

SITA REMEDIATION

la terre au sens propre®



TRAITEMENT PAR INJECTION DE FER ZEROVALENT BIOCATALYZER® F
ZERO VALENT IRON INJECTION BIOCATALYZER® F

.....



> SOMMAIRE



- Principes
- L'injection des sols
- Paramètres de dimensionnement
- Techniques d'injection
- Exemples de traitement
- Synthèse

> PRINCIPES

La réduction chimique au fer zérovalent est un procédé qui consiste à réduire les polluants halogénés dans le milieu saturé par substitution de l'halogène par un atome d'hydrogène. L'équation générale de la réaction est la suivante :



- C'est **une réaction de contact** : l'amendement du milieu en fer crée un milieu réactionnel filtrant au niveau du vecteur de transfert des polluants
- De procéder à une **déchloration totale** des polluants, donc la cinétique de réaction est liée au temps de demie-vie du polluant ($T_{1/2}$) au contact du fer.
- Utilisé pur, la déchloration au fer zéro n'est pas de type biologique. Il n'y pas d'ajout de source carbonée au fer injecté. **En moyenne une tonne de fer peut traiter entre 500 et 700 kg de polluant.**

> PRINCIPES

.....



État de l'art :

- La mise en œuvre se fait en général par **mélange** au sol (**soil mixing**) pour **les zones source**, soit par **substitution** du sol par un mélange de sable et de fer (**barrières perméables réactives en tranchées**) pour **les panaches**. Ces deux méthodes sont limitées en profondeur à 10-20 m, et engendrent une altération géotechnique du sol après traitement.
- La mise en œuvre **in situ** stricte (sans déstructuration du sol) - par forage de petit diamètre (piézomètre ou Géoprobe®) - se fait principalement avec du **fer nanométrique**, souvent coûteux et de faible durée de vie.

Une nouvelle application :

- Injection par des **techniques d'injection** issues des fondations spéciales
- L'injection de **particules de fer micrométriques** nécessite de maîtriser l'écoulement des suspensions dans les sols

➤ L'INJECTION DES SOLS

Principes

On distingue 2 grand principes :

- ➔ L'**imprégnation** qui permet, en laissant le sol dans son état naturel :
 - De consolider et d'étancher un sol meuble (porosité de masse ou de matrice)
 - D'étancher une roche fissurée (porosité de fissure)
 - D'injecter des solutions oxydantes ou réductrices, ou des suspensions

Basé sur le respect des règles d'injectabilité

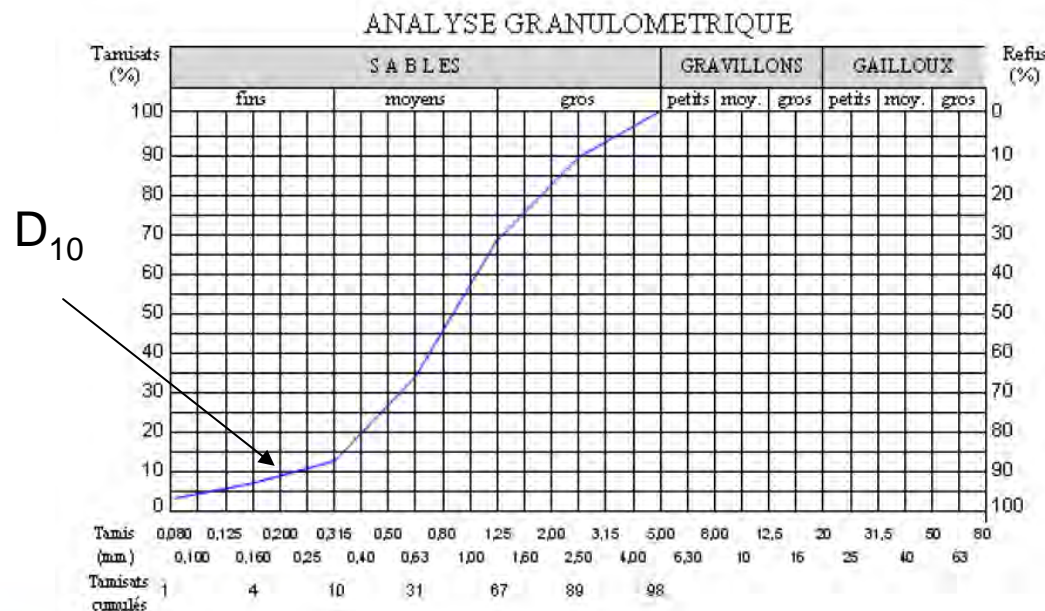
- ➔ L'**injection par claquages** qui crée des plans verticaux ou horizontaux

Basé sur le **non respect des règles d'injectabilité**

➤ Théorie de l'injection des sols (suspensions)

1) INJECTABILITE des suspensions particules dans un milieu poreux

Granulométrie VS Perméabilité d'un milieu ➔ détermination du rayon de pore :



➤ Théorie de l'injection des sols (suspensions)

