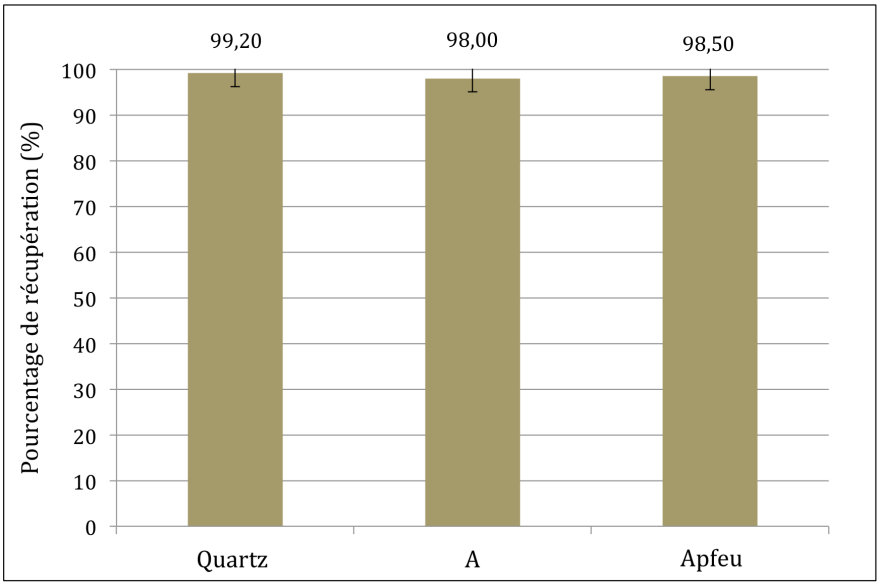


Figure 4.8: Bilan de récupération en Phénanthrène sans phase de chauffe

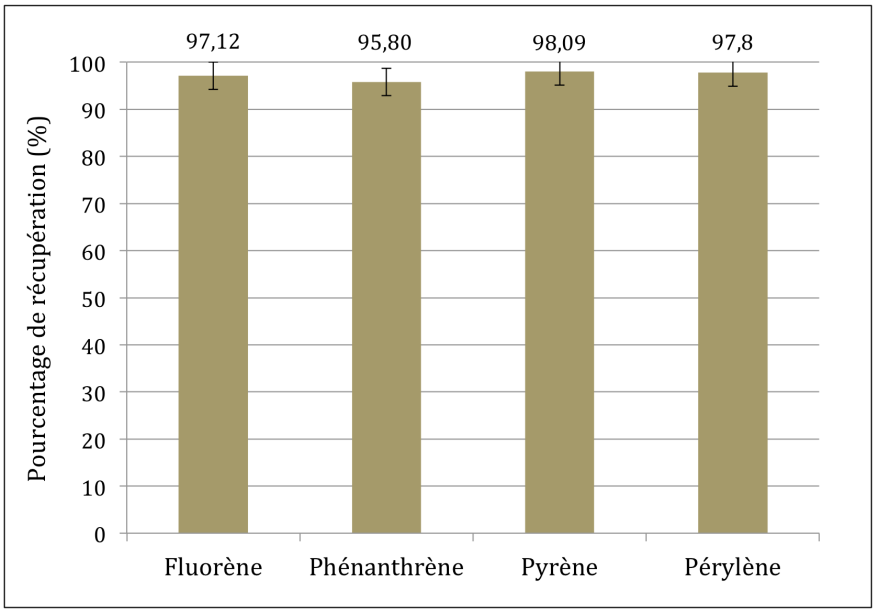


Figure 4.9: Bilan de récupération en HAPs après 15 h de chauffe

conditions expérimentales d'une injection de vapeur. A cette température, la question du bon contact entre les sites actifs et les HAPs reste posée car ces derniers sont alors en phase solide ou liquide (selon les propriétés physico-chimiques de chaque HAP). L'ensemble des catalyseurs utilisés figurent dans la rubrique 4.2.4. Les tableaux figurant en annexe (annexe C) présentent l'ensemble des tests réalisés en détaillant la composition des cellules.

4.3.2.2 Protocole

- Préparation des cellules

Afin de mettre en évidence la réaction d'oxydation, une grande partie des expériences a été réalisée en présence de naphtalène (composé léger et volatil, potentiellement plus réactif). Les tests sont menés au sein d'une coupelle en aluminium pour optimiser le contact entre HAP et catalyseur. 400 mg de catalyseur sont déposés dans le fond d'une coupelle en aluminium et 50 mg de HAPs sont introduits en surface du lit catalytique (voir figure 4.10). Celle-ci est ensuite introduite dans la cellule. Une fois refermée, la cellule est mise sous vide et saturée en oxygène.

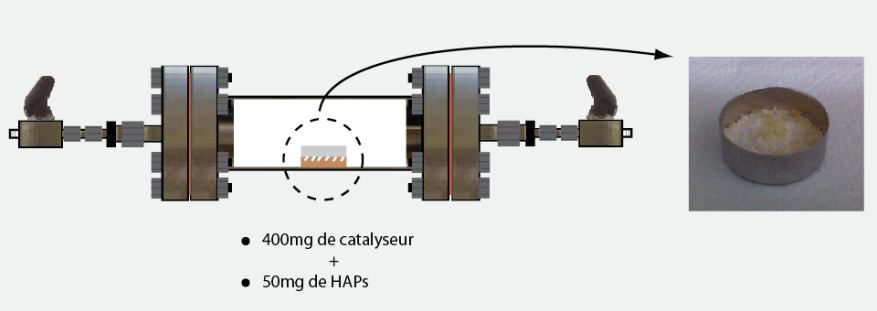


Figure 4.10: Protocole de préparation des tests avec catalyseur pur

- Phase de chauffe et analyse

Durant 15 h l'ensemble est placé à 120 °C dans une étuve. A la fin du test les cellules sont sorties de l'étuve et laissées redescendre à température ambiante. Enfin elles sont connectées à un µ-GC pour permettre la quantification du CO_2 formé.

4.3.2.3 Résultats

La quantification de la production en CO_2 permet d'estimer le taux de matière organique minéralisée dans les cellules en fin d'expérience. Le tableau 4.6 fournit quelques équivalences entre pourcentage molaire en CO_2 produit et pourcentage de dégradation en HAP introduit.

Table 4.6: Equivalence théorique entre pourcentage de dégradation en HAP introduit et pourcentage molaire en CO_2 généré - phase B

% de HAP introduit	CO_2 potentiel (% molaire en phase gaz)				
	Naphtalène	Fluorène	Phénanthrène	Pyrène	Pérylène
1%	0,95	0,95	0,95	0,96	0,97
5%	4,76	4,77	4,79	4,82	4,95
10%	9,62	9,64	9,67	9,72	10,23
20%	19,62	19,64	19,67	19,73	21,91

La figure 4.11 présente les pourcentages molaires en CO_2 formé par emploi des catalyseurs: CeO_2, Pt-SiO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, MgO, CuO, MnO, MnO_2.

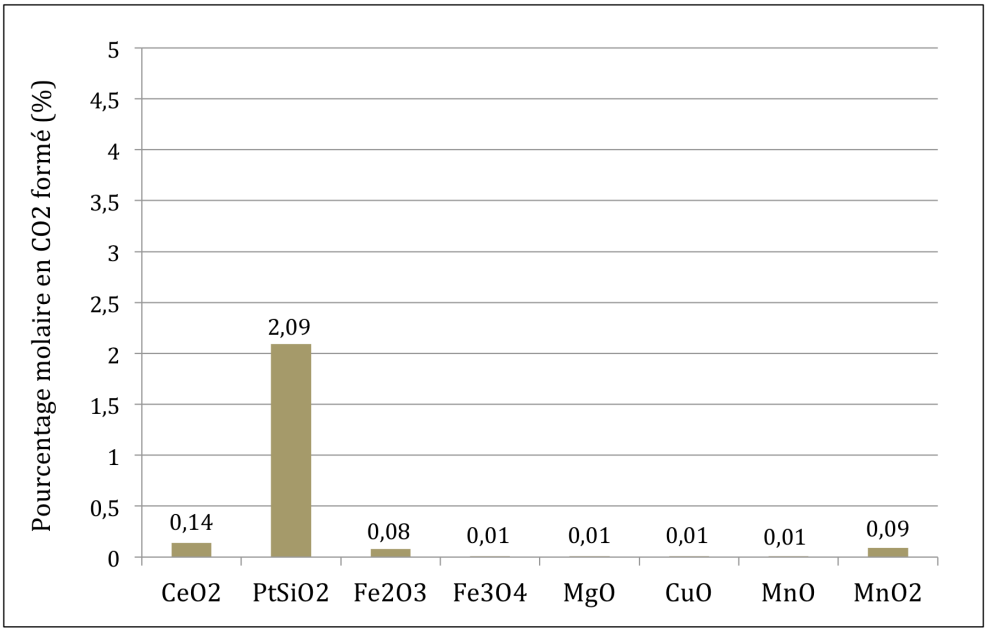


Figure 4.11: Pourcentage de CO_2 généré par emploi de catalyseurs purs

Hormis en présence de Pt-SiO_2, ces productions n'excèdent pas 0,2 %. En présence de Pt-SiO_2, la production en CO_2 augmente sensiblement pour atteindre un peu plus de 2 % en fin d'expérience. Si l'on se réfère au tableau 4.6, ce résultat traduit une dégradation en naphtalène de 2 % après 15 h de chauffe à 120 °C.
Pour se rapprocher des conditions expérimentales de la littérature, des tests complémentaires réalisés en présence de naphtalène et Pt-SiO_2 ont cherché à optimiser le protocole d'expérience. En ajoutant une phase préalable de montée en température sous vide (passage à l'état gazeux du composé naphtalène) puis une phase d'agitation de la cellule durant l'expérience, la production en CO_2 obtenue augmente, passant de 2 à 9 %. Cette observation n'est valable que concernant des composés légers et volatils. De fait, la volatilisation des composés entraine une amélioration du contact entre HAP, oxygène et catalyseur, favorisant la dégradation des hydrocarbures.
Pour évaluer l'influence du paramètre temps de séjour, une nouvelle série de résultats est présentée en figure 4.12.

Pour ces tests le temps de chauffe varie de 0 à 140 h de chauffe. Très vite les mesures attestent de l'apparition d'un plateau de production en CO_2 après quelques dizaines d'heures de chauffe.
Les tests de laboratoire menés sur Visalia ont été réalisés dans une autoclave saturée en eau dans laquelle étaient dissouts les HAPs. Pour évaluer l'influence d'une atmosphère saturée en vapeur d'eau, une faible quantité d'eau a été ajoutée lors de certains tests. Cependant en présence d'une charge constituée de catalyseur pur, la réaction a été totalement inhibée certainement en raison de la réduction de l'aire surfacique disponible permettant le contact entre catalyseur et HAP.
Malgré ces productions en CO_2 très faibles (< 1 % de dégradation en HAP introduit), la littérature fait état d'un potentiel catalytique important concernant l'oxyde de cérium vis à vis de la réaction d'oxydation. Des bilans de récupération au solvant

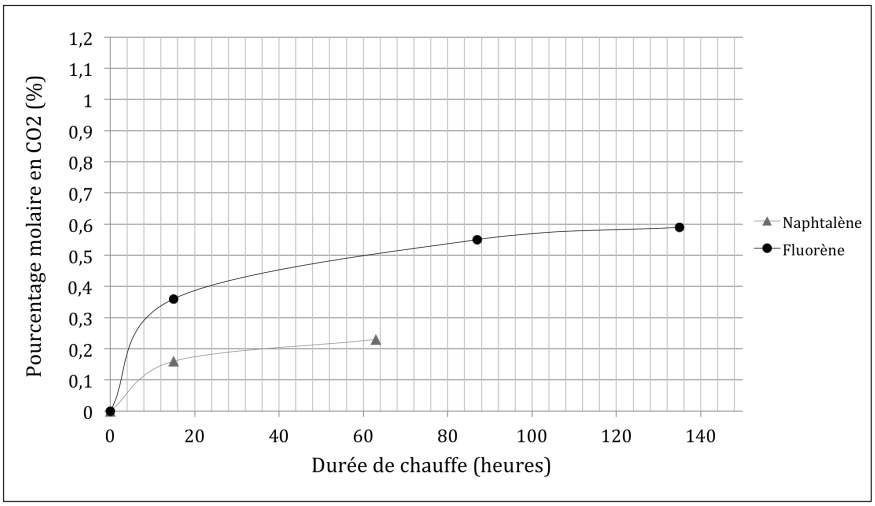


Figure 4.12: Influence temps de séjour par emploi de catalyseur pur (CeO_2)

ont été réalisés pour analyser et identifier les produits présents en fin d'expérience. La réalisation de tels bilans est rendus difficile en présence de composés très volatils (type naphtalène). Pour ce test 400 mg de CeO_2, 50 mg de fluorène et 50 mg de pyrène ont été introduit dans la cellule selon le même protocole. Une extraction au dichlorométhane a été menée en fin d'expérience. La figure 4.13 présente les bilans de récupération en fluorène et pyrène, ainsi que le chromatogramme GC associé.

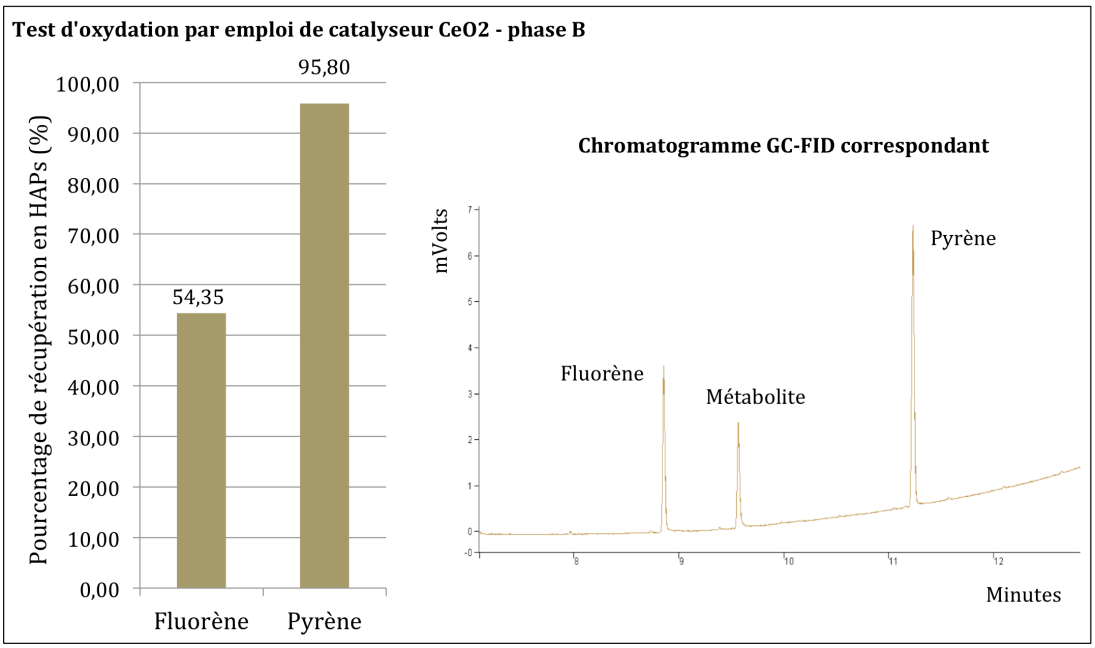


Figure 4.13: Récupération et identification de sous-produits par emploi de catalyseur pur (CeO_2)

Par extraction au solvant 54 % de fluorène et 96 % de pyrène ont été récupérés. Le

chromatogramme fait état de la présence en forte concentration de trois composés. Les étalons standards ont permis d'identifier deux pics comme correspondant à la signature du fluorène et du pyrène. Le dernier composé semble donc être associé à un sous-produit de dégradation du fluorène (métabolite sur la figure 4.13).

4.3.2.4 Discussion

En présence de catalyseurs purs naturels, ces tests révèlent l'absence de production significative de CO_2 sur des temps de séjour courts (quelques dizaines d'heures). Toute forme de minéralisation peut donc être écartée mis à part par emploi de Pt-SiO_2. Conformément aux aires spécifiques calculées (tableau 4.3) et aux données bibliographiques, le Pt-SiO_2 fait état du meilleur potentiel catalytique pour cette réaction.
Des modifications du protocole originel (mise en chauffe préliminaire de la cellule sous vide) montrent que le phénomène d'oxydation peut être optimisé en présence de contaminants légers (type naphtalène) et Pt-SiO_2. Les résultats obtenus semblent alors en corrélation avec ceux décris par plusieurs auteurs.
Même si la minéralisation n'est que faiblement mise en évidence, les bilans de masse réalisés suggèrent une réactivité des composés légers à structure spécifique, tel que le fluorène. Certains métabolites de même poids moléculaire voire légèrement supérieur à celui du composé de départ apparaissent, laissant transparaître une dégradation très lente des HAPs.

4.3.3 Expériences - phase C

4.3.3.1 Description

Cette troisième phase d'expérience (phase C) a cherché à évaluer le potentiel catalytique de cinq matrices de sol sur la dégradation de HAPs par oxydation: matrice Quartz, A, Apfeu, B et C. Le paragraphe 4.2.3.1 détaille les propriétés physico-chimiques de ces sols. La réaction d'oxydation a ainsi pu être testée en faisant varier plusieurs paramètres tel que le choix de la matrice et de sa composition (phases minérales en présence), le choix du polluant cible ou encore le temps de séjour. Les tableaux figurant en annexe (annexe C) présentent l'ensemble des tests réalisés en détaillant la composition des cellules.

4.3.3.2 Protocole

- Préparation des cellules

Le protocole employé est similaire à celui de la phase A (paragraphe 4.3.1.2). Pour commencer, les matrices de sols sont dopées en hydrocarbures par emploi d'un évaporateur rotatif. Le solvant utilisé est le dichlorométhane et les sols sont contaminés à une concentration de 1 g kg^{-1}. La solution de HAPs dissous dans le dichlorométhane est mise en suspension sur la matrice de sol, puis le solvant est évaporé progressivement. En fin de préparation un échantillon du dichlorométhane, évaporé et recueilli dans un ballon de récupération, est récupéré. Son analyse en chromatographie gaz a permis de valider l'absence de contamination croisée de l'échantillon.
Le remplissage de la cellule débute par l'introduction de 30 g de sol contaminé (voir figure 4.14).

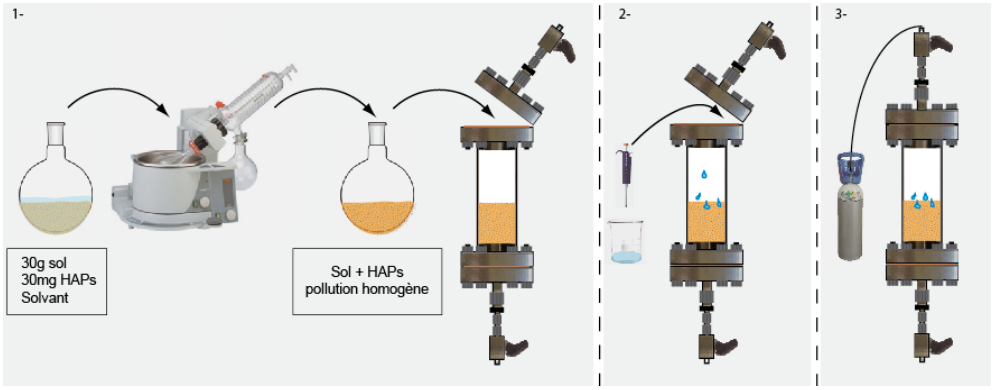


Figure 4.14: Protocole de préparation des tests avec matrice de sol réel

S'en suit l'ajout d'une faible quantité d'eau (15 µL) visant à reproduire un pourcentage connu de saturation sans eau résiduelle. De même que pour les tests au catalyseur pur, une fois refermée la cellule est mise sous vide et saturée en oxygène.

- Phase de chauffe et analyse

L'ensemble des cellules est placé à 120 ˚C dans une étuve pour une durée déterminée allant de 9 jours (expériences "court terme") à 6 mois (expériences "long terme"). A la fin du test les cellules sont sorties de l'étuve et laissées redescendre à température ambiante. Enfin elles sont connectées à un µ-GC pour permettre la quantification du CO_2 formé. Un bilan de récupération au solvant combiné à des analyses GC-MS et pyrolyse GC-MS est également réalisé. L'ensemble de ces analyses permet de boucler un bilan de masse exprimé à travers l'équation 4.1.

$$\%C_{Tot} = \%C_{CO_2} + \%C_{By\text{-}p} + \%C_{PAH} \tag{4.1}$$

Avec:
- C_{Tot} carbone introduit sous forme de HAPs
- C_{CO_2} carbone issu de la minéralisation de HAPs
- $C_{By\text{-}p}$ carbone récupéré sous forme de sous-produits d'oxydation
- C_{PAH} carbone présent sous forme de HAPs n'ayant pas réagi

4.3.3.3 Résultats - expériences "court terme"

La série d'expériences qui suit a mis en jeu 5 matrices de sol et 5 composés aromatiques.

- Production de CO_2

Dans un premier temps les résultats comparent les productions en CO_2 à la fin des différentes expériences. Pour une meilleure analyse et compréhension des résultats, le tableau suivant fournit une équivalence entre pourcentage de HAP dégradé et pourcentage molaire en CO_2 généré (tableau 4.7).
On remarquera que les valeurs renseignées dans ce tableau sont différentes de celles mentionnées dans la section 4.3.2.3. De fait dans cette partie de l'étude les quantités de HAP introduites en cellule sont moins importantes, à savoir 30 mg de HAP contre

Table 4.7: Equivalence entre dégradation en HAP et pourcentage molaire en CO_2 généré - phase C

% de dégradation	% molaire de CO_2 en phase gaz				
	Naphtalène	Fluorène	Phénanthrène	Pyrène	Pérylène
1%	0,64	0,64	0,64	0,65	0,65
5%	3,22	3,22	3,24	3,26	3,32
10%	6,48	6,49	6,51	6,55	6,78
20%	13,12	13,14	13,18	13,23	14,19

50 mg dans les tests phase B.
Après 9 jours sous 120 ˚C et en présence de matrice A, les productions en CO_2 quantifiées pour différents types de HAP cible, sont quasiment identiques (figure 4.15). Selon les correspondances établies par le tableau 4.7, ces productions en CO_2 correspondent à des taux de dégradation en HAP allant de 3,5 à 4 % (figure 4.15, table 4.7). Cependant hormis la minéralisation de HAPs, la dégradation des carbonates et de la matière organique naturelle doit également être considérée comme une source potentielle de CO_2. Des analyses isotopiques visant à valider la provenance du gaz produit ont été menées mais ont du être abandonnées du fait de $\delta^{13}C$ relatifs à la matière organique naturelle de l'échantillon et au HAP employé (en l'occurrence phénanthrène), trop proches et respectivement égaux à -25,4 et -24,0.

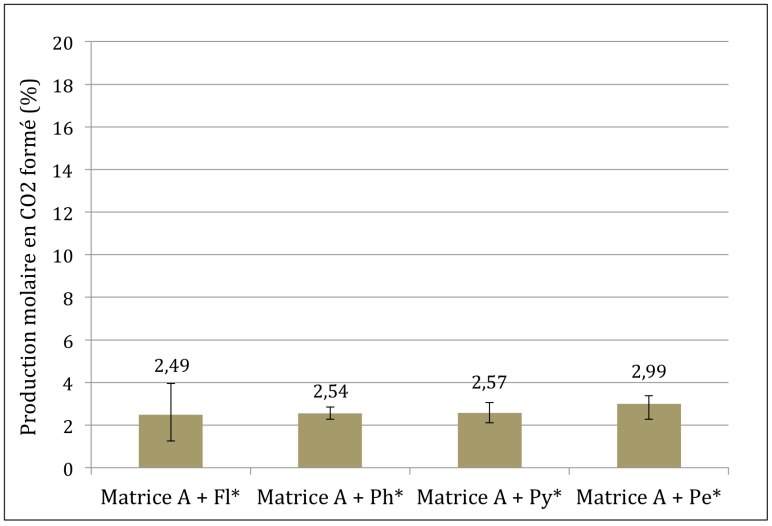


Figure 4.15: Pourcentage molaire en CO_2 généré pour différents HAPs - matrice A

Des tests complémentaires ont permis de lever l'incertitude en comparant les pourcentages de gaz produit par emploi des matrices détaillées en figure 4.16.
Les résultats démontrent des productions très variables en fonction des matrices employées. En l'absence de matière organique naturelle (matrice Quartz, Apfeu), les productions en CO_2 sont quasiment égales à zéro (respectivement de 0,07 % et 0,1 %). Au contraire par emploi d'une matrice riche en matière organique naturelle (matrice

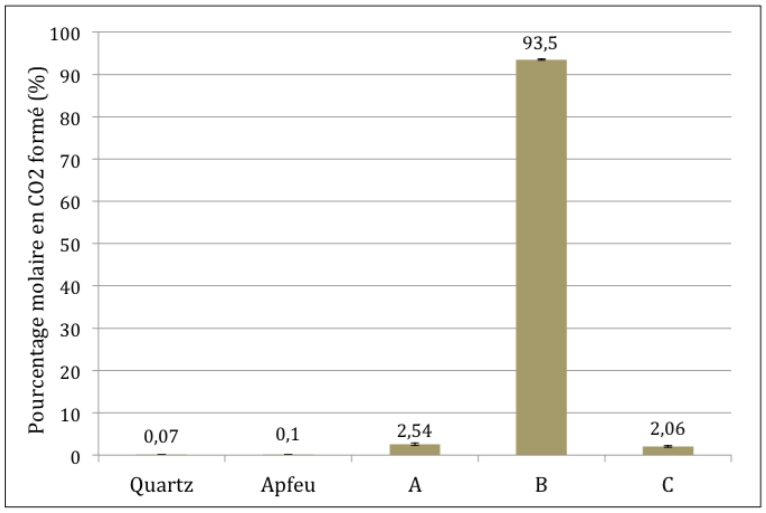


Figure 4.16: Pourcentage molaire en CO_2 généré en présence de différents sols

tion en CO_2 dépasse les 93 %. Un test réalisé par emploi d'une matrice A prétraitée par acidification (élimination de tout le $CaCO_3$) et combiné à des analyses ICP ont permis d'une part de quantifier les carbonates présents dans l'échantillon (concentration inférieure à la limite de quantification de l'ICP) et de suggérer leur non influence sur la réaction (même production en $C0_2$ avant et après acidification de l'échantillon). Enfin des tests complémentaires ont été réalisés par emploi d'une matrice constituée de 10 % de catalyseur Fe_2O_3 et de sol A. Or l'emploi de catalyseur ne modifie en rien ces observations.

- Extraction au solvant

A la fin de la phase d'oxydation, les HAPs résiduels sont récupérés par extraction au solvant et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse . Les résultats évaluent ainsi la réactivité de chaque composé. La figure 4.17 présente le taux de récupération pour chaque contaminant. Une large réactivité des composés est mise en évidence après 9 jours de chauffe, le taux de récupération allant de 47,15 % à 21,22 %). Comparé aux taux de récupération présentés en partie A de l'étude, les extraits organiques diminuent et ne peuvent être expliqué par la seule production en CO_2 générée.

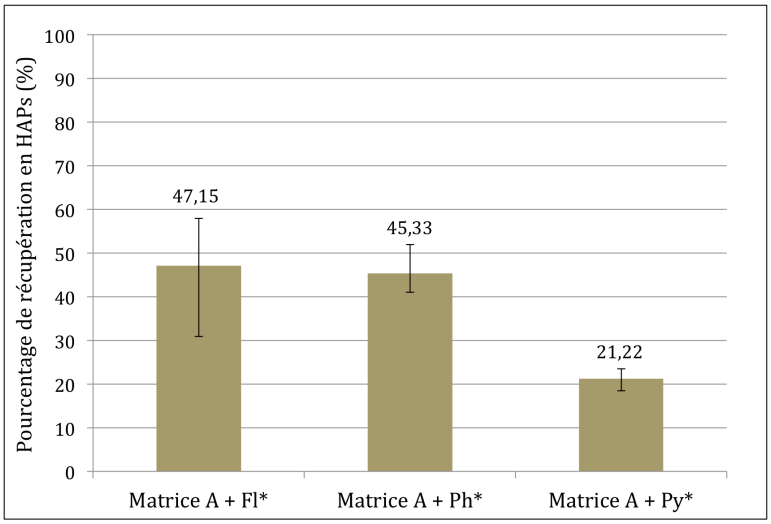


Figure 4.17: Taux de récupération en HAPs - matrice A

D'autres séries d'extractions ont été réalisées pour tenter de comprendre l'influence des surfaces minérales et de la matière organique naturelle sur la réactivité des HAPs. Par emploi de quartz pur, tout le phénanthrène initialement introduit est récupéré alors qu'au contraire les taux de récupération du phénanthrène par emploi d'autres matrices sont bien plus faibles (figure 4.18).

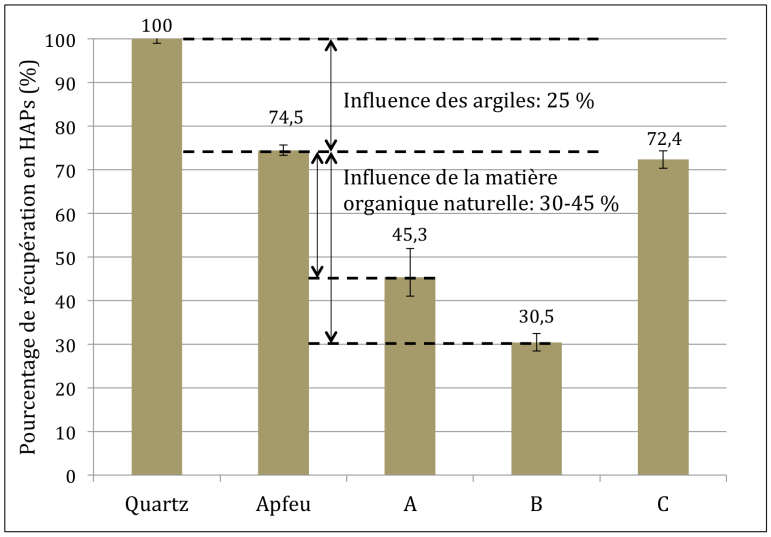


Figure 4.18: Taux de récupération en phénanthrène sur différentes matrices

Par emploi d'une matrice A, 45,3 % du phénanthrène introduit est récupéré. Ce chiffre augmente à hauteur de 74,3 % pour la matrice Apfeu (absence de matière organique naturelle). Enfin 30,5 % du phénanthrène introduit est récupéré par emploi de la matrice B (forte concentration en matière organique naturelle) et 72,4 % en présence de sol type C (forte concentration en oxydes de fer). Après 9 jours de chauffe les anal-

yses en chromatographie gazeuse montrent que la part de sous-produits légers formés représente moins de 1 %. Des mécanismes de sorption semblent donc à priori être la principale raison de la faible extraction. En première approche les résultats observés semblent démontrer une rétention de 25 % en phénanthrène liée à la présence d'argile et de 30 à 45 % liée à la présence de matière organique naturelle.
Par saturation des cellules en azote les résultats ont montré que la matière organique naturelle était moins active vis à vis des mécanismes de fixation (table 4.8). La production en CO_2 en présence de matrice A diminue lorsque l'on passe d'une saturation oxygénée à saturation azotée de la cellule. Les pourcentages en CO_2 passent ainsi respectivement de 2,54 % à 0,38 %. La production en CO_2 n'opère quasiment pas sous atmosphère azotée. D'autre part la diminution d'activité de la matière organique naturelle entraîne une récupération plus importante en phénanthrène (pourcentage de récupération passant de 45,3 % à 70 %) et à l'inverse une baisse de la part en composés sorbés.

Table 4.8: Influence de la saturation en gaz sur la réactivité du phénanthrène

Matrice	Quartz		A		Apfeu	
Saturation en gaz	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2
% de récupération en HAP	100	100	45,3	70,0	74,5	74,0
% de production en CO_2	0,07	0,06	2,54	0,38	0,10	0,10

Le potentiel de sorption des argiles n'est pour sa part en aucun cas affecté par la saturation en oxygène ou en azote des cellules. Les taux de récupération en phénanthrène restent équivalent sous azote ou oxygène pour la matrice Apfeu (74,5 % et 74,0 %) tout comme la production en CO_2 quasiment nulle dans les deux cas. Si la simple chauffe semble favoriser l'adsorption de HAPs par les argiles, la sorption en présence de matière organique naturelle reste en partie conditionnée à la présence d'oxygène dans le milieu.

4.3.3.4 Résultats - expériences "long terme"

- Production en CO_2

Après un temps de séjour court les processus chimiques sont limités. Les concentrations en sous-produits dans les extraits sont très faibles voire nulles (moins de 1 %). Cette partie présente l'influence d'un traitement sur des durées plus longues. Cette série de tests a été menée en parallèle sur deux matrices de sol: sol A et sol Apfeu. La figure 4.19 présente le pourcentage molaire en CO_2 quantifié à la fin de chaque test. En présence de matrice A une augmentation progressive de la production en CO_2 a été observée et atteint après 6 mois 43,06 % (pourcentage molaire du ciel gazeux). A l'inverse avec Apfeu on note des pourcentages de production toujours inférieurs à 1 %.

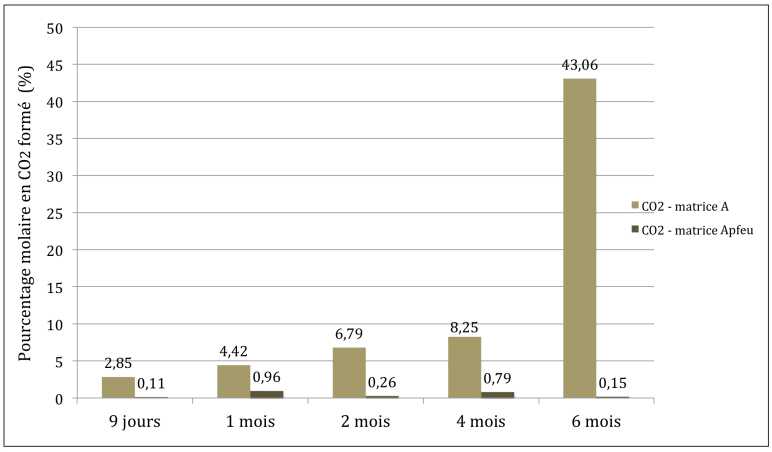


Figure 4.19: Pourcentage molaire en CO_2 formé - expériences long terme

- Extraction au solvant

Concernant à présent le taux de récupération en phénanthrène, une diminution progressive est observée cette fois-ci. Initialement 100 % du phénanthrène introduit a été récupéré alors qu'après 6 mois de chauffe les pourcentages de récupération sont respectivement de 0,3 % et 26,7 % pour les matrices A et Apfeu (figure 4.20).

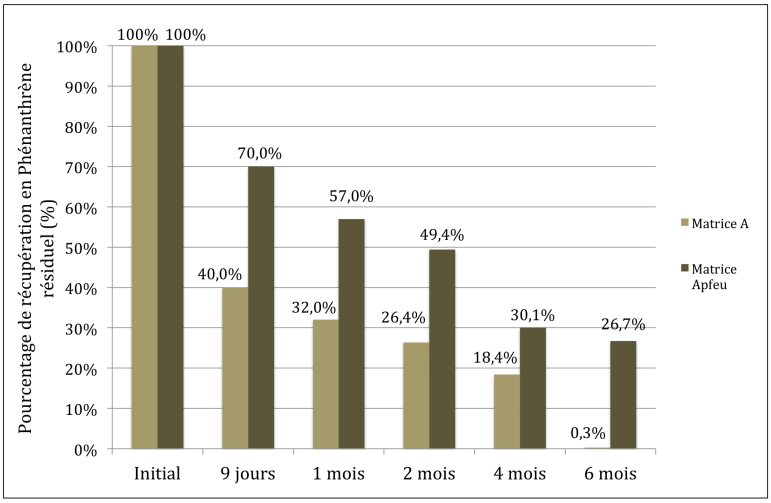


Figure 4.20: Pourcentage de récupération en phénanthrène résiduel - expériences long terme

4.3.3.5 Discussion

Au travers de ces tests la production en CO_2, l'impact et le rôle des surfaces minérales, et la réactivité de différents HAPs ont été évalués et vont être discutés dans ce paragraphe.

- Production de CO_2

Comme présenté dans les figures 4.16 et 4.19, en l'absence de matière organique naturelle (matrices Quartz et Apfeu) la production en CO_2 est négligeable alors qu'en présence de matière organique naturelle (matrices A et B) cette production augmente. Toutes les expériences combinées aux analyses réalisées démontrent que la production en CO_2 est uniquement liée à la dégradation de matière organique naturelle. Après 9 jours de chauffe les résultats attestent de l'absence totale de minéralisation (figure 4.16). Après 6 mois d'expérience les mêmes conclusions peuvent être tirées. L'augmentation graduelle de la production en CO_2 provient encore une fois de la dégradation de matière organique naturelle. A terme les productions de CO_2 atteignent respectivement 43,06 % et 0,15% pour les matrices A et Apfeu.

- Influence du choix du polluant cible

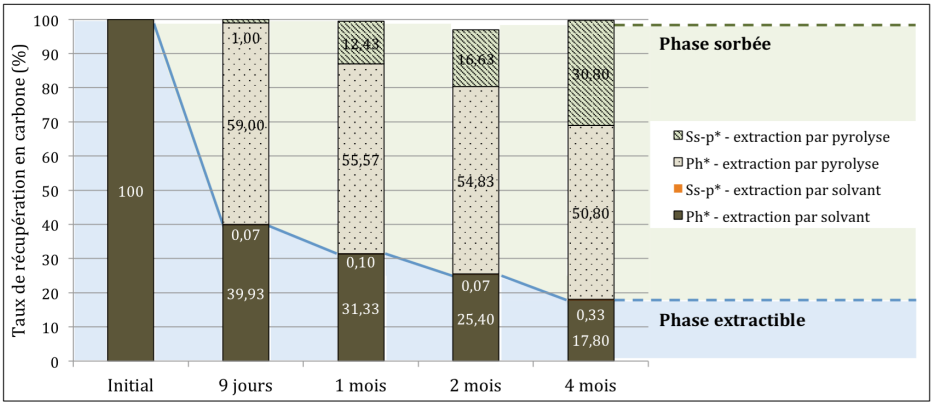
Selon la figure 4.17, nous pouvons remarquer que plus la molécule a une masse molaire élevée ($M_{Fluorene} < M_{Phenanthrene} < M_{Pyrene}$) plus le taux de récupération en fin d'expérience est faible. Comme décrit dans la littérature, à cette température les composés ayant une masse moléculaire élevée sont moins réactifs (réaction d'oxydation) et plus exposés aux phénomènes de sorption. Pour tenter d'expliquer les différences de récupération, on peut également mettre en balance nos résultats avec le coefficient de partage sol-eau noté Kd. Ce coefficient caractérise le rapport entre la concentration en substance polluante adsorbée sur la matrice du milieu récepteur et la concentration en substance polluante dissoute dans les eaux souterraines. La classification des valeurs de ce paramètre répond aux critères suivants: nombre de cycles croissant, teneur en matière organique du sol croissante. Les données fournies par l'INERIS donnent la classification suivante:

$$Kd_{Naph.} < Kd_{Fluo.} < Kd_{Phénan.} < Kd_{Pyr.}.$$

Ainsi plus le Kd du composé est élevé plus sa capacité de sorption au niveau du sol est importante.

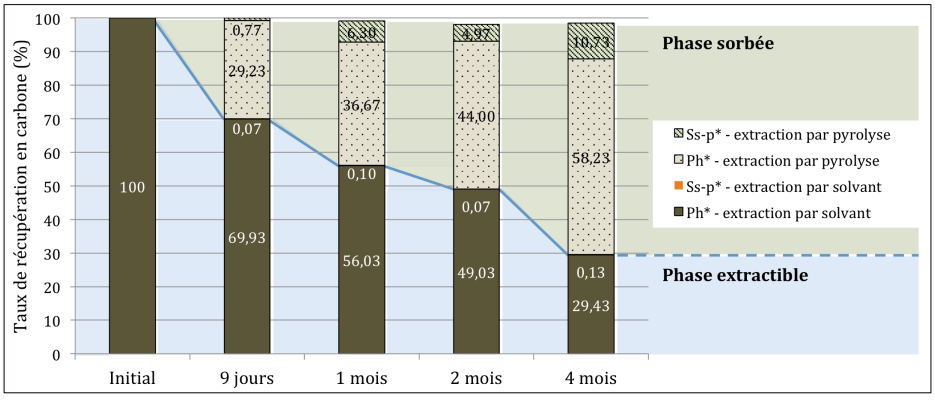
- Influence du choix de la matrice de sol

A la fin des séries de tests menés sur 6 mois (figures 4.19 et 4.20), le phénanthrène résiduel et les sous-produits formés ont été quantifiés aussi bien dans la phase extraite par solvant qu'au sein de la matrice de sol. Les analyses ont été réalisées par GC-MS et pyrolyse GC-MS. Les figures 4.21 et 4.22 montrent l'évolution du bilan de masse en carbone au cours des 4 premiers mois d'expérience. Les premiers résultats ayant montré une absence de minéralisation du phénanthrène, les productions de CO_2 ne sont pas prisent en compte dans ces bilans. Après 4 mois d'oxydation, les récupérations en sous-produits sont les suivantes: 31,1 % en présence de matrice A et 10,9 % pour l'expérience employant une matrice Apfeu. Ces graphiques montrent que les mécanismes de sorption augmentent au cours du temps et sont plus prédominants en présence de matière organique naturelle (figure 4.23) ou encore en présence d'argile dans les sols ciblés.



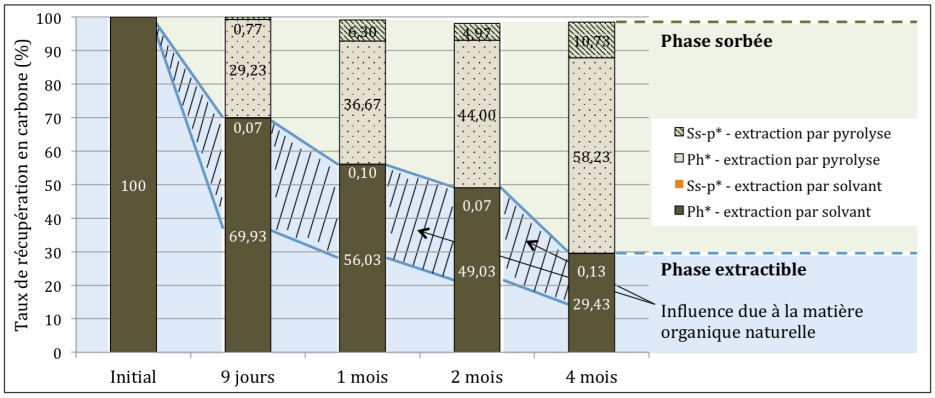
* Ss-p: sous-produits , Ph: Phénanthrène

Figure 4.21: Bilan massique en carbone - matrice A



* Ss-p: sous-produits , Ph: Phénanthrène

Figure 4.22: Bilan massique en carbone - matrice Apfeu



* Ss-p: sous-produits , Ph: Phénanthrène

Figure 4.23: Bilan massique en carbone - comparaison entre les deux matrices A et Apfeu

Ainsi, par comparaison des taux de récupération obtenus par emploi des matrices quartz, A et Apfeu (figure 4.18), on en déduit qu'après 9 jours de chauffe, 30 % du phénanthrène est piégé en présence de matière organique naturelle et 25 % supplémentaires sont retenus du fait de la présence d'argiles. En revanche les résultats ont permis de montrer l'absence d'influence des oxydes de fer.

- Influence de la matière organique naturelle

En présence de matière organique naturelle, le taux de récupération en phénanthrène diminue (figure 4.18). Plusieurs études ont démontré la capacité de la matière organique à favoriser la sorption irréversible de composés organiques comme par exemple Sander *et al.* (2006). Les contaminants hydrophobes, tels que les HAPs ont tendance à se lier à la matière organique naturelle. Celle-ci est définit comme étant un matériau condensé, amorphe, et présentant de nombreux pores. La sorption opère plutôt au sein de ces pores qu'à la surface du matériau. Le piégeage des composés en son sein les préserve de l'oxydation (Xing, 1997) et empêche leur migration, contribuant à une stabilisation du panache de contamination. Ces phénomènes d'adsorption en présence de matière organique naturelle restent conditionnés à la présence d'oxygène dans le milieu (voir tableau 4.8). La réactivité du phénanthrène étant favorisée en présence de matière organique naturelle (augmentation concentrations en sous-produits - figure 4.21), l'adsorption peut être décrite comme étant une adsorption chimique (chimisorption).
Plusieurs études montrent également qu'avec le temps, les composés organiques deviennent plus résistants à la désorption et à la minéralisation comme on peut le voir dans cette étude (Dictor *et al.*, 2003).

- Influence des argiles

De même que pour la matière organique naturelle, la présence d'argiles dans le sol entraine une diminution de récupération en HAPs. En effet les argiles sont bien connues pour leur capacité d'adsorption et contribuent donc fortement à la sorption des HAPs dans les sols. En présence d'argile, ces mécanismes opèrent indifféremment sous saturation oxygénée ou azotée (voir tableau 4.8). Plusieurs auteurs ont décrit les effets de rétention induits par les argiles (Kawahara *et al.*, 1995; Masooleh *et al.*, 2010). Dans nos expériences, les argiles et la matière organique naturelle semblent avoir une influence équivalente vis à vis de la rétention de HAPs même si les processus sont différents.

- Influence des oxydes de fer

Comme décrit dans la littérature, l'oxydation sous moyenne température (120 °C) est une réaction thermodynamiquement possible mais nécessitant l'intervention d'un agent catalytique. Les oxydes de fer peuvent jouer ce rôle de catalyseur (Faure *et al.*, 2003; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010). En effet les oxydes de fer sont d'ores et déjà utilisés dans une large gamme d'applications en laboratoire, en industrie ou encore dans des procédés environnementaux. Dans cette étude, plusieurs tests ont été menés pour comprendre le rôle joué par ces composés dans la réaction d'oxydation (figure 4.24).
Aucune tendance nette ne se dégage des résultats obtenus lorsque l'on fait varier sensiblement le pourcentage d'oxydes de fer en présence (prétraitement au réactif de TAMM, ajout d'hématite ou emploi d'une matrice naturellement riche en oxyde de

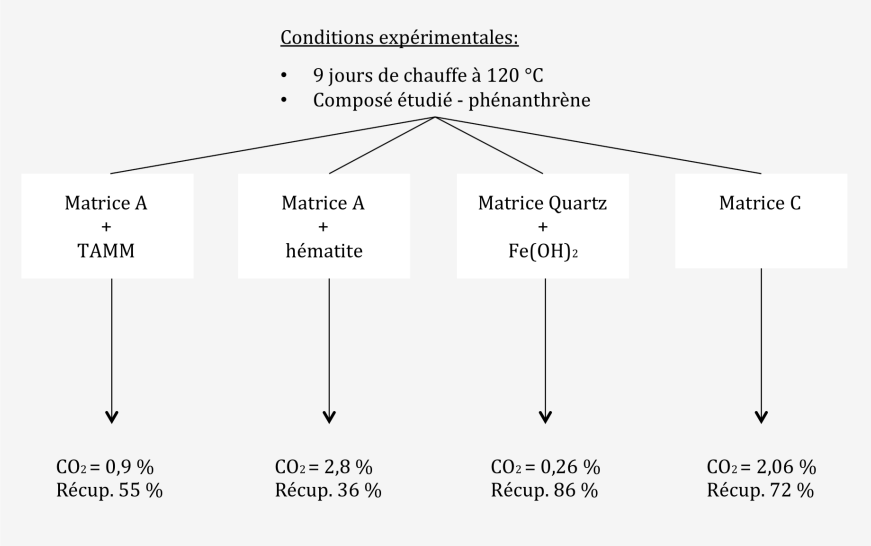


Figure 4.24: Influence des oxydes de fer

fer). L'influence catalytique des oxydes de fer n'a pu être prouvée. Des analyses complémentaires réalisées au microscope électronique ont tenté par la suite de déterminer l'influence de ces composés sur la réaction d'oxydation.

- Mécanismes

Les argiles sont bien connus pour leurs propriétés d'acide de Lewis (Trombetta *et al.*, 2000), pouvant impliquer une intéraction mécanistique selon l'orbitale π -HOMO induite par une réaction radicalaire (Biache *et al.*, 2011; Ghislain *et al.*, 2010). Cependant dans cette étude l'absence d'oxygène dans le milieu n'affecte en rien les phénomènes de sorption dûs à la présence d'argile. L'adsorption induite par la présence d'argile est ici caractéristique d'un processus de physisorption. Au contraire la sorption induite par la matière organique naturelle dépend pleinement de la présence ou non d'oxygène dans le milieu. Ce type d'adsorption induit par la matière organique naturelle semble identifié à de la chimisorption qui implique une réaction chimique entre la surface et l'absorbant. La figure 4.25 permet une représentation schématique de ce type d'adsorption.

Cette figure montre que certains composés auront la liberté de réagir en présence d'oxygène alors que d'autres resteront piégés au sein du substrat. Après 4 mois d'oxydation plusieurs produits au poids moléculaire un peu plus élevé que les composés parents font leur apparition (figure 4.26).

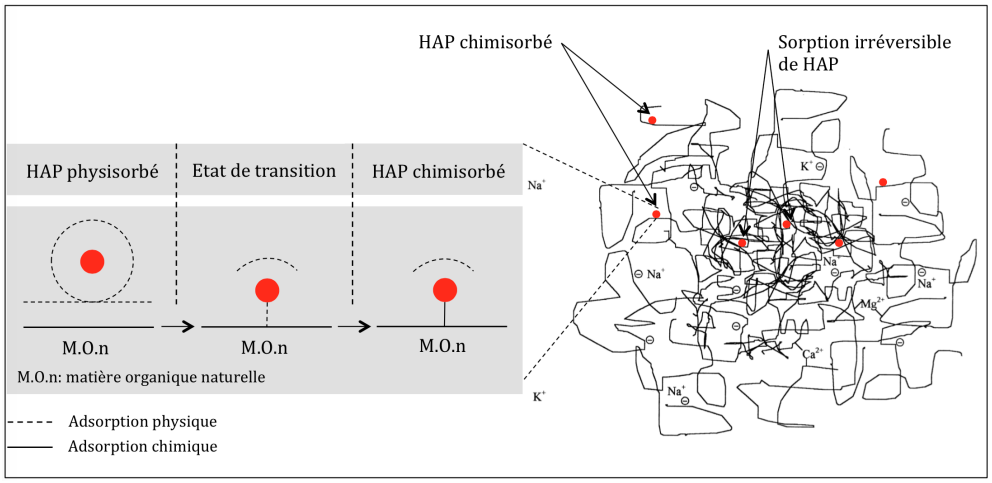


Figure 4.25: Représentation schématique des comportements de HAPs en présence de la matière organique naturelle - adapté de Pignatello (1998)

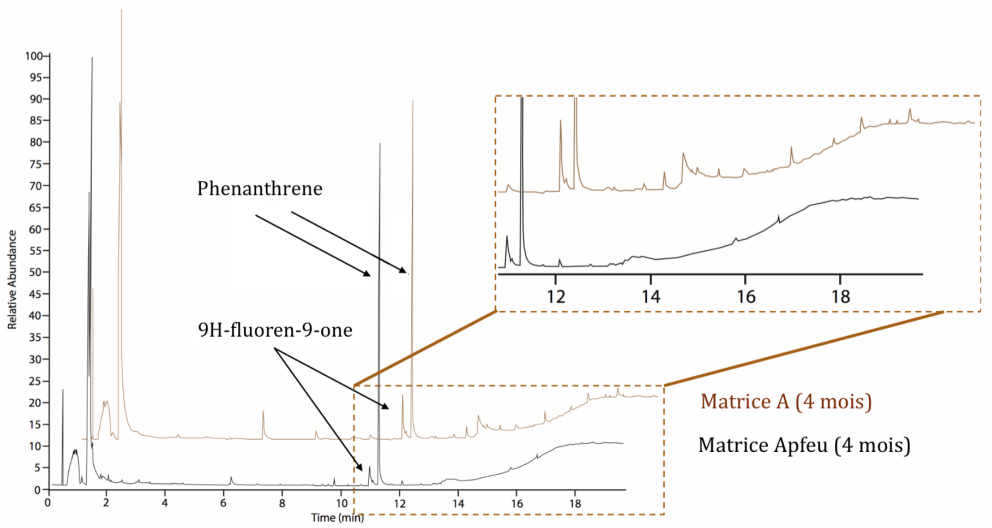


Figure 4.26: Chromatogrammes obtenus après par pyrolyse GC-MS après 4 mois de réaction

Parmi les sous-produits quantifiés, plusieurs molécules ont été identifiées. Ces molécules sont nommées composés aromatiques polycycliques (CAPs) et contiennent des fonctions oxygénés (Lundstedt *et al.*, 2006, 2007). Les fluoren-9-one et hydroxyfluorenone ont pu être identifiées et leur concentration augmente progressivement au cours du temps. L'apparition de groupements hydroxyles et/ou carbonyles attestent d'une oxydation des HAPs. Cette voie de réactivité demeure limitée au vu des concentrations obtenues tout au long des 4 mois d'expérience.

L'oxydation chimique induit la plus part du temps des réactions radicalaires comme dans les réactions d'auto-oxydation. La littérature montre que la réaction d'oxydation ne peut opérer sous ces conditions expérimentales sans catalyseur. Ainsi, la réaction doit inclure différentes étapes caractéristiques telles que la diffusion de produits chim-

iques vers la surface, la formation d'un complexe de surface (adsorption spécifique au niveau des sites réactifs), une phase de transfert d'électrons, et dans certains cas la désorption de produits et la régénération de sites réactifs (Lin et Gurol, 1998). Les résultats suggèrent une plus grande réactivité en présence de matière organique naturelle dans le système (matrice A) qui semble pouvoir jouer le rôle de catalyseur pour cette réaction.
L'étude de Ghislain (Ghislain *et al.*, 2010) fait référence à l'oxydation de fluoranthène en présence de surfaces minérales et démontre la formation de composés aux poids moléculaire élevé par polymérisation tout au long de la réaction. Après 2 mois de réaction des composés de masse molaire comprise entre 402 et 418 g mol^{-1} sont identifiés et ont pour formule brute $C_{32}H_{18}$ et $C_{32}H_{18}O$. Après 6 mois de réaction des composés de formule brute $C_{32}H_{20}O_6$ font leur apparition. Cette voie de réaction est décrite comme étant la voie de réaction principale menant à la formation d'un résidu carboné insoluble dans différents solvants usuels. Cependant, les composés identifiés ici sont plus petits que ceux observés dans l'étude citée (Ghislain *et al.*, 2010). A l'aide d'analyses pyrolyse GC-MS nous avons pu accéder directement aux composés sorbés sur la matrice de sol alors que Ghislain ne quantifie que la fraction liquide. Par ailleurs les auteurs notent la présence de produits lourds mais ne peuvent pas les quantifier. De ce fait peut être il y en a-t-il ici également mais dans des proportions très faibles. De par la présence de groupes oxygénés, les composés aromatiques formés sont plus réactifs et potentiellement plus mobiles dans les sols que les composés apolaires. De plus ces composés sont connus comme présentant des propriétés carcinogènes, mutagènes et toxiques. Ils doivent donc être pris en considération lors de la réhabilitation de sites contaminés (Howsam et Jones, 1998; Lundstedt *et al.*, 2006, 2007).

4.4 Analyses BET

Des analyses BET ont été réalisées pour évaluer l'influence de surfaces minérales type argile ou de la matière organique naturelle sur la surface spécifique des échantillons. En catalyse cette surface s'avère être le reflet des capacités d'adsorption d'une matrice et donc potentiellement de sa capacité à jouer le rôle de catalyseur pour une réaction chimique.

4.4.1 BET

Ces analyses BET ont été menées sur l'appareil ASAP 2020 - Micromériticsics. On détermine ainsi une aire spécifique et une valeur de porosité de l'échantillon de sol ciblé, par adsorption de molécule sonde N_2. La température d'analyse est de 77 K (température de l'azote liquide).

4.4.2 Matrices de sol

Ces analyses BET ont été réalisées sur 5 échantillons de sol.

- Matrice Quartz - sable commercial fournit par la société Sibelco.
- Matrice A - sable Triassique non contaminé, provenant d'un site industriel.
- Matrice Apfeu - matrice A préchauffée à 550 °C (élimination de toute trace de matière organique naturelle).

- Matrice B - sol riche en matière organique naturelle.
- Matrice C - sol riche en oxyde de fer.

4.4.3 Résultats

Les résultats des analyses BET sont reportés dans le tableau 4.9.

Table 4.9: Résultats de l'analyse BET

Paramètre	Quartz	A	Apfeu	B	C
S (m^2 g^{-1})	0,07	4,19	1,32	1,1	11,39
C	21,63	117,56	205,25	71,26	179,72
Q_m (mmol g^{-1})	0,0008	0,043	0,013	0,011	0,115

Trois paramètres sont référencés dans ce tableau. Le paramètre S exprimé en m^2 g^{-1} correspond à la surface spécifique de l'échantillon. Le paramètre C est une constante dépendante des intéractions surface/adsorbat. Plus C est grand et plus les intéractions solide/gaz sont fortes. Enfin le paramètre Q_m renseigne la quantité de gaz adsorbée en surface de l'échantillon.
L'aire spécifique la plus importante est associée à la matrice C (matrice de couleur ocre très riche en argile). De fait les paramètres C et Q_m pour ce type de sol sont également relativement élevés par comparaison aux autres matrices. L'aire spécifique de la matrice A est 4 fois supérieure à celle de la matrice Apfeu. Cette surface diminue du fait du prétraitement par perte au feu (chauffage à 550 ˚C). En effet cette phase de chauffe entraîne une modification structurale de l'échantillon par modification d'une large partie des argiles et calcination de la matière organique naturelle en présence. Les analyses DRX présentées en annexe (annexe E) et menées sur ces deux mêmes échantillons mettent en évidence ce phénomène. La matrice A est largement composée de Kaolinite et de Muscovite quand seule une légère fraction de Kaolinite est présente en surface de la matrice Apfeu (voir annexe E). Après la phase de chauffe les pores et les feuillets des argiles se rétrécissent, se rétractent voire s'obstruent et certaines aspérités apparaissent en surface. Par voie de conséquence la constante C augmente. Si la surface spécifique diminue la force d'adsorption elle augmente du fait de la modification de pores lisses en pores avec aspérité.
Si les argiles semblent influer fortement sur la surface spécifique, la présence de matière organique naturelle influe moins sur ce paramètre (surface spécifique relativement basse pour l'échantillon B). A l'inverse elle favorise les intéractions surface/adsorbat avec des valeurs de constante C importantes (matrices A et B).
La surface spécifique d'un sol semble majoritairement impactée par la présence ou l'absence d'argile dans le milieu. Toutefois les surfaces quantifiées restent très éloignées des surfaces de catalyseurs utilisés dans l'industrie. Enfin cette section met également en évidence la modification structurale engendrée par la phase de chauffe. Il convient à présent d'analyser l'influence de cette chauffe sur la répartition des phases minérales en surface de l'échantillon. Pour répondre à cette question une campagne de microanalyse X a été menée.

4.5 Microanalyse X

Des analyses de microscopie à balayage électronique (MEB) couplée à un spectromètre en énergie (EDS), ont été réalisées sur les matrices de sol A et Apfeu pour tenter d'identifier clairement les différentes types de phase en présence ainsi que leur positionnement en surface de l'échantillon. In fine il s'agit d'appréhender les comportements des phases minérales en présence vis à vis de composés aromatiques tout au long du traitement.

4.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

4.5.1.1 Principe de fonctionnement

Un faisceau d'électrons très fin et monocinétique balaie la surface d'un échantillon. Dans la poire d'intéraction se produisent des intéractions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Les signaux sont retransmis point par point et ligne par ligne pour former in-fine une image en niveau de gris de la zone balayée.

4.5.1.2 Intéraction faisceau électronique/matière

Différents types d'intéractions opèrent entre le faisceau d'électrons et la matière avant d'être exploités à l'aide de détecteurs dédiés. Les intéractions élastiques ou inélastiques entre les électrons primaires du faisceau incident et l'échantillon conduisent en effet à l'émission d'électrons d'énergie différente, de photons X ou de photons visibles qui apportent des informations complémentaires sur la nature de l'échantillon. La détection par un cristal semi-conducteur d'électrons rétrodiffusés fournit une image en contraste chimique de la surface du matériau. La détection des électrons secondaires à l'aide d'un scintillateur fournit à l'inverse des images de contraste topographique sur la surface de l'échantillon.

4.5.1.3 Analyse en mode ponctuel

L'acquisition d'un spectre EDS en mode ponctuel permet la réalisation d'une analyse chimique des éléments majeurs de l'échantillon. Les spectres sont réalisés dans des conditions invariables et stabilisés durant 100 sec.

