

*Traitement des chlorates, perchlorates et chrome hexavalent dans les eaux souterraines par dégradation biologique anaérobie in-situ*

INTERSOL  
2022



MAÎTRISER DURABLEMENT LE RISQUE DÉCHET POUR PÉRENNISER L'ACTIVITÉ INDUSTRIELLE

SUEZ RR IWS Remediation France  
17 rue du Périgord 69330 MEYZIEU

# SOMMAIRE

## 1 | Principe du traitement – procédé bionappe®.

Le chlorate de sodium fabrication et dégradation biologique  
Avantage du procédé

## 2 | Contexte et présentation du site de production

Géologie, localisation des sources sols

## 3 | Dimensionnement du traitement

Implantation des ouvrages d'injections et configuration  
Campagne d'injection de substrat carbonés

## 4 | Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

Traitement des impacts en nappe par des chlorates, chrome VI et perchlorate à pH neutre → Mise en œuvre à grande échelle

## 5 | Mise en œuvre du traitement : Phase 2

Traitement des impacts en nappe par des chlorates, chrome VI et perchlorate en milieu basique → mise en œuvre à grande échelle avec essais de faisabilité en laboratoire

## 6 | Conclusion

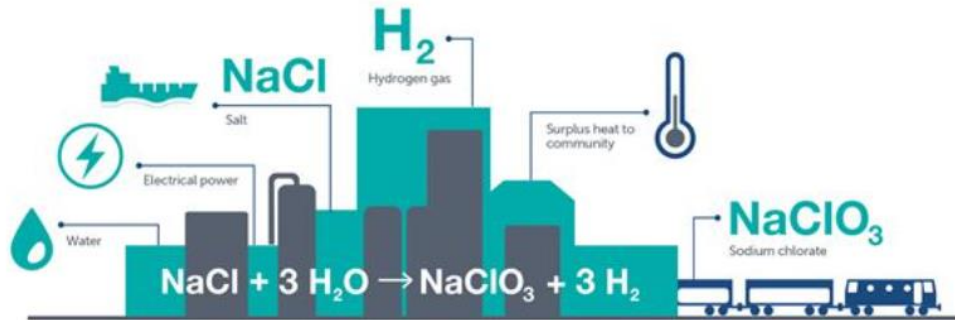
# Principe du traitement – procédé bionappe®.

## Le chlorate de sodium : fabrication et dégradation biologique



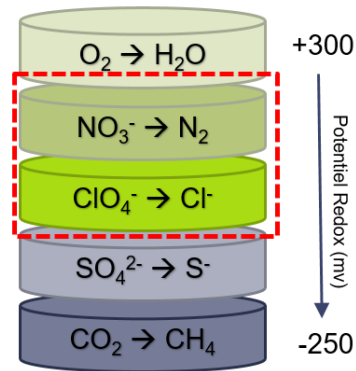
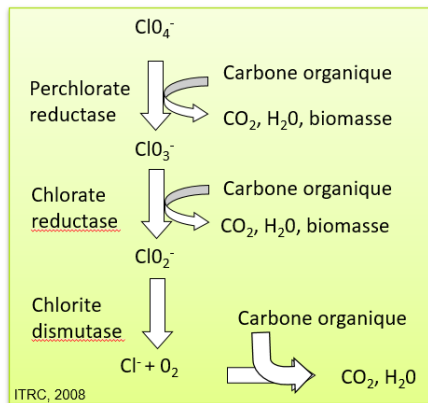
# Principe de traitement par procédé Bionappe® : Le chlorate de sodium - fabrication

- Puissant oxydant.
- Plus de 90 % de la production mondiale est utilisée pour l'industrie des pâtes et papiers.
- Production par électrolyse d'une saumure (chlorure de sodium + eau). Le process de fabrication génère également des perchlorate et du chrome VI,
- Forte solubilité du chlorate et du perchlorate → source d'une contamination des eaux souterraine au droit d'un des sites de production.



# Principe de traitement par procédé Bionappe® : Le chlorate de sodium - dégradation

- Le traitement biologique en anoxie in-situ consiste à utiliser les micro-organismes naturellement présents en abondance dans le sol pour dégrader des composés ciblés, ici les chlorates et les perchlorates. Le chrome VI sera stabilisé en chrome III dans ces conditions.
- La biodégradation par voie anoxique es illustrée ci-dessous. La cinétique de biodégradation des chlorates est rapide et complète et aboutit à la formation de chlorures.



