POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Etude de faisabilité d'un procédé de lavage thermique in situ de sols contaminés aux hydrocarbures lourds
Auteur: Author:	Karine Lussier
Date:	1998
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Lussier, K. (1998). Etude de faisabilité d'un procédé de lavage thermique in situ de sols contaminés aux hydrocarbures lourds [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8862/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8862/
Directeurs de recherche: Advisors:	Réjean Samson, & Jamal Chaouki
Programme: Program:	Unspecified

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

Bell & Howell Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600

NOTE TO USERS

Page(s) not included in the original manuscript are unavailable from the author or university. The manuscript was microfilmed as received.

xv

This reproduction is the best copy available.

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE FAISABILITÉ D'UN PROCÉDÉ DE LAVAGE THERMIQUE *IN SITU* DE SOLS CONTAMINÉS AUX HYDROCARBURES LOURDS

KARINE LUSSIER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 1998

©Karine Lussier, 1998

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-46657-4

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DE FAISABILITÉ D'UN PROCÉDÉ DE LAVAGE THERMIQUE *IN SITU* DE SOLS CONTAMINÉS AUX HYDROCARBURES LOURDS

présenté par: LUSSIER Karine

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. GUY Christophe, Ph.D., président

M. SAMSON Réjean, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. KLVANA Danilo, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je souhaite sincèrement remercier...

mes directeurs de recherche pour leur support technique et financier,

les techniciens du département de génie chimique pour leur savoir-faire,

les techniciens du département de génie minéral pour leurs conseils et leur grande coopération,

Carol, Élise, Manon et Pierre pour leur disponibilité, leurs conseils et leur collaboration,

mes amis et ma famille pour leur patience, leur appui et simplement leur amitié.

RÉSUMÉ

Quoique l'industrie de l'assainissement des sites contaminés soit assez développée, certains contaminants persistent toujours dans l'environnement parce que les technologies existantes sont mal adaptées et l'extraction de ces produits est trop longue ou trop dispendieuse. Les hydrocarbures lourds en sont des exemples, car leurs propriétés chimiques les rendent récalcitrants à la biodégradation et à la volatilisation. Le lavage de sol est l'une des rares techniques qui permet l'extraction de ces contaminants. Le procédé de lavage de sols *in situ* repose sur la solubilisation des contaminants dans une phase aqueuse. Le lavage est accompli en faisant circuler à travers le terrain contaminé de l'eau ou une solution aqueuse d'agent chimique. La technologie du lavage *in situ* est bien adaptée à la désorption des hydrocarbures légers (essence et diesel), ceux-ci étant solubles dans l'eau et peu visqueux. L'enlèvement d'hydrocarbures de plus de 30 carbones est plus ardu, mais peut être facilité par une augmentation de la température de l'eau et du sol. Une hausse de température favorise la solubilisation, diminue la viscosité et augmente la mobilité des composés chimiques. Ainsi, l'utilisation d'une solution de lavage chaude couplée au chauffage du sol permettrait de réduire le temps de traitement, d'augmenter l'efficacité du lavage et d'enlever des hydrocarbures plus lourds.

Pour étudier la faisabilité du lavage thermique, les profils de température du sol et les débits de chaleur requis proviennent de simulations réalisées par un modèle bâti à partir d'équations de transfert de chaleur et de masse. L'influence du type de sol et du niveau de contamination a été étudiée. De plus, les constantes de partition sol/eau ont été évaluées à différentes températures ainsi qu'à différentes concentrations en surfactant et on en conclut que la température a un grand effet sur la récupération des contaminants.

Les résultats de ces simulations ont été combinés à une évaluation des coûts d'opération associés au chauffage du sol dans le but de déterminer le mode de chauffage le plus efficace et le plus économique. L'injection de vapeur et l'insertion d'électrodes pour le passage d'un courant électrique se sont avérées des technologies avantageuses du point de vue énergétique et économique. De plus, le coût d'un traitement par lavage thermique avec injection de vapeur a été évalué à 600 $/m³ à 50 °C et à 1900 $/m³ à 75 °C. Ainsi, le lavage thermique à plus basse température demeure une des technologies *in situ* capables d'extraire des hydrocarbures lourds des moins dispendieuses.

Afin d'évaluer la faisabilité technique du lavage thermique, des essais de lavage thermique en colonne sur un sol complexe ont été réalisés. Suite à l'étude de la stabilité de quatre surfactants non ioniques à haute température et à l'évaluation de la performance de ces quatre surfactants à retirer les hydrocarbures d'un sol, le Witconol SN70 a été choisi pour les essais de lavage thermique en colonne. Une hausse de la température et de la concentration en surfactant a favorisé la solubilisation des fractions lourdes. Cependant, dans la plupart des cas, il n'y a pas eu un enlèvement significatif des hydrocarbures du sol. Aussi, le chauffage d'une solution de 2 % v/v de Witconol à 50 et 80 °C ne s'est pas avéré bénéfique pour améliorer la solubilisation des hydrocarbures. Compte tenu de l'absence de réplicats et du faible nombre d'expériences réalisées, il est difficile de tirer d'autres conclusions et il serait nécessaire d'effectuer d'autres essais pour mettre en évidence les facteurs limitant l'efficacité du lessivage.

ABSTRACT

Although the contaminated soil treatment industry is quite well expanded, a few contaminants still persist in the environment because the existing technologies are misfit and the removal of these products would be too long or too expensive. Heavy hydrocarbons are part of these contaminants because they are refractory to volatilisation and biodegradation due to their specific chemical properties. Soil flushing is one of the few technologies capable of extracting heavy hydrocarbons from contaminated soils. Essentially, soil flushing treatment is based on solubilization of contaminants in an aqueous phase as it flows through the pores of the contaminated site. Up till now, soil flushing technology is designed for the desorption of light hydrocarbons (such as diesel and gasoline) or other contaminants that are quite soluble in water and not really viscous. However, the removal of hydrocarbons of more then 30 carbons is more difficult and could be improved by an increase in water and soil temperature. Because a temperature rise decreases viscosity, enhances solubility and contaminant mobility, soil and washing solution heating could improve soil flushing efficiency and reduce treatment time.

In order to study thermal flushing feasibility, soil temperature profiles and heat flows were obtained from simulations of a heat and mass transfer model representing steady state thermal soil flushing. The influence of soil types and contaminant concentration was also observed. Moreover, the desorption efficiency was evaluated at different temperatures and surfactant concentrations. It appears that temperature has a great effect on contaminant removal.

The results of the model simulations were combined to an evaluation of the operation costs associated to the energy demand for soil and surfactant solution heating in order to determine the most cost effective heating process. Steam injection and joule resistance

heating came up as the most economically advantageous ones. Moreover, the cost of a one year treatment by thermal flushing with steam injection was evaluated at 600 $/m³ at 50 °C and 1900 $/m³ at 75 °C. Thus, thermal flushing at lower temperature is one of the less expensive *in situ* technologies capable of extracting heavy hydrocarbons.

To evaluate the technical feasibility of soil thermal flushing, laboratory scale flushing of a complex soil has been realised. Following stability tests at elevated temperatures and batch soil washing experiments with four non-ionic surfactants, Witconol SN70 has been chosen for column thermal flushing experiments. Temperature and surfactant concentration raises have shown to enhance solubilization of hydrocarbon heavy fractions. However, it is not apparent that a temperature and a surfactant concentration increase improves hydrocarbon desorption. It also seems that heating a 2 % v/v Witconol SN70 solution at 80 °C is not beneficial for solubilization of hydrocarbons. Though, due to the lack of replicates and the small number of experiments completed, it is difficult to draw further conclusions and more experiments would be required to point out factors limiting thermal soil flushing efficiency.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES ix

LISTE DES ANNEXES xi

LISTE DES TABLEAUX xii

LISTE DES FIGURES xiv

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xvi

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION 1

1.1 Problématique 1

1.2 Hypothèse et objectifs de recherche 4

CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE 6

2.1 Lavage de sols 6

2.1.1 Lavage de sols *in situ* 6

2.1.2 Lavage de sols à haute température 12

2.2 Définition du système étudié 16

2.2.1 Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures lourds 16

2.2.2 Propriétés hydrogéologiques des sols 21

2.2.3 Surfactants 26

2.3 Modélisation des phénomènes de transfert 34

2.3.1 Transfert de chaleur dans le sol 34

2.3.2 Transfert de matière 45
2.4 Analyse économique 55
2.4.1 Méthodologie 56
2.4.2 Facteurs importants 58

CHAPITRE 3 - MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT 60

3.1 Transfert de chaleur 60
3.2 Transfert de matière 66
3.3 Résultats et discussion 69
3.3.1 Profils de température et débit de chaleur 71
3.3.2 Précision et convergence 78
3.3.3 Désorption des hydrocarbures 79

CHAPITRE 4 - ANALYSE ÉCONOMIQUE 84

4.1 Mode de chauffage 84
4.2 Évaluation des coûts reliés au chauffage 90
4.3 Évaluation des coûts du lavage thermique *in situ* 94

CHAPITRE 5 - ESSAI DE LAVAGE THERMIQUE SUR UN SOL COMPLEXE 102

5.1 Démarche expérimentale 103
5.1.1 Choix du surfactant en vue des essais de lavage 103
5.1.2 Essais de lavage thermique en colonne 110
5.2 Résultats 122
5.2.1 Choix du surfactant en vue des essais de lavage 122
5.2.2 Essais de lavage thermique en colonne 127

CONCLUSION 140

RECOMMANDATIONS 142

RÉFÉRENCES 146

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX 156

ANNEXE B

ANALYSE DES HAP 206

ANNEXE C

RÉSULTATS DES ESSAIS DE LAVAGE EN COLONNE 209

ANNEXE D

DÉVELOPPEMENT DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES 217

ANNEXE E

CODE DU PROGRAMME INFORMATIQUE 226

ANNEXE F

ANALYSE ÉCONOMIQUE 242

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 - Caractéristiques du procédé de lavage de sols *in situ* 10
Tableau 2.2 - Propriétés des différents types de surfactants 31
Tableau 2.3 - Influence de différents paramètres sur l'efficacité des surfactants 34
Tableau 2.4 - Conductivités thermiques de différents matériaux 36
Tableau 2.5 - Coefficients de l'équation 2.21 41
Tableau 2.6 - Comparaison des équations évaluant le nombre de Nusselt pour l'écoulement d'eau dans un milieu poreux 43
Tableau 2.7 - Coefficients de l'équation 2.35 51
Tableau 3.1 - Constantes et variables utilisées dans le programme informatique 69
Tableau 3.2 - Demande énergétique en fonction du type de sol selon les simulations du modèle 73
Tableau 3.3 - Vérification de l'hypothèse de solubilité aqueuse constante avec la température lors de l'évaluation de K_d 80
Tableau 3.4 - Effet de l'utilisation du surfactant sur la durée du lavage thermique à 50 °C (concentration initiale en HC dans le sol: 50 000 mg/kg) 81
Tableau 3.5 - Influence de la température sur la constante de partition sol/eau après 1 an de traitement sans surfactant selon les simulations du modèle 82
Tableau 4.1 - Exigences et équipements requis pour différents modes de chauffage 89
Tableau 4.2 - Caractéristiques du site fictif pour l'évaluation des coûts 90
Tableau 4.3 - Coûts du chauffage selon différents modes pour le traitement par lavage thermique de 1000 m^3 pendant un an 92
Tableau 4.4 - Évaluation des coûts pour le traitement d'un sol par lavage thermique avec injection de vapeur[1] 96
Tableau 4.5 - Coûts des technologies de chauffage existantes 98

Tableau 4.6 - Coûts des technologies de lavage *in situ* existantes 99
Tableau 4.7 - Coûts estimés des autres technologies de traitement *in situ* de sols contaminés hydrocarbures lourds 100
Tableau 4.8 - Effet de la température sur la concentration résiduelle dans le sol et sur la durée du lavage thermique (concentration initiale en HC dans le sol: 50 000 mg/kg) 101
Tableau 5.1 - Solutions de surfactant 106
Tableau 5.2 - Caractéristiques du sol - lavage en cuvée 108
Tableau 5.3 - Conditions opératoires des lavages en cuvée 110
Tableau 5.4 - Niveaux de contamination du sol - lavages en colonne 112
Tableau 5.5 - Propriétés physiques et chimiques du sol - lavages en colonne 113
Tableau 5.6 - Calcul du degré de saturation 116
Tableau 5.7 - Calcul des paramètres hydrodynamiques 118
Tableau 5.8 - Paramètres hydrodynamiques 119
Tableau 5.9- Plan expérimental des lavages en colonne 120
Tableau 5.10 - Résultats des essais préliminaires de lavage en cuvée 121
Tableau 5.11 - Concentrations micellaires critiques (CMC) mesurées 123
Tableau 5.12 - Résultats des mesures de concentration en Witconol SN70 125
Tableau 5.13 - Propriétés du Witconol SN70 127
Tableau 5.14 - Remplissage des colonnes 128
Tableau 5.15 - Résultats des lavages thermique en colonne 129

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 - Méthodologie du projet 5
Figure 2.1 - Installation de lavage de sols *in situ* 11
Figure 2.2 - Arrangements des molécules de surfactant 27
Figure 2.3 - Effet de la tension de surface sur la formation de micelles 28
Figure 2.4 - Méthodologie pour l'évaluation des coûts d'un nouveau procédé d'assainissement des sites contaminés (Silva et Booth, 1995) 56
Figure 3.1 - Maillage utilisé 65
Figure 3.2 - Algorithme du modèle 70
Figure 3.3 - Profil de température lors d'un lavage thermique – 75 °C 72
Figure 3.4 - Profil de température lors d'un lavage thermique – 50 °C 72
Figure 3.5 - Influence de la contamination sur la demande énergétique 75
Figure 3.6 - Profil de température de l'eau lors d'un lavage thermique à 75 °C 76
Figure 3.7 - Profil de température de l'eau lors d'un lavage thermique à 50 °C 76
Figure 3.8 - Influence de la concentration en surfactant sur la désorption d'hydrocarbures selon les simulations du modèle 80
Figure 4.1 - L'énergie à fournir pour le chauffage du sol selon différents modes en fonction du temps de traitement 91
Figure 4.2 - Évolution des coûts de chauffage avec le temps de traitement 91
Figure 4.3 - Arrangement des puits sur un site en traitement par lavage thermique avec injection de vapeur 95
Figure 5.1 - Méthodologie des essais de lavage thermique sur un sol complexe 103
Figure 5.2 - Montage expérimental du lavage en cuvée 109
Figure 5.3 - Analyse granulométrique 113
Figure 5.4 - Colonne servant aux essais de lavage thermique 115

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Symboles

A	Surface (m^2)
C	Concentration du traceur à la sortie de la colonne (% voltage)
C_0	Concentration initiale de la solution du traceur (% voltage)
C^0	Capacité maximale d'adsorption (mg/kg)
C_i	Concentration à la sortie avant l'injection du traceur (% voltage)
C_L	Concentration du polluant dans l'eau (mg/L)
C_p	Chaleur massique (J/kg - °C)
C_S	Concentration du polluant dans le sol (mg/kg)
Cu	Coefficient d'uniformité
D	Diamètre de la colonne (m)
d_p	Diamètre de particules (m)
E	Énergie d'activation (J/mol)
F	Correction géométrique pour évaluer la conductivité thermique du sol
f_{oc}	Fraction de carbone organique
g	Accélération gravitationnelle (9,8 m/s^2)
Ga	Nombre de Galileo ($d_p^3 g\rho^2/\mu^2$)
Gr_d	Nombre de Grashof - particule ($gd_p^3\beta\Delta T/\eta^2$)
h	Coefficient de convection (W/m^2 - °C)
h_{air}	Coefficient de convection de l'air ambiant (W/m^2 - °C)
i	Gradient hydraulique (m/m)
k	Conductivité thermique (W/m - °C)
K	Conductivité hydraulique (m/s)

K_d	Constante de partition sol/eau
K_F	Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich
K_L	Coefficient de dispersion longitudinale (cm^2/s)
K_{Lang}	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir
K_{oc}	Constante de partition matière organique/sol
K_{ow}	Coefficient de partition octanol/eau
L	Hauteur de la colonne ou du milieu poreux (m)
N_B	Nombre de Bond ($\Delta\rho g\kappa/\sigma$)
N_c	Nombre de capillarité ($\mu v/\sigma$)
Nu_D	Nombre de Nusselt - colonne (hD/k)
Nu_d	Nombre de Nusselt - particules (hd_p/k)
Nu_d'	Nombre de Nusselt - particules modifié ($hd_p\varepsilon/k[1-\varepsilon]$)
P	Pression atmosphérique (Pa)
Pe_c	Nombre de Péclet - colonne (Pe_fL/d_p)
Pe_f	Nombre de Péclet - fluide ($v_{moy}d_p/K_L$)
Pr	Nombre de Prandtl ($\mu C_p/k$)
P^{vap}	Pression de vapeur (Pa)
q	Débit de chaleur (W)
Q	Débit volumique de fluide (cm^3/min)
$\dot{q}$	Chaleur générée (W/m^3)
R	Constante des gaz (8,314 m^3 Pa/mol · K)
Ra*	Nombre de Rayleigh modifié ($g\alpha(\rho Cp)_x K\Delta TL/\eta k$)
Re_D	Nombre de Reynolds - colonne ($D\rho v/\mu$)
Re_d	Nombre de Reynolds - particules ($d_p\rho v/\mu$)
Re_d'	Nombre de Reynolds - particules modifié ($d_p\rho v\varepsilon/\mu[1-\varepsilon]$)
S_w	Solubilité aqueuse (g/L)
t	Temps ou durée (s)
T	Température (°C)

T_{film}	Température moyenne entre un solide et le fluide dans lequel il baigne (K)
τ_m	Temps de résidence moyen (min)
T_f	Température de fusion (K)
v	Vitesse d'écoulement de l'eau (m/s)
v_{Darcy}	Vitesse de Darcy de l'eau (cm/s)
v_{moy}	Vitesse moyenne de pores (cm/s)
V	Volume de la colonne (m^3)
V_{mol}	Volume molaire (cm^3/mol)
Vp	Volume de pores (cm^3)
W	Largeur du milieu poreux (m)
x	position (m)
X	Fraction molaire

α	Diffusivité thermique (m^2/s)
β	Inverse de la température (1/K)
ΔH_{vap}	Chaleur latente de vaporisation (J/kg)
ΔS_f	Entropie de fusion (cal/mol·K)
ε	Porosité
ε	Émissivité
η	Viscosité cinématique (m^2·s)
κ	Perméabilité intrinsèque (m^2)
μ	Viscosité dynamique (Pa·s)
ν	Fraction volumique
ρ	Masse volumique (kg/m^3)
ρ	Résistivité thermique (°C·m/W)
σ	Tension interfaciale (mN/m)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann (5,669×10-8 $W/m^2 \cdot K^4$)
ϕ	Coefficient de fugacité

Indices ou exposants

HC ou HCP	Hydrocarbures pétroliers	sat	Saturé(e)
L	Phase aqueuse	surf	Surfactant
m	Minéraux du sol	vap	Vapeur
mic	Micelles ou phase micellaire	w	Eau
oc	Matière organique du sol	∞	Fluide
S	Phase solide (sol)		

Abréviations

BPC	Biphényles polychlorés
CEC	Capacité d'échange de cations (*Cation Exchange Capacity*)
COT	Carbone organique total
COV / COSV	Composés organiques volatils / semi-volatils
CMC	Concentration micellaire critique (*Critical Micelle Concentration*)
DNAPL	Liquide dense non soluble dans l'eau (*Dense Non Aqueous Phase Liquid*)
DVP	Drains verticaux préfabriqués
HC ou HCP	Hydrocarbures pétroliers
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
LNAPL	Liquide léger non soluble dans l'eau (*Light Non Aqueous Phase Liquid*)
MSR	Rapport de solubilisation molaire *(Molar Solubilization Ratio)*
SURF	Surfactant

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.1 Problématique

L'industrie de l'assainissement des sites contaminés est assez développée et offre une vaste gamme de procédés pouvant retirer du sol une plage étendue de contaminants. Cependant, en 1993, le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec recensait encore 1384 terrains contaminés sur son territoire (1 115 000 m^3), dont 89 % des sites contaminés aux composés organiques et 20 % des sites ayant un volume supérieur à 1000 m^3, représentant au total 1 070 000 m^3 (Giasson et Jaouich, 1998). Or, certains polluants persistent toujours dans l'environnement, soit en raison de leur structure chimique ou de leur état (en phase libre ou adsorbée). Les technologies existantes sont souvent mal adaptées et l'extraction de ces produits est trop longue, trop dispendieuse ou pas assez efficace pour rencontrer les normes environnementales. De plus, l'industrie est toujours à la recherche de nouvelles technologies moins coûteuses et plus permformantes.

Les hydrocarbures lourds sont de ces polluants difficiles à récupérer, car leurs propriétés chimiques les rendent récalcitrants à la biodégradation et à la volatilisation. Quelques technologies, comme l'incinération et la vitrification *in situ* peuvent détruire les polluants thermiquement, soit en favorisant l'oxydation des composés organiques à même le terrain (incinération) ou en transformant tout le site contaminé en un solide cristallin inerte (vitrification). Cependant, ces technologies détruisent non seulement les contaminants, mais aussi les microorganismes, la matière humique, les éléments nutritifs ou le sol proprement dit dans le cas de la vitirification. Ces technologies sont aussi coûteuses et généralement peu utilisées (5 % de l'ensemble des technologies sur les sites Superfund selon USEPA, 1994a). On a également recours aux procédés de solidification-

stabilisation pour isoler et immobiliser les contaminants par l'ajout d'additifs ou de réactifs (le ciment en est un exemple) aux sols contaminés. Cette technique permet de réduire la solubilité, la mobilité et la lixiviation des contaminants, mais cette solution n'est pas permanente puisque que le matériau formé n'est pas à l'épreuve des intempéries et le polluant qui n'est pas détruit, risque de se retrouver dans l'environnement. Selon USEPA (1994a), 9 % des sites Superfund ont été gérés par un procédé de stabilisation. D'autre part, différentes technologies utilisent le chauffage du sol afin de diminuer la viscosité, d'augmenter la mobilité et la volatilité des hydrocarbures lourds pour faciliter la récupération par pompage du contaminant, de l'eau et/ou des gaz. Le chauffage peut être assuré par injection de vapeur ou d'air chaud, par insertion de pointes chauffantes ou d'électrodes pour le chauffage électrique. Ces techniques, adaptées des procédés de récupération du pétrole, occupaient 23 % du marché des procédés d'assainissement des sites Superfund (USEPA, 1994a).

Enfin, le lavage de sol est une autre technique qui permet l'extraction d'hydrocarbures lourds. En 1996, USEPA recensait 17 % de sites contaminés traités par lavage qui se présente sous deux approches, soient *ex situ* ou *in situ*. Le lavage *ex situ* décontamine des sols excavés par action mécanique (tamisage, agitation, ...) avec une solution aqueuse adaptée au contaminant. Par ailleurs, la décontamination par lavage *in situ* a lieu à même le terrain sans déplacer les infrastructures existantes. Les traitements *in situ* sont préconisés lorsque l'excavation est impossible ou lorsque l'étendue du panache est trop importante pour que l'excavation soit rentable. Le procédé de lavage de sol *in situ* repose sur la solubilisation des contaminants dans une phase aqueuse. Le lavage est accompli en faisant circuler à travers le terrain contaminé de l'eau ou une solution aqueuse contenant un agent chimique. Les surfactants, des agents tensioactifs, ont montré de bonnes performances pour l'enlèvement des hydrocarbures lourds de sols contaminés (Abdul *et al.*, 1990).

Jusqu'à maintenant, la technologie du lavage *in situ* est bien adaptée pour la désorption des hydrocarbures légers relativement solubles et peu visqueux. Toutefois, cette technologie est limitée par la forte adsorption de certains contaminants, leur taux de diffusion dans les pores et leur solubilité aqueuse. Ainsi, l'enlèvement d'hydrocarbures de plus de 30 carbones est complexe, mais peut être facilité par une augmentation de la température de l'eau et du sol, qui est, en temps normal, d'environ 15 °C en zone vadose et 10 °C en zone saturée. Une hausse de température (en deçà de 100 °C) favorise la solubilisation, diminue la viscosité et augmente la diffusion des composés chimiques (Smith et Hinchee, 1992). Ainsi, l'utilisation d'une solution de lavage chaude couplée au chauffage du sol permettrait de réduire le temps de traitement, d'augmenter l'efficacité du lavage et d'enlever des hydrocarbures plus lourds.

Ce projet porte donc sur la faisabilité de combiner le lavage de sols *in situ* avec surfactant et le chauffage du sol. L'objectif principal du projet consiste à vérifier si l'économie réalisée sur le temps et la qualité du traitement compensera les coûts énergétiques. Pour ce faire, une modélisation du chauffage du sol lors du lavage thermique permettra d'estimer la quantité de chaleur requise et le profil de température du terrain. De plus, couplé à des équations de désorption et à une analyse économique, ce modèle fournira un indice sur la rentabilité et l'efficacité du procédé de lavage thermique. Ensuite, afin de mesurer l'étendue des applications du concept proposé dans ce projet, on tentera d'appliquer le procédé de lavage thermique à un sol complexe (contamination âgée et élevée aux métaux lourds, aux hydrocarbures aromatiques et pétroliers, pH basique, concentration en carbone organique et en cations élevée).