Loi de Filtre – Condition d'injectabilité

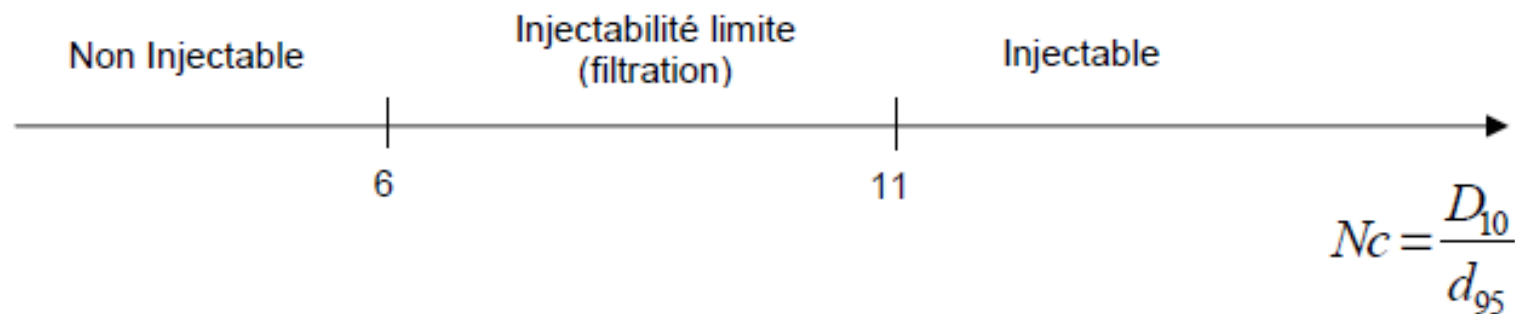
On note pour le coulis le d_{95} , diamètre passant du coulis à 95%.

On note le rapport granulométrique

$$Nc = \frac{D_{10}}{d_{95}}$$

Si les granulométries sont inconnues, on peut appréhender le D_{10} en connaissant la perméabilité du milieu à injecter (Loi de filtre):

$$D_{10}(m) = \sqrt{\frac{K(m/s)}{10000}}$$



Nécessite une caractérisation précise du site

➤ Théorie de l'injection des sols (suspensions)

Types de coulis

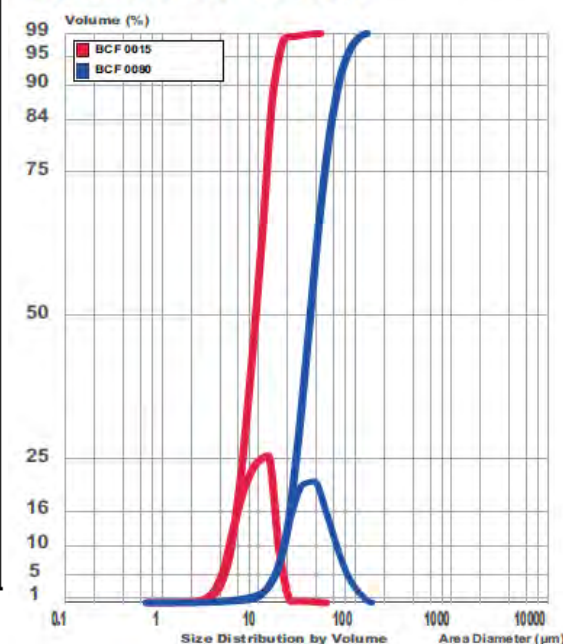
Type de terrain	Vides karstiques, carrières souterraines	Fissures de rocher, sables grossiers, graviers et galets	Fissures fines, sables et graviers faiblement argileux	Micro-fissures, sables silteux, silt faiblement argileux
Taille des vides (D ₁₀)	décimétrique à métrique	mm à cm	0,1 à 1 mm	0,04 à 0,1 mm
Perméabilité du milieu (K en m.s ⁻¹)	> 10 ⁻²	5.10 ⁻⁴ à 10 ⁻²	5.10 ⁻⁵ à 5.10 ⁻⁴	10 ⁻⁶ à 5.10 ⁻⁵
Granulométrie du coulis (d ₉₅)	1 à 5 mm	< 100 µm	< 20 µm, Solutions chimiques	< 1µm, nanométrique Solutions chimiques
Type de coulis pour étanchement consolidation	Gravitaire + clavage Coulis de comblement « sablon-ciment » « cendre-ciment »	Injection « classique » Coulis de traitement « bentonite-ciment » « Bentonite-ciment fluidifié »	Injection « haute pénétrabilité » Coulis à liants ultrafins, Gels durs de silicate, Gels mous de silicate	Injection « chimique » Gels de silicate dilués, Nano-silice*, Résines
Type de coulis pour réduction chimique fer zéro	BIOCATALISER F200	BIOCATALISER F100	BIOCATALISER F20	Nanoscale* ZVI
Type de coulis pour l'oxydation chimique	Suspensions particules : percarbonates	Solutions chimique ioniques : Permanganate, persulfate Na, Fenton	Solutions chimique ioniques : Permanganate, persulfate Na, Fenton	Solutions chimique ioniques : Permanganate, persulfate Na, Fenton
Type d'amendement pour BIO anaérobie	- Huile / émulsion huile fixée sur charge ou fer zéro	- Emulsion huile (avec fer zéro)	- Emulsion huile - Mélasse diluée - lactates	- Emulsion huile - Mélasse diluée - lactates

BIOCATALYSER® F :

Sous la dénomination Biocatalyser®F, la poudre ou les granules de fer métallique sont déclinées en grades selon la granulométrie.