4.5.1.4 Cartographie X

L'acquisition d'une cartographie opère point par point et reporte sous forme de niveaux de couleurs, attribués à chaque élément, le nombre de photons X (nombre de coups) pendant un temps donné. La cartographie permet in fine d'obtenir une répartition des éléments en surface de l'échantillon ciblé.

4.5.2 Appareillage

4.5.2.1 Microscope

Les phases minéralogiques ont été identifiées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB, QUANTA FEG 250, FEI) couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, APOLLO XL - SDD 30 mm^2, EDAX). Le canon à électron utilisé est

muni d'une source à émission électronique. La distance de travail optimale (working distance - WD) est fixée à 10 mm. Les deux gaz utilisés dans la chambre d'analyse sont la vapeur d'eau et l'hélium avec une plage de pression de 10^{-4} à 4000 Pa. L'énergie des électrons incidents appliquées est de 12,5 keV.
Le microscope permet de travailler sous trois modes de pression dans la chambre d'analyse, fonction de la nature de l'échantillon.

- Le mode conventionnel ou high-vacuum ($< 10^{-2}$ Pa).
- Le mode à pression partielle ou low-vacuum (10 - 130 Pa).
- Le mode environnemental ou low-pressure (10 - 4000 Pa).

Pour les besoins de l'étude seul le deuxième mode de pression a été utilisé du fait de la fragilité des échantillons.

4.5.2.2 Détecteurs

Chacun de ces modes est doté de deux types de détecteurs. Un premier détecteur à électrons secondaires (SE) et un deuxième détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE) qui fournissent respectivement le contraste topographique et chimique de l'échantillon. Concernant le mode low-vacuum, les deux détecteurs utilisés sont:

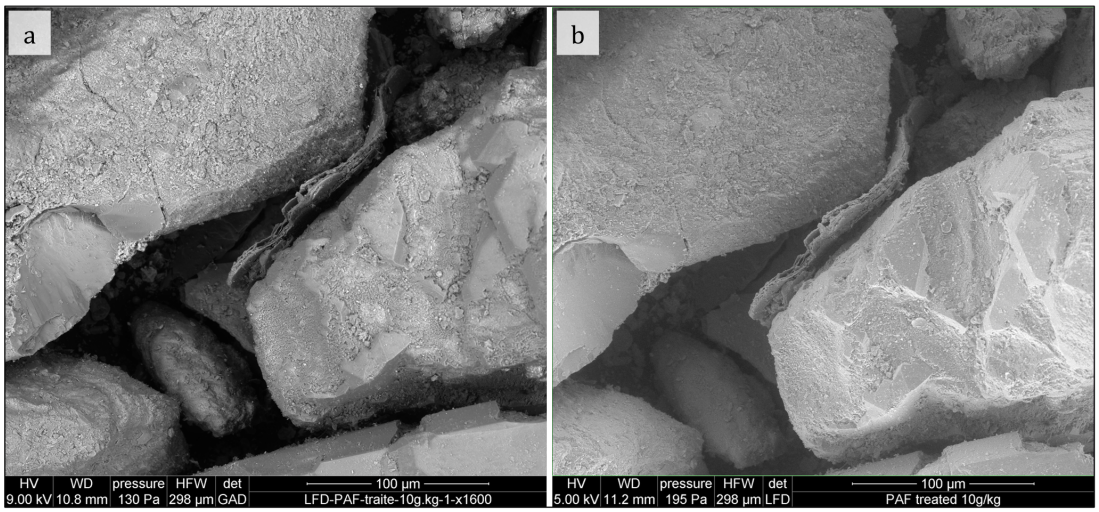
- Le détecteur LFD (Large Field Detector) est un détecteur à électrons secondaires. Pouvant être utilisé en mode pression partielle ou environnementale, ce type de détecteur accepte une pression maximale de 130 Pa.
- Le détecteur GAD (Gaseous Analytical Detector) qui est un détecteur à électrons rétrodiffusés, de type BSED. Il est muni d'un cône EDX intégré (Pressure Limiting Aperture - PLA) de - µm de diamètre intèrieur qui permet de travailler en mode pression partielle.

Les clichés obtenus permettent d'apprécier différemment les différentes phases en présence de l'échantillon. La figure 4.27 présente deux images d'un même échantillon obtenues par emploi successif des détecteurs LFD et GAD.

4.5.3 Matrices de sol

Ces analyses microscopiques ont été réalisées sur 6 échantillons de sol.

- Matrice A - sable Triassique non contaminé, provenant d'un site industriel.
- Matrice A-ph - matrice A polluée à 10 g kg^{-1} en phénanthrène selon la procédure décrite dans le paragraphe 4.3.3.2.
- Matrice A-ph-tr - matrice A polluée à 10 g kg^{-1} en phénanthrène et traitée par oxydation à 120 °C durant 9 jours.
- Matrice Apfeu - matrice A préchauffée à 550 °C (élimination de toute trace de matière organique naturelle).
- Matrice Apfeu-ph - matrice Apfeu polluée à 10 g kg^{-1} en phénanthrène selon la procédure décrite dans le paragraphe 4.3.3.2.



a: photo de l'échantillon Apfeu au détecteur GAD
b: photo de l'échantillon Apfeu au détecteur LFD

Figure 4.27: Cliché d'un échantillon de sol Apfeu par emploi des détecteurs GAD et LFD

- Matrice Apfeu-ph-tr - matrice Apfeu polluée à 10 g kg^{-1} en phénanthrène et traitée par oxydation à 120 °C durant 9 jours.

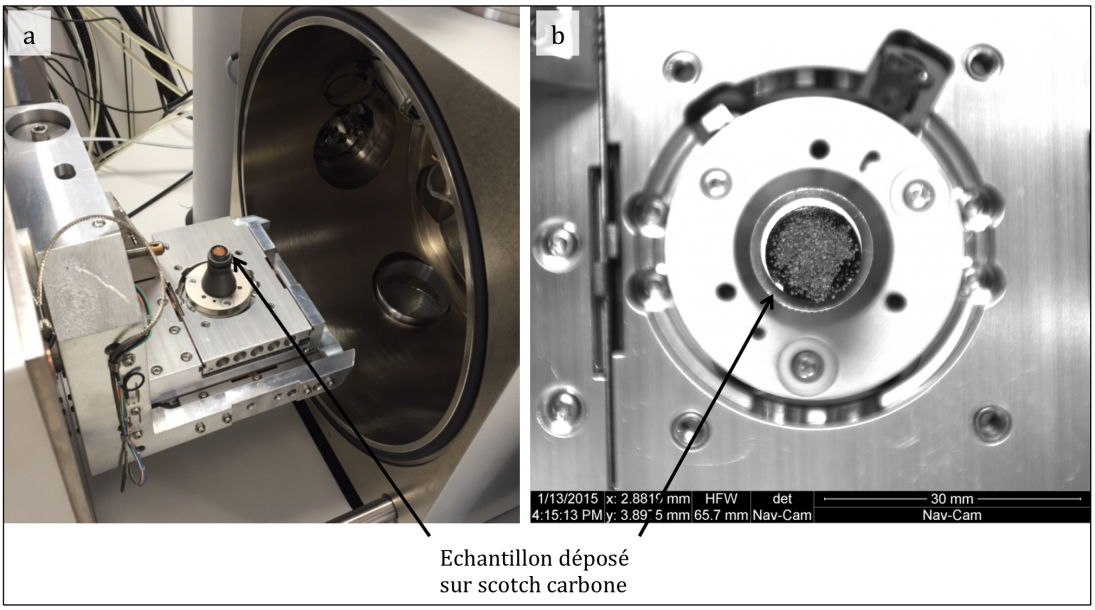
Pour optimiser les chances de réussite des analyses, la concentration en phénanthrène initialement fixée à 1 g kg^{-1} pour les tests en cellule a été augmentée à 10 g kg^{-1}.

4.5.4 Protocole

Pour la réalisation de ces analyses l'échantillon sélectionné est déposé sur un scotch carbone lui même déposé sur un plot supportant l'ensemble de l'échantillon. Le plot est ensuite positionné dans la chambre du microscope. Une caméra de navigation placée dans la chambre permet de se repérer à tout moment sur l'échantillon (figure 4.28). Avant de débuter toute analyse, la chambre du microscope est placée sous vide.

4.5.5 Phases en présence

L'acquisition d'un spectre de rayons X permet de connaître la nature des éléments composant l'échantillon analysé. On différencie la spectrométrie EDS (détection en énergie) de la spectrométrie WDS (détection en longueur d'onde). Dans le cadre de notre étude seule la technique de spectrométrie EDS a été employée. Les spectres obtenus sont normalisés par rapport au pic maximum. Ils ont été réalisés dans les conditions invariables et stabilisés à 100 secondes.
Les images de la figure 4.27 sont représentatives de la quasi totalité des phases en présence pour l'ensemble des échantillons analysés. Ces sols sont principalement constitués de phases minérales assez communes: le quartz étant le plus abondant, suivi de minéraux argileux et d'oxydes de fer. Les spectres EDS des figures 4.29, 4.30 et 4.31 présentent une structure d'échantillon qui semble s'organiser autour de gros grains de quartz recouverts d'une pellicule argileuse et associés à certaines argiles brutes sous forme de feuillets. Les spectres EDS des figures 4.30 et 4.31 présentent des signatures



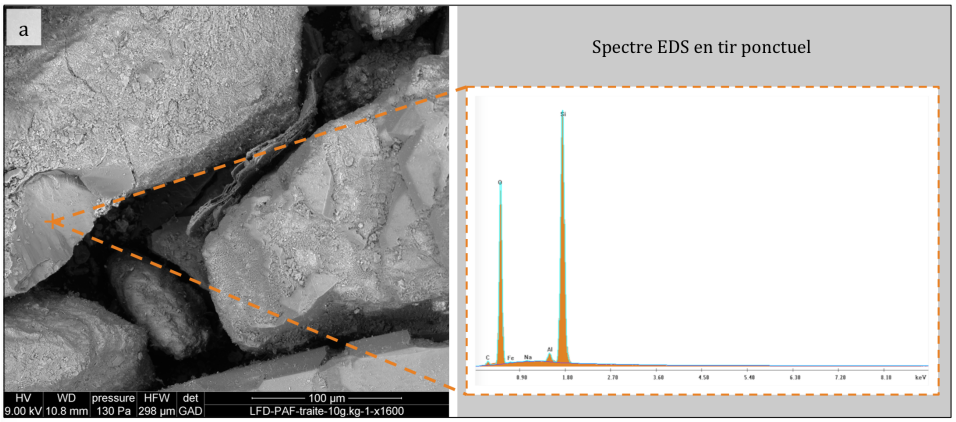
a: photo du dispositif avant expérience
b: photo de l'échantillon en cours d'analyse par caméra de navigation

Figure 4.28: Visualisation d'un échantillon à l'extérieur et à l'intérieur de la chambre d'analyse

différentes (variation dans les pourcentages en aluminium, en magnesium ou encore en potassium) laissant présager l'existence de différentes classes d'argile. Le spectre EDS de la figure 4.32 correpond à la signature d'oxydes de fer. Ces oxydes sont présents dans les matrices de sol sous forme de cristaux éparpillés aléatoirement en surface de l'échantillon (signature d'oxyde de fer sur le spectre EDS de la figure 4.30), ou plus rarement sous la forme d'une pellicule recouvrant entièrement la surface de gros grains (figure 4.32). Enfin une dernière phase en présence a pu être identifiée sur les échantillons de sol A, A-ph et A-ph-tr. Présentée sur le spectre EDS de la figure 4.33, cette phase s'apparente à de la matière organique naturelle (saturation en carbone du spectre EDS). Ces grains carbonés sont très présents au sein des matrices de sol A. A l'inverse le pré-traitement par perte au feu (chauffage à 550 ˚C) du sol Apfeu a entraîné la dégradation par minéralisation de la matière organique naturelle. De faibles quantités de résidus carbonés très disparates restent toutefois observables sur les matrices de sol Apfeu. Une analyse Raman a permis de caractériser ces résidus qui se sont révélés être du graphite.
Les tirs ponctuels EDS renseignent qualitativement sur les phases en présence dans l'échantillon. D'autre part l'information contenue dans l'imagerie spectrale EDS permet de discriminer les différentes phases en présence.

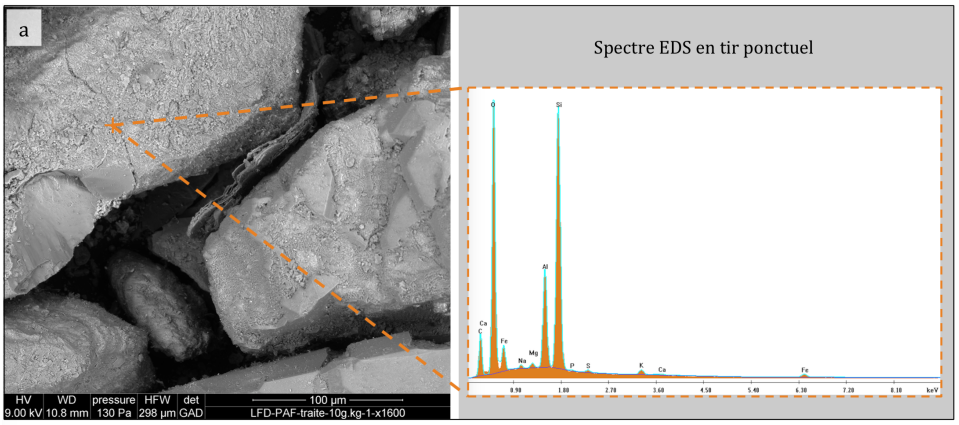
4.5.6 Cartographies

Pour compléter l'étude et apporter une réponse quantitative (pourcentage de phase en présence pour chaque échantillon), des cartographies EDS ont été réalisées pour les 6 matrices de sol. Lors de chaque cartographie les éléments aluminium (Al), calcium (Ca), carbone (C), chlore (Cl), fer (Fe), potassium (K), magnésium (Mg), sodium



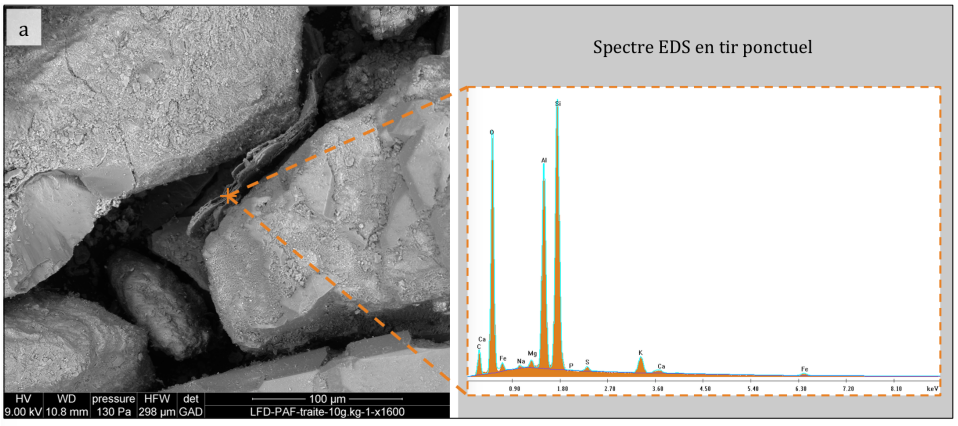
a: photo de l'échantillon Apfeu au détecteur GAD

Figure 4.29: Spectre d'émission X - quartz



a: photo de l'échantillon Apfeu au détecteur GAD

Figure 4.30: Spectre d'émission X - argile



a: photo de l'échantillon Apfeu au détecteur GAD

Figure 4.31: Spectre d'émission X - feuillet argileux

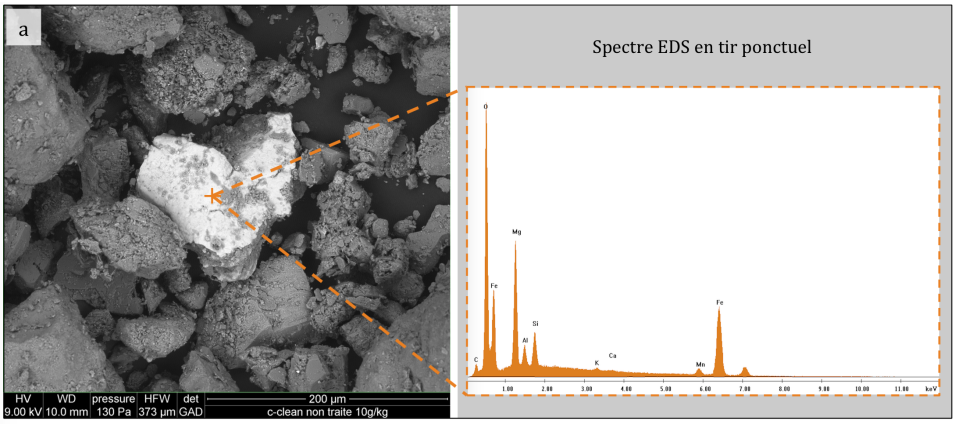


Figure 4.32: Spectre d'émission X - oxyde de fer

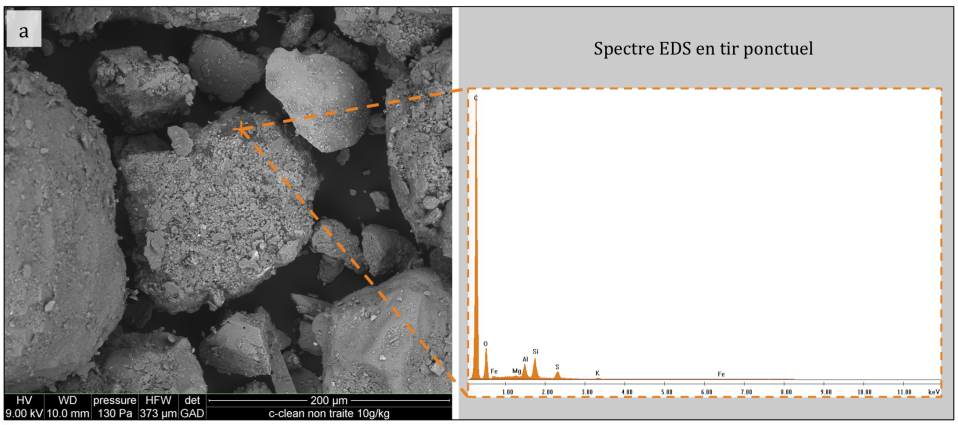


Figure 4.33: Spectre d'émission X - zone carbonée

(Na), oxygène (O), phosphore (P), silicium (Si) et soufre (S) sont quantifiés. Au final, chaque élément est représenté par une couleur arbitraire dont la brillance caractérise l'abondance relative par rapport au maximum observé sur l'image. La figure 4.34 présente les images obtenues lors de la cartographie d'un échantillon de matrice A.
Par choix, seules les cartographies des éléments présentant le plus d'intérêt y figurent (à savoir cartographies élémentaires de Al, Mg ou K, C, Fe et Si). Les images élémentaires de chaque cartographie réalisée sont présentées en annexe (annexe D). La grande difficulté a été ici de sélectionner une zone d'étude relativement plane avec peu de relief et éviter ainsi toute absorption anormale du spectre de rayon X réémis par l'échantillon. Il a donc fallu se résoudre à sélectionner des zones ciblées avec un fort grossissement. Il en ressort plusieurs cartographies très différentes les unes des autres et présentant différentes phases minérales. Dès lors, un logiciel interne au microscope permet de regrouper les différents éléments appartenant à une même phase afin de recomposer les phases en présence sur une pseudo image. Une estimation du pourcentage de chaque phase minérale repérée est fournie et reportée dans le tableau 4.10. Le nom de chaque cartographie est du type: *matrice (i)*, avec *matrice* correspondant aux types

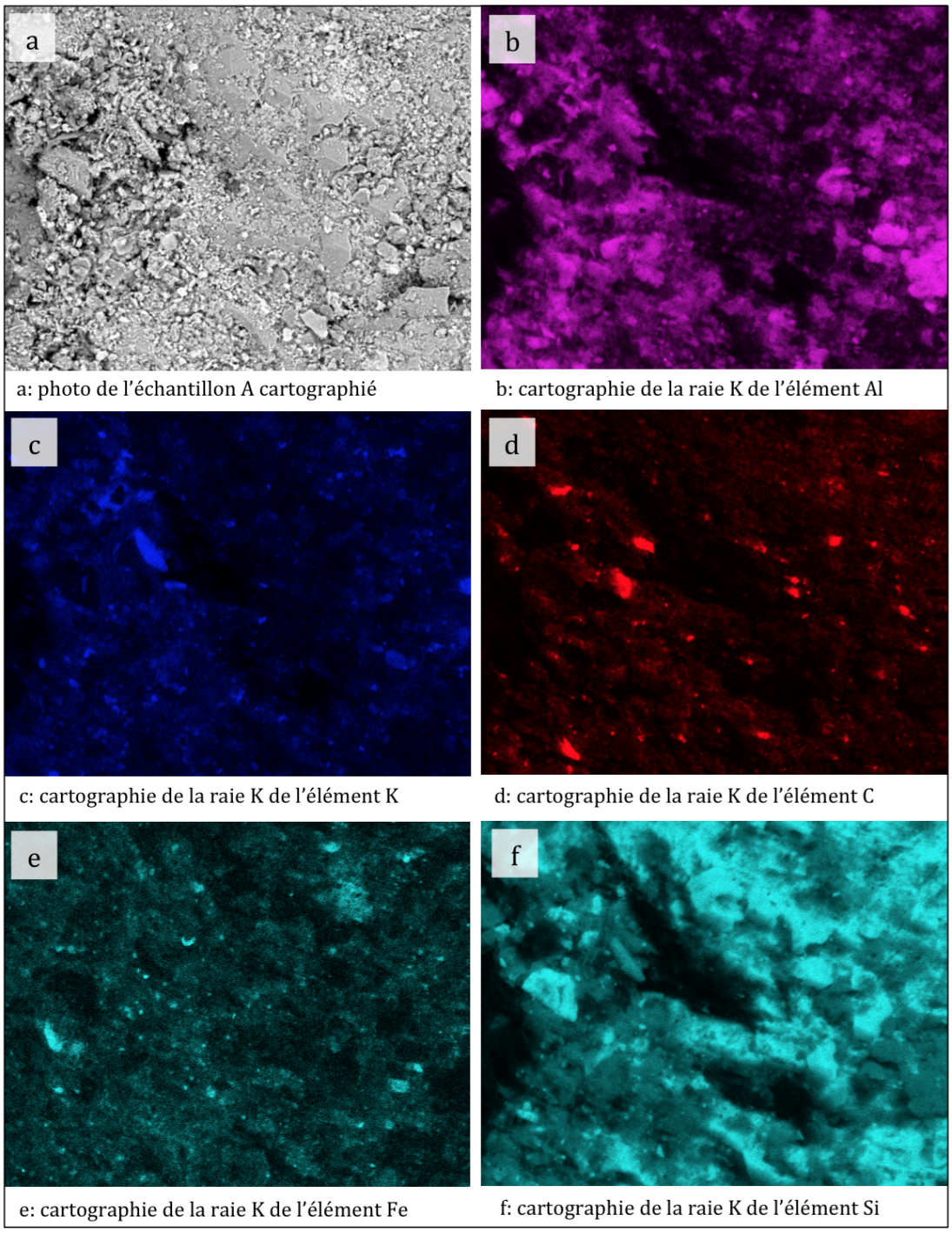


Figure 4.34: Cartographie 1 - matrice A

de matrices décrient dans le paragraphe 4.5.3, et un chiffre *(i)* correspondant à la i^{ème} image de cette matrice.
Hormis la cartographie A-ph-tr(2) composée d'une large fraction d'oxydes de fer, les autres cartographies sont essentiellement composées d'une phase quartz, de phases argileuses et d'une phase carbonée. Différents types d'argile (notés ph. Argile 1 et

Table 4.10: Pourcentages des principales phases en présence dans chaque cartographie

Cartographie	ph.* Quartz	ph. Argile 1	ph. Argile 2	ph. Carbone	ph. Oxyde de fer
A (1)	N.A.	68,57 %	3,16 %	26,41 %	N.A.
A (2)	65,65 %	33,43 %	N.A.	0,87 %	N.A.
A-ph (1)	90,72 %	N.A.	N.A.	6,94 %	N.A.
A-ph-tr (1)	57,70 %	40,22 %	0,44 %	N.A.	N.A.
A-ph-tr (2)	N.A.	51,07 %	N.A.	N.A.	48,34 %
Apfeu (1)	80,21 %	14,38 %	N.A.	N.A.	N.A.
Apfeu (2)	N.A.	92,23 %	6,93 %	N.A.	N.A.
Apfeu-ph (1)	60,50 %	33,85 %	N.A.	N.A.	N.A.
Apfeu-ph-tr (1)	N.A.	98,16 %	N.A.	1,77	N.A.
Apfeu-ph-tr (2)	98,41 %	1,35 %	N.A.	N.A.	N.A.

* ph.: phase

ph. Argile 2) sont identifiés, information corroborée par les analyses DRX des matrices A et Apfeu avant et après traitement oxydant (voir annexe E). Les deux types d'argile identifiés sur l'échantillon A sont la Kaolinite et la Muscovite associés à un feldspath de type Orthoclase. Sur l'échantillon Apfeu en revanche une large proportion d'Orthoclase se dégage des spectres ainsi qu'une faible proportion de Kaolinite. L'explication provient du prétraitement par perte au feu à 550 °C qui modifie la nature minéralogique de l'échantillon en calcinant notamment une large partie des argiles en présence. Une série d'analyses Raman a été réalisée pour séparer les phases carbonées provenant de matière organique naturelle du phénanthrène introduit. Malheureusement une seule signature Raman, correspondant à celle de matière organique naturelle, a pu être observée et ce malgré une augmentation du seuil de contamination en phénanthrène. Celà s'explique par des problèmes d'analyse rencontrés (échantillon non plan) et une tendance du phénanthrène à se déposer dans les pores du matériau.
Pour exploiter de façon plus précise ces données, un traitement d'image a été réalisé. L'intérêt du traitement vise à obtenir des données statistiques montrant le positionnement préférentiel du carbone en surface des échantillons. A partir des cartographies élémentaires de trois éléments majoritaires que sont Al, Si et C, on pose la question suivante: le carbone se positionne-t-il majoritairement en surface d'argile, de quartz ou aléatoirement à la surface de l'échantillon. La figure 4.35 illustre la question posée.
L'objectif ici est d'appliquer des conditions d'exclusion adaptées pour comptabiliser le nombre de pixels se trouvant dans la zone 1 et dans la zone 2. Il ressort du traitement via un script de programmation, des images en niveaux de gris associées à une échelle colorimétrique permettant d'évaluer la quantité de l'élément chimique associé à l'image traitée. Les conditions expérimentales étant différentes d'une cartographie à l'autre (intensité du faisceau incident, voltage, sonde), le nombre total de coups par cartographie varie. Il n'est donc pas possible de comparer directement les cartographies entre elles. Chacune des images a donc été ré-étalonnée à l'aide de quantifications élémentaires exprimées en pourcentage atomique et extraites de spectres EDS des différentes phases en présence (quartz, argile et carbone).
Pour ce faire l'ensemble des cartographies élémentaires (images en niveaux de gris) sont chargées dans le logiciel de programmation au format bmp. Les tailles (en nombre de pixels) des 10 cartographies réalisées sont répertoriées dans le tableau 4.11.

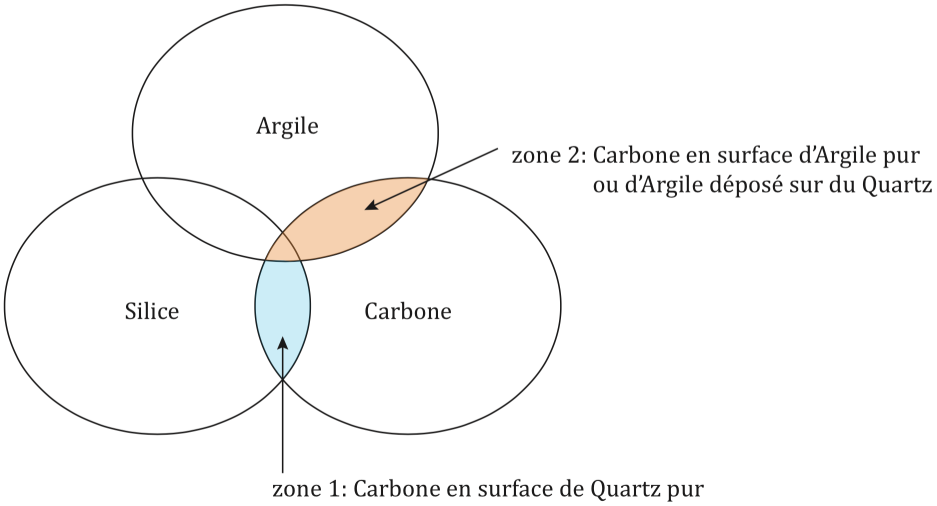


Figure 4.35: Illustration de la problématique pour traitement statistique

Table 4.11: Tailles des différentes cartographies

Cartographie	Nombre total de pixels	Ntot_{100pix}	$\mathrm{Ntot}_{c-100pix}$
A (1)	204800	2048	2037
A (2)	819200	8192	8159
A-ph (1)	819200	8192	8126
A-ph-tr (1)	204800	2048	2040
A-ph-tr (2)	204800	2048	2040
Apfeu (1)	819200	8192	8160
Apfeu (2)	204800	2048	2039
Apfeu-ph (1)	204800	2048	2040
Apfeu-ph-tr (1)	204800	2048	2040
Apfeu-ph-tr (2)	204800	2048	2035

Ce tableau mentionne également deux autres valeurs chiffrées pour chaque cartographie: le nombre total de carrés de 100 pixels (Ntot_{100pix}) et le nombre total de carré de 100 pixels avec présence de carbone ($\mathrm{Ntot}_{c-100pix}$). En effet avant d'être traitée chaque image est décomposée en maille carrées de taille 100 pixels. Par cette opération on moyenne au sein de chacune de ces mailles les concentrations en carbone, en argile et en silice de la zone, pour connaître la nature des plus proches voisins des pixels de carbone. Malgré des cartographies aux compositions et aux tailles différentes, le carbone est présent sur la quasi totalité de chacune d'entre elles ($\mathrm{Ntot}_{c-100pix} \simeq \mathrm{Ntot}_{100pix}$).
Après un traitement individuel de chaque cartographie, le nombre de mailles carrées de 100 pixels avec carbone ($\mathrm{N}_{c-100pix}$) appartenant à la zone 1 et à la zone 2 a été répertorié et pondéré par le nombre total de mailles avec carbone ($\mathrm{Ntot}_{c-100pix}$). Les résultats finaux sont exprimés en pourcentage du nombre $\mathrm{Ntot}_{c-100pix}$ et reliés au intensités relatives du carbone en présence exprimées en pourcentage atomique (tableaux 4.12 et 4.13).

Table 4.12: Résultats de l'analyse statistique des cartographies en présence d'argile

Cartographie	Classes de pourcentages atomiques de carbone (%)											
	0-2,5	2,5-5	5-7,5	7,5-10	10-12,5	12,5-15	15-17,5	17,5-20	20-22,5	22,5-25	25-27,5	27,5-30
A (1)	8,35	4,76	2,11	1,13	0,93	0,98	0,39	0,59	0,39	0,15	0,34	0
A (2)	10,21	10,55	2,05	0,49	0,15	0,06	0,05	0,04	0,02	0,06	0	0
Moyenne (A)	9,28	7,66	2,08	0,81	0,54	0,52	0,22	0,31	0,21	0,10	0,17	0
A-ph (1)	0,71	8,5	5,8	1,53	0,44	0,27	0,10	0,07	0,05	0,06	0,01	0
A-ph-tr (1)	0,74	3,77	6,62	7,30	4,71	2,70	1,03	0,49	0,34	0,25	0	0
A-ph-tr (2)	0,34	4,46	7	6,27	4,07	1,17	0,20	0,25	0,5	0,5	0	0
Moyenne (A-ph-tr)	0,54	4,12	6,84	6,79	4,39	1,94	0,6	0,37	0,20	0,15	0	0
Apfeu (1)	19,18	0,17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu (2)	4,12	11,33	0,44	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0
Moyenne (Apfeu)	11,65	5,75	0,22	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu-ph (1)	9,66	15,83	0,10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu-ph-tr (1)	0	0,05	0,54	1,37	2,55	3,77	5,88	6,81	5,98	4,17	1,81	0,69
Apfeu-ph-tr (2)	0	0,64	2,16	5,88	9,51	10,59	5,59	3,28	0,98	0,64	0,29	0,15
Moyenne (Apfeu-ph-tr)	0	0,34	1,35	3,63	6,03	7,18	5,74	5,05	3,48	3,40	1,05	0,42

Table 4.13: Résultats de l'analyse statistique des cartographies en présence de quartz

Cartographie	Classes de pourcentages atomiques de carbone (%)											
	0-2,5	2,5-5	5-7,5	7,5-10	10-12,5	12,5-15	15-17,5	17,5-20	20-22,5	22,5-25	25-27,5	27,5-30
A (1)	2,70	0,29	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A (2)	13,83	5,77	0,22	0,07	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0
Moyenne (A)	8,26	3,05	0,13	0,04	0,01	0,03	0	0	0	0	0	0
A-ph (1)	0,82	6,23	1,18	0,12	0,09	0	0,01	0,01	0	0	0	0
A-ph-tr (1)	6,03	12,99	10,64	5,13	2,11	0,69	0,15	0,05	0,05	0	0	0
A-ph-tr (2)	0	0,15	0,34	0,05	0,15	0,05	0,05	0,05	0	0	0	0
Moyenne (A-ph-tr)	3,01	6,57	5,49	2,94	1,13	0,37	0,1	0	0	0	0	0
Apfeu (1)	2,71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu (2)	9,86	18,15	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Moyenne (Apfeu)	6,28	9,07	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu-ph (1)	7,89	3,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Apfeu-ph-tr (1)	0	0	0,15	1,37	3,53	2,06	0,44	0,15	0,10	0,05	0	0
Apfeu-ph-tr (2)	0	0,15	2,35	1,42	0,64	0	0	0	0	0	0	0
Moyenne (Apfeu-ph-tr)	0	0,07	1,25	1,40	2,08	1,03	0,22	0,07	0,05	0,02	0	0

Pour une meilleure lecture des résultats, les histogrammes 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 présentent l'ensemble des résultats obtenus. Les valeurs de fréquence sur les histogrammes doivent être considérées avec précaution. En effet les images sont prises sur des zones très différentes. On ne peut donc pas comparer les hauteurs provenant d'échantillons différents. Par contre sur une même image les valeurs des différentes barres peuvent être comparées. On peut ainsi définir une "densité" de carbone. La figure 4.36 représente la répartition de carbone en surface de zones argileuses pour les matrices A, A-ph et A-ph-tr. Pour l'interprétation des résultats on peut considérer être en présence d'une véritable zone carbonée à partir d'une valeur de 5 % atomique. Sur cette première figure on peut observer une répartition relativement similaire pour les matrices A et A-ph (matrices sans traitement oxydant à 120 ˚C), avec des pourcentages atomiques de carbone pour l'essentiel compris entre 0 et 7,5 %. A l'inverse après la phase d'oxydation à 120 ˚C (matrice A-ph-tr), le carbone réparti en surface d'argile apparaît plus concentré avec des pourcentages atomiques majoritairement distribués dans l'intervalle (2,5 à 15 %) sous forme d'un pic symétrique.

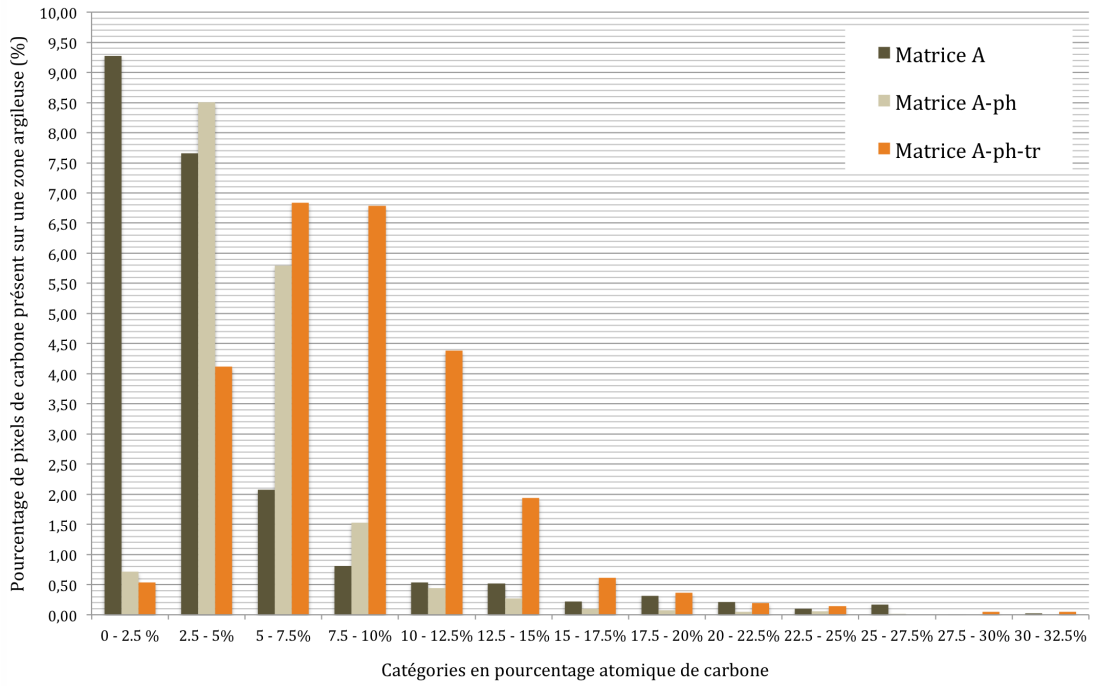


Figure 4.36: Répartition de carbone en surface de zones argileuses pour la matrice A

La figure 4.37 montre la répartition de carbone en surface de zones de quartz pur pour les matrices A, A-ph et A-ph-tr. Mis à part dans l'intervalle 0 à 5 % atomique (intervalle peu représentatif), la présence de carbone en surface de quartz est très peu observée avant traitement (matrices A et A-ph). En revanche après traitement la part de carbone augmente aussi bien en nombre de pixels recensés qu'en concentration (présence significative de carbone pour des concentrations allant de 0 à 12,5 %).
La figure 4.38 présente la répartition de carbone en surface de zones argileuses pour les matrices Apfeu, Apfeu-ph et Apfeu-ph-tr. De la même manière que sur les deux figures précédentes on constate que pour les matrices de sol non traitées par oxydation la concentration du carbone en présence n'excède pas 5 % atomique. Après traitement on

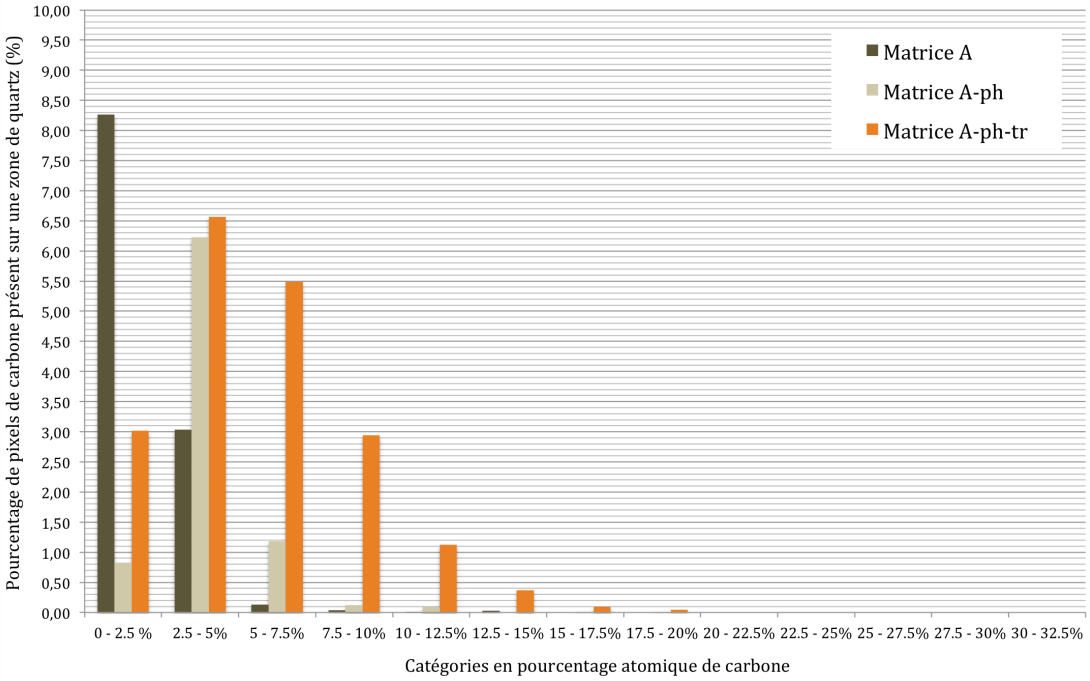


Figure 4.37: Répartition de carbone en surface de zones de quartz pour la matrice A

observe une nette augmentation du carbone répartie sur une gamme de concentration allant de 5 à 27,5 %.

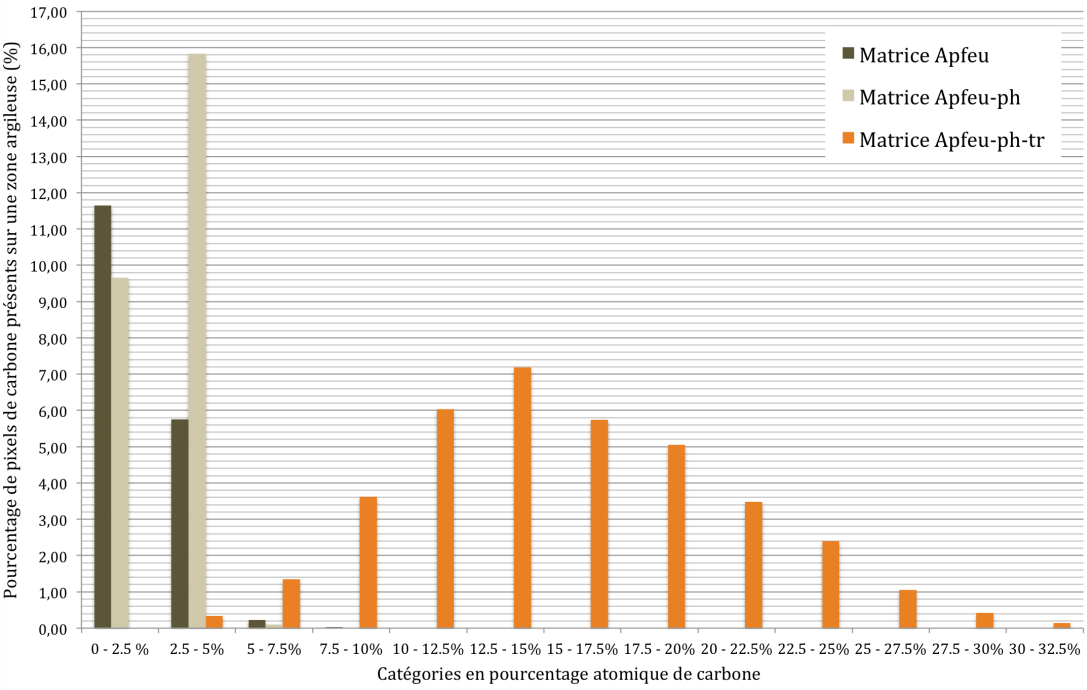


Figure 4.38: Répartition de carbone en surface de zones argileuses pour la matrice Apfeu

Enfin la figure 4.39 met en évidence la répartition de carbone en surface de zones de quartz pur pour les matrices Apfeu, Apfeu-ph et Apfeu-ph-tr. Pour ces matrices la part de carbone excédant 5 % atomique en concentration et très faible voire nulle. Celà démontre ici une absence totale de carbone en surface de quartz.

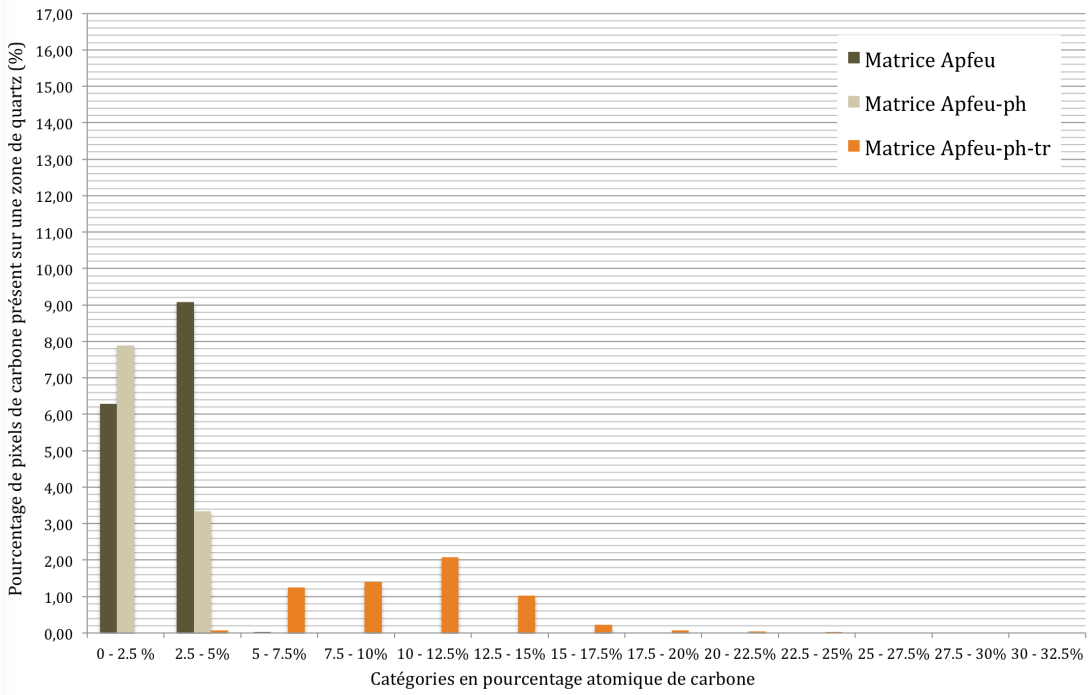


Figure 4.39: Répartition de carbone en surface de zones de quartz pour la matrice Apfeu

Finalement deux grandes conclusions peuvent être tirées de ces résultats. Premièrement ces résultats montrent que le carbone se dépose majoritairement en surface ou à proximité de zones argileuses. Cette observation corrobore le phénomène d'adsorption irréversible mis en évidence lors des essais en cellule (couplage carbone-argile favorisé). Deuxièmement les résultats montrent une répartition du carbone en surface d'argiles plus importante après qu'avant traitement oxydant. Cela semble s'expliquer par une disposition aléatoire de la majorité des sources carbonées avant traitement. La phase de chauffe entraîne ensuite une modification de la structure de l'échantillon et altère les sources de carbone. En surface de la matrice A-ph-tr une partie des sources de carbone, assimilables à de la matière organique naturelle, sont détruites à 120 ˚C. La destruction de ces sources de carbone peu concentrées conduit, par conséquence, à une plus forte représentation des zones déjà concentrées. Dit autrement les zones faiblement concentrées en carbone sont détruites alors que celles qui contiennent plus de carbone ne sont pas éliminées. Ce schéma correspond aux réactions décrites précédemment: le phénanthrène ajouté est fixé dans les zones où il y a déjà de la matière organique naturelle un peu concentrée, généralement sur les argiles. Ces zones ne sont pas détruites lors de la chauffe et le phénanthrène est donc fortement adsorbé sur celles-ci.
Une analyse statistique plus poussée pourrait faire l'objet de perspectives intéressantes afin de répondre à certaines questions complémentaires et notamment connaître le comportement du carbone vis à vis des oxydes de fer.

4.6 Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que les relations entre surfaces minérales, matière organique naturelle et HAPs dictent l'efficacité de la réaction d'oxydation à moyenne température. L'absence de minéralisation des HAPs tout au long de la réaction démontre que l'analyse du CO_2 ne peut renseigner sur l'évaluation du phénomène d'oxydation. En revanche si l'absence de minéralisation est observée, plusieurs sous-produits d'oxydation ont pu être identifiés. Les concentrations de ces composés augmentent avec l'allongement du temps de séjour de l'expérience. Plusieurs composés oxygénés produits au cours de l'expérience sont connus comme étant des composés toxiques, mobiles et réactifs (composés aromatiques aux fonctions oxygénés appartenant à la classe des CAPs). Ces produits doivent impérativement être identifiés et pris en considération dans la réhabilitation de sols contaminés.
Ceci étant la réactivité de HAPs par oxydation reste limitée, qui plus est lorsqu'il s'agit de traiter des composés aromatiques lourds. La technique favorise un autre procédé: la sorption irréversible des composés organiques en surface des matrices de sol. Ces phénomènes de sorption sont très marqués en présence d'argile ou de matière organique naturelle dans le milieu et augmentent au cours du temps. Les résultats des analyses BET et DRX démontrent une modification structurale des surfaces minérales en présence au cours du traitement (effet de la phase de chauffe), favorisant le piégeage définitif des contaminants. Le traitement par oxydation à 120 °C s'apparente donc à un procédé de stabilisation des HAPs dans le sol et les sédiments.
Si le traitement vapeur peut entraîner la mobilisation de composés non volatils en milieu saturé lors de l'avancée du front de vapeur, le couplage d'un traitement oxydant semble assurer la sorption irréversible des composés aromatiques dans un milieu riche en argile et en matière organique naturelle. Pour valider l'efficacité du traitement oxydant vis à vis d'un mélange de contaminants il serait intéressant de répéter l'expérience en dynamique réalisée au chapitre précédent, en incluant une phase de traitement oxydant (saturation de la cellule en oxygène et mise en chauffe à 120 °C) suivie d'une phase de lixiviation (figure 4.40).

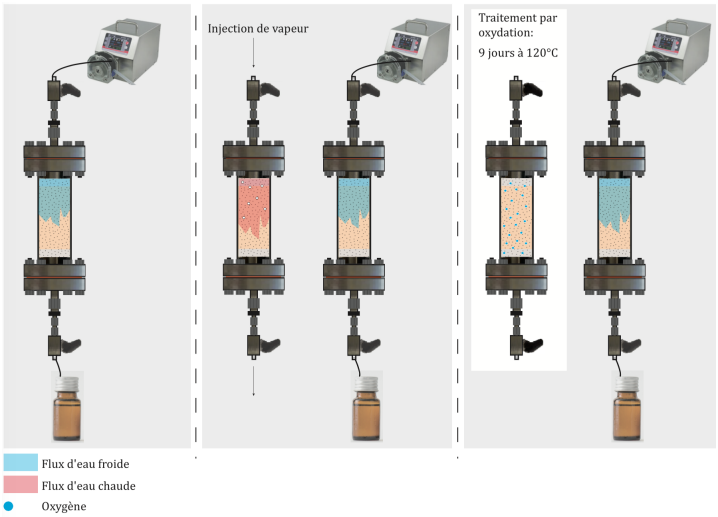


Figure 4.40: Perspective de traitement dynamique par ajout d'une phase oxydante

Chapitre 5

Application du procédé d'injection vapeur sur site couplé à la modélisation

5.1 Introduction

La volonté de développer et optimiser la technique DUS/HPO nécessite l'étude et la compréhension des phénomènes d'oxydation à basse température mais également du procédé d'injection de vapeur.
L'injection vapeur a pu être employée efficacement dans plusieurs cas de décontamination en zone non saturée. A l'inverse cette technique reste encore relativement peu employée en milieu saturé. La principale difficulté ici reste la prédiction de l'évolution de propagation de la vapeur en milieu poreux (Ochs, 2007).
Des essais d'injection de fluides chauds sur site expérimental ont donc été dimensionnés. Les objectifs recherchés visaient:

- à mieux comprendre le comportement de fluides chauds
- à tenter de générer une bulle de vapeur en zone saturée
- à établir un suivi en température de la zone impactée au cours du temps
- à comparer et optimiser les bilans énergétiques générés lors de différents cas d'étude.

5.2 Introduction aux transferts thermiques

5.2.1 Propriétés du milieu poreux

Quatre grandeurs que sont la porosité notée Φ, la perméabilité intrinsèque notée k, la conductivité hydraulique notée K et la capacité thermique notée C constituent les principales propriétés du milieu poreux. Si les trois premiers paramètres ont été définis dans le chapitre 2, le paragraphe suivant défini la notion de capacité thermique.
La capacité thermique noté C est une quantité extensive décrivant la capacité d'une substance à emmagasiner de l'énergie. On emploiera fréquemment la capacité thermique massique (c). Cette grandeur correspond à la quantité d'énergie qu'il faut apporter à

un corps pour élever sa température d'un degré kelvin. La capacité thermique massique s'exprime en J kg^{-1} K^{-1}. On distingue deux capacités thermiques massiques en thermodynamique: c_v lorsqu'on travaille à volume constant et c_p lorsque l'on travaille à pression constante.

5.2.2 Les modes de transfert thermique

Comme présenté au chapitre 2, deux modes de transfert sont prépondérants lors du transfert de chaleur au sein d'un aquifère: le transfert par conduction et le transfert par convection.
Le transfert par conduction s'exprime au travers de la loi de Fourier (équation 5.1 et 5.2).

$$\overrightarrow{\phi_{cond}} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \tag{5.1}$$

$$\phi_{S.cond} = -\lambda S \frac{\delta T}{\delta x} \tag{5.2}$$

Avec:	ϕ_{cond}	flux conductif de chaleur	(kg s^{-3})
	$\phi_{S.cond}$	flux conductif surfacique de chaleur	(m^2 kg s^{-3})
	λ	conductivité thermique du milieu	(W m^{-1} K^{-1})
	S	surface	(m^2)
	T	température	(K)

Le transfert par convection s'exprime par la loi définit à l'équation 5.3.

$$\overrightarrow{\phi_{conv}} = (\rho_f c_f) \overrightarrow{u} T \tag{5.3}$$

Avec:	ϕ_{conv}	flux convectif	(kg s^{-3})
	ρ_f	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	c_f	capacité thermique massique	(J kg^{-1} K^{-1})
	u	vitesse de Darcy	(m s^{-1})
	T	température	(K)

Ainsi on définit le flux thermique total comme suit:

$$\overrightarrow{\phi_T} = \overrightarrow{\phi_{cond}} + \overrightarrow{\phi_{conv}} \tag{5.4}$$

Avec:	ϕ_T	flux thermique total	(kg s^{-3})
	ϕ_{cond}	flux conductif	(kg s^{-3})
	ϕ_{conv}	flux convectif	(kg s^{-3})

En pratique on différencie deux types de convection: la convection libre et la convection forcée. La convection libre (naturelle) est un phénomène qui se produit lorsqu'un gradient induit un mouvement dans le fluide. Le gradient peut être de différente nature, telle la température ou la concentration d'un soluté. La convection forcée à l'inverse

est provoquée par une circulation artificielle (forage, infiltration) d'un fluide. Dans le phénomène de convection naturelle, le mouvement du fluide est dû aux variations de sa masse volumique provenant des échanges de chaleur entre le fluide et la paroi ou d'autres couches géologiques.
Dans le cas de l'injection d'eau chaude dans un sous sol, la densité de flux total pourra également s'écrire sous la forme suivante (équation 5.5).

$$\phi_{conv} = hS_s(T_s - T_{fl}) \tag{5.5}$$

Avec:	ϕ_{conv}	flux convectif	(W)
	h	coefficient d'échange convectif moyen	(W m^{-2} K^{-1})
	S_s	surface du grain	(m^2)
	T	température	(K)

Lorsque l'on établit l'équation de bilan thermique, une compétition entre les termes de conduction et de convection dans le fluide apparait. Une méthode permet alors d'estimer les rapports entre ces différentes contributions: l'analyse dimensionnelle. Cette analyse permet de déterminer de manière simple le coefficient d'échange convectif pour la plupart des problèmes rencontrés en pratique. La méthode d'analyse dimensionnelle repose sur le principe de l'homogénéité dimensionnelle des termes d'une équation. Ce principe est connu sous le nom de théorème de Vaschy-Buckingham ou théorème de groupements Π (Battaglia *et al.*, 2014). Pour appliquer cette analyse dimensionnelle en convection naturelle, un coefficient thermophysique doit être défini: le coefficient de dilatation thermique à pression constante (équation 5.6). Ce coefficient exprime la variation de densité d'un fluide avec la température à pression constante.

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\delta \rho}{\delta T}\right) \tag{5.6}$$

Avec:	β	coefficient d'expansion volumique	(K^{-1})
	V	volume	(m^3)
	T	température	(K)
	ρ	masse volumique	(kg m^{-3})

L'application de l'analyse dimensionnelle à la convection naturelle met en évidence différents nombres adimensionnels dont le nombre de Grashof (Gr) (équation 5.7) (Battaglia *et al.*, 2014).

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TV}{\nu^2} \tag{5.7}$$

Avec:	Gr	nombre de Grashof	(1)
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	β	coefficient d'expansion volumique	(K^{-1})
	T	température	(K)
	V	volume	(m^3)
	ν	viscosité cinématique du fluide	(m^2 s^{-1})

Or la viscosité cinématique s'exprime également comme le rapport entre la viscosité dynamique du fluide (μ) et la masse volumique du fluide (ρ). Ainsi on peut exprimer l'équation 5.8 comme suit:

$$Gr = \frac{g\rho^2\beta\Delta TV}{\mu^2} \tag{5.8}$$

Avec:	Gr	nombre de Grashof	(1)
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	β	coefficient d'expansion volumique	(K^{-1})
	T	température	(K)
	V	volume	(m^3)
	ρ	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	μ	viscosité dynamique du fluide	(kg m^{-1} s^{-1})

Ce nombre est un pré-requit important pour appréhender les phénomènes de propagation de vapeur en zone saturée. En effet, le développement d'une zone de vapeur dans un sous-sol est contrôlée par l'énergie nécessaire à apporter pour chauffer le milieu poreux jusqu'à la température de vapeur et la direction du flux de vapeur. Dans la zone non saturée, la direction du flux de vapeur est contrôlé pour l'essentiel par les gradients de pression et les hétérogénéités en perméabilité alors qu'en zone saturée celle ci est fortement influencée par la poussée d'Archimède combinée aux effets de l'hétérogénéité (Gudbjerg *et al.*, 2005). Dans un liquide on parle également de flottabilité pour désigner la poussée verticale dirigée de bas en haut qu'un fluide (gaz ou liquide) exerce sur un volume immergé. La flottabilité agit toujours dans la direction opposée à la gravité. La force de flottabilité étant proportionnelle à la différence de densité, plus la différence de température est grande entre le fluide et le corps, plus la force de flottabilité sera grande. Le nombre de Grashof se définit comme le rapport des forces de gravité sur les forces de viscosité.
L'intérêt de la partie qui va suivre a été de proposer des solutions techniques permettant de réduire les coûts financiers d'une technique d'injection vapeur, coûts largement impactés par le prix des infrastructures (puits). Pour se faire deux types de tests expérimentaux ont été imaginés. Un premier test d'injection vapeur précédé d'une phase de préchauffage par injection d'eau chaude (80 °C) a été réalisé. L'objectif affiché est de tenter de guider le front de vapeur à travers la zone préchauffée, d'augmenter le rayon d'influence et de réduire les coûts énergétiques et financiers (augmentation de la distance entre les puits et réduction du nombre de puits). Un deuxième test expérimental consistant à injecter de l'eau surchauffée, entraînant la création d'une bulle de vapeur sous l'influence du gradient de pression en présence. De même que pour le premier test une phase de préchauffage à l'eau chaude est réalisée. Ici encore l'objectif vise à réduire les coûts énergétiques.

5.3 Essais d'injection vapeur sur site

Le programme d'expérience a été divisé en deux grandes étapes. La première fut de caractériser les propriétés du sol et de l'aquifère (porosité, perméabilité, dispersivité), par réalisation d'un traçage au sein de la nappe libre (traçage au sel et à la fluorescéine).

Les résultats obtenus ont été couplés à des tests de modélisation pour déterminer les paramètres du milieu. La deuxième étape a visé à réaliser des expériences d'injection d'eau chaude au sein de l'aquifère selon différentes configurations. Lors de chaque test nous avons cherché à recréer une zone de vapeur dans le sous-sol.

5.3.1 Plan du site

Le terrain d'expérimentation se situe au sein de l'Ensegid (figure 5.1). L'expérience est réalisée sur une zone mesurant 24 m de longueur pour 16 m en largeur. Le sol est constitué d'une matrice hétérogène, essentiellement constituée de sable (grossier à fin), de gros graviers et d'un faible pourcentage d'argile. Une nappe libre est présente à 2,3 m de profondeur.