Ce mémoire comporte donc cinq chapitres qui débutent par la problématique, les hypothèses et objectifs de recherche, suivis par une revue de littérature exhaustive qui couvre non seulement ce qui a trait au procédé de lavage *in situ*, mais aussi au transfert de masse et de chaleur dans les sols, à l'analyse économique ainsi qu'aux propriétés du

système sol/contaminant/eau. Ensuite, viens un chapitre sur l'élaboration et les résultats de la modélisation des phénomènes de transfert et un autre portant sur l'analyse économique du procédé de lavage thermique. Enfin, le dernier chapitre porte sur les essais en laboratoire de lavage thermique d'un sol complexe.

1.2 Hypothèse et objectifs de recherche

Ce projet est basé sur l'hypothèse que l'efficacité d'un traitement par lavage *in situ* utilisant des surfactants serait améliorée par l'augmentation de la température du sol et que les coûts engendrés par le chauffage seront compensés par l'économie de temps.

Ainsi, ce projet a pour objectif d'étudier la faisabilité technique et économique de combiner le lavage *in situ* avec surfactant et le chauffage du sol pour favoriser la solubilisation des contaminants par une hausse de température.

Cette étude comporte trois volets tels qu'illustrés par la figure 1.1. Le premier volet a pour objectif de modéliser de façon théorique le transfert de chaleur ainsi que le transfert de masse dans un sol lors d'un lavage thermique. Ce modèle, basé sur des équations de conduction, de convection et des modèles de désorption permettra d'évaluer le profil de température, la quantité de chaleur requise et l'efficacité du lavage pour une opération en régime permanent sur un site contaminé aux hydrocarbures lourds.

Le second volet vise à proposer les différents modes de chauffage du sol pour le traitement de lavage *in situ* (éléments chauffants, injection de vapeur ou de gaz chauds, ...) et à réaliser une analyse économique du procédé pour chaque option en plus d'estimer le coût global de la technologie de lavage thermique.

Enfin, le dernier volet se veut une application à l'échelle laboratoire du lavage thermique sur un sol complexe. Le volet expérimental a pour objectif:

- de vérifier l'influence du nombre de volumes de pores de la solution de lavage sur la désorption des hydrocarbures;
- de vérifier l'influence de la concentration en surfactant dans la solution de lavage sur la désorption des hydrocarbures;
- de vérifier l'influence de la température du sol sur la désorption des hydrocarbures;
- de mesurer l'efficacité à désorber les hydrocarbures lourds d'un sol complexe;
- d'identifier les problèmes opérationels relatifs à ce type de technologie.

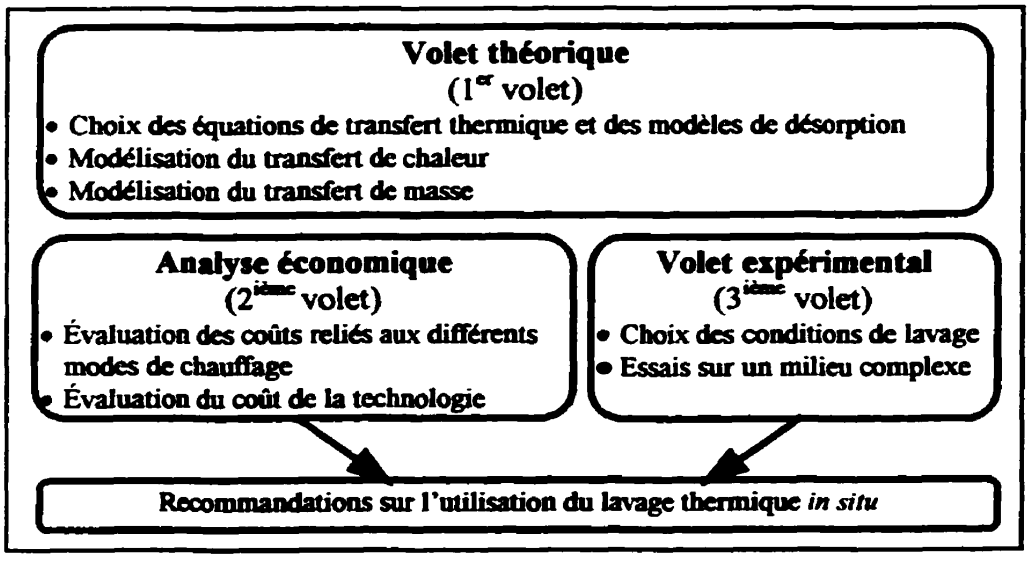


Figure 1.1 - Méthodologie du projet

CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE

Cette revue de littérature se veut un aperçu de tous les aspects reliés au lavage thermique *in situ* de sols contaminés aux hydrocarbures lourds. On y relate non seulement les résultats expérimentaux présentés dans divers livres et périodiques, mais aussi un résumé des notions théoriques nécessaires à la bonne compréhension du reste du mémoire.

Ce chapitre débute donc par une description des procédés de lavage *in situ* et de lavage à haute température. Ensuite, le système sol/eau/contaminant est défini par la présentation des propriétés des hydrocarbures lourds, des caractéristiques hydrogéologiques d'un sol et par une description des surfactants, de leurs propriétés et de leur usage. Enfin, la dernière section du chapitre fait état des équations régissant les deux phénomènes de transfert impliqués dans le lavage de sol thermique, soit le transfert de chaleur et le transfert de matière.

2.1 Lavage de sols

2.1.1 Lavage de sols *in situ*

Le procédé de lavage de sol *in situ* (ou souvent appelé *soil flushing*) repose sur le transfert des contaminants vers une phase aqueuse sans l'excavation du sol. Le lavage est accompli en faisant circuler à travers un terrain contaminé, par percolation ou encore par pompage, de l'eau ou des agents chimiques en solution aqueuse. Les acides sont employés pour extraire les métaux et certains composés organiques basiques (amines,

éthers et anilines par exemple), les bases sont utilisées pour retirer les composés phénoliques et certains métaux. Les surfactants facilitent la solubilisation des huiles et graisses et des composés chlorés. On peut aussi utiliser des alcools à courtes chaînes, des polymères, des sels, des éthers, des cétones ou des agents chélateurs pour l'enlèvement de divers polluants (O'Neill *et al.*, 1993; Grubb et Sitar, 1995; USEPA, 1996). Le lavage de sol déloge les contaminants via différents mécanismes, soient la diffusion, la dispersion et la solubilisation. Tout d'abord, la solution de lavage peut déplacer, vers les pores du sol, les courants d'hydrocarbures en phase libre retenus entre les grains par la pression capillaire et les forces visqueuses (c.f. 2.2.1). Par ailleurs, la dispersion est le phénomène par lequel de fines gouttelettes de contaminants s'insèrent à la solution de lavage et la solubilisation représente le mélange, au niveau moléculaire, des deux phases (aqueuse et contaminant). Les polluants peuvent aussi être emprisonnés dans la phase micellaire des surfactants, mobilisés par émulsion ou par réaction chimique dans la phase aqueuse (Chambers *et al.*, 1990; Ang et Abdul, 1991). Cependant, l'eau de lavage récupérée doit subir un traitement subséquent pour être décontaminée.

Le traitement de l'eau de lavage peut prendre différentes formes. La biodégradation en réacteur est sûrement une solution des plus avantageuses du point de vue coût, simplicité et gestion environnementale puisque les contaminants et le surfactant sont détruits sans rejet supplémentaire. Il est aussi possible de décontaminer l'eau par sédimentation, filtration sur sable ou charbon actif, séparation eau/huile, oxydation catalytique ou incinération. L'eau traitée est réinjectée directement dans l'aquifère par le biais de puits ou par percolation dans le sol. Selon le traitement, l'eau réinjectée dans le sol peut être enrichie de nutriments et/ou de surfactant pour favoriser la biodégradation ou la solubilisation des contaminants, selon le cas. Il est aussi possible de traiter l'eau de façon à récupérer et réutiliser le surfactant et les contaminants. Clarke *et al.* (1992) ont fait l'essai d'un procédé qui récupère le surfactant anionique SDS (dodecylsulfate de sodium). Ce procédé de traitement consiste en une séparation des COV par désorption à

l'air et une extraction par solvant dans une colonne à garnissage. En plus du traitement de l'eau contaminée, le procédé de lavage de sols *in situ* doit inclure un système de traitement des gaz en raison de la volatilisation de certains contaminants légers. En outre, pour éviter la propagation du panache de contamination, il faut qu'il soit possible de confiner le site en traitement par l'insertion de palplanches, d'argile, de filtres biologiques ou mécaniques.

Le lavage *in situ* est souvent utilisé là où les traitements par biodégradation échouent. Quoique cette méthode de traitement soit possible pour l'enlèvement d'hydrocarbures volatils et semi-volatils, le lavage *in situ* devient plus rentable pour retirer des contaminants plus problématiques comme les hydrocarbures lourds, les biphényles polychlorés et les métaux lourds. Le lavage *in situ* peut s'avérer une technologie prometteuse pour l'enlèvement de contaminants sous quatre phases, soit en phase libre (LNAPL ou DNAPL), en phase adsorbée, en phase dissoute ou en phase gazeuse. De plus, le lavage peut s'appliquer à des cas de très forte contamination, dans la zone vadose ou saturée. Contrairement à l'incinération, il est possible de refertiliser le sol après un traitement de lavage puisque cette technologie ne détruit pas la structure initiale du sol. Enfin, un traitement *in situ* est préconisé lorsque l'excavation est impossible (sous des édifices ou des structures fixes) ou lorsque l'étendue du panache de contamination est trop importante pour que l'excavation soit rentable.

Cependant, le lavage de sols *in situ* a ses limites. Le procédé n'est efficace que pour des contaminants relativement solubles qui s'adsorbent peu sur le sol. La matière organique d'un sol offre beaucoup de sites d'adsorption pour les contaminants. Ainsi, la compagnie Ecosite (1997) établit à 5 % le contenu maximum de carbone organique total d'un sol pour un traitement de lavage *in situ* efficace, alors que Traver (1996) limite cette valeur à 20 %. Suite à une étude pilote de lavage de sols *in situ*, Nash et Traver (1992) arrivent à la conclusion qu'on ne peut obtenir une désorption significative avec un sol ayant une

constante de partition sol/eau supérieure à 1000 (c.f. 2.3.2). De même, Chambers *et al.* (1990) soutiennent que de faibles teneurs en carbone organique total donnent de meilleurs résultats.

Des contraintes géologiques peuvent aussi restreindre l'applicabilité du lavage *in situ*. Martel et Gélinas (1996) mentionnent que le sol doit contenir peu de cations adsorbés (CEC faible) en raison du risque de précipitation et de colmatage des pores du sol. En outre, le sol doit avoir une conductivité hydraulique supérieure à 10^{-5} cm/s pour permettre l'écoulement de la solution de lavage (Freeman et Harris, 1995). Aussi, l'applicabilité du lavage de sols peut être limitée par la profondeur et l'épaisseur du panache de contamination ainsi que par la présence de roc, fracturé ou non (Grubb et Sitar, 1995). De plus, le sol ne doit contenir que très peu d'argile et de silt pour éviter la dispersion des particules fines et le colmatage des pores du terrain. D'ailleurs, la désorption d'un contaminant dans un sol argileux est moins efficace car les particules fines offrent plus de sites pour l'adsorption des polluants et du surfactant. Un sol argileux est donc plus fortement contaminé et son lavage plus difficile puisqu'il y a moins de surfactant disponible et plus de contaminants adsorbés (USEPA, 1991). Freeman et Harris (1995) proposent une teneur en silt inférieure à 50 % p/p et Traver (1996) suggère une limite de 40 % p/p de silt et d'argile. Enfin, le temps de traitement des sols par lavage *in situ* est très long (plusieurs années) et même avec l'utilisation d'une solution de surfactant, il est difficile de rencontrer les normes en vigueur. De plus, la technologie de lavage de sols peut être très coûteuse si elle requiert une grande quantité de surfactant. Grubb et Sitar (1995) estiment qu'un lavage *in situ* sans surfactant peut coûter de 30 à 65 $US/tonne alors que l'utilisation de surfactant peut hausser les coûts de traitement jusqu'à 85 $US/tonne. Le tableau 2.1 résume les caractéristiques importantes du procédé de lavage *in situ*.

Tableau 2.1 - Caractéristiques du procédé de lavage de sols *in situ*

Contaminants types:	Métaux lourds, hydrocarbures halogénés, HAP, essence, CCV, COSV, huiles et graisses, BPC, phénols chlorés, pesticides
COT:	< 5 à 20 % p/p
Conductivité hydraulique:	$> 10^{-5}$ cm/s
Teneur en silt et argile:	< 40 à 50 % p/p
Constante de partition sol/eau:	< 1000

Différentes installations de lavage de sols sont possibles. Tout d'abord, l'injection et la récupération de l'eau de lavage peut se faire à l'aide de puits verticaux ou de vaporisateur à la surface (voir figure 2.1). Il est aussi possible d'installer des puits horizontaux dans la zone saturée servant à recueillir l'eau de lavage et le lixiviat contaminés. Le forage de conduites horizontales ou la fracturation du sol permettent d'accélérer la lixiviation, de diriger l'écoulement d'eau et de traiter des sites de perméabilité plus faible (Nyer, 1996). Dans cette optique, Gabr *et al.* (1996) ont conçu un système de drains verticaux préfabriqués (DVP) pour accroître le lessivage des sols, le facteur limitant du procédé de lavage *in situ* étant la mobilité du contaminant et de l'agent extractant. De façon générale, l'extraction des contaminants et le mouvement de la solution de lavage sont problématiques dans les sols argileux par rapport à un sol de granulométrie plus élevée. L'installation de DVP peu espacés (1 à 4 m entre eux) raccourcit le trajet des fluides et facilite la distribution de la solution de lavage et la récupération des contaminants solubilisés. Différentes configurations de DVP ont été étudiées pour évaluer le taux de récupération du fluide, le rabattement de la nappe phréatique et le mouvement des contaminants. Avec des configurations rectangulaire de quatre DVP et circulaire de six DVP, il a été possible de récupérer, à l'aide d'une pompe à vide, 100 % du fluide injecté.

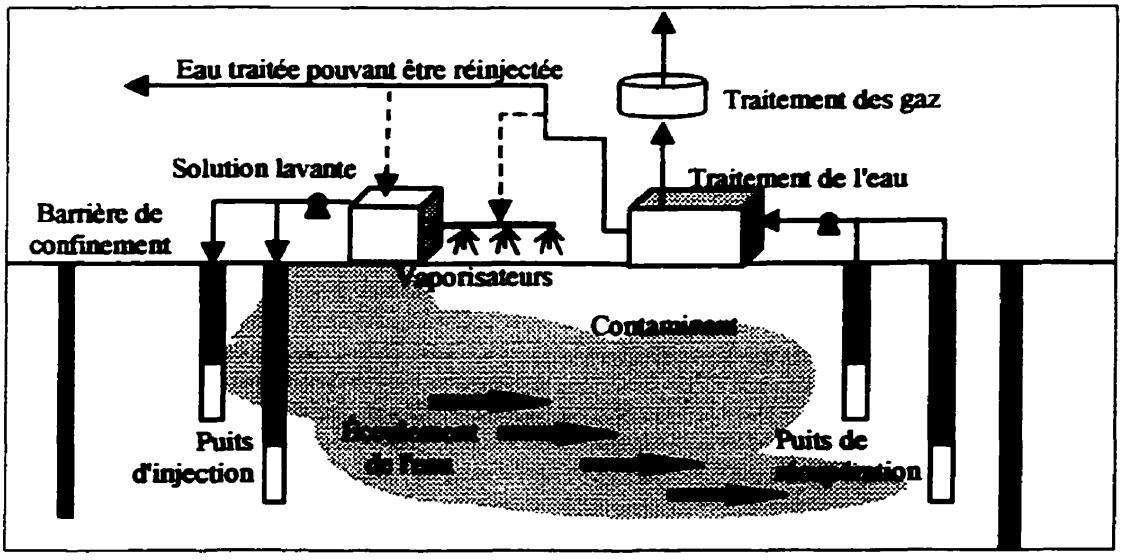


Figure 2.1 - Installation de lavage de sols *in situ*

Certaines études pilote ou à l'échelle laboratoire ont déjà été réalisées sur le lavage de sols *in situ*. Abdul *et al.* (1992) ont effectué des lavages avec surfactant à l'échelle pilote sur un sol contaminé aux BPC et à l'huile. Ils ont réussi en 70 jours, avec une solution de surfactant (Witconol SN70) de 0,75 % v/v à raison de 291 L/d (5,5 volumes de pores) à enlever 10 % des contaminants, soit 1,6 kg de BPC et 16,9 kg d'huile. Les mêmes auteurs ont aussi réalisé des essais en colonne, deux ans plus tard, et ont récupéré 86 % des BPC et 90 % de l'huile après l'injection de 105 volumes de pores d'une solution de 0,75 % v/v de Witconol SN70 à 1 mL/min. Il ont toutefois remarqué qu'un lavage intermittent avec une injection cyclique de la solution lavante améliore la récupération des polluants (19 et 15 % de BPC recueillis avec pompage continu versus 24 et 32 % de récupération par lavage intermittent) (Abdul et Ang, 1994). Selon Ang et Abdul (1991), le lavage intermittent est plus efficace car il favorise la diffusion vers la phase aqueuse de contaminants coincés dans des pores quasi isolés et parce que l'effet de pulsion provoqué par le pompage peut ouvrir des pores qui étaient bloqués.

D'autre part, Pennell *et al.* (1993) n'ont observé qu'une faible désorption du dodécane lors du lavage de sols en colonne. Après le passage de cinq volumes de pores de solution de surfactant (43,2 g/L de sorbitane monooléate de polyoxyéthylène), les auteurs ont a pu retirer seulement 10 % du dodécane. La présence de surfactant a quand même amélioré l'efficacité du traitement, multipliant la solubilité aqueuse du dodécane dans l'eau pure par cinq. Cependant, lors d'essais de lavage en cuvée, la solubilité aqueuse des hydrocarbures dans l'eau de lavage à l'équilibre était 35 fois supérieure à celle dans l'eau pure.

Suite à des essais en colonne, Bruell *et al.* (1998) ont conclu que l'utilisation de 1 % de Witconol SN90 améliore la désorption du m-xylène d'un sable. En effet, le passage de neuf volumes de pores a permis de récupérer 95 % du m-xylène. Mackay et al. (1996) ont étudié le lavage en colonne de sols contaminés aux BTEX avec de l'eau. Ils ont pu réduire la concentration en benzène de 200 fois (de 100 à 0,5 µg/L) en cinq volumes de pores, de 30 fois la concentration en toluène (de 12300 à 400 µg/L) en dix volumes de pores et de 10 fois la concentration en xylène après 15 volumes de pores. Enfin, une efficacité d'enlèvement du naphtalène dans un sable de 99,3 % a pu être atteinte lors d'un lavage avec 100 mM de surfactant anionique SDS pour 6,5 volumes de pores et de 87,2 % sans surfactant avec 8,2 volumes de pores (Gabr *et al.* 1995).

2.1.2 Lavage de sols à haute température

Jusqu'à maintenant, la technologie de lavage *in situ* s'adapte bien pour la désorption des hydrocarbures légers relativement solubles dans l'eau (S_w > 0,1 g/L - Mackay *et al.*, 1996) et peu visqueux. Cependant, l'enlèvement d'hydrocarbures de plus de 30 carbones est moins facile en raison de leur plus faible solubilité et d'une viscosité généralement élevée. L'augmentation de la température hausse les constantes de solubilité, diminue l'adsorption en haussant le taux de diffusion du contaminant et augmente la mobilité en

abaissant la viscosité des composés chimiques et la tension interfaciale des deux fluides en contact (Huling et Weaver, 1991; Smith et Hinchee, 1992). Tous ces facteurs peuvent ainsi rendre plus efficace un procédé de lavage de sols.

Dans cette optique, Davis (1998b) a étudié l'effet de l'injection d'eau chaude sur la mobilité des hydrocarbures dans une colonne de sable préalablement saturée de polluant. Cette étude a conclu que le lavage à l'eau à 50 °C peut augmenter la récupération des hydrocarbures visqueux non volatils. En effet, l'injection d'eau à 50 °C a permis de récupérer après 10 volumes de pores, 70 et 76 % d'huile *Inland 15* (par rapport à 61 et 67 % à 10 °C) et 72 % d'huile brute (par rapport à 58 % à 10 °C). Le mécanisme responsable de cette hausse est principalement la chute de la viscosité des hydrocarbures avec la température. Les caractéristiques du sable et de l'huile ont aussi un effet, sans doute moins prononcé. Cependant, l'auteur mentionne qu'il est probablement possible d'améliorer la récupération en augmentant le nombre de lavages, mais qu'il serait impensable de récupérer complètement les huiles par cette technologie.

D'autre part, Western Research Institute (WRI), une compagnie américaine, propose un procédé de lavage de sols *in situ* (CROW : *Contained Recovery of Oily Wastes*) basé sur l'injection d'eau chaude ou de vapeur à des températures n'excédant pas 104 °C, avec ou sans agents chimiques. Cette technologie, qui permet de déloger des résidus huileux denses limités en bas par une couche imperméable, consiste à injecter de la vapeur sous une lentille d'hydrocarbures. La condensation de la vapeur crée un mouvement ascendant qui entraîne les hydrocarbures dans une région de perméabilité supérieure. Afin d'immobiliser et de maintenir à haute température les contaminants, on injecte de l'eau chaude dans la lentille. De plus, la hausse de température des hydrocarbures crée une expansion thermique qui empêche leur écoulement vers le bas. La volatilisation et l'ascension des contaminants jusqu'à la surface est limitée par l'injection d'eau froide au-dessus de la lentille d'hydrocarbures. L'eau et les contaminants solubilisés ou en phase

libre sont ensuite pompés à la surface. (Smith et Hinchee, 1992). Ce procédé a permis de retirer 65 % du goudron de houille d'un sol et 85 % des préservatifs de bois lors d'un lavage réalisé uniquement avec de l'eau. L'ajout d'agents chimiques a permis d'augmenter les taux de désorption à 90 % et 95 % respectivement. De plus, des essais en laboratoire ont démontré de bons résultats pour l'enlèvement d'hydrocarbures chlorés lourds. On estime le coût de cette technologie de 30 à 250 $US/tonne, quoiqu'il dépende beaucoup des caractéristiques du terrain et des contaminants (Grubb et Sitar, 1995; WRI, 1997).

Un autre procédé d'injection de vapeur a été testé pour volatiliser, laver et biodégrader des solvents chlorés d'un sol peu perméable. L'apport de chaleur a permis, en plus de favoriser la mobilité, la solubilisation et la volatilisation des DNAPL, de stimuler la biotransformation par des bactéries méthanogènes, en des composés chlorés de masses moléculaires plus faibles. À la fin de cet essai, on a retiré plus de 14 900 kg d'hydrocarbures provenant d'une lentille de 2,4 m d'épaisseur (Smith, 1998).

Enfin, Udell (1998) présente les résultats d'expériences où l'injection de vapeur dans des colonnes de sol a facilité l'enlèvement par solubilisation d'hydrocarbures. L'injection de vapeur à 207 kPa (jauge) a permis de réduire la concentration des hydrocarbures de 99,4 %, dans du sable et 99,7 % massique dans du silt, après 97 et 167 volumes de pores respectivement. Cette étude a aussi permis d'observer une plus grande extraction des hydrocarbures lors d'une injection cyclique par rapport à une injection continue de la vapeur.

Des études réalisées *ex situ* apportent des informations susceptibles d'être adaptées au lavage *in situ*. Ainsi, le lavage de sol *ex situ* à haute température a déjà été utilisé par Tran *et al.* (1988) pour le traitement de boues contaminées à l'huile brute et de sable contaminé au mazout. Le procédé utilisé débute par un lavage avec une solution aqueuse

de surfactant à 90 °C, un rinçage avec de l'eau à 15 °C pour favoriser la flottation de l'huile. Ensuite, l'écume amassée dans la cellule de flottation était décantée pour séparer l'huile du sol et de l'eau. Ce procédé a permis de récupérer 53 % du mazout dans le sable et 88 % du goudron de houille dans la boue.

De façon similaire, Ecotechniek traite à grande échelle depuis 1982 jusqu'à 20 tonnes/h de sable contaminé aux pétroles bruts par lavage thermique. Le mélange eau/sable est chauffé indirectement avec de la vapeur jusqu'à une température maximale de 90 °C afin de disperser l'huile dans l'eau. Le sable lavé est séparé de la solution de lavage qui est traitée par sédimentation ou à l'aide d'un écumoire. La température d'opération dépend du type de sol (EPA, 1990).

United States Environmental Protection Agency (USEPA) a également développé une unité mobile de lavage de sol où ils ont étudié l'effet de la température sur l'extraction du pentachlorophénol (PCP) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de surfactant. Ils ont obtenu des efficacités d'enlèvement pour ces polluants de 98 % à 60 °C comparativement à 92 % à 15 °C (EPA, 1994).