- Grade de 0005 à 0100 pour injection :
- Grade de 0300 pour le soil mixing
- Grade de 3000 pour une barrière perméable réactive (PRB) en tranchée en mélange avec du sable

GRANULOMETRIE



> DIMENSIONNEMENT

Paramètres déterminant le $T_{1/2}$:

- La quantité de fer apportée au sol
- La finesse du fer : plus le fer est fin plus la surface spécifique est importante, plus le $T_{1/2}$ est petit
- Des paramètres physicochimique des eaux souterraines

Substance source à traiter	Stoechiométrie théorique* (kg Fe ⁰ / kg Polluant)	T ½ (min) Dépend des paramètres PC	Sous-produit	Risque résiduel
COHV				
PCE	1,34	Rapide (40- 100)	Ethène	Non toxique
TCE	1.28	Rapide (60- 200)	Ethène	Non toxique
c-DCE ou t-DCE	1.15	Lent (200-700)	Ethène	Non toxique
CV	1.1	Lent (500-1000)	Ethène	Non toxique
PCA (Hexachloroéthane)	1.42	Rapide	Ethane / Ethène	Non toxique
1,1,2,2-Tetrachloroéthane	1,33	Rapide	Ethane / Ethène	Non toxique
1,1,2 TCA (trichloroéthane)	1.26	Moyenne	Ethane / Ethène	Non toxique
Hexachlorobutadiène (HCBd)	1.29	Rapide	En cours (butadiène)	Non toxique
Hexachlorobenzène (HCB)	1,18	Rapide	Benzène	Nécessite post traitement
Pentachlorobenzène	1.12	Rapide	Benzène	Nécessite post traitement
Freon 113 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane)	1.79	Rapide (en cours)	Ethane / Ethène	
Hexachlorohexane (HCH)	1.15	Rapide (en cours)	Benzène	Nécessite post traitement

Caractérisation Ph-Ch (balance ionique) + essais pilote $T_{1/2}$

➤ DIMENSIONNEMENT

ELEMENTS Dimensionnants

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}$$

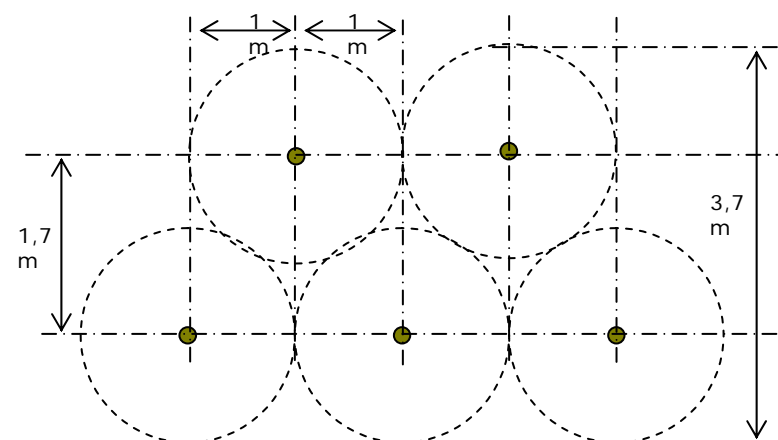
QUANTITE DE FER : parfois plusieurs tonnes...

- ➔ Dépend de la quantité de polluant à traiter pendant la période / durée de vie
- ➔ Dépend du taux d'abattement souhaité
- ➔ Dépend de la durée de vie de la PRB (Ex : 5 - 20 ans)
- ➔ Des indésirables : O₂, NO₃, SO₄ (surconsommation)

Temps de séjour dans la PRB

- ➔ Dépend de la vitesse effective de l'eau souterraine (Darcy)
- ➔ Dépend de la porosité efficace
- ➔ Dépend de l'épaisseur de la PRB : 2 à plusieurs mètres...

Abattement souhaité	Nombre de fois le $T_{1/2}$
50%	1
75%	2
80%	2,32
90%	3,32
95%	4,32
98%	5,64
99%	6,64



Nécessite une caractérisation précise des écoulements

➤ DIMENSIONNEMENT

Document de référence : « Tunnels et ouvrages souterrains – N° 194-95 – mars/juin 2006 »
Association française des Travaux en Souterrain (AFTES GT8). <http://www.aftes.asso.fr>

Limitation des claquages (injection non contrôlée)

Afin d'éviter les « claquages généralisés » du sol (pouvant atteindre plusieurs mètres et créant des risques de soulèvement de terrain), la pression d'injection effective (hors pertes de charges) doit se limiter à :

$$P_{inj} \leq P_0 = \gamma h (1 + \sin \varphi) \nu \quad (2)$$

où:

γ = densité du terrain au dessus de la zone traitée en kg/m³

h = profondeur moyenne de la zone injectée en m

φ = angle de frottement du terrain (en général 35° pour les sables et graviers)

ν = coefficient de Poisson du milieu (en général = 0,3 pour les sables et graviers)

Limitation du débit (injection par imprégnation)

En pratique, la limitation de la pression effective se traduit par une limitation du débit (équations (1) et (2)), dit débit limite d'imprégnation :

$$Q_{lim} \leq \frac{2\pi \cdot K \cdot l \cdot \eta_o}{\omega \cdot \eta_c \cdot \ln\left(\frac{R}{r}\right)} \cdot \gamma \cdot h (1 + \sin \varphi) \nu \quad (3)$$

Données géotechniques si possible

➤ **TECHNIQUES D'INJECTION**

.....