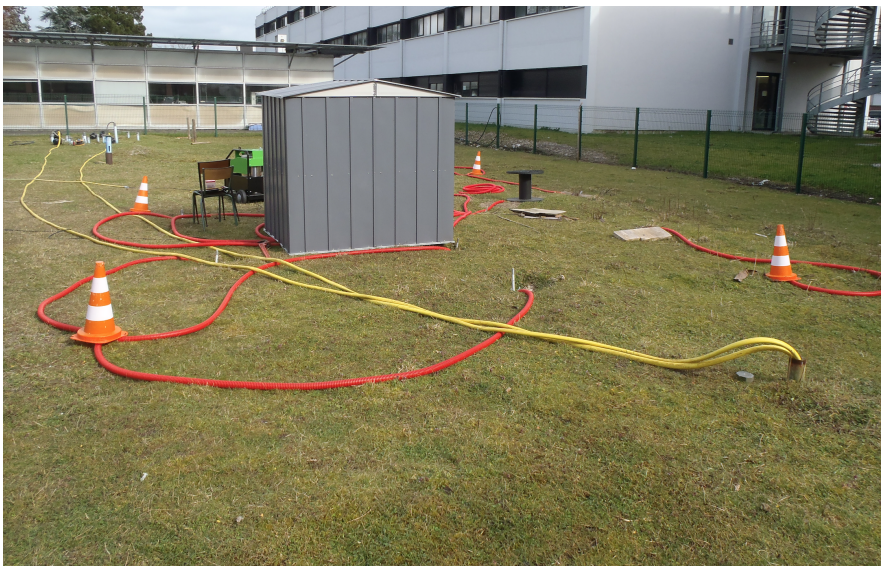


Figure 5.1: Photo du terrain expérimental - ENSEGID

5.3.2 Matériel et méthode

5.3.2.1 Description des puits

Puits d'injection et de pompage

Les puits d'injection et de pompage utilisés lors des tests d'injection vapeur ont été installés par une entreprise extérieure. La figure 5.2 présente la configuration de ces trois puits. Le puits d'injection noté P_{inj} est un puits métallique d'une profondeur de 5 m, crépiné sur 50 cm (de 4,5 m à 5 m de profondeur) et de diamètre interne égal à 5,5 cm. Les puits de pompage noté PP_{1-3} ont été employés lors du test de traçage et des essais d'injection d'eau chaude/vapeur 1 à 3. Il s'agit de puits PVC, d'une profondeur de 6 m, crépinés de 5 à 6 m et de diamètre interne 6 cm. Enfin le puits de pompage utilisé pour le test d'injection 4 et noté PP_4 est un puits métallique de profondeur égale à 5 m, crépiné sur 50 cm et de diamètre interne 8 cm.

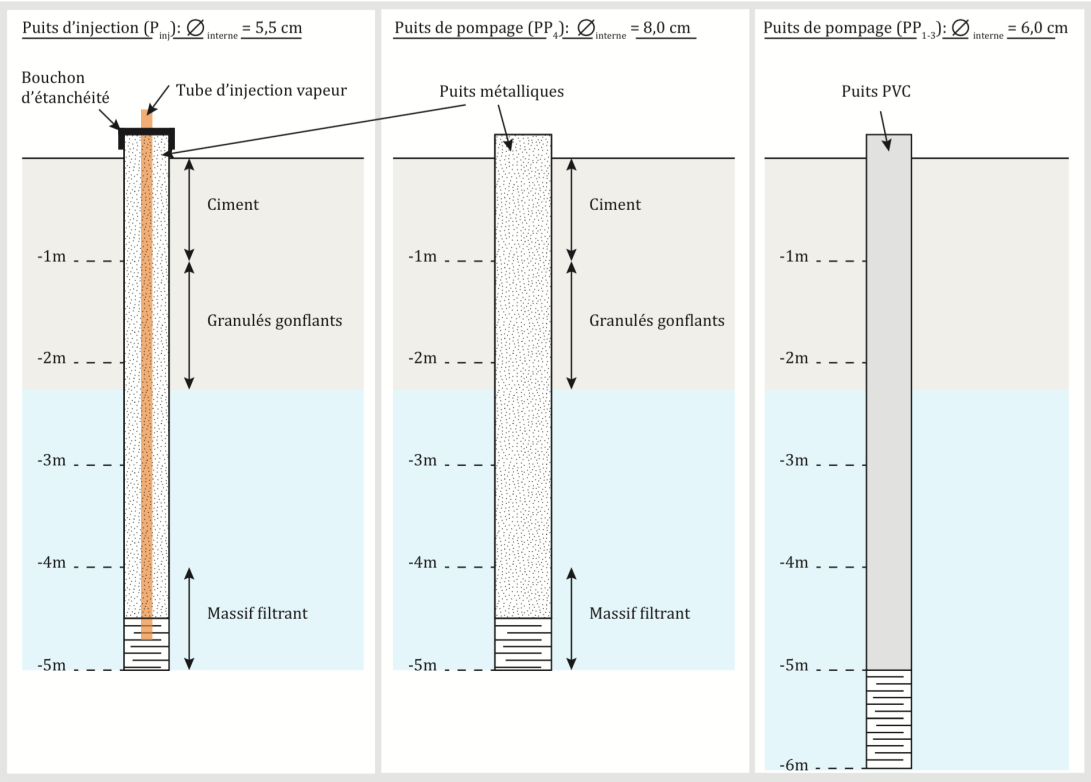


Figure 5.2: Configuration des puits d'injection et de pompage

Piézomètres pour le suivi de températures

Plusieurs piézomètres réalisés à partir de tubes PVC ont été installés au moyen d'une machine de forage à percussion hydraulique. Ces piézomètres ont un diamètre interne de 2 cm, sont crépinés sur 3 m de haut et recouverts d'une toile géotextile perméable.

5.3.2.2 Capteurs de température

Des thermocouples de type K sont positionnés à différentes profondeurs et différents endroits du terrain, pour permettre une acquisition des valeurs de température en plusieurs endroits du site. Pour l'acquisition l'ensemble des sondes sont reliées à un enregistreur de données (boitier Eltek 3600) capable de suivre les températures en 100 points. Cet enregistreur communique avec un ordinateur via le logiciel Darca.

5.3.2.3 Configuration traçage

Schéma général

Un traçage au sel et à la fluorescéine a été réalisé sur le terrain expérimental pour permettre la détermination des paramètres propres au sous-sol : porosité, perméabilité et dispersivité. La figure 5.3 présente le profil vertical de la zone en question.

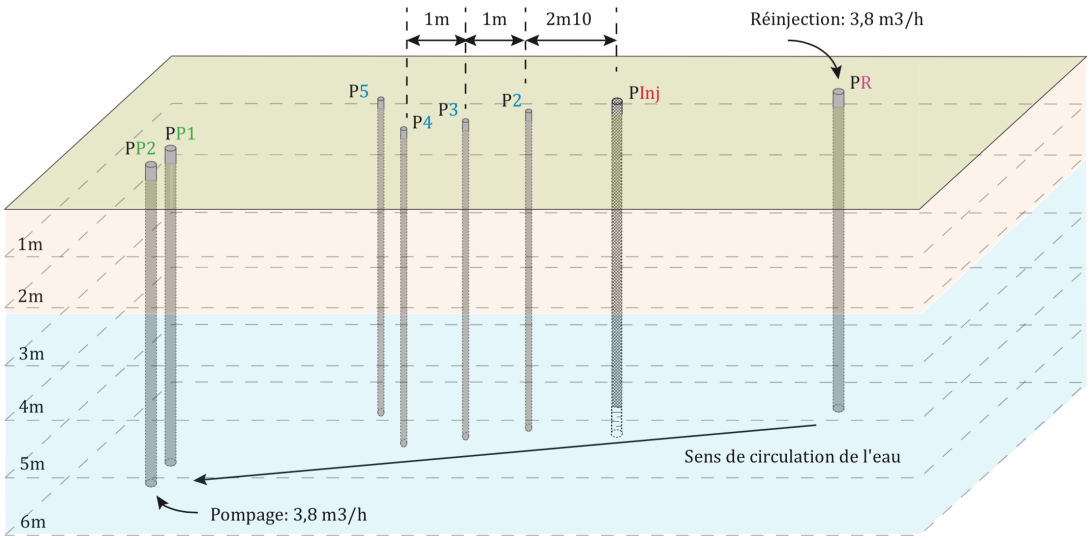


Figure 5.3: Configuration de l'essai de traçage

Puits d'injection, de pompage et de mesure

Le puits crépiné entre 4,6 m et 5,1 m de profondeur et noté P_{inj} a été utilisé comme puits d'injection.
Les puits P_2, P_3, P_4 et P_5 correspondent aux puits de mesure. Lors du traçage, des échantillons d'eau ont été prélevés avant d'être analysés.
Les puits PP_i (puits de pompage) et PR (puits de recirculation) ont permis de créer une circulation forcée de la nappe en profondeur, entraînant le panache de traceur dans la direction désirée.

Solution de traceur

Une solution de 1 m^3 de traceur a été préparée dans une cuve plastique de cette même contenance. S'agissant d'un traçage au sel et à la fluorescéine la solution a été préparée à une concentration de 0,978 g L^{-1} en sel et de 197,3 µg L^{-1} en fluorescéine. L'expérience utilise deux traceurs afin de maximiser les chances d'obtention de résultats exploitables et cohérents.

Pompes

Deux pompes de surface prélevant dans les puits PP_1 et PP_2 ont permis d'assurer une circulation forcée de la nappe libre, en maintenant un débit constant de pompage respectivement égal à 2,1 et 1,7 m^3 h^{-1}.
Une pompe de surface a été utilisée pour injecter la solution de traceur dans le puits d'injection. Le débit d'injection mesuré à l'aide d'un compteur d'eau est égal à 0,452 m^3 h^{-1}.
Enfin une pompe péristaltique a permis d'assurer le prélèvement d'échantillons au sein des différents piézomètres pour être analysés.

Analyses

Un collecteur de fraction multiple (FC 203B, Gilson) connecté à un appareillage Crouzet et programmé via le logiciel Millenium permet le prélèvement continu de plusieurs échantillons d'eau. Les intervalles d'échantillonnage et les volumes à prélever sont paramétrés via le logiciel. Des mesures de conductivité et de fluorescence de chaque échantillon prélevé sont réalisés par emploi d'une sonde de conductivité de marque Thermo et d'un spectromètre Turner Designs. Préalablement à toute analyse, des gammes étalons ont été réalisés à partir de la solution en traceur diluée par de l'eau de la nappe phréatique.

5.3.2.4 Essais 1 à 3 selon la première configuration d'injection eau chaude/vapeur

Schéma général

Trois essais d'injection vapeur ont été réalisés dans une configuration terrain telle que présentée sur les figures 5.4 et 5.5.

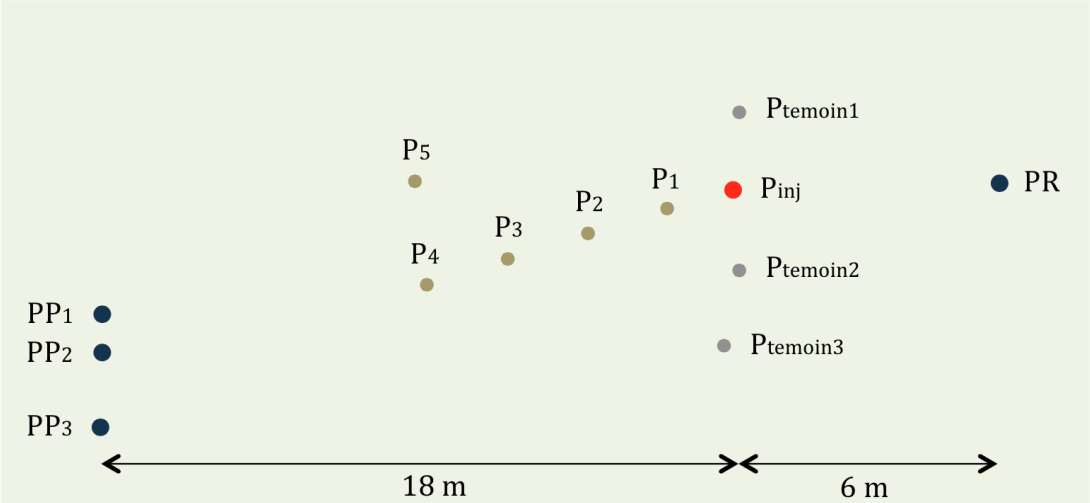


Figure 5.4: Configuration de la seconde injection d'eau chaude

Puits d'injection, de pompage et de mesure

Le puits noté P_{inj} crépiné entre 4,6 m et 5,1 m de profondeur a été utilisé comme puits d'injection.
Les puits P_1, P_3, P_4 et P_5 correspondent au puits de mesure. Plusieurs capteurs de température y sont positionnés.
Les puits PP_i (puits de pompage) et PR (puits de recirculation) ont permis de créer une circulation forcée de la nappe en profondeur, entraînant le panache d'eau chaude dans la direction désirée.

Chaudière vapeur

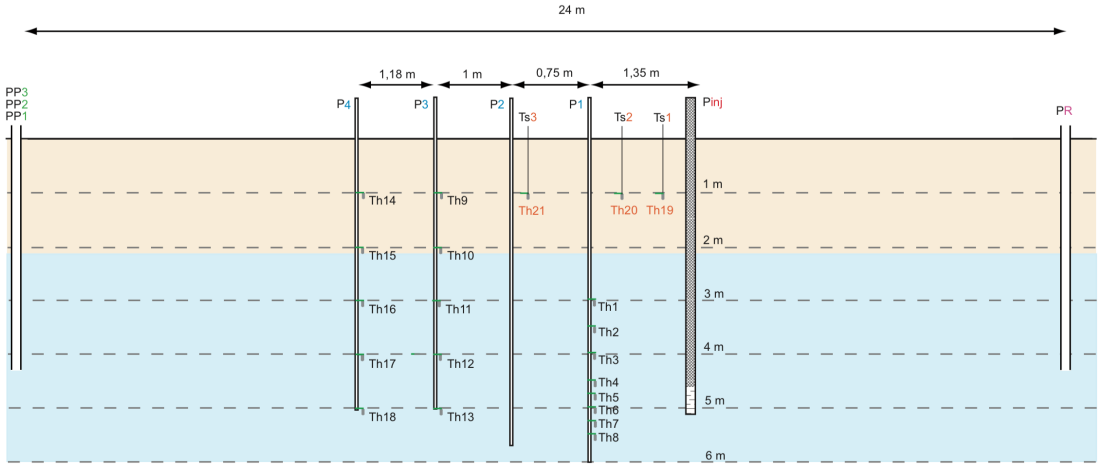


Figure 5.5: Configuration de la première injection d'eau chaude

La production d'eau chaude/vapeur est assurée par une chaudière alimentée en gasoil. Pilotée à distance via le logiciel Crouzet, la machine répète un cycle "chauffe" - "arrêt chauffe". L'alimentation en eau de la chaudière est régulée par une électrovanne. Le fonctionnement de l'ensemble de l'installation est couplé à une condition en température T_{max} à ne pas dépasser.

Pompes

Des pompes de surfaces (2 pour les expériences n° 1 et 2, et 3 pour le test d'injection n° 3) prélevant dans les puits PP_1, PP_2 et PP_3 et débitant respectivement un débit de 2,1, 1,7 et 3,1 $m^3\ h^{-1}$, ont permis d'assurer une circulation forcée de la nappe libre.

5.3.2.5 4ème essai selon la seconde configuration d'injection eau chaude

Schéma général

Le quatrième test d'injection a été réalisé dans une configuration un peu différente des trois premiers. De nouveaux puits d'injection et de pompage ont été mis en place à intervalle plus rapproché (figures 5.6 et 5.7).

Puits d'injection, de pompage et de mesure

Le puits P_{inj} crépiné entre 4,6 m et 5,1 m de profondeur a été utilisé comme puits d'injection.
Les puits P_1, P_2 et P_3 correspondent aux puits de mesure. Plusieurs capteurs de température y sont positionnés.
Les puits PP_4 et PR ont permis de créer une circulation forcée de la nappe en profondeur, entraînant le panache d'eau chaude dans la direction désirée.

Chaudière vapeur

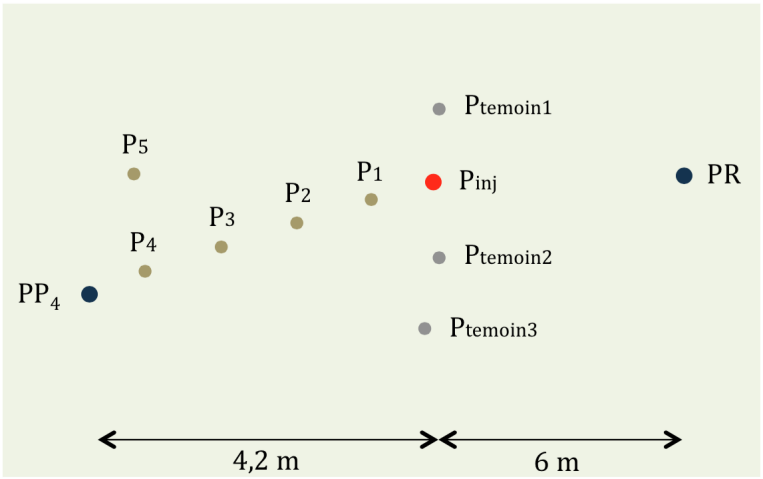


Figure 5.6: Configuration de la seconde injection d'eau chaude

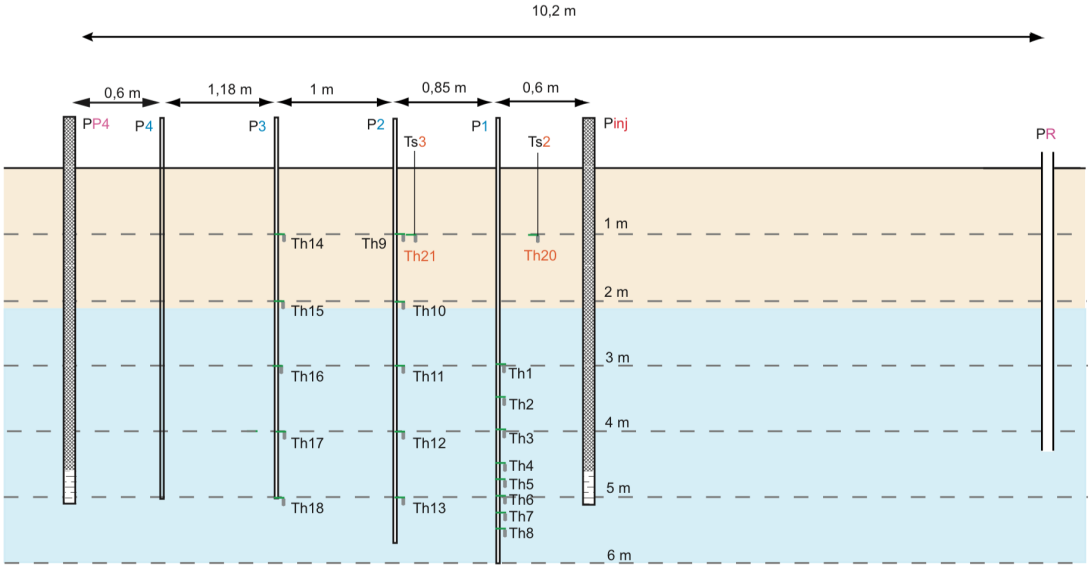


Figure 5.7: Configuration de la seconde injection d'eau chaude

La même chaudière que précédemment a été utilisée ici (paragraphe 5.3.2.5).

Pompes

Une pompe de surface, de débit égal à 0,8 m^3 h^{-1}, prélevant dans le puits PP_4 et réinjectant dans le puits PR a permis d'assurer une circulation forcée de la nappe libre.

5.3.3 Résultats et discussion

5.3.3.1 Traçage

L'ensemble de la campagne d'échantillonnage dans les P_2, P_3, P_4 et P_5 a duré 70 h. Les premiers échantillons d'eau ont été prélevés dans le puits P_2, 1h30 après le début d'injection de la solution de traceur dans le sous-sol. Les premières concentration signifiant l'arrivée des traceurs sont intervenues après 12h30 de mesure dans le puits P_2. Les échantillonnages couplés aux analyses ont été poursuivis dans P_3 puis P_4. Concernant le puits P_3, l'échantillonnage a été perturbé par le prélèvement d'eau encrassée. Les valeurs de concentration relevées dans les puits P_3 et P_4 sont très faibles tout au long de l'expérience, ne permettant pas de valider la présence de traceur en ces points. Un dernier point de mesure a finalement été réalisé en P_5, puits positionné en marge de l'écoulement principal imposé par la recirculation de la nappe. Des concentrations quantifiées ont permis d'identifier un second pic de concentration, reflétant ainsi la grande hétérogénéité du milieu.

Fluorescéine

La figure 5.8 présente l'évolution des concentrations en fluorescéine au cours du temps et à différentes profondeurs du puits P_2. Pour rappel le puits P_2 est positionné à 2 m du puits d'injection P_{inj}. A partir de 12 h d'expérience des concentrations en fluorescéine plus importantes commencent à apparaître en profondeur (5 m et 4,8 m) puis progressent verticalement vers des profondeurs de plus en plus faibles (4,6, 4,4 et 4,2 m). Les maxima de concentration obtenus pour les profondeurs de 5 et 4,8 m interviennent respectivement après 15h45 et 17h45 d'expérience, atteignant des valeurs de 121 et 127 µg L^{-1} en fluorescéine. La concentration maximale mesurée est de 150 µg L^{-1} et intervient à 4,6 m de profondeur. Le traceur initialement injecté avait une concentration de 197,3 µg L^{-1}. Ainsi la concentration maximale mesurée en P_2 équivaut à 75 % de celle injectée en P_{inj}. Cette différence de concentration peut facilement s'expliquer par une phase de dilution au sein de la nappe.

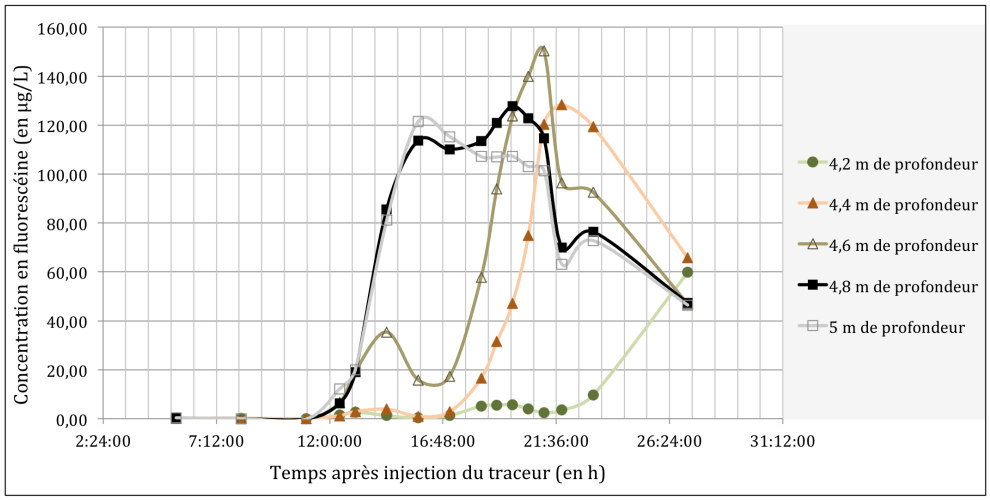


Figure 5.8: Variation des concentrations en fluorescéine au puits P_2

La figure 5.9 présente cette fois l'évolution des concentrations en fluorescéine au cours du temps et à différentes profondeurs du puits P_5. Les courbes de concentration y figurant présentent toutes une allure similaire. Des valeurs légèrement supérieures sont obtenues pour les échantillons les plus profonds. Les premières valeurs indiquant l'arrivée du traceur se situent vers 50h30 après injection. Les pics de concentrations atteints entre 58h et 61h après l'injection sont proches des 20 µg L^{-1}, soit 10 % de la concentration injectée en P_{inj}. Ceci peut également s'expliquer par une dilution lors du cheminement du traceur vers le puits 5 (distance P_{inj}-P_5: 4,4 m).

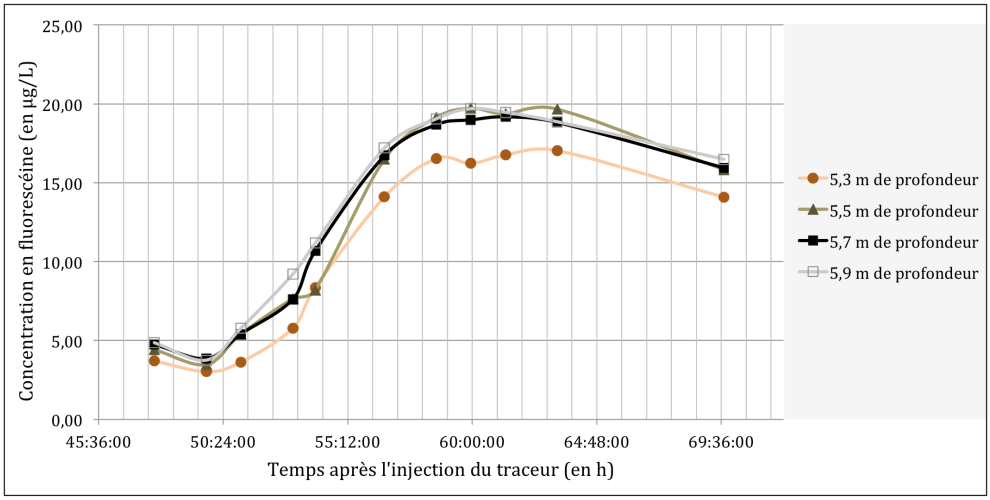


Figure 5.9: Variation des concentrations en fluorescéine au puits P_5

Sel

La figure 5.10 présente l'évolution des concentrations en sel au cours du temps et à différentes profondeurs du puits P_2. A partir de 12 h d'expérience les concentrations en sel augmentent rapidement pour les profondeurs allant de 4,8 à 5 m et plus progressivement aux profondeurs 4,2, 4,4 et 4,6 m. Un pic de concentration estimé à 1,04 g L^{-1} est atteint après 22 h d'expérience. Ce pic de concentration intervient au même moment pour les deux traceurs. D'autre part, par comparaison des figures 5.8 et 5.10 on observe un profil similaire dans l'évolution des concentrations en fluorescéine et en sel. La concentration en sel pour la solution mère injectée était de 0,978 g L^{-1}, or des valeurs légèrement supérieures ont été quantifiées. Deux hypothèses peuvent être avancées. Premièrement l'erreur peut être due à l'incertitude sur la mesure du fait notamment de la variation des températures au cours de l'expérience. Deuxièmement, il peut s'agir d'une légère évaporation des échantillons avant analyse entraînant une reconcentration en sel.
La figure 5.11 présente l'évolution des concentrations en sel au cours du temps et à différentes profondeurs du puits P_5.
Les courbes de concentration y figurant présentent toutes une allure similaire. Le pic de concentration en sel est observé un peu plus tardivement que le pic de fluorescéine au puits P_5. Une concentration maximale de 0,30 g L^{-1} est obtenue après 70 h d'expérience à 5,9 m de profondeur. Par ailleurs on observe un léger phénomène densitaire pour ce

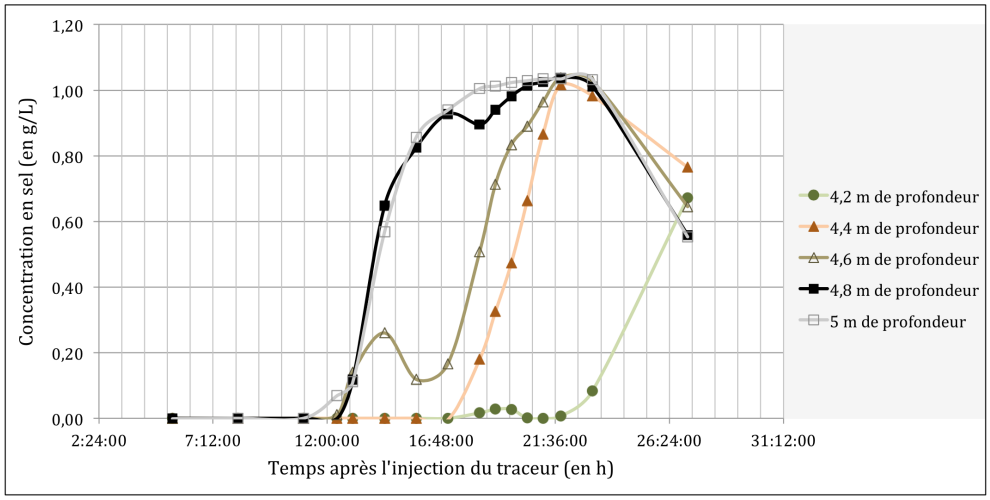


Figure 5.10: Variation des concentrations en sel au puits P_2

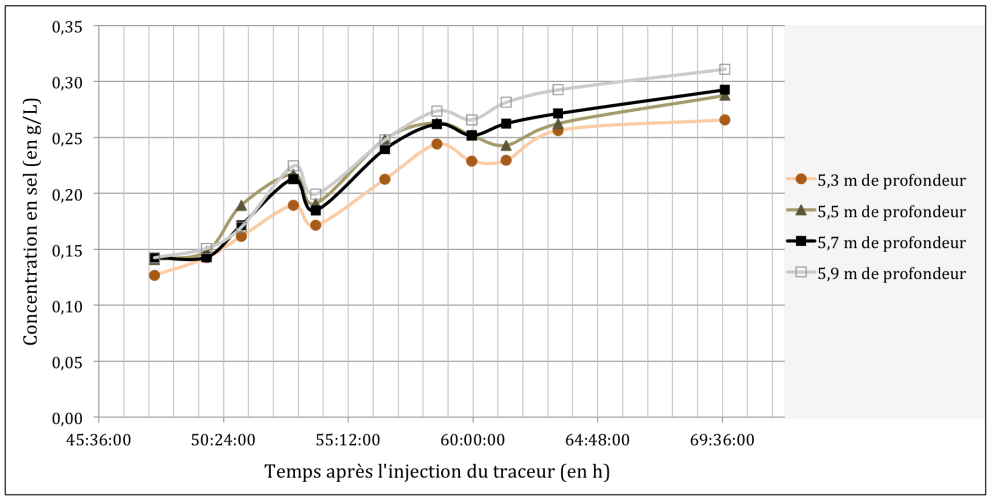


Figure 5.11: Variation des concentrations en sel au puits P_5

traceur. Les points de mesure les plus profonds (5,9 et 5,7 m) ont des concentrations supérieures à ceux se situant à 5,5 et 5,3 m. Ce phénomène s'explique par la différence de densité entre l'eau salée (traceur) et l'eau douce (nappe phréatique). Concernant la zone des puits P_3 et P_4 il est difficile de conclure par manque de mesures de concentration significative.

Discussion

La figure 5.12 présente l'évolution supposée du panache de traceur au sein du terrain expérimental, prenant en considération les différents résultats discutés ci-dessus.
La circulation imposée de la nappe est dirigée selon un axe parallèle à l'orientation de la série de puits P_{inj}, P_2, P_3 et P_4. Intuitivement on aurait pu penser que le panache suivrait une trajectoire rectiligne, partant du puits d'injection pour atteindre le puits

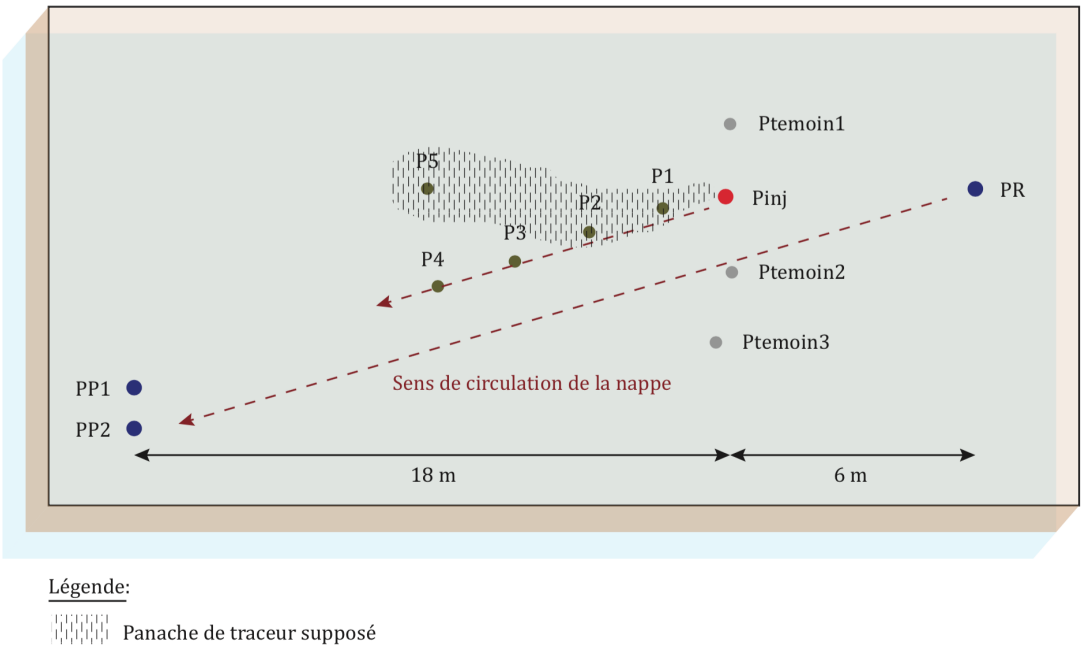


Figure 5.12: Evolution supposée du panache de traceur

P_4. L'expérience montre finalement que le traceur semble suivre initialement cette trajectoire (pic de concentration au puits P_2), avant de contourner la zone des puits P_3 et P_4 pour finalement rejoindre la zone du puits P_5. Ces résultats traduisent donc une forte hétérogénéité du milieu.

5.3.3.2 Essais d'injection eau chaude/vapeur 1 à 3

Dans ces premiers essais d'injection, l'objectif visé a été de préchauffer le sous-sol par injection d'eau chaude à 80 ˚C avant de poursuivre par l'injection de vapeur. La phase de préchauffage doit permettre de contrôler et orienter localement le développement du panache de vapeur, accroître le rayon d'influence et ainsi diminuer les coûts énergétiques de la technique.
Trois essais d'injection ont été réalisés selon la première configuration d'expérience décrite à la section 5.3.2.4. Lors de chaque test de nouvelles améliorations techniques ont été apportées à l'équipement utilisé. L'ensemble du dispositif est contrôlé à distance via le logiciel Crouzet. La chaudière répète un cycle "chauffe" - "arrêt chauffe". L'état "chauffe" active une électrovanne permettant l'alimentation en gasoil du générateur et par conséquent la production d'eau chaude. L'état "arrêt chauffe" coupe l'alimentation en gasoil tout en maintenant une circulation d'eau froide dans la machine.
Les résultats présentés sur les figures 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16 correspondent aux données de température extraites de la troisième expérience d'injection, expérience la plus aboutie. La figure 5.13 expose l'évolution des températures au puits d'injection noté P_{inj}.
Ayant validé expérimentalement lors des expériences 1 et 2 la capacité à préchauffer le sous-sol à 80 ˚C, la phase de préchauffage a été relativement courte dans cette troisième expérience et fixée à 95 ˚C. Lors des deux premiers tests des soucis techniques intervenus

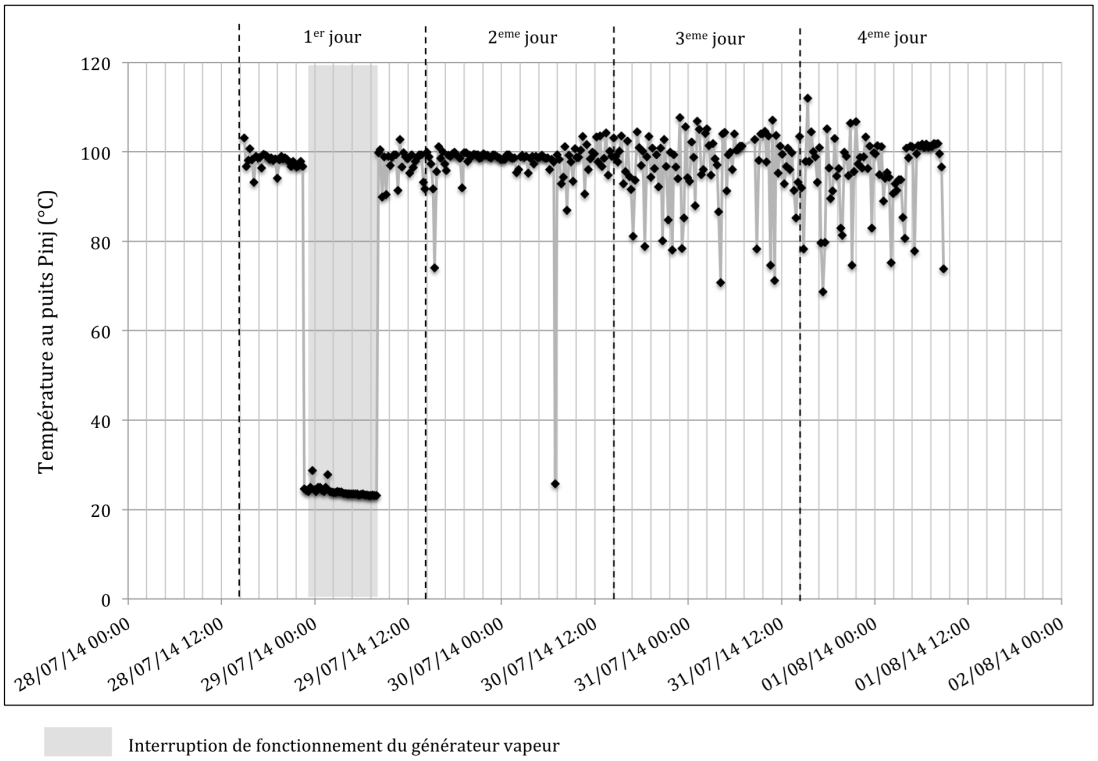


Figure 5.13: Evolution des températures au puits Pinj - 1ère configuration

au cours de l'expérience n'ont pas permis l'injection d'une bulle de vapeur à 1m30 de distance du puits d'injection, objectif fixé pour ce 3ème essai. L'expérience a débuté le lundi 28 Juillet 2014 à 10h40 et a été arrêtée le vendredi 1 Août 2014 à 14h. Lors de la première nuit un problème d'alimentation du réservoir est survenu entraînant une coupure du fonctionnement de chauffe de la machine. En conséquence de l'eau froide a été injectée durant 9 h dans le sous-sol, provoquant un refroidissement au voisinage du puits d'injection. L'arrêt de la chauffe est mis en évidence dans la zone grisée représentée sur la figure 5.13.
La figure 5.14 présente l'évolution des températures au puits P_1. Quatre sections sont identifiables sur cette courbe. La première correspond à l'arrivée de la chaleur au voisinage du puits P_1 et à la montée progressive des températures. A 17h55 soit 7h après le début de l'injection une température de 95 ˚C est atteinte pour les profondeurs de 4 m, 4,5 m et 4,75 m. La deuxième section correspond à la chute des températures induite par l'arrêt de fonctionnement du générateur. Environ 2 h après la remise en fonctionnement de la chaudière, les températures remontent progressivement jusqu'à revenir se stabiliser à 95 ˚C. L'injection se poursuivant et la quantité de chaleur s'accumulant, les températures deviennent très vite supérieures à 100 ˚C jusqu'à atteindre à 4,5 m de profondeur (thermocouple th4) une température de 103 ˚C. A cette température il ne s'agit toutefois pas de vapeur. La nappe étant positionnée à 2,5 m de profondeur la pression opérant localement au niveau du thermocouple th4 est de 1,2 bar et par conséquent le point d'ébullition de l'eau est égal à 105 ˚C. Enfin dans une quatrième et dernière phase le cycle vapeur "marche" - "arrêt marche" du générateur a été modifié dans le but d'augmenter sensiblement la température d'injection. Malheureusement des

soucis techniques (fermeture répétée de l'électrovanne contrôlant l'alimentation en eau de la chaudière, déclenchement de la soupape de sécurité) ont entrainé progressivement une diminution du débit d'injection ne permettant pas d'apporter l'énergie nécessaire à la formation d'un panache de vapeur dans un sous-sol.
La figure 5.15 présente l'évolution des températures au voisinage du puits P_3.

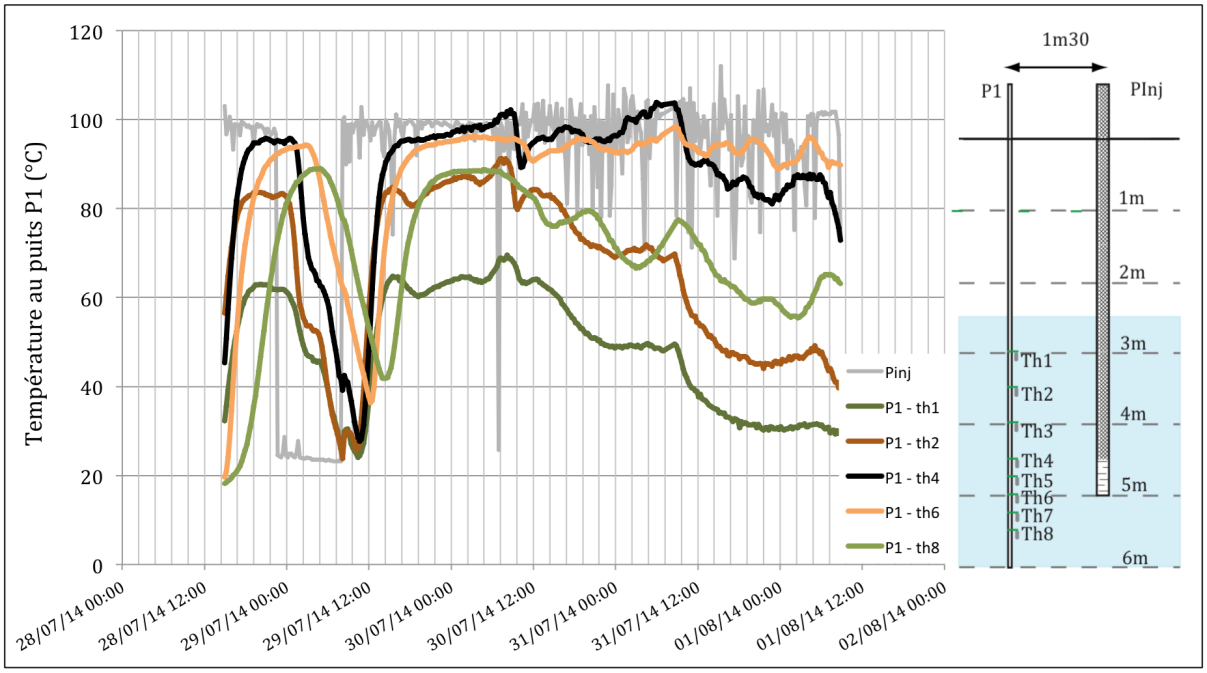


Figure 5.14: Evolution des températures au puits P1 - 3ème essai

Les courbes expérimentales présentées mettent en évidence un effet densitaire marqué par la propagation de la chaleur. Ainsi à 4 m de profondeur la température reste égale à 23 ˚C alors qu'elle atteint 75 ˚C au maximum à 2 m de profondeur. La température du thermocouple th10 suit la même évolution que celle des thermocouples positionnés au puits P_1. A cette profondeur la diminution de la température causée par l'arrêt de la machine est observable 17 h après son disfonctionnement.
Enfin les températures relevées au puits P_4 sont présentées sur la figure 5.16. Pour rappel le puits P_4 est positionné à 4,10 m du puits d'injection. A 4,5 m de profondeur une stabilisation des températures est observée 26 h après le début de l'injection (température de 30 ˚C). A 2,5 m de profondeur la température se stabilise aux alentours des 40-45 ˚C.
En conclusion les essais réalisés dans cette configuration ont permis de valider la faisabilité de préchauffage d'une zone de sol ciblée, à une température définie et pour un rayon d'influence supérieur à 3 m. La recirculation forcée de la nappe permet d'orienter le panache de chaleur dans la direction souhaitée, limitant ainsi le nombre de puits de mesure nécessaires. D'un point de vue pratique, le matériel et le protocole d'expérience nécessaire à l'injection d'eau chaude ont pu être validés. Les puits de prélèvements et de mesures mis en place sur le terrain permettent de suivre correctement l'avancée et la remontée du front de chaleur en profondeur. En revanche malgré les améliorations apportées tout au long des trois essais réalisés, le dispositif utilisé n'aura pas permis

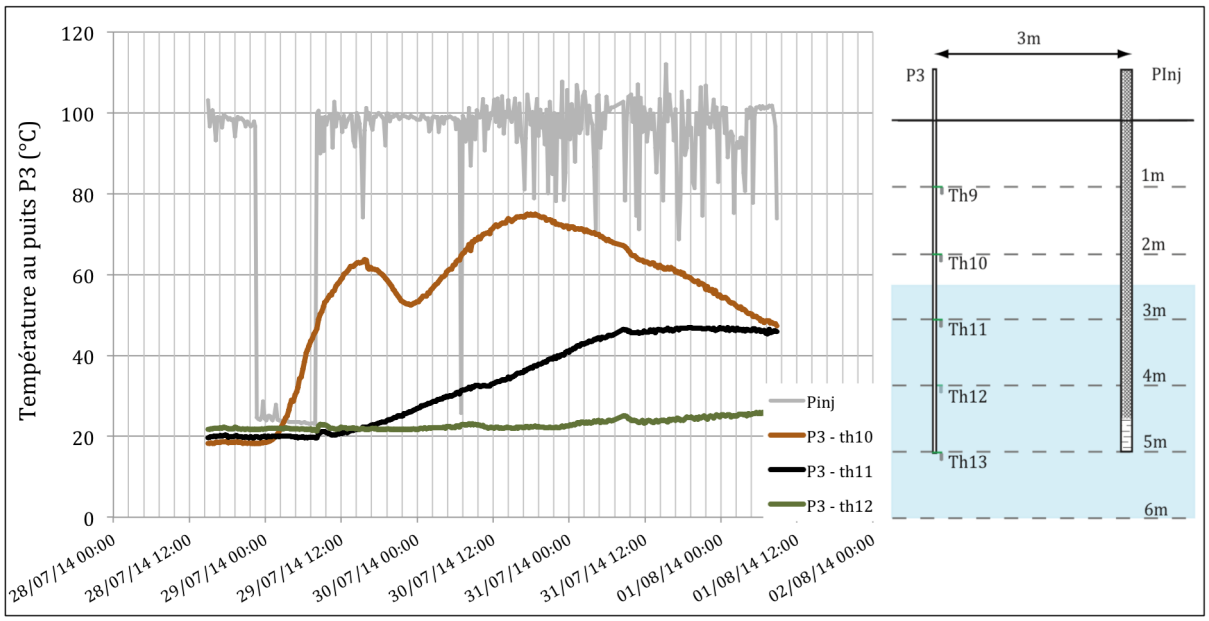


Figure 5.15: Evolution des températures au puits P3 - 3ème essai

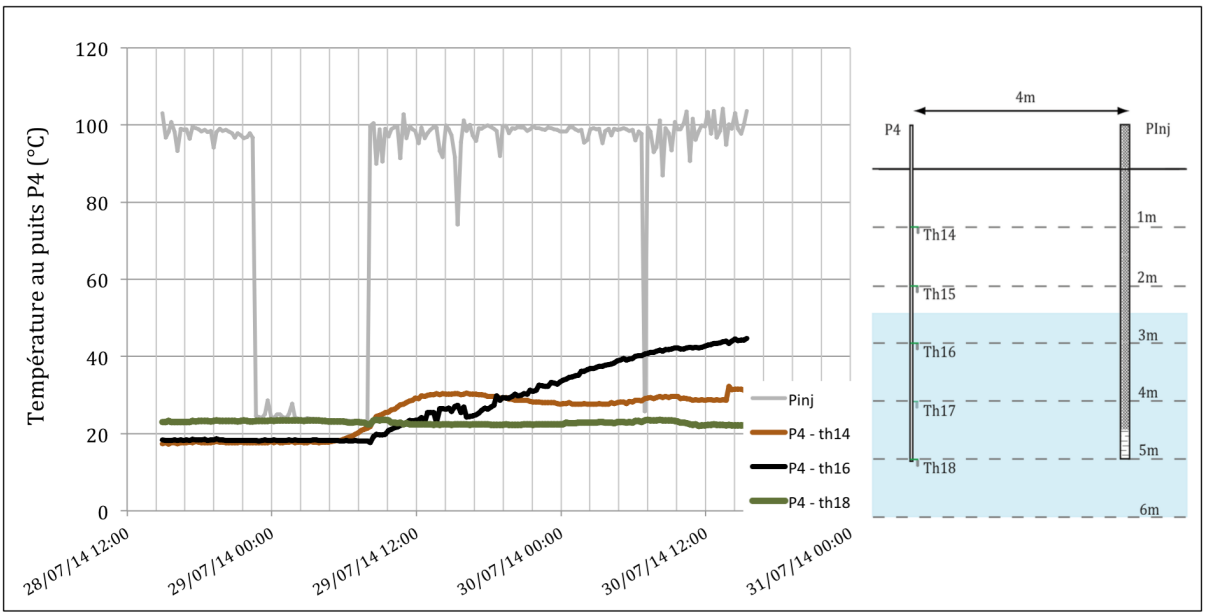


Figure 5.16: Evolution des températures au puits P4 - 3ème essai

de créer une bulle de vapeur en profondeur. Ainsi les résultats ne permettent pas de conclure sur l'influence de ce préchauffage vis à vis d'une différence de comportement du panache de vapeur.
Pour une meilleure visualisation des résultats, le développement du panache de chaleur observé lors du 3ème essai et décrit ci-dessus est résumé sur la figure 5.17 à travers 4 coupes transverses obtenues pour 4 temps d'expérience déterminés (6 h, 12 h, 1 jour et

2 jour d'injection). Il faut noter par ailleurs qu'entre 12 h et 1 jour d'injection est survenue une interruption de la chauffe du générateur (9 h d'injection d'eau froide) puis une reprise de l'injection. Le panache de vapeur se développe verticalement et horizontalement, laissant entrevoir un effet densitaire variant au cours du temps. L'ensemble de ces résultats expérimentaux seront comparés par la suite aux résultats de modélisation.

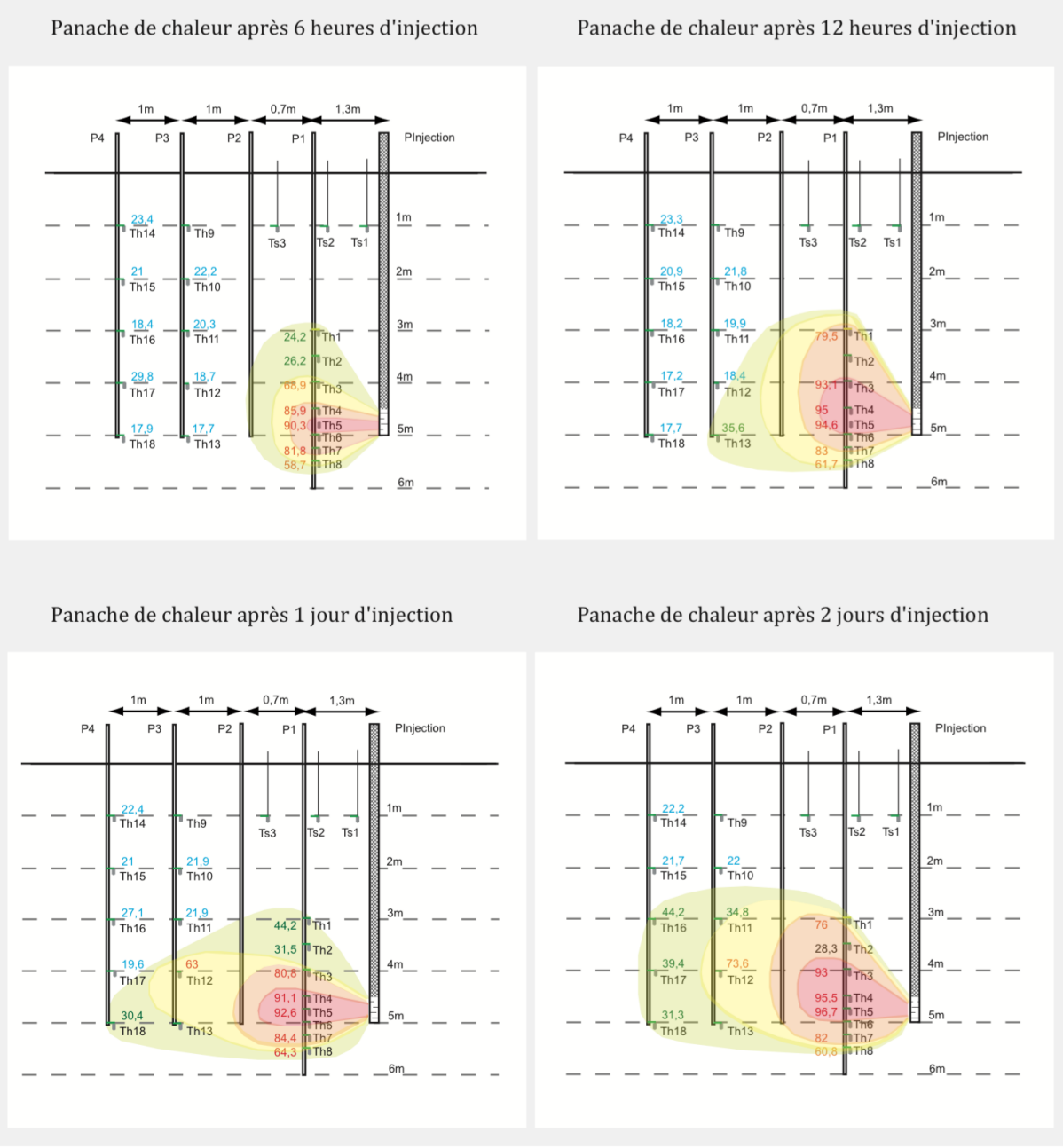


Figure 5.17: Evolution du panache d'eau chaude après différents temps d'injection - 1ère configuration

5.3.3.3 4ème essai d'injection eau chaude/vapeur

Dans ce 4ème essai la phase de préchauffage à l'eau chaude et suivie d'une phase d'injection d'eau chaude surchauffée.
Les figures 5.18, 5.19 et 5.20.présentent l'évolution des températures au puits P_1, P_2 et P_3. Lors de ce nouvel essai de nouveaux soucis techniques sont venus contrariés l'expérience empêchant toute montée en température à plus de 80 °C. Le rapprochement des puits de mesure lors de cette nouvelle configuration facilite la lecture des résultats et l'analyse du comportement de propagation du front de chaleur en profondeur.

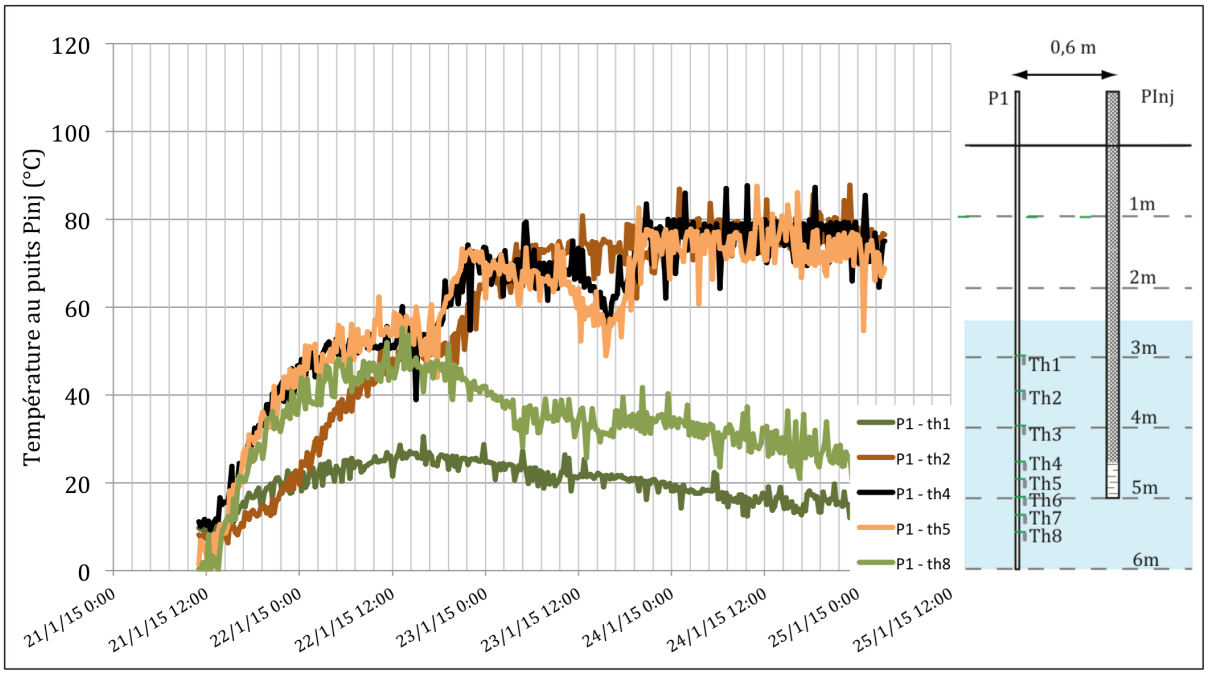


Figure 5.18: Evolution des températures au puits P1 - 4ème essai

Malgré les faibles températures atteintes cette nouvelle configuration met en évidence l'influence du pompage sur le transfert de chaleur. Dans cette deuxième configuration les puits d'injection et de pompage sont espacés de seulement 4 m (18 m lors de la première configuration). Les températures maximales atteintes au 3ème puits de mesure sont proches des températures enregistrées au puits P_1. Par comparaison, dans la première configuration d'injection des variations de 20 °C ont été enregistrées entre les puits de mesure P_1 et P_3 (respectivement à 1m30 et 3m du puits d'injection).
Au final cette partie expérimentale n'a pas permis d'aboutir à l'ensemble des objectifs fixés initialement mais nous a permis à défaut de nous confronter aux problématiques plus complexes des essais expérimentaux sur site. Plusieurs problèmes sont intervenus lors des différents tests d'injection (trop faible débit d'injection, surchauffe du générateur entraînant la fermeture de l'alimentation en eau du circuit ou encore la montée en pression dans l'installation et le déclenchement de la soupape de sécurité). Toutefois les données de température récupérées ont servi de base expérimentale à la suite de l'étude (modélisation et bilans énergétiques).