# Principe de traitement par procédé Bionappe® :

## Avantage du procédé

- Limite la migration et la dispersion du chlorate vers l'aval du site,
- Traitement in-situ sans pompage ni traitement d'eau coûteux,
- Absence de déchet,
- les nutriments utilisés sont naturels (sucres et huiles de qualité alimentaire),
- les nutriments choisis se dispersent dans les eaux souterraines, le traitement a donc une influence en aval des zones d'injection

# Contexte et présentation du site de production

## Géologie, localisation des sources sols



# Contexte et présentation du site de production

## Géologie, localisation des sources sols

### Contexte

- Unité de fabrication de chlorate de sodium
- Impact sol non accessible (lessivage et/ou excavation) – sources actives maîtrisées
- Impact nappe significatif en aval immédiat (source nappe)
- Panache en aval avec teneurs qui diminuent rapidement avec l'éloignement

### Géologie/hydrologie :

- Remblais sableux sur socle argileux
- Site localisé en zone de confluence dôme piézométrique centré sur le bâtiment de production abritant la source sol
- Nappe perchée dans remblais de sables fins, alimentée par les pluies

### Impacts dans les eaux souterraines

- chlorates : entre 10 et 50 g/L selon les points
- perchlorates (entre 0.4 à 1.5 g/L.
- chrome VI présent essentiellement aux abords de l'atelier de production

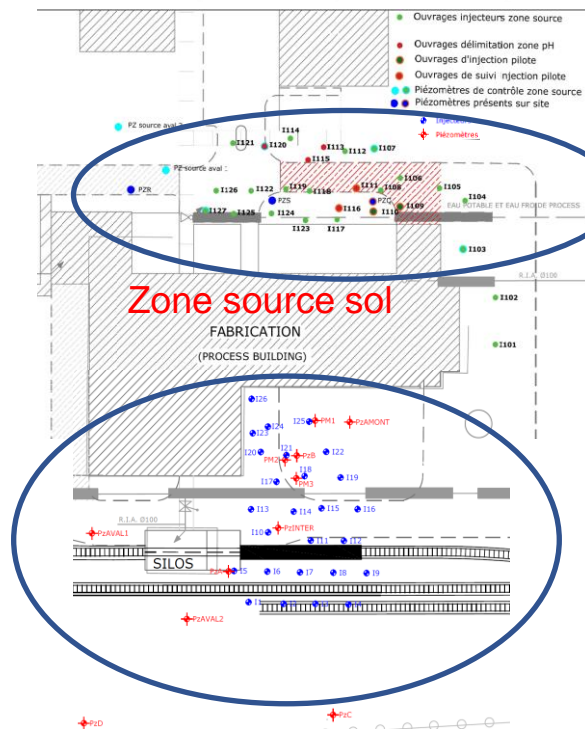


# **Dimensionnement du traitement Implantation des ouvrages d'injections et configuration Campagne d'injection de substrat carbonés**



# Dimensionnement du traitement

## Implantation des ouvrages d'injections



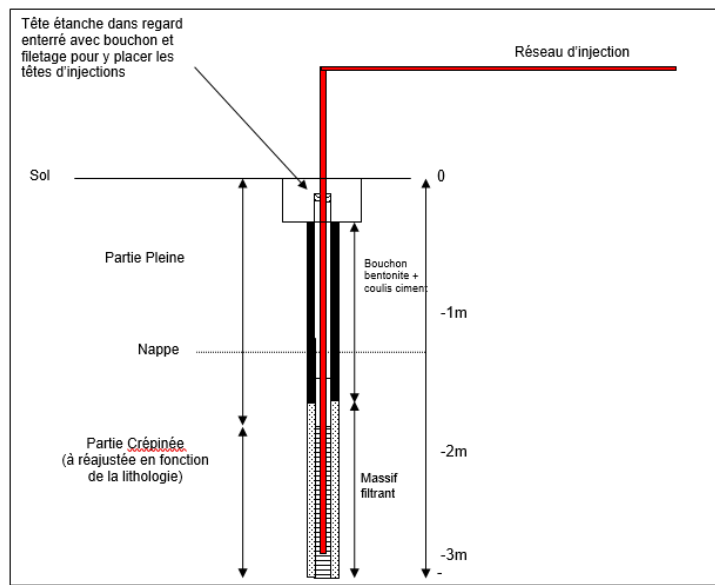
Phase 2 : Traitement  
panache concentré à pH  
basique > 8,5 de 2021 à  
2023 – en cours