■■■■■■■■■■

Type d'équipement d'injection

Les injections sont réalisées à partir de forages de « petit » diamètre (50 à 250 mm) :

soit à **trou ouvert**, injection directe dans le forage pour le **rocher ou les sols cohérents**. Dans ce cas un obturateur est directement gonflé dans le forage et le produit est injecté,

soit dans un **piézomètre** (PZ), ce qui revient à l'injection « à trou ouvert » sur la hauteur du massif filtrant. L'injection peut être étagée si plusieurs horizons sont séparés par des **bouchons de bentonite** ou **des sac séparateurs**, On a alors recours à des obturateurs doubles ou simples,

soit à travers un équipement de type **tube à manchettes** (TAM), scellé au coulis de gaine, pour les sols meubles ou pulvérulents.

➤ TECHNIQUES D'INJECTION

Injection dans un piézomètre

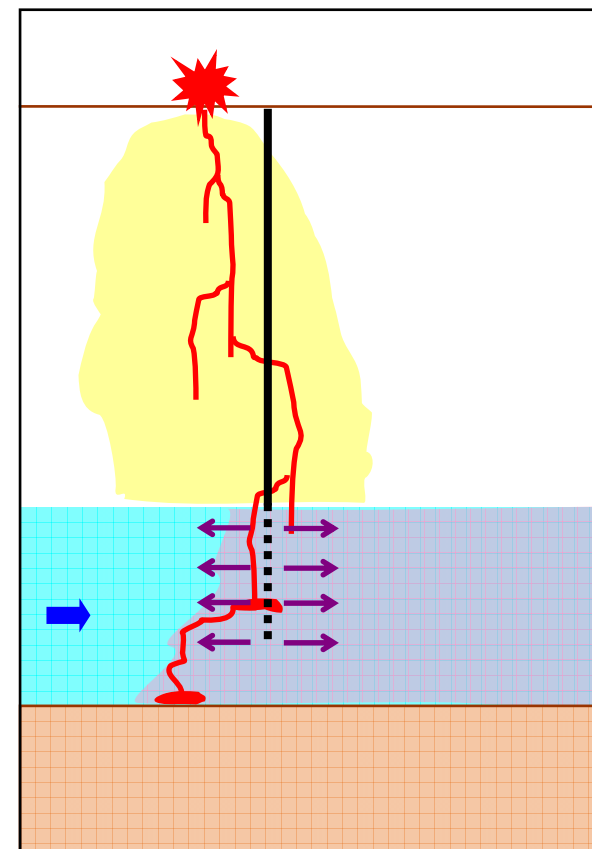
Injection « classique »

Avantages

- Basse pression
- Économique
- Possibilité de prélèvements / monitoring

Inconvénients

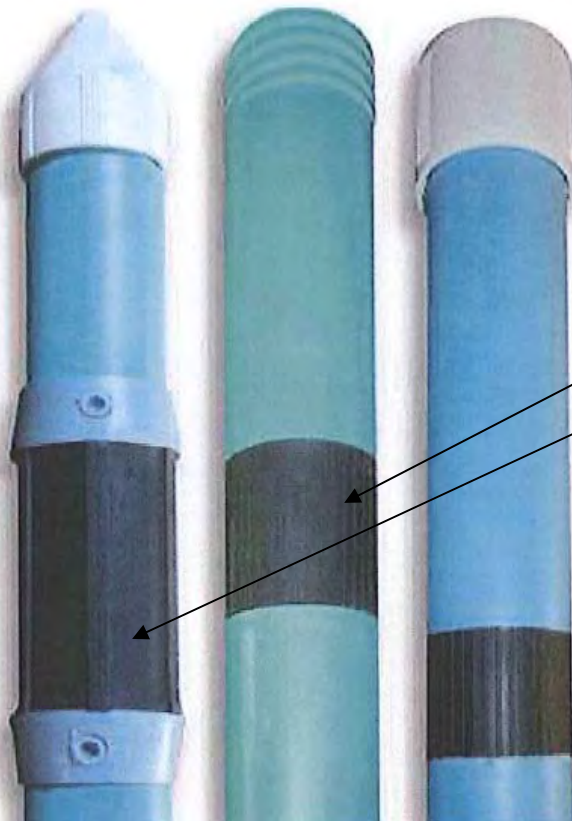
- Non sélectif : le produit ne traite que les horizons les plus perméables
- Risques élevés d'effets rebond (+ de 60% des cas)
- Limité pour les sols homogènes



L'injection dans les piézomètres est imparfaite (non sélectivité des horizons injectés),