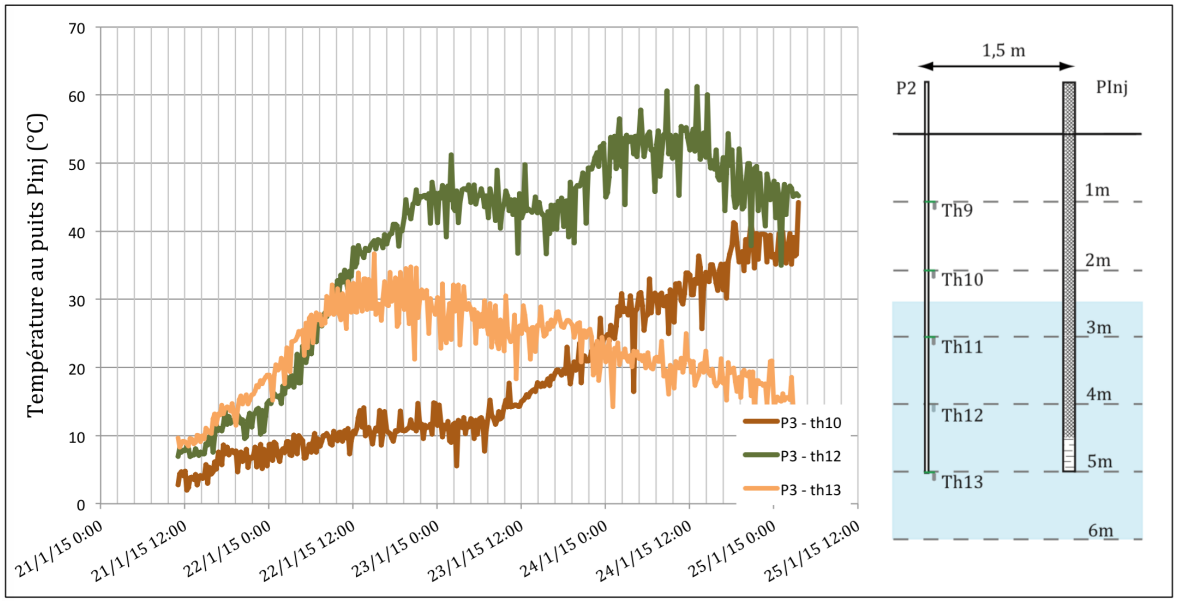


Figure 5.19: Evolution des températures au puits P2 - 4ème essai

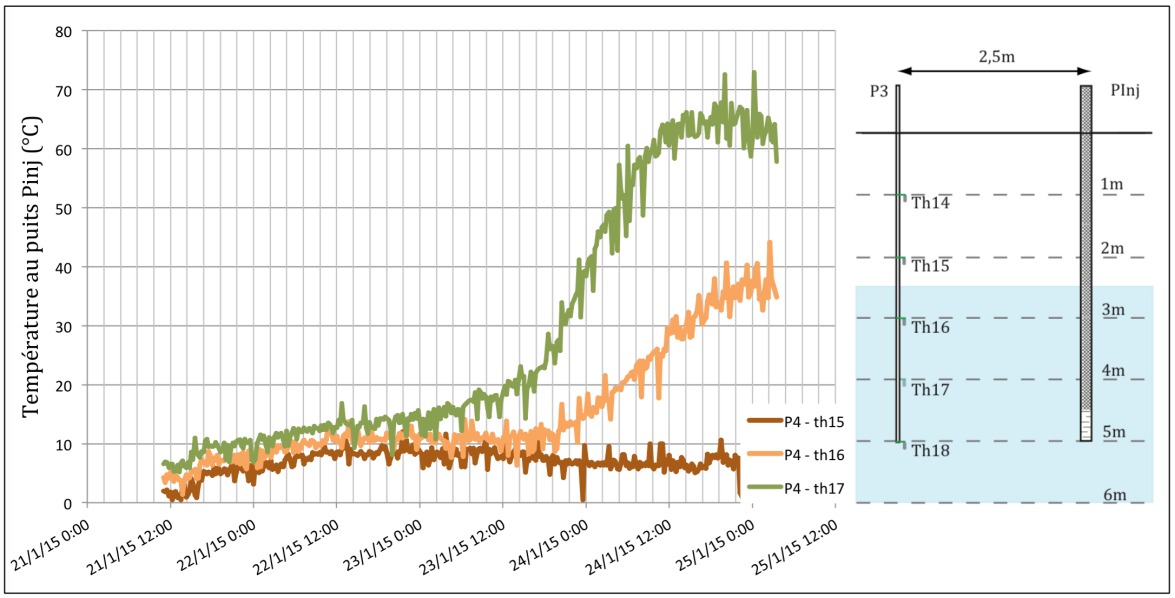


Figure 5.20: Evolution des températures au puits P3 - 4ème essai

5.4 Modélisation

Dans cette section des tests de modélisation ont été réalisés pour simuler et appréhender les mécanismes prépondérants dans la migration de traceur, d'eau chaude et de vapeur dans un sous-sol. Trois logiciels ont été utilisés: Feflow, MT3DMS couplé à Seawat et Dumux (Flemisch *et al.*, 2007). Afin de prendre en compte la densité Modflow et MT3DMS sont couplés à l'aide du logiciel Seawat, par la suite, cette configuration sera nommée MT3DMS.

Ces logiciels sont basés sur les mêmes équations de transport mais ont des structures différentes (respectivement: éléments finis, différences finies, volumes finis) et des potentialités différentes (respectivement: transport/chaleur, transport/chaleur, multiphasique/chaleur).
La comparaison de ces logiciels doit permettre en premier lieu de déterminer si le mode de résolution choisi est le bon (les différents modèles devraient fournir des résultats comparables). Deuxièmement, chaque modèle à des capacités spécifiques: MT3DMS peut gérer de faibles dispersivités, Feflow des profils de maillages variés, et Dumux permet de réaliser des écoulements multiphasiques.

5.4.1 Modélisation - injection de traceur

5.4.1.1 Intercomparaison des logiciels Feflow et MT3DMS pour la modélisation d'injection de traceur

Un premier test de modélisation 2D selon une coupe verticale a permis de comparer et de calibrer les paramètres adéquats pour la réalisation d'une modélisation de traceur. Le modèle utilisé est décrit à la figure 5.21. La résolution de la grille est de 0,1 m*0,1 m et le modèle mesure 10 m en longueur et 3 m en largeur. Trois flux sont injectés dans le milieu via le bord gauche du domaine. Les flux 1 et 3 simulent une recirculation d'eau en profondeur alors que le flux 2 simule une injection de traceur. Le milieu est isotrope et les conditions limites sont renseignées sur la figure 5.21.

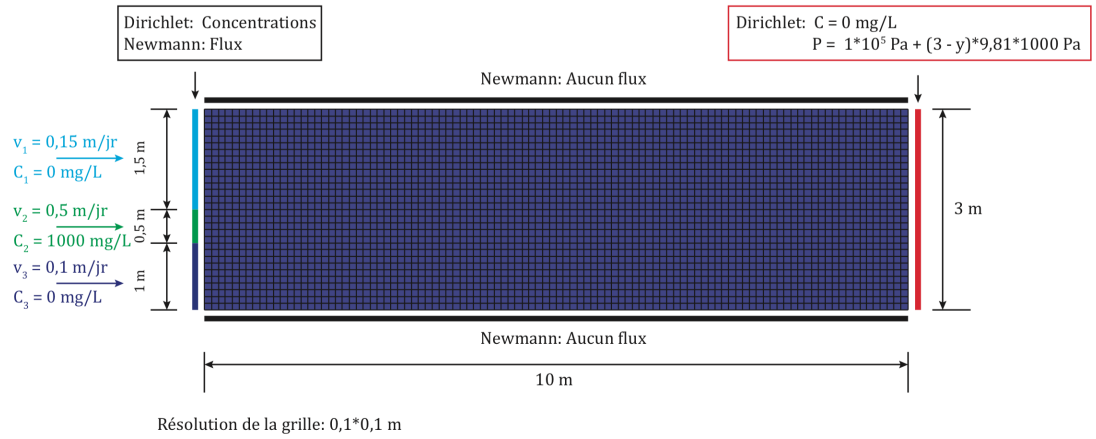


Figure 5.21: Profil modèle 2D traceur

Les paramètres généraux du milieu sont renseignés dans le tableau 5.1.
Un test d'injection en concentration a été réalisé selon le modèle présenté. La figure 5.22 présente l'évolution des concentrations selon l'axe des z à 1 m de distance du bord gauche (injection des différents flux). La courbe orange matérialise les résultats obtenus via le logiciel MT3DMS et les courbes verte et bleue via le logiciel Feflow. Feflow permet de travailler en conditions "Full upwinding" ou "No upwinding", paramètre qui va influer sur la dispersion plus ou moins grande des flux de concentration ou de chaleur. La courbe verte présente donc les résultats obtenus avec Feflow pour un mode "No upwinding" et la courbe bleue les résultats avec Feflow pour un mode "Full upwinding". Pour travailler avec de faibles dispersivités, MT3DMS est configuré en

Table 5.1: Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D traceur

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Verticale, aquifère confiné 2D
Durée d'injection	5 jours
Concentration de référence	0 mg L^{-1}
Paramètres du sous-sol	
Porosité effective	0,25
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité longitudinale	0,1 m
Dispersivité transversale	0,005 m

mode TVD (Total Variation Diminishing) pour l'advection, ce qui donne les mêmes résultats que les méthodes particulaires (MOC Method of characteristic) mais permet de mieux conserver la masse.

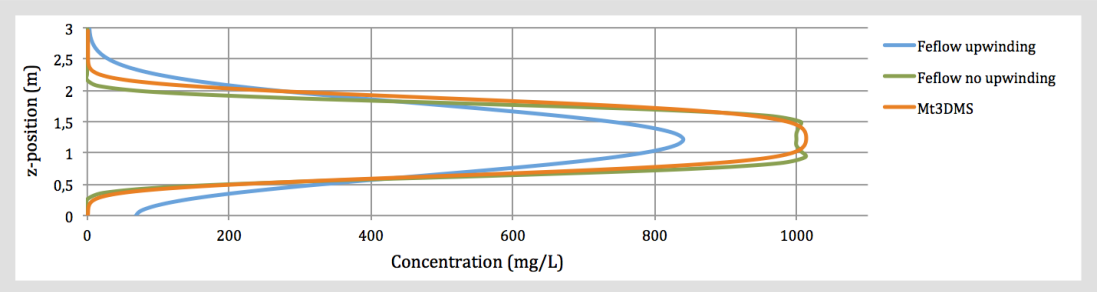


Figure 5.22: Profil de concentration à x=1m selon l'axe des z

Les résultats mettent en évidence une très bonne corrélation des courbes de concentration orange et verte (mode "No upwinding", dispersion faible). En mode "Full upwinding" le logiciel Feflow entraîne une plus grande dispersion des concentrations et de ce fait après 5 jours d'injection les concentrations maximales atteignent 830 mg L^{-1}. Pour les futurs tests de modélisation le mode "No upwinding" a été retenu pour Feflow et le mode TVD retenu pour MT3DMS.

5.4.1.2 Modélisation 3D du test de traçage

La phase de modélisation de l'expérience de traçage doit permettre de déterminer précisément la valeur des paramètres du sous-sol à savoir: porosité, conductivité hydraulique et dispersivité.
Les logiciels MT3DMS et Feflow ont été utilisé pour réaliser cette simulation. Un domaine fictif aux dimensions 40 m*50 m*5 m (respectivement selon les axes x*y*z) a été créé. Sur les faces avant et arrière du modèle des conditions de Dirichlet en charge hydraulique (respectivement égales à 5,1 m et 5,0 m) imposent un sens de circulation naturel de la nappe en profondeur du puits de recirculation PR vers les deux puits de pompage. Le modèle s'inscrit dans la configuration d'un milieu isotrope et homogène.

Le tableau 5.2 répertorie les paramètres généraux du sous-sol renseignés lors du test de modélisation.

Table 5.2: Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D traceur

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Aquifère confiné 3D
Durée d'injection	3 jours
Concentration de référence	0 mg L^{-1}
Paramètres du sous-sol	
Porosité effective	0,2
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité longitudinale	0,05 m
Dispersivité transversale	0,005 m

Il a été choisi de fixer une valeur de dispersivité très basse au vu de l'allure des courbes de concentrations obtenues expérimentalement. La charge hydraulique initiale appliquée sur l'ensemble du modèle est de 5 m. La concentration initiale en traceur sur l'ensemble du domaine est de 0 g L^{-1}.
La figure 5.23 représente l'évolution des concentrations obtenues par MT3DMS (ligne marron), par Feflow (ligne bleue) après l'étape de calage et expérimentalement (points orange) au puits de mesure P_2. Le calage a été essentiellement effectué sur la porosité effective et sur la dispersivité notamment verticale.

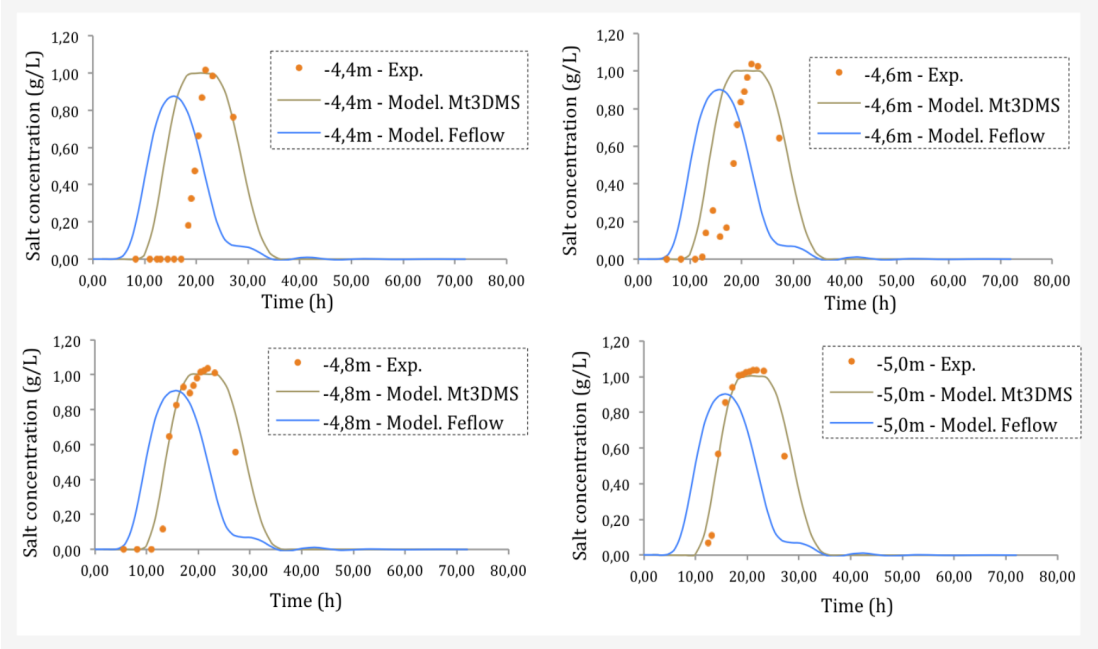


Figure 5.23: Modélisation du test de traçage via les logiciels Feflow et MT3DMS au puits P_2

Les résultats expérimentaux et par simulation avec MT3DMS mettent en évidence une bonne corrélation du pic de concentration au puits P_2 et aux profondeurs -4,8 m et -5,0 m. Néanmoins certaines différences subsistent et sont visibles lorsque l'on remonte verticalement aux profondeurs -4,4 m et -4,6 m. Sur ces points le front de chaleur mesuré arrive plus tard que sur le modèle homogène mais présente la même descente. Cette différence peut s'explique par l'hétérogénéité du terrain ou encore par des effets densitaires très marqués qui ne seraient pas pris en compte dans le modèle. D'autre part on note que pour modéliser la forme de la courbe du traceur la dispersivité du milieu est très faible.
Ce paramètre pose problème pour obtenir un meilleur calage du modèle sous Feflow. Ce logiciel travaille en éléments finis et de ce fait a du mal à gérer les dispersivités très faibles. De ce fait la modélisation sous Feflow conduit à des courbes plutôt chaotiques. Pour modéliser les résultats au puits P_5 on fait l'hypothèse d'un terrain homogène où la propagation du traceur serait rectiligne. On s'affranchit ainsi des problèmes d'hétérogénéités du milieu. On compare ici les résultats obtenus par modélisation en P_4 avec les résultats expérimentaux obtenus en P_5 (voir figure 5.24).

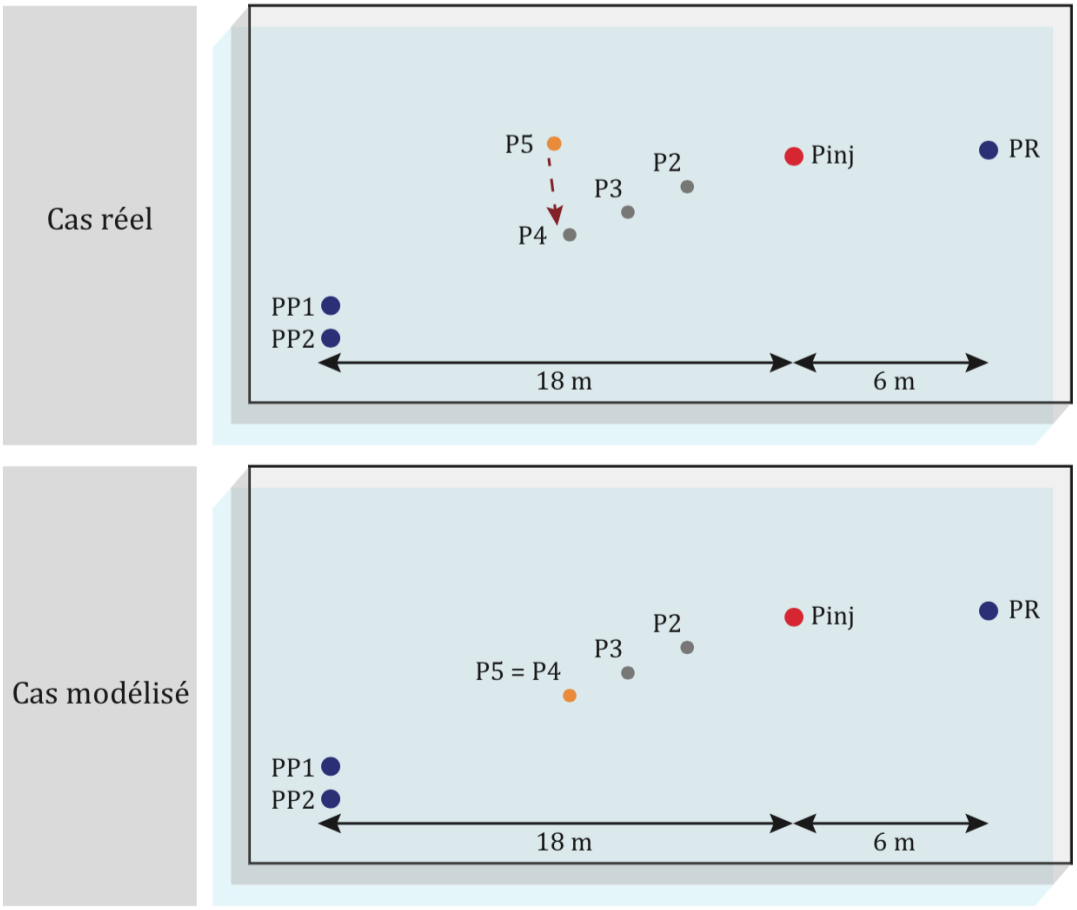


Figure 5.24: Nouvelle configuration terrain pour la modélisation du traceur au puits P_5

La figure 5.25 représente l'évolution des concentrations obtenues par MT3DMS (ligne marron) et expérimentalement (points orange) aux puits de mesure P_5.

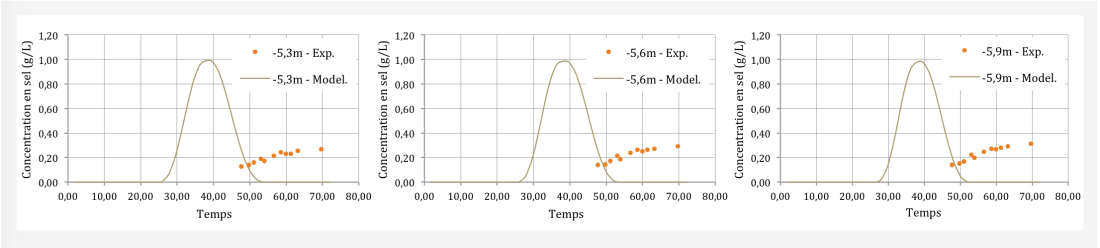


Figure 5.25: Modélisation du test de traçage via le logiciel MT3DMS au puits P_5

Il apparait que les résultats obtenus ne concordent pas. Expérimentalement le traceur arrive plus tard au puits de mesure et qui plus est à des concentrations beaucoup moins importantes. L'hétérogénéité du terrain influence grandement la propagation du traceur et reste difficile à appréhender par modélisation avec un seul forage situé dans la zone où se propage le traceur.
Toutefois pour la reproduction du test d'injection de chaleur par modélisation le paramètre de porosité du milieu sera fixé à 0,2.

5.4.2 Modélisation - injection d'eau chaude

5.4.2.1 Intercomparaison des logiciels Feflow et MT3DMS pour la modélisation d'injection d'eau chaude

5.4.2.1.1 Injection d'eau chaude à débit modéré

Un premier test de modélisation 2D selon une coupe verticale a permis de comparer et de calibrer les paramètres adéquats pour la réalisation d'une modélisation d'injection d'eau chaude. Le modèle utilisé est décrit à la figure 5.26. La résolution de la grille est de 0,1 m*0,1 m et le modèle mesure 10 m en longueur et 3 m en largeur. Trois flux sont injectés dans le milieu via le bord gauche du domaine. Les flux 1 et 3 simulent une recirculation d'eau en profondeur alors que le flux 2 simule une injection d'eau chaude. Le milieu est isotrope et les conditions limites sont renseignées sur la figure 5.26.

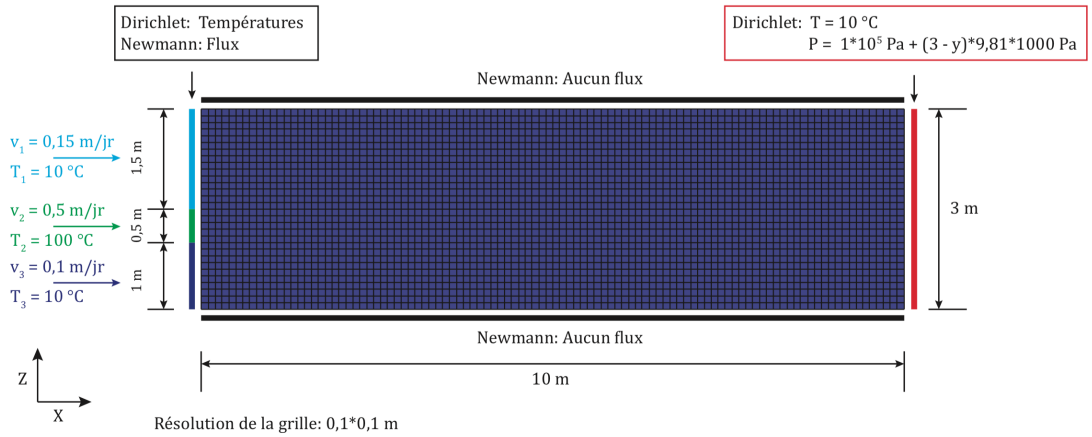


Figure 5.26: Maillage du modèle 2D d'injection d'eau chaude à faible débit

Les paramètres généraux du milieu sont renseignés dans le tableau 5.3.

Table 5.3: Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D eau chaude

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Verticale confinée 2D aquifère
Durée d'injection	12 jours
Température de référence	10 °C
Paramètres du sous-sol	
Porosité	0,25
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité longitudinale	0,1 m
Dispersivité transversale	0,005 m

Les résultats sont présentés selon une planche de quatre images représentant l'avancée du front de chaleur aux temps d'étude: 0,5 jour, 1,5 jour, 5 jours et 12 jours. Ces résultats visent à comprendre les différents types de propagation observés par les deux logiciels Feflow et MT3DMS.
La figure 5.27 présente les résultats de simulation du logiciel Feflow.

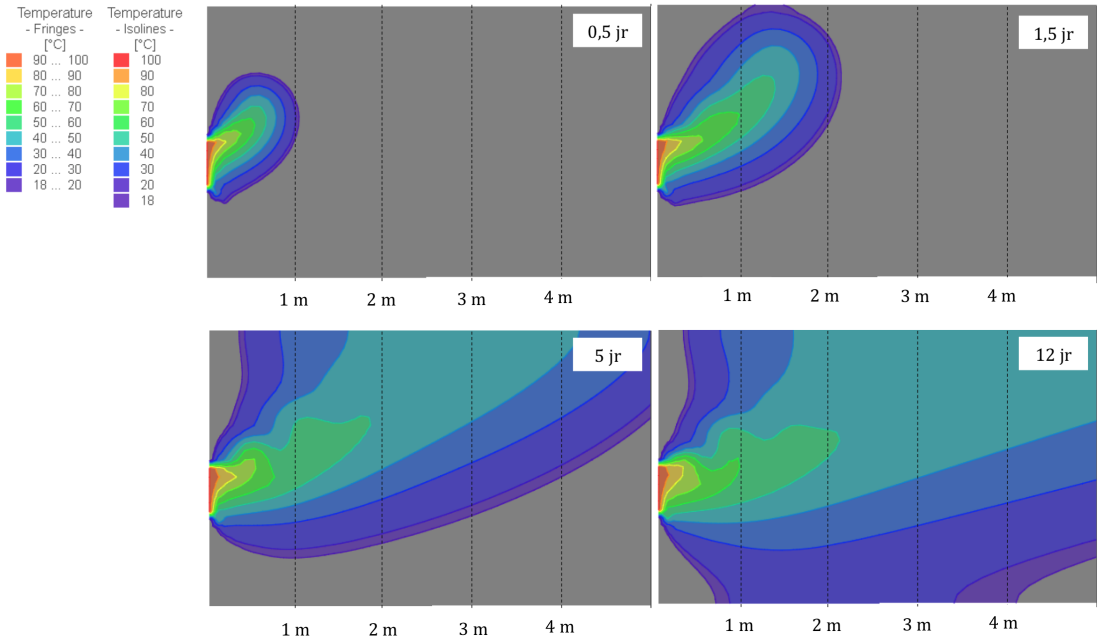


Figure 5.27: Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à faible débit - logiciel Feflow

On observe un premier phénomène densitaire durant les premières heures d'injection avec la remontée progressive du panache en surface. Progressivement, le panache avance en relation avec l'advection et l'on constate que son axe devient plus proche de l'horizontale. Différents tests ont permis de montrer que cet effet était du à la viscosité, la présence d'un noyau chaud conduisant à des écoulements plus rapides. Nous

constatons quelques oscillations dans le panache, liées à la solution sans upwinding de Feflow qui a du mal à résoudre les gradients élevés comme ceci a été montré dans la section précédente. Nous avons cependant préféré conserver cette configuration car l'upwinding conduit à raccourcir nettement le panache. De fait la solution avec upwinding doit être ici assez proche de la réalité car lors de la convection de chaleur le coefficient de dispersion global, incluant dispersion cinématique et diffusion de la chaleur est plus élevé que lors de l'essai de traçage. Les équations renseignées dans le modèle, pour prendre en considération l'influence de la température sur la viscosité et la densité de l'eau, jouent ici un rôle très important. Concernant Feflow l'équation reliant température et viscosité du fluide est décrite ci-dessous (équation 5.9).

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1}{1 + 0,7063\zeta - 0,04832\zeta^3} \tag{5.9}$$

$$\zeta = \frac{T - 150}{100} \tag{5.10}$$

Avec:	μ	viscosité du fluide	(Pa s^{-1})
	T	température	(°C)

L'équation 5.11 correspond à l'équation reliant température et densité du fluide sous Feflow.

$$\begin{aligned}\rho(T) = {} & 9,998396^2 + 6,764771^{-2}T - 8,993699^{-3}T^2 + 9,143518^{-5}T^3 \\ & - 8,907391^{-7}T^4 + 5,291959^{-9}T^5 - 1,359813^{-11}T^6\end{aligned} \tag{5.11}$$

Avec:	ρ	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	T	température	(°C)

La figure 5.28 présente les résultats de simulation du logiciel MT3DMS.
Par comparaison aux résultats obtenus précédemment via Feflow, on observe une propagation relativement similaire du front de chaleur. Comme pour la simulation via Feflow, le panache commence par remonter vers la surface avant de poursuivre sa progression verticalement et horizontalement du fait du flux d'eau froide circulant au dessus et arrivant au contact du panache d'eau chaude.
L'avancée du panache durant les premiers temps semble un peu plus lente sous MT3DMS. Ceci pourrait être du à une meilleure prise en compte de la faible dispersion du milieu dans MT3DMS, mais il se peut aussi que ce soit du à des équations différentes (cf ci-dessous) et enfin à un couplage simplifié dans Seawat versus celui effectué dans Feflow. Durant toute la durée d'injection le phénomène densitaire semble cependant plus marqué sur la simulation MT3DMS. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la courbe simplifiée de densité de MT3DMS surestime les effets densitaires à faible température (figure 5.29).
L'équation reliant température et viscosité du fluide sous MT3DMS s'écrit comme suit.

$$\mu(T) = 239,4 * 10^{-7} * 10^{\left(\frac{248,37}{T + 133,15}\right)} \tag{5.12}$$

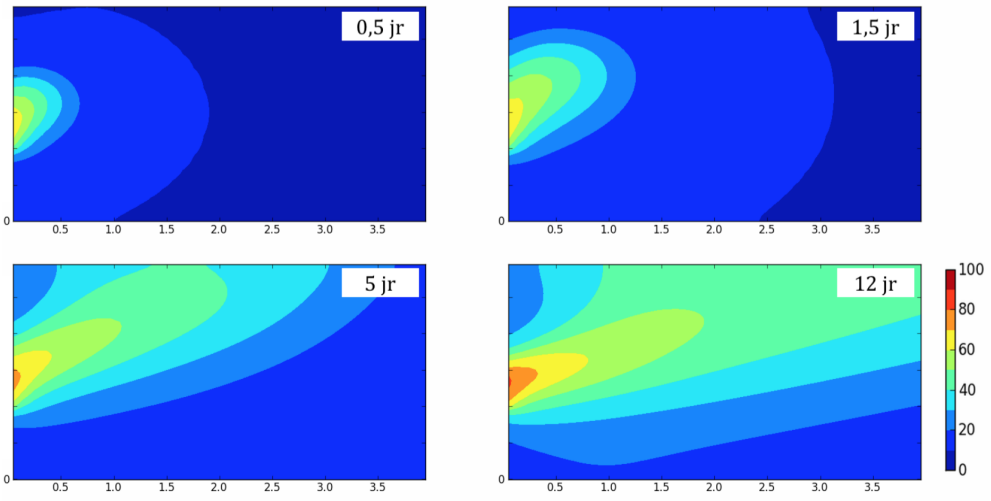


Figure 5.28: Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à faible débit - logiciel MT3DMS

Avec:	μ	viscosité du fluide	(Pa s^{-1})
	T	température	(°C)

L'équation 5.13 correspond à l'équation reliant température et densité du fluide sous MT3DMS.

$$\rho(T) = 1000 - 0,375 * T \tag{5.13}$$

Avec:	ρ	masse volumique du fluide	(kg m^{-3})
	T	température	(°C)

Les différentes équations renseignées dans chacun des modèles peuvent expliquer ici les légères différences de propagation observées entre les deux logiciels. Les courbes de variation de densité et viscosité avec la température pour les dux logiciels étudiés sont présentées respectivement dans les figures 5.29 et 5.30.

5.4.2.1.2 Injection d'eau chaude à débit élevé

Un second test de modélisation 2D selon une coupe verticale a permis d'observer les différences générées par augmentation du débit d'injection en eau chaude dans le milieu (v_2=12 m d^{-1}). Le modèle utilisé est décrit à la figure 5.31. La résolution de la grille est de 0,1 m*0,1 m et le modèle mesure 10 m en longueur et 3 m en largeur. Le milieu est isotrope et les conditions limites sont renseignées sur la figure 5.31.
Les paramètres du milieu sont les mêmes que pour le cas d'injection à débit modéré. La figure 5.32 présente les résultats de simulation du logiciel Feflow. Le débit d'injection d'eau étant plus important les temps de mesure ont été modifiés à: 6 h, 12 h et 1 jour. Mis à part une rapidité de formation accrue, la forme globale du panache est similaire

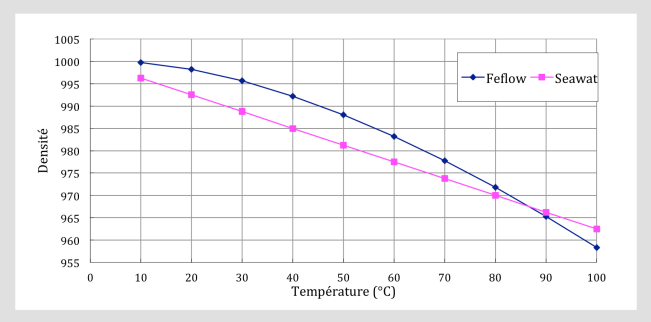


Figure 5.29: Courbe d'évolution de la densité fonction de la température pour les logiciels Feflow et Seawat

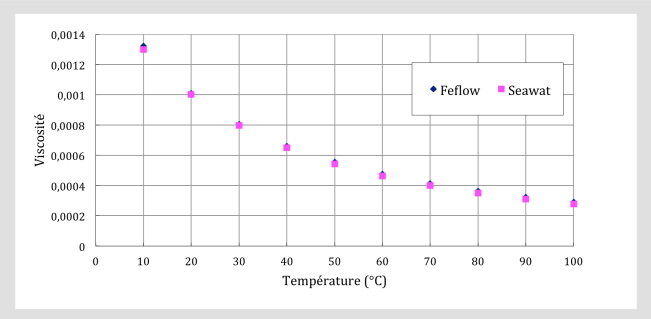


Figure 5.30: Courbe d'évolution de la densité fonction de la température pour les logiciels Feflow et Seawat

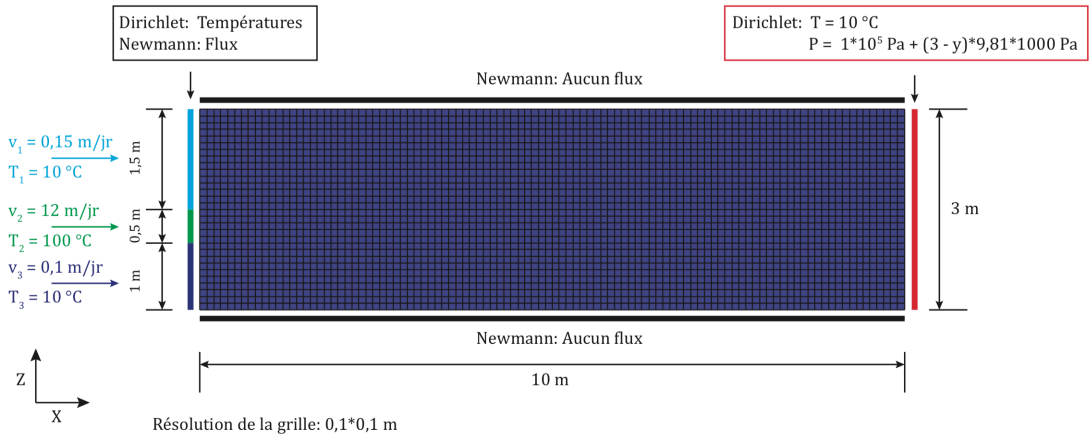


Figure 5.31: Maillage du modèle 2D d'injection d'eau chaude à débit élevé

dans les deux cas d'injection (faible et fort débit). Néanmoins dans le cas à fort débit d'injection les zones aux températures élevées sont largement plus répandues.
Par comparaison la figure 5.33 présente les résultats de simulation du logiciel MT3DMS. A la différence du cas avec un faible débit d'injection le phénomène densitaire de remontée de l'eau chaude vers le toit du modèle est beaucoup moins marqué dans cette

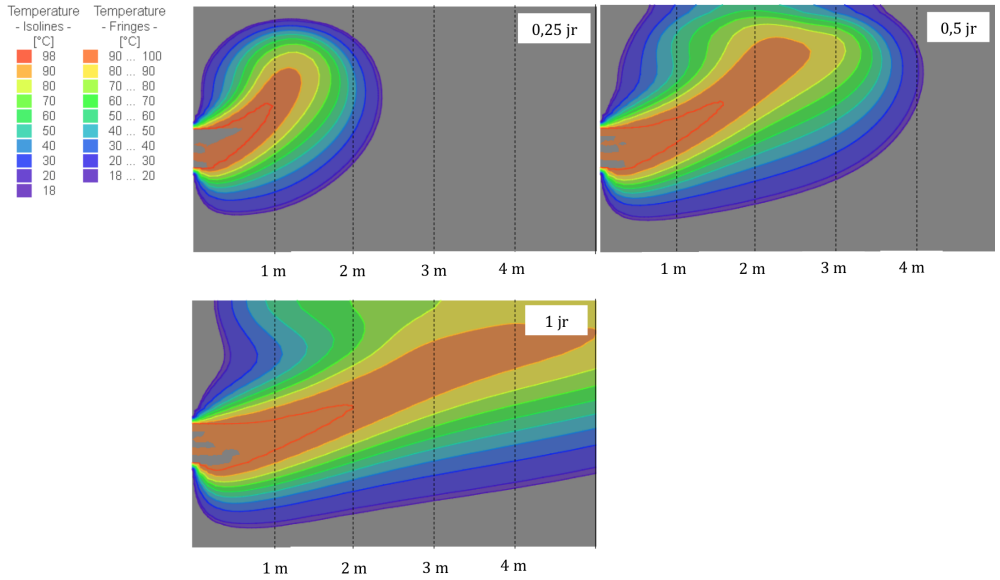


Figure 5.32: Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à débit élevé - logiciel Feflow

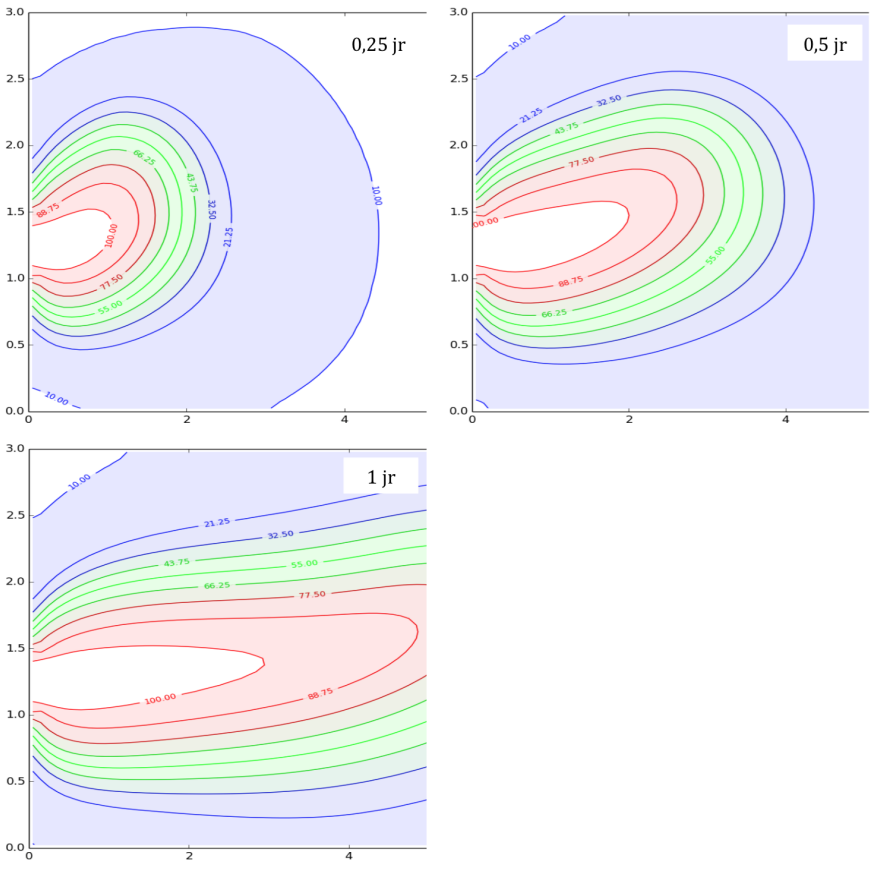


Figure 5.33: Profils de température pour le test d'injection d'eau chaude à débit élevé - logiciel MT3DMS

deuxième simulation. Si l'on prend comme référence l'isoline à 90 ˚C, on observe un rayon d'influence équivalent aux trois intervalles de mesure pour les deux logiciels.

5.4.2.2 Modélisation 3D du test d'injection d'eau chaude

Ici on a tenté de simuler le test d'injection d'eau chaude n˚3 présenté et discuté au paragraphe 5.3.3.2. Un domaine fictif aux dimensions 40 m*50 m*5 m (respectivement selon les axes x*y*z) a été créé (figure 5.34). Pour une meilleure précision des résultats le maillage est très raffiné autour du puits d'injection et en profondeur au niveau de la zone d'injection (entre 4,5 m et 5 m de profondeur).

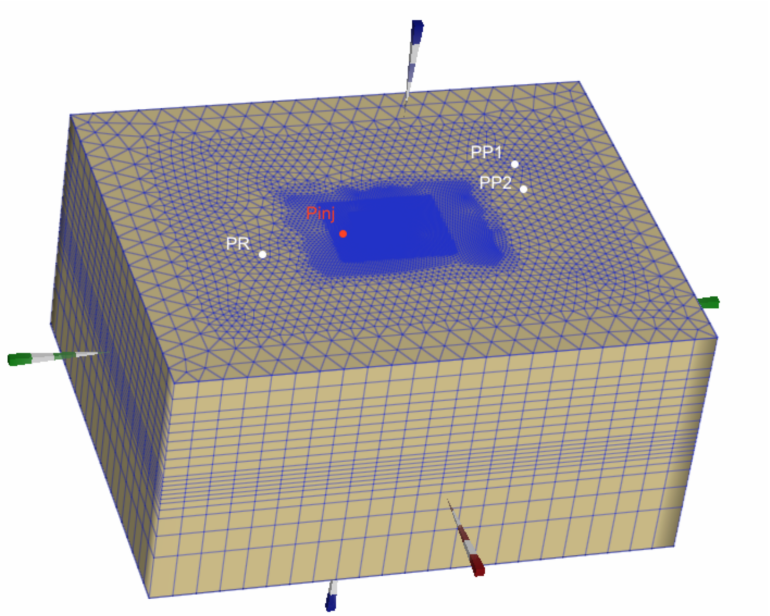


Figure 5.34: Maillage du modèle 3D d'injection d'eau chaude

Sur les faces gauche et droite du modèle (faces pointées par un cône directionnel vert), des conditions de Dirichlet en charge hydraulique (respectivement égales à 5,1 m et 5,0 m) imposent un sens de circulation naturel de la nappe en profondeur, et par ailleurs une recirculation est présente du puits de recirculation PR vers les deux puits de pompage PP_1 et PP_2. Le modèle s'inscrit dans la configuration d'un milieu isotrope et homogène. Le tableau 5.4 répertorie les paramètres généraux du sous-sol renseignés lors du test de modélisation. Pour réaliser ce test une porosité de 0,2 déterminée au paragraphe 5.4.1.2 a été utilisée, et une faible dispersivité a été retenue.
Lors du test expérimental un problème technique était survenu entraînant l'injection d'eau froide durant 9 h. Pour reproduire le test à l'identique la consigne de température appliquée au puits P_{inj} durant les deux jours d'injection est calquée sur les relevés expérimentaux (figure 5.35).
Comme pour la partie précédente, les résultats sont présentés selon une planche de quatre images représentant l'avancée du front de chaleur aux temps d'étude: 6 h, 12 h, 1 jour et 2 jours. Le puits d'injection se trouve à la position 0 m et l'eau chaude est injectée entre 4,5 m et 5 m. Les figures 5.36, 5.37 et 5.38 sont le résultats de modélisations Feflow. Ces trois figures mettent en évidence l'influence des effets densitaires et

Table 5.4: Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D eau chaude

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Aquifère confinée 3D
Durée d'injection	2 jours
Température de référence	18 °C
Paramètres du sous-sol	
Porosité	0,2
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité verticale	0,1 m
Dispersivité horizontale	0,01 m

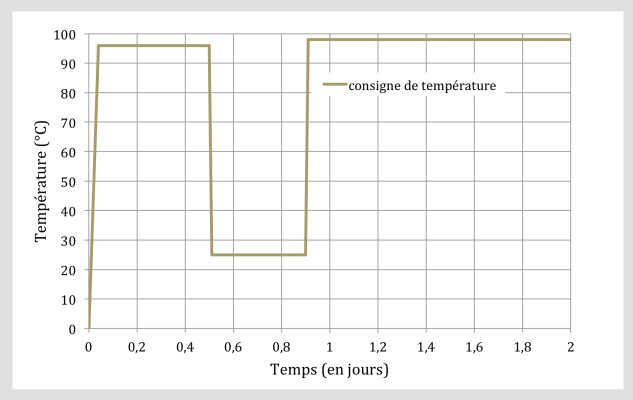


Figure 5.35: Consigne de température au puits P_{inj} durant les 2 jours d'injection

d'un milieu anisotrope sur la modification du front de vapeur en profondeur.
La figure 5.36 représente les résultats Feflow en milieu isotrope sans effets densitaires. Dans ce cas précis la configuration s'apparente à un test d'injection en milieu extrèmement anisotrope (perméabilité verticale très faible). L'eau chaude se propage uniquement horizontalement. Le rayon d'influence maximal est obtenu à une profondeur de 4,8 m.
La figure 5.37 représente les résultats Feflow en milieu isotrope avec effets densitaires. Les observations tirées des résultats de modélisation 2D se répètent ici. La bulle d'eau chaude se développe aussi bien verticalement que horizontalement sous l'influence du flux de recirculation imposé par les puits PP et PR. Dans cette configuration le rayon d'influence maximal est obtenu pour une profondeur de 4 m.
Enfin la figure 5.38 représente les résultats Feflow en milieu anisotrope (Kh/Kv=2) avec effets densitaires. Ici la perméabilité verticale est deux fois plus faible que la perméabilité horizontale. Comme dans le premier cas de figure, en milieu anisotrope le panache aura tendance à moins se développé verticalement et à progresser majoritairement horizontalement. Les rayons d'influence atteints dans ce type de configuration seront légèrement plus grands. Ici on note un rayon d'influence maximal pour une profondeur de 4,4 m.

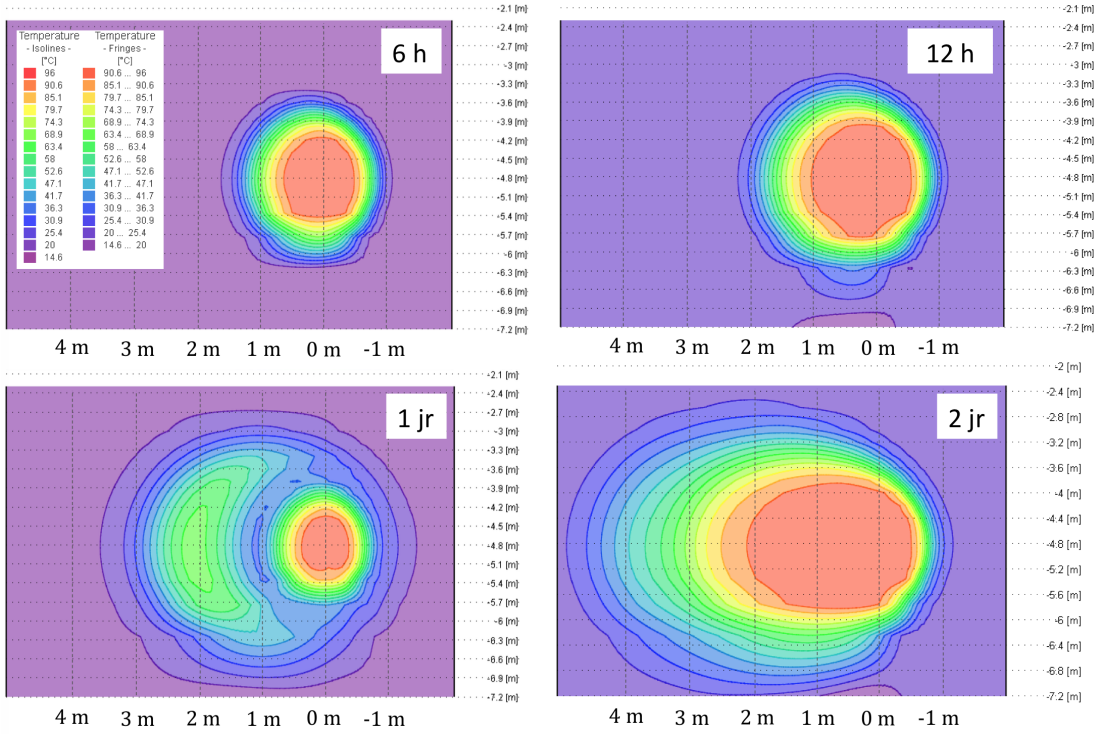


Figure 5.36: Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu isotrope sans effets densitaires - Feflow

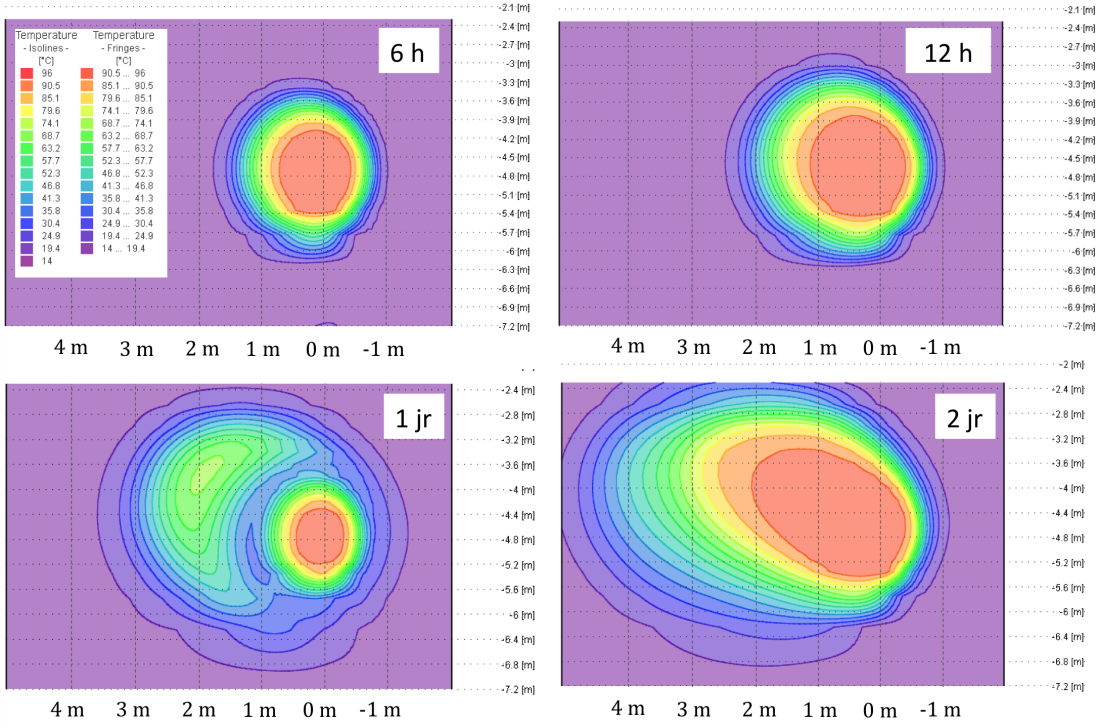


Figure 5.37: Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu isotrope avec effets densitaires - Feflow

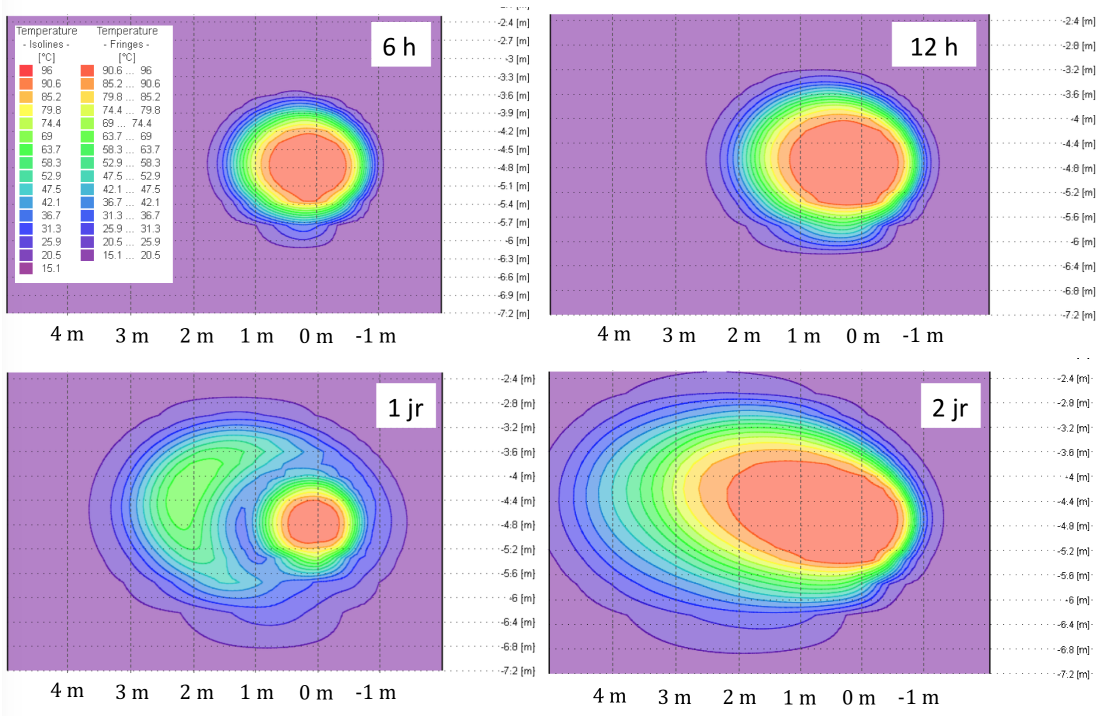


Figure 5.38: Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu anisotrope (Kh/Kv=2) avec effets densitaires - Feflow

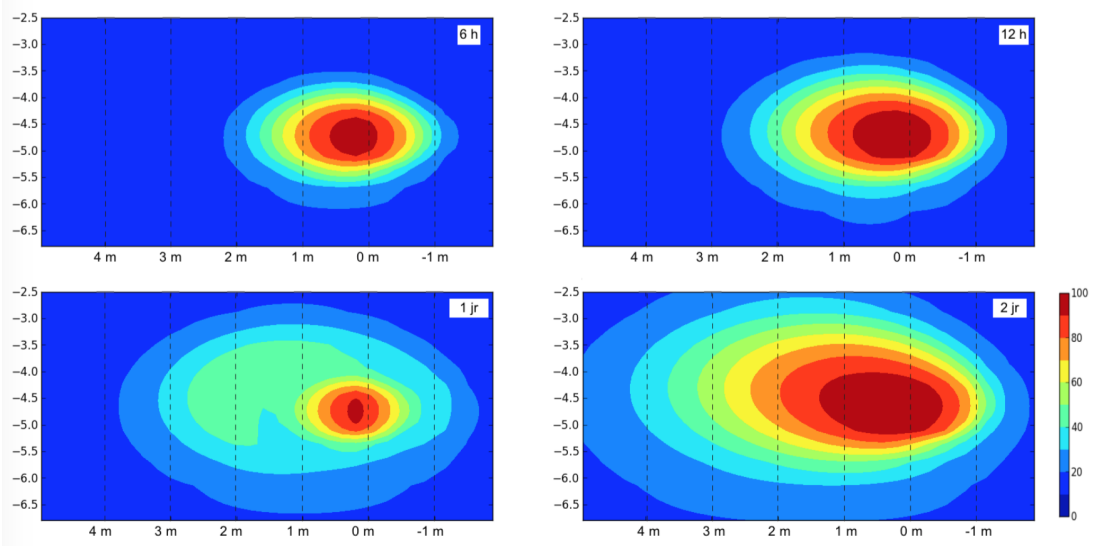


Figure 5.39: Test de modélisation 3D d'injection d'eau chaude en milieu anisotrope (Kh/Kv=5) avec effets densitaires - MT3DMS

La figure 5.39 représente les résultats MT3DMS en milieu anisotrope (Kh/Kv=5) avec effets densitaires (même configuration d'injection que pour la figure 5.38). Un autre ratio d'anisotropie a été choisi ici pour obtenir le profil le plus ressemblant au cas anisotrope Feflow. Entre les deux figures on observe quelques différences de propagation notamment sur les premières heures d'injection. Avec Feflow la propagation verticale est favorisée alors qu'à l'inverse avec MT3DMS une propagation horizontale est observée. Ces résultats corroborent les résultats préliminaires observés lors de l'essai de modélisation 2D à fort débit. Néanmoins après 2 jours d'injection le rayon d'influence maximal est également obtenu pour une profondeur de 4,4 m et les isolignes de température décrivent des zones quasi identiques.
Pour comparer les résultats expérimentaux et les tests de modélisation la figure 5.40 présente l'évolution des températures au puits P_1 (à 1,3 m de P_{inj}) après 6 h, 12 h et 2 jours d'injection. En vert figure la courbe de température obtenue via le logiciel Feflow, en bleu la courbe de température obtenue via le logiciel MT3DMS, et enfin les points orange correspondent aux mesures terrain expérimentales. Un ratio d'anisotropie Kh/Kv=2 est appliqué pour l'ensemble des résultats modélisés.

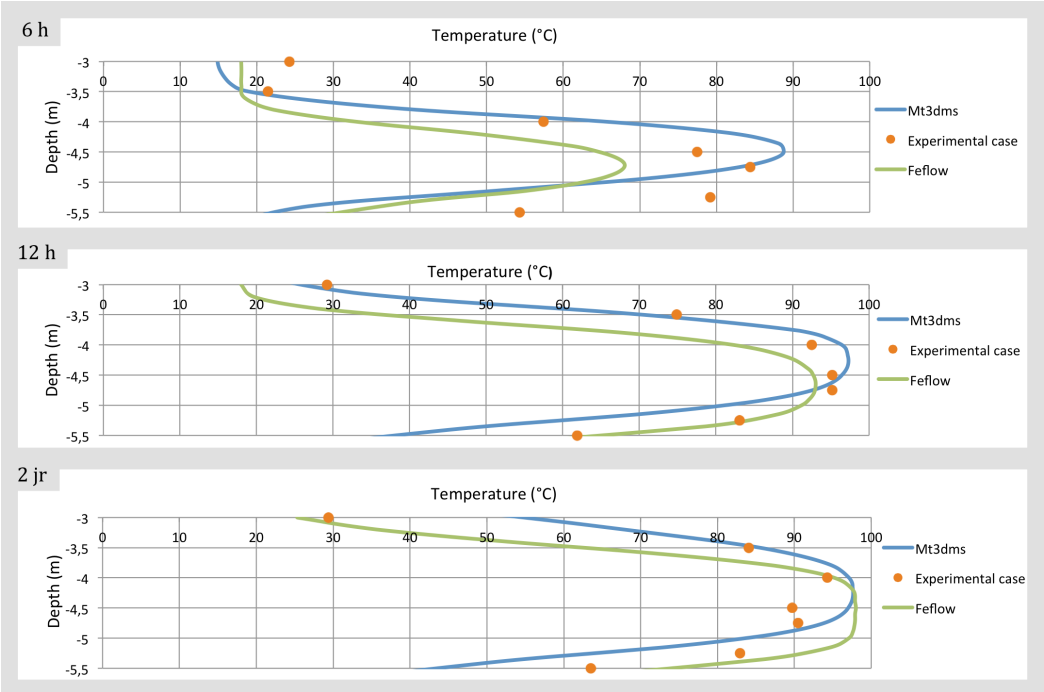


Figure 5.40: Courbes de température au puits de mesure P_1

Après 6 h d'injection on observe une nette différence entre le profil de température expérimental et les essais de modélisation. Néanmoins cette différence est plus faible sur MT3DMS qui respecte mieux la dispersivité. Il semble donc que la différence avec les observations soient liées à la reproduction de la faible dispersivité du milieu. Cependant après 12 h et 2 jours d'injection les profils correspondent beaucoup mieux. Dans le cas de Feflow, la configuration isotrope permet de reproduire des températures globalement plus élevées,ce qui correspond mieux au profil à 12h. Mt3dms met mieux en évidence la différence entre simulations isotropes et anisotropes avec, en milieu isotrope, le maximum de température qui atteint le toit de la nappe. Or ceci ne semble pas être le

cas dans les données expérimentales. Au final il semble donc qu'ici le cas anisotrope correspondent mieux à la réalité.
Finalement il ressort de ces essais de modélisation du test d'injection d'eau chaude une corrélation assez correcte des résultats expérimentaux et simulés. Les résultats restent perfectibles notamment du fait des fortes hétérogénéités latérales présentes sur site qu'il faudrait tenter d'appréhender. Même si leur influence sur la propagation de la chaleur reste moins marquée que pour le traceur, ces hétérogénéités peuvent entraîner une déviation latérales ou en profondeur de la bulle de chaleur.
De manière plus générale, les modélisations conjointes du traceur et de l'eau chaude auront permis de mieux caractériser le milieu et appréhender les processus mis en jeu. Il est ainsi apparu que la dispersivité verticale est très faible sur le site. Or celle-ci est très difficile à simuler avec des codes à éléments finis tel que Feflow. Cependant cette très faible dispersivité joue un rôle secondaire dans la modélisation du transfert de chaleur car la conductivité thermique conduit à une dispersivité apparente de la température plus importante que celle d'un traceur. Ainsi les deux codes Feflow et MT3DMS peuvent être utilisés pour simuler l'injection de chaleur dans un sous-sol. Dans le cas de la température, le facteur majeur influençant la distribution verticale dans le milieu peu stratifié en présence est le ratio Kh/Kv. Il semble ainsi que pour les sables étudiés ce rapport soit proche de 2.
Enfin, la comparaison de deux modèles très différents tels que Feflow et MT3DMS permet de mieux appréhender les incertitudes liées à la modélisation de processus couplés tel que l'écoulement densitaire. Les équations reliant température et densité ou température et viscosité sont différentes pour les deux modèles, mais aussi et surtout le mode de résolution et la grille du modèle. Ces effets devraient être étudiés plus en détail pour conclure sur la pertinence de chaque modèle utilisé.