L'emploi d'eau chaude, de vapeur ou de tout autre système de chauffage du sol pour améliorer la désorption de polluants doit être fait avec une certaine précaution. La hausse de mobilité que procure une augmentation de la température peut faciliter la récupération des hydrocarbures, mais peut aussi promouvoir la migration des DNAPL vers le bas et/ou à travers des couches de faible perméabilité. Enfin, les effets d'une hausse de température sur la perméabilité du sol et l'écoulement de l'eau souterraine dans un aquifère ne sont pas encore très bien connus et pourraient interférer sur le rendement d'un traitement thermique (Davis, 1998a).

2.2 Définition du système étudié

Le choix d'utiliser une technologie de lavage thermique de sols *in situ* amène l'étude de plusieurs facteurs allant des caractéristiques physico-chimiques des polluants aux caractéristiques hydrogéologiques du site. L'efficacité du traitement est directement reliée à la connaissance des propriétés du sol, du contaminant, des conditions de lavage et des agents chimiques utilisés. Dans cette optique, la prochaine section présente les facteurs du système polluant/sol/eau à connaître lors d'une étude sur la faisabilité d'implanter d'un procédé de lavage thermique *in situ*.

2.2.1 Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures lourds

Les propriétés chimiques et physiques des hydrocarbures lourds subissent les influences de la pression et de la température du milieu, du type et de la quantité des autres composés présents. En effet, une contamination hétérogène a des propriétés bien particulières qui dépendent de chacun des polluants présents. De plus, les caractéristiques d'une contamination varient avec le temps en raison des phénomènes de volatilisation, de dissolution, d'advection, de sorption et de biodégradation de certains composés (Grubb et Sitar, 1995).

On retrouve ci-après une description sommaire des propriétés chimiques et physiques des hydrocarbures lourds pouvant jouer un rôle dans l'efficacité et l'applicabilité du lavage thermique *in situ* de sols contaminés.

- Solubilité aqueuse (S_w)

La solubilité aqueuse détermine le degré de partition d'un contaminant entre la phase libre et la phase aqueuse liquide et s'exprime en masse d'un composé pouvant être dissous

dans un volume d'eau donné. Une augmentation du pH peut augmenter la solubilité aqueuse des acides et diminuer celle des bases. De plus, une diminution de la solubilité peut être observée lorsqu'il y a présence de sels dissous ou de minéraux. La solubilité est aussi fonction de la température, mais le type de fonction dépend de la nature du composé (Huling et Weaver, 1991; Davis, 1998a). Pour leur part, les hydrocarbures lourds sont peu solubles, c'est-à-dire qu'ils ont des solubilités aqueuses inférieures à 2 g/L (Grubb et Sitar, 1995), mais leur solubilité peut être améliorée par une hausse de température (Smith et Hinchee, 1992; Tran *et al.*, 1988).

- Masse volumique ou densité (ρ)

De façon générale, plus le poids moléculaire d'un composé est élevé, plus sa masse volumique et sa mobilité verticale sont élevées. La masse volumique est fonction de la pression et de la température et un apport de chaleur peut grandement diminuer la densité d'un composé. Ainsi, le mouvement des hydrocarbures lourds, qui sont souvent de 10 à 50 % plus denses que l'eau, peut être facilité par une hausse de température (Grubb et Sitar, 1995).

La solubilité aqueuse et la masse volumique servent à définir deux grandes classes de contaminants qui ont des comportements migratoires dans les sols et les eaux souterraines très différents. Ce sont des composés liquides à température ambiante ayant une solubilité aqueuse limitée et dont la densité les partage en deux catégories, soit les composés denses (DNAPL: *Dense Non Aqueous Phase Liquid*) et les composés légers (LNAPL: *Light Non Aqueous Phase Liquid*) (Huling et Weaver, 1991). Lors d'un déversement, les DNAPL auront tendance à s'écouler à travers l'aquifère et à demeurer en phase libre sous forme de lentilles ou de poches de polluants sur des couches imperméables, tandis que les LNAPL flotteront à la surface de la nappe phréatique (Grubb et Sitar, 1995). En raison de leur faible solubilité, de l'écoulement non uniforme de l'eau souterraine et des effets de dilution, la concentration d'un NAPL dans l'eau

souterraine excède rarement 10 % de sa solubilité aqueuse. Ainsi, les NAPL représentent une source polluante continue des eaux souterraines, et ce, pour de très longues périodes (Pennell *et al.*, 1993).

- Viscosité dynamique (μ) et cinématique (η)

La viscosité dynamique donne une indication de la facilité avec laquelle un composé s'écoulera à l'état pur. Par ailleurs, la viscosité cinématique indique la facilité avec laquelle le composé percolera à travers un matériau. La mobilité d'un composé est inversement proportionnelle à sa viscosité et un composé de faible viscosité s'infiltrera rapidement à travers le sol. En général, les hydrocarbures lourds ont des viscosités supérieures à celle de l'eau et se déplacent peu et lentement. Une hausse de température a pour effet de diminuer les viscosités cinématique et dynamique.

- Pression de vapeur (P^{vap})

La pression de vapeur indique la tendance d'un composé à être volatilisé depuis sa phase libre. Il s'agit de la pression du composé en phase vapeur en équilibre avec la phase liquide ou solide à une température donnée. Les composés ayant une pression de vapeur supérieure à 1 mm Hg sont considérés volatils à température ambiante (Smith et Hinchee, 1992) et ceux ayant une pression de vapeur inférieure à 10^{-7} mm Hg ne se volatiliseront pas de façon significative (Grubb et Sitar, 1995). À titre d'exemple, la pression de vapeur à 20 °C du benzène, un composé volatil, est de 84,54 mm Hg (Felder et Rousseau, 1986) tandis que celle du mazout, un mélange d'hydrocarbures ayant des composés lourds, est de 5,50 mm Hg à 20 °C (Pétro-Canada, 1996). La pression de vapeur augmente de façon exponentielle avec la température, ce qui implique qu'un composé se volatilisera plus facilement à température élevée.

- Volatilité

La volatilité d'un composé est une mesure de sa tendance à passer de la phase aqueuse à la phase gazeuse. La volatilité dépend des propriétés physiques et chimiques du composé, de la présence d'autres produits et des caractéristiques physiques de l'eau et de l'atmosphère (turbulence, vitesse, profondeur de l'eau). Par ailleurs, la solubilité, la masse moléculaire, la pression de vapeur et la nature de l'interface air/eau sont autant de facteurs qui contrôlent la volatilisation d'un composé (Huling et Weaver, 1991). La constante de Henry est un bon paramètre pour évaluer la volatilité, une valeur élevée correspondant à un composé hautement volatil. Cette constante s'obtient avec la loi de Henry qui s'exprime par le rapport de la pression de vapeur sur la solubilité aqueuse. Les hydrocarbures lourds ont tendance à être peu volatils en raison de leur faible pression de vapeur. Les procédés de volatilisation ou de désorption gazeuse sont possibles lorsque la constante de Henry est supérieure à 3×10^{-3} atm/m³·mol (Gabr *et al.*, 1995). Enfin, la constante de Henry augmente de pair avec la température.

- Coefficient de partition octanol/eau (K_{ow})

Le coefficient de partition octanol/eau indique la tendance d'un composé à être adsorbé sur la matière organique. Cette mesure est souvent rapportée sous forme logarithmique et une valeur négative de log K_{ow} indique que le composé a une préférence pour la phase aqueuse, tandis qu'une valeur positive de log K_{ow} indique que le composé a tendance à former une phase libre, à s'adsorber sur les solides ou à se volatiliser (Grubb et Sitar, 1995). Le lavage de sol s'avère plus efficace lorsque les contaminants ont plus d'affinité pour la phase aqueuse que pour la matière organique.

- Tension interfaciale ou tension de surface (σ)

Lorsque deux liquides immiscibles sont en contact, il existe une tension à l'interface des deux liquides qui amène la surface à se contracter pour avoir la plus petite aire possible. La tension interfaciale provient de la différence entre l'attraction des molécules vers leur

propre phase et les molécules à l'interface et s'exprime en unité de force par unité de longueur. La tension interfaciale diminue linéairement avec une augmentation de la température et peut être affectée par le pH, la présence de surfactant ou de gaz en solution (Huling et Weaver, 1991; Davis, 1998a). On peut donc favoriser la solubilisation des hydrocarbures lourds avec une baisse de la tension interfaciale, soit en haussant la température ou en ajoutant des surfactants en solution aqueuse.

- Mouillage

Le mouillage correspond à la tendance d'un composé à s'étendre sur une surface solide dans un système multiphasique. Dans un milieu poreux, un fluide mouillant occupera les plus petits pores et interstices tandis qu'un fluide non mouillant se limitera généralement aux plus grands pores. Un fluide ayant une forte tension de surface sera peu mouillant. Ainsi, l'air est un composé qui mouille très peu une surface tandis que l'eau a une forte tendance au mouillage. Les NAPL, denses ou légers, se situent entre l'air et l'eau en ce qui concerne le mouillage. Le mouillage est affecté par la composition, la porosité et l'état de saturation du sol, la teneur en matière organique et la présence de surfactant.

- Pression capillaire

Le mouvement des DNAPL dans un sol est régi entre autres par leur viscosité et leur tension interfaciale, mais aussi par la pression capillaire. Cette dernière agit pour retenir les composés organiques liquides dans les pores du milieu. On estime le potentiel à déplacer physiquement les composés chimiques par le nombre de Bond (N_B) et le nombre de capillarité (N_c) qui représentent les rapports des forces gravitationnelle (*buoyancy*) et visqueuse sur la force interfaciale tels que montrés par les équations 2.1 et 2.2.

$$N_B = \frac{\Delta \rho g \kappa k_w}{\sigma} \qquad \textbf{2.1}$$

$$N_c = \frac{\mu_w v}{\sigma} \quad \text{(Pennell } \textit{et al.}\text{, 1993; Grubb et Sitar, 1995; Davis, 1998a)} \qquad \textbf{2.2}$$

On aurait tendance à croire qu'une hausse de température nuit à la mobilité des NAPL puisque la viscosité de l'eau démontre une plus importante baisse que la tension de surface avec la température. Cependant, on observe plutôt le contraire expérimentalement ce qui porte à croire que d'autres facteurs influencent la mobilité des DNAPL dans le sol (Davis, 1998a).

2.2.2 Propriétés hydrogéologiques des sols

Le lavage de sols repose sur la solubilisation des hydrocarbures lourds en phase aqueuse. Le taux de dissolution du polluant dans l'eau de lavage dépend non seulement des propriétés des hydrocarbures mais aussi des caractéristiques hydrogéologiques du terrain. La dissolution des polluants a lieu à l'interface eau/contaminant et plus le temps de contact sera long, plus la solubilisation sera importante. Le temps de contact dépend alors de la perméabilité et de la porosité du sol, de la teneur en eau et de la vitesse d'écoulement de l'eau souterraine. Cette section explique en quoi ces caractéristiques hydrogéologiques affectent les performances du lavage de sol *in situ*.

- Porosité effective (ε)

Les pores correspondent à la portion du sol occupée par un fluide (air ou eau) qui entoure les minéraux et la matière organique. Ce sont ces interstices interreliées qui servent de conduites et qui permettent le passage de l'eau souterraine. La porosité effective est donc la quantification du nombre de pores et s'exprime par le rapport du volume de vide (pores) sur le volume total (sol et pores) (Todd, 1980). La géométrie et la taille des pores sont extrêmement irrégulières et complexes. La porosité d'un sol est influencée par la granulométrie, le degré de compaction, la profondeur et la composition du sol.

- Teneur en eau

L'eau joue un rôle central sur l'activité de la faune, la flore et le transport des contaminants. L'eau qui s'infiltre remplit les pores en déplaçant l'air et en saturant le sol. Après drainage, une quantité d'eau adhère au sol en raison des forces d'attraction moléculaire et on la nomme capacité au champ. Elle correspond au potentiel de rétention d'eau sous un vide de -0,3 atm. On exprime aussi la teneur en eau en terme d'état de saturation. L'état de saturation du sol peut grandement affecter la vitesse d'écoulement ainsi que les conductivités thermique et électrique (Todd, 1980; Freeman et Harris, 1995). Le lavage de sol a lieu en milieu saturé où la teneur en eau est de 100 %. Cependant, lors du chauffage du sol, l'évaporation de l'eau peut modifier la teneur en eau, affecter la propagation de la chaleur et le profil d'écoulement de la solution de lavage.

- Conductivité hydraulique et perméabilité

La perméabilité d'un sol est son aptitude à laisser circuler un fluide dans ses pores. Cette perméabilité est exprimée par la loi de Darcy :

$$Q = -KA\frac{dh}{dl} = -KAi \quad \text{(Todd, 1980)} \qquad \textbf{2.3}$$

La loi de Darcy permet de calculer, pour un écoulement laminaire (Re < 10), le débit (Q) de l'eau dans un milieu poreux pour une surface donnée (A) en connaissant la conductivité hydraulique (K) et le gradient hydraulique (i). Ce dernier exprime la perte de charge hydraulique (h) par unité de distance parcourue par l'écoulement (l). La conductivité hydraulique, par ailleurs, s'exprime en unité de vitesse et mesure la perméabilité directionnelle d'un milieux poreux par rapport à un milieu où circule de l'eau à 20 °C et à 10^{-3} Pa·s (Costet et Sanglerat, 1983). La conductivité hydraulique dépend de la structure du sol (granulométrie, porosité, forme des particules, état de saturation), de facteurs environnementaux (vieillissement, fractures, profondeur) et des

caractéristiques du fluide (viscosité et masse volumique) (Todd, 1980). En effet, la conductivité hydraulique varie selon la température et le type de fluide et peut être évaluée par l'équation suivante :

$$K = \frac{\kappa \rho g}{\mu} \quad \text{(Todd, 1980)} \qquad \textbf{2.4}$$

où ρ, g et μ sont des propriétés du fluide. La perméabilité intrinsèque (κ) est définie comme étant la capacité d'un sol à transmettre un fluide dans une direction donnée. C'est une propriété du milieu qui ne dépend pas du fluide et s'exprime en unité de surface. On peut l'évaluer avec des corrélations empiriques du type $\kappa = C \times d_p^2$, où C est une constante et d_p le diamètre moyen des pores du sol.

La perméabilité du sol joue un rôle de premier plan dans l'adoption d'une technologie de lavage de sols *in situ* comme traitement d'un site contaminé. En effet, un sol peu perméable ne permet pas la distribution uniforme de la solution de lavage et ne possède pas une vitesse d'écoulement suffisante pour avoir un procédé efficace et rentable. Freeman et Harris (1995) proposent une valeur de 10^{-5} cm/s comme conductivité hydraulique minimale pour l'application du lavage de sols *in situ*.

Cependant, lors d'un lavage de sols *in situ*, l'injection de grands volumes d'eau modifie l'écoulement naturel de l'eau souterraine et peut amener des changements dans la perméabilité du sol en traitement. En effet, Ozsu-Acar *et al.* (1995) ont remarqué une diminution de la conductivité hydraulique dans le temps lors d'essais de lavage en colonne de silt et d'argile contaminés au dibromoéthylène. Après 20 volumes de pores, la conductivité hydraulique a chuté de 1 et 2×10^{-4} cm/s jusqu'à 4 et 6×10^{-5} cm/s. Les auteurs expliquent ce phénomène par le remplacement du dibromoéthylène par l'eau municipale qui a occasionné une baisse de la concentration d'électrolytes et un changement dans la viscosité et la masse volumique du fluide dans les pores. Également, Gabr *et al.* (1995) ont dénoté une baisse de la conductivité hydraulique lors des premiers

volumes de pores d'un lavage avec un surfactant anionique. Les auteurs attribuent cette diminution aux interactions physico-chimiques entre surfactant et particules de kaolite et à la saturation de l'échantillon. De même, Chambers *et al.* (1990) ont constaté que la présence d'agent chimique dans la solution de lavage peut affecter la perméabilité du sol. Cette modification peut être causée par l'adsorption du produit sur les particules de sols, par une différence entre la charge ionique de l'eau et celle de la solution de lavage ou par des réactions chimiques entre l'agent et le sol. Enfin, Gabr *et al.* (1996) affirment qu'une diminution dans la conductivité hydraulique peut être observée lors d'un lavage *in situ* si les taux d'injection et d'extraction de solution lavante ne sont pas bien équilibrés, provoquant une compression du sol et le colmatage des pores.

D'autre part, la présence d'hydrocarbures lourds (DNAPL) dans un sol peut grandement affecter la porosité et modifier la conductivité hydraulique. Les DNAPL peuvent occuper de 10 à 50 % du volume des pores ce qui réduit substantiellement l'écoulement de l'eau à travers la zone contaminée (Pankow et Cherry, 1996). Dans le cas de sols argileux contaminés, la présence d'hydrocarbures dans les pores a pour effet d'augmenter la perméabilité du site, notamment en modifiant la structure du sol. En effet, le contaminant cause le rétrécissement de la double couche électrique des particules ce qui favorise la floculation de l'argile et rend le sol plus perméable (Meegoda et Rajapakse, 1993; Grubb et Sitar, 1995). De plus, la désorption des contaminants en soi lors d'un traitement de sols *in situ* peut affecter la conductivité hydraulique du terrain au fur et à mesure qu'il se décontamine (Bruell *et al.*, 1998).

Enfin, d'autres facteurs peuvent modifier la conductivité hydraulique d'un site en cours de traitement comme l'activité microbienne, la formation de précipités et le taux de matière organique qui, lorsqu'il est élevé, favorise une forte conductivité hydraulique (Allred et Brown, 1994). De plus, la présence de surfactant peut provoquer une baisse de la conductivité hydraulique en raison de l'adsorption de celui-ci sur le sol ou à cause de la

différence entre la viscosité de l'eau (0.96 mPa·s à 22 °C) et du surfactant (1,38 mPa·s à 22 °C pour le Witconol SN90 - Allred et Brown, 1994) (Bruell *et al.*, 1998).

- Vitesse d'écoulement

Il existe deux façons de quantifier la vitesse d'écoulement de l'eau dans un sol. Tout d'abord, la vitesse peut être exprimée par le rapport d'un débit (Q) d'eau par unité de surface (A) qui découle de la loi de Darcy mentionnée précédemment.

$$v_{Darcy} = \frac{Q}{A} = Ki \quad \text{(Todd, 1980)} \qquad \textbf{2.5}$$

Il s'agit cependant d'une vitesse fictive qui sous-estime la vitesse réelle puisque l'eau qui circule dans le sol ne remplit pas complètement les pores et n'occupe pas toute la surface disponible pour son écoulement. Les vraies trajectoires de l'eau sont assez tortueuses et sont ponctuées d'un nombre infini d'accélérations et de décélérations pour contourner les particules. D'un point de vue macroscopique, on peut toutefois supposer que la trajectoire du liquide est rectiligne (Costet et Sanglerat, 1983). On introduit alors la vitesse effective ou moyenne (équation 2.6) d'un fluide qui se déplace uniquement à travers les pores interreliés.

$$v_{moy} = \frac{v_{Darcy}}{\varepsilon} \quad \text{(Todd, 1980)} \qquad \textbf{2.6}$$

En ce qui concerne les applications de lavage de sols *in situ*, il n'y a pas de vitesse d'écoulement optimale. Dans un aquifère, la vitesse de l'eau souterraine peut varier de 2 m/an à 2 m/d selon les conditions hydrogéologiques. Habituellement, la vitesse diminue avec la profondeur puisque la porosité et la perméabilité sont plus faibles en raison de la compaction du sol (Todd, 1980). La vitesse d'opération du lavage dépend donc de la perméabilité du sol et est contrôlée par l'équipement de pompage. De toute évidence, un écoulement plus lent offrira un plus grand temps de contact entre la solution de lavage et

le sol contaminé ce qui résultera en une meilleure désorption. Abdul *et al.* (1992) proposent un taux d'alimentation de la solution de lavage équivalant à la moitié de la conductivité hydraulique du terrain.

2.2.3 Surfactants

L'efficacité du lavage de sols peut être améliorée par l'ajout de surfactants en solution aqueuse (c.f. 2.2.1). Les surfactants sont des agents tensioactifs qui possèdent la propriété de changer de façon importante la tension de surface du solvant. Ils sont nommés ainsi car ils agissent aux interfaces, en diminuant la tension superficielle des deux phases en question. Une faible tension interfaciale implique habituellement une forte adhésion entre les molécules des deux phases en contact. Les agents tensioactifs peuvent favoriser le mouillage (c.f. 2.3.1), la solubilité ou la stabilisation des émulsions. L'utilisation de surfactants lors d'un lavage facilite le traitement des sols en diminuant l'énergie interfaciale entre l'eau et les polluants, maximisant ainsi la solubilisation des polluants.

Ce comportement caractéristique des agents tensioactifs est dû à leur structure moléculaire. La molécule d'un surfactant est composée de deux parties, l'une soluble dans l'eau, donc polaire ou dite hydrophile et l'autre insoluble, dite hydrophobe. En solution aqueuse, les molécules de surfactant s'assemblent en micelles où les parties hydrophobes sont à l'intérieur et les parties hydrophiles sont en contact avec l'eau (voir figure 2.2). Ceci crée un amas sphérique de 50 à 100 molécules de 3 à 4 nm de diamètre ayant un centre non polaire et une couche extérieure polaire (West et Harwell, 1992; Di Cesare et Smith, 1994). La formation de micelles requiert une quantité minimale de surfactant en solution. Celle-ci diffère d'un surfactant à l'autre et est appelée la concentration critique de formation de micelles (*critical micelle concentration* ou CMC). Le surfactant en faible concentration existe sous forme de monomères en solution. En

augmentant la concentration en surfactant, des monomères s'accumulent à la surface entre les liquides en orientant leur partie hydrophobe vers l'interface. Plus la surface du liquide se recouvre de monomères, plus la tension de surface du liquide diminue (voir figure 2.3). Lorsque la surface est saturée en surfactant, on n'observe plus de changements dans la tension de surface; la solution a alors atteint sa CMC. Si l'on ajoute du surfactant supplémentaire, les monomères en solution formeront des micelles. Puisqu'une solution de surfactant n'est efficace que s'il y a formation de micelles, il faut donc utiliser une concentration supérieure à la CMC pour améliorer la solubilité. En outre, la solubilisation de composés hydrophobes augmente généralement de façon linéaire avec la concentration en surfactant après la CMC (Edwards *et al.*, 1991). Par ailleurs, la CMC diffère selon le type de surfactant, la température, le pH, la force ionique du milieu, mais peut aussi varier avec la concentration et le type de contaminant (Edwards *et al.*, 1991; West et Harwell, 1992; Fall, 1995; Selvakumar *et al.*, 1995).

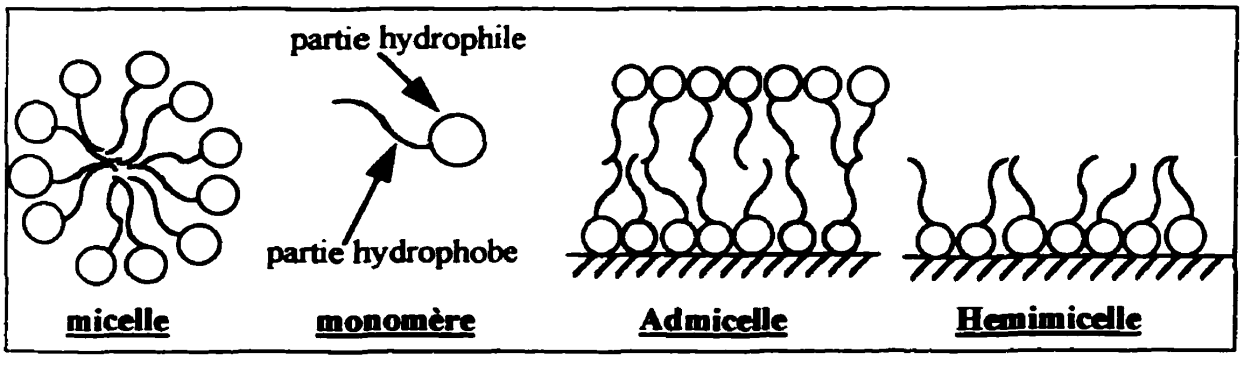


Figure 2.2 - Arrangements des molécules de surfactant

Le surfactant en solution aqueuse agit à deux niveaux lors du lavage de sols. Tout d'abord, on observe le phénomène de mobilisation ou de diffusion. La présence de surfactant dissous dans l'eau abaisse la tension de surface de la solution ce qui permet aux forces visqueuses de vaincre les forces capillaires qui emprisonnent les hydrocarbures dans les pores du sol. Les contaminants sont ainsi déplacés vers la phase aqueuse.

Ensuite, la présence de micelles en solution permet la dispersion et la solubilisation du contaminant. En effet, il y a une affinité entre l'intérieur non polaire des micelles et le caractère hydrophobe des hydrocarbures. Cette affinité augmente la solubilité apparente au fur et à mesure que les molécules de contaminants sont emprisonnées dans les micelles. Il existe une relation de proportionnalité entre la solubilité d'un contaminant et le coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}). Un coefficient élevé indique que le polluant a une forte tendance à se concentrer à l'intérieur des micelles (Ang et Abdul, 1991; Liu *et al.*, 1991; West et Harwell, 1992).