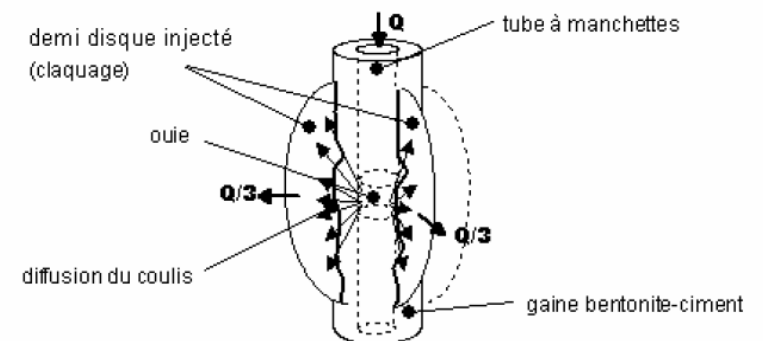
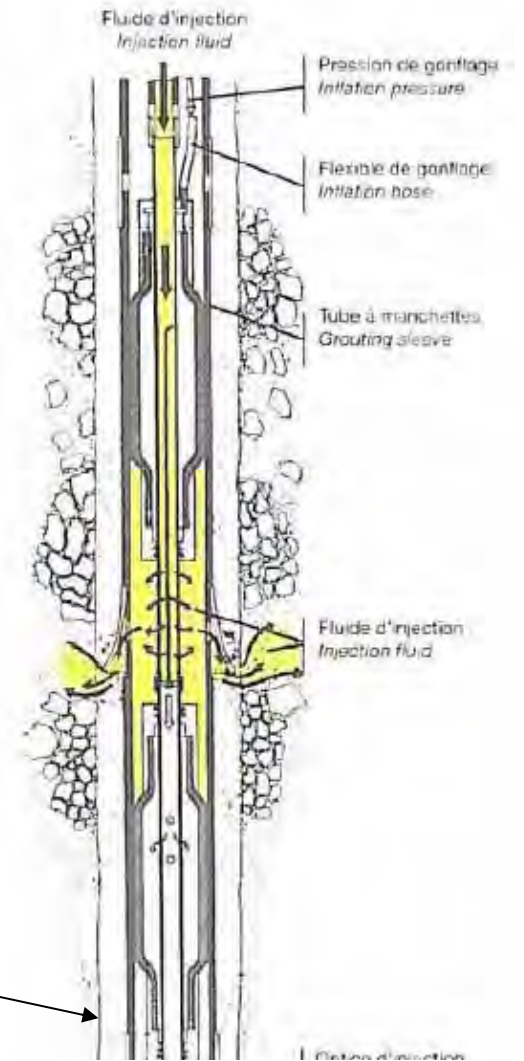
➤ TECHNIQUES D'INJECTION

Injection IRS (répétitive et sélective)



Manchette
Interne
Externe

Coulis de gaine



➤ TECHNIQUES D'INJECTION

Injection IRS (répétitive et sélective)

Forage Rotary au coulis de gaine (bentonite ciment)

Pose d'un tube à manchette (TAM) = clapet anti retour, dans le coulis de gaine

Attente durcissement (4 à 7 jours)

Injection à l'obturateur double avec une précision accrue : 3 injections par ml)

Avantages

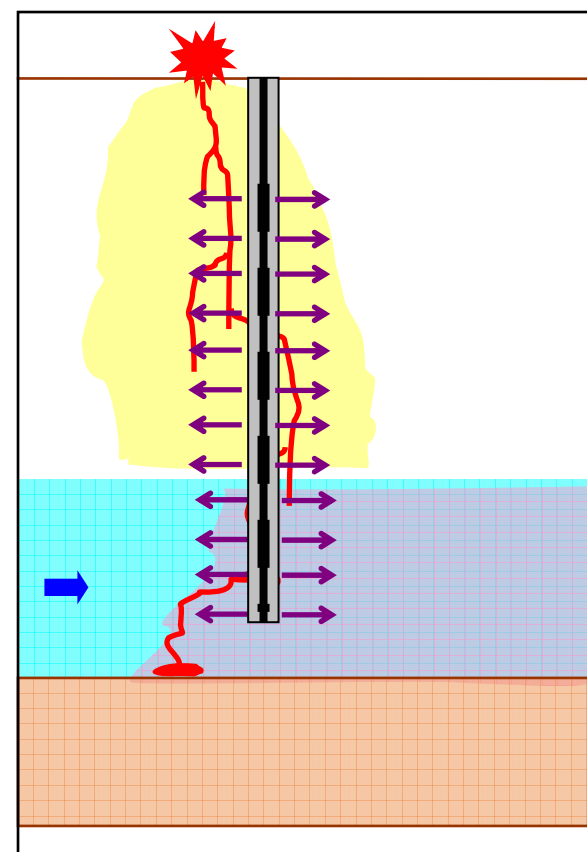
Lavable, **réutilisable**, permet une injection répétée au même endroit de manière infinie → ces équipements sont considérés comme **investissement**

Permet d'étancher les passages les plus perméable (suite à une oxydation pour limiter les effets rebonds)

Inconvénients

Prélèvement d'eau possible mais faible débit (clapets anti retour)

Nécessite de fortes pressions (pertes de charges élevées)