5.4.2.3 Intercomparaison des logiciels Feflow et Dumux pour la modélisation d'injection d'eau chaude - prérequis à la section 5.4.3

La modélisation d'un essai d'injection eau chaude/vapeur nécessite l'emploi d'un logiciel permettant de réaliser des modélisations multiphasiques. Le logiciel Feflow utilisé à l'Ensegid pour modéliser le transfert de chaleur dans un sous-sol ne permet pas ce type de modélisation. Une collaboration avec l'université de Stuttgart et Kilian Weishaupt étudiant en Master's Thesis encadré par Holger Class a alors été débutée. L'idée est d'utiliser les paramètres de terrain acquis dans les paragraphes précédents pour les intégrer dans Dumux.
Avant de débuter la modélisation des tests d'injection d'eau chaude et de vapeur une étape préliminaire a visé à valider la concordance des résultats obtenus via ces deux logiciels pour une injection en concentration et une injection de chaleur. Deux cas d'étude simples visent à reproduire des essais d'injection de traceur et d'eau chaude en zone saturée. Le premier modèle présenté a été modélisé selon une coupe horizontale tandis que le second l'a été selon une coupe verticale. S'en suit une inter-comparaison des résultats obtenus via ces deux logiciels.

5.4.2.3.1 Modèle 2D en coupe horizontale

Ce premier modèle est un modèle 2D aux dimensions 50 m*80 m. La résolution de la grille est de 1 m*1 m (figure 5.41). Deux puits notés P_1 et P_2 sont positionnés sur

le domaine d'étude, avec P_1 puits d'injection et P_2 puits d'extraction. Il s'agit d'un milieu isotrope. Les conditions limites sont renseignées sur la figure 5.41.

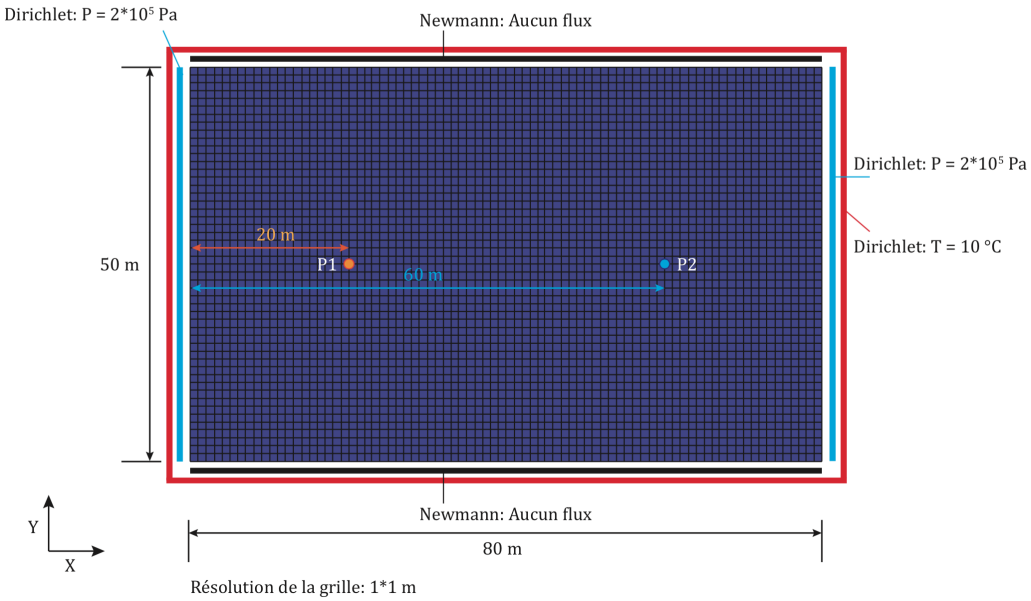


Figure 5.41: Maillage du modèle 2D horizontal

Les paramètres généraux de modélisation sont répertoriés dans le tableau 5.5.

Table 5.5: Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D horizontal

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Horizontale, aquifère confiné 2D
Durée d'injection	12 jours
Température de référence	10 °C
Débit P_1	93,6 m^3 jr^{-1}
Débit P_2	93,6 m^3 jr^{-1}
Paramètres du sous-sol	
Porosité	0,3
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité longitudinale	0,5 m
Dispersivité transversale	0,1 m

A partir de ce modèle un premier test d'injection en concentration a été réalisé. Le flux d'injection en concentration au puits P_1 est de 93,6 m^3 jr^{-1} à une concentration de 1000 mg L^{-1}. Le flux d'extraction au puits P_2 est égal au flux du puits P_1. Les figures 5.42 et 5.43 présentent respectivement l'évolution des concentrations selon l'axe des x et selon l'axe des y. La courbe rouge matérialise les résultats obtenus via le logiciel Dumux et les courbes verte et bleue via le logiciel Feflow. Pour réaliser un test d'injection vapeur le logiciel Dumux nécessite de travailler en condition de "Full upwinding". Initialement Feflow travaille à l'inverse en condition "No upwinding". Pour

évaluer l'influence de ce paramètre sur nos essais de modélisation, deux cas de figure ont été modélisés via Feflow: en vert une modélisation "No upwinding" et en bleu une modélisation "Full upwinding".
La figure 5.42 présente un profil en concentration horizontal pour une valeur de y fixée à 25 m. Les résultats montrent une bonne corrélation. Comme attendu la meilleure corrélation est obtenue entre la courbe rouge (Dumux) et la courbe bleue (Feflow avec Full upwinding). Le paramètre upwinding se matérialise par une légère augmentation de la dispersion sur les bords du panache (concentrations légèrement supérieures avec No upwinding et après 5 jours d'injection).
La figure 5.43 présente un profil en concentration transversal pour une valeur de x fixée à 25 m. Les résultats montrent une bonne reproductibilité des résultats. De même que pour le profil horizontal, la meilleure corrélation est obtenue entre la courbe rouge (Dumux) et la courbe bleue (Feflow avec Full upwinding). Néanmoins de légères différences restent notables dans les étapes de transition (figures à 1,5 jour et 5 jours). Après 12 jours d'injection le régime stationnaire est atteint et le profil de concentration est identique pour ces deux courbes.
Un second test d'injection d'eau chaude a été réalisé selon ce même schéma (figures 5.44 et 5.45). Le flux d'injection et d'extraction sont les mêmes que précédemment. Enfin la température d'injection est fixée à 100 ˚C.
La figure 5.44 présente un profil horizontal de températures pour une valeur de y fixée à 25 m. En rouge figurent les résultats modélisés via Dumux, en vert les résultats obtenus via Feflow en condition No upwinding et en bleu les résultats obtenus via Felow en condition Full upwinding. Les résultats montrent ici encore une relativement bonne reproductibilité des résultats. Toutefois une différence est notable après 0,05 jour d'injection du fait de la montée en température plus progressive par le logiciel Feflow.
La figure 5.45 présente un profil transversal de température pour une valeur de x fixée à 25 m. Le même code couleur que pour la figure précédente a été choisi. Encore une fois les résultats sont en adéquation notamment en ce qui concerne l'état stabilisé après 12 jours d'injection.

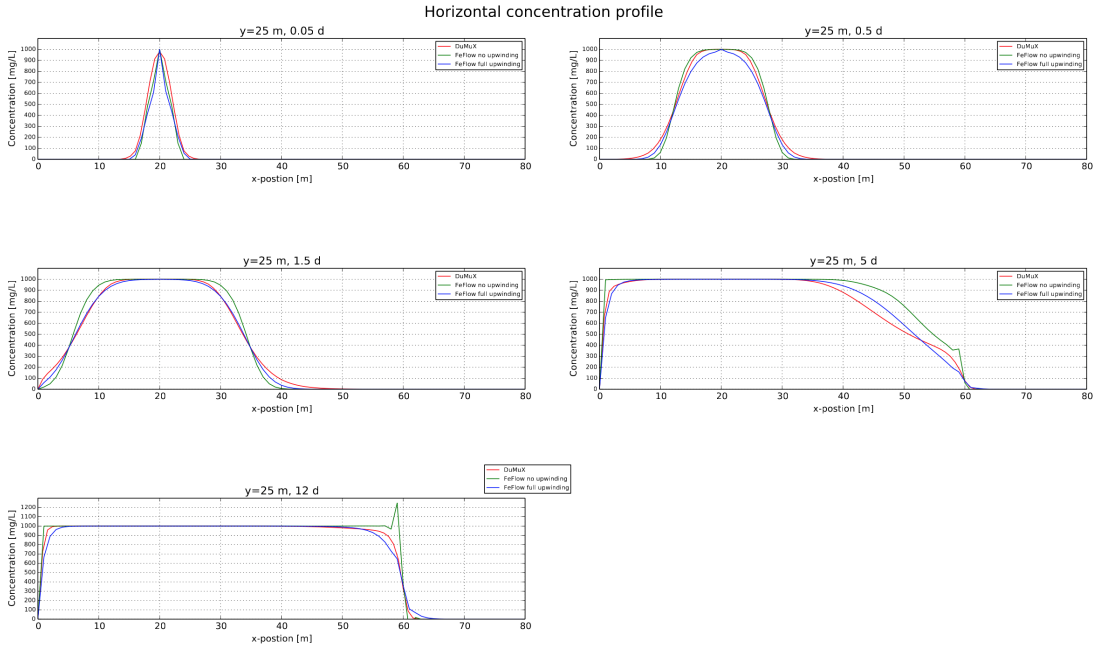


Figure 5.42: Profil de concentration horizontal

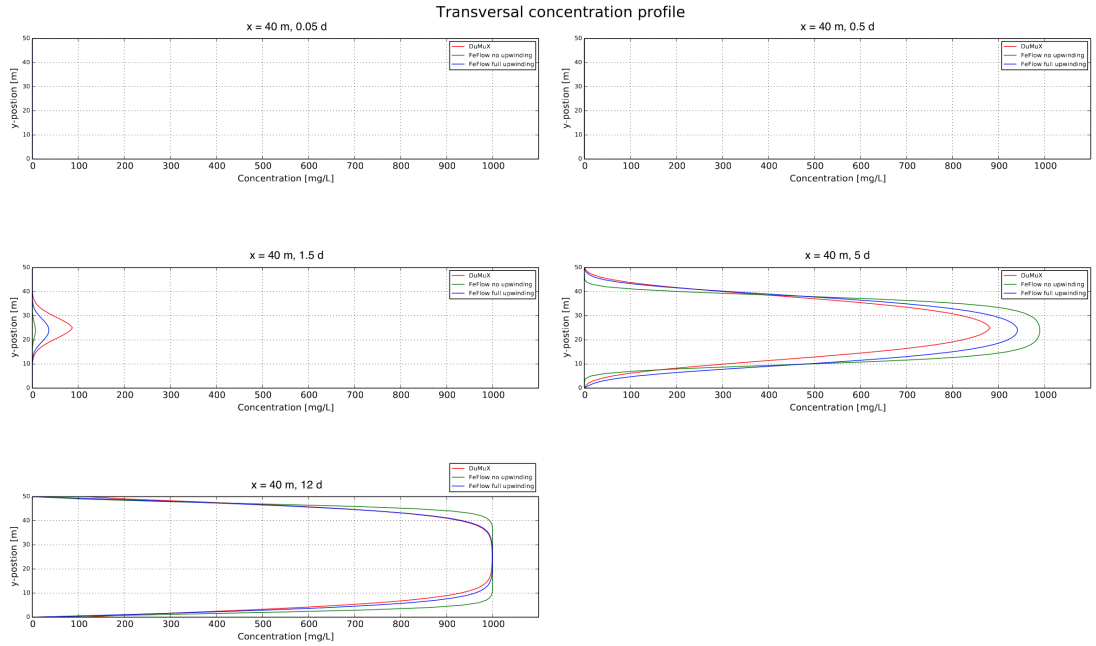


Figure 5.43: Profil de concentration vertical

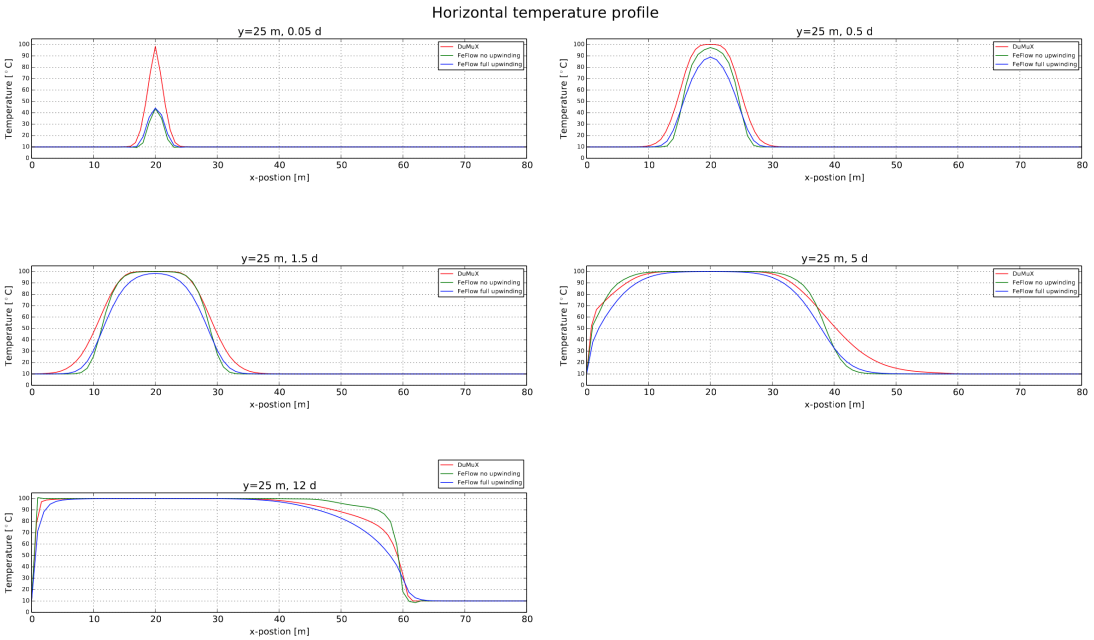


Figure 5.44: Profil de température horizontal

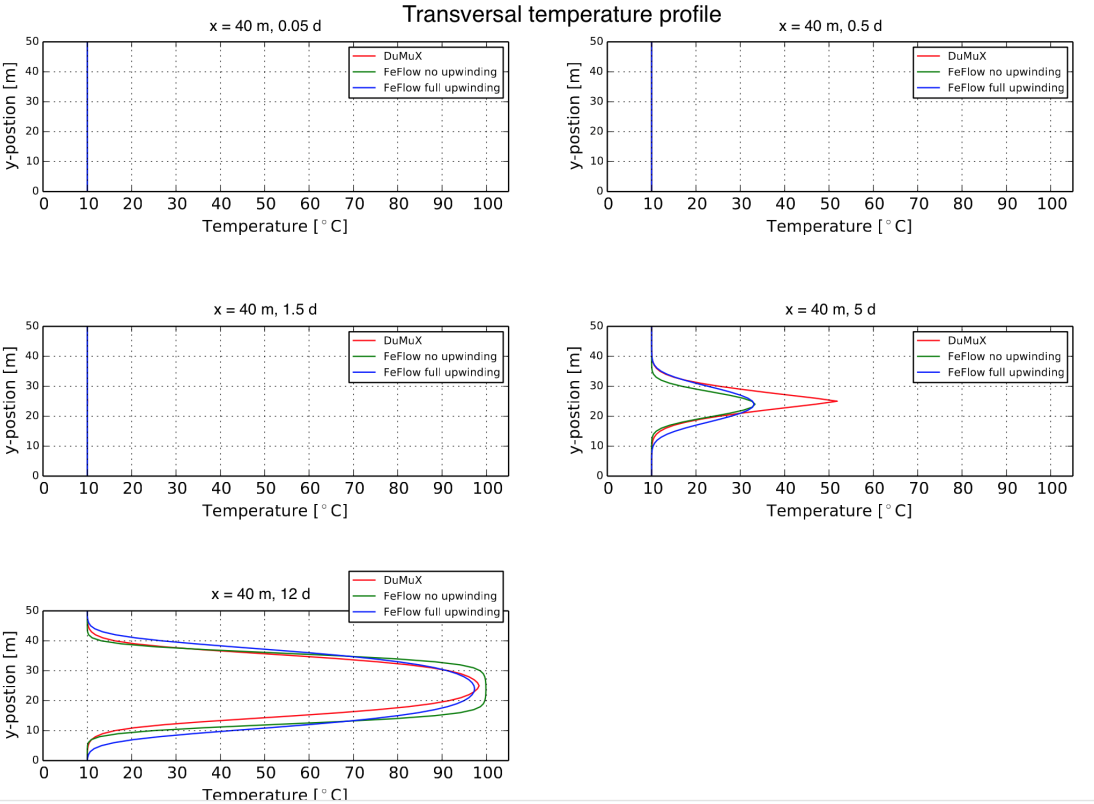


Figure 5.45: Profil de température vertical

5.4.2.3.2 Modèle 2D en coupe verticale

Ce second modèle est un modèle 2D aux dimensions 10 m*3 m. La résolution de la grille est de 0,1 m*0,1 m (figure 5.46). Trois flux sont injectés dans le milieu via le bord gauche du domaine. Les flux 1 et 3 simulent une recirculation d'eau en profondeur alors que le flux 2 simule une injection de traceur ou d'eau chaude. Le milieu est isotrope et les conditions limites sont renseignées sur la figure 5.46.

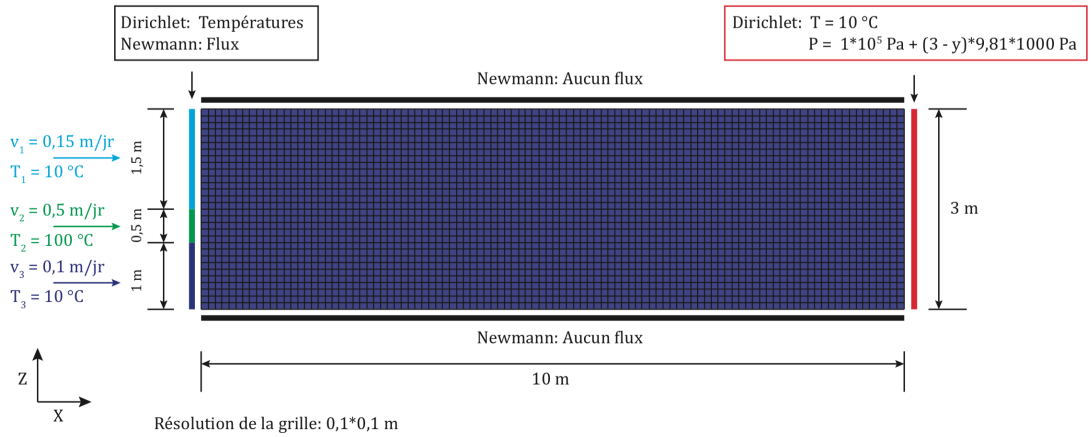


Figure 5.46: Maillage du modèle 2D vertical

Les paramètres généraux de modélisation sont répertoriés dans le tableau 5.6.

Table 5.6: Paramètres généraux de modélisation - modèle 2D vertical

Paramètres généraux	
Type	Saturé
Projection	Verticale, aquifère confiné 2D
Durée d'injection	12 jours
Température de référence	10 °C
Paramètres du sous-sol	
Porosité	0,25
Conductivité hydraulique	86,4 m jr^{-1}
Dispersivité longitudinale	0,1 m
Dispersivité transversale	0,005 m

A partir de ce modèle un premier test d'injection en concentration a été réalisé. Les figures 5.47 et 5.48 présentent respectivement l'évolution des concentrations selon l'axe des x et selon l'axe des y. Sur le profil horizontal (figure 5.47) deux courbes sont représentés: une courbe rouge (Dumux) et une courbe verte (Feflow avec upwinding). Les résultats présentent une variation notable mais acceptable après 12 jours d'injection. Pour le reste les courbes présentent des évolutions quasi identiques.
Sur le profil vertical (figure 5.48) la courbe rouge matérialise les résultats obtenus via le logiciel Dumux et les courbes bleue et verte (avec et sans Upwinding) via le logiciel

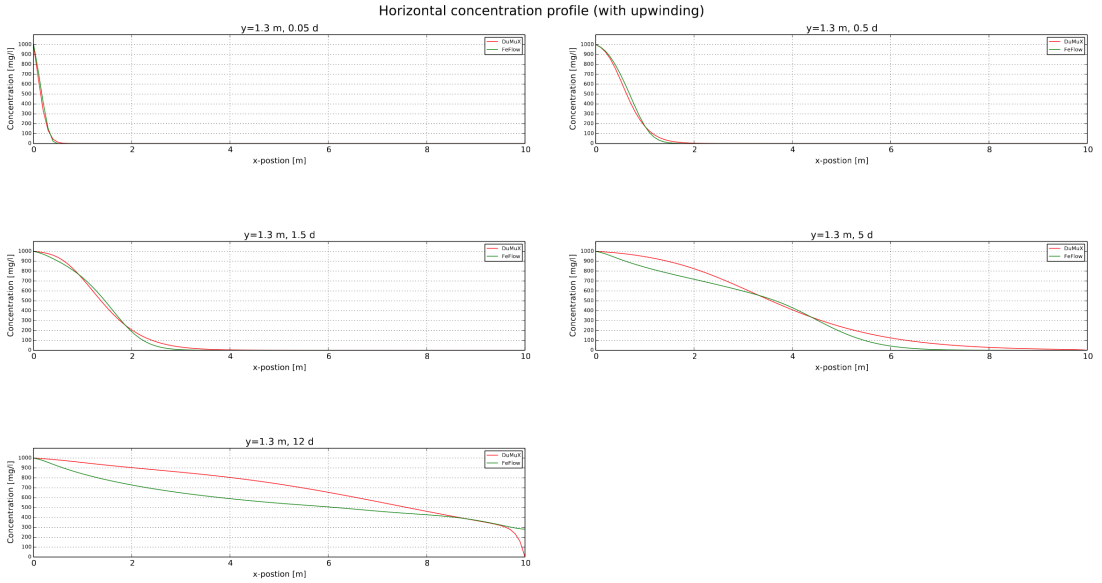


Figure 5.47: Profil de concentration horizontal

Feflow. La figure présente un évolution des concentrations selon une coupe verticale et ce pour deux valeurs de x fixées (x=0,2 m et x=1 m). Encore une fois les résultats présentent une évolution similaire des concentrations à l'ensemble des points de mesures pour les courbes rouge et bleue. Néanmoins les concentrations à 5 jours et 12 jours de la coupe verticale à 1 m diffèrent assez nettement (différence de concentration de l'ordre de 100 mg L^{-1}).
Un second test d'injection d'eau chaude a été réalisé selon ce même schéma (figures 5.49 et 5.50). La figure 5.49 présente un profil horizontal de températures pour une valeur de y fixée à 1,3 m. En rouge figurent les résultats modélisés via Dumux et en vert les résultats obtenus via Feflow en condition Full upwinding. Les résultats montrent ici une parfaite reproductibilité des résultats.
Enfin la figure 5.44 présente un profil vertical de températures pour deux valeurs de x fixées à 0,2 m et 1 m. Cette dernière figure montre une nouvelle la très bonne corrélation des résultats obtenus par ces deux logiciels de modélisation.
Finalement l'ensemble de ces tests ont permis de valider le travail mené en parallèle par Kilian et moi même sur les deux logiciels Dumux et Feflow. Les résultats et conclusions obtenues via Feflow pour l'injection d'eau chaude sont transposables et peuvent être associés aux résultats obtenus via Dumux pour l'injection de vapeur.

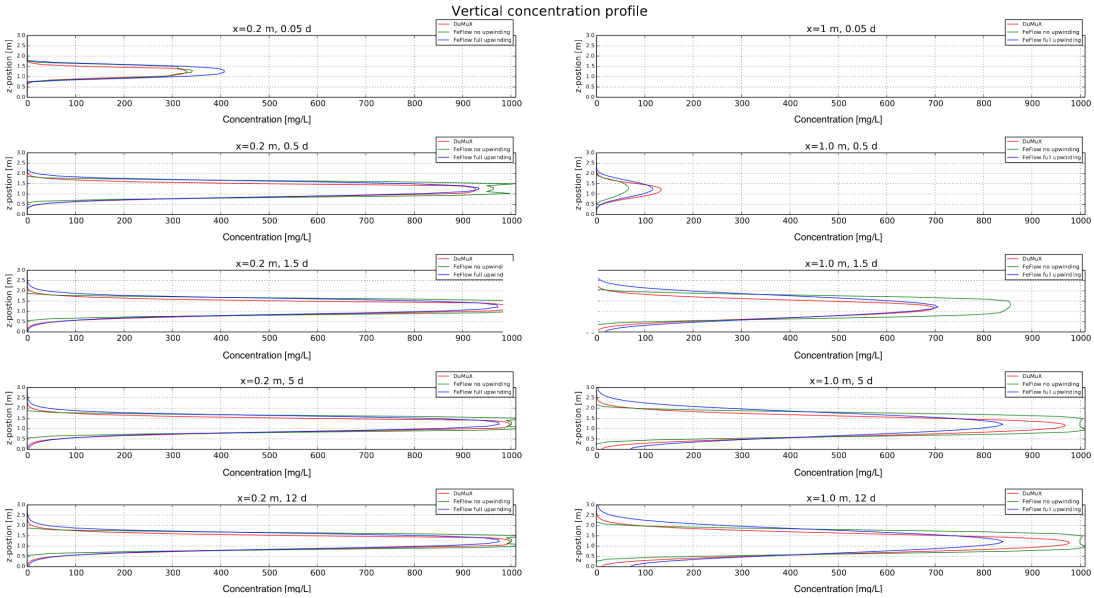


Figure 5.48: Profil de concentration vertical

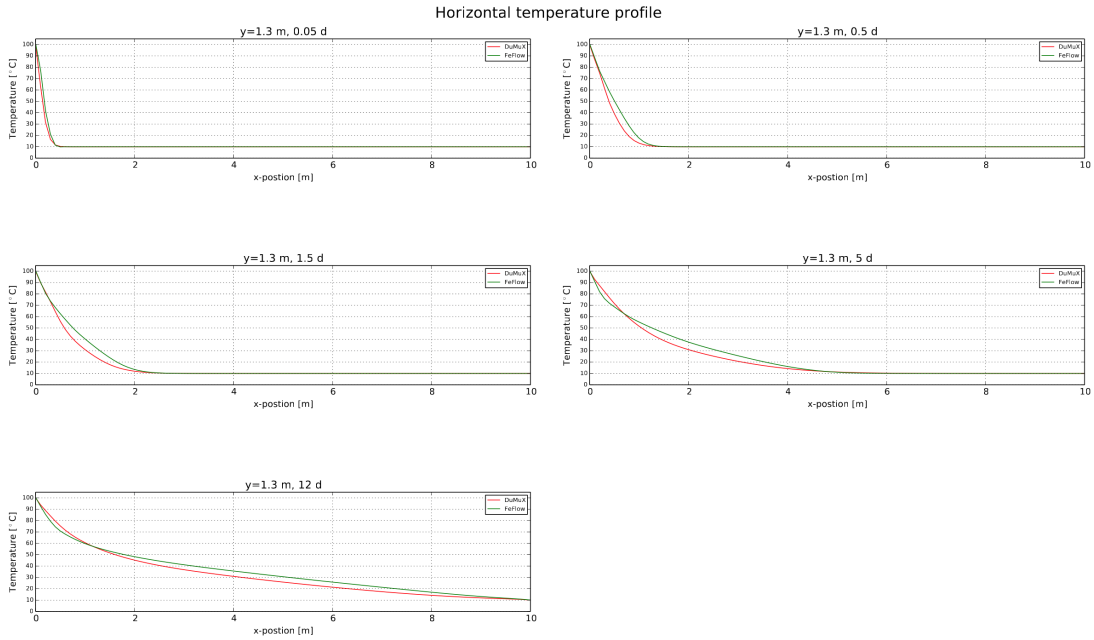


Figure 5.49: Profil de température horizontal

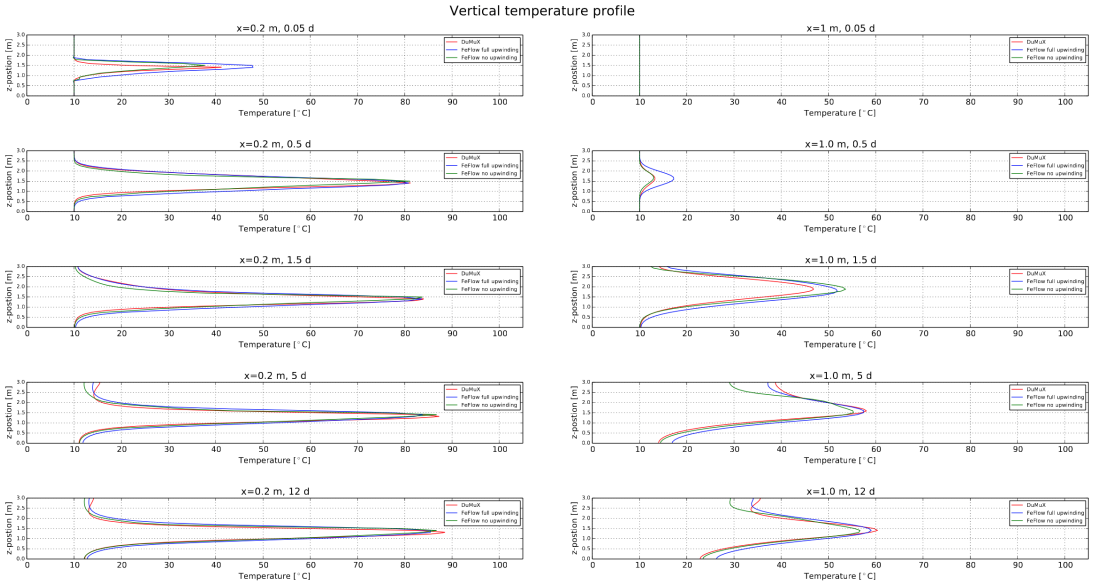


Figure 5.50: Profil de température vertical

5.4.3 Modélisation - injection de vapeur

5.4.3.1 Prédiction de la propagation d'un front de vapeur

L'injection de vapeur en milieu poreux saturé est une technique de plus en plus utilisée pour traiter les zones de contamination de type DNAPL. Initialement cette technique a été développée dans le domaine pétrolier pour la récupération améliorée du pétrole. De ce fait, la plupart des études décrivant les mécanismes de propagation de la vapeur dans un sous-sol sont calibrées selon les conditions fréquemment rencontrées en réservoir. Van Lookeren *et al.* (1983) a ainsi étudié la propagation du front de vapeur dans un réservoir d'huile confiné à 2 dimensions. De son étude ressort une expression analytique dérivée corrélant l'inclinaison du front de vapeur avec le rapport entre les forces visqueuses et les forces de gravité. Basel et Udell (1989) ont validé cette expression à l'aide de données expérimentales.

$$\frac{\delta h_s}{\delta x} = -\frac{\mu_s q_s(x_b)}{bK_s\rho_s h(\rho_o - \rho_s)g} \equiv \frac{1}{Gr} = \frac{forces\ visqueuses}{forces\ de\ gravité} \tag{5.14}$$

Avec:			
	Gr	nombre de Grashof	(1)
	μ_s	viscosité dynamique de la vapeur	(kg m^{-1} s^{-1})
	q_s	flux volumique de vapeur	()
	K_s	perméabilité effective à la vapeur	(m s^{-1})
	ρ_o	masse volumique de l'huile	(kg m^{-3})
	ρ_s	masse volumique de la vapeur	(kg m^{-3})
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	b	longueur caractéristique du panache de vapeur	(m)
	h	hauteur caractéristique du panache de vapeur	(m)

Cette équation fait toutefois l'objet de conditions et hypothèses propres à l'injection de vapeur en réservoir pétrolier. Les travaux de Ochs *et al.* (2010) ont permis d'adapter cette formule dans les cas d'étude présentés. L'équation modifiée s'établit comme suit et définit par la même un nouveau nombre appelé nombre gravitaire (inverse du nombre de Grashof) (équation 5.15).

$$Gr' = \frac{1}{Gr} = \frac{\mu_s q_s}{bK_s \rho_s y_{max}(t)(\rho_w - \rho_s)g} \tag{5.15}$$

Avec:			
	Gr'	nombre gravitaire	(1)
	ρ_w	masse volumique de l'eau	(kg m^{-3})
	b	épaisseur du milieu à deux dimensions	(m)
	$y_{max}(t)$	étendue maximale verticale du flux de vapeur	(m)

Les travaux réalisés démontrent que lorsqu'on se place en milieu poreux saturé, la forme du front de vapeur dépend énormément du rapport q_s/K. Ces travaux démontrent également que l'évolution d'un panache de vapeur en milieu saturé est fortement influencée par la poussée d'Archimède. Les cas d'étude ayant une valeur de rapport q_s/K équivalente, mèneront à un développement similaire du front de vapeur. Certaines petites variations de comportement pourront s'expliquer par l'influence des phénomènes de conduction.
Ochs *et al.* (2010) ont modélisé les courbes types de propagation de la vapeur dans un domaine à 2 dimensions via le logiciel 2p2cni (figure 5.51).

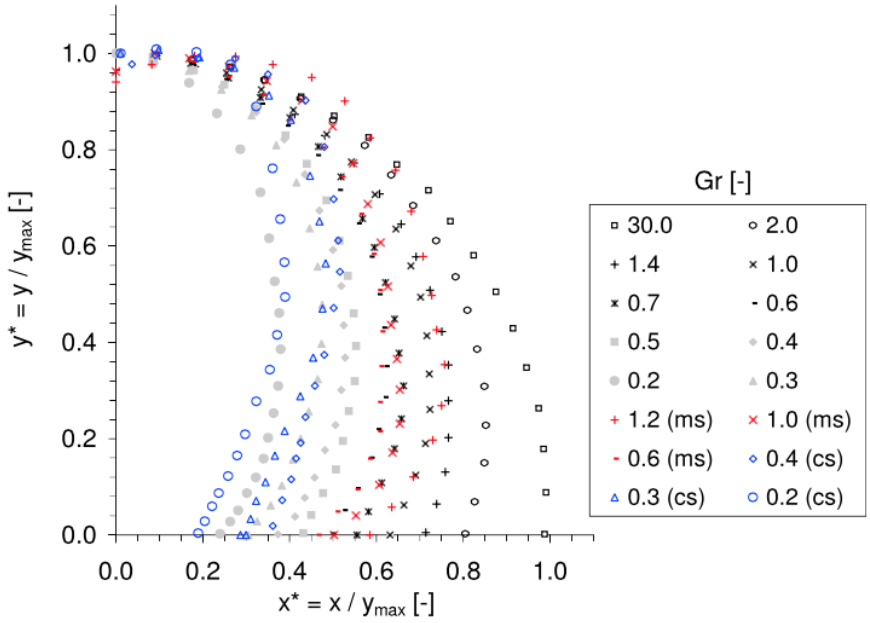


Figure 5.51: Digramme sans dimension comparant les courbes types de propagation de la vapeur obtenues par modélisation et à partir de mesures expérimentales (mentions ms et cs), dans un domaine 2 dimensions; ms fait référence aux résultats sur sable moyen et cs au résultats d'expériences sur sable grossier - Ochs *et al.* (2010)

Ces courbes dépendent de la variation du paramètre Gr'. La lecture de ce graphique permet notamment d'estimer le rayon d'influence de la vapeur lors d'une expérience. Le diagramme tend à montrer que pour une valeur du coefficient Gr' faible une propagation verticale du panache de vapeur sera observée. A l'inverse pour une valeur de Gr' importante le panache de vapeur se développera de manière radiale.
De même que pour un milieu à 2 dimensions, Van Lookeren *et al.* (1983) a définit une expression de Gr' adaptée au domaine à trois dimensions. La formule de base s'appliquant au cas d'un réservoir pétrolier, certaines modifications sont apportées à la formule pour permettre une application en milieu poreux saturé (équation 5.16).

$$Gr'_{rad} = [\frac{\mu_s q_s}{\Pi(\rho_o - \rho_s) g y^2_{max}(t) K_s \rho_s}]^{1/2} \tag{5.16}$$

Avec:	Gr'	nombre gravitaire	(1)
	Gr	nombre de Grashof	(1)
	μ_s	viscosité dynamique de la vapeur	(kg m^{-1} s^{-1})
	q_s	flux volumique massique de vapeur	(kg m^{-3} s^{-2})
	K_s	perméabilité effective à la vapeur	(m s^{-1})
	ρ_o	masse volumique de l'huile	(kg m^{-3})
	ρ_s	masse volumique de la vapeur	(kg m^{-3})
	g	accélération de la pesanteur	(m s^{-2})
	$y_{max}(t)$	étendue maximale verticale du flux de vapeur	(m)

Le calcul préliminaire du coût opérationnel d'une technique d'injection vapeur est basé sur l'estimation du rayon d'influence de la vapeur. Le graphique 5.52 qui suit permet d'estimer cette fois le rayon d'influence d'un flux de vapeur dans un domaine à 3 dimensions.
L'ensemble des courbes de la figure 5.52 présente un comportement similaire d'évolution du panache de vapeur dans un système à 2 et 3 dimensions. Pour une valeur de Gr' élevée (q_s/K_s élevé), le front de vapeur se développe radialement alors qu'une propagation verticale est observée pour une valeur de Gr' faible (q_s/K_s faible).
La forme du panache de vapeur va donc évoluer progressivement au cours du temps, avec une influence prédominante des forces visqueuses au début de l'injection et à l'inverse une influence prépondérante des forces de gravité à plus long terme (figure 5.53).

5.4.3.2 Scénarios

La partie précédente montre que les propriétés de sous-sol vont largement influencer et dicter l'évolution d'un flux de vapeur. D'un point de vue plus global, le développement d'une bulle de vapeur dépendra de la géologie du site, du niveau piézométrique à l'état d'équilibre par extraction, et du système d'injection/extraction. L'injection de vapeur ne sera pas adaptée au traitement de n'importe quel site. Considérons par exemple trois types de sous-sol (figure 5.54).
Le premier type correspond à un milieu homogène relativement perméable. Le second sous-sol correspond à un milieu homogène très peu perméable. Enfin le troisième type de milieu correspond à un domaine hétérogène constitué d'une large partie de sable (milieu perméable) et de plusieurs lentilles d'argile. Les rapports techniques, faisant

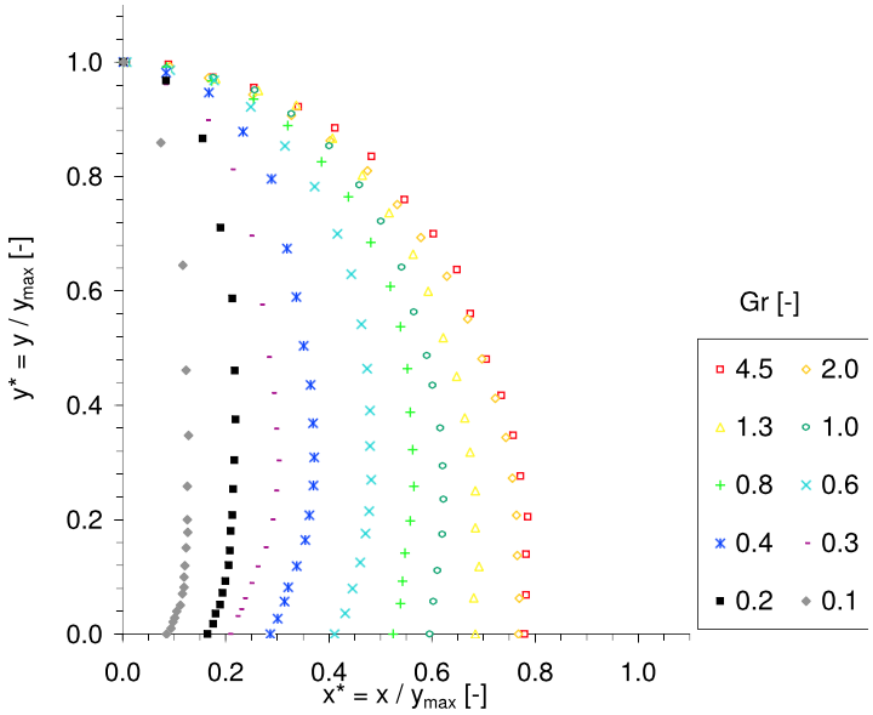


Figure 5.52: Courbes types de propagation de la vapeur dans un domaine en 3 dimensions - Ochs *et al.* (2010)

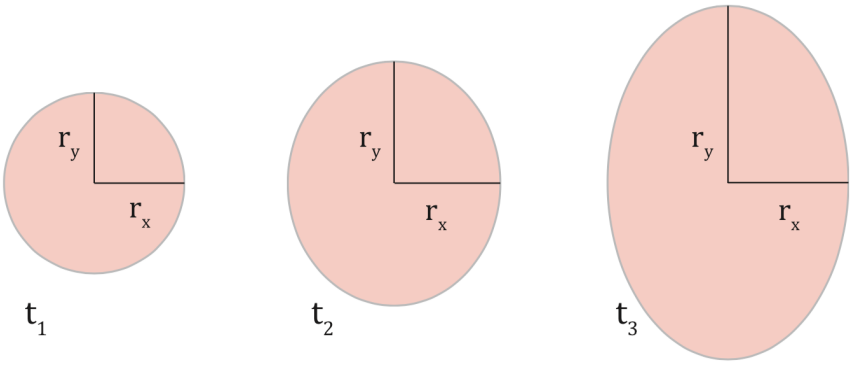


Figure 5.53: Evolution de la forme de la zone de vapeur à différents temps

état de l'application de techniques thermiques pour la décontamination de sites et sols pollués, mentionnent une efficacité de l'injection vapeur pour les cas d'étude 1 et 3 (Johnson *et al.*, 2009). Dans le cas numéro 2 l'application du procédé ERH (chauffage du sous-sol par conduction au moyen d'électrodes) sera fortement recommandé en raison de la difficulté d'injection de la vapeur.
En présence d'un sous-sol relativement homogène (1er profil), l'augmentation du débit d'injection entraîne une augmentation de la pression d'injection, ce qui favorise le développement horizontal du panache de vapeur (forces visqueuses plus importantes que les forces de gravité - paragraphe 5.4.3.1) (Basel et Udell, 1989). Autre paramètre

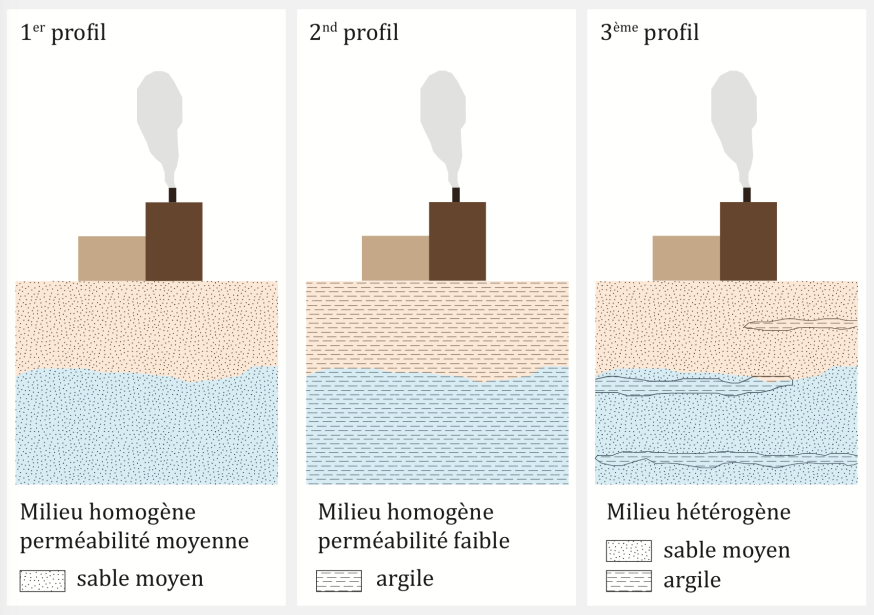


Figure 5.54: Mise en application d'un technique d'injection vapeur dans différents types de sous-sol

important influençant l'évolution de la bulle de vapeur: la perméabilité. Si la forme du panache sera peu affectée par ce paramètre, l'état d'équilibre sera atteint après un temps bien plus long (Gudbjerg *et al.*, 2005). Il faut noter par ailleurs que lorsque la vapeur est injectée à pression constante la perméabilité n'influe pas sur l'état d'équilibre de la zone de vapeur mais sur le temps pour atteindre cet état d'équilibre (Gudbjerg *et al.*, 2005). Plus la perméabilité du milieu diminue et plus le transfert par conduction devient prédominant (transfert par conduction indépendant de la perméabilité). Enfin la porosité et la dispersivité seront également deux paramètres majeurs à évaluer, pouvant influer sur le comportement du panache de vapeur.
Dans le cas d'un sous-sol hétérogène (3ème profil) plusieurs cas de figure peuvent se présenter. La bibliographie montre qu'il est possible d'atteindre un rayon d'influence et une propagation horizontale du flux de vapeur supérieure dans le cadre d'un milieu hétérogène en comparaison à un milieu homogène. Gudbjerg (Gudbjerg *et al.*, 2005) met en évidence l'influence de différents paramètres au travers d'un modèle 3D réalisé à partir du code numérique T2VOC (Falta *et al.*, 1995). La figure 5.55 présente la configuration du domaine et le positionnement des puits d'injection et d'extraction.
Chaque puits d'injection est crépiné de -3 m à -3,5 m de profondeur et le puits d'extraction de -1 m à -3,5 m de profondeur. Les résultats sont présentés selon une coupe transverse délimitée par l'encadré rouge sur la figure 5.55, et illustrés sur la figure 5.56.
Si l'on imagine un premier cas d'étude avec une lentille d'argile positionnée au dessus de la zone d'injection, la question de l'injection de vapeur en milieu confiné doit être posée. La zone de vapeur se développe dans la direction horizontale lorsque la pression de vapeur est suffisamment importante pour déplacer l'eau. Cette pression sera la même en milieu confiné et non confiné. Toutefois en condition non confinée cette pression sera plus difficile à atteindre. En condition confinée la zone de vapeur ne pourra se développer verticalement que dans une certaine mesure. La continuité de

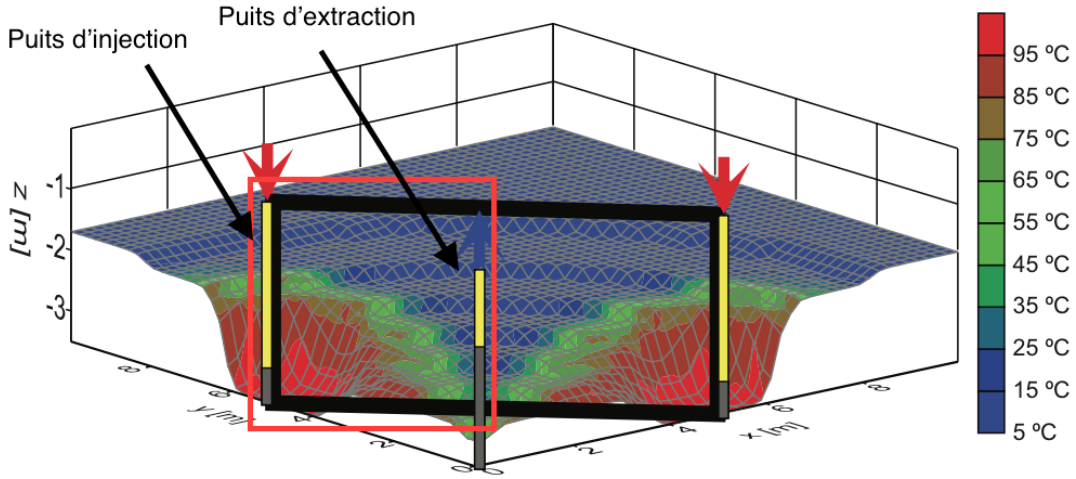


Figure 5.55: Configuration du modèle - adapté de Gudbjerg *et al.* (2005)

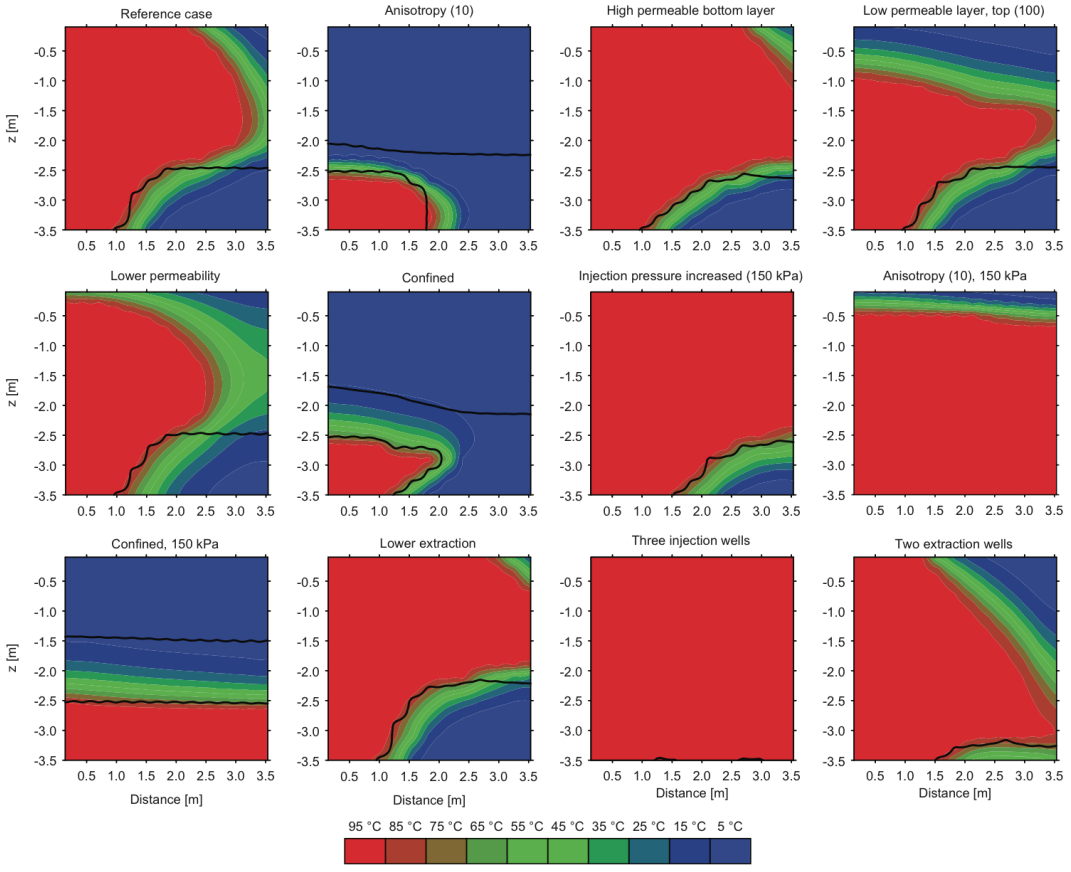


Figure 5.56: Influence de différents paramètres sur l'évolution du front de vapeur en zone saturée - Gudbjerg *et al.* (2005)

l'injection entraînera localement une augmentation de pression et favorisera la prop-

agation horizontale du panache de vapeur. Au contraire lors d'une injection à débit constant en condition non confinée, la pression n'augmentera pas et le développement horizontal du panache de vapeur sera minimal. La figure 5.56 signale clairement les différents comportements observés en milieu confiné (cas notés "low permeable layer, top" et "confined") et non confiné (cas noté "reference case"). Dans le cas d'étude présenté par Gudbjerg et al., les pertes de chaleur induites par conduction au voisinage d'une zone de très basse perméabilité ont été négligées. Incropera (Incropera, 2011) fournit une solution analytique permettant d'estimer la valeur de ces pertes.
Autre paramètre important il s'agit de la perméabilité intrinsèque (figure 5.56). Patzed et al. (Adenekan et Patzek, 1994) ont modélisé les tests d'injection vapeur réalisés sur le site Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) pour la décontamination d'un panache de gazole (Newmark et Aines, 1994). Il ressort de leur étude une influence prépondérante de la perméabilité intrinsèque du milieu (à cause de la pression exercée par le flux d'injection) à la différence de la perméabilité relative beaucoup moins importante ici. Dans le cadre d'un milieu hétérogène l'anisotropie de perméabilité sera fréquente. La figure 5.56 met en évidence un cas d'anisotropie verticale de perméabilité au travers de la vignette intitulée "anisotropy". Dans ce cas précis la perméabilité verticale du milieu a été réduite par un facteur 10 en comparaison au cas de référence. Les conséquences sur le développement de la zone de vapeur sont très importantes. La perte de pression est considérablement réduite dans le cas anisotrope, limitant le développement vertical de la zone de vapeur.
Enfin dernier paramètre prépondérant la configuration d'injection et de pompage. Du positionnement des puits sur le site d'étude dépendra l'efficacité du traitement. Concernant l'influence d'un puits de pompage Kilian Weishaupt de l'université de Stuttgart a mis clairement en évidence l'influence d'un puits de pompage sur le rayon d'influence du panache de vapeur (augmentation de ce rayon en présence d'un puits de pompage) dans son mémoire de Master's Thesis (Weishaupt, 2015). Point important, Gudbjerg montre qu'au cours du temps la quantité d'eau extraite par les puits de pompage pourra varier. La forte pression d'injection vapeur augmente peu à peu le gradient de pression en direction du puits d'extraction mais également la conductivité hydraulique de part la diminution de la viscosité de l'eau. Ainsi une augmentation de la température de 10 à 50 °C entraînera une augmentation de la conductivité hydraulique d'un facteur 2,5.
On s'aperçoit très vite que bon nombre de paramètres pourront influer sur le comportement d'un panache de vapeur. L'étape de modélisation doit permettre d'estimer de manière précise le rayon d'influence de la zone vapeur sur un site, le nombre de puits d'injection et de pompage, et le positionnement de chacun d'eux.

5.4.3.3 Essais d'injection vapeur sur Dumux (Weishaupt, 2015)

Les travaux présentés ci-dessous sont issus d'une collaboration entre l'Université de Stuttgart et l'Ensegid ayant débouché sur un sujet de master thesis réalisé par Kilian Weishaupt. N'ayant pas à disposition de logiciel de modélisation susceptible de simuler l'évolution d'un panache de vapeur, l'objectif de cette collaboration fut d'apporter des réponses par modélisation aux problématiques soulevées dans ce chapitre. L'étude vise ainsi à évaluer l'influence énergétique et financière d'une phase de préchauffage lors de l'injection de vapeur. Les résultats présentés ci-dessous sont un condensé des résultats obtenus et décrits dans le rapport d'étude de Kilian Weishaupt (Weishaupt, 2015).

5.4.3.3.1 Cas d'étude préliminaire - modélisation d'injection vapeur

La figure 5.57 présente le maillage du modèle utilisé dans cette première partie d'étude. Le tableau 5.7 répertorie pour sa part les paramètres généraux de modélisation du sous sol renseignés pour chaque test. Les conditions limites du modèle sont énumérées dans le tableau 5.8.

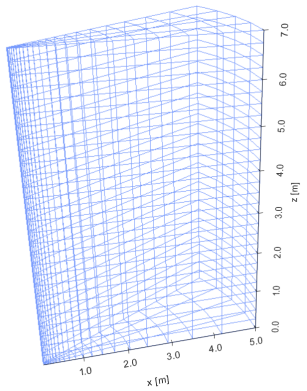


Figure 5.57: Maillage modèle préliminaire

Table 5.7: Paramètres généraux du sous-sol - modèle préliminaire d'injection vapeur

Paramètres du milieu	Symbole	Valeur
Porosité	ϕ	0,4
Densité des grains de sol	ρ_{grain}	2650 kg m^{-3}
Capacité thermique des grains de sol	c	850 J m^{-3} K^{-1}
Conductivité thermique du sol sec	$\lambda_{s,dry}$	0,582 m K
Conductivité thermique du sol humide	$\lambda_{s,wet}$	1,13 m K
Saturation en eau résiduelle	S_{wr}	0,1
Saturation en gaz résiduel	S_{gr}	0,1
van Genuchten α	α_{vg}	0,0028 Pa^{-1}
van Genuchten n	n_{vg}	2,0

Cinq scénarios ont visé à étudier l'impact de la variation de divers paramètres tels que le flux de vapeur q_s, la pression, l'anisotropie de conductivité hydraulique sur la propagation de vapeur avec et sans préchauffage (tableau 5.9).
Dans les deux premiers scénarios le flux d'injection vapeur q_s est égal à 180 kg h^{-1} et K est isotrope. Différentes pressions de la phase gaz sont appliquées via les conditions limites de Dirichlet en haut du modèle. Si le scénario 1 représente les conditions à pression atmosphérique avec ${p_q}^{top}$=1,013 bar, le scénario 2 simule l'injection de vapeur dans une région profonde de l'aquifère (profondeur d'eau plus 10 m). Concernant le scénario 3, le flux d'injection est largement réduit (q_s=45 kg h^{-1}) avec une condition en pression au dessus du modèle égale à la pression atmosphérique. Les mêmes conditions qu'au scénario 3 sont appliquées dans les cas 4 et 5 à ceci près qu'une anisotropie est introduite par diminution de la conductivité verticale, 3 à 5 fois plus basse que la

Table 5.8: Conditions limites du modèle - modèle préliminaire d'injection vapeur

Emplacement	Type de condition	Valeur
Haut	Dirichlet	T=283,15 K, p_w=1,013 10^5 Pa
Derrière	Dirichlet	T=283,15 K, p_w=pression hydrostatique
Dessous	Newmann	q_{mass}=0, q_{heat}=0
Côté	Newmann	q_{mass}=0, q_{heat}=0
Devant	Newmann	q_{mass}=0, q_{heat}=0
Zone d'injection*	Newmann	Q_{mass}=180 kg h^{-1}, Q_{heat}=481964,4 kJ h^{-1}

* $2 \geq z \geq 3$, h_{steam}=2677,58 kJ kg^{-1}

Table 5.9: Paramètres généraux de modélisation - modèle préliminaire d'injection vapeur

Scénario	q_s (kg h^{-1})	$\frac{K_{xx}}{K_{zz}}$	$P_g{}^{top}$ (bar)	description
1	180	1	1,013	isotrope, flux d'inj.* élevé, pression atmos.*
2	180	1	1,990	isotrope, flux d'inj.* élevé, pression élevée
3	45	1	1,013	isotrope, flux d'inj.* faible, pression atmos.*
4	45	3	1,013	anisotrope, flux d'inj.* faible, pression atmos.*
5	45	10	1,013	anisotrope, flux d'inj.* faible, pression atmos.*

* atmos.: atmosphérique, inj.: injection

conductivité horizontale.
Pour chaque scénario 4 cas de figure sont étudiés (variation des conditions initiales en température, voir figure 5.58). Dans le premier cas le domaine initial n'est pas préchauffé (T_{ini}=10 °C). Dans le second cas la totalité du domaine a été préchauffé à 90 °C. Le troisième cas fait référence à un domaine préchauffé à 90 °C sur la moitié inférieure. Enfin dans le dernier cas une bande large de 1 m et placée dans le prolongement de la zone d'injection ($2 \geq z \geq 3$) est préchauffée à 90 °C.

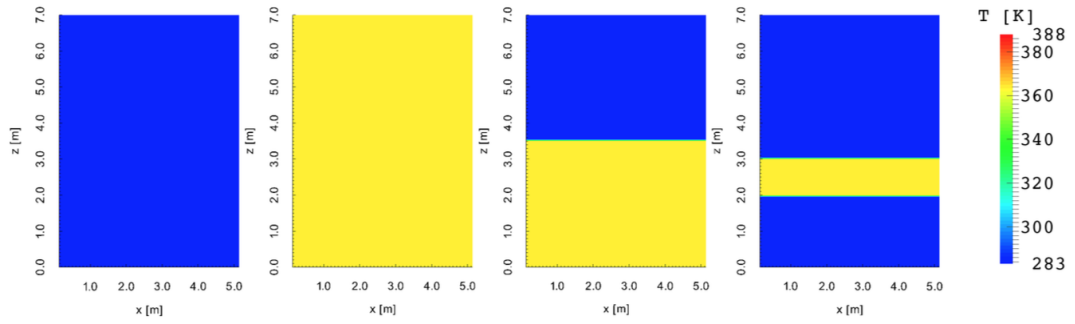


Figure 5.58: Conditions initiales des 4 cas d'étude - modèle préliminaire

Les résultats majeurs ont été récapitulés dans le tableau 5.10. Le rapport K_{xx}/K_{zz} correspond au rapport entre la conductivité hydraulique horizontale et verticale. Le temps t_{br} correspond au temps nécessaire à la zone de vapeur pour atteindre le toit du

modèle. Le volume de vapeur induit au temps t_{br} est donné par V_s. La zone de vapeur est identifiée comme étant la zone à la saturation en phase gaz S_g supérieure à zéro. Enfin TRI correspond au rayon d'influence maximal de la zone vapeur. Le pourcentage de variation des valeurs d'intérêt est donné pour chaque configuration via les valeurs Δt_{br}, ΔV_s et TRI.