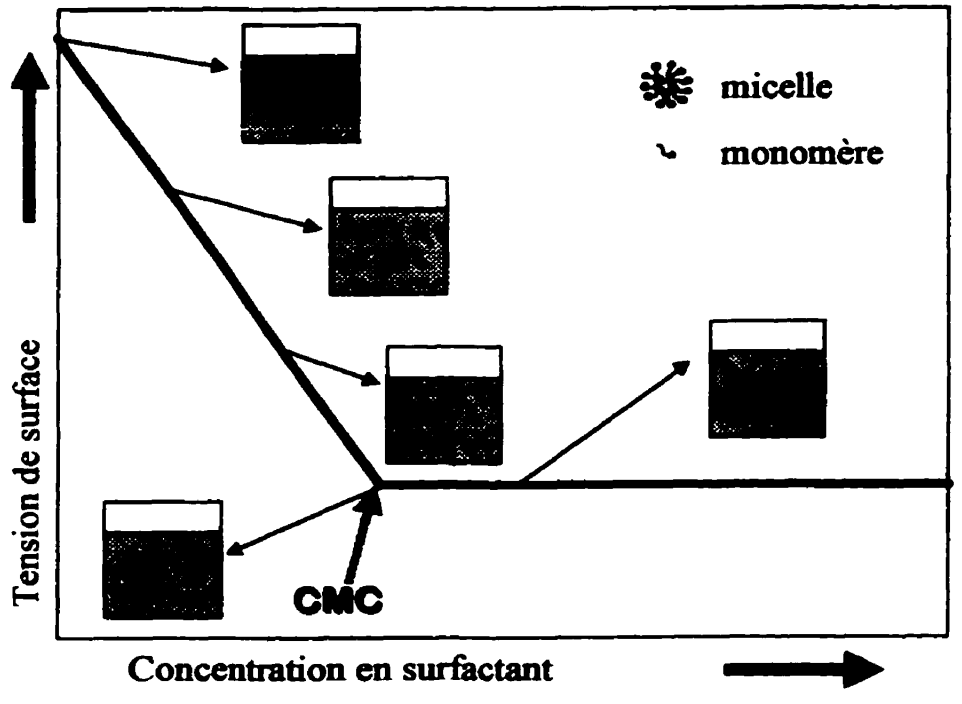


Figure 2.3 - Effet de la tension de surface sur la formation de micelles

L'efficacité d'un surfactant à solubiliser un polluant est exprimée par le rapport de solubilisation molaire MSR (*Molar Solubilization Ratio*) défini par l'équation 2.7.

$$MSR = \frac{C_{HC} - C_{cmc,HC}}{C_{surf} - CMC} \quad \text{(Edwards } et\ al.\text{, 1991)} \qquad \textbf{2.7}$$

où C_{surf} est la concentration molaire en surfactant, C_{HC} représente la concentration molaire du composé organique dans la solution de surfactant et $C_{cmc,HC}$ est la solubilité aqueuse du composé organique à la CMC qui, pour des solutions diluées peut équivaloir la solubilité aqueuse du polluant (en mol/L).

Par la suite, il est possible de quantifier l'amélioration de la solubilité du contaminant causée par la présence du surfactant en solution en évaluant la fraction molaire d'hydrocarbures qui se logent dans les micelles par l'équation 2.8.

$$X_{mic} = \frac{MSR}{1 + MSR} \quad \text{(Edwards } et\ al.\text{, 1991)} \qquad \textbf{2.8}$$

On peut également évaluer la constante de partition surfactant/eau par l'équation 2.9 qui représente le rapport de la fraction molaire d'hydrocarbures dans les micelles (X_{mic}) sur la fraction molaire d'hydrocarbures dans l'eau (X_w)

$$K_{mic} = \frac{X_{mic}}{X_w} = \frac{X_{mic}}{C_{cmc,HC} V_{mol_w}} = \frac{X_{mic}}{S_w V_{mol_w}} \quad \text{(Edwards } et\ al.\text{, 1991)} \qquad \textbf{2.9}$$

où $Vmol_w$ est le volume molaire de l'eau.

Il existe quatre types de surfactants: cationique, anionique, non ionique et ampholytique (ou zwitterionique) (Selvakumar *et al.*, 1995; West et Harwell, 1992). Les surfactants cationiques, en raison de leur charge positive, sont fortement attirés par la surface des particules de sol et ont tendance à s'y adsorber en formant des hemimicelles et des admicelles (voir figure 2.2) ce qui leur confère un faible pouvoir nettoyant. Par contre, les surfactants anioniques sont de loin les détergents les plus utilisés (Allred et Brown, 1994) et, en raison de leur charge négative, sont repoussés par les surfaces. Ils ont

cependant tendance à précipiter ce qui, tout comme l'adsorption du surfactant aux particules, est à éviter. La présence d'agrégats solides diminue la quantité de surfactant disponible et peut amener le colmatage des pores (West et Harwell, 1992). De leur côté, les surfactants non ioniques sont des molécules synthétiques formées par l'attachement d'un oxyde d'éthylène à un groupement hydrophobe. Ainsi, ils ne sont pas chargés et ont plutôt une affinité à former des liaisons hydrogènes avec les surfaces (Selvakumar *et al.*, 1995). Enfin, les surfactants ampholytes ont à la fois les propriétés des groupes anioniques et cationiques car leur charge ionique changera selon le pH. Il existe très peu de surfactants de ce type et ils sont, de ce fait, rarement utilisés commercialement. Il existe aussi des surfactants synthétisés biologiquement par des bactéries, des levures ou des moisissures. Ces biosurfactants se composent de glycolipides et d'acides aminés qui sont produits par la paroi cellulaire ou excrétés à l'extérieur de la cellule. Les biosurfactants sont efficaces dans une grande plage de températures, de pH et de salinité, ils peuvent être synthétisés *in situ* et sont souvent moins coûteux à produire que les autres surfactants (West et Harwell, 1992). Le tableau 2.2 résume les propriétés des différents surfactants.

La température joue un rôle sur la solubilité et la formation des micelles. Puisque les propriétés d'un surfactant dépendent de sa structure moléculaire, l'effet qu'aura la température sur un surfactant ionique et non ionique sera très différent. En effet, pour un surfactant non ionique, une augmentation de température rendra celui-ci plus hydrophobe ce qui ira même jusqu'à brouiller la solution dans certains cas. Par contre, une hausse de température pour les surfactants ioniques augmentera le caractère hydrophile (Ajith et Rakshit, 1995). Généralement, selon Ajith et Rakshit (1995), la température a peu d'effet sur les propriétés des surfactants anioniques contrairement aux surfactants non ioniques qui en sont très affectés. La relation entre la température et la CMC des surfactants ioniques est plutôt complexe et suit une courbe en U où la CMC passe par un minimum (Paula *et al.*, 1995; La Mesa, 1990). Enfin, pour les surfactants non ioniques, on observe

une décroissance de la CMC avec une augmentation de la température ce qui signifie que le lavage à haute température pourrait nécessiter une moins grande concentration de surfactant (La Mesa, 1990).

Tableau 2.2 - Propriétés des différents types de surfactants (Chambers *et al.*, 1990; Lecomte, 1995)

Type	Surfactant	Utilisation	Solubilité
Anionique	sel d'acide carboxylique	bon détergent	soluble dans l'eau
	ester d'acide sulfurique	bon agent mouillant	-
	ester d'acide phosphorique	diminue fortement les tensions de surface	soluble dans les composés organiques polaires
	sel d'acide sulfonique	bon émulsifiant huile dans l'eau	
Cationique	chaîne aminée	agent émulsifiant	faiblement soluble dans l'eau
	di et polyamine	anti-corrosion	-
Non ionique	alkylphénol polyxoyéthylique	agent émulsifiant	soluble dans l'eau
	alcool polyoxyéthylique	détergent	insoluble dans l'eau
	mercaptan polyoxyéthylique	dispersant	-
	ester d' acide carboxylique à longues chaînes	anti-mousse	-
	glycol polyoxyéthylique	agent mouillant	-
Amphotère	sensible au pH	agent solubilisant	solubilité variable selon le pH
	insensible au pH	agent mouillant	

Le choix d'un surfactant doit toutefois concilier sa capacité à solubiliser les polluants et son coût, tout en tenant compte des effets toxiques possibles sur la flore microbienne. En effet, les surfactants, à une concentration suffisamment élevée, sont toxiques à cause de leur tendance à dissoudre les membranes cellulaires des microorganismes. De façon générale, les surfactants non ioniques sont moins toxiques, alors que les surfactants cationiques présentent la toxicité la plus élevée (Roch et Alexander, 1995). Par ailleurs, il existe des informations concernant la toxicité sur les animaux marins pour la plupart des surfactants anioniques (West et Harwell, 1992). Les surfactants cationiques sont

reconnus comme étant germicides et sont toxiques pour différentes espèces d'animaux marins (West et Harwell, 1992). D'autre part, les biosurfactants et certains surfactants synthétiques ne montrent pas de toxicité évidente et sont reconnus, en plus, pour être biodégradables, n'amenant pas une nouvelle source de polluant dans le sol. L'utilisation de surfactants biodégradables peut cependant causer des problèmes lors du lavage *in situ* si le traitement s'étend sur une longue période puisque le surfactant est consommé par les bactéries indigènes du sol pendant le traitement. Les surfactants peuvent aussi avoir un impact, positif ou négatif, sur la biodégradation. Les surfactants peuvent contribuer à hausser la biodégradation en facilitant la dissolution des polluants qui sont consommés en phase aqueuse par les microorganismes. Cependant, l'affinité entre le contaminant et les micelles peut diminuer l'accessibilité des contaminants aux microorganismes (Edwards *et al*, 1992). Enfin, on retrouve un très grand nombre de surfactants sur le marché et chacun d'entre eux a des effets différents qui sont impossibles à énumérer ici. Il est toutefois plus important, lorsque vient le temps d'adopter un surfactant, de connaître son niveau de biodégradabilité et de toxicité sur la flore et la faune.

Différents surfactants ioniques et non ioniques ont été étudiés pour favoriser la désorption d'hydrocarbures. Abdul *et al.* (1990) ont déterminé que parmi dix surfactants commerciaux étudiés, des alcools alkoxylé (Witconol 1206) et éthoxylés (Witconol SN70 et SN90), tous des surfactants non ioniques, solubilisaient plus efficacement l'huile à transmission de sols sablonneux. Par la suite, les mêmes auteurs (Ang et Abdul, 1991) ont étudié l'influence de la concentration en surfactant (Witconol SN70) sur la désorption en colonne de l'huile à transmission. Ils ont observé, après 28 volumes de pores une récupération de 55 % de l'huile avec 0,5 % v/v de surfactant, 60 % avec 1 % v/v de surfactant et 72,8 % à 2 %, par rapport à 25,5 % de récupération lors d'un lavage à l'eau. De même, Selvakumar *et al.* (1995) ont conclu que les surfactants non ioniques sont plus adéquats pour extraire les produits pétroliers du sable et, selon les surfactants étudiés, le Tergitol 15-S-7 a montré les meilleures performances de désorption d'huile à moteur.

D'autre part, Aronstein et Alexander (1992) ont montré que l'Alfonic-4,5 et le Novel II 1412-56 sont efficaces à des concentrations supérieures à 10 µg/mL pour désorber le phénanthrène et les biphényles d'un terreau silteux. En outre, Pennell *et al.* (1993) ont montré que la solubilité du dodécane a pu être augmentée de six ordres de grandeur avec l'ajout de 43,2 g/L de surfactant non ionique (Tween 80, Witco Corp.) lors d'un lavage de sols en colonne. Enfin, Martel et Gélinas (1996) ont montré que la dissolution de l'huile peut être améliorée par l'ajout d'un mélange de surfactant et d'alcool en phase aqueuse. Les alcools à chaînes moyennes (pentanol, par exemple) sont de bons solvants pour l'huile, cependant, la présence d'un surfactant est nécessaire pour solubiliser les alcools dans l'eau. Les auteurs ont conclu qu'une solution aqueuse de butanol, de 1-pentanol et d'un surfactant anionique (Hostapur SAS) offrait les meilleures performances de solubilisation du diesel.

De part la diversité des résultats obtenus lors de ces études, il faut conclure que tout développement de procédé de lavage de sols utilisant des surfactants demande une attention particulière lors du choix du surfactant utilisé pour le type de contaminants et de sol à traiter. L'efficacité d'un surfactant relève à la fois de la concentration à utiliser et des caractéristiques du système eau/sol/contaminant. Il faut toutefois augmenter la concentration de surfactant utilisé avec précaution, car une trop forte quantité de micelles peut conduire au colmatage des pores du sol (Ang et Abdul, 1991). De plus, plusieurs auteurs ont notés qu'à des concentrations élevées en surfactant, l'adsorption de celui-ci aux particules de sol peut devenir non négligeable et limiter l'efficacité de l'agent tensioactif à solubiliser les hydrocarbures (Urano *et al.*, 1984; Abdul et Gibson, 1991; Liu *et al.*, 1992; Di Cesare et Smith, 1994). Le tableau 2.3 résume les paramètres qui influencent l'efficacité des surfactants. Enfin, le critère de sélection d'un surfactant devrait être avant tout l'optimisation du rapport efficacité/coûts tout en tenant compte des interactions avec l'environnement.

Tableau 2.3 - Influence de différents paramètres sur l'efficacité des surfactants

Paramètres	Valeurs	Effet sur l'efficacité du surfactant
Température	surfactant non ionique	La CMC augmente avec la température.
	surfactant ionique	La CMC suit une courbe en U avec la température.
Concentration	en deçà de la CMC	La solubilité des polluants n'est pas affectée.
	au delà de la CMC	La solubilité des polluants augmente linéairement avec la concentration.
	très forte concentration	L'usage d'une trop forte concentration peut favoriser l'adsorption du surfactant aux particules de sol et occasionner le colmatage des pores.
pH	surfactant non ionique	aucun effet

2.3 Modélisation des phénomènes de transfert

2.3.1 Transfert de chaleur dans le sol

Pour l'évaluation du transfert thermique, il est souvent proposé de considérer le sol comme étant un milieu poreux constitué d'une matrice solide et d'un fluide (gaz ou liquide) qui sature ou non les pores. La propagation de la chaleur dans un sol peut être gérée par trois phénomènes, soit la conduction, la convection et le rayonnement thermique. Cependant, les mouvements des fluides, les changements de phase de l'eau, les réactions chimiques et biologiques et les variations locales et temporelles des propriétés physico-chimiques du sol compliquent l'évaluation du transfert thermique (Smith et Hinchee, 1992). Enfin, la section qui suit présente les méthodes pour évaluer le transfert de chaleur par les trois phénomènes mentionnés ci-haut.

2.3.1.1 Conduction

On observe le phénomène de conduction lorsque la température d'un milieu est non homogène. La conduction est représentée par un transfert d'énergie entre une région à haute température vers une région à basse température par le mouvement d'atomes ou de molécules. L'importance du gradient de température dépend des matériaux en contact et de la température. On quantifie l'habileté d'un matériau à transmettre la chaleur par un coefficient de conductivité thermique (k) qui s'exprime en W/m·°C et qui est défini par la hausse de température d'un milieu lorsqu'un flux de chaleur y circule. Le terme de résistivité thermique (ρ) est aussi utilisé; il correspond à l'inverse de la conductivité et s'exprime en °C·m/W. Enfin, la diffusivité thermique (α) représente la vitesse de propagation de la chaleur et s'exprime par le ratio de la conductivité thermique sur le produit de la masse volumique et de la chaleur spécifique, soit en m²/s.

De façon générale, le flux de chaleur transmis par conduction est régi par l'équation 2.10 et on calcule la chaleur de conduction par la loi de Fourier (équation 2.11) qui s'applique à un système en régime permanent sans génération de chaleur.

$$\nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{(Holman, 1990)} \qquad \textbf{2.10}$$

$$q_{conduction} = -kA\nabla T \quad \text{(Holman, 1990)} \qquad \textbf{2.11}$$

où ∇T est le gradient de température et $\dot{q}$ est la chaleur générée

Cependant, la conductivité thermique dépend principalement du matériau dans lequel la chaleur se propage et de la direction du flux. Le sol étant un milieu hétérogène composé de trois phases difficiles à départager, l'évaluation du transfert de chaleur par conduction est ardue. De façon générale, les solides sont de meilleurs conducteurs que les liquides et

les liquides, meilleurs que les gaz. Le tableau 2.4 présente quelques valeurs de conductivité thermique pour différents matériaux.

Tableau 2.4 - Conductivités thermiques de différents matériaux

Matériau	Cond. thermique (W/m·°C)	Source
Quartz	8,9 - 9,09	Brandon et Mitchell, 1989; Ingersoll, 1988
Granite	1,72 - 3,98	Brandon et Mitchell, 1989
Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	3,80	Brandon et Mitchell, 1989
Marbre	2,07 - 2,94	Brandon et Mitchell, 1989
Calcaire	1,26 – 1,33	Holman, 1990
Grès	1,83 - 2,00	Brandon et Mitchell, 1989; Holman, 1990
Argile	2,7	Ingersoll, 1988
Matière solide du sol	3,1	Ingersoll, 1988
Matière organique	0,3	Ingersoll, 1988
Glace	2,22	Brandon et Mitchell, 1989
Eau liquide (25 °C)	0,614	Holman, 1990
Huile à moteur (20 °C)	0,145	Holman, 1990
Air (25 °C)	0,02624	Holman, 1990
Vapeur d'eau (100 °C)	0,0246	Holman, 1990
Oxygène (25 °C)	0,0268	Holman, 1990
Hydrogène (25 °C)	0,182	Holman, 1990

Il existe dans la littérature des dizaines d'équations permettant d'évaluer la conductivité thermique de milieux hétérogènes, de milieux poreux, de milieux particulaires, de phases continues ou dispersées. Il existe, entre autres, une méthode où l'on fait l'analogie entre le sol, considéré comme un milieu poreux saturé par un fluide, et les résistances électriques. On peut, tout d'abord, considérer que la phase solide et la phase fluide sont en série, perpendiculairement au flux de chaleur. Ceci s'exprime par l'équation 2.12.

$$\frac{1}{k}=\frac{\varepsilon}{k_{eau}}+\frac{1-\varepsilon}{k_{sol}} \quad \text{(Combarnous et Bories, 1975)} \qquad \textbf{2.12}$$

On peut aussi adopter le modèle en parallèle où la phase solide et le fluide sont parallèles au flux de chaleur, on applique alors l'équation 2.13.

$$k=\varepsilon k_{eau}+(1-\varepsilon)k_{sol} \quad \text{(Combarnous et Bories, 1975)} \qquad \textbf{2.13}$$

Il serait toutefois plus précis de considérer la structure réelle du milieu poreux, ce qui complique la compilation des nombreuses équations liées à la géométrie complexe. Cependant, Ingersoll (1988) propose une relation assez simple qui permet d'évaluer la conductivité thermique des sols en fonction de leur porosité, de leur humidité et de leur état de saturation (voir équation 2.14). Ce modèle apporte, de plus, une correction géométrique (F) pour les pores orientés perpendiculairement au flux de chaleur. Cette valeur varie entre 0,33 et 0,45 et peut être estimée à 0,33 s'il est impossible de la calculer.

$$k=\frac{1}{\dfrac{1-\varepsilon}{k_{sol}}+\dfrac{\varepsilon F}{\left(1-\dfrac{\nu_{eau}}{\varepsilon}\right)k_{air}+\dfrac{\nu_{eau}}{\varepsilon}k_{eau}}} \quad \text{(Ingersoll, 1988)} \qquad \textbf{2.14}$$

où $F=0{,}5\left(\nu_{eau}+0{,}014\right)^{1/4}$

Suite à l'obtention de la conductivité thermique, il est possible d'évaluer la diffusivité thermique du sol à l'aide des équations suivantes:

$$\alpha=\frac{k}{\rho C_p} \qquad \textbf{2.15}$$

Avec, pour un milieu saturé,

$$\rho C_p = (1-\varepsilon)(\rho C_p)_{sol} + \varepsilon(\rho C_p)_{eau} \qquad \text{(Combarnous et Bories, 1975)} \qquad \textbf{2.16}$$

et, pour un milieu non saturé,

$$\rho = (1-\varepsilon)\rho_{sol} + (v\rho)_{eau}$$

$$C_p = \frac{(1-\varepsilon)(\rho C_p)_{sol} + (v\rho C_p)_{eau}}{(1-\varepsilon)\rho_{sol} + (v\rho)_{eau}} \qquad \text{(Ingersoll, 1988)} \qquad \textbf{2.17}$$

La chaleur spécifique d'un sol dépend de la teneur en minéraux et en matière organique, cette dernière pouvant être d'origine naturelle ou englober un ou plusieurs contaminants. Smith et Hinchee (1992) proposent l'équation 2.18 pour évaluer la chaleur spécifique d'un sol.

$$(C_p)_{sol} = (vC_p)_m + (vC_p)_{oc} = (vC_p)_{oc} + (1 - v_{oc})(C_p)_m \qquad \textbf{2.18}$$

où oc représente la matière organique et m les minéraux (Smith et Hinchee, 1992)

L'équation 2.14 montre que la conductivité thermique du sol est inversement proportionnel à la porosité et par conséquent est proportionnel à la densité sèche. En diminuant le volume de vide (plus forte densité), l'air, de conductivité plus faible, est remplacé par un solide de conductivité plus élevée. On améliore le contact entre les grains et une meilleure conduction est possible. L'effet de la densité sur la conductivité est moins important à humidité élevée. D'autre part, la conductivité thermique lors d'une hausse de l'humidité du sol, atteint son maximum à la teneur en eau critique. Avec l'ajout d'eau à un sol sec, il y a formation d'un film de quelques molécules d'épaisseur autour des particules, ce qui augmente les points de contact entre les grains et crée un chemin dans les pores pour le flux de chaleur (Sepaskhah et Boersma, 1979; Salomone et Kovacs, 1983 et 1984). La conductivité thermique s'accroît à mesure que les pores se

remplissent d'eau jusqu'à l'atteinte de la teneur en eau critique. À ce point, l'eau ajoutée ne crée pas de nouveaux points de contact ce qui ne fait plus augmenter la conductivité. Au contraire, la conductivité diminue avec l'ajout d'eau puisque celle-ci a une conductivité thermique plus faible que les particules de sol.

Quoique les facteurs les plus influents sont sans doute la porosité et la teneur en eau (Salomone et Kovacs, 1984; Ingersoll, 1988;; Kovalenko et Flanders, 1991; Smith et Hinchee, 1992), la conductivité thermique est aussi fonction de la géométrie des pores, de la forme des grains et de leur composition chimique. En outre, la conductivité thermique d'un sol est aussi fonction de la température, puisque les composantes du sol ont des propriétés thermiques qui dépendent de la température. En effet, de façon générale, la conductivité thermique des matériaux cristallins du sols diminue avec une hausse de la température alors que les conductivités thermiques de l'eau et de l'air augmentent avec la température. Brandon et Mitchell (1989) ont montré qu'entre 4 et 45 °C, la conductivité thermique d'un sable augmente de 16,7 W/m°C. De même, Sepaskhah et Boersma (1979) ont noté que les conductivités thermiques d'un sable et du silt ont triplé lors d'une hausse de température de 20 degrés. Toutefois, pour un solide poreux saturé en eau, l'augmentation de la conductivité avec la température est causée aussi par le transfert de l'énergie latente d'évaporation occasionnée par l'évaporation de l'eau. Cette énergie augmente rapidement avec la température en raison de l'augmentation de la pression de vapeur à saturation et du coefficient de diffusion (Parott et Stuckes, 1957; Sepaskhah et Boersma, 1979).

2.3.1.2 Convection

Dans un sol humide, le transfert de chaleur se fait non seulement par conduction entre les particules de sol, mais également par la migration de l'eau dans les pores et par diffusion de la vapeur des régions chaudes, où il y a évaporation, aux régions froides, où il y a

condensation (Sepaskhah et Boersma, 1979). Ces phénomènes de transfert de chaleur par convection sont causés par le mouvement du fluide dans les pores. Les mouvements de l'eau liquide peuvent être provoqués par une non uniformité des densités ou des tensions de surface de l'eau tandis que les mouvements de la vapeur sont provoqués par des gradients de pression. Différents paramètres peuvent modifier la densité et la tension de surface du fluide et provoquer de la convection. La température en est un et a pour effet de diminuer la densité et la tension de surface lors d'une hausse de température (Combarnous et Bories, 1975).

Tout comme la conduction, l'effet de la convection peut être quantifié par le coefficient de convection (h) qui s'exprime en $W/m^{2}\cdot°C$. Il dépend du type de convection, du milieu où le transfert de chaleur a lieu, de la température, du fluide et de sa vitesse d'écoulement. De façon générale, la chaleur de convection peut être estimée par la loi de refroidissement de Newton (équation 2.19).

$$q_{convection} = hA\left(T_S - T_\infty\right) \quad \text{(Holman, 1990)} \qquad \textbf{2.19}$$

où $(T_S - T_\infty)$ est la différence de température entre le solide et le fluide.

Le coefficient de convection est souvent exprimé par un nombre adimensionnel, le nombre de Nusselt (Nu), qui est défini par l'équation suivante :

$$Nu = \frac{hL}{k} \qquad \textbf{2.20}$$

où L varie selon la géométrie et peut équivaloir à x, la position sur une plaque, à D, le diamètre d'une conduite ou à d_p, le diamètre des particules lors de l'écoulement dans un milieu poreux.