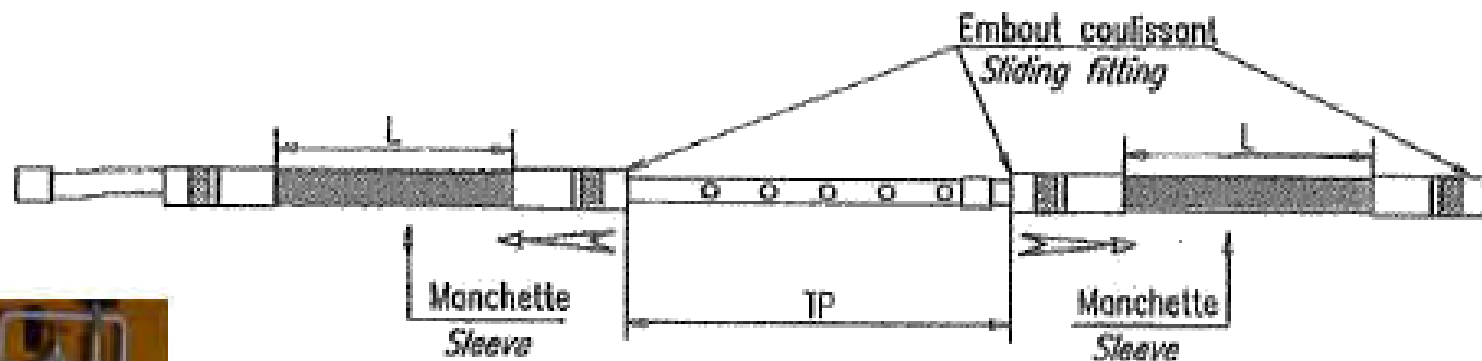


Nécessite une caractérisation précise des écoulements

➤ TECHNIQUES D'INJECTION

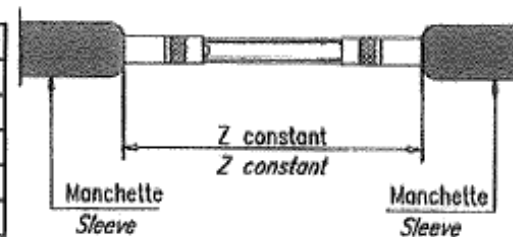
Matériel : obturateurs doubles

Obturateurs simples et doubles pour diam 42 mm et 75 mm



OBTURATEURS / PACKERS Tubes à manchettes

Ø (mm)	L (mm)	Z (mm)	Diamètre / Diameter
24	180	330 or 500	25.4 mm, 38 mm
30	300	350 or 500	41 mm
30	500	350 or 500	41 mm
42	300	350	51-64 mm
42	300	500	51-64-71 mm

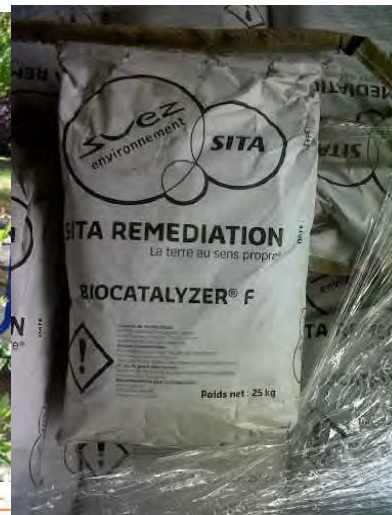
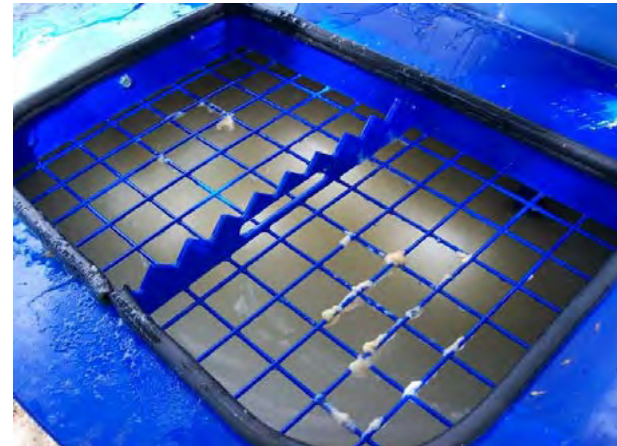


➤ **EXEMPLES DE TRAITEMENTS**

.....

Contexte SITE 1 (application) : ancien site de micro-électronique, schiste altérés

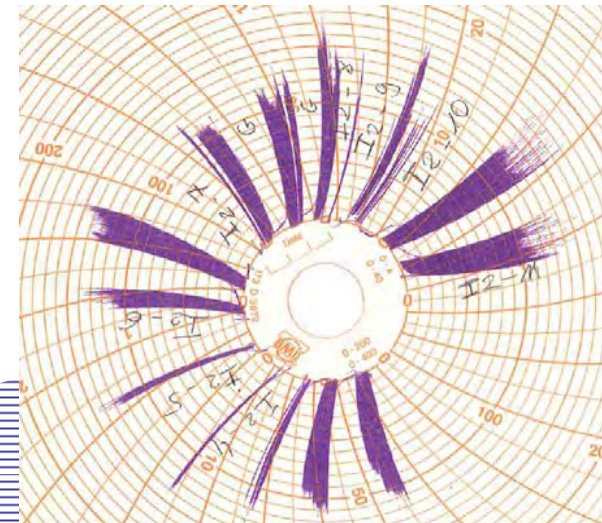
Part A



Part A+B

2. Injections

➤ EXEMPLES DE TRAITEMENTS



➤ **EXEMPLES DE TRAITEMENTS**

.....