Table 5.10: Récapitulatif des résultats de l'étude conceptuelle par préchauffage

Scénario	Préchauffage	q_s (kg h^{-1})	$\frac{K_{xx}}{K_{zz}}$	t_{br} (h)	V_s (m^3)	TRI (m)	Δt_{br} (%)	ΔV_s (%)	ΔTRI (%)
1	Aucun	180	1	22,2	39,31	1,70	-	-	-
	Totalité			4,9	46,40	1,90	-88	+18	+12
	Moitié			19,8	46,84	1,85	-11	+19	+9
	Bande			21,2	42,73	1,85	-5	+9	+9
2	Aucun	180	1	19,0	26,89	1,40	-	-	-
	Totalité			7,1	31,64	1,55	-63	+18	+11
	Moitié			17,3	31,07	1,50	-9	+16	+7
	Bande			18,3	29,05	1,45	-4	+8	+4
3	Aucun	45	1	35,0	11,45	0,90	-	-	-
	Totalité			7,2	15,41	1,05	-79	+35	+17
	Moitié			29,0	13,86	0,95	-17	+21	+6
	Bande			32,3	12,71	0,95	-8	+11	+6
4	Aucun	45	3	106,3	34,24	1,60	-	-	-
	Totalité			20,5	44,89	1,85	-81	+31	+16
	Moitié			88,3	42,95	1,80	-17	+25	+13
	Bande			98,1	37,26	1,65	-8	+9	+3
5	Aucun	45	10	480,0	119,41	3,00	-	-	-
	Totalité			67,3	146,02	3,45	-86	+22	+15
	Moitié			480,0	136,04	3,40	0	+14	+13
	Bande			480,0	130,61	3,20	0	+9	+7

Lors du scénario 1, l'introduction d'une zone de préchauffage entraîne dans chaque cas une légère amélioration du développement du panache de vapeur dans la direction horizontale. Le préchauffage de la totalité de la zone entraîne la plus grande augmentation du rayon d'influence (+12 %) par comparaison au cas sans préchauffage. L'augmentation de ce rayon reste significative par chauffage de la moitié du domaine ou d'une simple bande (+9 %). D'autre part le paramètre de temps t_{br} est réduit par 5 avec un préchauffage de l'ensemble du domaine en comparaison au cas sans préchauffage.
Le développement du rayon d'influence au cours du temps et à une hauteur de z=2,5 m est présentée sur la figure 5.59. Il devient évident que la valeur maximale repérée sur le graphique est différente de la valeur maximale générale renseignée dans le tableau 5.10. Ceci s'explique par la forme ovale de la zone de vapeur et un rayon d'influence maximal obtenu pour une hauteur variable différente de z=2,5 m. La figure montre un comportement similaire d'évolution du TRI pour les trois cas avec préchauffage (TRI=0,65 m après 2 h) au contraire de l'expérience sans préchauffage (TRI=0,60 m après 24 h). L'augmentation du TRI diminue de manière exponentielle au cours du temps. Ce phénomène est le reflet du phénomène présenté à la section ... Initialement les forces de viscosité prédominent entraînant le développement du panache de vapeur radialement. Mais très vite les forces de gravité prennent le pas sur les forces

de viscosité et la bulle de vapeur se développe progressivement verticalement.

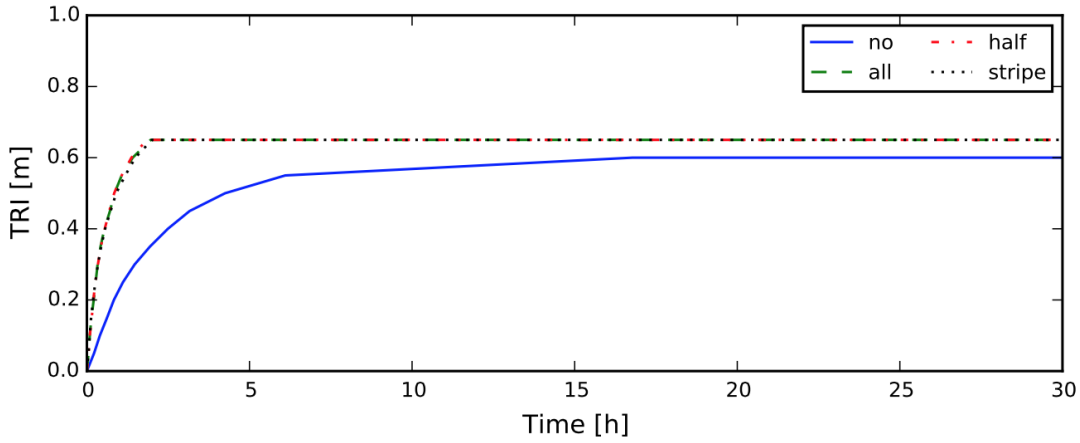


Figure 5.59: Evolution du rayon d'influence au cours du temps pour le compte du scénario 1

Dans le scénario 2, la valeur du paramètre TRI est inférieure pour tous les cas étudiés à celle obtenue au scénario 1. D'autre part l'influence de la phase de préchauffage est légèrement réduite dans ce second scénario. Ces observations peuvent s'expliquer notamment par les conditions imposées en entrée du modèle, avec une masse et enthalpie imposées et fixées malgré l'augmentation de pression appliqué sur ce scénario. Du fait de l'augmentation de la pression la température de saturation de la vapeur augmente impliquant une quantité d'énergie plus importante pour atteindre l'état de vapeur. L'augmentation de la masse volumique de la vapeur induite par l'augmentation de pression dans le domaine entraîne, pour une masse de vapeur imposée, une diminution du volume de vapeur injecté (loi des gaz parfaits). Cette variation de volume implique une diminution du gradient de pression, une diminution des forces visqueuses induites et finalement une diminution de la propagation horizontale du panache de vapeur. D'un autre côté, l'eau étant un fluide incompressible la différence de densité du couple vapeur-eau est réduite par l'augmentation de la pression. Une diminution de l'influence des forces de gravité est à attendre. Ceci étant les résultats montrent que cet effet semble contrebalancé par les deux premiers effets décrits.
Par diminution du flux d'injection vapeur au scénario 3, le rapport Gr' entre forces visqueuses et forces de gravité est modifié en faveur de ces dernières. Comme pour les scénarios précédents, on observe une augmentation du paramètre TRI pour les cas d'étude avec préchauffage (augmentation maximale par préchauffage de l'ensemble du domaine ΔTRI=+17 %). Cependant par diminution du flux d'injection vapeur, une augmentation du volume V_s est notable (ΔV_s=+18 % au scénario 1 et +35 % au scénario 3).
Le passage a une conductivité hydraulique anisotrope au scénario 4 entraîne une propagation horizontale du flux de vapeur. Le différentiel ΔTRI engendré lors des cas de préchauffage de la moitié ou de la totalité du domaine atteint respectivement +13 % et +16 %. Pour ce scénario 4 le temps t_{br} augmente considérablement (conséquence directe de l'anisotropie et donc de la propagation horizontale de la vapeur). Enfin pour le scénario 5, la chose la plus frappante est le temps mis par la vapeur pour atteindre

le toit du modèle (t_{br}>20 jours correspondant à la durée de simulation du modèle excepté pour le cas avec préchauffage intégral du domaine). Dans chaque cas le rayon d'influence est supérieur ou égal à 3 m, une valeur presque deux fois supérieure aux valeurs précédentes.
En conclusion il semble que la phase de préchauffage entraîne lors de chaque scénario une augmentation du rayon d'influence dans chaque cas. Plus la zone préchauffée est grande et plus l'augmentation du rayon d'influence est grande. Toutefois dans la réalité il est quasiment impossible de préchauffer entièrement le domaine d'intérêt, condition la plus favorable au développement du plus large rayon d'influence.

5.4.3.3.2 Cas d'étude 3D d'injection vapeur

Le modèle suivant établit l'application du procédé d'injection vapeur dans un terrain fictif définit sur la figure 5.60. Les dimensions du domaine étudié sont 50*30*7 m^3. Les cellules sont des cubes de 2 m de côté selon les directions x et y et de 1 m de haut selon la direction z. Le centre du domaine est marqué par un raffinement plus important avec localement une taille de cellule très petite (x=y=0,25 m et z=0,125 m)

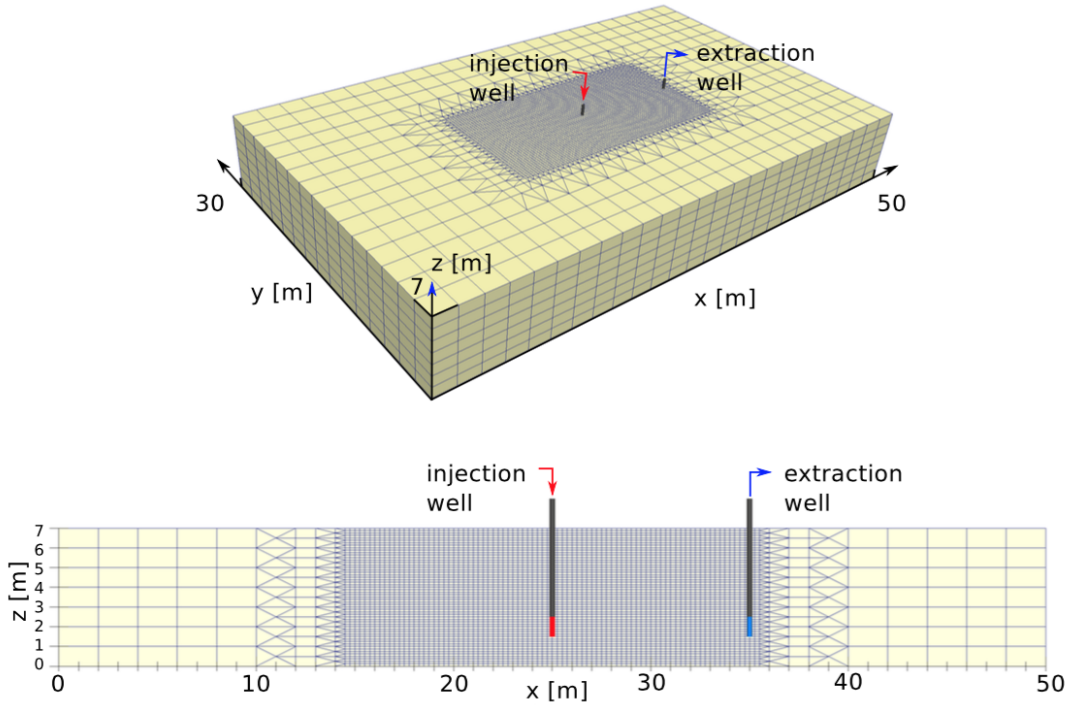


Figure 5.60: Maillage du modèle 3D

Sur les bords du domaine, des conditions de Dirichlet en température (T=10 °C) et pression (pression hydraustatique, conditions atmosphériques) sont appliquées. Au dessous et au dessus du modèle une condition de Newmann par absence de flux, "no flux", est appliquée aux flux d'énergie et de masse. Sur la face supérieure une condition limite de Dirichlet en température (T=10 °C) est appliquée. Le choix des conditions limites est important dans l'optique d'établir un flux de nappe de part la présence d'un puits

d'extraction. De base le modèle 2p1cni ne prend pas en considération le déplacement du niveau de la nappe, chose qui opère lorsque l'on pompe de l'eau en aquifère non confiné. Le modèle est fait tourné préalablement par l'action du simple pompage via le puits d'extraction couplée à une condition limite de Dirichlet en pression sur le toit du modèle, entraînant le flux horizontal de la nappe.
Concernant les paramètres du sol les mêmes valeurs que lors des précédentes simulations ont été utilisées. Le cas d'une anisotropie du facteur de conductivité hydraulique a été retenu et K_{xx}=1 10^{-11} m^2 et K_{zz}=1 10^{-12} m^2. La vapeur est injectée via le puits d'injection avec un débit égal à q_s=180 kg h^{-1}. Les puits d'injection et d'extraction sont crépinés entre 1,5 m $\geq$ z $\geq$ 2,5 m et ont un diamètre interne de 0,270 m.
Quatre scénarios ont été simulés. Premier cas noté A_1, où de la vapeur seule est injectée sans phase de préchauffage et sans pompage via le puits d'extraction. Dans le second scénario A_2 une phase de préchauffage est menée par injection d'eau chaude à 90 °C durant 48 h avant de transiter vers l'injection de vapeur, tout celà sans pompage. Les scénarios B_1 et B_2 reproduisent à l'identique les cas A_1 et A_2 en introduisant un pompage via le puits d'extraction (q_{ex}=1,5 kg s^{-1}). En réalité il est souvent obligatoire d'assurer une protection hydraulique par pompage pour éviter l'évacuation des contaminants hors de la zone de décontamination. Le flux d'extraction sera ainsi supérieur au flux d'injection de vapeur.

Table 5.11: Paramètres généraux de modélisation - modèle 3D d'injection vapeur

Scénario	Préchauffage	Puits d'extraction	q_s (kg h^{-1})	$\frac{K_{xx}}{K_{zz}}$	q_{pre}	t_{pre} (h^{-1})	q_{ex} (kg s^{-1})
A_1	no	no	180	10	-	-	-
A_2	yes	no			1	48	-
B_1	no	yes			-	-	1,5
B_2	yes	yes			1	48	1,5

Les figures 5.61 et 5.62 présentent les distributions de température pour chaque scénario après 5 et 10 jours d'expérience. L'influence du pompage est alors clairement observable (cas B_1 et B_2). Le tableau 5.12 récapitule l'ensemble des résultats. Quatre paramètres sont répertoriés à savoir le rayon d'influence noté TRI, le volume de vapeur V_s et les rapports ΔTRI et ΔV_s.

Table 5.12: Récapitulatif des résultats du modèle 3D d'injection vapeur

Scénario	TRI (m)		V_s (m^3)		ΔTRI (%)		ΔV_s (%)	
	5 d	10 d	5 d	10 d	5 d	10 d	5 d	10 d
A_1	4,00	5,25	102,94	276,91	-	-	-	-
A_2	5,25	5,75	217,69	397,14	+31	+10	+111	+43
B_1	5,50	6,50	85,30	169,95	-	-	-	-
B_2	6,50	7,00	146,70	225,89	+18	+8	+72	+33

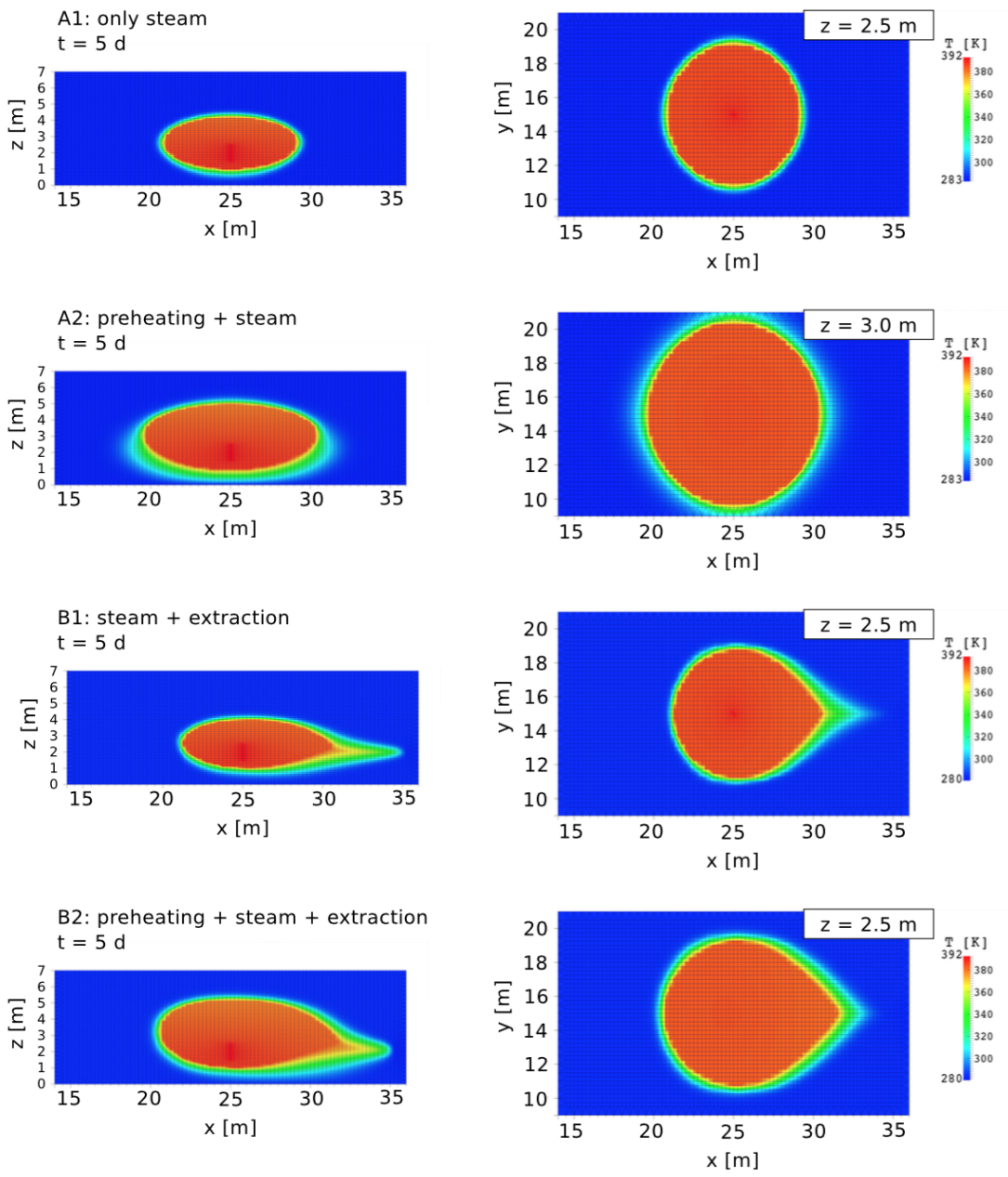


Figure 5.61: Distribution des températures horizontale et verticale pour tous les scénarios après 5 jours

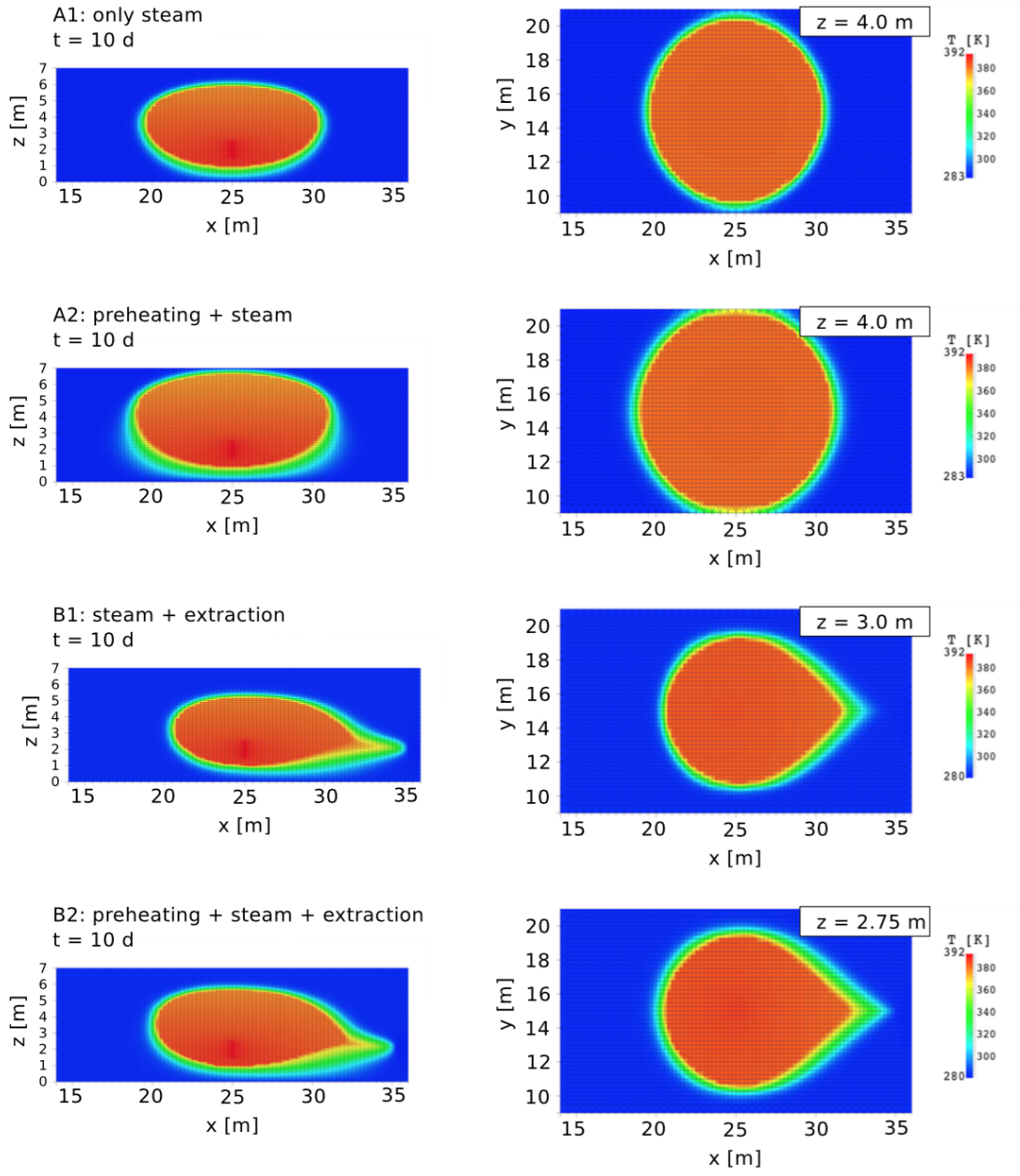


Figure 5.62: Distribution des températures horizontale et verticale pour tous les scénarios après 10 jours

Après 5 jours correspondant à 3 jours d'injection vapeur et 2 jours de préchauffage pour les cas A_2 et B_2 la figure 5.61 met en évidence une réelle influence de la phase de préchauffage. Le rayon d'influence TRI augmente de +31 % dans le cas A_2 et le volume de vapeur généré de +111 %. Dans le scénario avec pompage via le puits d'extraction, le bénéfice du préchauffage est plus faible mais reste significatif. Le paramètre TRI augmente de +18 % dans le cas B_2 et V_s augmente de +72 %. Après 5 jours supplémentaires l'augmentation des paramètres TRI et V_s par préchauffage est moins notable que précédemment. Ces observations viennent compléter les conclusions de l'étude préliminaire montrant l'efficacité de la phase de préchauffage dans les premiers jours d'expérience avant d'être limité par l'influence prépondérante des forces de gravité lorsque le rayon d'influence grandit.
Globalement les tests modélisation de l'injection de vapeur montrent qu'en milieu homogène les forces gravitaires sont importantes. Les différentes techniques de préchauffage testées permettent un gain significatif d'énergie consommée pour une même bulle de vapeur. L'ajout d'un puits de pompage permet de mieux focaliser la vapeur.
Ces quelques scénarios montrent la complexité des processus et ouvrent différentes pistes pour tenter de guider l'injection de vapeur, qui seront analysées financièrement dans le chapitre suivant.

5.5 Conclusion

Les essais de terrain ont permis d'appréhender les écoulements dans le milieu sous-terrain testé. Malgré une apparente homogénéité le traceur est significativement dévié à quelques mètres du point d"injection. Heureusement cet effet sera moins marqué sur la température. La conclusion importante des essais de traçage est la présence d'une très faible dispersivité verticale. Par ailleurs, les essais ont permis de mieux comprendre les problématiques spécifiques liées à l'injection de vapeur. Outre la qualité spécifique des forages, l'injection de vapeur nécessite une grande maîtrise des températures et des flux d'injection. En effet la présence de vapeur dans les tuyauteries d'injection conduit à des surpressions importantes. Ces difficultés ont conduit à des essais uniquement en eau surchauffée et non en vapeur. Cependant les tests d'injection d'eau chaude ont apporté des informations très intéressantes, notamment lors de leur modélisation. On constate qu'en raison de l'interaction entre effet densitaires et effets liés à la viscosité, le panache de chaleur a tendance à monter vers la surface dans les premiers temps puis à rester assez horizontal. Cet effet est dû à la présence de la recirculation mise en place au sein de la nappe: le flux d'eau froide est "aspiré" par la zone chaude plus perméable et ceci conduit à faire avancer plus vite le panache de température. Cet effet peut-être important à prendre en compte sur les essais de terrain.
En ce qui concerne la modélisation, l'étape de modélisation des essais d'injection d'eau chaude ont amené plusieurs conclusions intéressantes. Sur les premiers mètres la compétition entre effets densitaires et visqueux sont importants, et la dispersivité verticale joue un rôle important. Il semble que les effets densitaires soient surévalués à faible température sur MT3DMS alors que les faibles dispersivités ne sont pas reproduites par Feflow. Sur de plus grandes durées les modèles convergent et sont assez proches des données terrain. En raison des imperfections de chaque modèle, il est difficile de déterminer exactement l'anisotropie de perméabilité, des tests complémentaires seraient nécessaires. Cependant la qualité raisonnable des simulations doit pouvoir conduire à des simulations prédictives permettant de mieux dimensionner de futurs essais. Il faut

cependant prendre en compte l'hétérogénéité des perméabilités, qui va conduire à un cheminement spécifique du panache, même si cet effet sera moins important que sur le traceur. Sur Dumux : n'oublions pas que les simulations réalisées par Dumux sont faites avec du full upwinding qui homogénéise les températures, il est donc possible qu'en réalité les panaches de vapeur soient plus marqués En milieu naturel, il est assez courant de rencontrer des milieux présentant des couches de matériau plus fin. Cet aspect n' a pas été étudié car difficile à traiter de façon générique sans un exemple. Cependant ceci devrait conduire à faciliter l'injection de vapeur en nappe.

Chapitre 6

Discussion : application de la technique HPO au contexte industriel

6.1 Problématique

L'injection de vapeur permet la mobilisation efficacement des HAPs volatils voire semi-volatils en vue de leur traitement. En revanche l'efficacité du traitement est très limitée concernant les composés non volatils. L'efficacité est d'autant plus limitée que la pollution est ancienne (forte adsorption des HAPs sur les matières en suspension, sur les matrices de sol). Si le front de vapeur permet de mobiliser totalement les composés légers, les concentrations des composés les plus lourds augmentent en phase dissoute (augmentation des fractions molaires en composés résiduels) (exemple: benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène et autre - voir chapitre 2).

6.2 Technique de co-injection air vapeur

L'injection de vapeur seule ne permet pas de traiter efficacement une contamination en HAPs et nécessite l'apport d'une technique de soutient. Le procédé ciblé ici est une technique chimique basée sur la co-injection d'air dans le milieu pour favoriser le développement d'une cinétique d'oxydation à moyenne température.
Le chapitre 3 a permis de caractériser et quantifier le processus d'oxydation chimique mis en jeu. L'oxydation à moyenne température est une réaction thermodynamiquement possible ($\Delta rG^\circ > 0$) mais très lente. Les résultats de cette étude ont montré une efficacité modérée pour l'oxydation et la formation de sous produits intermédiaires d'oxydation à moyenne température de HAPs semi volatiles et non volatiles. Les expériences menées sur un temps de séjour faible (quelques jours) démontrent l'absence de sous-produits. A l'inverse pour un temps de séjour plus important (plusieurs mois) on note l'apparition de composés au poids moléculaire équivalent à celui des HAPs en présence. Il faut souligner l'absence totale de minéralisation même après 6 mois de traitement. Une des conclusions majeures de cette partie tient donc dans le fait que l'analyse CO_2 ne renseigne pas sur l'efficacité du traitement. Les productions de CO_2 détectées auront pour origine principale la dégradation de matière organique naturelle présente dans le sol ou encore de carbonates. Fait important, les analyses isotopiques

en 13C ne permettront pas de trancher sur l'origine de CO_2 produit par dégradation de matière organique naturelle ou oxydation de HAPs.
La composition de la matrice de sol employée jouera un rôle notable dans l'efficacité de la technique. Les résultats démontre une réactivité significativement supérieure en présence de matière organique naturelle dans le milieu.
Hormis la réactivité par oxydation, la technique favorise la sorption des composés organiques en surface des phases minérales du sol. Ces phénomènes de sorption sont très marqués en présence d'argile ou de matière organique naturelle dans le milieu. D'autre part les expériences montrent une prépondérance de ces forces d'adsorption par augmentation de la durée de traitement. La modification structurale des phases en présence, conséquence directe de la phase de chauffe, est mise en évidence par l'analyse BET. Les pores des minéraux se rétrécissent progressivement entraînant l'apparition d'aspérités à leur surface et favorisant la rétention des composés organiques. Très vite cette sorption devient irréversible et il est dès lors impossible de récupérer les composés aromatiques présents par emploi de solvants organiques couramment utilisés.
La technique HPO se pose donc comme une technique de soutient à l'injection de vapeur, permettant une oxydation non négligeable des HAPs sur des temps de séjour relativement longs (plusieurs mois) mais surtout une stabilisation des polluants au sein des matrices de sols. La question de la toxicité des composés formés par voie d'oxydation mérite d'être étudiée. Dans le cadre de cette étude les sous-produits identifiés relèvent d'une catégorie de composés nommée CAP (Composé Aromatique Polycyclique). Plusieurs études R&D ont d'ores et déjà montré le caractère toxique de ces espèces, nécessitant un suivi accru. Néanmoins l'accessibilité de ces composés étant résolument faible (sorption irréversible) cette donnée doit rentrer en jeu dans l'évaluation de la toxicité. Parmi les deux types de sols majoritairement employés dans la partie expérimentale, les analyses DRX ont permis d'identifier deux types d'argile kaolinite et muscovite et une classe de feldspath l'orthoclase. Le potentiel catalytique de ces surfaces minérales s'avère limité mais cette tendance ne peut être généralisée à l'ensemble des surfaces minérales présentes dans un sous-sol.

6.3 Estimation du coût prévisionnel de la technique

6.3.1 Budgétisation d'un procédé d'injection vapeur pour une application industrielle

Le coût financier global de la technique comprendra différents volets financier.

- "Startup Costs" ou coûts préliminaires ($C_{Start.}$)

Ces coûts correspondent aux frais engendrés par l'étude d'expertise de la zone contaminée préliminaire à toute action de dépollution. Il s'agit de caractériser le site d'étude et la pollution en présence. Des carottages pourront être réalisés, des puits d'échantillonnage installés pour permettre les prélèvements de sol et d'eau à envoyer en analyse. Un budget analytique sera prévu à cet effet. L'aspect modélisation sera pris en charge dans ce volet financier.

- "Capital Costs" ou coûts d'installation ($C_{Cap.}$)

Mise en place de l'ensemble de l'équipement nécessaire (chaudière, pipes et autres infrastructures). Forages et positionnement de l'ensemble des puits d'injection, d'extraction et de monitoring. Dans certains cas un laboratoire d'analyse sera installé sur place.

- "Operating Costs" ou coûts de fonctionnement ($C_{Op.}$)

Ce volet concerne l'ensemble des coûts énergétiques de fonctionnement (alimentation de la chaudière vapeur, volume d'eau injecté). Dans le cadre de la technique HPO il faudra également prendre en considération l'injection d'air dans le milieu. En présence d'un milieu hétérogène le sous-sol à dépolluer pourra être composé de barrières peu perméables (type lentille d'argile). Un système d'électrodes sera souvent couplé à l'injection de vapeur pour réchauffer ces zones ciblées du sous sol. Enfin un budget analytique sera dégagé pour toute la durée du traitement. Ces frais de fonctionnement seront généralement calculés sur une durée de temps donnée et ensuite multipliés par la durée totale de traitement.

- "Maintenance Costs" ou coûts de maintenance ($C_{Maint.}$)

Tout changement de matériel défectueux sera imputé dans ce volet. Pour des traitements de plusieurs mois des étapes de révision pourront être planifiées sur certains types d'installations.

- "Disposal Costs" ou coûts de traitement ($C_{Disp.}$)

Ces frais correspondent aux coûts de traitement des effluents liquides et gazeux pollués extraits du sous-sol via le ou les puits de pompage.

- "Demobilization" ou coûts de démobilisation ($C_{Dem.}$)

Au final le coût financier total peut s'exprimer sous la forme de l'équation suivante:

$$C_{Tot} = C_{Start.} + C_{Cap.} + t_{Trait.} * C_{Op.} + t_{Trait.} * C_{Maint.} + C_{Disp.} + C_{Dem.} \qquad (6.1)$$

Avec:	$C_{Op.}$	coût de fonctionnement	(€ mois^{-1})
	$C_{Maint.}$	coût de maintenance	(€ mois^{-1})
	$t_{Trait.}$	durée du traitement	(mois)

Plusieurs rapports techniques américains donnent des données chiffrées pour chacun de ces volets de dépense concernant une technique de dépollution par injection de vapeur (tableau 6.1).
Ce tableau mais en évidence des coûts financiers très variables fonction des sites contaminés. Ces différences sont dues au volume de sol à traiter (taille du panache de contaminants), à la composition du sous-sol, à la profondeur d'injection, au nombre de puits utilisés ou encore au type de contamination. Le coût financier de l'opération peut être décomposé en trois parties: les frais d'avant traitement ($C_{Start.}$+$C_{Cap.}$), les frais au cours du traitement ($C_{Op.}$+$C_{Maint.}$+$C_{Disp.}$) et les frais post traitement ($C_{Dem.}$). Si aucun chiffre n'est fournit concernant ce dernier volet financier, d'autres études avancent des chiffres bien inférieurs aux deux premiers postes de dépenses (DOE, 2000).

Table 6.1: Détail financier d'une opération de dépollution par injection de vapeur: comparaison de cas réels

Paramètre	Beale Air Force Base (Yoon *et al.*, 2005)	Cape Canaveral Air Station (IWR, 2003)	Visalia Superfund Site (DOE, 2000)
Type de sol	Gravier,Limon,Sable + Lentilles d'argile	Sable grossier à fin	Sable + Lentilles d'argile
Technologie	HPO	HPO	HPO
Quantité de pollution traitée	N.A.	7250 kg	512000 kg
Quantité de vapeur injectée	22700 kg	1360000 kg	N.A.
Profondeur d'injection	13-14 m	14-15 m	25-30 m
Nbre. de jrs. d'inj. vapeur	180 jrs	160 jrs	157 jrs
$C_{Start.}$	270000 €	75000 €	7600000 €
$C_{Cap.}$	220000 €	245000 €	
$C_{Op.}$ $C_{Maint.}$ $C_{Disp.}$	900000 €	410000 €	5800000 €
$C_{Dem.}$	N.A.	N.A.	N.A.

Toute amélioration technique permettant de diminuer les frais engagés avant et pendant le traitement sera bénéfique au vue de leur importante relative dans le coût total de l'opération. Le premier volet sera largement dépendant du nombre de puits utilisés (gros poste de dépenses), quand le second dépendra notamment du nombre de jour d'injection et du volume de vapeur injecté.

6.3.2 Bilans énergétiques et coût financier appliqués aux tests de modélisation d'injection vapeur

Pour évaluer l'impact économique d'une phase de préchauffage cette partie de l'étude se base sur les résultats du test de simulation 3D présentés dans la section 5.5.2.2 du chapitre précédent.

6.3.3 Prix d'un puits

Le coût exact d'un puits dépendra énormément du projet de dépollution dimensionné. Habituellement les coûts augmentent exponentiellement par augmentation de la profondeur de puits.
Dans les cas de dépollution classiques, le prix d'un mètre de puits peut être estimé à 500 € par mètre d'après les dires de plusieurs experts. Ce prix inclut les coûts de matières premières et de construction. Le prix global d'un puits peut être ramené à la formule suivante:

$$C_{well} = p_{well}\frac{500e}{m} \tag{6.2}$$

Avec: C_{well} coût de revient d'un puits (€ m^{-1})
p_{well} profondeur de puits (m)

Dans le cas d'étude analysé la profondeur des puits présents sur le site d'étude est égale à p_{well}=5,5 m, soit un prix de revient de 2750 € par puits.

6.3.4 Coût énergétique des expériences de modélisation 3D d'injection vapeur

Fonction du type d'énergie employée différents coûts énergétiques seront engendrés pour chauffer et vaporiser l'eau injectée. Le gaz et le pétrole sont deux énergies couramment employées. Le tableau répertorie les coûts moyens de revient. L'efficacité η en conversion d'énergie (valeur évaluée à partir de la quantité de chaleur la plus importante nécessaire pour atteindre la chaleur latente de vaporisation) des générateur vapeur modernes varie entre 80 % et 90 % (Ganapathy, 1994). Dans le cadre de cette étude une valeur d'efficacité de η=85 % sera utilisée.

Table 6.2: Prix de combustibles - Ger (2014)

Energie	Pouvoir calorifique	Prix
pétrole	42,6 MJ kg^{-1}	6,68 cent kWh^{-1}
gaz	35,5 MJ m^3	3,76 cent kWh^{-1}

Dans les tests de modélisation réalisés on ne tient pas compte de tous les paramètres énoncés au paragraphe précédent. Ainsi pour estimer le coût opérationnel de chaque scénario la formule 6.3 peut être employée.

$$C_{Tot} = \sum C_{well} + C_{Pre.} + C_{Steam} \tag{6.3}$$

Avec:	C_{Tot}	coûts totaux	(€)
	C_{well}	coûts de revient des puits	(€)
	$C_{Pre.}$	coût de revient de la phase de préchauffage	(€)
	C_{Steam}	coût de revient de l'injection vapeur	(€)

Les paramètres $C_{Pre.}$ et C_{Steam} sont définit par les équations 6.4 et 6.5.

$$C_{Pre.} = c_p \ \Delta T \ q_{pre} \ t_{pre} \ C_{fuel} \ \eta^{-1} \tag{6.4}$$

Avec:	$C_{Pre.}$	coût total de la phase de préchauffage	(€)
	c_p	capacité thermique spécifique de l'eau	(J kg^{-1} K^{-1})
	T	température	(K)
	q_{pre}	débit massique d'injection d'eau chaude	(kg s^{-1})
	t_{pre}	durée d'injection d'eau chaude	(s)
	C_{fuel}	coût financier en carburant consommé	(€ kW^{-1} h^{-1})
	η	efficacité	(1)

$$C_{Steam} = (c_p \ \Delta T + h_{vap}) \ q_s \ t_s \ C_{fuel} \ \eta^{-1} \tag{6.5}$$

Avec:	C_{Steam}	coût total de la phase d'injection vapeur	(€)
	h_{vap}	enthalpie de vaporisation	(J kg^{-1})
	q_s	débit massique d'injection de vapeur	(kg s^{-1})
	t_s	durée d'injection de vapeur	(s)

Concernant la phase de préchauffage le ΔT est égal à 80 °C (passage de 10 à 90 °C). Pour la phase d'injection vapeur, le ΔT est de 90 °C. Dans le cas présent l'énergie consommée par les pompes et la perte d'énergie sont négligées.
Kilian Weishaupt (Weishaupt, 2015) a estimé les coûts financiers relatifs aux tests d'injection vapeur modélisés. Les résultats sont présentés dans les tableaux 6.3 et 6.4.

Table 6.3: Coût financier des différents scénarios modélisés

Scénario	Energie	$\sum C_{well}$ (€)	$C_{Pre.}$ (€)	C_{Steam} (€)		C_{Tot} (€)	
				5 d	10 d		
A_1	pétrole	2750	0	745	1988	3495	4738
A_2			1265			4760	6008
B_1		5500	0			6245	7488
B_2			1265			7510	8753
A_1	gaz	2750	0	419	1119	3169	3869
A_2			712			3881	4580
B_1		5500	0			5919	6619
B_2			712			6631	7330

Table 6.4: Résultats de l'évaluation financière

Scénario	Energie	TRI (m)		V_s (m^3)		€/m		€/m^3	
		5 d	10 d	5 d	10 d	5 d	10 d	5 d	10 d
A_1	pétrole	4,00	5,25	102,94	276,91	874	902	34	17
A_2		5,25	5,75	217,69	397,14	907	1044	22	15
B_1		5,50	6,50	85,30	169,95	1136	1152	73	44
B_2		6,50	7,00	146,70	225,89	1155	1250	51	39
A_1	gaz	4,00	5,25	102,94	276,91	792	737	31	14
A_2		5,25	5,75	217,69	397,14	739	797	18	12
B_1		5,50	6,50	85,30	169,95	1076	1018	69	39
B_2		6,50	7,00	146,70	225,89	1020	1047	45	32

Les résultats prennent en considération l'évaluation des coûts engendrés par la phase de préchauffage. Les coûts globaux pour chaque scénario après 5 et 10 jours sont mis en perspective par rapport au rayon d'influence TRI et au volume de vapeur généré V_s. Le prix rapporté à 1 m de rayon d'influence augmente au cours du temps de part le phénomène de déplacement vertical du panache de vapeur sous l'influence prépondérante des forces de gravité. Au contraire, le prix rapporté à 1 m^3 de vapeur générée diminue systématiquement au cours du temps. Si l'on compare à présent les bilans financiers obtenus à partir des deux combustibles, on s'aperçoit que les prix sont moins élevés

par emploi de gaz. D'autre part, si la phase de préchauffage par usage de pétrole entraîne une légère hausse du prix rapporté au mètre de rayon d'action, le gaz montre un bénéfice financier du procédé après 5 jours de traitement. Pour les deux combustibles la phase de préchauffage apparaît comme une solution économiquement favorable au regard du prix rapporté au volume de vapeur généré.

6.4 Mise en application de la technique HPO

6.4.1 Contexte et scénarios d'application

L'injection de vapeur est une technique connue et maîtrisée mais qui ne pourra pas s'adapter à tous les sites. Ainsi cette technique sera adaptée aux terrains homogènes ou hétérogènes ayant majoritairement une perméabilité moyenne à forte. En présence d'un terrain à faible perméabilité la pression d'injection de vapeur diminuera entraînant une réduction du rayon d'influence et par conséquent un coût financier plus élevé. L'augmentation de la pression d'injection ne permettra pas de résoudre les problèmes d'injection ou d'augmenter l'efficacité de la technique mais risquera à l'inverse d'entraîner un phénomène de fracturation du sous-sol. Le transfert par conduction étant indépendant de la perméabilité du milieu, des techniques du type ERH ont fait leur preuve pour le traitement de sous-sols peu perméables (voir chapitre 1).
Plusieurs paramètres influeront sur le devenir du front de vapeur dans ce type de milieu. En présence d'anisotropie en perméabilité, le rayon d'influence variera de manière conséquente. A perméabilité horizontale équivalente, plus la perméabilité verticale sera importante et plus le rayon d'influence sera réduit. Autre cas de figure l'injection de vapeur en présence d'une barrière imperméable au dessus de la zone d'injection du type lentille d'argile (scénario assimilé à une injection en milieu confiné). Dans ce cas précis une pression plus forte est maintenue dans la zone d'injection, limitant la propagation verticale de la vapeur et favorisant l'augmentation du rayon d'influence.

6.4.2 Phase préliminaire à l'application de la technique

6.4.2.1 Estimation du potentiel catalytique du sol

Cette thèse a permis de mettre au point un protocole d'expérience simple en cellule fermée pour l'évaluation rapide de la réactivité de HAPs dans des conditions expérimentales variables (voir chapitre 3). Mais ces tests permettent également d'évaluer le potentiel catalytique d'un sol vis à vis d'une réaction d'oxydation à moyenne température. Il est important de réaliser ces expériences en milieu fermé pour contrôler l'ensemble des fractions gazeuses produites et obtenir au final un bilan de masse complet. Ces tests nécessitent peu de matériel et auront l'avantage de permettre la réalisation de plusieurs essais en parallèle.
Pour recréer une pollution artificielle homogène des matrices de sol, le protocole renseigné au chapitre 4 section 4.3.3 pourra être utilisé. Ce protocole reposant sur l'emploi d'un évaporateur rotatif, il faudra être vigilant à toute contamination croisée pouvant intervenir au cours de l'expérience. Comme décrit dans le paragraphe concerné, des bilans massiques ont permis de valider la technique.
L'étanchéité est une question importante dans le cadre de ces tests. Pour satisfaire au bilan massique final, les cellules doivent être étanches au gaz et au liquide sur une gamme de température allant de 20 à 120 °C. Plusieurs types de joints ont été testés

(téflon et caoutchouc). Au final il ressort de l'étude qu'une bonne étanchéité sera obtenue par contact métal/métal (ici cellule inox et joints cuivrés fournis par la société Kurt J. Lesker - voir figure 6.1).

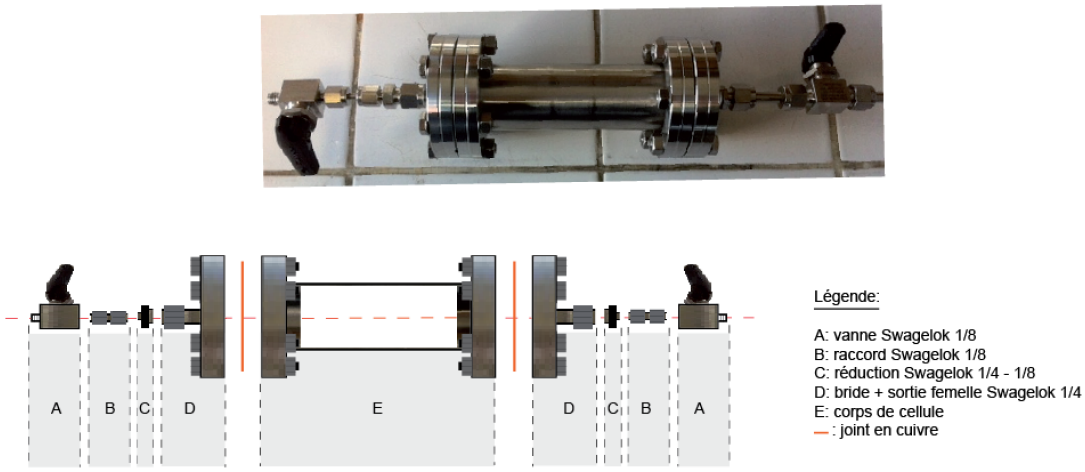


Figure 6.1: Cellule inox et joints en cuivre

Il est également possible d'employer des joints recouverts d'une pellicule d'argent pour éviter toute réaction d'oxydation du cuivre en présence d'oxygène. Il faudra limiter au maximum les raccords utilisés et privilégier l'emploi d'un modèle de serrage mécanique double bague.
Réalisés durant 9 jours minimum à 120 °C en présence d'une atmosphère saturée en O_2, ces tests constitueront une étape préalable simple et rapide pour évaluer la pertinence du traitement HPO vis à vis d'une matrice de sol et finalement d'une dépollution sur site.

6.4.2.2 Caractérisation du sous-sol et de ces paramètres propres

La caractérisation précise du sous-sol s'inscrit dans une étape préliminaire essentielle. Comme précisé précédemment la technique ne s'appliquera pas à tout type de site. Une campagne de carottages du sous-sol renseignera sur la structure du sous-sol.
Pour caractériser précisément les paramètres intrinsèques au sous-sol (porosité, perméabilité ou encore dispersivité) des tests hydrogéologiques de base (essais de pompage, etc...) pourront être réalisés.
Lorsque les installations le permettent un test de traçage au sel ou à la fluorescéine pourra être réalisé. Un puits d'injection, un puits de pompage et 3 ou 4 puits de mesure seront nécessaires à la réalisation de ce test. Pour assurer la réussite de ce test les puits d'injection et de pompage devront être espacés de quelques mètres seulement.

6.4.2.3 Modélisation de l'injection

Préalablement à la mise oeuvre de cette technique, il est important de déterminer de manière précise le rayon d'influence de l'injection pour évaluer la distance entre chaque puits d'injection et d'extraction et par voie de conséquence le coût financier de l'installation. Les courbes modélisées par Ochs (Ochs *et al.*, 2010) permettent d'évaluer

de manière précise le rayon d'influence d'une injection de vapeur en milieu saturé (voir chapitre 4).
Pour évaluer la meilleure configuration d'injection une étape préliminaire de modélisation pourra être réalisée et emploiera les valeurs du milieu préalablement déterminées (porosité, perméabilité et dispersivité). Différentes configurations pourront être envisagées (phase de préchauffage à l'eau chaude, utilisation d'un seul puits de pompage, emploi de deux puits de pompage). Dans chaque cas une valeur de rayon d'influence sera retenue.

6.4.3 Application à la technique HPO

6.4.3.1 Phase de préchauffage

La phase de préchauffage à l'eau chaude ne sera pas efficace dans tous les cas de figure. Les étapes préliminaires conjuguées de modélisation et de budgétisation permettront de renseigner cette question.
L'étude montre que l'usage d'une phase de préchauffage pourra s'avérer être rentable dans certaines configurations et notamment pour un traitement à grande profondeur. Le coût de revient des puits augmentant avec la profondeur toute action agissant sur le rayon d'influence et favorisant une plus grande distance entre les puits sera bénéfique. Autre cas de figure intéressant, l'injection cyclique de vapeur. L'énergie sauvegardée par injection d'eau chaude combinée à la réduction du nombre de jours de traitement nécessaires et ce répété sur plusieurs cycles d'injection, permettra de réduire les coûts opérationnels et de maintenance de la technique.

6.4.3.2 Equipements hors-sol, puits d'injection, d'extraction et de monitoring

Ce paragraphe présente l'ensemble des installations nécessaires à la mise en oeuvre d'une technique HPO.

6.4.3.2.1 Equipements de surface

Avant que la vapeur ne soit injectée, une ligne d'alimentation en eau doit être aménagée. Elle sera souvent connectée à la borne d'incendie la plus proche. Si l'eau est très chargée en impuretés il faudra prévoir une unité de purification pour empêcher toute dégradation des unités suivantes (figure 6.2). En présence d'un fort taux de rouille par exemple (eau de couleur ocre), un traitement par passage au travers d'une résine échangeuse d'ions pourra être envisagé.
Avant d'arriver au générateur vapeur l'eau pourra transiter par une unité de préchauffage pour être chauffée à hauteur de 70-80 ˚C. Le bilan énergétique sera amélioré par emploi d'une unité de préchauffage car le générateur vapeur est beaucoup plus demandeur en énergie. D'autre part dans la configuration d'ajout d'une phase préliminaire de préchauffage à l'eau chauffe, cette unité sera en capacité d'assurer la production d'eau chaude à injecter dans le sous-sol.
Une fois purifiée et préchauffée, l'eau alimentera le générateur vapeur lui même alimenté en carburant (gaz ou pétrole). Le débit de production de vapeur dépendra des résultats de modélisation préalablement réalisés. Cette production de vapeur transitera en direction d'un puits d'injection et pourra être couplée à l'injection d'oxygène.
Enfin pour contrôler la pression et la température des capteurs seront positionnés à

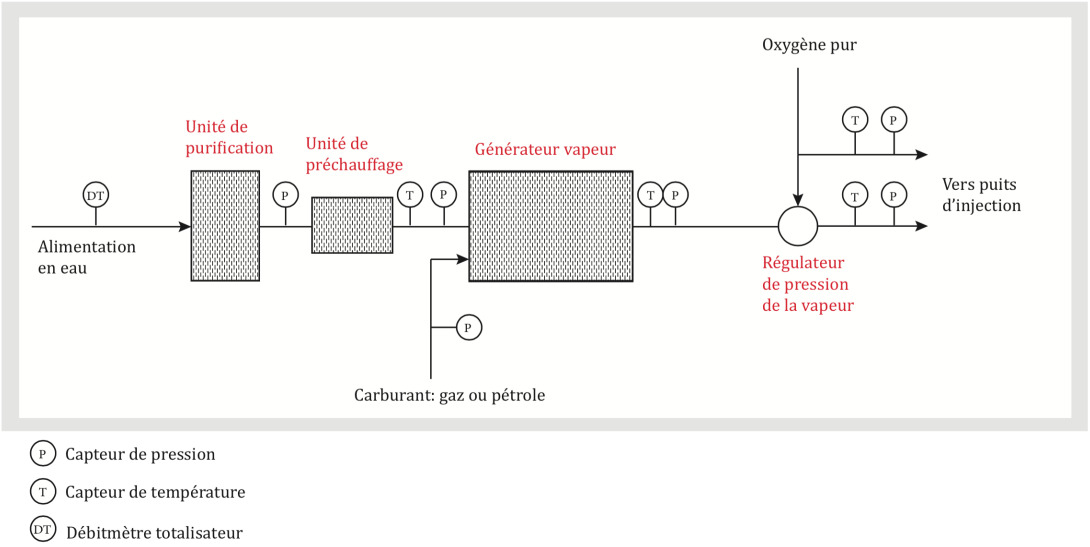


Figure 6.2: Diagramme simplifié des équipements de surface utilisés lors d'une application de la technique HPO - adapté de Davis (2005)

plusieurs endroits de l'installation. Un débitmètre totalisateur mesurant la quantité d'eau sera positionné sur la ligne d'alimentation en eau.

6.4.3.2.2 Configuration d'injection et d'extraction

Un schéma classique consistera à quadriller la zone contaminée par plusieurs puits d'injection et d'extraction. Plusieurs études expérimentales décrivent un maillage triangulaire matérialisé par trois puits d'injection et combiné à un puits d'extraction placé au centre de ce triangle. Pour orienter le flux de chaleur en profondeur, un circuit de recirculation de l'eau du sous-sol pourra être mis en place à partir d'un puits de pompage et d'un puits de recirculation. Plus ces puits seront rapprochés et plus l'efficacité de cette recirculation sera visible.
Lorsque la zone contaminée n'est pas trop étendue des puits d'injection/extraction pourront être utilisés. Plus coûteux, ils permettront cependant d'injecter: de la vapeur seule, un mélange air vapeur, de l'oxygène pur ou encore d'extraire les vapeurs formées (figure 6.3). Par utilisation de ces puits, un processus cyclique opérera avec une première phase d'injection de vapeur, une deuxième phase d'injection d'oxygène au sein de la bulle de vapeur et une troisième étape d'extraction des vapeurs émises.

6.4.3.2.3 Puits de monitoring

Des thermocouples de type K ou des sondes PT100 permettront de suivre et d'enregistrer l'évolution des températures dans le sous-sol. Les capteurs devront être positionnés à différentes profondeurs et à différents endroits du terrain de manière à quadriller du mieux possible la zone d'étude. Expérimentalement les capteurs de température sont positionnés sur toute la hauteur des puits de monitoring et sont espacés de 1 m à 1,50 m (Davis, 2005; Yoon *et al.*, 2005).

6.4.3.2.4 Méthode de suivi géophysique

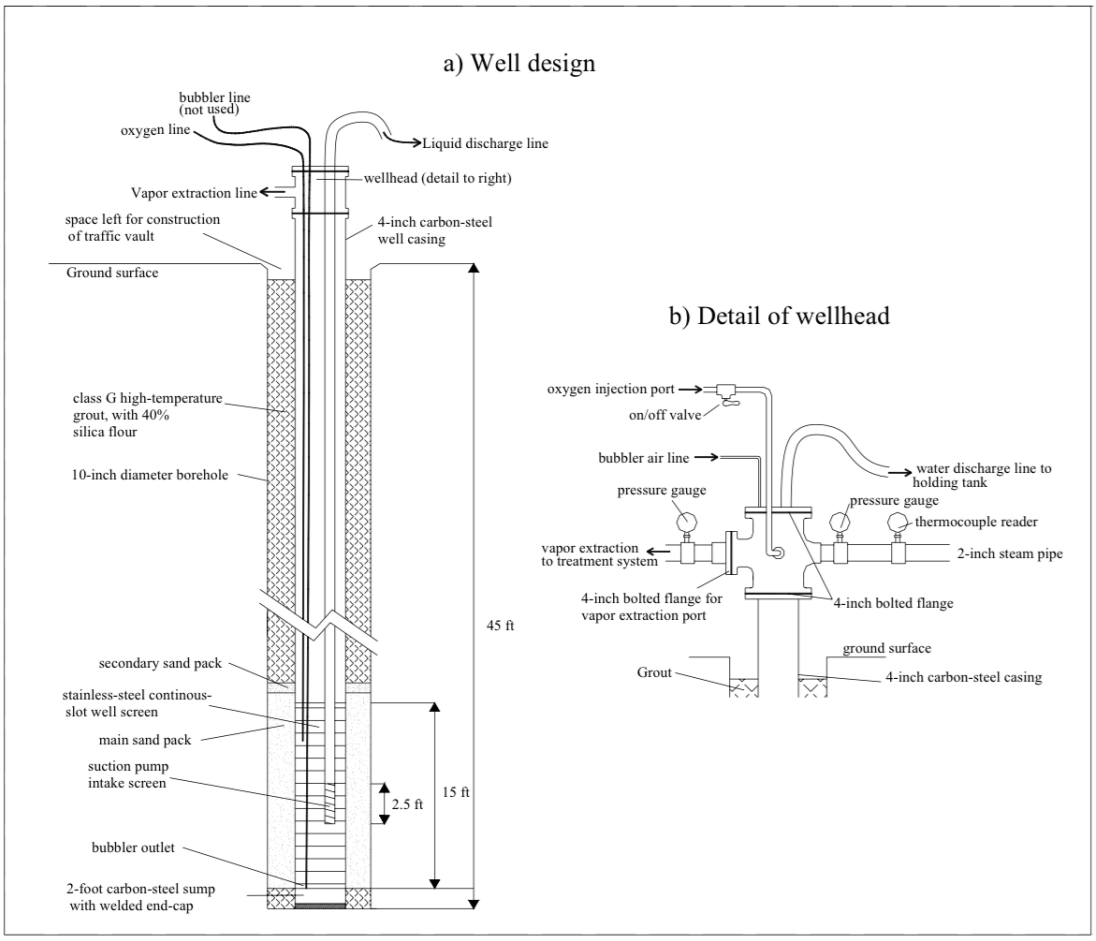


Figure 6.3: Puits d'injection/extraction pour technique HPO - Yoon *et al.* (2005)

Une technique de suivi par géophysique nommée ERT (Electrical Resistance Tomography) pourra être utilisée pour suivre l'évolution du panache de chaleur en profondeur par exploitation des paramètres de résistivité thermique et de conductivité. La technique étant sensible aux interférences pouvant intervenir entre les électrodes utilisées et tout matériau métallique à proximité il n'est pas possible de positionner ces électrodes en surface du site. Par conséquent pour l'occasion un système d'acquisition vertical est utilisé avec des électrodes positionnées le long des puits de monitoring (réduction de l'impact des interférences). La figure 6.4 présente la configuration de ces puits avec une alternance de capteurs de température (thermocouples K) et d'électrodes reliées à un appareillage de surface permettant l'acquisition des données. Les puits de monitoring sont faits de matériaux plastiques et les capteurs sont disposés le long de tiges en fibre de verre.

6.4.4 Prélèvements et analyses

Concernant les expériences en cellules, l'analyse en laboratoire du CO_2 produit pourra être réalisée à partir d'un micro-GC. Si ce type d'appareillage semble également adapté

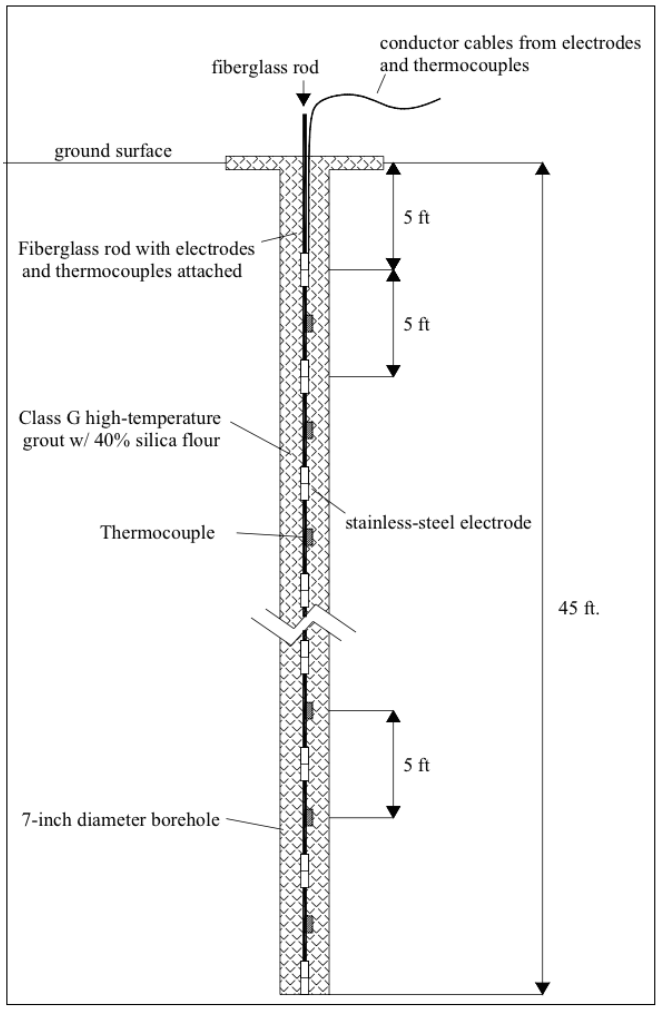


Figure 6.4: Puits de monitoring - Yoon *et al.* (2005)

pour une campagne d'analyse sur site, il faut noter que les variations de température influeront grandement sur les valeurs estimées, nécessitant un étalonnage très fréquent de l'appareil. Un échantillonnage en sac tedlar (sac à gaz) des phases gaz à analyser est recommandé pour être ensuite analysé en laboratoire. Tout échantillonnage gaz ou liquide devra être conservé au frais avant son analyse.
En ce qui concerne l'analyse des HAPs la technique d'analyse GC sera adaptée à une analyse quantitative de ces composés dissous dans un solvant type dichlorométhane. Pour une analyse très fine (quantification de sous produits en très faible quantité) il vaudra mieux se tourner vers un appareil couplé à un détecteur de masse (GC-MS). Pour une analyse des composés adsorbés en surface d'une matrice de sol l'analyse par pyrolyse GC-MS pourra être envisagée.
Concernant la réalisation de bilans d'extraction au solvant, le protocole d'expérience est décrit dans le chapitre 4 section 4.3.1 En présence de HAPs non volatils, l'emploi d'un ASE (Accelerated Solvent Extraction) est recommandé pour un meilleure efficacité de récupération.