Le calcul du transfert d'énergie par convection réside dans l'évaluation du coefficient de convection qui n'est pas triviale. En effet, le coefficient de convection dépend de

nombreux facteurs qui rendent son estimation possible seulement par des corrélations empiriques ou par des chartes. Il n'existe pas à ce jour de corrélations pour évaluer le coefficient de convection de l'eau s'écoulant dans un sol, sur un site. Varahasamy et Fand (1996) ont cependant développé une relation (équation 2.21) qui permet d'estimer, avec une bonne précision, le coefficient de convection forcée en régime permanent pour un liquide, de l'eau, s'écoulant dans une conduite remplie d'un milieu poreux composé de sphères. Le modèle s'adapte à tous les régimes d'écoulement, mais est limité par les dimensions des particules et de la conduite.

$$Nu_D = \frac{hD}{k} = C\,Re_D^{0.5}\,Pr^p (Di)^q \left(\arctan\left[\frac{D}{d_p}\right]^{0.5} \right)^r \quad \text{où } Di = \frac{Re_d' f'}{\left[1 + \frac{2}{3} d_p D(1-\varepsilon)\right]} \qquad 2.21$$

Cette équation est valable pour une colonne où le rapport D/d_p se situe entre 3 et 15 et où le rapport $L/D \geq 8$. Les coefficients f', C, p, q et r dépendent du régime d'écoulement et sont présentés dans le tableau 2.5.

Par contre, cette relation ne peut être utilisée pour évaluer la convection de l'eau circulant sur un terrain puisque la dimension de la colonne et les effets de parois y sont considérés.

Tableau 2.5 - Coefficients de l'équation 2.21

Régime	f'	C	p	q	r
Darcy ($Re_d \leq 2,3$)	$192,24/Re_d'$	0,5016	0,4067	0,1912	0,9117
Forcheimer ($5 \leq Re_d \leq 80$)	$182/Re_d'+1,92$	0,2016	0,3671	0,3329	2,1819
Turbulent ($Re_d \geq 120$)	$225/Red'+1,61$	0,1853	0,3308	0,3788	2,2416

Pour le cas du lavage de sol, on peut supposer que le sol se comporte comme une colonne à garnissage et utiliser les corrélations qui ne considèrent pas les dimensions de la

colonne. Par exemple, Whitaker (1972) évalue le coefficient de convection forcée par l'équation 2.22 pour l'écoulement d'un fluide à travers une colonne à garnissage remplie aléatoirement de sphères, de cylindres, d'anneaux Raschig ou de selles ayant une porosité inférieure à 65 %.

$$Nu'_d = \left(\frac{hd_p}{k_\infty}\right)\left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\right) = Pr^{1/3}\left(0{,}5Re'^{1/2}_d + 0{,}2Re'^{2/3}_d\right) \qquad \textbf{2.22}$$

pour $8000 \leq Re'_d \leq 22000$, $Pr = 0{,}7$ et $\frac{\mu_{\text{fluidemélangé}}}{\mu_{\text{paroi}}} = 1$.

On estime l'erreur à 25 %. Cependant, l'auteur mentionne que la corrélation perd de sa précision à des porosités élevées et que la géométrie des particules a des effets plus prononcés sur le transfert de chaleur lorsque l'alignement des particules est marqué.

Combarnous et Bories (1975) proposent également une corrélation pour évaluer le coefficient de convection pour l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux composé de billes de verre (porosité de 37 % environ) saturé en eau placé entre deux couches isothermes verticales. L'équation 2.23 est valide pour Ra* situé entre 100 et 1000, lorsque le rapport L/W se situe entre 0,05 et 0,15.

$$Nu = 0{,}245(Ra^*)^{0.625}\left(\frac{L}{W}\right)^{0.397} \qquad \textbf{2.23}$$

D'autre part, Eckert et Drake (1972) estiment le coefficient de convection dans une colonne à garnissage ayant une porosité de 37 % par l'équation 2.24.

$$Nu_d = 0{,}8\left(Re_d\right)^{0.7}(Pr)^{\frac{1}{3}} \text{ pour } 500 < Re_d < 50\,000 \qquad \textbf{2.24}$$

Enfin, Lydersen (1979) évalue le nombre de Nusselt pour l'écoulement d'un fluide dans un lit granulaire composé de sphères uniformes, avec une précision de ±8 %, par l'équation 2.25.

$$Nu_d = 1{,}03e^{(1{,}1-2{,}75\varepsilon)\,Re_d^{0{,}6}} \qquad \textbf{2.25}$$

Le tableau 2.6 compare les cinq équations présentées précédemment au niveau de la variation du nombre de Nusselt avec la température et la vitesse du fluide.

Tableau 2.6 - Comparaison des équations évaluant le nombre de Nusselt pour l'écoulement d'eau dans un milieu poreux

	Nombre de Nusselt			
	3×10^{-5} m/s		3×10^{-4} m/s	
	25 °C	75 °C	25 °C	75 °C
Éq. 2.21 (Varahasamy et Fand, 1996)	5,586	18,309	17,663	57,899
Éq. 2.22 (Whitaker, 1972)	0,485	1,921	1,669	6,877
Éq. 2.23 (Combarnous et Bories, 1975)	40,247	1262,788	169,719	5325,131
Éq. 2.24 (Eckert et Drake, 1972)	0,117	0,766	0,586	3,838
Éq. 2.25 (Lydersen, 1979)	2,332	15,189	9,283	60,469

2.3.1.3 Rayonnement

Au contraire des phénomènes de conduction et de convection pour lesquels le transfert de chaleur doit se faire à travers un matériau, le transfert d'énergie peut s'effectuer par rayonnement thermique créé par la propagation d'ondes électromagnétiques résultant d'un gradient de température. Le rayonnement thermique peut être une source de chaleur, comme c'est le cas pour le rayonnement solaire.

L'énergie transmise par rayonnement thermique dans un volume fermé peut être évaluée par la loi de Stefan-Boltzmann (équation 2.26).

$$q_{\text{rayonnement}} = \varepsilon\sigma A\left(T_1^4 - T_2^4\right) \quad \text{(Holman, 1990)} \qquad \textbf{2.26}$$

où $\sigma = 5{,}669 \times 10^{-8}$ W/m²·K⁴ est la constante de Stefan-Boltzmann, ε est l'émissivité et $(T_1\text{-}T_2)$ est la différence entre les températures du solide et du fluide.

Ainsi, l'énergie transmise par rayonnement augmente avec la température et, selon Parott et Stuckes (1957), elle augmente aussi avec le diamètre des pores dans le sol.

Des trois phénomènes de transfert de chaleur, le chauffage du sol lors du lavage thermique sera principalement réalisé par conduction. Combarnous et Bories (1975) suggèrent de négliger l'effet de la convection en présence de pores de faible taille et lorsque le fluide circule à basse vitesse. De même, Brandon et Mitchell (1989) ajoutent que le transfert de chaleur par convection n'a lieu que lorsque la taille des pores est de l'ordre de plusieurs millimètres. Enfin, selon Kovalenko et Flanders (1991), la convection et l'échange de chaleur par rayonnement dans les pores peuvent être négligés pour des pores de diamètres inférieurs à 0,1 mm, tandis que Parott et Stuckes (1957) négligeraient la convection et le rayonnement pour des pores de diamètres inférieurs à 3 mm. Par ailleurs, puisque l'énergie de rayonnement est proportionnelle à T^4, cette chaleur devient négligeable lorsqu'on se situe à basse température. Ainsi, dans un sol sablonneux ou de granulométrie inférieure chauffé à moins de 100 °C, la conduction est le phénomène de transfert de chaleur dominant puisque l'on retrouve des pores de cette grosseur seulement dans un gravier.

Enfin, dans le cas du lavage thermique de sol, puisque le mouvement et la température de l'eau ont une grande importance, le modèle de transfert de chaleur (chapitre 3) sera fait de deux façons, une première qui considère la convection et une seconde qui la néglige. Cette méthodologie permettra de voir l'impact de la convection sur le transfert de chaleur dans les sols. Par ailleurs, le rayonnement sera négligé dans les deux cas.

2.3.2 Transfert de matière

La majorité des procédés biologiques, physiques ou chimiques d'assainissement des sols, incluant le lavage de sols *in situ*, relèvent de mécanismes de transfert de masse, soit l'adsorption et la diffusion. L'adsorption représente le phénomène par lequel un polluant se fixe à la surface des particules de sol. Les interactions entre le contaminant et le sol relèvent de plusieurs mécanismes, soient d'une adsorption physique induite par les forces de van der Waals, de liaisons hydrogène, d'échange d'ions, de chimiosorption (formation de liens chimiques) ou de sorption hydrophobique (sur la matière organique) (O'Neill *et al.*, 1993; Di Cesare et Smith, 1994). La diffusion, pour sa part, représente le mouvement du polluant à travers la phase aqueuse, les pores du sol et de la matière organique.

Suite à un déversement d'hydrocarbures lourds dans un terrain, les interactions entre le polluant et le sol ou entre le polluant et l'eau souterraine fluctuent avec le temps. Ainsi, plus le temps de contact entre le sol et les composés chimiques est important, plus les phénomènes d'adsorption prennent de l'ampleur. Un site ayant une contamination âgée sera plus difficile à traiter puisque le polluant sera plus fortement adsorbé. Cette situation pourrait être causée par une modification dans la structure et/ou la composition de la matière organique qui a subit les effets du temps (Di Cesare et Smith, 1994). Plusieurs études montrent que la désorption d'un polluant organique s'effectue à deux taux différents débutant par une phase rapide qui est suivie par une désorption lente (Di Cesare et Smith, 1994; Fall, 1995; Loehr et Webster, 1996). Le temps alloué à la désorption lente peut aller de quelques semaines à plusieurs années.

Le taux de désorption des hydrocarbures lourds lors du lavage de sols dépend du taux de diffusion du polluant, de la matière organique vers la phase aqueuse. Cependant, ce phénomène est peu connu et cette étude portera sur la solubilisation reliée aux

phénomènes de désorption à l'équilibre. Il a été jugé suffisant d'étudier seulement les phénomènes de sorption à l'équilibre puisque cette technique permet d'évaluer la désorption maximale pouvant être atteinte. De plus, le manque de données, dans la littérature et dans les livres de références, sur les propriétés en solution des hydrocarbures aliphatiques de plus de 20 carbones rendrait difficile l'évaluation des constantes cinétiques de désorption et des paramètres de diffusion en fonction de la température.

2.3.2.1 Équilibre de sorption

De façon théorique, l'équilibre de sorption est défini, selon la thermodynamique, par l'état pour lequel la fugacité du soluté sous forme adsorbée est égale à la fugacité du soluté dans la phase aqueuse, tel que décrit par l'équation 2.27.

$$C_S = \left(\frac{\Phi_L}{\Phi_S}\right) C_L \qquad \textbf{2.27}$$

où C_S et C_L sont les concentrations du soluté (ou polluant) dans le sol et dans la phase liquide, et Φ_S et Φ_L sont les coefficients de fugacité du soluté (ou polluant) dans chacune des phases.

On représente graphiquement l'équilibre de sorption par un isotherme obtenu d'un graphique de la concentration adsorbée sur le sol (C_S) en fonction de la concentration en solution (C_L). Habituellement, les isothermes sont évalués à température et pH constants ainsi qu'à un même ratio sorbant/solution (Karickhoff, 1984). L'équilibre de sorption est quantifié par une constante de partition sol/eau (K_d) spécifique à chaque polluant et à chaque sol qui s'exprime par le rapport des concentrations à l'équilibre du composé organique dans le sol et dans l'eau comme suit:

$$K_d = \frac{C_S}{C_L} \qquad \textbf{2.28}$$

Dans le cas de solutions diluées, les coefficients de fugacité sont constants et les concentrations de polluants sont reliées par une relation linéaire comme l'équation 2.28. La plupart des cas de pollution environnementale de composés organiques peuvent être représentés par des isothermes linéaires ou de Freundlich (Karickhoff, 1984; Chawla *et al.*, 1991; Fall, 1995). Cependant, pour des concentrations de polluants élevées (> 10^{-5} molaire ou supérieure à 50 % de la limite de solubilité), les coefficients de fugacité ne sont plus constants et l'isotherme devient non linéaire (Karickhoff, 1984). Il existe plusieurs équations qui permettent de modéliser ces systèmes, dont trois sont présentées ici. Dans certaines plages de concentrations, les données peuvent aussi bien être décrites par plus d'un modèle et dans ce cas, le choix du type de modèle ne dépend que de l'utilisation souhaitée des données. La simplicité mathématique ou la recherche d'une meilleure précision peuvent orienter le choix du modèle.

Tout d'abord, l'équation de Freundlich (voir équation 2.29) est l'isotherme la plus utilisée, hormis l'isotherme linéaire. Il s'agit d'un modèle purement empirique et les constantes obtenues par régression ne sont valables que dans les plages de concentrations étudiées (Fall, 1995).

$$C_S = K_F C_L^{\left(\frac{1}{n}\right)} \text{ ou, sous forme linéarisée, } \log C_S = \frac{1}{n}\log C_L + \log K_F \qquad \textbf{2.29}$$

où K_F est la constante d'équilibre de Freundlich qui indique la capacité d'adsorption du sol et l'exposant 1/n exprime le degré de déviation par rapport à un comportement linéaire.

D'autre part, le modèle de Langmuir (l'équation 2.30) est utilisé pour représenter l'adsorption en une seule couche de polluants sur un sol.

$$C_S = \frac{K_{Lang} C^0 C_L}{1 + K_{Lang} C_L} \text{ ou, sous forme linéarisée, } \frac{1}{C_S} = \frac{1}{K_{Lang} C^0} \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C^0} \qquad \textbf{2.30}$$

où C^0 représente la capacité maximale d'adsorption et K_{Lang} équivaut au rapport du taux d'adsorption sur le taux de désorption.

Finalement, Redlich et Peterson ont suggéré une corrélation empirique pour décrire l'équilibre d'adsorption sur du charbon activé granulaire de solutés organiques en solution aqueuse diluée, soit:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{k_1 C_L^{\,b}} + \frac{k_2}{C_L} \quad \text{(Walters et Luthy, 1984)} \qquad \textbf{2.31}$$

k_1, k_2 et b sont des constantes qui dépendent de l'adsorbant, du soluté et du solvant et qui s'obtiennent par des essais expérimentaux. Cette isotherme peut être réduite à celle de Freundlich si la constante k_2 est nulle.

2.3.2.2 Influence des caractéristiques du sol et de la solubilité aqueuse du polluant

Plusieurs caractéristiques du sol comme la granulométrie, la teneur et le type d'argile, le pH et la capacité d'échange cationique affectent le type et le niveau de sorption d'un polluant dans le sol. Toutefois, beaucoup d'auteurs s'entendent pour dire que la teneur en carbone organique dans le sol a une importance prédominante sur le degré de sorption. De par son caractère hydrophobe et sa texture poreuse qui lui confère une grande surface, la matière organique constitue le principal adsorbant des polluants non ioniques se trouvant dans le sol (Chiou *et al.*, 1979). De plus, les surfaces minérales, surtout dans les milieux aquatiques, se recouvrent avec le temps de matière organique, soit de limon, de biomasse ou de substances humiques qui masquent les sites d'adsorption des minéraux. On considère que lorsque le rapport de la fraction massique de minéraux sur la teneur en carbone organique d'un sol ou d'un sédiment est inférieur à 30, l'adsorption de

contaminants sur les substances d'origine minérale peut être négligée (Karickhoff, 1984). D'autre part, Karickhoff (1981) mentionne aussi que l'on peut considérer que l'adsorption de contaminants neutres peu solubles (< 10^{-3} M) sur un sol ou des sédiments est entièrement régie par le carbone organique.

Pour des sols où l'adsorption se fait globalement sur la matière organique, la constante de partition sol/eau (K_d) peut être reliée à la fraction de carbone organique dans le sol (f_{oc}). On définit alors une constante de partition matière organique/sol (K_{oc}) par l'équation 2.32.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \qquad \textbf{2.32}$$

En théorie, cette constante normalisée est une caractéristique du polluant. Toutefois, en réalité, elle varie en fonction de la qualité de la matière organique (composition, polarité et humidité) et de la présence d'autres matériaux adsorbants inorganiques. Dans les cas où le rôle joué par la matière organique devient moins dominant, Karickhoff (1984) propose d'évaluer la constante de partition sol/eau par un modèle de combinaisons linéaires qui considère les différents composants du sol (matière organique, minéraux, ...). L'estimation de K_d par l'équation 2.33 permet alors de tenir compte des différents mécanismes de sorption. Toutefois, la difficulté dans ce cas-ci revient à évaluer la répartition du contaminant dans les différentes fractions du sol.

$$K_d = \Sigma y_i K_i \qquad \text{(Karickhoff, 1984)} \qquad \textbf{2.33}$$

où y représente les fractions massiques des constituants du sol et K, les constantes de partition de chaque fraction.

Par ailleurs, la taille des particules de sol joue aussi un rôle important sur le degré d'adsorption des polluants, les particules fines (diamètre moyen inférieur à 2 μm) offrant plus de sites d'adsorption que le sable (diamètre moyen supérieur à 62 μm) qui ne

possède à toutes fins pratiques aucune capacité d'adsorption (Chawla *et al.*, 1991). Cependant, en pratique, il est reconnu que ce sont les particules fines qui contiennent la plus grande proportion de matière organique. Ainsi, il n'est nécessaire de corriger pour la granulométrie que lorsque le sol à l'étude contient plus de 95 % de sable (Karickhoff, 1979).

Chiou *et al.* (1979) ont aussi montré que la constante de partition sol/eau de composés organiques non ioniques et peu solubles dans l'eau est inversement proportionnelle aux solubilités aqueuses correspondantes. Les chercheurs ont établi, à partir de leurs résultats expérimentaux avec des hydrocarbures halogénés et ceux obtenus par différents auteurs pour des biphényles polychlorés et des pesticides, une relation linéaire reliant K_d, et la solubilité aqueuse (en µmol/L) (équation 2.34).

$$\log K_d = 4{,}040\text{-}0{,}557 \log S_w \; ; \; r^2 = 0{,}988 \quad \text{(Chiou } et\ al.\text{, 1979)} \qquad \textbf{2.34}$$

Par contre, cette relation, quoique validée pour plusieurs types de polluants, ne tient pas compte de la présence de matière organique dans le sol. Dans cette optique, des auteurs ont relié K_{oc} à la solubilité aqueuse des polluants selon la relation 2.35. Quoique K_{oc} pour un composé spécifique puisse varier selon la nature du sol et de sa teneur en carbone organique, cette fluctuation est mineure en comparaison à l'erreur encourue par l'équation 2.34 qui ne considère pas la fraction de matière organique (Di Cesare et Smith, 1994).

$$\log \frac{K_d}{f_{oc}} = \log K_{oc} = a \log S_w + b \qquad \textbf{2.35}$$

où a et b sont des constantes qui varient avec le type de polluant. Le tableau 2.5 présente des coefficients suggérés par différents auteurs. On estime que, pour des composés homologues, il peut y avoir jusqu'à un facteur de deux entre la valeur obtenue par cette relation et la valeur réelle (Pankow et Cherry, 1996).

Tableau 2.7 - Coefficients de l'équation 2.35

a	b	Composés	r^2	Unité de Sw	Source
-0,54	0,44	HC chlorés, HAP	0,94	fract. molaire	Karickhoff *et al.*, 1979
-0,82	4,070	HAP	1,00	µg/mL	Means *et al.*, 1980
-0,346	1,28	HC halogénés non aromatiques	0,452	mg/L	Pankow et Cherry, 1996
-0,475	1,318	HC halogénés aromatiques	0,839	mg/L	Pankow et Cherry, 1996

Cependant, l'évaluation des constantes de partition par la solubilité aqueuse n'est pas recommandée lorsque la teneur en matière organique est en deçà de 0,1 %, puisqu'à ce moment-ci, les mécanismes d'adsorption sur des surfaces inorganiques prennent une importance non négligeable ce qui pourrait sous-évaluer K_d (Ptacek et Gillham,1992; Pankow et Cherry).

2.3.2.3 Influence de la température du sol

L'influence qu'a la température sur l'adsorption de polluant sur un sol n'a pas été beaucoup étudiée à ce jour. Puisque l'adsorption est une réaction exothermique, une hausse de température provoque généralement une baisse de l'adsorption. Une température plus élevée a pour effet d'augmenter le taux de diffusion des composés en solution et de modifier les conditions d'équilibre, en diminuant les constantes de partition sol/eau (Mollah et Robinson, 1996; Davis, 1998a).

Dans le cas de l'adsorption de métaux sur des sédiments, Serpaud *et al.* (1994) ont trouvé que l'effet de la température n'est pas significatif entre 10 et 30 °C, alors qu'entre 30 et 40 °C on note une importante baisse de l'adsorption. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement que la température, dans l'intervalle de 25 à 90 °C, n'est pas un facteur dominant lors de l'adsorption du strontium et du césium sur de la bentonite (Liang *et al.*, 1993).

De même, pour certains composés chlorés, une baisse de seulement 10 % de la constante de partition, entre 9 et 23 °C, a été observée et les auteurs ont conclu que la température n'a seulement qu'une faible influence sur K_d (Pankow et Cherry, 1996). D'autre part, Banerji *et al.* (1992) ont évalué les constantes de partition du PCP dans deux types de sol, à deux températures différentes (10 et 30 °C) et ont constaté des diminutions de plus de 50 % de la constante de partition avec une hausse de température. En effet, les constantes de partition, calculées à partir d'isothermes d'équilibre de Freundlich ont passé de 17,25 et 8,19 cm³/g (10 °C) à 11,87 et 2,04 (30 °C) cm³/g respectivement. De plus, Heron *et al.* (1998) ont tenté d'enlever le trichloroéthylène d'un sol contaminé par volatilisation et ont étudié les effets d'une hausse de température sur l'adsorption. Ils ont conclu que la sorption demeure le mécanisme dominant (sur la solubilisation et la volatilisation) même à 90 °C, lorsque la volatilité est neuf fois plus élevée. Ils concluent que plus l'adsorption est forte, plus le chauffage aura de l'effet sur K_d. En outre, Davis (1998a) relate une étude où une baisse de 40 à 50 % des constantes de partition sol/eau du trichloroéthylène a été observée lors d'une hausse de température de 20 à 90 °C. Enfin, Mollah et Robinson (1996) ont observé l'effet de la température (entre 10 et 60 °C) sur l'adsorption du PCP sur du charbon activé. Suivant l'isotherme d'équilibre de Redlich-Peterson (équation 2.31), seulement le coefficient k_1 varie significativement avec la température selon une relation du type d'Arrhenius (équation 2.36).

$$k_1 = k_0 e^{[E/RT]} \quad \text{(Mollah et Robinson, 1996)} \qquad \textbf{2.36}$$

avec E = 5,2 kJ/mol et k_0 = 23 mg/g pour l'adsorption du PCP sur du charbon actif.

Par ailleurs, Kosegi (1997) propose de relier la constante de partition sol/eau à la température par l'équation de Van't Hoff (équation 2.37) pour une pression constante.

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = -\frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} \qquad \textbf{2.37}$$

où R est la constante des gaz et ΔH_{sol} est l'enthalpie de solution qui est aussi fonction de la température.

En général, les mécanismes qui haussent la solubilité vont faire diminuer l'adsorption des composés organiques, en particulier les hydrophobes. En effet, il a été montré que l'effet de la température sur l'adsorption de composés non ioniques à la matière organique et inorganique d'un sol ou de sédiments suit la relation entre la solubilité aqueuse et la température (Curtis *et al.*, 1986). Puisque l'adsorption des polluants organiques est inversement proportionnelle à la solubilité aqueuse et que cette dernière est proportionnelle à la température, Curtis *et al.* (1986) proposent d'estimer la dépendance de la constante de partition sol/eau avec la température en se basant sur des données de solubilité en fonction de la température, comme l'indique l'équation 2.38.

$$K_d(T_2) = K_d(T_1)\frac{S_w(T_1)}{S_w(T_2)} \quad \text{(Curtis } et\ al.\text{, 1986)} \qquad \textbf{2.38}$$

D'autre part, Karickhoff (1984) propose plutôt une relation non linéaire entre la constante de partition sol/eau et la température pour la sorption linéaire de HAP, hydrocarbures halogénés à faibles poids moléculaires et pour certains organophosphates et pesticides.

$$K_d(T_2) \approx K_d(T_1)\frac{S_w(T_1)}{S_w(T_2)}\exp\left[\frac{\Delta S_f}{R}T_f\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\right] \quad \text{(Karickhoff, 1984)} \qquad \textbf{2.39}$$

où T_f est la température de fusion (en K) et ΔS_f est l'entropie de fusion du soluté qui est estimée à 13 cal/mol·K pour les composés mentionnés ci-haut.

2.3.2.4 Influence des conditions en solution

Les phénomènes de désorption des polluants sont principalement régis par les caractéristiques du sol, des contaminants et de leurs interactions. Cependant, il faut également ajouter à ces deux facteurs, les caractéristiques de la solution de lavage, soit le pH, la température, la force ionique, la présence de matière organique dissoute et l'ajout de surfactant, qui peuvent modifier l'attraction entre le polluant et le sol.