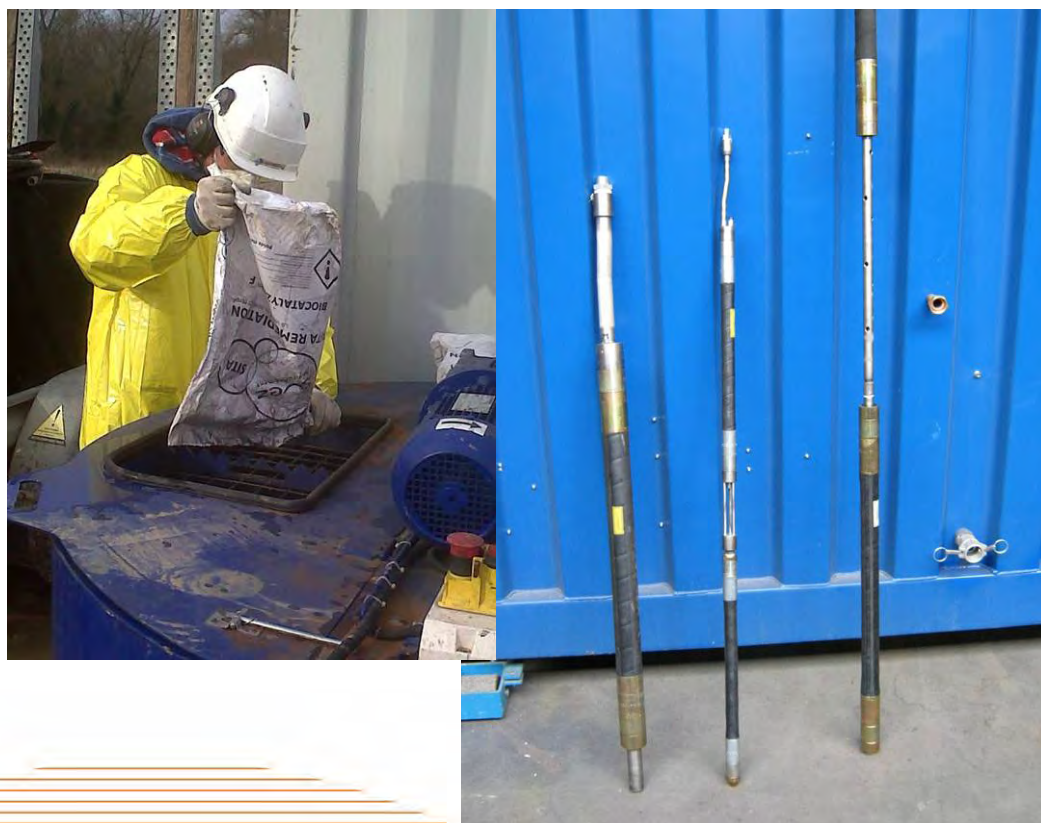
Contexte SITE 2 : ancien site de micro-électronique
Injection Répétitive et Sélective (IRS) au tube à manchettes



➤ **EXEMPLES DE TRAITEMENTS**

.....

**Injection des suspensions de fer
micro-scale 20 et 80 µm**



➤ EXEMPLES DE TRAITEMENTS

Contexte SITE 3 : ancien site de microélectronique d'armement, 2012

Longueur à traiter : panache COHV

Géologie / Hydrogéologie : Alluvions impactées entre 6 et 6 sur substratum rocheux