Phase 1 : Traitement  
panache concentré à pH  
neutre de 2016 à 2018

# Dimensionnement du traitement

## Configuration des injecteurs

Puits fixe d'injection crépiné sous nappe et isolé de la ZNS



# Dimensionnement du traitement

## Campagne d'injection de substrat carbonés

### Phase 1 : 5 campagnes d'injections

	Substrat	Volume litre	Masse kg	Masse de C kg	Dilution	Volume injecté global m3	Volume injecté par point m3	Débit L/h par point	Masse de C par point kg
Pré-injection	Mélasse de canne	3000	4050	1350	13%	22	0,86	<2000	52
Injection n°2	Biocatalyser O	7000	7000	2250	22%	31,4	1,2	<2000	86
Injection n°3	Biocatalyser O	7000	7000	2250	5%	133	5,1	<200	86
Injection n°4	Mélasse de canne	5000	7020	2106	20%	31	1,2	1000	81
Injection n°5	Biocatalyser O	7020	7020	2176	50%	30	1,2	<500	86



### Phase 2 : 2 campagnes d'injections réalisées / 4 prévisionnelles

	Substrat	Volume litre	Masse kg	Masse de C kg	Dilution	Volume injecté global m3	Volume injecté par point m3	Débit L/h par point	Masse de C par point kg
C1	Mélasse de canne Biocatalyser O	17000	23800	7850	25%	88	variable	Environ 1 m3/h	Variable
		10000	10000	3300	50%				
C2	Mélasse de canne	15000	21000	6930	25%	60	variable	Environ 1 m3/h	Variable

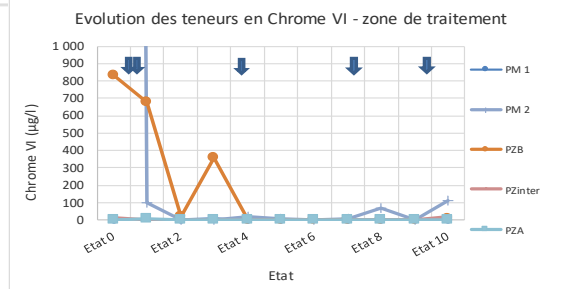
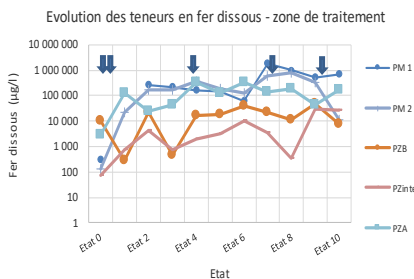
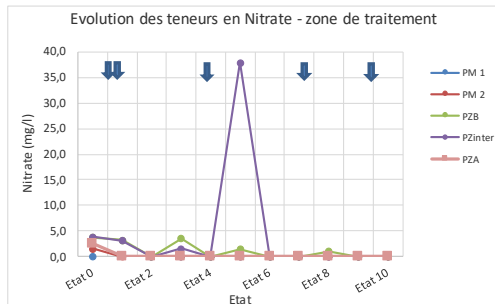
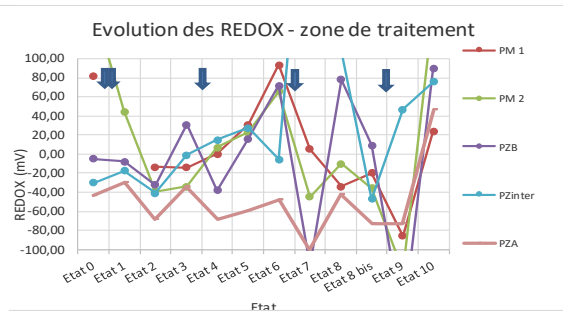
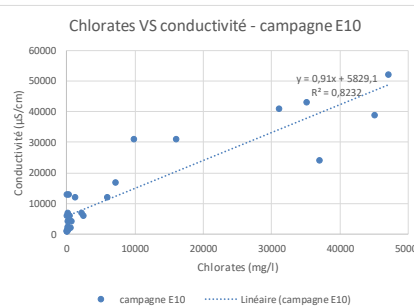
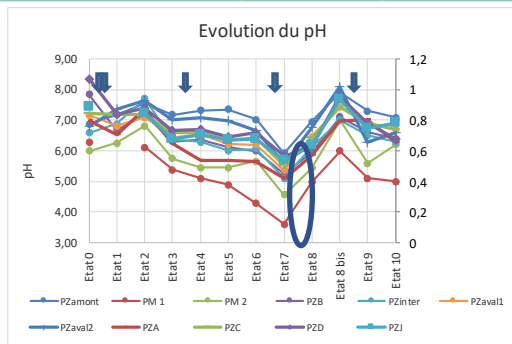


# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre



# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

## Résultats après 24 mois de traitement



# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

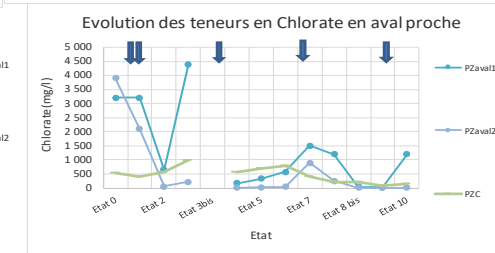
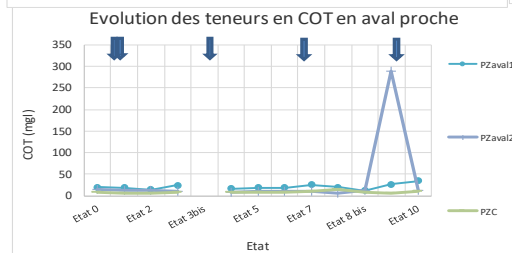
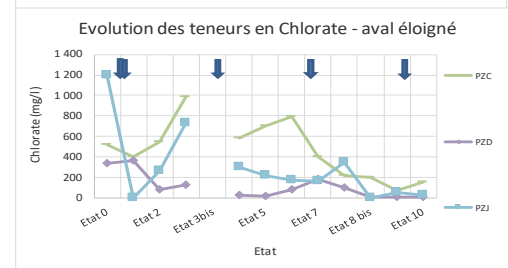
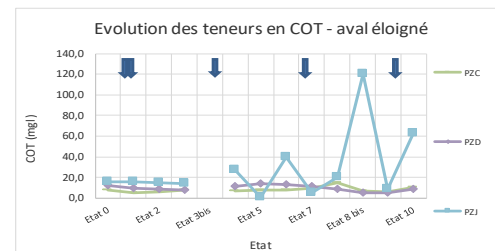
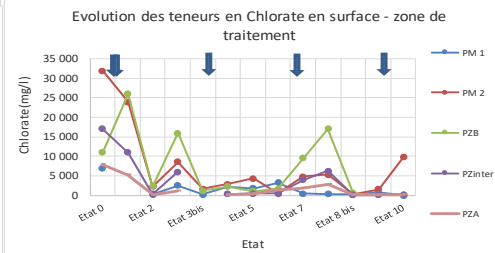
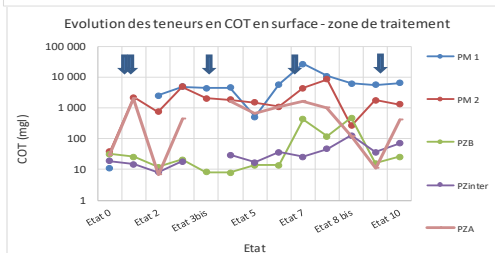
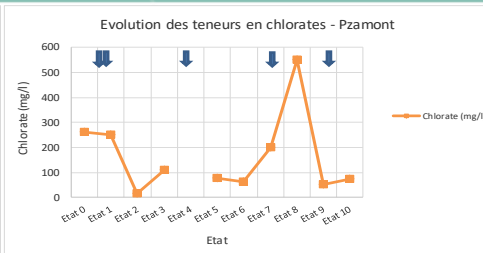
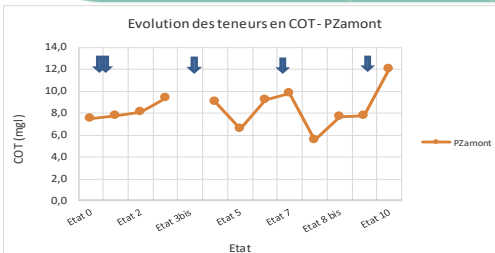
## Résultats après 24 mois de traitement