Chapitre 7

Conclusion générale

En abordant différents domaines scientifiques, ce travail de thèse à tenter d'apporter des éléments scientifiques concernant une technique de traitement des hydrocarbures lourds et plus précisément des HAPs en zone saturée.
La contamination du milieu naturel, notamment des aquifères, par des hydrocarbures lourds de type HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique) se révèle être une pollution pérenne très difficile à traiter. La dépollution de ces sous-sol par un traitement in situ efficace et peu coûteux constitue encore aujourd'hui un challenge. Cette étude cible une technique de co-injection air-vapeur comme alternative aux techniques thermiques et chimiques en vigueur pour le traitement de cette catégorie d'hydrocarbures.
L'injection de vapeur traite efficacement les HAPs volatils voire semi-volatils. En revanche l'efficacité du traitement est très limitée concernant les composés non volatils. L'efficacité est d'autant plus limitée que la pollution est ancienne (forte adsorption des HAPs sur les matières en suspension, sur les matrices de sol).
Le chapitre 2 a montré que le front de vapeur permet de mobiliser totalement les composés légers, les concentrations des composés les plus lourds augmentent en phase dissoute (augmentation des fractions molaires en composés résiduels) (exemple: benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène et autre - voir chapitre 2).

- Technique de co-injection air vapeur

L'injection de vapeur seule ne permet pas de traiter efficacement une contamination en HAPs et nécessite l'apport d'une technique de soutien.
Le chapitre 3 a permis de caractériser et quantifier le processus d'oxydation chimique mis en jeu. L'oxydation à moyenne température est une réaction thermodynamiquement possible ($\Delta rG^{\circ}>0$) mais très lente. Les études bibliographiques montrent que pour obtenir des taux de réactivité importants, la présence de catalyseurs est nécessaire. Les résultats de cette étude ont montré une efficacité modérée pour l'oxydation à moyenne température de HAPs semi volatiles et non volatiles. Il faut souligner l'absence totale de minéralisation même après 6 mois de traitement. Une des conclusions majeures de cette thèse tient donc dans le fait que l'analyse CO_2 ne renseigne pas sur l'efficacité du traitement. Les productions de CO_2 détectées auront pour origine principale la dégradation de matière organique naturelle présente dans le sol ou encore de carbonates.
Les expériences menées sur un temps de séjour faible (quelques jours) démontrent l'absence de sous-produits. A l'inverse pour un temps de séjour plus important (plusieurs mois) on note l'apparition de composés au poids moléculaire équivalent à celui des HAPs

en présence. La question de la toxicité des composés formés par voie d'oxydation mérite d'être étudiée. Dans le cadre de cette étude les sous-produits identifiés relèvent d'une catégorie de composés nommée CAP (Composé Aromatique Polycyclique). Plusieurs études ont d'ores et déjà montré le caractère toxique de ces espèces, nécessitant un suivi accru.
La composition de la matrice de sol employée joue un rôle notable dans l'efficacité de la technique. Les résultats démontre une réactivité significativement supérieure en présence de matière organique naturelle dans le milieu.
Hormis la réactivité par oxydation, la technique favorise la sorption des composés organiques en surface des phases minérales du sol. Ces phénomènes de sorption sont très marqués en présence d'argile ou de matière organique naturelle dans le milieu. D'autre part les expériences montrent une prépondérance de ces forces d'adsorption par augmentation de la durée de traitement. En présence de matière organique naturelle, cette sorption semble être de type chemisorption puisqu'elle est grandement augmentée en présence d'oxygène. La modification structurale des phases en présence, conséquence directe de la phase de chauffe, est mise en évidence par l'analyse BET (Brunauer–Emmett–Teller). Les pores des minéraux se rétrécissent progressivement entraînant l'apparition d'aspérités à leur surface et favorisant la rétention des composés organiques. Très vite cette sorption devient irréversible et il est dès lors impossible de récupérer les composés aromatiques présents par emploi de solvants organiques communs. Cette sorption concerne à la fois les HAPs introduits mais aussi les sous-produits dont la concentration en phase solide augmente progressivement.
La technique HPO (Hydrous Pyrolysis Oxidation) se pose donc comme une technique de soutien à l'injection de vapeur, permettant une oxydation non négligeable des HAPs sur des temps de séjour relativement longs (plusieurs mois) mais surtout une stabilisation de la zone de contamination au sein des matrices de sols. Parmi les deux types de sols majoritairement employés dans la partie expérimentale, les analyses DRX (Diffraction des rayons X) ont permis d'identifier deux types d'argile kaolinite et muscovite, une classe de feldspath l'orthoclase et d'oxydes de fer. Le potentiel catalytique de ces surfaces minérales s'avère limité mais cette tendance ne peut être généralisée à l'ensemble des surfaces minérales présentes dans un sous-sol car seule une portion des surfaces existantes a été analysée.

- Optimisation du procédé d'injection vapeur

L'injection de vapeur en zone saturée est une technique relativement coûteuse sur les plans énergétique et économique. L'aspect financier sera largement impacté par les infrastructures à prévoir pour la dépollution du site (notamment le nombre de puits à construire). Le rayon d'influence du panache de vapeur sera un des paramètres essentiels de cette technique. Il définira la distance entre les puits d'injection et de pompage pour une efficacité maximale. Plus ce rayon sera grand, plus la distance d'espacement des puits sera grande et plus le nombre de puits nécessaires au traitement sera réduit (réduction des coûts financiers). Pour tenter d'influer sur ce paramètre il faudrait pouvoir contenir et orienter la chaleur délivrée vers une zone définie. Des essais d'injection de traceur et de chaleur ont été réalisés en champs expérimental. Ces tests ont permis, dans un premier temps, d'identifier les difficultés pratiques d'injection de vapeur. Par ailleurs, la modélisation de ces essais a conduit à identifier les paramètres clés du milieu qui influencent le déplacement de la chaleur. Ainsi la dispersivité verticale du milieu est très faible et malgré la diffusion thermique, celle-ci conduit à des températures élevées

au coeur du panache. Par ailleurs la combinaison entre effets visqueux et densitaires induit des formes de panaches complexes qui évoluent avec le temps. Les modèles utilisés (Feflow et Mt3dms) ont tous deux des limites qui sont apparues lors de ces tests, mais les valeurs obtenues restent compatibles avec les mesures de terrain. A quelque mètres du point d'injection l'hétérogénéité des perméabilités commence à jouer un rôle important et devra être caractérisée pour tout test d'injection thermique si l'on veut atteindre une localisation précise.
Deux solutions techniques sont proposées pour réduire les coûts globaux de la technique. Une première solution vise à préchauffer la zone ciblée par de l'eau chaude à 80 °C. Les travaux de modélisation tendent à montrer que la phase de préchauffage influence la propagation de la bulle de vapeur en profondeur, augmentant significativement son rayon d'injection. L'étude montre que l'usage d'une phase de préchauffage pourra s'avérer être rentable dans certaines configurations et notamment pour un traitement à grande profondeur. Le coût de revient des puits augmentant avec la profondeur toute action agissant sur le rayon d'influence et favorisant une plus grande distance entre les puits sera bénéfique.

Perspectives d'études

Pour valider l'efficacité globale du traitement par co-injection air-vapeur à contrer le phénomène de solubilisation des HAPs lourds après un simple traitement vapeur, il serait intéressant de répéter l'expérience réalisée au chapitre 3, en incluant une phase de traitement oxydant (saturation de la cellule en oxygène et mise en chauffe à 120 °C) suivie d'une phase de lixiviation.
La réalisation d'expériences complémentaires via un pilote à plus grande échelle pourra permettre de développer une technique d'analyse continue du CO_2 formé et d'étudier précisément l'extraction de différentes fractions de composés en quantifiant la quantité de vapeur nécessaire pour extraire chaque catégorie. Ces essais seront également l'occasion de comparer l'influence de différents types d'injection d'oxygène (injection d'oxygène pur, injection d'un mélange oxygène-vapeur, injection pulsées, etc...).
Enfin des tests de modélisation complémentaires viseront à étudier le changement de comportement d'un panache de vapeur à l'approche d'une zone contaminée. Autre cas de figure intéressant, l'injection cyclique de vapeur qui pourrait faire l'objet d'un complément de réponse intéressant par comparaison aux autres configurations étudiées dans ce manuscrit. Par préchauffage à l'eau chaude l'état d'équilibre de l'injection sera atteint plus tôt. L'énergie sauvegardée par injection d'eau chaude combinée à la réduction du nombre de jours de traitement nécessaires et ce répété sur plusieurs cycles d'injection, permettra de réduire les coûts opérationnels et de maintenance de la technique.

Références

Acharya P. et Ives P. (1994) Incineration at bayou bounfouca remediation project. *Waste Management* **14**, 13–26.

Adenekan A. et Patzek T. (1994) Cleanup of the gasoline spill area with steam: Compositional simulations. *Dynamic Underground Stripping Project: LLNL Gasoline Spill Demonstration Project, ed. R. Newmark. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-ID-116964-V-1-4. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory.*

Aines R. D., Buetnner H. M., Daily W. D., Newmark R. L., Ramirez A. L. et Udell K. (1995). Dynamic underground stripping: Steam and electric heating for in situ decontamination of soils and groundwater.

Alexander M. (1999) *Biodegradation and bioremediation.* Gulf Professional Publishing.

Allen J. C. et Porter J. W. (1979). Steam flooding hydrocarbon recovery process.

Anderson W. C. *et al.* (1993) *Innovative site remediation technology. Volume 3: soil washing/soil flushing.* Springer-Verlag.

Appert-Collin J., Dridi-Dhaouadi S., Simonnot M. et Sardin M. (1999) Nonlinear sorption of naphtalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* **24**, 543–548.

Atkins P. (1986) The rates of chemical reactions. *Physical Chemistry (Atkins PW, ed). New York: WH Freeman*, 687–712.

Atteia O. (2005) *Chimie et pollutions des eaux souterraines.* Tec & doc.

Barnier C. (2009) *Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques.* Thèse de Doctorat, Thèse de doctorat en Sciences Agronomiques, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Basel M. et Udell K. (1989) Two-dimensional study of steam injection into porous media. *Multiphase Transport in Porous Media, ASME HTD-127*, 39–46.

Basel M. D. (1991) *Two-dimensional propagation of steam through partially saturated porous media.* Thèse de Doctorat, University of California, Berkeley.

Battaglia J.-L., Kusiak A. et Puiggali J.-R. (2014) *Introduction aux transferts thermiques-2e édition: Cours et exercices corrigés.* Dunod.

Bergsrnan T., lS Roberts D. et Heath W. (1993) Field test of six-phase soil heating and evaluation of engineering design code.

Biache C., Ghislain T., Faure P. et Mansuy-Huault L. (2011) Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of hazardous materials* **188**, 221–230.

Bigham J., Golden D., Buol S., Weed S. et Bowen L. (1978) Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols: Ii. influence on color, surface area, and phosphate retention. *Soil Science Society of America Journal* **42**, 825–830.

Borggaard O. (1982) The influence of iron oxides on the surface area of soil. *Journal of Soil Science* **33**, 443–449.

Brändli R. C., Hartnik T., Henriksen T. et Cornelissen G. (2008) Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (pah) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere* **73**, 1805–1810.

Buettner H. M. et Daily W. D. (1995) Cleaning contaminated soil using electrical heating and air stripping. *Journal of environmental engineering* **121**, 580–589.

Conte P., Agretto A., Spaccini R. et Piccolo A. (2005) Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental pollution* **135**, 515–522.

Crespo A. (2009) *Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le Bassin d'Arcachon*. Thèse de Doctorat, Bordeaux 1.

Cummings J. (2012) Us epa contaminated site cleanup information (clu-in). *Ground Water Monitoring & Remediation* **32**, 41–51.

Dabestani R., Reszka K. J. et Sigman M. E. (1998) Surface catalyzed electron transfer from polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) to methyl viologen dication: evidence for ground-state charge transfer complex formation on silica gel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **117**, 223–233.

Dadkhah A. A. et Akgerman A. (2002) Hot water extraction with in situ wet oxidation: Pahs removal from soil. *Journal of hazardous materials* **93**, 307–320.

Dan-Badjo A. T., Ducoulombier-Crépineau C., Soligot C., Feidt C. et Rychen G. (2007) Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. *Agronomy for sustainable development* **27**, 261–266.

Davis E. (1997) How heat can accelerate in-situ soil and aquifer remediation: important chemical properties and guidance on choosing the appropriate technique. *US EPA Issue paper*.

Davis E. L. (2005) *Steam enhanced remediation research for DNAPL in fractured rock: Loring Air Force Base, Limestone, Maine*. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Del Campo Estrada E. (2014) *Ecoulements de mousse pour la dépollution d'aquifères*. Thèse de Doctorat, Bordeaux.

DeVoe C. et Udell K. (1998). Thermodynamic and hydrodynamic behavior of water and dnapls during heating. In *Proceedings from the First Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Volume 1, pp. 61–66.

Dictor M., Berne N., Mathieu O., Moussay A. et Saada A. (2003) Influence of ageing of polluted soils on bioavailability of phenanthrene. *Oil & gas science and technology* **58**, 481–488.

DOE U. (2000). Hydrous pyrolysis oxidation/dynamic underground stripping. Technical report, U.S. Department of Energy.

DOE U. (2003) Pinellas environmental restoration project. northeast site area a napl remediation final report young-rainey star center. *Grand Junction, Colorado: US Department of Energy*.

Domenico P. et Schwartz F. (1997) *Physical and chemical hydro-geology, 2 nd edn. Wiley, New York*.

EPA (2004) How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers. *U.S. Environmental Protection Agency*.

EPA (2005). Steam enhanced remediation research for dnapl in fractured rock - loring air force base, limestone, maine. Technical report, U.S. Environmental Protection Agency.

EPA U. (2003). Dynamic underground stripping-hydrous pyrolysis oxidation at the savannah river site 321-m solvent storage tank area aiken, south carolina.

Falta R. W., Pruess K., Finsterle S. et Battistelli A. (1995) T2voc user's guide. *Lawrence Berkley Laboratory, Report LBL-36400*, 1–155.

Falta R. W., Pruess K., Javandel I. et Witherspoon P. A. (1992) Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface: 2. code validation and application. *Water Resources Research* **28**, 451–465.

Faure P., Schlepp L., Burkle-Vitzthum V. et Elie M. (2003) Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of na-smectite. *Fuel* **82**, 1751–1762.

Fried J. et Combarnous M. (1971) Dispersion in porous media. *Adv. Hydrosci* **7**.

Ganapathy V. (1994) Understand steam generator performance. *Chemical Engineering Progress;(United States)* **90**.

García T., Solsona B. et Taylor S. H. (2006) Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **66**, 92–99.

Garrido-Ramírez E., Theng B. et Mora M. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in fenton-like reactions—a review. *Applied Clay Science* **47**, 182–192.

Gauglitz P. A., Bergsman T. M. et Caley S. (1994). Six-phase soil heating for enhanced removal of contaminants: Volatile organic compounds in non-arid soils integrated demonstration, savannah river site. Technical report, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States). Funding organisation: USDOE, Washington, DC (United States).

Ghislain T., Faure P., Biache C. et Michels R. (2010) Low-temperature, mineral-catalyzed air oxidation: a possible new pathway for pah stabilization in sediments and soils. *Environmental science & technology* **44**, 8547–8552.

Glassman D., Wucker M., Isaacman T. et Champilou C. (2011) The water-energy nexus. *Adding water to energy agenda. New York, Zurich: World Policy Institute & EBG Capital*.

Granqvist B., Sandberg T. et Hotokka M. (2007) Adsorption of organic probes on silica through lewis interactions: A comparison of experimental results and quantum chemical calculations. *Journal of colloid and interface science* **310**, 369–376.

Grathwohl P. (1998) Diffusion in natural porous media.

Graton L. C. et Fraser H. (1935) Systematic packing of spheres: with particular relation to porosity and permeability. *The Journal of Geology*, 785–909.

Gudbjerg J., Heron T., Sonnenborg T. O. et Jensen K. H. (2005) Three-dimensional numerical modeling of steam override observed at a full-scale remediation of an unconfined aquifer. *Groundwater Monitoring & Remediation* **25**, 116–127.

Hadim A., Shah F. et Korfiatis G. (1993) Laboratory studies of steam stripping of lnapl-contaminated soils. *Soil and Sediment Contamination* **2**, 37–58.

Heath W., Roberts J., Lessor D. et Bergsman T. (1992). Engineering scaleup of electrical soil heating for soil decontamination. Technical report, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States).

Heron G., Heron G., Carroll H., Sowers B., McGee R., Juhlin J., Daniel J. et Ingle D. (2004). Steam and et-dsp combined for dnapl remediation: full scale site restoration at young–rainey star center. In *Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, CA*.

Heron G., Van Zutphen M., Christensen T. H. et Enfield C. (1998) Soil heating for enhanced remediation of chlorinated solvents: A laboratory study on resistive heating and vapor extraction in a silty, low-permeable soil contaminated with trichloroethylene. *Environmental Science & Technology* **32**, 1474–1481.

Hiester U. et Schrenk V. (2005) In-situ thermal remediation: ecological and economic advantages of the tuba and theris methods. *Proceedings of ConSoil 2005*.

Hiester U., Schrenk V. et Weiss T. (2003). Environmental balancing of cold sve and thermally enhanced soil vapour extraction-practical support for decision makers. In *Proc. of the ConSoil*, pp. 12–16.

Hill A. J. et Ghoshal S. (2002) Micellar solubilization of naphthalene and phenanthrene from nonaqueous-phase liquids. *Environmental science & technology* **36**, 3901–3907.

Houpeurt A., Delouvrier J. et Iffly R. (1965) Fonctionement d'un doublet hydraulique de refroidissement. *La Houille Blanche* (3), 239–246.

Howsam M. et Jones K. C. (1998). Sources of pahs in the environment. In *PAHs and related compounds*, pp. 137–174. Springer.

Huling S. G. et Pivetz B. E. (2006). In-situ chemical oxidation. Technical report, DTIC Document.

Hunt J. R., Sitar N., Stewart Jr L. D. et Udell K. S. (1991). Process for in situ decontamination of subsurface soil and groundwater.

Hunt J. R., Sitar N. et Udell K. S. (1988) Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: 1. analysis of mechanisms. *Water Resources Research* **24**, 1247–1258.

Hwang S. et Cutright T. (2002) Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere* **47**, 891–899.

Hwang S. et Cutright T. J. (2003) Effect of expandable clays and cometabolism on pah biodegradability. *Environmental Science and Pollution Research* **10**, 277–280.

Incropera F. P. (2011) *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons.

Itamura M. et Udell K. (1995) An analysis of optimal cycling time and ultimate chlorinated hydrocarbon removal from heterogeneous media using cyclic steam injection. *ASME-PUBLICATIONS-HTD* **321**, 651–660.

IWR (2003). Deployment of a steam injection/extraction system at lc34, cape canaveral air station. Technical report, IWR.

Johnson P., Dahlen P., Kingston J. T., Foote E. et Williams S. (2009). Critical evaluation of state-of-the-art in situ thermal treatment technologies for dnapl source zone treatment. state-of-the-practice overview. Technical report, DTIC Document.

Johnson P. C. et Weingaertner D. A. (1993). In-situ thermal desorption of contaminated surface soil.

Jonker M. T., Hawthorne S. B. et Koelmans A. A. (2005) Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: evidence by supercritical fluid extraction. *Environmental science & technology* **39**, 7889–7895.

Juhasz A. L. et Naidu R. (2000) Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo(a)pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* **45**, 57–88.

Kaslusky S. F. et Udell K. S. (2002) A theoretical model of air and steam co-injection to prevent the downward migration of dnapls during steam-enhanced extraction. *Journal of contaminant hydrology* **55**, 213–232.

Kawahara F. K., Davila B., Al-Abed S. R., Vesper S. J., Ireland J. C. et Rock S. (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbon (pah) release from soil during treatment with fenton's reagent. *Chemosphere* **31**, 4131–4142.

Khodadoust A. P., Bagchi R., Suidan M. T., Brenner R. C. et Sellers N. G. (2000) Removal of pahs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Journal of hazardous materials* **80**, 159–174.

KUHN J. A., SKIBICKI P. J. et MANCHESTER K. R. (2009). Full-scale remediation of a mtbe/btex plume in a fine-grained aquifer in northwestern montana using electrical resistance heating technology. In *2009 Portland GSA Annual Meeting*.

Kwon S. et Pignatello J. J. (2005) Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for n2-probed surface properties of natural sorbents. *Environmental science & technology* **39**, 7932–7939.

Laflamme R. et Hites R. A. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 289–303.

LCPE (1994). Loi canadienne sur la protection de l'environnement: liste des substances d'intérêt prioritaire - rapport d'évaluation - hydrocarbures aromatiques polycycliques.

LeBoeuf E. J. et Weber W. J. (1997) A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental Science & Technology* **31**, 1697–1702.

LeBoeuf E. J. et Weber W. J. (1999) Reevaluation of general partitioning model for sorption of hydrophobic organic contaminants by soil and sediment organic matter. *Environmental toxicology and chemistry* **18**, 1617–1626.

LeBoeuf E. J. et Weber W. J. (2000) Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior. *Environmental science & technology* **34**, 3623–3631.

Leif R. N., Chiarappa M., Aines R., Newmark R., Knauss K. et Eaker C. (1998). In situ hydrothermal oxidative destruction of dnapls in a creosote-contaminated site. In *Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Gavaskar A. et al.(Eds). May*, pp. 18–21.

Li J.-L. et Chen B.-H. (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science* **57**, 2825–2835.

Lighty J. S., Pershing D. W., Cundy V. A. et Linz D. G. (1988) Characterization of thermal desorption phenomena for the cleanup of contaminated soil. *Nuclear and chemical waste management* **8**, 225–237.

Lighty J. S., Silcox G. D., Pershing D. W., Cundy V. A. et Linz D. G. (1990) Fundamentals for the thermal remediation of contaminated soils. particle and bed desorption models. *Environmental science & technology* **24**, 750–757.

Lin S.-S. et Gurol M. D. (1998) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology* **32**, 1417–1423.

Lundstedt S., Persson Y. et Öberg L. (2006) Transformation of pahs during ethanol-fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* **65**, 1288–1294.

Lundstedt S., White P. A., Lemieux C. L., Lynes K. D., Lambert I. B., Öberg L., Haglund P. et Tysklind M. (2007) Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) at pah-contaminated sites. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **36**, 475–485.

Masooleh M. S., Bazgir S., Tamizifar M. et Nemati A. (2010) Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. *Journal of applied chemical researches* **4**, 19–23.

McCray J. E. et Brusseau M. L. (1998) Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: mass removal effectiveness. *Environmental science & technology* **32**, 1285–1293.

McGee B. C. (2003) Electro-thermal dynamic stripping process for in situ remediation under an occupied apartment building. *Remediation Journal* **13**, 67–79.

Menzie C. A., Potocki B. B. et Santodonato J. (1992) Exposure to carcinogenic pahs in the environment. *Environmental Science & Technology* **26**, 1278–1284.

Murphy E. M., Zachara J. M. et Smith S. C. (1990) Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environmental Science & Technology* **24**, 1507–1516.

Neff J. M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. In *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects*. Applied Science.

Newmark R. et Aines R. (1994) Demonstration of dynamic underground stripping at the llnl gasoline spill site. *Final Report UCRLID-116964, vols*, 1–4.

Newmark R. et Aines R. (1995). Summary of the llnl gasoline spill demonstration-dynamic underground stripping project, lawrence livermore national laboratory, berkeley environmental restoration center. Technical report, UCRL-ID-120416, April 3.

Newmark R., Aines R., Knauss K., Leif R., Chiarappa M., Hudson B., Carrigan C., Tompson A., Richards J., Eaker C. *et al.* (1998) In situ destruction of contaminants via hydrous pyrolysis/oxidation: Visalia field test. *Lawrence Livermore National Laboratory, Report, UCRL-ID* **132671**.

Nieman J. K. C., Sims R. C., Sims J. L., Sorensen D. L., McLean J. E. et Rice J. A. (1999) [14c] pyrene bound residue evaluation using mibk fractionation method for creosote-contaminated soil. *Environmental science & technology* **33**, 776–781.

Norris G., Al-Dhahir Z., Birnstingl J., Plant S., Cui S. et Mayell P. (1999) A case study of the management and remediation of soil contaminated with polychlorinated biphenyls. *Engineering geology* **53**, 177–185.

Ntainjua N E., Carley A. F. et Taylor S. H. (2008) The role of support on the performance of platinum-based catalysts for the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Catalysis Today* **137**, 362–366.

Ochs S., Class H., Färber A. et Helmig R. (2010) Methods for predicting the spreading of steam below the water table during subsurface remediation. *Water Resources Research* **46**.

Ochs S. O., Hodges R. A., Falta R. W., KMETZ T. F., Kupar J. J., Brown N. N. et Parkinson D. L. (2003) Predicted heating patterns during steam flooding of coastal plain sediments at the savannah river site. *Environmental & Engineering Geoscience* **9**, 51–69.

Origo N., Wicherek S. et Hotyat M. (2012) Réhabilitation des sites pollués par phytoremédiation. *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement* **12**.

Park J.-I., Lee J.-K., Miyawaki J., Yoon S.-H. et Mochida I. (2011) Catalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) over sba-15 supported metal catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **17**, 271–276.

Piatt J. J. et Brusseau M. L. (1998) Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. *Environmental science & technology* **32**, 1604–1608.

Pignatello J. J. (1998) Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science* **76**, 445–467.

Pignatello J. J. et Xing B. (1995) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* **30**, 1–11.

Quintard M. et Whitaker S. (1994) Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. *Advances in Water Resources* **17**, 221–239.

Rockne K. J., Shor L. M., Young L., Taghon G. L. et Kosson D. S. (2002) Distributed sequestration and release of pahs in weathered sediment: the role of sediment structure and organic carbon properties. *Environmental science & technology* **36**, 2636–2644.

Rooney J. et Pink R. (1962) Formation and stability of hydrocarbon radical-ions on a silica-alumina surface. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1632–1641.

Sander M., Lu Y. et Pignatello J. J. (2006) Conditioning-annealing studies of natural organic matter solids linking irreversible sorption to irreversible structural expansion. *Environmental science & technology* **40**, 170–178.

Schmidt R., Betz C. et Faerber A. (1998) Lnapl and dnapl behaviour during steam injection into the unsaturated zone. *IAHS Publication(International Association of Hydrological Sciences)* (250), 111–117.

Schmidt R., Gudbjerg J., Sonnenborg T. O. et Jensen K. H. (2002) Removal of napls from the unsaturated zone using steam: prevention of downward migration by injecting mixtures of steam and air. *Journal of contaminant hydrology* **55**, 233–260.

Schulze D. et Schwertmann U. (1984) The influence of aluminium on iron oxides: X. properties of al-substituted goethites. *Clay Miner* **19**, 521–539.

Shie J.-L., Chang C.-Y., Chen J.-H., Tsai W.-T., Chen Y.-H., Chiou C.-S. et Chang C.-F. (2005) Catalytic oxidation of naphthalene using a pt/al2o3 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **58**, 289–297.

Simonnot M.-O. et Croze V. (2008) Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés* (J3981).

Sleep B. E. et Ma Y. (1997) Thermal variation of organic fluid properties and impact on thermal remediation feasibility. *Soil and Sediment Contamination* **6**, 281–306.

Stegemeier G. L. et Vinegar H. J. (2001) Thermal conduction heating for in-situ thermal desorption of soils. *Chapter* **4**, 1–37.

Stewart L., Udell K. *et al.* (1988) Mechanisms of residual oil displacement by steam injection. *SPE Reservoir Engineering* **3**, 1–233.

Tognotti L., Flytzani-Stephanopoulos M., Sarofim A. F., Kopsinis H. et Stoukides M. (1991) Study of adsorption-desorption of contaminants on single soil particles using the electrodynamic thermogravimetric analyzer. *Environmental Science & Technology* **25**, 104–109.

Trombetta M., Busca G., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R., Piovesan L., Jimenez Lopez A., Alcantara Rodriguez M. et Rodriguez Castellón E. (2000) Solid acid catalysts from clays: evaluation of surface acidity of mono-and bi-pillared smectites by ft-ir spectroscopy measurements, nh3-tpd and catalytic tests. *Applied Catalysis A: General* **193**, 55–69.

Udell K., Heron G., Collins S., Begas-Landeau M., Kaslusky S., Liang H., McDonald M., Mabey W. et Heron T. (2000). Field demonstration of steam enhanced extrac tion at alameda point, california. In *Proceedings of the Sec ond International Conference on Remediation of Chlori nated and Recalcitrant Compounds.*

Udell K. S. (1985) Heat transfer in porous media considering phase change and capillarity—the heat pipe effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **28**, 485–495.

Udell K. S. et Center B. E. R. (1995) *Heat and mass transfer in clean-up of underground toxic wastes.* Berkeley Environmental Restoration Center.

Udell K. S. et Stewart L. D. (1989) *Field Study of in Situ Steam Injection Amd Vacuum Extraction for Recovery of Volatile Organic Solvents.* Sanitary Engineering and Environmental Health Research Laboratory, College of Engineering.

Van Lookeren J. *et al.* (1983) Calculation methods for linear and radial steam flow in oil reservoirs. *paper SPE* **6788**, 9–12.

Verdin A., LOUNES-HADJ SAHRAOUI A. et DURAND R. (2004) Les agents de la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures polycycliques aromatiques. *Déchets sciences & techniques* (36), 30–37.

Vinegar H. J., Stegemeier G. L., Carl F. G., Stevenson J. D. et Dudley R. J. (1999). In situ thermal desorption of soils impacted with chlorinated solvents. In *Proceedings of the Annual Meetings of the Air and Waste Management Association, Paper*, Number 99-450.

Wakeham S. G., Schaffner C. et Giger W. (1980) Poly cyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—ii. compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 415–429.

Weishaupt K. (2015). Numerical modelling of steam chamber build-up guided by hot-water pre-injection. Technical report, University of Stuttgart.

West C. C. et Harwell J. H. (1992) Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science & Technology* **26**, 2324–2330.

Westphal L. M., Isebrands J. *et al.* (2001) Phytoremediation of chicago's brownfields: consideration of ecological approaches to social issues. *Brownfields 2001 Proceedings, Chicago IL. http://nrs. fs. fed. us/pubs/jrnl/2001/nc_2001_ Westphal_001. pdf.(29 April 2008).*

Wilcke W. (2000) Synopsis polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in soil—a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **163**, 229–248.

Wu C. H. *et al.* (1977). A critical review of steamflood mechanisms. In *SPE California Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers.

Xing B. (1997) The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphthalene. *Chemosphere* **35**, 633–642.

Yoon W.-S., Gavaskar A., McCall S., Sminchak J., Carroll S., Heron G. et Hicks J. (2005). Performance evaluation of technology demonstration for dynamic underground stripping with hydrous pyrolysis oxidation (dus/hpo) using a single well at beale air force base. Technical report, DTIC Document.

Yra A. (2006) *Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des produits hydrocarbonés.* Thèse de Doctorat, Bordeaux 1.

Yuan Z. (1990) *Steam distillation of liquid hydrocarbon mixtures in porous media.* Thèse de Doctorat, University of California, Berkeley.

Yuan Z.-G. et Udell K. S. (1993) Steam distillation of a single component hydrocarbon liquid in porous media. *International journal of heat and mass transfer* **36**, 887–897.

Annexes

Annexe A - Directive Cadre Européenne

15.12.2001 FR Journal officiel des Communautés européennes L 331/1

I

(Actes dont la publication est une condition de leur applicabilité)

DÉCISION Nº 2455/2001/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL

du 20 novembre 2001

établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE

(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

LE PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION EUROPÉENNE,

vu le traité instituant la Communauté européenne, et notamment son article 175, paragraphe 1,

vu la proposition de la Commission [1],

vu l'avis du comité économique et social [2],

après consultation du Comité des régions,

statuant conformément à la procédure prévue à l'article 251 du traité [3],

considérant ce qui suit:

(1) La directive 76/464/CEE du Conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté [4] et les directives adoptées dans ce cadre constituent à l'heure actuelle le principal instrument communautaire de lutte contre les rejets de sources ponctuelles et diffuses de substances dangereuses.

(2) Les contrôles communautaires prévus par la directive 76/464/CEE ont été remplacés, harmonisés et approfondis par la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau [5].

(3) La directive 2000/60/CE prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux par certains polluants ou groupes de polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, notamment des risques auxquels sont exposées les eaux utilisées pour le captage d'eau potable. Ces mesures visent à réduire progressivement, et, pour les substances dangereuses prioritaires définies à l'article 2, point 30, deuxième phrase, de la directive 2000/60/CE, à arrêter ou supprimer progressivement les rejets, émissions et pertes dans un délai de 20 ans à compter de l'adoption de ces mesures au niveau communautaire dans le but ultime, tel que défini dans le contexte de la réalisation des objectifs des accords internationaux pertinents, de parvenir à des concentrations dans l'environnement marin proches des valeurs de fond pour les substances présentes dans la nature et proches de zéro pour les substances synthétiques produites par l'homme. En vue de l'adoption de ces mesures, il est nécessaire d'établir une liste des substances prioritaires, incluant les substances prioritaires dangereuses, qui deviendra l'annexe X de la directive 2000/60/CE. La liste a été préparée en prenant en compte les recommandations contenues dans l'article 16, paragraphe 5, de la directive 2000/60/CE.

(4) La suppression totale des émissions, rejets et pertes de toutes provenances n'est pas possible pour les substances présentes dans la nature ou générées par des processus naturels, comme le cadmium, le mercure et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il convient de tenir adéquatement compte de cet état de fait dans le cadre de l'élaboration des directives particulières correspondantes, et des mesures devraient viser à faire cesser les émissions, rejets et pertes, dans l'environnement aquatique, des substances dangereuses prioritaires provenant de l'activité humaine.

(5) La directive 2000/60/CE prévoit, à l'article 16, paragraphe 2, une méthodologie reposant sur une base scientifique qui permet de sélectionner les substances prioritaires en fonction du risque significatif qu'elles présentent pour ou via l'environnement aquatique.

(6) La méthodologie décrite dans la directive 2000/60/CE permet, en tant qu'option extrêmement pratique, d'appliquer une procédure simplifiée d'évaluation en fonction du risque, qui repose sur des principes scientifiques et tient particulièrement compte:

— des données concernant le danger intrinsèque de la substance en cause et, en particulier, son écotoxicité aquatique et sa toxicité pour l'homme via les voies aquatiques d'exposition,

— des données de la surveillance attestant une contamination étendue de l'environnement, et

— d'autres facteurs éprouvés pouvant indiquer la possibilité d'une contamination étendue de l'environnement, tels que le volume de production ou le volume utilisé de la substance en cause, et les modes d'utilisation.

[1] JO C 177 E du 27.6.2000, p. 74 et JO C 154 E du 29.5.2001, p. 117.
[2] JO C 268 du 19.9.2000, p. 11.
[3] Avis du Parlement européen du 15 mai 2001 (non encore paru au Journal officiel) et décision du Conseil du 8 octobre 2001.
[4] JO L 129 du 18.5.1976, p. 23. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2000/60/CE (JO L 327 du 22.12.2000. p. 1).
[5] JO L 327 du 22.12.2000, p. 1.

(7) Sur cette base, la Commission a développé un système de fixation des priorités associant surveillance et modélisation (procédure COMMPS), en collaboration avec des experts des parties intéressées, notamment le comité scientifique pour la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement, les États membres, les pays de l'AELE, l'Agence européenne pour l'environnement, les associations industrielles européennes, y compris les associations représentant les petites et moyennes entreprises, et les organisations européennes de protection de l'environnement.

(8) La Commission devrait associer à la procédure COMMPS les États candidats à l'adhésion à l'Union européenne et, en priorité, ceux dont le territoire est traversé par des cours d'eau traversant également le territoire d'un État membre ou par des affluents de ces derniers.

(9) Une première liste de 33 substances ou groupes de substances prioritaires a été établie sur la base de la procédure COMMPS, à la suite d'un débat public et transparent avec les parties intéressées.

(10) Il est souhaitable d'adopter cette liste sans tarder, de manière à permettre la mise en œuvre en temps utile et sans interruption des mesures communautaires de lutte contre les substances dangereuses conformément à la stratégie décrite à l'article 16 de la directive 2000/60/CE et en particulier des propositions de mesures de contrôle prévues à l'article 16, paragraphe 6, et des propositions concernant les normes de qualité prévues à l'article 16, paragraphe 7, pour atteindre les objectifs de ladite directive.

(11) La liste des substances prioritaires adoptée en vertu de la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission au Conseil du 22 juin 1982 concernant les substances dangereuses susceptibles d'être inscrites sur la liste I de la directive 76/464/CEE [1].

(12) Conformément à l'article 16, paragraphe 3, de la directive 2000/60/CE, l'identification des substances dangereuses prioritaires tient compte de la sélection de substances préoccupantes effectuée dans la législation communautaire pertinente relative aux substances dangereuses ou dans les accords internationaux pertinents. Les substances dangereuses sont définies dans ladite directive comme les «substances ou groupes de substances qui sont toxiques, persistantes et bioaccumulables, et autres substances ou groupes de substances qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution».

(13) Les accords internationaux pertinents incluent, entre autres, la convention OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, la convention HELCOM relative à la protection du milieu marin de la mer Baltique, la convention de Barcelone relative à la protection de la Méditerranée contre la pollution, les conventions signées dans le cadre de l'Organisation maritime internationale (OMI), la convention du PNUE sur les polluants organiques persistants et le protocole sur les polluants organiques persistants de la convention de la commission économique pour l'Europe des Nations unies (UNECE) sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance.

(14) La sélection des substances prioritaires et l'identification des substances dangereuses prioritaires en vue d'établir des mesures de lutte contre les émissions, les rejets et les pertes contribueront à la réalisation des objectifs de la Communauté et au respect de ses engagements au titre des conventions internationales pour la protection des eaux marines, et notamment à la mise en œuvre de la stratégie visant les substances dangereuses adoptée lors de la réunion ministérielle OSPAR de 1998 dans le cadre de la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, en vertu de la décision 98/249/CE du Conseil [2].

(15) L'identification des substances dangereuses prioritaires dans la liste des substances prioritaires devrait particulièrement tenir compte, entre autres, des substances dangereuses dont des accords internationaux prévoient l'élimination progressive ou l'arrêt des rejets, émissions et pertes; en particulier les substances dangereuses reconnues comme devant être progressivement éliminées dans les organisations internationales dont l'OMI, le PNUE ou l'UNECE; les substances dangereuses dont la convention OSPAR prévoit l'arrêt des rejets, émissions et pertes, y compris les substances dangereuses identifiées par DYNAMEC Selection I [3] ou III [4] de OSPAR; les substances dangereuses qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution en tant que substances persistantes, toxiques et bioaccumulables (PTB), comme les agents perturbateurs du système endocrinien identifiés par la stratégie OSPAR; et les métaux lourds inclus dans le protocole sur les métaux lourds de la convention UNECE sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et sélectionnés pour une action prioritaire au titre de OSPAR 1998 et 2000, qui sont considérés comme sujets à caution, à un degré équivalent à celui des PTB.

(16) L'efficacité des mesures de dépollution aquatique exige que la Commission s'efforce de promouvoir la synchronisation des recherches effectuées et des conclusions formulées dans le cadre de la convention OSPAR et dans celui de la procédure COMMPS.

(17) La procédure COMMPS est conçue comme un instrument dynamique de classement des substances dangereuses par ordre de priorité, susceptible d'être amélioré et développé en permanence en vue d'une révision et adaptation de la première liste de substances prioritaires au plus tard quatre ans après l'entrée en vigueur de la directive 2000/60/CE et tous les quatre ans au minimum par la suite. Pour garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération par le prochain processus de sélection, il est indispensable qu'aucune substance ne soit systématiquement exclue, que les meilleures connaissances possibles soient prises en considération et que tous les produits chimiques et tous les pesticides présents sur le marché de l'UE, ainsi que toutes les substances identifiées comme «dangereuses» par OSPAR, figurent dans le processus de sélection.

[1] JO C 176 du 14.7.1982, p. 3.

[2] JO L 104 du 3.4.1998, p. 1.

[3] Non intrinsèquement biodégradable et log Kow (coefficient octanol-eau) ≥ 5 ou BCF (facteur de bioconcentration) ≥ 5 000 et toxicité aquatique aiguë ≤ 0,1 mg/l ou classée comme cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

[4] Non intrinsèquement biodégradable et log Kow ≥ 4 ou BCF ≥ 500 et toxicité aquatique aiguë ≤ 1mg/l ou classée comme cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

(18) L'efficacité de la procédure COMMPS dépend largement de la disponibilité de données pertinentes. La législation communautaire actuelle relative aux substances chimiques s'est révélée gravement insuffisante en termes de données. Le but de la directive 2000/60/CE ne peut être pleinement atteint que si une révision de la législation communautaire relative aux substances chimiques permet d'obtenir des données complètes.

(19) La référence à la procédure COMMPS n'exclut pas le recours par la Commission à des techniques d'évaluation de la nocivité de certaines substances déjà mises au point ou employées dans d'autres actions antipollution.

(20) Conformément à l'article 1er, point c), de la directive 2000/60/CE, les futurs réexamens de la liste des substances prioritaires visées à l'article 16, paragraphe 4, de ladite directive, contribueront à l'arrêt des émissions, rejets et pertes de toutes les substances dangereuses d'ici à 2020 en ajoutant progressivement de nouvelles substances à cette liste.

(21) En plus de la procédure COMMPS perfectionnée, il convient de prendre, le cas échéant, en considération, lors des réexamens et de l'adaptation de la liste des substances prioritaires, les résultats des révisions prévues dans le cadre de la directive 91/414/CEE du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques [1], du règlement (CEE) no 793/93 du Conseil du 23 mars 1993 concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes [2], et de la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides [3] et éventuellement d'autres données scientifiques établies par les révisions prévues dans des directives existantes ou nouvelles, plus particulièrement dans le cadre de la législation sur les produits chimiques. Par souci de modérer les coûts, il convient d'éviter que les tests effectués sur les substances fassent double emploi. Il doit être possible, en adaptant les listes, de faire passer une substance donnée dans une catégorie de priorité inférieure ou supérieure,

ONT ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DÉCISION:

Article premier

La liste des substances prioritaires, incluant les substances dangereuses prioritaires, prévue à l'article 16, paragraphes 2 et 3, de la directive 2000/60/CE est adoptée par la présente décision. Cette liste, telle qu'elle figure à l'annexe de la présente décision, est ajoutée à la directive 2000/60/CE en tant qu'annexe X.

Article 2

La liste des substances prioritaires établie par la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission du 22 juin 1982.

Article 3

Afin de garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération, la Commission et les États membres veillent à ce que les données relatives aux substances et à leur exposition, requises aux fins de l'application de la procédure COMMPS, soient disponibles.

Article 4

La présente décision entre en vigueur le jour suivant celui de sa publication au *Journal officiel des Communautés européennes*.

Article 5

Les États membres sont destinataires de la présente décision.

Fait à Bruxelles, le 20 novembre 2001.

Par le Parlement européen	*Par le Conseil*
La présidente	*Le président*
N. FONTAINE	A. NEYTS-UYTTEBROECK

[1] JO L 230 du 19.8.1991, p. 1. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2001/49/CE (JO L 176 du 29.6.2001, p. 61).
[2] JO L 84 du 5.4.1993, p. 1.
[3] JO L 123 du 24.4.1998, p. 1.

ANNEXE

«ANNEXE X

LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU (*)

	Numéro CAS (1)	Numéro UE (2)	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X) (***)
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X) (***)
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	sans objet	sans objet	Diphényléthers bromés (**)	X (****)
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-chloroalcanes (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos	(X) (***)
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X) (***)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X) (***)
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X) (***)
	959-98-8	sans objet	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X) (***)
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X) (***)
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X) (***)
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	

	Numéro CAS (1)	Numéro UE (2)	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X) (***)
	140-66-9	sans objet	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X) (***)
(28)	sans objet	sans objet	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	(X) (***)
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	sans objet	(Tributylétin-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène	(X) (***)
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	(X) (***)

(*) Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est mentionné à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

(**) Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

(***) Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la présente liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

(****) Uniquement pentabromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9).

(*****) Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

(1) CAS: Chemical Abstract Services.

(2) Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS).»

Annexe B - Arrêté du 11 janvier 2007, qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine

6 février 2007 JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE Texte 17 sur 121

Décrets, arrêtés, circulaires

TEXTES GÉNÉRAUX

MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SOLIDARITÉS

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

NOR : *SANP0720201A*

Le ministre de la santé et des solidarités,

Vu la directive 75/440/CEE du Conseil du 16 juin 1975 modifiée concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres ;

Vu la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ;

Vu le code de la santé publique, notamment ses articles R. 1321-1 à R. 1321-63 ;

Vu l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments en date du 30 mars 2006,

Arrête :

Art. 1er. – Les limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées, sont définies en annexe I du présent arrêté.

Art. 2. – Les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux de source conditionnées, fixées pour l'application des dispositions prévues aux articles R. 1321-7 (II), R. 1321-17 et R. 1321-42 sont définies en annexe II du présent arrêté.

Art. 3. – Les limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux de source conditionnées, fixées pour l'application des dispositions prévues aux articles R. 1321-38 à R. 1321-41 sont définies en annexe III du présent arrêté.

Art. 4. – I. – Les paramètres pour lesquels l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments mentionné à l'article R. 1321-7 (II) est requis en cas de non-respect des limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine sont définis à l'annexe II du présent arrêté.

II. – Les paramètres pour lesquels le plan de gestion des ressources en eau prévu à l'article R. 1321-42 est requis sont définis à l'annexe II du présent arrêté.

Art. 5. – Le directeur général de la santé est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 11 janvier 2007.

Pour le ministre et par délégation :
La sous-directrice de la gestion des risques des milieux,
J. Boudot

ANNEXE I

LIMITES ET RÉFÉRENCES DE QUALITÉ DES EAUX
DESTINÉES À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX CONDITIONNÉES

I. – **Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine**

A. – *Paramètres microbiologiques*

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉ
Escherichia coli (E. coli)	0	/100 mL
Entérocoques	0	/100 mL

B. – *Paramètres chimiques*

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Acrylamide.	0,10	µg/L	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Antimoine.	5,0	µg/L	
Arsenic.	10	µg/L	
Baryum.	0,70	mg/L	
Benzène.	1,0	µg/L	
Benzo[a]pyrène.	0,010	µg/L	
Bore.	1,0	mg/L	
Bromates.	10	µg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. La limite de qualité est fixée à 25 µg/L jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la concentration de bromates dans les eaux destinées à la consommation humaine, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 10 µg/L.
Cadmium.	5,0	µg/L	
Chlorure de vinyle.	0,50	µg/L	La limite de qualité se réfère également à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Chrome.	50	µg/L	
Cuivre.	2,0	mg/L	
Cyanures totaux.	50	µg/L	
1,2-dichloroéthane.	3,0	µg/L	
Epichlorhydrine.	0,10	µg/L	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Fluorures.	1,50	mg/L	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).	0,10	µg/L	Pour la somme des composés suivants : benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène.
Mercure.	1,0	µg/L	
Total microcystines.	1,0	µg/L	Par « total microcystines », on entend la somme de toutes les microcystines détectées et quantifiées.
Nickel.	20	µg/L	
Nitrates (NO_3^-).	50	mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1.
Nitrites (NO_2^-).	0,50	mg/L	En sortie des installations de traitement, la concentration en nitrites doit être inférieure ou égale à 0,10 mg/L.
Pesticides (par substance individuelle). Aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachloréposyde (par substance individuelle).	0,10 0,03	µg/L µg/L	Par « pesticides », on entend : – les insecticides organiques ; – les herbicides organiques ; – les fongicides organiques ; – les nématocides organiques ; – les acaricides organiques ; – les algicides organiques ; – les rodenticides organiques ; – les produits antimoisissures organiques ; – les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance) et leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents.
Total pesticides.	0,50	µg/L	Par « total pesticides », on entend la somme de tous les pesticides individualisés détectés et quantifiés.
Plomb.	10	µg/L	La limite de qualité est fixée à 25 µg/L jusqu'au 25 décembre 2013. Les mesures appropriées pour réduire progressivement la concentration en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 10 µg/L sont précisées aux articles R. 1321-55 et R. 1321-49 (arrêté d'application). Lors de la mise en œuvre des mesures destinées à atteindre cette valeur, la priorité est donnée aux cas où les concentrations en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine sont les plus élevées.
Sélénium.	10	µg/L	
Tétrachloroéthylène et trichloroéthylène.	10	µg/L	Somme des concentrations des paramètres spécifiés.
Total trihalométhanes (THM).	100	µg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. Par « total trihalométhanes », on entend la somme de : chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane. La limite de qualité est fixée à 150 µg/L jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la concentration de THM dans les eaux destinées à la consommation humaine, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité.

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Turbidité.	1,0	NFU	La limite de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R. 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique importante et supérieure à 2,0 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la limite de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement. Pour les installations qui sont d'un débit inférieur à 1 000 m^3/j ou qui desservent des unités de distribution de moins de 5 000 habitants, la limite de qualité est fixée à 2,0 NFU jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la turbidité, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 1,0 NFU.

II. – Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

A. – *Paramètres microbiologiques*

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉ	NOTES
Bactéries coliformes.	0	/100 mL	
Bactéries sulfitoréductrices y compris les spores.	0	/100 mL	Ce paramètre doit être mesuré lorsque l'eau est d'origine superficielle ou influencée par une eau d'origine superficielle. En cas de non-respect de cette valeur, une enquête doit être menée sur la distribution d'eau pour s'assurer qu'il n'y a aucun danger potentiel pour la santé humaine résultant de la présence de micro-organismes pathogènes, par exemple *Cryptosporidium*.
Numération de germes aérobies revivifiables à 22 °C et à 37 °C.			Variation dans un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle.

B. – *Paramètres chimiques et organoleptiques*

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Aluminium total.	200	µg/L	A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude pour lesquelles la valeur de 500 µg/L (Al) ne doit pas être dépassée.
Ammonium (NH_4^+).	0,10	mg/L	S'il est démontré que l'ammonium a une origine naturelle, la valeur à respecter est de 0,50 mg/L pour les eaux souterraines.
Carbone organique total (COT). Oxydabilité au permanganate de potassium mesurée après 10 minutes en milieu acide.	2,0 et aucun changement anormal 5,0	mg/L mg/L O_2	
Chlore libre et total.			Absence d'odeur ou de saveur désagréable et pas de changement anormal.
Chlorites.	0,20	mg/L	Sans compromettre la désinfection, la valeur la plus faible possible doit être visée.
Chlorures.	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.
Conductivité.	≥ 180 et ≤ 1 000 ou ≥ 200 et ≤ 1 100	µS/cm à 20 °C µS/cm à 25 °C	Les eaux ne doivent pas être corrosives.

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Couleur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal notamment une couleur inférieure ou égale à 15	mg/L (Pt)	
Cuivre.	1,0	mg/L	
Equilibre calcocarbonique.	Les eaux doivent être à l'équilibre calcocarbonique ou légèrement incrustantes		
Fer total.	200	µg/L	
Manganèse.	50	µg/L	
Odeur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal, notamment pas d'odeur détectée pour un taux de dilution de 3 à 25 °C		
pH (concentration en ions hydrogène).	≥ 6,5 et ≤ 9	unités pH	Les eaux ne doivent pas être agressives.
Saveur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal, notamment pas de saveur détectée pour un taux de dilution de 3 à 25 °C		
Sodium.	200	mg/L	
Sulfates.	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.
Température.	25	°C	A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude. Cette valeur ne s'applique pas dans les départements d'outre-mer.
Turbidité.	0,5	NFU	La référence de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R. 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique importante et supérieure à 2,0 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la référence de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement.
	2	NFU	La référence de qualité s'applique aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine.

C. – *Paramètres indicateurs de radioactivité*

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Activité alpha globale.			En cas de valeur supérieure à 0,10 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.
Activité bêta globale résiduelle.			En cas de valeur supérieure à 1,0 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Dose totale indicative (DTI).	0,10	mSv/an	Le calcul de la DTI est effectué selon les modalités définies à l'article R. 1321-20.
Tritium.	100	Bq/L	La présence de concentrations élevées de tritium dans l'eau peut être le témoin de la présence d'autres radionucléides artificiels. En cas de dépassement de la référence de qualité, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.

ANNEXE II

LIMITES DE QUALITÉ DES EAUX BRUTES DE TOUTE ORIGINE UTILISÉES POUR LA PRODUCTION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX DE SOURCE CONDITIONNÉES, FIXÉES POUR L'APPLICATION DES DISPOSITIONS PRÉVUES AUX ARTICLES R. 1321-7 (II), R. 1321-17 ET R. 1321-42

GROUPES DE PARAMÈTRES	PARAMÈTRES	LIMITES de qualité	UNITÉS
Paramètres organoleptiques.	Couleur (Pt) (1).	200	mg/L
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux.	Chlorures (Cl^-) (1).	200	mg/L
	Sodium (Na^+) (1).	200	mg/L
	Sulfates (SO_4^{2-}) (1).	250	mg/L
	Taux de saturation en oxygène dissous pour les eaux superficielles (O_2) (1).	< 30	%
	Température (1) (2).	25	°C
Paramètres concernant les substances indésirables.	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène (lauryl-sulfate de sodium).	0,50	mg/L
	Ammonium (NH_4^+).	4,0	mg/L
	Baryum (Ba) pour les eaux superficielles.	1,0	mg/L
	Carbone organique total (COT) (1) (3).	10	mg/L
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés.	1,0	mg/L
	Nitrates pour les eaux superficielles (NO_3^-). Nitrates pour les autres eaux (NO_3^-).	50 100	mg/L
	Phénols (indice phénol) (C_6H_5OH).	0,10	mg/L
	Zinc (Zn).	5,0	mg/L
Paramètres concernant les substances toxiques.	Arsenic (As).	100	µg/L
	Cadmium (Cd).	5,0	µg/L
	Chrome total (Cr).	50	µg/L
	Cyanures (CN^-).	50	µg/L
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : Somme des composés suivants : fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3-cd]pyrène.	1,0	µg/L

GROUPES DE PARAMÈTRES	PARAMÈTRES	LIMITES de qualité	UNITÉS
	Mercure (Hg).	1,0	µg/L
	Plomb (Pb).	50	µg/L
	Sélénium (Se).	10	µg/L
Pesticides.	Par substances individuelles, y compris les métabolites.	2,0	µg/L
	Total.	5,0	µg/L
Paramètres microbiologiques.	Entérocoques.	10 000	/100 mL
	Escherichia coli.	20 000	/100 mL

(1) L'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments mentionné à l'article R. 1321-7 (II) n'est pas requis pour les paramètres notés (1). Toutefois, l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments est sollicité lorsque la ressource en eau utilisée est de l'eau de mer.
(2) La limite de qualité pour le paramètre température ne s'applique pas dans les départements d'outre-mer.
(3) Le plan de gestion des ressources en eau prévu à l'article R. 1321-42 n'est pas requis pour les paramètres notés (3).

ANNEXE III

LIMITES DE QUALITÉ DES EAUX DOUCES SUPERFICIELLES UTILISÉES POUR LA PRODUCTION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX DE SOURCE CONDITIONNÉES, FIXÉES POUR L'APPLICATION DES DISPOSITIONS PRÉVUES AUX ARTICLES R. 1321-38 À R. 1321-41

Les eaux doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites ou être comprises dans les intervalles figurant dans le tableau suivant sauf pour le taux de saturation en oxygène dissous (G : valeur guide ; I : valeur limite impérative).

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
Paramètres organoleptiques.	Couleur (Pt).	10	20	50	100	50	200	mg/L
	Odeur (facteur de dilution à 25 °C).	3		10		20		
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux.	Chlorures (Cl^-).	200		200		200		mg/L
	Conductivité.	1 000 ou 1 100		1 000 ou 1 100		1 000 ou 1 100		µS/cm à 20 °C µS/cm à 25 °C
	Demande biochimique en oxygène (DBO_5) à 20 °C sans nitrification (O_2).	< 3		< 5		< 7		mg/L
	Demande chimique en oxygène (DCO) (O_2).					30		mg/L
	Matières en suspension.	25						mg/L
	pH.	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9		unités pH
	Sulfates (SO_4^{2-}).	150	250	150	250	150	250	mg/L

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
	Taux de saturation en oxygène dissous (O_2).	> 70		> 50		> 30		%
	Température.	22	25	22	25	22	25	°C
Paramètres concernant les substances indésirables.	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène (lauryl-sulfate de sodium).	0,20		0,20		0,50		mg/L
	Ammonium (NH_4^+).	0,05		1	1,5	2	4	mg/L
	Azote Kjeldhal (N).	1		2		3		mg/L
	Baryum (Ba).		0,1		1		1	mg/L
	Bore (B).	1		1		1		mg/L
	Cuivre (Cu).	0,02	0,05	0,05		1		mg/L
	Fer dissous sur échantillon filtré à 0,45 µm.	0,1	0,3	1	2	1		mg/L
	Fluorures (F^-).	0,7/1	1,5	0,7/1,7		0,7/1,7		mg/L
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés.		0,05		0,2	0,5	1	mg/L
	Manganèse (Mn).	0,05		0,1		1		mg/L
	Nitrates (NO_3^-).	25	50		50		50	mg/L
	Phénols (indice phénol) (C_6H_5OH).		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1	mg/L
	Phosphore total (P_2O_5).	0,4		0,7		0,7		mg/L
	Substances extractibles au chloroforme.	0,1		0,2		0,5		mg/L
	Zinc (Zn).	0,5	3	1	5	1	5	mg/L
Paramètres concernant les substances toxiques.	Arsenic (As).		10		50	50	100	µg/L
	Cadmium (Cd).	1	5	1	5	1	5	µg/L
	Chrome total (Cr).		50		50		50	µg/L
	Cyanures (CN^-).		50		50		50	µg/L
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : Somme des composés suivants : fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3-cd]pyrène.		0,2		0,2		1,0	µg/L
	Mercure (Hg).	0,5	1	0,5	1	0,5	1	µg/L
	Plomb (Pb).		10		50		50	µg/L

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
	Sélénium (Se).		10		10		10	µg/L
Pesticides.	Par substances individuelles, y compris les métabolites.		0,1 (1, 2)		0,1 (1, 2)		2	µg/L
	Total.		0,5 (2)		0,5 (2)		5	µg/L
Paramètres microbiologiques.	Bactéries coliformes.	50		5 000		50 000		/100 mL
	Entérocoques.	20		1 000		10 000		/100 mL
	Escherichia coli.	20		2 000		20 000		/100 mL
	Salmonelles.	Absent dans 5 000 mL		Absent dans 1 000 mL				

(1) Pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorepoxyde, la limite de qualité est de 0,03 µg/L.
(2) Ces valeurs ne concernent que les eaux superficielles utilisées directement, sans dilution préalable.
En cas de dilution, il peut être fait appel à des eaux de qualités différentes, le taux de dilution devant être calculé au cas par cas.

Annexe C - Tableaux récapitulatifs des différents tests expérimentaux en cellule

Table 1: Récapitulatif tests cellules inox - phase A

Charge	HAP	Catalyseur	Eau	Gaz	Chauffe	Bilan de récupération en HAP	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)
Quartz	Ph.	-	15µl	O_2	-	99,7% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Ph.	-	15µl	O_2	-	98,0% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Ph.	-	15µl	O_2	-	100% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
A	Ph.	-	15µl	O_2	-	97,8% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
A	Ph.	-	15µl	O_2	-	98,5% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
A	Ph.	-	15µl	O_2	-	96,8% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	-	97,5% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	-	99,1% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	-	97,3% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Fl.	-	15µl	N_2	15h	96,6% en Fl.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Fl.	-	15µl	N_2	15h	97,5% en Fl.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Fl.	-	15µl	N_2	15h	96,2% en Fl.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Ph.	-	15µl	N_2	15h	95,7% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Ph.	-	15µl	N_2	15h	96,2% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Ph.	-	15µl	N_2	15h	95,3% en Ph.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Py.	-	15µl	N_2	15h	97,9% en Py.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Py.	-	15µl	N_2	15h	96,1% en Py.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Py.	-	15µl	N_2	15h	95,2% en Py.	Nq.	Nq.	Nq.
Quartz	Pe.	-	15µl	N_2	15h	95,3% en Pe.	Nq.	Nq.	Nq.