Tout d'abord, le pH influence la désorption de composés ioniques, car il déterminera les quantités relatives du produit dissocié et non dissocié. L'équilibre des composés dans les sols dépend également de la force ionique et du type d'électrolyte dans la solution. Pour les composés organiques hydrophobes neutres ou non dissociés, une augmentation de la force ionique se traduit par une diminution de la solubilité, donc une hausse de l'adsorption. En effet, Karickhoff *et al.* (1979) ont dénoté que l'ajout d'une masse de sel équivalente à celle des sédiments provoquait une hausse de 15 % de la constante de partition du pyrène. Pour les composés ionisés, une augmentation de la force ionique conduit également à une augmentation de l'adsorption due en partie à une diminution des charges négatives sur la surface adsorbante (Fall, 1995).

Enfin, tel que présenté à la section 2.2.3, l'ajout d'agents tensioactifs dans la phase liquide du système sol/eau contribue aussi à diminuer l'adsorption (Edwards *et al.*, 1991; Di Cesare et Smith, 1994; Fall, 1995; Pankow et Cherry, 1996).

2.3.2.5 Réversibilité

De façon expérimentale, l'équilibre de désorption des composés organiques dans les sols est déterminé à l'aide d'essais d'adsorption, bien que les isothermes ne soient pas

toujours réversibles. Certains travaux montrent que la quantité irréversiblement adsorbée augmente avec l'âge de contamination (Di Cesare et Smith, 1994; Fall, 1995; Huang et Weber, 1997) et avec la proportion de particules fines (O'Neill *et al.*, 1993). De plus, Huang et Weber (1997) affirment que le niveau de réversibilité dépend du type de matière organique. En effet, les auteurs font la distinction entre la matière organique «douce», qualifiée comme étant amorphe, caoutchouteuse et composée de carbone et d'oxydes aliphatiques, et la matière organique composée d'aromatiques et de carbones aliphatiques donnant une matière plus condensée, dite «dure». L'adsorption sur cette dernière suit une isotherme non linéaire ou Langmuir modifié et ne montre qu'une réversibilité partielle, tandis que la matière organique douce offre une adsorption linéaire et réversible.

Cependant, la plupart des modèles de transfert de matière des polluants dans les sols utilisent des hypothèses de réversibilité et de sorption instantanée. Le manque de modèles généraux exprimant convenablement les irréversibilités et les besoins de simplifications mathématiques justifient cette pratique. De plus, l'évaluation de la constante de partition sol/eau est purement empirique et l'utilisation de corrélations pour la prédire doit être faite avec précaution, surtout pour des polluants autres que ceux pour lesquels la relation a été établie. En effet, le degré de sorption dépend essentiellement de la nature du polluant et de la présence de matière organique; les conditions de la phase aqueuse ayant peu d'influence sur l'adsorption/désorption de composés neutres. Enfin, il est toutefois possible de relier la constante K_d avec la température en se basant sur les relations entre solubilité aqueuse et température.

2.4 Analyse économique

L'évaluation économique d'un nouveau procédé d'assainissement de sites contaminés permet principalement de situer le rapport efficacité/coûts parmi les autres technologies

existantes et éprouvées. Pour évaluer les coûts d'un procédé en démonstration (échelle laboratoire ou pilote), on doit procéder par comparaison avec une ou plusieurs technologies similaires où les performances et les coûts à grande échelle sont bien connus. Ainsi, la difficulté réside dans la recherche d'une base de comparaison entre des technologies ou des situations qui apparaissent souvent incomparables.

2.4.1 Méthodologie

Silva et Booth (1995) proposent une méthodologie en six étapes, présentée à la figure 2.4, pour évaluer les coûts reliés à une nouvelle technologie d'assainissement des sites contaminés.

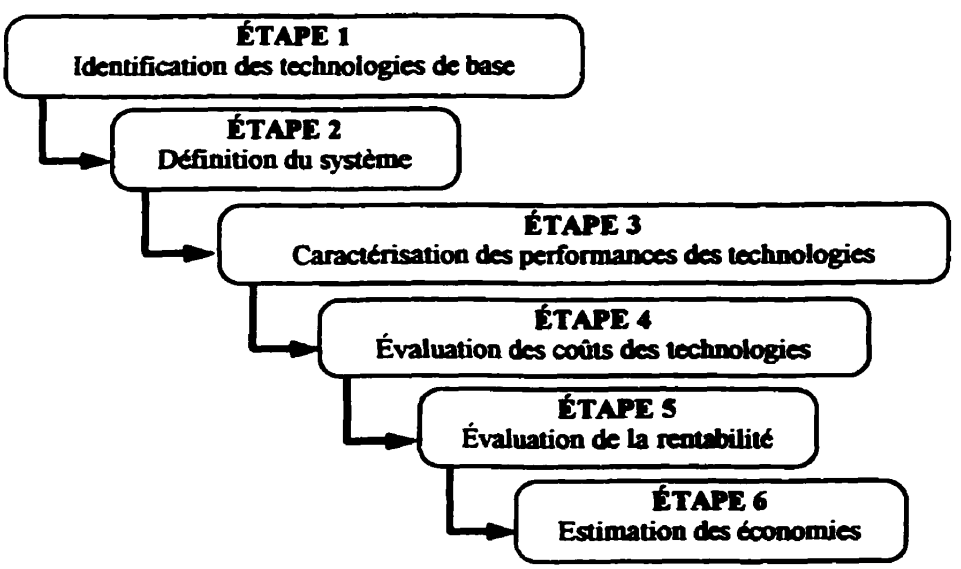


Figure 2.4 - Méthodologie pour l'évaluation des coûts d'un nouveau procédé d'assainissement des sites contaminés (Silva et Booth, 1995)

La première étape consiste à choisir la ou les technologies sur lesquels est basée le nouveau procédé ou auxquels il s'apparente le plus. Une recherche sur ces technologies, sur leur opération, sur leurs équipements, mais surtout sur leur performance, leurs limites et leurs avantages doit être réalisé de façon exhaustive.

Puisque que l'objectif de l'analyse économique est de comparer des technologies, la seconde étape consiste à établir les coûts qui ne varieront pas d'une technologie à l'autre (préparation du site, santé et sécurité, dépenses administratives, par exemple). Cette étape permet de cibler les aspects différents de chaque technologie qui seront à considérer lors de l'évaluation des coûts comme telle.
La troisième étape comprend l'énumération des forces et faiblesses de chaque technologie de base et l'évaluation des performances de chacune. Ensuite, en se basant sur les recherches réalisées à ce jour, il faut quantifier les performances du nouveau procédé par rapport à celles des technologies de base en les reliant par un facteur multiplicatif.

En quatrième lieu, il faut évaluer les coûts des technologies de base pour un cycle complet d'utilisation (de la conception au démontage et au suivi après traitement). Ensuite, il faut évaluer les différences de coûts entre les technologies de base et le nouveau procédé.

Les deux dernières étapes consistent à mettre tous les coûts sur une même unité de mesure et de calculer la rentabilité du nouveau procédé en y incluant la recherche et le développement et l'argent requis pour la commercialisation du procédé tout en se basant sur les besoins du marché.

Les coûts associés à un procédé d'assainissement de sites sont divisés en deux catégories soient les coûts en capital et les coûts d'opération. Les coûts en capital englobent les frais reliés à la conception du procédé, à la caractérisation initiale du site, à l'achat et à

l'installation des équipements, aux tests préliminaires et au démarrage. Par ailleurs, les coûts variables fluctuent avec le temps de traitement et de la quantité de sol à traiter puisqu'ils sont associés aux analyses en laboratoire, aux matières premières, au transport, à la source d'énergie, à l'entretien de l'équipement, à la gestion des résidus et à la rémunération des employés. De façon générale, les coûts d'opération augmentent avec le volume de sol à traiter alors que la proportion du budget alloué aux coûts en capital diminue avec une hausse du volume à traiter (DuTeaux, 1996).

2.4.2 Facteurs importants

Quoique essentielle à la mise en œuvre d'une nouvelle technologie, l'évaluation économique ne peut être qu'une estimation puisque les coûts associés aux traitements d'un terrain dépendent de beaucoup trop de facteurs pour être évalués de façon précise. Tout d'abord, dans le cas d'une nouvelle technologie, l'incertitude face aux performances du procédé peut créer de grands écarts entre les coûts estimés et les coûts réels. De plus, le type de contaminant et l'hydrogéologie du site à traiter ont d'importants effets sur la capacité à évaluer avec précision les coûts d'une technologie (Silva et Booth, 1995). Il existe par ailleurs des outils pour gérer les incertitudes lors d'une analyse économique. Entre autre, l'étude de sensibilité et l'analyse de risques technologiques permettent de déceler les paramètres ayant un impact important et de quantifier l'effet qu'a chaque variable sur le coût du procédé en lui assignant une probabilité d'occurrence.

Peu importe le type de technologie utilisée, l'étendue du site à traiter, le niveau de contamination initiale et le niveau visé sont des éléments qui jouent un rôle de premier plan sur les coûts de traitement. Cependant, en ce qui concerne le lavage thermique, certaines caractéristiques du site se démarquent comme étant celles qui font fluctuer significativement les coûts d'assainissement du site. Tout d'abord, les caractéristiques physiques du sol, entre autre, la perméabilité et la teneur en matière organique,

influencent grandement l'efficacité de la désorption et l'écoulement de la solution de lavage. Un sol peu perméable exigera des coûts supplémentaires pour des pompes plus puissantes, un nombre plus grand de puits pour pallier à un l'écoulement plus difficile et peut-être même des coûts reliés aux forage directionnel pour hausser la perméabilité. Par ailleurs, une forte teneur en carbone organique exigera des temps de traitement plus longs, une quantité plus importante d'agent chimique et peut-être même le chauffage à une température plus élevée pour contrer la plus grande adsorption du polluant. L'humidité initiale du sol influence aussi les coûts reliés au chauffage, car un sol sec nuit au démarrage du chauffage du sol. Enfin, un panache de contamination assez profond peut multiplier les coûts rapidement puisqu'il exige de plus long puits, des pompes plus puissantes, un forage plus important et un système de chauffage plus volumineux et plus puissant.

CHAPITRE 3 - MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT

3.1 Transfert de chaleur

La conception d'un modèle basé sur des équations de conduction et de convection permettra d'évaluer la quantité de chaleur nécessaire et le profil de température résultant sur un terrain lors de la décontamination par lavage thermique.

La première étape de cette modélisation est sans doute la recherche d'équations régissant le transfert de chaleur dans le sol. Cette étape n'est pas sans difficultés puisqu'un sol contaminé est un milieu hétérogène comprenant une phase solide (les particules de sol), une phase liquide libre et/ou dissoute (les contaminants), une phase liquide en mouvement (l'eau) et une phase gazeuse (l'air). De plus, certains changements de phase tels que la vaporisation et la liquéfaction de l'eau doivent être envisagés.

Combarnous et Bories (1975) ont étudié le transfert thermique dans un sol saturé en eau. Ils ont considéré deux cas distincts, soit lorsque le fluide saturant est stagnant et lorsqu'il est en mouvement. Le cas le plus simple est bien sûr, lorsque le fluide n'est pas en mouvement et le transfert de chaleur ne dépend donc que de la conduction. L'équation régissant ce transfert thermique est réduite à l'expression de la loi de Fourier, où:

$$\frac{q}{A} = -k\nabla T = -k\left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z}\right) \qquad \textbf{3.1}$$

Dans le cas où le fluide qui sature le milieu poreux est en mouvement, on peut négliger ou non la convection. Pour un volume élémentaire assez grand pour qu'il soit considéré comme un milieu poreux continu, Combarnous et Bories (1975) obtiennent l'équation 3.2 lorsque la convection est négligée.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[(\rho C_p)_{eau} T\right] = \mathrm{div}(k \cdot \nabla T) - \mathrm{div}\left[(\rho C_p)_{eau} vT\right] \qquad 3.2$$

Dans l'équation ci-dessus, t représente le temps, v la vitesse d'écoulement de l'eau et, lorsque la convection est négligée, Combarnous et Bories (1975) assument que le sol et l'eau sont à la même température T. Cependant, cette hypothèse sera vérifiée lors des simulations du modèle plus tard.

Lorsque l'on considère la convection, la température de l'eau T_{eau}, et la température du sol T_{sol}, évoluent différemment et on est aux prises avec un système de deux équations différentielles qui tiennent compte en plus de la vitesse d'écoulement de l'eau v, du coefficient de convection h et de la porosité ε, tel que montré par les équations 3.3 et 3.4. Ces deux équations ainsi que l'équation 3.2 sont valides pour des vitesses assez faibles.

$$\frac{\partial}{\partial t}\varepsilon(\rho C_p T)_{eau} + h(T_{eau} - T_{sol}) = \mathrm{div}(k_{eau} \cdot \nabla T_{eau}) - \mathrm{div}(\rho C_p vT)_{eau} \qquad 3.3$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon)(\rho C_p T)_{sol} + h(T_{sol} - T_{eau}) = \mathrm{div}(k_{sol} \cdot \nabla T_{sol}) \qquad 3.4$$

Il est possible de simplifier ces équations en émettant certaines hypothèses. Tout d'abord, puisque l'expansion thermique des liquides est généralement faible, on peut considérer que la masse volumique du fluide est constante. On considère aussi que les propriétés thermiques des deux phases (solide et liquide) sont indépendantes de la température et demeurent constantes. De plus, on suppose un milieu poreux homogène

et isotrope, rendant ainsi la conductivité thermique des deux phases constante dans toutes les directions. Les accélérations et décélérations momentanées de l'écoulement du fluide sont négligées et on considère que la vitesse est constante dans une direction donnée. Ainsi, le terme du gradient de vitesse peut être omis. De plus, on suppose que l'aquifère a une profondeur uniforme et que les sources de chaleur sont constantes verticalement ce qui permet de bâtir le modèle en deux dimensions seulement. Enfin, puisque le modèle de transfert de chaleur sert à estimer la chaleur nécessaire à l'opération d'un procédé de lavage thermique, il est conçu pour une opération en régime permanent. Avec toutes ces simplifications, on obtient, tout d'abord pour le modèle qui néglige la convection, l'équation 3.5:

$$k\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol}=\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{sol} \qquad \textbf{3.5}$$

Les équations simplifiées pour le transfert de chaleur avec convection deviennent:

$$h\left(T_{eau}-T_{sol}\right)=k_{eau}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{eau}L-\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{eau}L$$

$$h\left(T_{eau}-T_{sol}\right)=k_{sol}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol}L \qquad \textbf{3.6}$$

Les équations 3.5 et 3.6 permettent d'évaluer le transfert de chaleur lorsque l'on se situe au centre du terrain. Les équations 3.7 et 3.8 servent à évaluer le transfert thermique aux endroits où il y a injection d'eau chaude et les équations 3.9 et 3.10 correspondent aux points où il y a une source de chaleur.

Injection de la solution de lavage, sans convection:

$$k\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol}+\frac{\left(Q+\rho+C_p\right)_{eau}}{AL}T_{eau}=\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{sol} \qquad \textbf{3.7}$$

et avec convection:

$$\frac{h}{L}\left(T_{eau}-T_{sol}\right)+\frac{\left(Q+\rho+C_p\right)_{eau}}{AL}T_{eau}=k_{eau}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{eau}-\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{eau}$$

$$\frac{h}{L}\left(T_{eau}-T_{sol}\right)+\frac{\left(Q+\rho+C_p\right)_{eau}}{AL}T_{eau}=k_{sol}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol} \qquad \textbf{3.8}$$

Source de chaleur, sans convection:

$$k\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol}+q_{source}=\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{sol} \qquad \textbf{3.9}$$

et avec convection:

$$\frac{h}{L}\left(T_{eau}-T_{sol}\right)+q_{source}=k_{eau}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{eau}-\left(\rho C_p\right)_{eau}\left[v_x\frac{\partial T}{\partial x}+v_y\frac{\partial T}{\partial x}\right]_{eau}$$

$$\frac{h}{L}\left(T_{eau}-T_{sol}\right)+q_{source}=k_{sol}\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right]_{sol} \qquad \textbf{3.10}$$

Wilson et Clarke (1991) ont modélisé l'écoulement de l'eau et d'une solution de surfactant lors du lavage de sols *in situ* et ont proposé une équation pour évaluer la vitesse du fluide en fonction de la position par rapport au puits d'injection comme suit:

$$v_x=\frac{1}{L\varepsilon}\left[\frac{Q(x-a)}{(x-a)^2+(y-b)^2}\right]+v_x^{\,0} \quad \text{et} \quad v_y=\frac{1}{L\varepsilon}\left[\frac{Q(y-b)}{(x-a)^2+(y-b)^2}\right]+v_y^{\,0} \qquad \textbf{3.11}$$

où L est la profondeur de l'aquifère, Q est le débit d'injection, (x,y) la position par rapport à celle du puits d'injection (a,b), $v_x^{\,0}$ et $v_y^{\,0}$ les vitesses de l'eau souterraine sans le pompage d'eau supplémentaire.

Pour évaluer le profil de température du sol lors du lavage thermique, on a recours à une méthode de calcul numérique par différences finies avec des approximations centrées de dérivées du premier ordre. Le choix s'est arrêté sur cette méthode parce qu'elle est simple et rapide et s'adapte bien à la géométrie peu complexe représentée par ce cas-ci. D'ailleurs, Combarnous et Bories (1975), Peirotti *et al.* (1987), Holman (1990), Yu *et al.* (1991) et Wilson et Clarke (1991) utilisent les différences finies pour estimer soit le transfert de chaleur soit l'écoulement de l'eau souterraine dans un sol. Les différences finies opèrent sur les équations de dérivées partielles en remplaçant, à chaque point nodal, les dérivées par une équation algébrique obtenue à l'aide d'expansion en série de Taylor. Les variables dépendantes sont calculées, à chaque point nodal, à l'aide des équations algébriques.

La méthode numérique par différences finies se réalise en trois étapes:

1. Un maillage doit être défini sur le domaine à étudier. Dans ce cas-ci, le calcul se fait sur un volume de profondeur fixe, z, équivalant à une unité. La surface rectangulaire est divisée en 100 éléments d'égales dimensions qui comportent 121 points nodaux tel qu'illustré à la figure 3.1. On considère que, sur un volume donné, l'injection d'eau a lieu au point nodal (11,11), tandis que la source de chaleur est située au point nodal (1,1). Les dimensions des éléments sont variables et sont calculées à partir des distances en ordonnée et en abscisse séparant les sources de chaleur.

2. À chaque point nodal, les dérivées partielles du système d'équations différentielles sont remplacées par des différences finies, formant ainsi un ensemble d'équations algébriques. Pour chaque type de condition limite (injection d'eau, source de chaleur et point central), il existe une équation algébrique différente. On suppose que le flux est nul aux limites du volume élémentaire (présence d'un axe de symétrie). L'ensemble du développement des équations différentielles est présenté à l'annexe D.

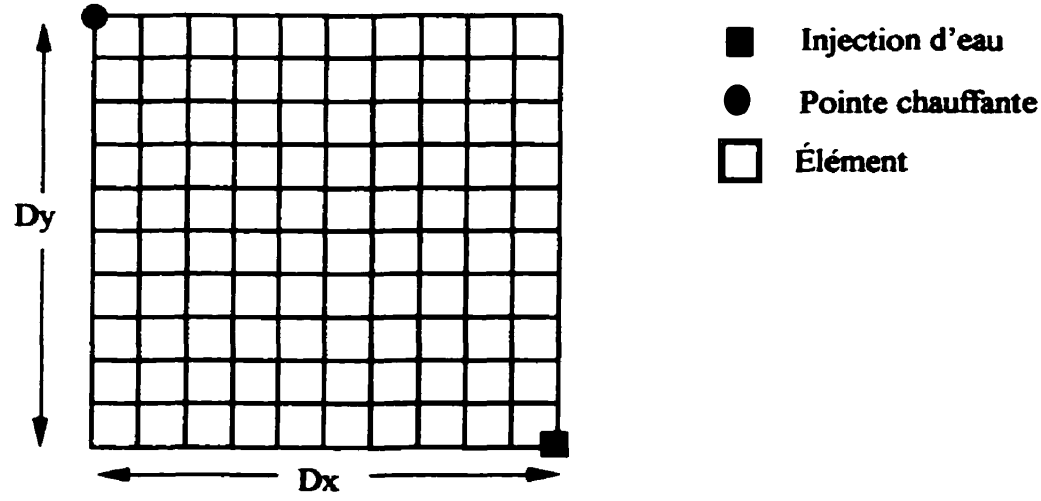


Figure 3.1 - Maillage utilisé

3. La résolution du système d'équations donne une approximation valable des variables dépendantes à chaque point nodal. La résolution du système a été réalisée par un programme informatique qui est discuté à la section 3.3.

L'ensemble des hypothèses qui ont dû être posées pour établir le système d'équations pour le modèle de transfert de chaleur sont énumérées ci-après.

1. La chaleur provenant du rayonnement solaire à la surface du terrain est négligeable ainsi que la chaleur transmise par rayonnement dans les pores et la chaleur produite par réactions chimiques ou biologiques ayant lieu dans le sol.
2. Les pertes thermiques par convection à la surface sont évaluées par l'équation 2.19 où le coefficient de convection (h_{air}) peut être évalué avec l'équation suivante:

$$h_{air} = 1{,}32\left(\frac{T_{sol} - T_{air}}{D_x}\right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{(Holman, 1990)} \qquad \textbf{3.12}$$

où T_{air} est la température de l'air ambiant qui suit un écoulement laminaire au-dessus de la surface horizontale chauffée du site en traitement.

3. Le transfert de chaleur occasionné uniquement par le transfert des contaminants de la phase solide (sol) à la phase liquide (eau de lavage) est négligé.
4. Le sol en traitement est homogène et isotrope et ses propriétés chimiques et physiques sont constantes avec la température.
5. Le sol est saturé en eau liquide; il n'y a pas d'air dissous ou gazeux ni de vapeur d'eau.
6. Les changements dans le volume du sol et des pores durant le lavage de sol *in situ* est négligeable (i.e. le sol est incompressible).
7. Le contaminant sous toutes ses phases est immobile.
8. La présence du surfactant est négligée dans l'évaluation des propriétés physiques de l'eau et du transfert thermique.
9. La distribution de la solution aqueuse de surfactant est uniforme partout sur le terrain et la vitesse d'écoulement est constante dans une direction donnée.
10. Les recharges naturelles de l'aquifère (pluie, évaporation, dégel, ...) sont négligées et le seul apport d'eau provient de l'injection de la solution de lavage.
11. Le modèle de transfert thermique est conçu pour une opération en régime permanent.
12. Le modèle est conçu pour une épaisseur donnée et pour un système où la source de chaleur est constante horizontalement. Ainsi, le débit d'eau et le flux de chaleur sont constants en tout point sur un même plan horizontal à une profondeur donnée.

3.2 Transfert de matière

En plus d'évaluer le profil de température et la quantité de chaleur à fournir, les simulations de lavage thermique permettent d'estimer la constante de partition sol/eau à l'équilibre et la concentration résiduelle en contaminant dans le sol après lavage. Les paramètres de désorption sont bien sûr fonction de la température du sol en chaque point du terrain.

Suite aux recherches effectuées dans la littérature, l'équation présentée par Karickhoff (1984) (équation 2.39, section 2.3.2.3) fut choisie pour l'évaluation des constantes d'équilibre à haute température. Cette relation exige cependant la connaissance de la constante de partition sol/eau et la solubilité aqueuse du contaminant à une température donnée ainsi que la solubilité aqueuse à la température voulue. Ceci requiert donc la sélection d'un contaminant type dont les propriétés représentent bien le comportement des hydrocarbures à l'étude (hydrocarbures lourds, C_{30} à C_{50}). Par contre, les hydrocarbures lourds étant peu solubles et leur comportement dans un sol ou en solution ayant été peu étudié, il est très difficile de trouver des données de solubilités aqueuses ou encore de constantes de partition sol/eau. Ainsi, selon les données présentes dans la littérature, deux contaminants ont été choisis soit le n-eicosane, un hydrocarbure aliphatique saturé à 20 carbones et le phénanthrène, un hydrocarbure aromatique polycyclique à 14 carbones. Il est bien évident que ces deux composés ne sont pas des hydrocarbures lourds et il aurait été plus adéquat d'utiliser les propriétés d'un hydrocarbure à plus de 30 carbones. Toutefois, l'eicosane est considéré comme un composé non soluble dans l'eau ($1{,}9 \times 10^{-9}$ g HC/g total) et les composés plus lourds possèdent des solubilités aqueuses encore plus faibles. À très faible solubilité, le passage du contaminant en phase aqueuse sera limité à priori par sa solubilité et l'on verra moins l'effet de la température sur la constante de partition sol/eau. L'utilisation d'un composé à 20 carbones est pleinement suffisante pour observer l'influence qu'ont la température et la présence de surfactant sur la constante de partition sol/eau. Or, il est prudent de supposer que les hydrocarbures aliphatiques ayant plus de 20 carbones suivront les mêmes tendance que l'eicosane. Par ailleurs, le phénanthrène est un HAP assez lourd, quoique relativement soluble dans l'eau qui a été largement étudié et dont on retrouve beaucoup de données dans la littérature.