- pH relativement stables et compatibles avec le traitement biologique mis en œuvre, compris entre 5,23 et 7,36 avec anomalie en E7 (5,23 → effet injection) et E8bis (7,36)
- proportionnalité entre les teneurs en chlorates et la conductivité mais influence des autres ions dans la conductivité.
- baisse de l'oxygène dissous dès l'activation du traitement puis teneurs <1 mg/l jusqu'à E9 couplées à de faibles teneurs en nitrates → milieu anoxique favorables à la dégradation des chlorates et perchlorates dans le milieu.
- baisse des REDOX avec un passage du milieu en conditions réductrices dans la zone de traitement après chaque campagne d'injection, accompagné d'une hausse des teneurs en métaux dissous, principalement en fer et une stabilisation du chrome VI. redox positifs dus à la présence de chlorates/perchlorates en cours de dégradation

Bonne activité bactérienne au cœur de la zone de traitement avec une influence en amont et en aval du traitement

# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

## Résultats après 24 mois de traitement





# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

## Résultats après 24 mois de traitement

E0 : zone source localisée à proximité du bâtiment de production avec une teneur max de 32g/l. Panache en aval proche et éloigné.

### **Injection 1&2**

E1 + E2 : activation du traitement : ➔ forte baisse des teneurs (facteur 3) avec max au cœur de la zone source au droit.

E3 : rebond des teneurs , au cœur de la zone de traitement mais également en aval proche

### **Injection 3**

E4 à E6 : stabilisation des teneurs avec léger rebonds en E6.

### **Injection 4**

E7 et E8 : hausse des teneurs en chlorates au cœur de la zone + aval proche

### **Injection 5**

E9 et E10 : analyses sur PZ + injecteurs : teneurs en forte baisse avec rebond en E10, zone source centrée de I26 à PM2/PZB avec panache jusqu'en PZA

Evolution du perchlorate similaire à l'évolution des chlorates.

Chrome VI détecté uniquement en amont de la zone source

# Mise en œuvre du traitement : Phase 1 traitement en nappe à pH neutre

## Synthèse de la phase 1

Bonne activité bactérienne au cœur de la zone de traitement

Bonne rémanence du substrat carboné avec des teneurs en COT significatives au droit de la zone de traitement et une diffusion du carbone en aval proche

Fort abattements cyclique des teneurs : efficience du traitement notamment partie supérieure de l'aquifère y compris après rebond des teneurs

Gradient de concentrations en chlorates dans les eaux souterraines avec la présence dans le 1/3 inférieur de l'aquifère d'une eau très chargée en chlorates (max proche du bâtiment de fabrication des chlorates).

Pics de teneurs dus à une réalimentation → source sous le bâtiment et/ou en fond d'aquifère

**Abattements cycliques et massifs des chlorates et perchlorates de l'ordre de 95% sur les teneurs moyennes en zone de traitement et aval immédiat → efficacité du dispositif.**

**Rebonds de concentrations en chlorates indiquent une recharge en polluant issue de la zone source sous le bâtiment, ainsi qu'une consommation du substrat carboné.**

# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique



# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique

## Pilote de laboratoire – protocole mis en oeuvre

Objectifs :

- valider la biodégradation des chlorates à différents pH et différentes concentration

Colonne	Unité	1	2	3	4
Descriptif		Non stimulé	Essai biostimulé	Essai neutralisé + biostimulé initial	Potentiellement biocompatible
Zone		Source	Source	Source	Panache
Sources de carbone		-	Mélasses	Mélasses + acide acétique	Mélasses
pH initial de l'eau		11	10	7,5	7,5
Porosité sable	%	34	34	34	34
Diamètre colonne	cm	5	5	5	5
Hauteur sol	cm	29	29	29	29
Volume sable	cm <sup>3</sup> = mL	569	569	569	569
Volume vide	cm <sup>3</sup> = mL	194	194	194	194
Masse sol	g	825	827	852	832
Débit	mL/min	0,15	0,15	0,15	0,15
1 <sup>er</sup> mois (phase 1)	-	Sans recirculation			Sans recirculation
Après 1 <sup>er</sup> mois (phase 2)	-	Avec recirculation			Avec recirculation et augmentation des concentrations

# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique

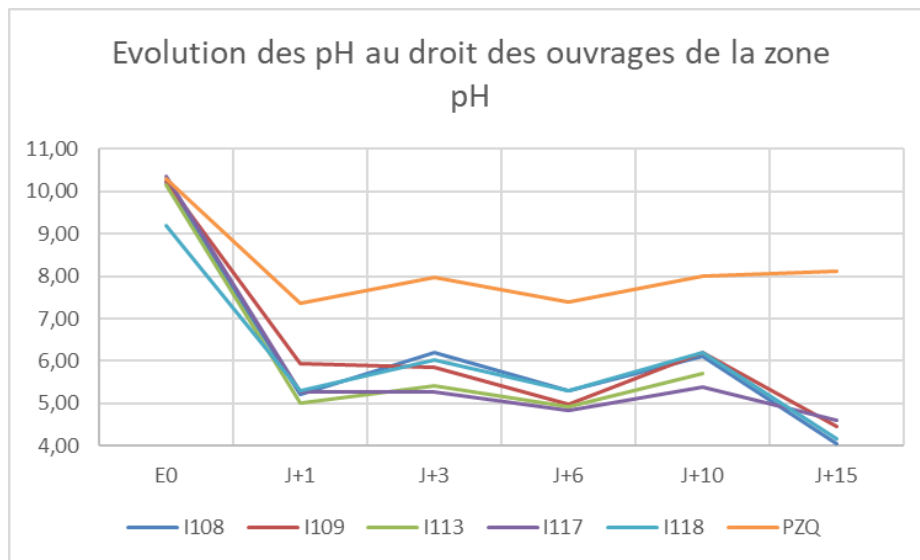
## Pilote de laboratoire - résultats

Zone concentrée	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{ClO}_4 &gt; 1\text{g/l}</math></li><li>• <math>\text{ClO}_3 &gt; 10\text{g/l}</math></li><li>• <u><math>\text{CrVI} &gt; 30\text{mg/l}</math></u></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✗</li><li>✗</li><li>✓</li></ul>
Zone diffuse	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{ClO}_4 &lt; 0,06\text{g/l}</math></li><li>• <math>\text{ClO}_3 &lt; 0,3\text{g/l}</math></li><li>• <u><math>\text{CrVI} &lt; 0,3\text{mg/l}</math></u></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✗</li><li>✓</li><li>?</li></ul>
Zone diffuse augmentée	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\text{ClO}_4 &lt; 0,06\text{g/l}</math> à <math>1\text{g/l}</math></li><li>• <math>\text{ClO}_3 &lt; 0,3\text{g/l}</math> à <math>20\text{g/l}</math></li><li>• <u><math>\text{CrVI} &lt; 0,3\text{mg/l}</math></u> à <math>30\text{mg/l}</math></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✗</li><li>✓</li><li>✓</li></ul>