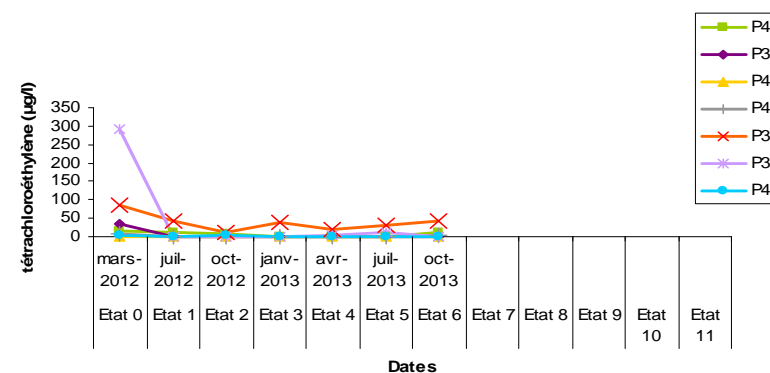
Pollution : PCA, PCE, TCE, Cis DCE, CV

Dimensionnement : Réduction chimique au zérovalent injecté

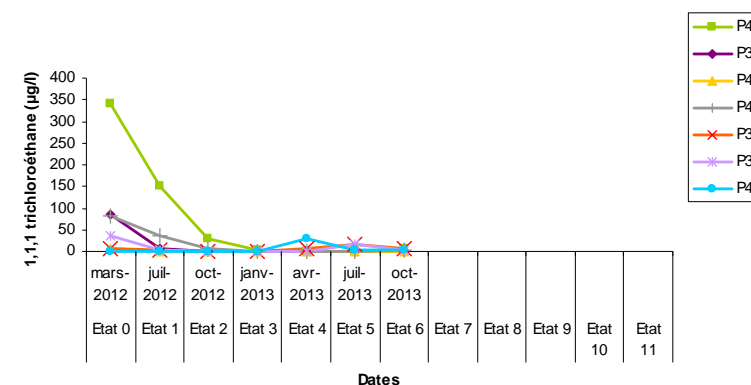
- 2 zones de 100 et 50 ml, 50 tube sa manchettes
- mise en œuvre du fer micrométrique dans forages en quinconce



Evolution des concentrations en tétrachloroéthylène en aval



Evolution des concentrations en 1,1,1 trichloroéthane en aval



➤ EXEMPLES DE TRAITEMENTS

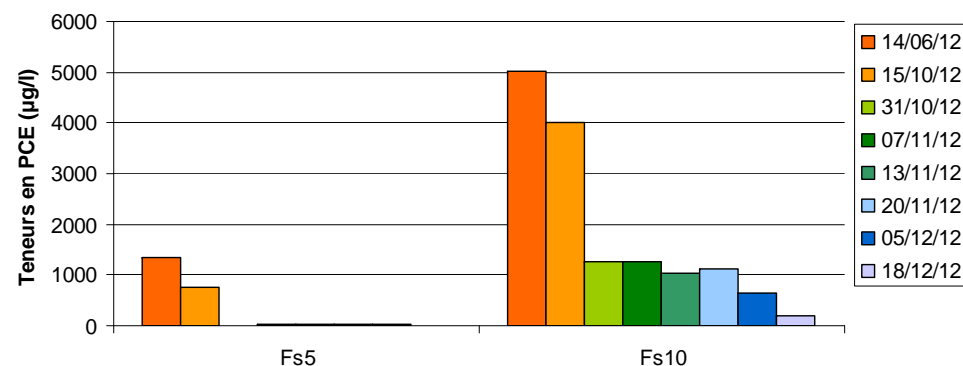
Contexte SITE 4 : ancienne blanchisserie
dans site industriel en vallée alpine

Longueur à traiter : panache COHV

Géologie / Hydrogéologie : Alluvions
impactées entre **6 et 40 m** sur substratum
rocheux

Pollution : PCE

Evolution de la teneur en PCE



> SYNTHÈSE

Mise en œuvre du fer zéro	PRB en tranchée	Injections micrométriques	Soil Mixing
Zone de traitement	Panache zones saturée (non adapté en zone source multimétrique)	Traitement zones sources ou PRB pour panache	Zones source essentiellement (non adapté pour panache car diminution de perméabilité)
Type de sol	Plutôt fins	Alluvionnaire, milieu fissuré	Sols meubles, peu compacts
Vitesse de nappe	Plutôt Lente	Toutes à rapides	Toutes
Perméabilité limite (k/s)	Plutôt faible $< 10^{-4}$	$K > 10^{-4}$	Toutes
Profondeur limite	10 m (limite pelle mécanique et trancheuses)	100 m (tolérance déviation forages)	20 m selon compacité du sol et type de matériel
Type de fer	1-3 mm en mélange avec du sable	< 20 à $< 100 \mu\text{m}$ injecté directement par imprégnation dans la porosité	$300 \mu\text{m}$
Ouvrage de mise en œuvre	Pelle / Trancheuse	Tube à manchette réutilisable ou Géoprobe	Tarières – Cutters
Aspect géotechnique terrain traité et sus jacents	Altération Limitée à la PRB	Intacte, méthode non destructrice	Forte altération géotechnique, gestion délicate

Pas d'effet rebond constaté (REX depuis début 2012)

> SYNTHESE

.....

Avantages :

- Enrichissement de la barrière réactive (équipement TAM réutilisable)
- Couplage à traitement biologique anaérobie possible (apport de source de carbone)
- Traitement des métaux en réduction chimique (CrVI), ou en co-précipitation d'hydroxydes ou de sulfures (Cu, As, Hg, etc...)
- Avantage : création de barrière perméable de grande largeur > 2 m => temps de séjour allongés
- Possibilité de traitements profonds
- Fer zérovalent : Pas de formation de chlorure de vinyle (déchloration totale)
- Économie et durée de vie allongée (par rapport au fer nanoscale)

Limites :

- Essai de faisabilité en laboratoire
- Adaptée aux milieux plutôt perméables ($K > 10^{-4}$ m/s) type alluvions
- Attention aux excès d'oxygène, nitrates et sulfates

SITA REMEDIATION

la terre au sens propre®



Merci de votre attention

Contact :

Boris DEVIC-BASSAGET

Tél : +33 4 72 45 02 22

GSM : +33 6 07 52 78 81

boris.devic-bassaget@sita.fr

www.sita.fr

.....

INTERSOL 2014