Ne connaissant que la solubilité aqueuse de l'eicosane à 25 °C et considérant que celle-ci est très faible, on supposera que cette solubilité est constante avec la température. La

constante de partition sol/eau à 25 °C sera évaluée par l'équation de Chiou *et al.* (1979) (équation 2.34, section 2.3.2.2) et le profil de température n'influencera que la valeur de la constante de partition évaluée par l'équation 2.39. Afin de vérifier si cette hypothèse est valable, la constante de partition du phénanthrène sera évaluée de cette façon en plus de la calculer à partir des données de solubilités aqueuses (Lide, 1998) et de constante de partition sol/matière organique (K_{oc} = 23000 – Karickhoff *et al.*, 1979) à l'aide de l'équation 2.32.

Ensuite, à partir des valeurs des constantes de partition sol/eau, la concentration résiduelle en contaminant est calculée en supposant une isotherme de désorption linéaire (équation 2.28, section 2.3.2.1). De plus, on a aussi estimé les constantes de partition en fonction des concentrations en surfactant en solution aqueuse. Pour ce faire, on s'est basé sur les travaux de Edwards *et al.* (1991) qui ont étudié la solubilisation du phénanthrène dans l'eau à 25 °C avec du Tergitol NP10, un surfactant non ionique, et sur ceux de Pennell *et al.* (1993) qui ont évalué la possibilité d'améliorer la solubilité du dodécane ($C_{12}H_{26}$) dans l'eau à 22 °C avec du Witconol 2722 (aussi connu sous le nom Tween 80), également un surfactant non ionique. Les auteurs ont obtenu les MSR (*Molar Solubilization Ratio*) à l'aide de l'équation 2.7 (c.f. 2.3.3). Ces valeurs sont de 0,16 pour le phénanthrène et 0,62 pour le dodécane.

Enfin, les hypothèses suivantes ont dû être posées pour calculer l'efficacité de désorption des contaminants:

1. La désorption des contaminants a atteint l'équilibre dans chaque élément de volume, la désorption suit une relation linéaire et elle est réversible. Cette hypothèse est valable dans la mesure où elle maximise la quantité de contaminant désorbé.
2. La solubilité aqueuse de l'eicosane est constante avec la température et la solubilité aqueuse du phénanthrène suit une relation exponentielle ($S_w = ae^{bT}$) avec la température.

3. La teneur en matière organique dans le sol est suffisante pour négliger l'adsorption sur la matière inorganique.
4. Les pertes de surfactant par adsorption et par dispersion hors des limites du terrain traité sont négligeables.

3.3 Résultats et discussion

La résolution du système d'équations différentielles (équations 3.5 et 3.6) a été réalisée par un programme informatique en langage de programmation Turbo Pascal 7.0. Le code du programme se trouve à l'annexe E et l'algorithme est présenté à la figure 3.2.

Tableau 3.1 - Constantes et variables utilisées dans le programme informatique

Constantes	Valeurs par défaut	Remarques
• Conductivité thermique du sol	3,1 W/m·°C	Ingersoll, 1988
• Masse volumique du sol sec	2600 kg/m³	Ingersoll, 1988
• Chaleur massique du sol sec	800 J/kg·°C	Ingersoll, 1988
• Temps du traitement	365 jours	
• Teneur en matière organique	5 %	
• Température de l'air ambiant.	10 °C	
Variables d'entrée	**Intervalle de validité**	**Valeurs par défaut**
• Température de la solution lavante	entre 10 et 90°C	50 °C
• Température min. et max. du sol	de −10 à +15 °C	40 °C et 65 °C
• Température initiale du sol	20 °C en deçà de T_{min}	20 °C
• Débit de la solution lavante	de 7×10^{-3} à 10^{-7} cm³/s	0,1 cm³/s
• Concentration en surfactant		2 % v/v
• Concentration en hydrocarbures		50 000 mg/kg
• Type de sol ou composition du sol	% sable, silt et argile	85 % sable, 5 % argile
Variables de sortie	**Précision**	**Intervalle de validité**
• Températures du sol et de l'eau	±0,05°C	entre T_{min} et T_{max}
• Débit de chaleur par pointe chauf.	±1 W/m³	
• Distance entre les pointes chauf.	± 0,05 m	
• Const. de partition sol/eau moyenne		
• Conc. résiduelle en contaminant	± 1 mg/kg	

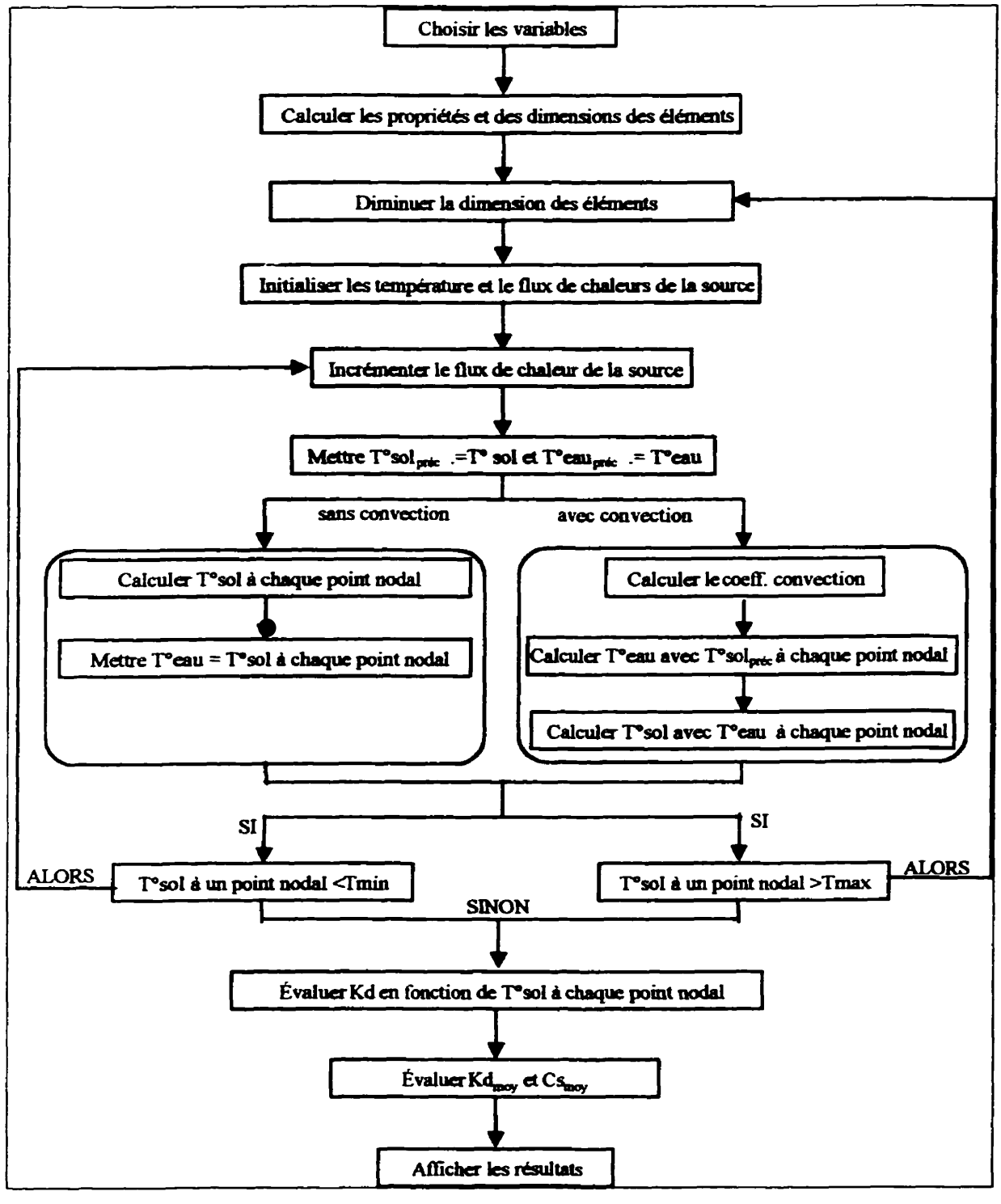


Figure 3.2 - Algorithme du modèle

Le programme, tel qu'il est conçu, permet d'évaluer, pour un volume élémentaire (voir figure 3.1), 121 températures, la quantité de chaleur à fournir à chaque pointe chauffante et la distance entre chacune d'elle de façon à ce que chaque température soit comprise entre un minimum et un maximum. Le tableau 3.1 présente les constantes, les variables d'entrée et de sortie du programme. Le modèle évalue aussi les constantes de partition sol/eau pour un sol contaminé à l'eicosane et au phénanthrène.

3.3.1 Profils de température et débit de chaleur

On présente aux figures 3.3 et 3.4, à titre d'exemple, les profils pour deux températures différentes représentant la moyenne des températures en chaque point du maillage. Les simulations ont été réalisées pour le lavage thermique d'un sol sablonneux ayant 5 % de matière organique et contenant 50 000 mg/kg de n-eicosane. Le lavage est effectué avec de l'eau chauffée à la température moyenne du sol, injectée à un débit de 0,1 cm^3/s par puits. Pour une température moyenne de 75 °C, il faut 63 W/m^3 pour assurer une température constante alors que 31 W/m^3 sont nécessaires pour maintenir le sol à 50 °C. Pour les simulations à 50 °C, une distance de 2 m entre les sources de chaleur permet d'atteindre la température moyenne voulue sans dépasser les limites fixées, alors qu'à 75 °C, les sources de chaleur doivent être distancées d'un mètre. Les limites de température ont été imposées d'une part, en raison de l'importance de conserver la solution de lavage liquide et d'autre part, dans le but d'obtenir un profil de température relativement uniforme et d'éviter les points chauds. Le sol étant un mauvais conducteur de chaleur, il a tendance à conserver la chaleur qu'on lui fournit ce qui explique la forte hausse de température autour de la source de chaleur. Si, pour les mêmes conditions mentionnées plus haut, on augmente le débit de chaleur, l'intervalle de température entre la source et l'extrémité du volume type doit augmenter. La hausse du débit de chaleur accroît la température près de la source, mais pas suffisamment pour compenser la hausse d'énergie. Ainsi, on note une baisse de la température aux limites du volume.

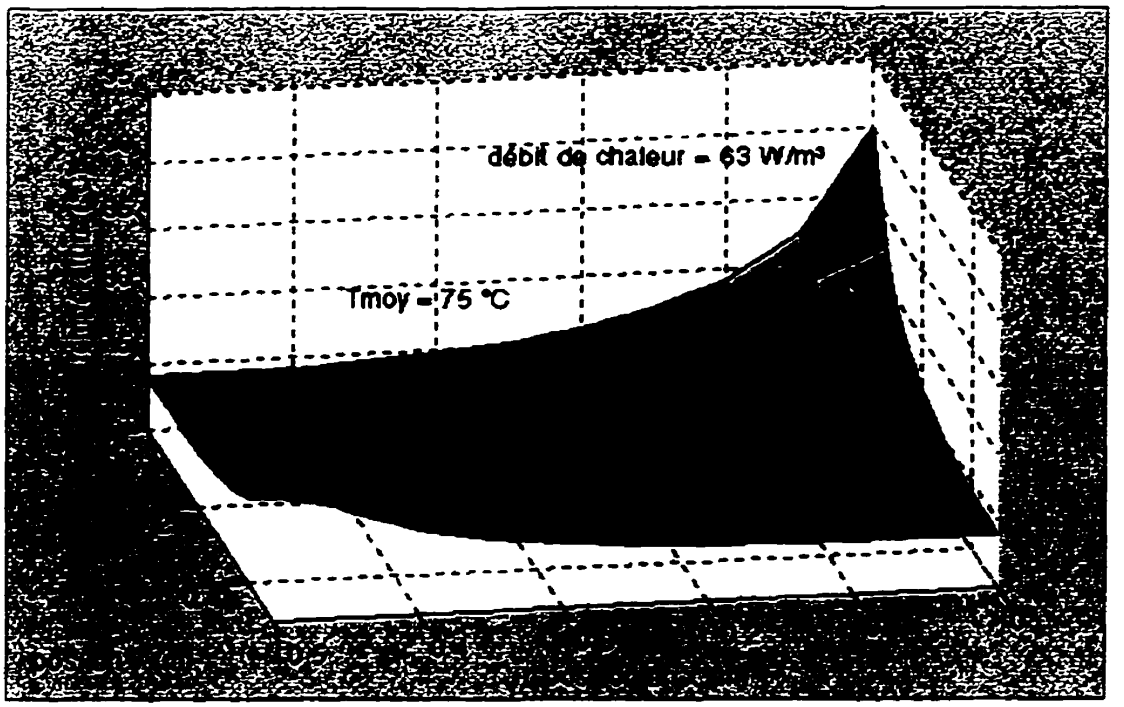


Figure 3.3 - Profil de température lors d'un lavage thermique – 75 °C

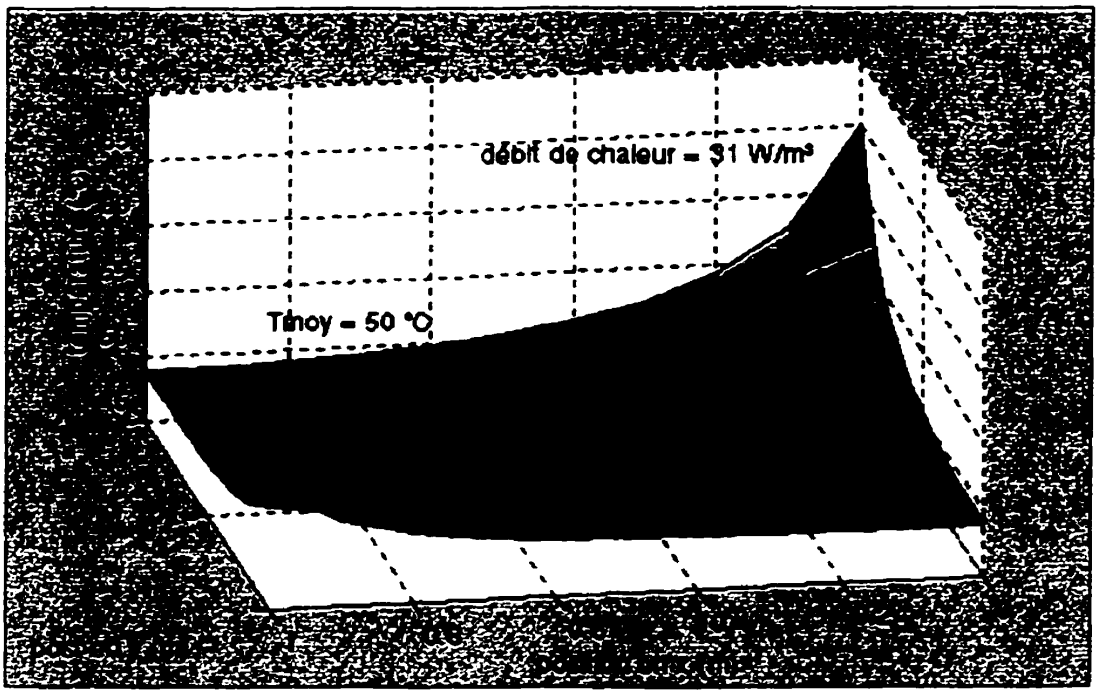


Figure 3.4 - Profil de température lors d'un lavage thermique – 50 °C

Finalement, les pertes de chaleur par la surface ont été évaluées à 2×10^{-9} W/m² à 50 °C et 3×10^{-11} W/m² à 75 °C avec des coefficients de convection de l'air ambiant à la surface du site de $4,5 \times 10^{-13}$ et $5,0 \times 10^{-11}$ W/m² °C. Le reste de la chaleur est perdue par le pompage hors du terrain de l'eau de lavage chauffée.

Il est aussi possible avec le modèle d'étudier l'influence de différents paramètres sur les capacités de chauffage du sol. Tout d'abord, on a observé l'influence du type de sol sur la demande énergétique. En se basant sur la classification des sols proposée par Ingersoll (1988), on confirme que les matériaux ayant des conductivités thermiques élevées requièrent un débit de chaleur plus important pour maintenir la même température moyenne, comme l'illustre le tableau 3.2. Ainsi, plus le sol contient du sable qui a une conductivité thermique élevée, plus il sera un bon conducteur de chaleur.

Tableau 3.2 - Demande énergétique en fonction du type de sol selon les simulations du modèle

Type de sol	Conductivité thermique (W/m·°C)	Porosité	Diamètre moyen (mm)	Température (°C)	Débit de chaleur (W/m³)
Sable	3,46	0,37	0.87	50 75	31 63
Terreau	3,23	0,39	0,42	50 75	29 61
Silt	2,90	0,41	0,074	50 75	28 58
Argile	2,75	0,41	$5,74 \times 10^{-5}$	50 75	27 56

Les simulations ont aussi permis d'étudier l'influence de la température de la solution de lavage au moment de son injection sur le profil de température du sol et sur la demande énergétique. Il en résulte, à prime abord, que le chauffage de la solution de lavage jusqu'à la température moyenne du sol est utile puisque la contribution de l'eau au chauffage du sol lors de son injection est assez importante. En effet, la source de chaleur fournit 31 et

63 W/m³ à 50 et 75 °C respectivement alors que la chaleur apportée par l'eau correspond à 21 et 30 W/m³ à 50 et 75 °C, ce qui correspond à 40 % de la chaleur totale à fournie. Une simulation a été réalisée pour le chauffage à 75 °C avec l'injection d'une solution de lavage à 10 °C avec le même flux de chaleur (63 W/m³). Cependant, on n'a observé qu'une baisse de seulement 1,1 °C dans la température moyenne du sol. Ceci porte à croire qu'il n'en vaut pas la peine de dépenser de l'énergie pour chauffer la solution de lavage avant son injection dans le sol puisqu'elle contribue très peu à hausser la température du sol et qu'elle est rapidement chauffée dans le sol par la source de chaleur.

Des simulations ont aussi été réalisées pour étudier l'influence de la concentration en hydrocarbures dans le sol sur le chauffage. Pour ce faire, les valeurs de conductivité thermique de l'huile usée en fonction de la température fournies par Holman (1990) ont servi à calculer la conductivité globale du sol en considérant que le contaminant occupait une partie des pores normalement saturés en eau. Ainsi, la conductivité de l'huile étant plus faible que celle de l'eau (0,614 W/m·°C pour l'eau et 0,145 W/m·°C pour l'huile usée à 25 °C - Holman, 1990), la présence de contaminant cause une diminution de la conductivité thermique du sol. Par conséquent, un sol fortement contaminé demandera une moins grande quantité de chaleur pour maintenir la même température puisque le contaminant est un plus mauvais conducteur que l'eau et le sol lui-même. Le graphique 3.5 présente quelques débits de chaleur en fonction du niveau de contamination du sol.

Afin de vérifier si l'hypothèse de Combarnous et Bories (1975) disant que la température de l'eau et du sol étaient égales lorsque la convection est négligée, le profil de la température de l'eau a été évaluée en même temps que celui du sol. Les figures 3.6 et 3.7 présentent donc les températures de l'eau en fonction de la position et de la température du sol. On remarque facilement que la température de l'eau est nettement plus chaude que le sol. Ainsi, on serait porté à croire que le phénomène de convection dans le sol n'est pas négligeable.

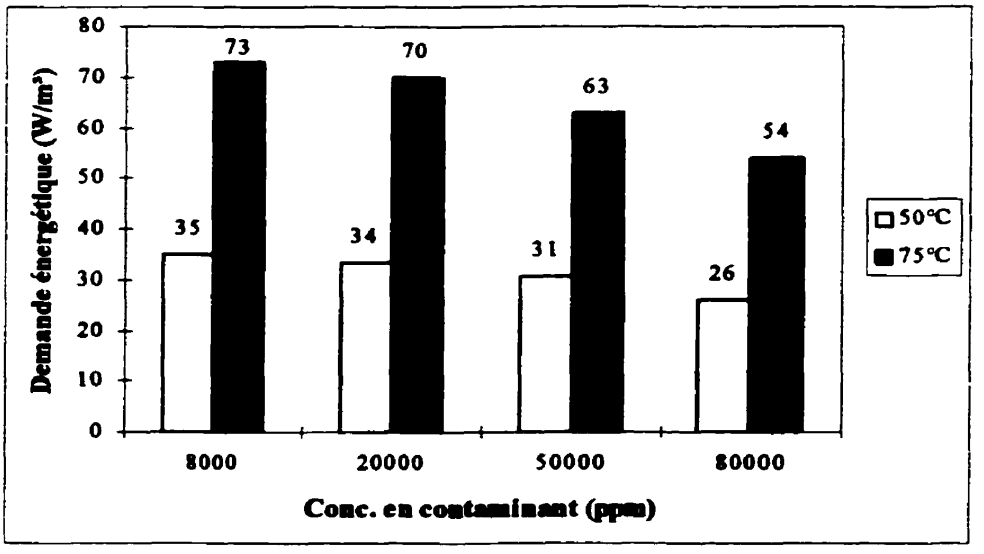


Figure 3.5 - Influence de la contamination sur la demande énergétique

Cependant, des simulations ont été réalisées avec les équations considérant le transfert de chaleur par convection. L'équation proposée par Combarnous et Bories (1975) (voir équation 2.4) a été choisie parmi les cinq correlations présentées dans la revue de littérature (c.f. 2.2.3). Il s'agissait de l'équation la plus appropriée en terme de critères d'applicablité et cette équation donne les plus fortes valeur du coefficient de convection, ce qui permet de maximer l'effet de convection. Le coefficient de convection moyen a pu être estimé à 2 W/m²·°C pour une température de 50 °C et à 20 W/m²·°C pour une température de 75 °C. Le débit d'écoulement de la solution de lavage (0,1 cm³/s) et le diamètre des particules (0,87 mm) étant faibles, les coefficients de convection ne sont pas très élevés. Ainsi, l'apport de la convection au chauffage du sol n'est pas très important.

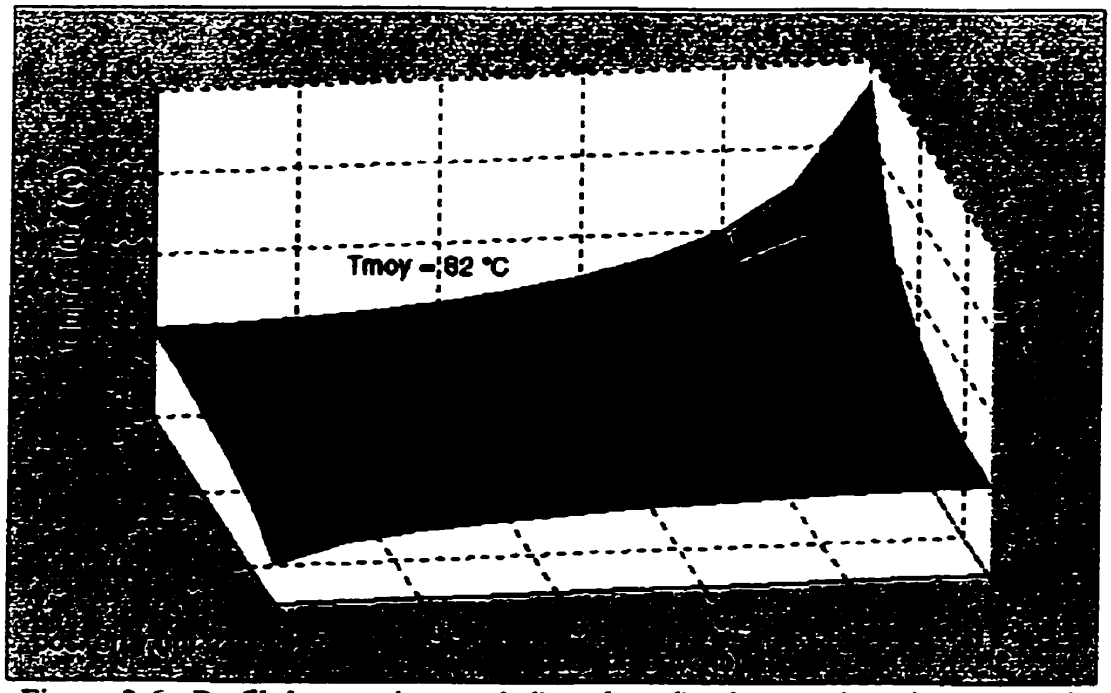


Figure 3.6 - Profil de température de l'eau lors d'un lavage thermique à 75 °C

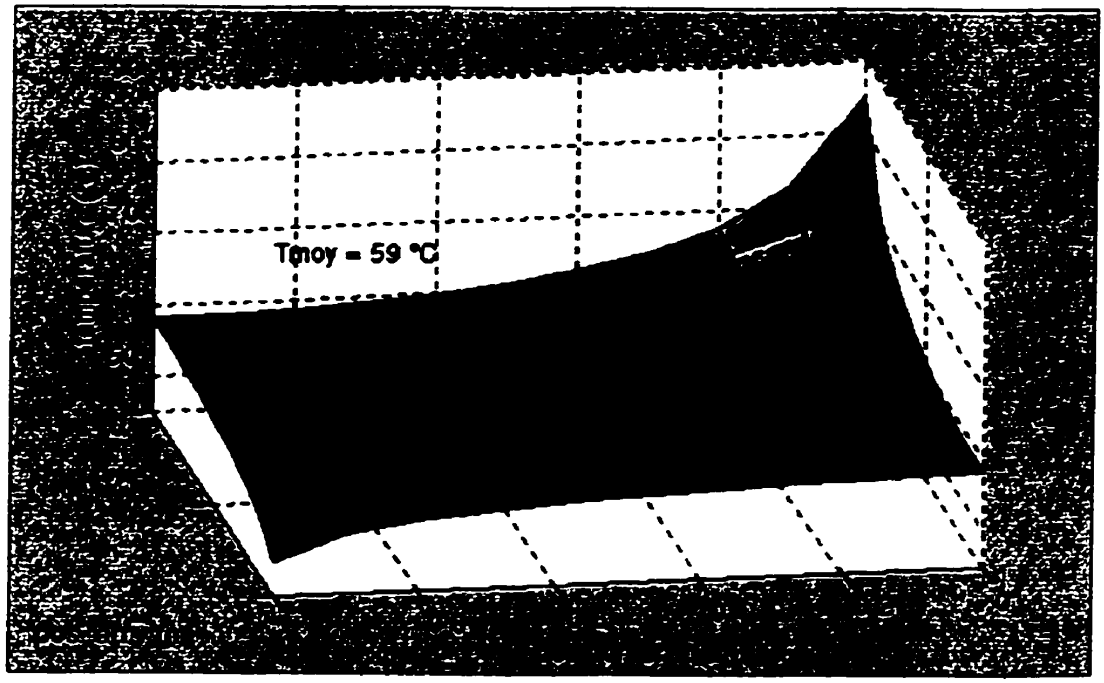


Figure 3.7 - Profil de température de l'eau lors d'un lavage thermique à 50 °C

En effet, la chaleur moyenne de convection à 50 °C équivaut à 1,2 W/m³ alors qu'elle vaut 0,5 W/m³ à 75 °C. Le fait que le transfert de chaleur par convection est plus important à 50 °C, là où le coefficient de convection est plus faible signifie qu'à 50 °C la différence de température entre l'eau et le sol est plus élevée qu'à 75 °C même si elle demeure faible (1 °C). On remarque que l'écart de température entre le sol et l'eau est moins important lorsqu'on inclut le terme de chaleur de convection dans le bilan de chaleur. Ceci découle du fait que l'eau en mouvement est refroidie par le sol à plus basse température et que le sol, de son côté, est réchauffé par l'eau chaude en mouvement. Ainsi, l'importance du phénomène de convection ne dépend pas uniquement du coefficient de convection, mais aussi du gradient de température entre le sol et l'eau de lavage. Enfin, même au débit d'injection de la solution de lavage le plus élevé possible (1 cm³/s), le coefficient de convection est assez faible (247 W/m²·°C à 75 °C) et le transfert de chaleur par convection pourrait facilement être négligé.