Traitement efficace à pH neutre uniquement

# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique

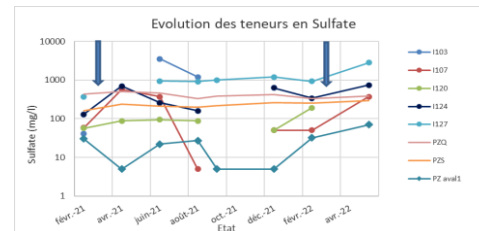
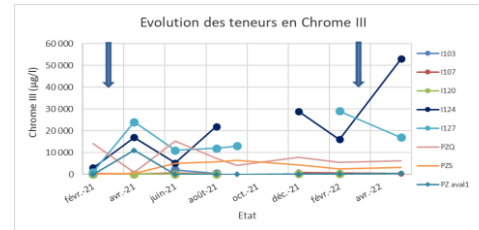
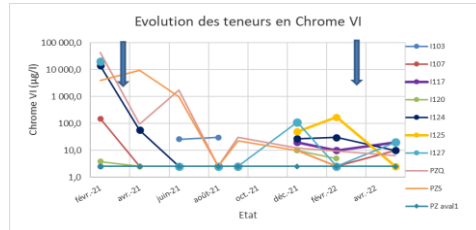
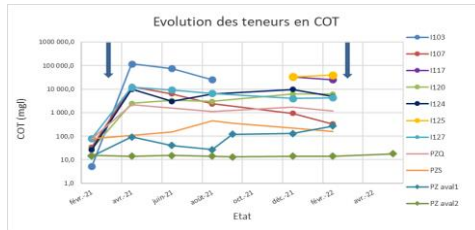
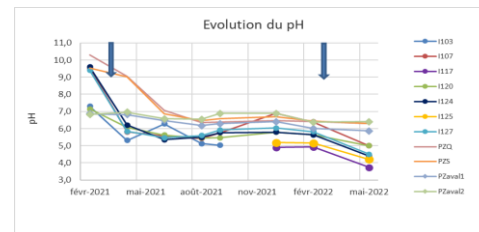
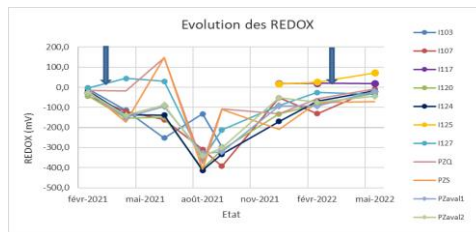
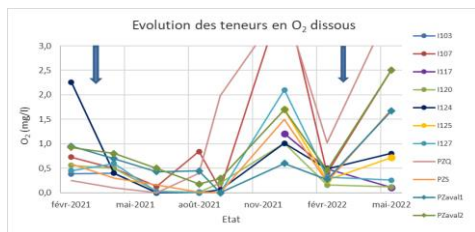
## Pilote terrain – suivi du pH lors de la première campagne d'injection



- Forte baisse des pH dans les injecteurs suite à l'injection de mélasse (solution injectée avec un pH compris entre 4 et 5) qui se maintient dans le temps.
- Néanmoins, il n'est pas possible de faire la différence entre une baisse du pH dans les eaux souterraines et la présence d'un pH acide du à la solution résiduelle dans l'injecteur.

# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique

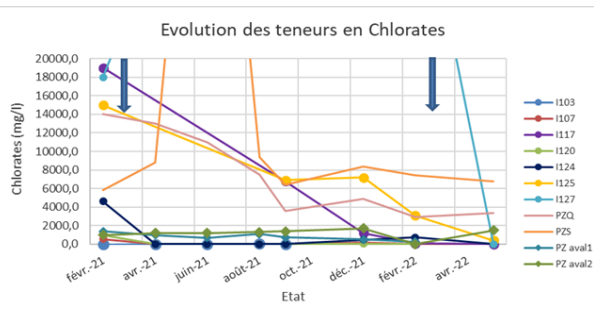
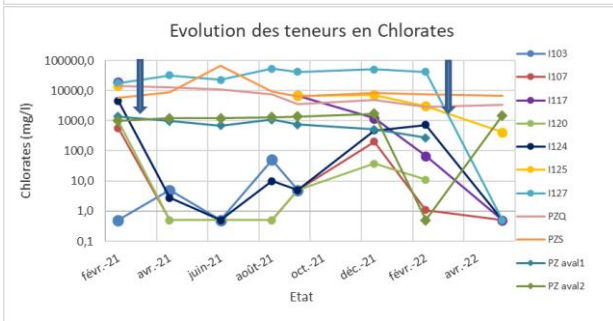
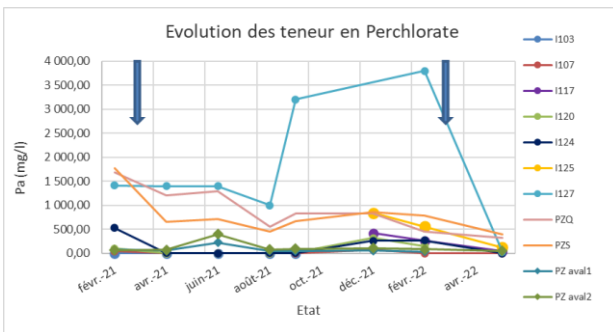
## Résultats après 16 mois de traitement



# Mise en œuvre du traitement : Phase 2 traitement en nappe à pH basique

## Résultats après 16 mois de traitement

-79% teneurs moyennes Perchlorates  
-48% teneurs moyennes Chlorates





# Conclusion



# Conclusion

- Procédé efficace même sur des fortes concentrations
- La difficulté du traitement réside dans le pilotage du traitement, son dimensionnement à la compréhension du sous-sol hétérogène

**Merci pour votre écoute**  
**Place aux questions**