Table 2: Récapitulatif tests cellules inox - phase B

Charge	HAP	Catalyseur	Eau	Gaz	Chauffe	Bilan de récupération en HAP	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)
-	Na.	CeO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,14	77,78	27,06
-	Fl. + Py.	CeO_2	-	O_2	15h	54% en Fl., 96% en Py.	0,51	85,20	15,87
-	Ph.	CeO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,06	87,33	11,02
-	Pe.	CeO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,05	88,92	9,63
-	Na.	CeO_2	-	O_2	63h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Fl.	CeO_2	-	O_2	87h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Fl.	CeO_2	-	O_2	135h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Na.	CeO_2	1ml	O_2	15h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Fl.	CeO_2	1ml	O_2	15h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Fl.	CeO_2	1ml	O_2	15h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Na. (phase sous vide)	CeO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,21	85,20	15,25
-	Na. (agitation)	CeO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,16	80,96	20,19
-	Na.	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	2,09	68,23	29,65
-	Na.	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	4,62	76,19	19,67
-	Fl.	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	0,56	80,43	18,70
-	Py.	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	Nq.	Nq.	Nq.
-	Na. (phase sous vide)	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	8,79	75,13	16,83
-	Na. (phase sous vide)	$PtSiO_2$	-	O_2	15h	Nq.	9,19	65,58	27,11
-	Na.	Fe_2O_3	-	O_2	15h	Nq.	0,08	68,76	32,34
-	Na.	Fe_3O_4	-	O_2	15h	Nq.	0,01	81,49	18,46
-	Na.	MgO	-	O_2	15h	Nq.	0,01	77,25	23,94
-	Na.	CuO	-	O_2	15h	Nq.	0,01	29,45	65,48
-	Na.	MnO	-	O_2	15h	Nq.	0,02	111,20	0,01
-	Na.	MnO_2	-	O_2	15h	Nq.	0,09	111,20	0,01
-	Na.	NiO	-	O_2	15h	Nq.	0,01	88,39	9,15

Table 3: Récapitulatif tests cellules inox - phase C (1)

Charge	HAP	Catalyseur	Eau	Gaz	Chauffe	Bilan de récupération en HAP	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)
Quartz	Ph. + Pe.	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,06	85,73	12,17
Quartz	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	102% en Ph.	0,07	87,86	11,36
Quartz	Huile (crésol)	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,08	87,86	10,40
A	Ph. + Pe.	-	15µl	O_2	9 jours	30% en Ph., 0% en Pe.	11,57	75,13	11,98
A	Huile (crésol)	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	8,00	79,37	11,41
A	-	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	12,71	76,19	9,34
Apoll	-	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	37,45	29,88	34,74
Quartz	Ph. + Pe.	CeO_2	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,25	90,51	8,24
Quartz	Ph. + Pe.	$PtSiO_2$	15µl	O_2	9 jours	Nq.	1,72	88,39	8,91
Quartz	Ph. + Pe.	Fe_3O_4	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,18	89,98	7,80
Quartz	Ph. + Pe.	CuO	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,07	90,51	8,24
Quartz	Ph. + Pe.	MnO_2	15µl	O_2	9 jours	Nq.	0,21	89,98	8,00
A	Ph. + Pe.	CeO_2	15µl	O_2	9 jours	30% en Ph., 0% en Pe.	10,22	80,96	8,86
A	Ph. + Pe.	$PtSiO_2$	15µl	O_2	9 jours	Nq.	9,03	78,84	8,81
A	Ph. + Pe.	Fe_3O_4	15µl	O_2	9 jours	21% en Ph., 0% en Pe.	10,15	80,96	8,91
A	Ph. + Pe.	CuO	15µl	O_2	9 jours	Nq.	6,82	83,61	8,96
A	Ph. + Pe.	MnO_2	15µl	O_2	9 jours	Nq.	4,67	85,20	8,96
Apoll	-	CeO_2	15µl	O_2	9 jours	Nq.	87,56	5,16	9,53
Apoll	-	$PtSiO_2$	15µl	O_2	9 jours	Nq.	82,83	5,37	13,71
Apoll	-	Fe_3O_4	15µl	O_2	9 jours	21% en Ph., 0% en Pe.	89,84	5,37	17,41
Apoll	-	CuO	15µl	O_2	9 jours	Nq.	89,67	5,32	11,69
Apoll	-	MnO_2	15µl	O_2	9 jours	Nq.	80,73	6,43	18,66
A	Ph.	-	15µl	O_2	-	95% en Phénanthrène	0,01	75,66	25,14
A	Ph.	-	15µl	N_2	-	93% en Phénanthrène	0,01	6,38	95,25
A	Ph.	-	15µl	N_2	9 jours	70% en Ph.	0,38	17,20	87,08
A	Ph.	-	15µl	Air	9 jours	75,65% en Ph.	6,86	13,43	79,40
A	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	41% en Ph.	2,85	82,55	12,78
A	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	43% en Ph.	2,51	88,92	6,91
A	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	52% en Ph.	2,27	89,27	8,56

Table 4: Récapitulatif tests cellules inox - phase C (2)

Charge	HAP	Catalyseur	Eau	Gaz	Chauffe	Bilan de récupération en HAP	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)
A	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	39% en Ph.	8,12		
A	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	40% en Ph.	8,98		
A	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	42% en Ph.	8,66		
A acidifié	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	50% en Ph.	6,74		
A acidifié	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	52% en Ph.	6,07		
A acidifié	Ph.	-	15µl	O_2	7 jours	53% en Ph.	5,89		
A acidifié	Ph.	-	15µl	N_2	9 jours	60,29% en Ph.	0,2	5,85	96,21
A	Na.	-	15µl	O_2	9 jours	31% en Na.	2,34	70,35	27,54
A	Na.	-	15µl	O_2	9 jours	32% en Na.	2,41	51,47	46,59
A	Na.	-	15µl	O_2	9 jours	35% en Na.	1,97	63,58	35,86
A	Fl.	-	15µl	O_2	9 jours	57,95% en Fl.	3,95	88,92	6,89
A	Fl.	-	15µl	O_2	9 jours	52,62% en Fl.	2,27	91,04	6,94
A	Fl.	-	15µl	O_2	9 jours	30,87% en Fl.	1,25	39,96	52,03
A	Py.	-	15µl	O_2	9 jours	21,73% en Py.	2,11	91,04	6,89
A	Py.	-	15µl	O_2	9 jours	18,47% en Py.	3,06	89,45	8,43
A	Py.	-	15µl	O_2	9 jours	23,45% en Py.	2,53	89,98	7,47
A	Pe.	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	2,27	61,33	37,63
A	Pe.	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	2,99	89,98	7,13
A	Pe.	-	15µl	O_2	9 jours	Nq.	3,37	89,45	6,75
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	73,30% en Ph.	0,09	30,25	69,80
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	75,64% en Ph.	0,11	86,26	12,75
Apfeu	Na.	-	15µl	O_2	9 jours	57,25% en Na.	0,28	42,24	57,79
Apfeu	Ph.	-	15µl	N_2	9 jours	74% en Ph.	0,03	7,18	96,69
Apfeu acidifié	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	70,76% en Ph.	0,05	87,86	10,73
B	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	30,45% en Ph.	101,41	4,74	5,26
A + bentonite	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	69% en Ph.	9,07	84,67	7,65
A + TAMM	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	55,65% en Ph.	0,89	87,33	9,44
Quartz + $Fe(OH)_2$	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	86,09% en Ph.	0,26	91,04	8,43
C	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	72,35% en Ph.	2,06	25,37	73,64
A + Calcite (5%)	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	57,01% en Ph.	4,88	82,55	11,41
A + Hematite	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	46,48% en Ph.	2,85	65,58	32,34

Table 5: Récapitulatif tests cellules inox - phase C (3)

Charge	HAP	Catalyseur	Eau	Gaz	Chauffe	Bilan de récupération en HAP	CO_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)
A	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	40% en Ph.	2,85	82,55	12,78
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	9 jours	70% en Ph.	0,11	86,26	12,75
A	Ph.	-	15µl	O_2	1 mois	31,43% en Ph.	4,42	66,83	27,36
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	1 mois	56,13% en Ph.	0,96	84,67	12,91
A	Ph.	-	15µl	O_2	2 mois	25,47% en Ph.	6,79	48,06	44,26
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	2 mois	49,10% en Ph.	0,26	27,05	71,62
A	Ph.	-	15µl	O_2	4 mois	18,13% en Ph.	8,25	37,80	54,79
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	4 mois	29,43% en Ph.	0,79	55,11	46,69
A	Ph.	-	15µl	O_2	6 mois	0% en Ph.	43,06	17,03	38,64
Apfeu	Ph.	-	15µl	O_2	6 mois	0% en Ph.	0,15	28,48	73,73

Annexe D - Résultats de cartographies réalisées par micro-analyse X

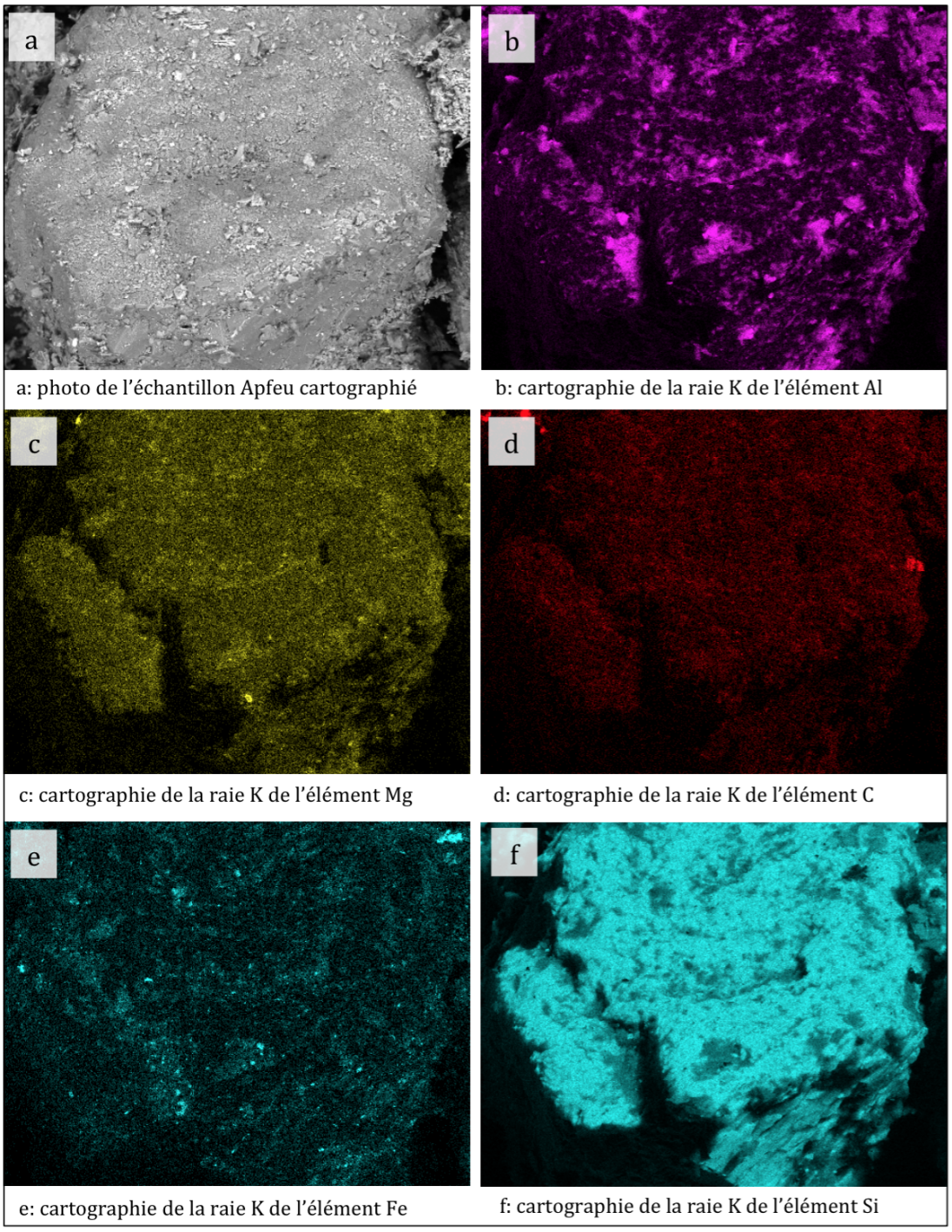


Figure 1: Cartographie 1 - matrice Apfeu

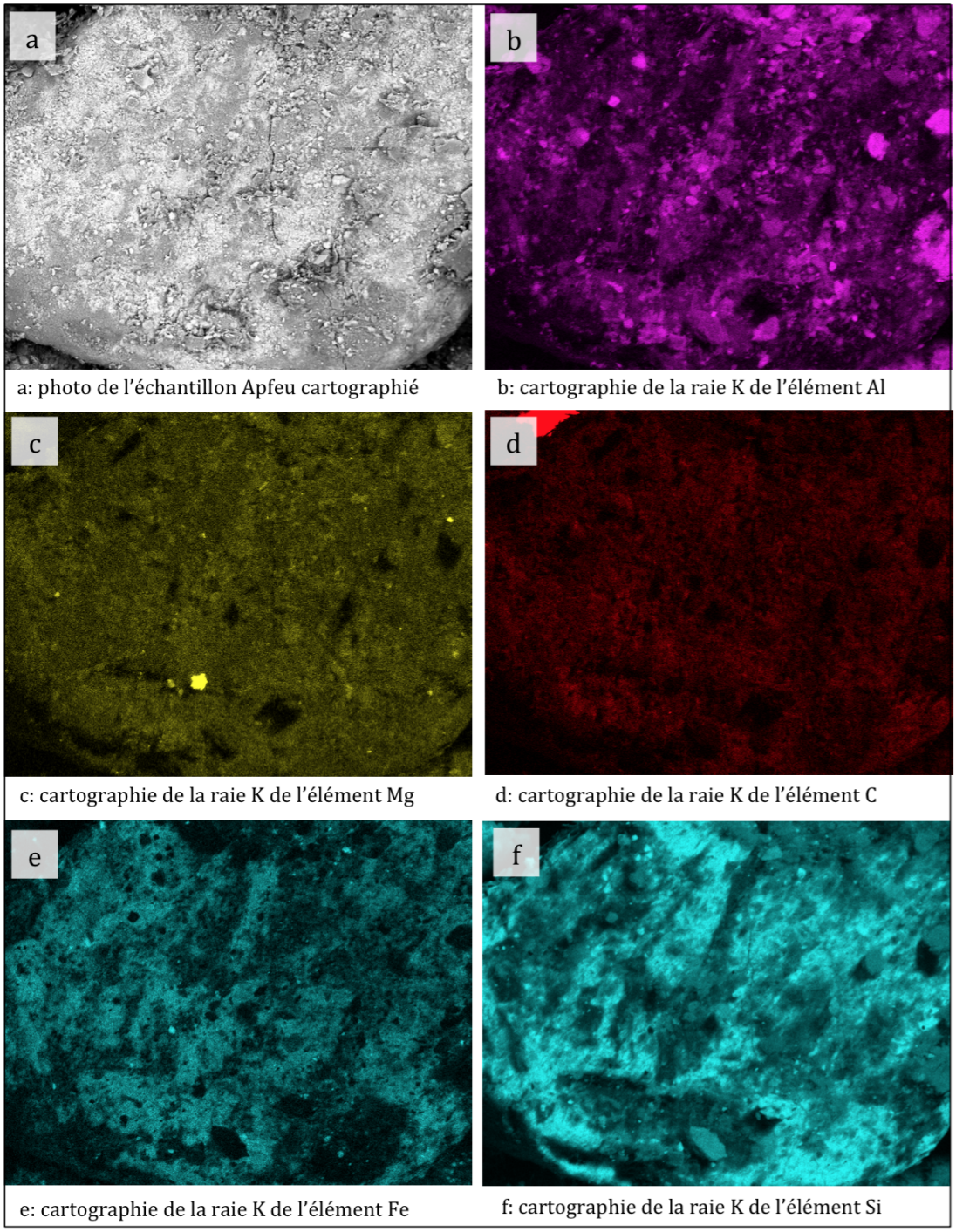


Figure 2: Cartographie 2 - matrice Apfeu

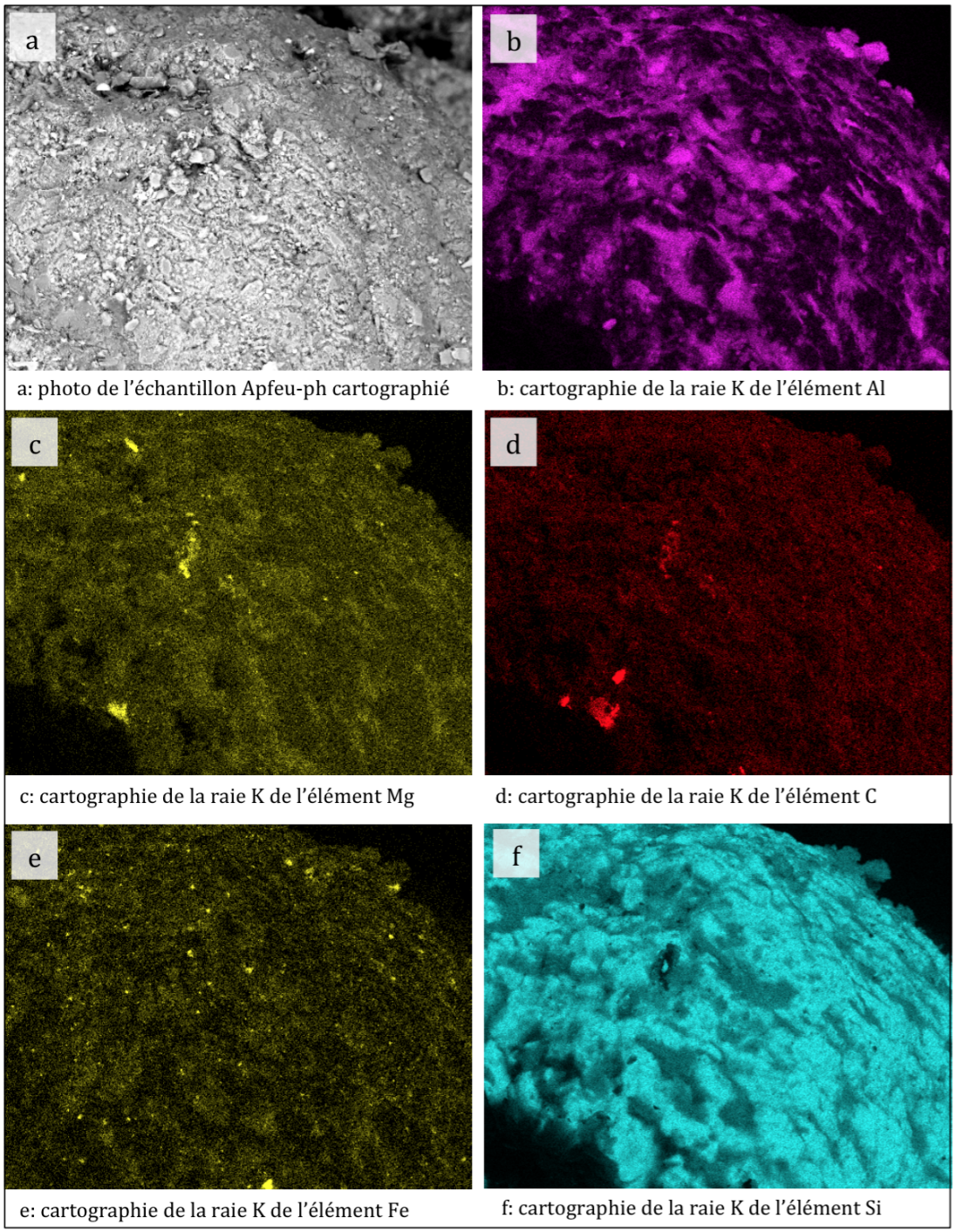


Figure 3: Cartographie 1 - matrice Apfeu-ph

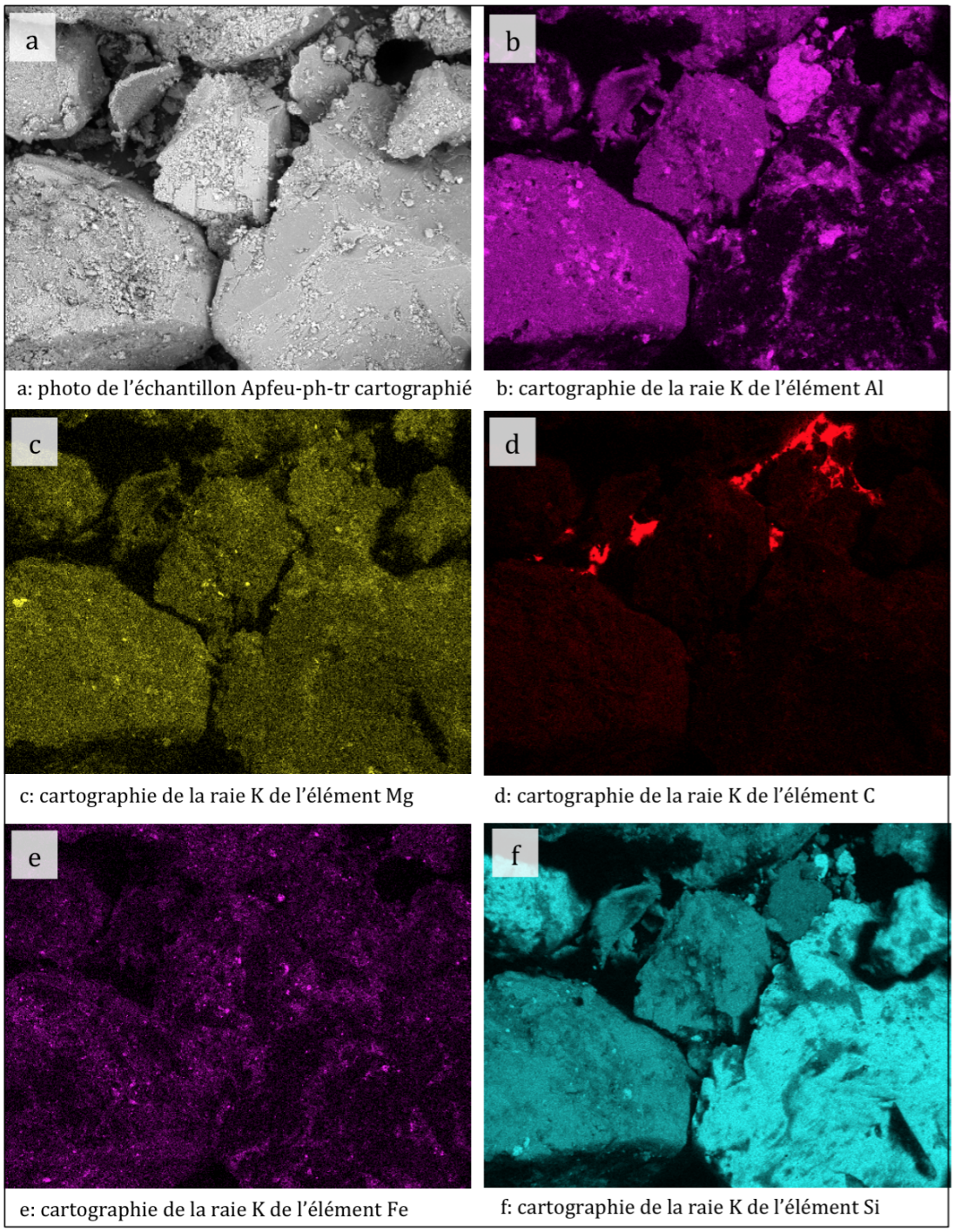


Figure 4: Cartographie 1 - matrice Apfeu-ph-tr

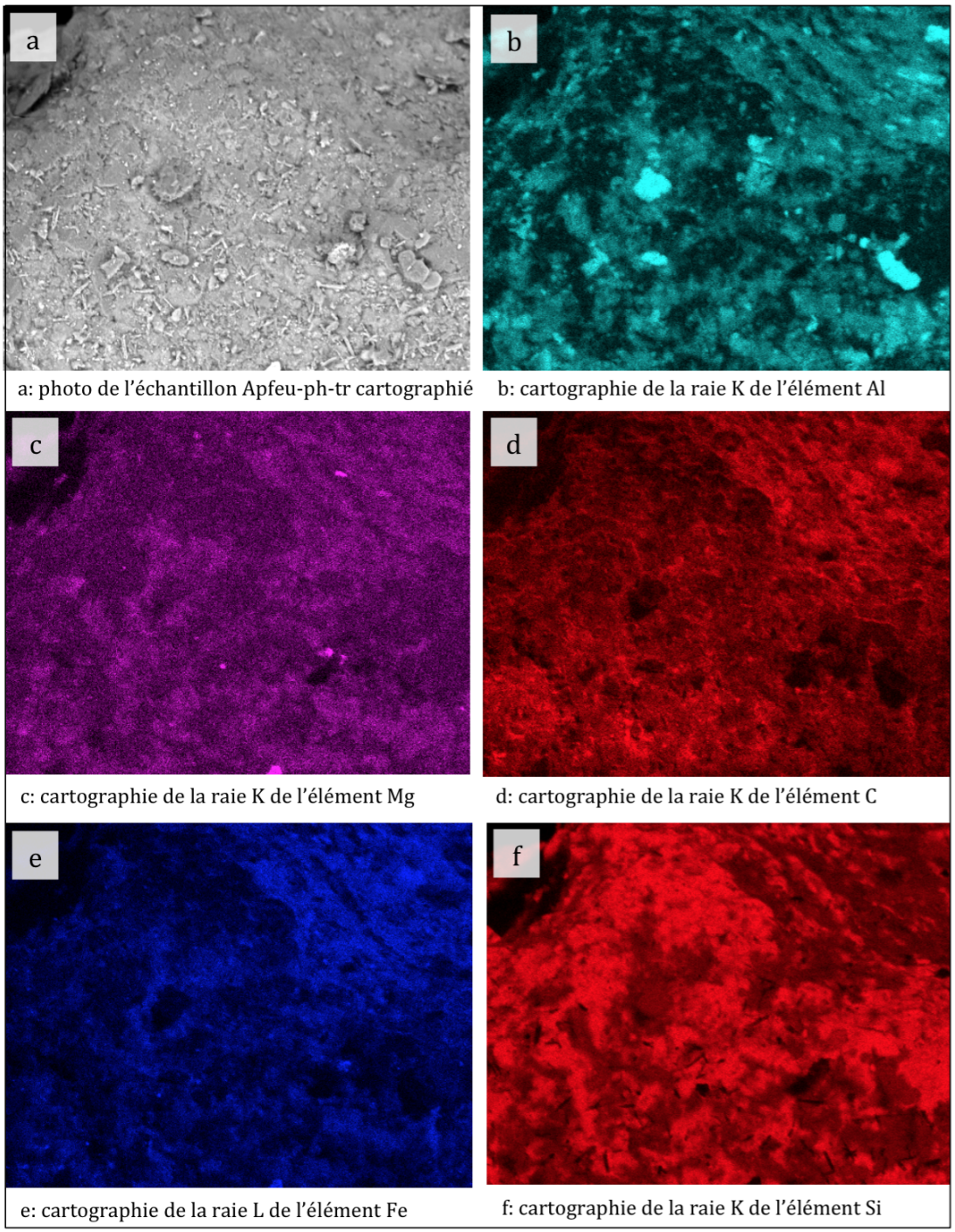


Figure 5: Cartographie 2 - matrice Apfeu-ph-tr

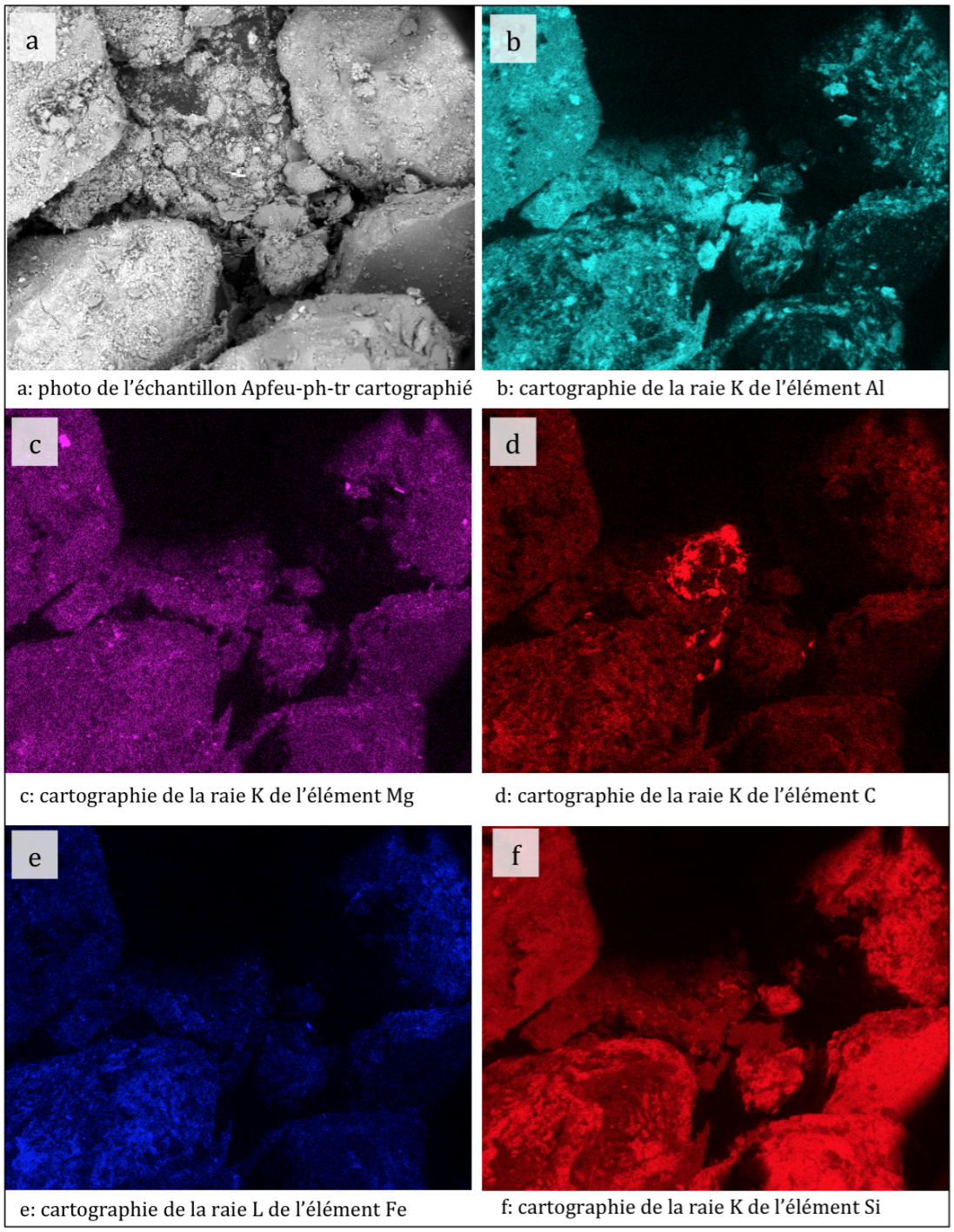


Figure 6: Cartographie 3 - matrice Apfeu-ph-tr

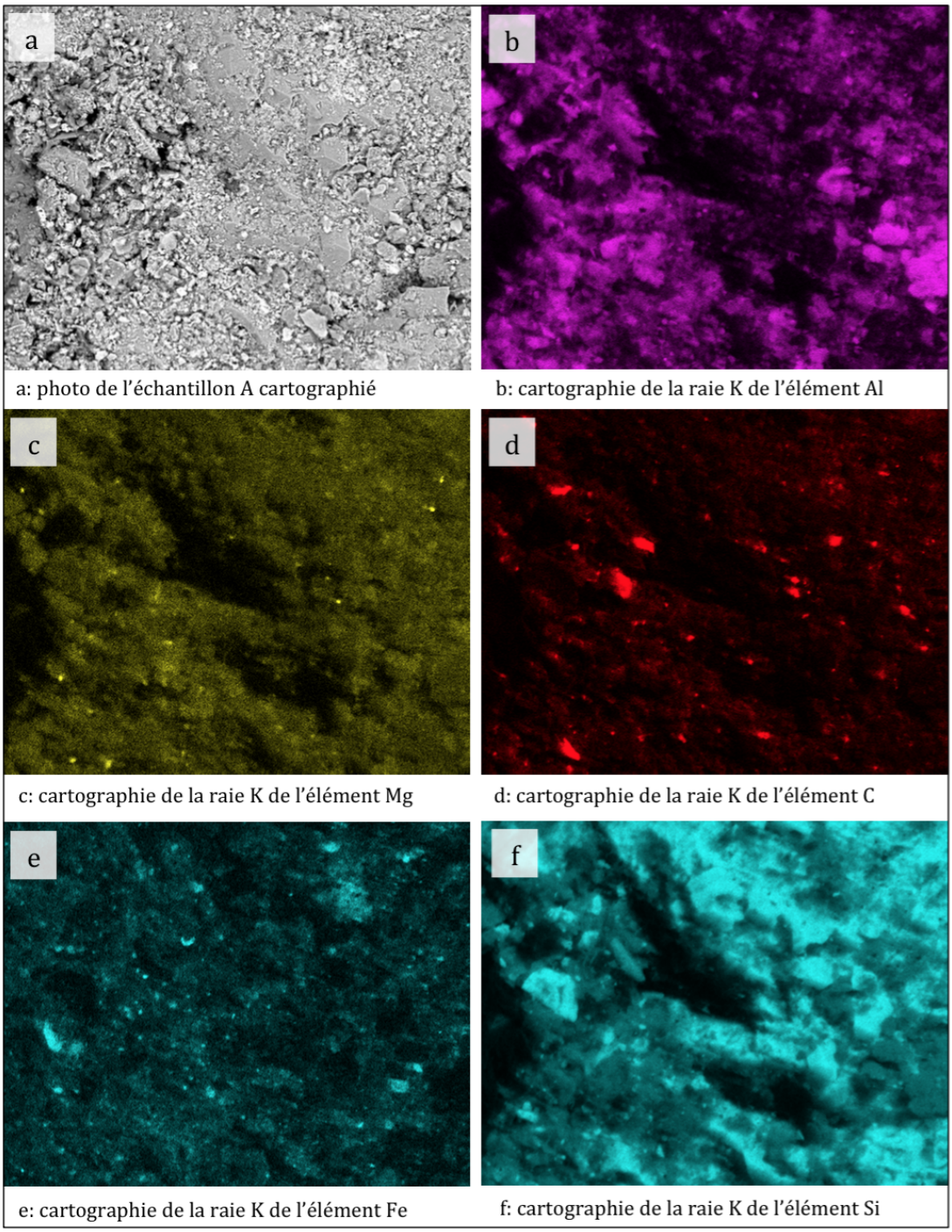


Figure 7: Cartographie 1 - matrice A

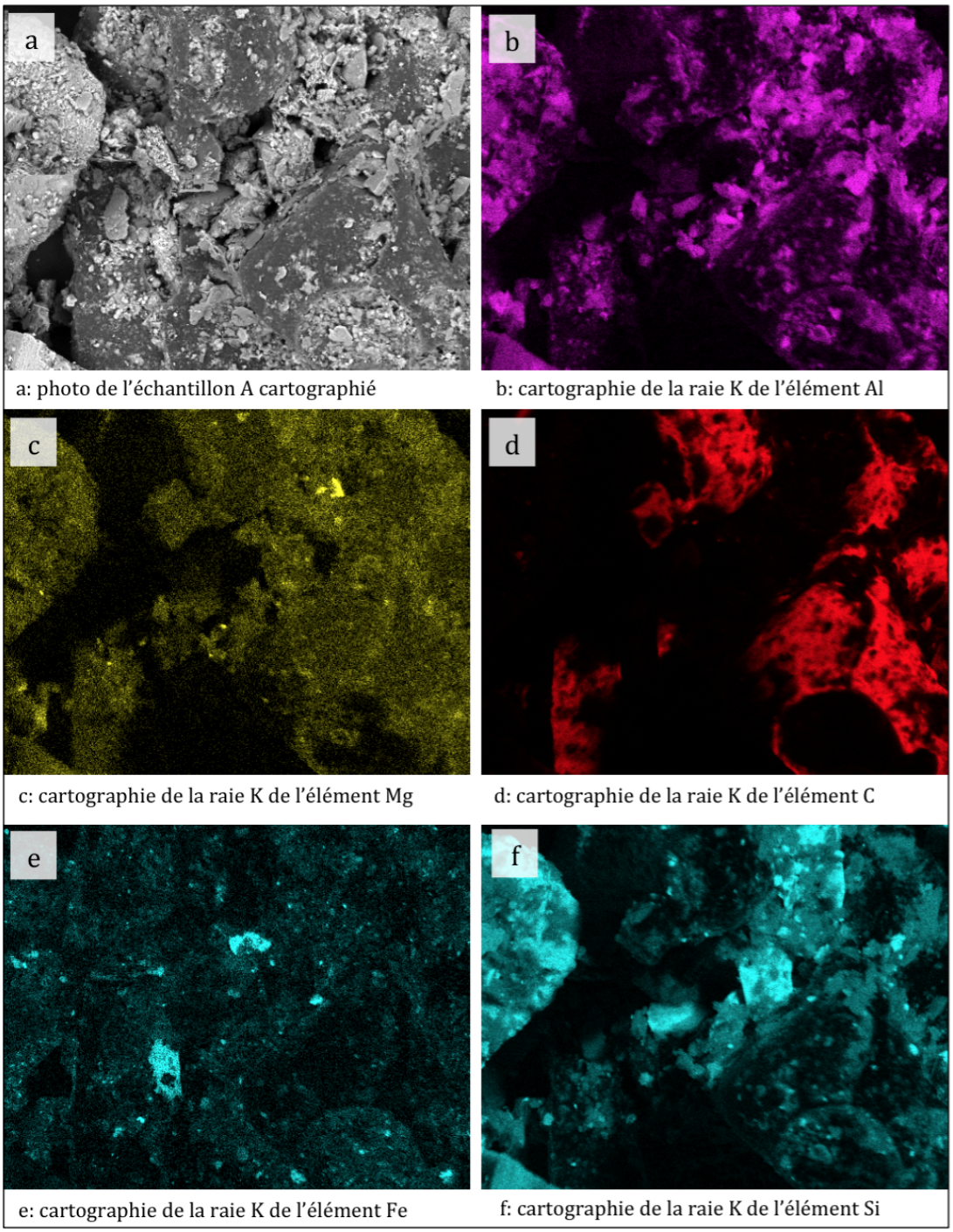


Figure 8: Cartographie 2 - matrice A

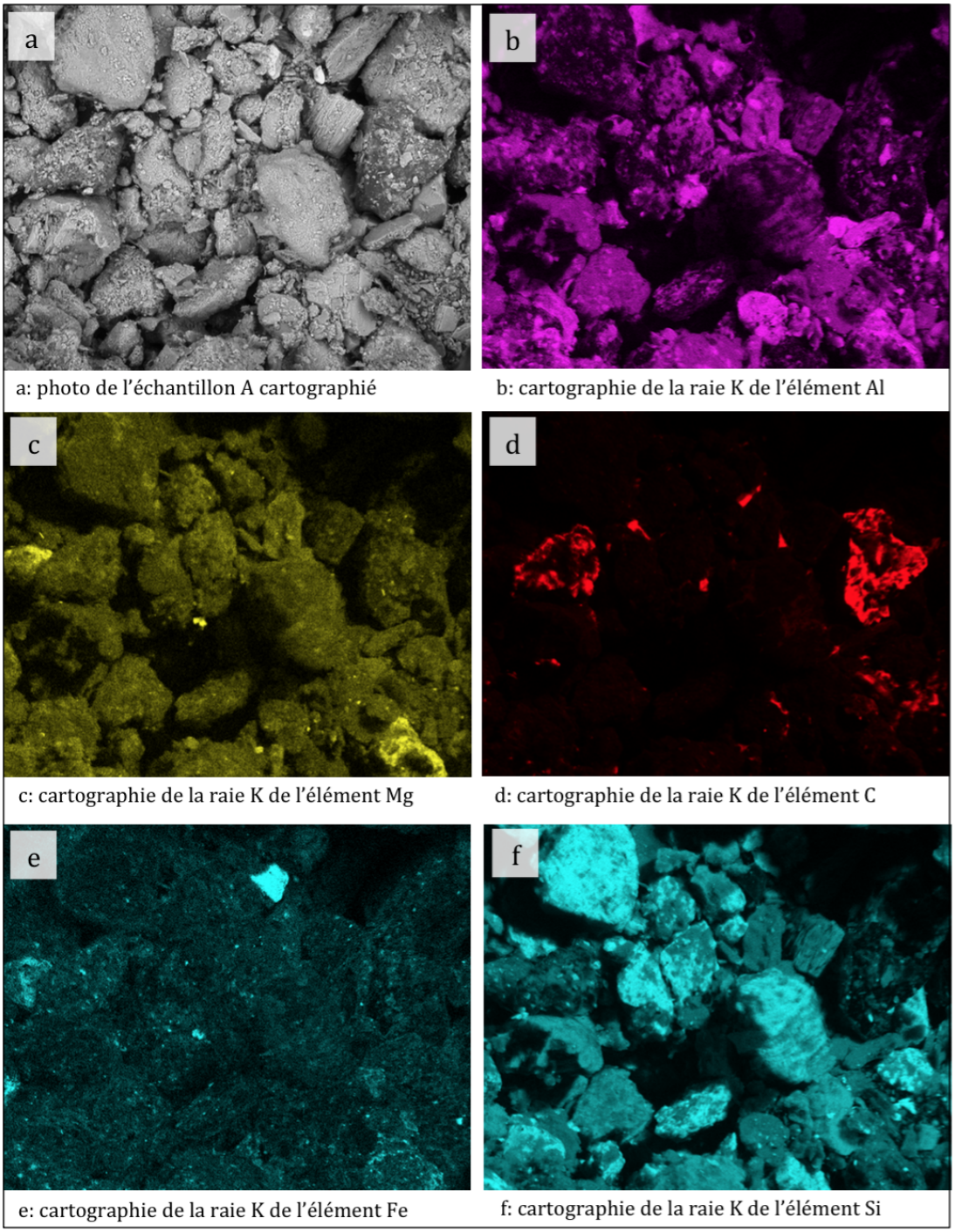


Figure 9: Cartographie 1 - matrice A-ph

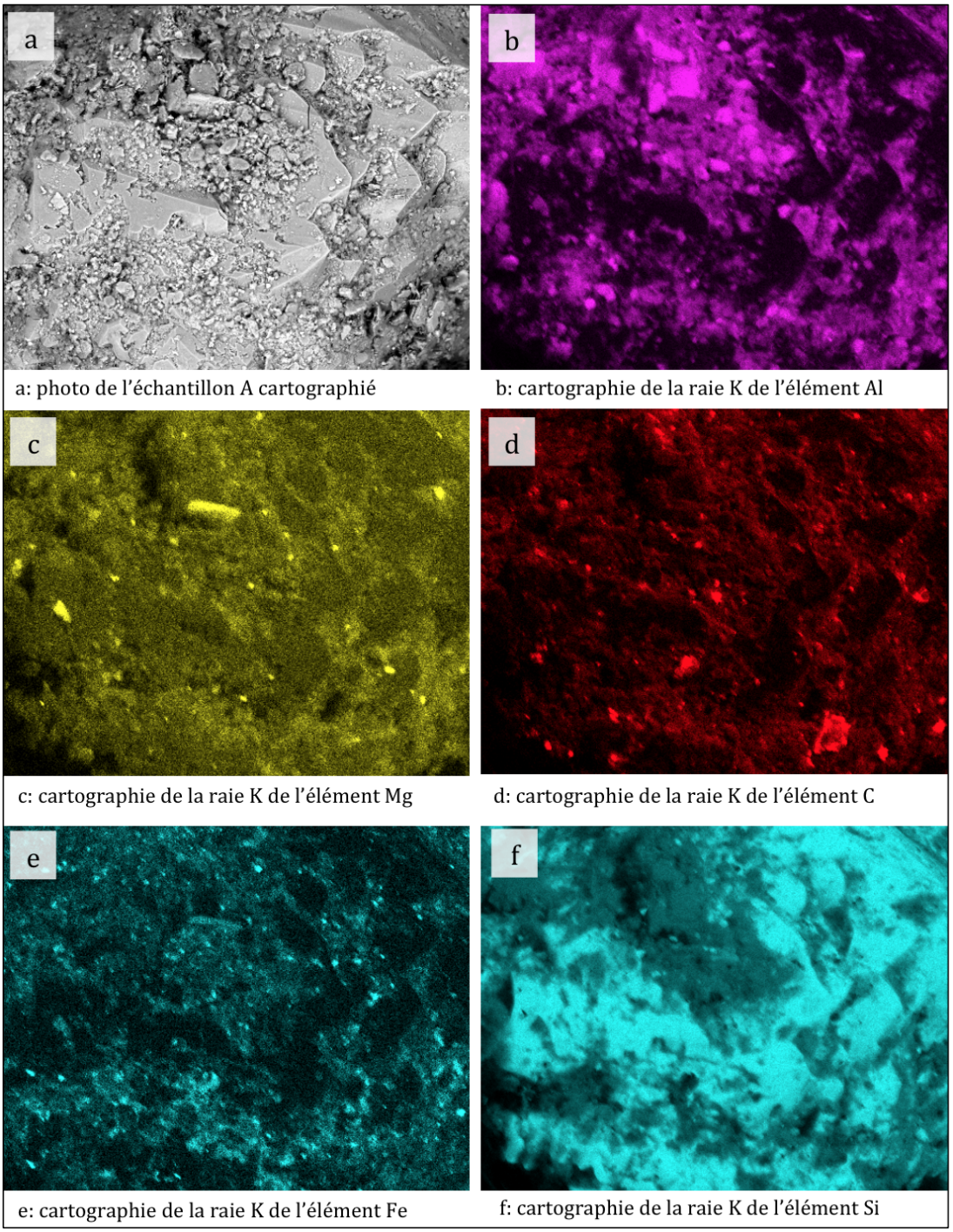


Figure 10: Cartographie 1 - matrice A-ph-tr

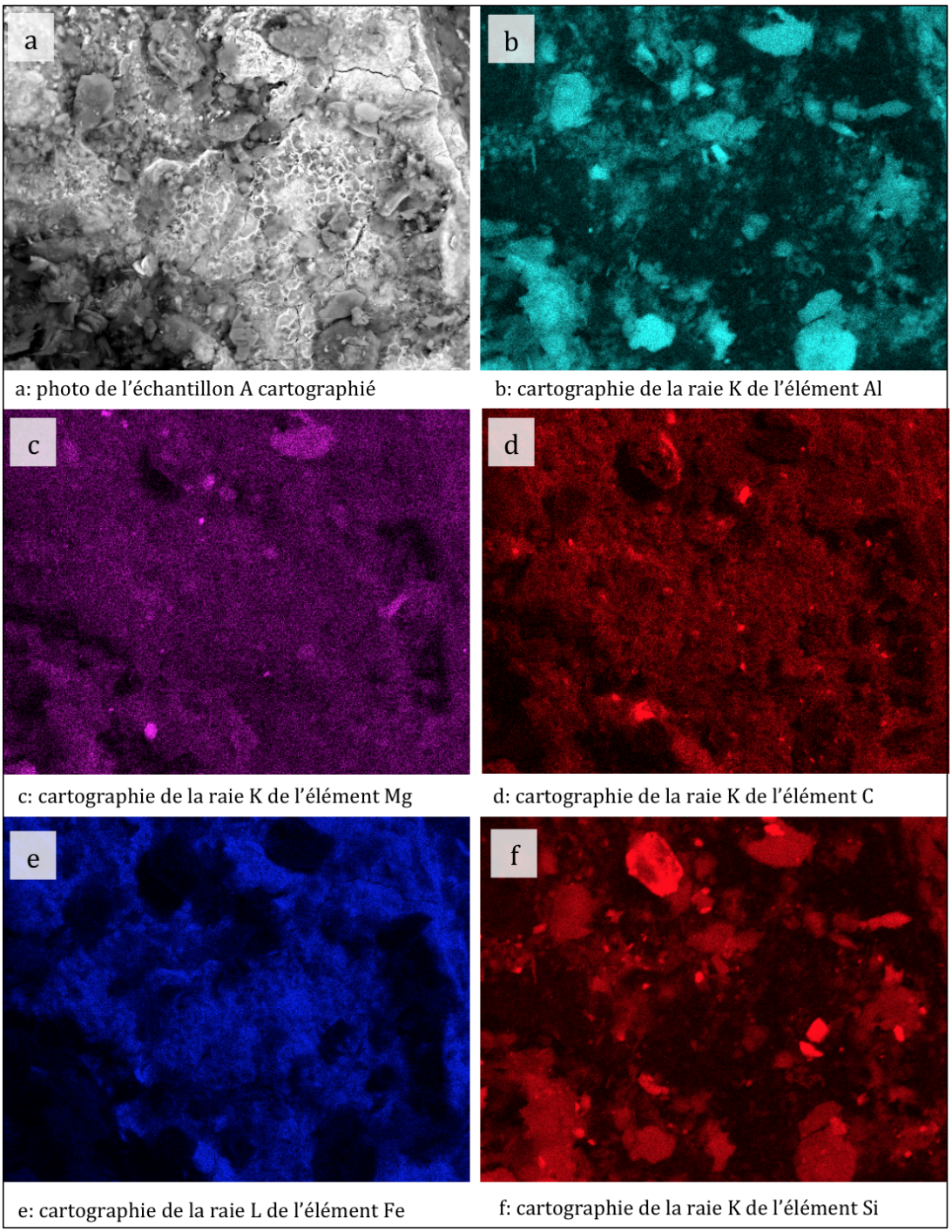


Figure 11: Cartographie 2 - matrice A-ph-tr

Annexe E - Analyses DRX des sols A et Apfeu avant et après traitement oxydant

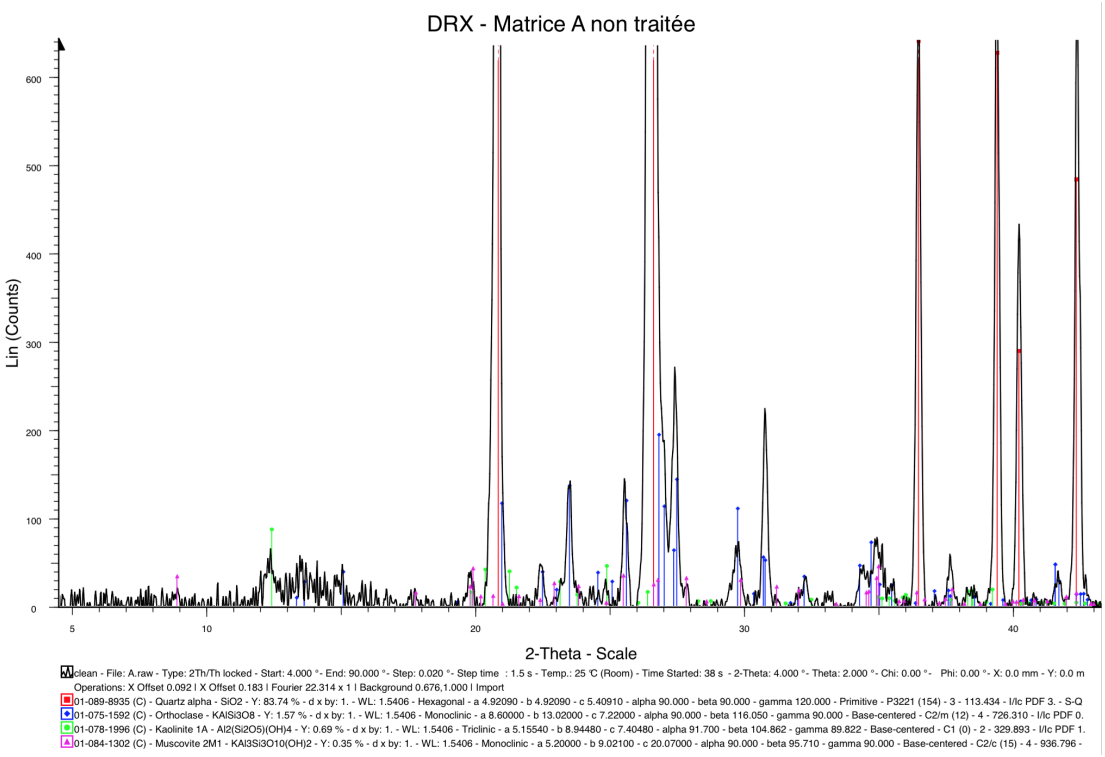


Figure 12: DRX - matrice A non traitée

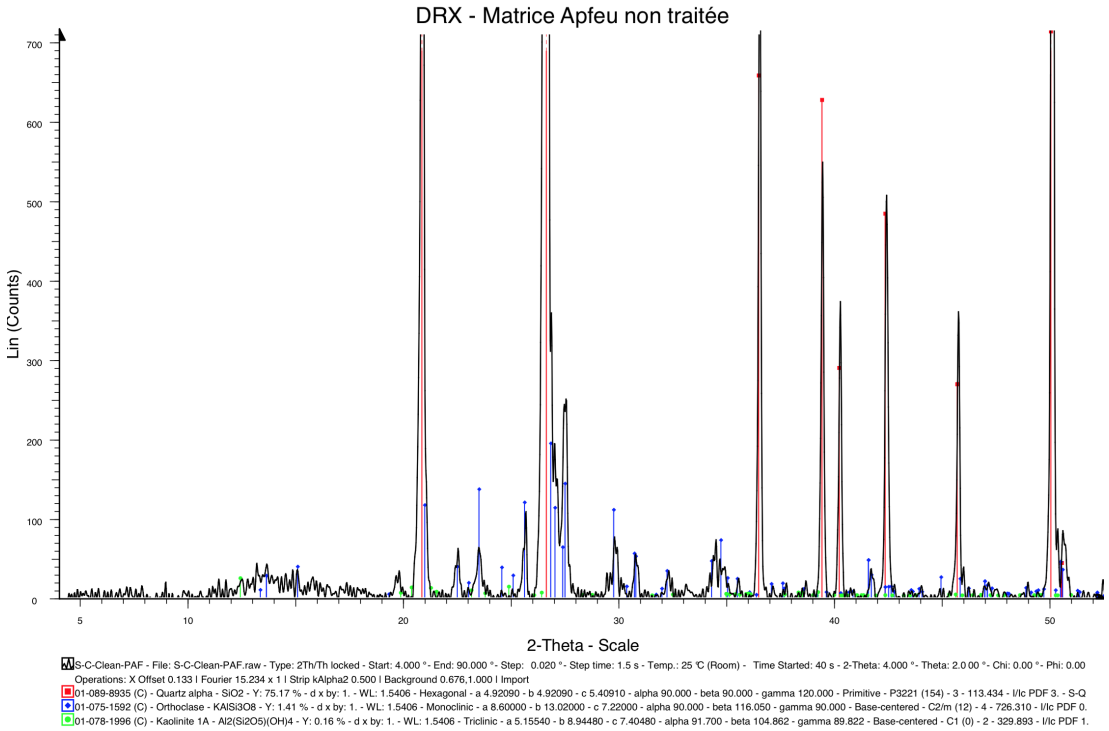


Figure 13: DRX - matrice Apfeu non traitée

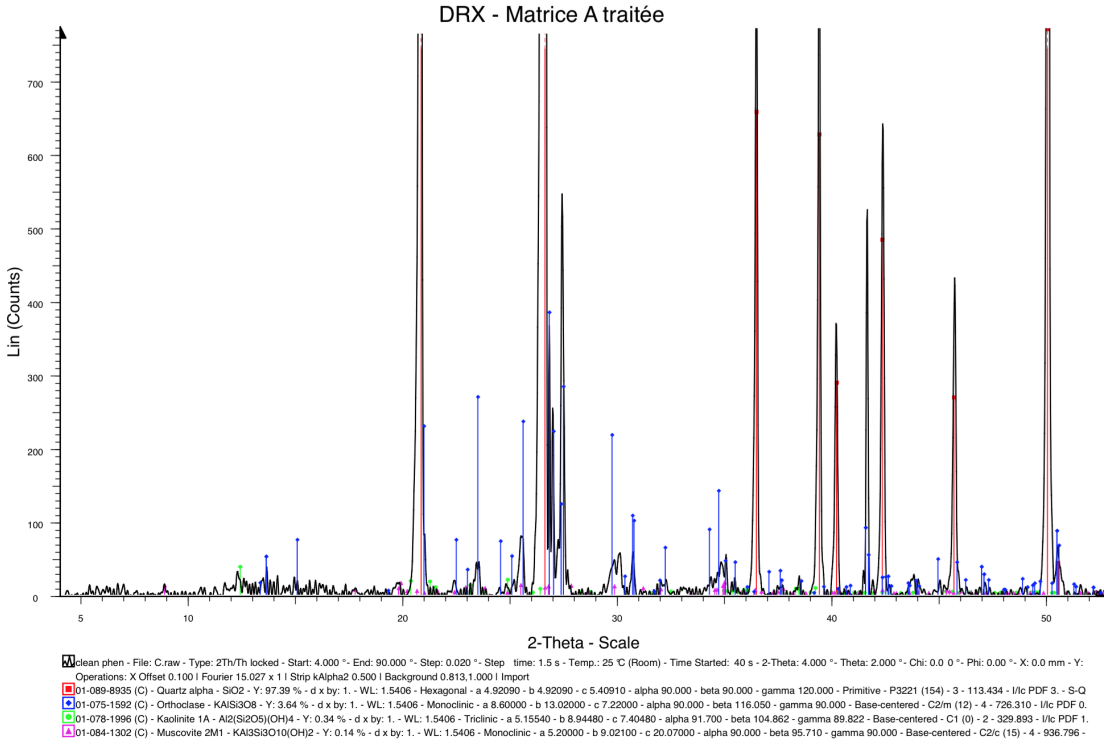


Figure 14: DRX - matrice A traitée

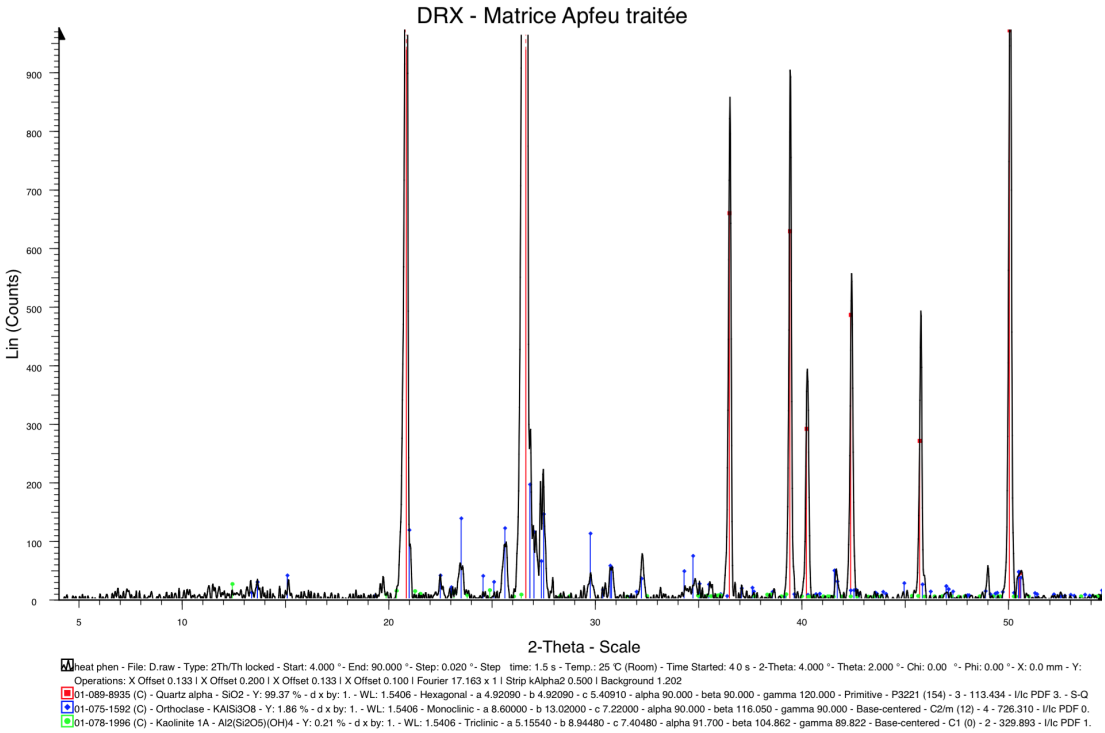


Figure 15: DRX - matrice Apfeu traitée