Par ailleurs, pour la résolution des équations différentielles, l'hypothèse de négliger la présence de vapeur dans les pores du sol avait été émise. Toutefois, si l'on ne se fie uniquement qu'aux températures de l'eau lorsque la convection est négligée, il est difficile de confirmer une telle hypothèse (températures supérieures à 100°C en plusieurs points). Par contre, avec convection, l'écart entre les températures du sol et de l'eau est nettement réduit (de 1 à 5 °C au lieu de 15 °C) et les températures de l'eau s'en voient diminuées en deçà de 100 °C en tous points. Quoique la présence de convection n'ait pas un effet marqué sur le profil de température du sol, l'influence de la convection sur la température de l'eau de lavage est notable.

3.3.2 Précision et convergence

La méthode itérative de Gauss-Seidel a été utilisée pour assurer la convergence des températures et se résume en trois étapes décrites ci-après.

1. L'évaluation des valeurs de départ pour les températures du sol et de l'eau.
2. Le calcul des températures du sol et de l'eau à l'aide des équations différentielles.
3. La répétition de l'étape 2 jusqu'à ce que le critère de convergence soit respecté, c'est-à-dire, $e = 0{,}00001 \geq \left| \frac{T_{i_{n-1}} - T_{i_n}}{T_{i_n}} \right|$

Il est à noter que la précision de la solution ne dépend pas du critère de convergence uniquement. Elle peut parfois être améliorée en diminuant les dimensions des éléments (Δx et Δy). À la base, l'erreur de la méthode de différences finies pour une dérivée première est de l'ordre de $(\Delta x/L)^2$. Ainsi, l'erreur augmente avec le nombre de point nodaux et il est important de vérifier que même avec un maillage plus petit, la solution converge toujours vers la même valeur. Chaque nouvelle simulation a été effectuée avec 121, 441, 961, 1681 et dans certains cas 2601 points nodaux pour s'assurer de la convergence de la solution vers la bonne valeur. Enfin, la valeur de départ peut influencer la vitesse de résolution du système d'équations différentielles. Une bonne approximation au départ permet de converger plus rapidement et une valeur très éloignée de la valeur réelle pourrait fair diverger la solution. Pour s'assurer de la convergence, il est recommandé d'essayer différentes valeurs de départ avec différents maillage.

La méthode de relaxation a aussi été utilisée pour améliorer et atteindre plus facilement la convergence lors de certaines simulations. Cette façon de procéder est une simple modification de la méthode de Gauss-Seidel qui se résume à corriger la nouvelle valeur comme suit:

$$x_i^{nouveau} = \lambda\, x_i^{nouveau} + (1 - \lambda) x_i^{précédent} \quad \text{avec } \lambda = 0{,}7 \text{ dans ce cas-ci} \qquad \textbf{3.13}$$

Lorsque λ est situé entre 0 et 1, la modification est appelée sous-relaxation et permet d'amener un système divergent vers des résultats qui convergent ou de réduire les oscillations de la solution lors des calculs.

En plus des erreurs découlant des approximations, d'autres erreurs peuvent être amenées par l'évaluation des propriétés des composés. En effet, il est justifié de considérer la conductivité thermique d'un matériau constante avec la température, cependant, ceci entraîne une erreur de 5 à 10 % sur un intervalle de 100 °C . De plus, puisque l'estimation du coefficient de convection ne peut seulement être basé que sur des relations empiriques, son erreur peut facilement être de 20 % (Holman, 1990).

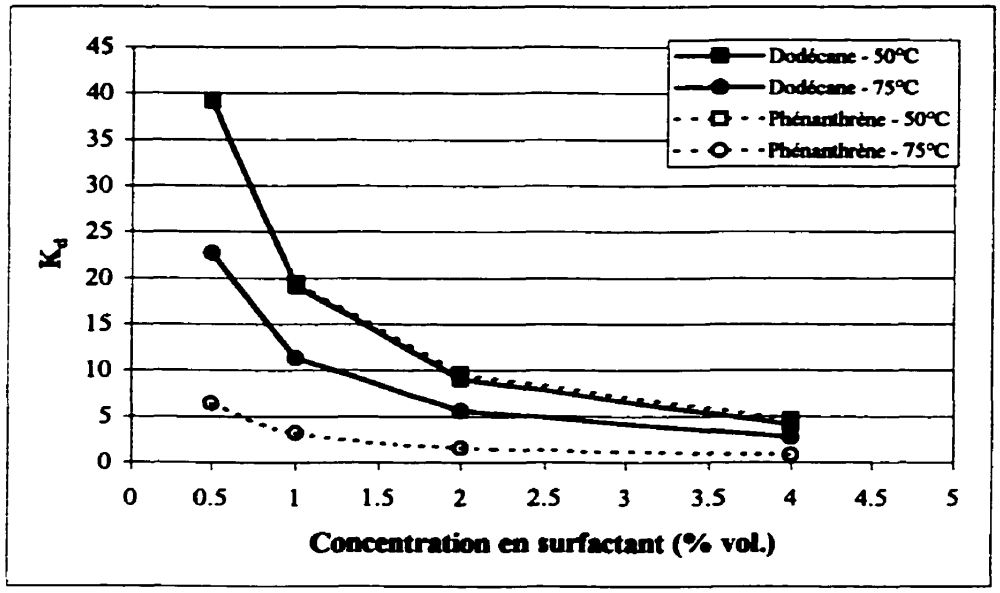
3.3.3 Désorption des hydrocarbures

Le modèle a aussi été conçu pour relier l'efficacité du lavage thermique à la température du sol et de la solution lavante. Tel que décrit dans la section précédente, les constantes de partition (K_d) ont été évaluées pour le lavage d'un sol contaminé au n-eicosane, en supposant sa solubilité aqueuse constante avec la température, et au phénanthrène, avec solubilité constante et variable. Puisque le coefficient de partition sol/eau devrait diminuer et la solubilité aqueuse augmenter avec la température, le fait de considérer la solubilité aqueuse constante a pour effet de surévaluer K_d ce qui minimise la désorption. L'examen du tableau 3.3 confirme que la hausse de la solubilité avec la température amplifie de beaucoup la diminution de K_d. En effet, la constante de partition sol/eau calculée avec la solubilité variable baisse de 96 % entre 75 et 25 °C alors que les deux autres coefficients (calculés avec solubilité constante) diminuent seulement de 66 %. Notons aussi que, comme les températures du sol et de l'eau ne sont pas égales, les

constantes de partition ont été évaluées à la plus faible température, c'est-à-dire à celle du sol.

Tableau 3.3 - Vérification de l'hypothèse de solubilité aqueuse constante avec la température lors de l'évaluation de K_d

Temp. sol (°C)	phénanthrène				n-eicosane	
	S_w (× 10^3 µmol/L)	K_d	S_w (× 10^3 µmol/L)	K_d	S_w (× 10^3 µmol/L)	K_d
25	6,18	1150	6,18	3989	6,72	1784
50	20,80	204	6,18	2336	6,72	104484
75	73,11	33	6,18	1351	6,72	60428



Les constantes de partition sol/eau sans surfactant n'ont pas été ajoutées au graphique afin d'alléger celui-ci. Les voici: pour le phénanthrène, 203 à 50 °C et 33 à 75 °C et pour le dodécane, 104484 à 50 °C et 60428 à 75 °C.

Figure 3.8 - Influence de la concentration en surfactant sur la désorption d'hydrocarbures selon les simulations du modèle

Tel que montré par la figure 3.8, la constante de partition sol/eau diminue exponentiellement avec la concentration en surfactant. Ainsi, par exemple, on a pu dissoudre 14 % du phénanthrène et du eicosane initiaux avec 2 % v/v en surfactant, en

comparaison à 0,8 et 0,002 % sans surfactant à 50 °C. D'autre part, le tableau 3.4 donne une idée de l'économie sur le temps de traitement que peut amener l'usage de surfactant. Des traitements par lavage thermique à 50 °C de cinq et vingt ans sont nécessaires pour obtenir les mêmes concentrations résiduelles en phénanthrène que lors d'un traitement de un an avec 0,5 et 2 % v/v de surfactant respectivement. Cependant, l'eicosane étant très peu soluble dans l'eau sans surfactant, un lavage thermique d'une durée supérieure à 20 ans serait nécessaire pour égaler l'efficacité d'un traitement avec surfactant.

Tableau 3.4 - Effet de l'utilisation du surfactant sur la durée du lavage thermique à 50 °C (concentration initiale en HC dans le sol: 50 000 mg/kg)

		K_d				
Conc. en surfactant		0 % v/v	0,5 % v/v	0 % v/v	2 % v/v	0 % v/v
n-eicosane	Durée	1 an	1 an	+ 20 ans	1 an	20 ans
	Conc. sol (mg/kg)	49999	49399	> 49400	42586	> 43000
phénanthrène	Durée	1 an	1 an	5 ans	1 an	20 ans
	Conc. sol (mg/kg)	49694	48060	48126	42920	43010

Suivant les valeurs de MSR, la présence de surfactant affecte de façon beaucoup plus importante la dissolution de l'eicosane que celle du phénanthrène, même si ce dernier est plus facile à désorber sans surfactant. Cependant, il faut rappeler que la valeur du MSR utilisée pour l'eicosane est en réalité celle obtenue pour la solubilisation du dodécane. Ce dernier est, d'une part, plus soluble que l'eicosane ($3,7 \times 10^{-7}$ pour le dodécane et $1,9 \times 10^{-7}$ pour l'eicosane – en % mass. à 25 °C – Lide, 1998) et d'autre part probablement plus facile à désorber que l'eicosane. En outre, les valeurs de MSR utilisées ont été obtenues pour une température de 25 °C et l'on a présumé que cette valeur suivait une relation linéaire avec la température. Par conséquent, l'effet (positif ou négatif) que la température pourrait avoir sur l'efficacité du surfactant à solubiliser les contaminants n'a pas pu être considéré dans cette étude. Enfin, l'évaluation de la désorption apportée

par la présence de surfactant en solution aqueuse dépend beaucoup de la relation contaminant/surfactant et peut difficilement être extrapolée pour d'autres composés à d'autres conditions d'opération. Toutefois, il est prudent d'affirmer que peu importe le surfactant ou les conditions d'opération, l'usage d'un agent tensioactif peut grandement améliorer le rendement général d'un procédé de lavage en diminuant la constante de partition sol/eau.

L'influence de la température sur la désorption a aussi été observée et a montré que celle-ci avait un effet important sur la récupération des contaminants en phase aqueuse. Le tableau 3.5 présente les coefficients de partition à différentes températures en supposant l'atteinte de l'équilibre de désorption. On a pu remarquer que la température affecte grandement à la baisse la constante d'équilibre. Par conséquent, il faudrait plus de 20 ans de lavage thermique sans surfactant et 12 ans avec 2 % v/v de surfactant (Tergitol NP10) sans chauffage pour égaler la quantité recueillie de phénanthrène après un an de lavage à 50 °C.

Tableau 3.5 - Influence de la température sur la constante de partition sol/eau après 1 an de traitement sans surfactant selon les simulations du modèle

Température (°C)	K_d	
	Eicosane	Phénanthrène
10	279478	3556
25	178407	1150
50	104484	203
75	60429	33

Enfin, l'influence du type de sol et de la concentration en contaminant sur la constante de partition sol/eau ne peut pas vraiment être étudiée ici puisque beaucoup d'autres facteurs doivent êtres considérés si l'on veut mesurer ces effets. Par exemple, la quantité de matière organique joue un rôle primordial dans l'adsorption des contaminants et le type de sol peut avoir des incidences sur la quantité de matière organique qu'on y trouve. Ensuite l'âge de contamination, les mouvements et la répartition des contaminants dans le sol

peuvent influencer l'adsorption et la désorption et ce sont des facteurs qui ne sont pas considérer ici.

Somme toute, les résultats des simulations obtenus dans cette partie du projet pourront être utilisés pour réaliser l'analyse économique (chapitre 4). Les débits de chaleur trouvés pour différentes températures moyennes serviront à établir les coûts reliés au chauffage. Les simulations ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres comme le type de sol, le niveau de contamination et le phénomène de convection sur la demande énergétique en plus de l'effet de la température et du surfactant sur la désorption des hydrocarbures. Suite à cette étude, il est plus facile de déterminer si un site est propice à un traitement par lavage thermique et le prochain chapitre, l'analyse économique, permettra de dire à quel coût ce traitement peut être réalisé.

CHAPITRE 4 - ANALYSE ÉCONOMIQUE

L'analyse économique est un complément essentiel à l'étude de faisabilité du procédé de lavage thermique de sols contaminés aux hydrocarbures lourds. Puisque ce projet consiste à étudier la faisabilité de combiner deux technologies ayant déjà fait leurs preuves, l'évaluation des coûts se voit donc comme une bonne suite aux démarches réalisées précédemment. Cette analyse économique possède deux objectifs principaux. Tout d'abord, elle permettra de comparer les coûts des différents modes de chauffage possibles afin de proposer le système le plus économique, et dans un deuxième temps, de situer cette nouvelle technologie par rapport aux autres déjà existantes pour juger de sa compétitivité sur un marché déjà saturé.

Ce chapitre comporte trois sections; la première comprend une présentation des différents modes de chauffage possibles. Ensuite, la deuxième section présente l'évaluation des coûts reliés à la source d'énergie. Enfin, on présente l'estimation des coûts pour le lavage thermique avec injection de vapeur et on termine par une discussion faisant état de la situation économique du procédé de lavage thermique par rapport aux autres traitements.

4.1 Mode de chauffage

Puisqu'une hausse de température augmente la mobilité et la volatilité des composés chimiques, le chauffage d'un sol contaminé aux hydrocarbures lourds est utilisé pour favoriser le déplacement du contaminant dans le but de le recueillir sous forme gazeuse ou liquide. Le chauffage du sol *in situ* est un traitement de sol en soi et les modes de chauffage décrits ci-après sont inspirés des technologies déjà existantes. Le tableau 4.1

complète les descriptions des procédés thermiques en présentant les exigences et les équipements requis pour chaque technologie.

- Injection de vapeur

La vapeur d'eau est une source de chaleur bien connue et facilement disponible. La chaleur latente dégagée lors de la condensation de la vapeur injectée dans un sol sert au chauffage d'un site. L'injection de vapeur peut constituer un traitement de sol en soi. La hausse de température provoquée par la présence de vapeur favorise la volatilisation des contaminants volatils et semi-volatils. La température du sol dépendra de la pression de la vapeur injectée (typiquement entre 135 et 240 kPa) qui elle dépendra du type et de la profondeur de la zone contaminée (Balshaw-Biddle, 1998). Les mêmes techniques d'injection de vapeur peuvent être utilisées pour le chauffage du sol lors du lavage thermique. Ainsi, il existe deux façons d'injecter la vapeur à travers un terrain contaminé. Tout d'abord, on peut installer deux séries de puits verticaux, l'une servant à l'injection de la vapeur proprement dite et l'autre servant à l'extraction de la vapeur et du condensat à l'aide d'une pompe à vide. Dans un deuxième temps, il est possible de forer des conduites horizontales pour y injecter la vapeur dans la zone contaminée. Une pompe à vide recueille à la surface, par des puits verticaux, la vapeur et le condensat. Le système de récupération de la vapeur par pompe à vide pourrait être couplé aux puits de récupération de l'eau de lavage, puisque de toutes façons, la vapeur condensée devra être traitée tout comme l'eau de lavage (Smith et Hinchee, 1992). Toutefois, cette technique de chauffage hausse de façon considérable le volume de liquide à traiter, ce qui demande des équipements de traitements des eaux usées plus volumineux.

- Injection d'air chaud

Une hausse de température du sol peut être réalisée par l'injection d'air comprimé (120 - 650 °C à 1,34 - 3,8 atm) sous un site contaminé où la remontée de l'air dans le sol favorise la volatilisation et/ou l'oxydation des composés volatils et semi-volatils. Le

chauffage du sol provoque l'évaporation de l'eau en début de traitement ce qui fait hausser la porosité et la perméabilité du sol, facilitant alors le passage de l'air à des températures plus chaudes (Nyer, 1996). Le chauffage du sol par injection d'air chaud est très similaire à l'injection de vapeur d'eau, mais l'utilisation d'air a l'avantage de ne produire aucun condensat lors du refroidissement. Cependant, lorsque couplé au lavage thermique, le traitement d'un condensat ne demande aucune installation supplémentaire puisque celui-ci est combiné à l'eau de lavage, tandis qu'un effluent gazeux contaminé plus volumineux exige des équipements de traitement des gaz beaucoup plus gros. De plus, l'air chaud est désavantagé par ses propriétés thermiques moins favorables. L'air ayant une capacité calorifique inférieure à l'eau (1,0 kJ/kg·°C pour l'air et 1,9 kJ/kg·°C pour la vapeur - Felder et Rousseau, 1986), on doit utiliser de gros débits ou chauffer l'air à des températures élevées pour fournir la même quantité d'énergie que la vapeur. De plus, en condition saturée, l'injection d'air chaud n'est pas recommandée en raison des différences entre les capacités calorifiques de l'air et de l'eau et de l'humidification éventuelle de l'air (Nyer, 1996).

- Injection d'eau chaude

L'essence même du lavage de sols *in situ* est d'injecter de l'eau dans le site. Le procédé de lavage thermique, tel qu'imaginé, consiste à injecter de l'eau chaude en plus de chauffer le sol. Il est bien évident que l'injection d'eau chaude seule peut contribuer à hausser la température du sol. Cependant, l'ajout d'eau à une température inférieure à 100 °C ne peut contribuer efficacement à hausser de façon significative la température d'un terrain initialement à 10 °C (Davis, 1998b). Pour y arriver, une grande quantité d'eau devra être requise. Si le lavage est effectué avec un surfactant, l'utilisation d'un grand débit d'eau hausse de façon importante les coûts du traitement.

Pour ces raisons, cette technique ne sera pas considérée dans l'analyse économique.

- Insertion d'antennes pour le chauffage par fréquence radio ou par micro-ondes

L'insertion d'antennes dans un site contaminé est utilisé pour hausser la température du sol, soit pour volatiliser ou déplacer les contaminants dans le but de les recueillir. Cette technique peut amener la température du sol jusqu'à 400 °C. Le sol est chauffé par l'induction d'un champs électromagnétique dans les fréquences radio (45 Hz à 10 GHz) entre les antennes. Un émetteur radio modifié envoie l'énergie à une série d'antennes sources insérées verticalement dans le sol ou déposées à la surface. Les conduites entourant les antennes peuvent même servir de puits d'injection ou de récupération de l'eau et/ou des gaz (Smith et Hinchee, 1992; Grubb et Sitar, 1995; Nyer, 1996). Par ailleurs, le chauffage du sol par micro-ondes s'est avéré une technologie prometteuse pour la volatilisation de composés polaires. L'utilisation de fréquences plus élevées permet l'atteinte d'un plus haut taux de chauffage que lors de l'usage de fréquences radio. Des antennes insérées dans le sol alimentées par une génératrice de micro-ondes permettent d'atteindre les mêmes températures, mais en moins de temps et avec moins d'énergie. Cependant, cette technologie étant une application relativement nouvelle pour le traitement des sols contaminés, elle ne sera pas considérée dans l'analyse économique.

- Insertion d'électrodes pour le chauffage par résistance

L'insertion d'électrodes peut permettre le chauffage du sol à des températures allant de 100 à 2000 °C, permettant de volatiliser, déplacer, oxyder ou vitrifier les contaminants. En utilisant la matrice de sol comme conducteur, un courant électrique continu ou alternatif est appliqué entre les électrodes insérées verticalement dans la zone contaminée. La température du sol est contrôlée par l'intensité du voltage envoyé. C'est l'humidité du sol qui sert d'élément conducteur pour amorcer le chauffage. Le sol étant un mauvais conducteur, la résistance à la propagation du courant électrique dans le sol générera de la chaleur. Toutefois, il est difficile avec cette technique d'obtenir un chauffage uniforme en raison de l'évaporation de l'eau en cours de traitement. La disposition des électrodes est un élément clé du bon fonctionnement de cette technique (Smith et Hinchee, 1992; Nyer,

1996). Les électrodes peuvent être de simples tiges ou conduites en métal et peuvent même servir de puits d'injection ou de récupération de l'eau et/ou des gaz.

- Insertion de résistances chauffantes

Il est aussi possible d'insérer dans un site des résistances chauffantes qui assureront le chauffage du sol par conduction. L'insertion directe de la source de chaleur permet un chauffage rapide du sol. Cependant, on note une baisse du taux de chauffage avec le temps en raison de l'évaporation de l'eau qui provoque simultanément une diminution de la résistance électrique et de la conductivité thermique de sol. Cette technologie est souvent combinée au chauffage par résistance où les résistances chauffantes démarrent le chauffage et servent d'électrodes pour le passage d'un courant électrique par la suite (Smith et Hinchee, 1992).

Le modèle présenté au chapitre 3 a été conçu en deux dimensions et les débits d'eau et de chaleur doivent demeurer constants en tous points sur un même plan horizontal à une profondeur donnée. Ainsi, le système de chauffage considéré dans le modèle doit fournir un flux de chaleur constant horinzontalement. Parmi les quatre technologies étudiées dans l'analyse économique, deux d'entre elles satisfont ce critère, soient l'insertion de résistances chauffantes et d'électrodes. Cependant, il est aussi possible de fournir un flux de chaleur quasi constant horizontalement avec l'injection de vapeur ou d'air chaud en modifiant la configuration des puits. En effet, en installant plusieurs puits à différentes profondeurs, en variant la longueur de la partie crépinée ou le matériau des tuyaux, il est possible d'assurer un chauffage uniforme sur toute la profondeur du site en traitement. De toutes façons, il est d'ailleurs préférable d'avoir un chauffage le plus uniforme possible afin d'offrir un traitement qui récupérera les contaminants également sur tout le site.

Tableau 4.1 - Exigences et équipements requis pour différents modes de chauffage

Modes de chauffage	Exigences	Équipement requis
Injection de vapeur	• débit de vapeur < 2270 kg/h • P vapeur < 1,7 atm • vapeur assez près de la saturation (Gopinath et Gemar, 1995) • perméabilité suffisante	• chaudière • pompe d'alimentation • pompe à vide • condenseur • carburant
Injection d'air chaud	• faible teneur en eau • perméabilité suffisante (> 10^{-5} cm/s)	• soufflante ou compresseur • brûleur • carburant
Insertion d'électrodes pour le chauffage par résistance	• < 20 % eau p/p (Grubb et Sitar, 1995)	• électrodes • génératrice ou source d'électricité
Insertion d'antennes pour le chauffage par fréquence radio	• conductivité électrique suffisante (> 2-5 % p/p de cations alcalins (Na, K) (Hansen et Timmerman, 1992)	• antennes et conduites • ligne de transmission • émetteur radio
Insertion de résistances chauffantes	• K > 10^{-4} cm/s (USEPA, 1991)	• résistances • génératrice ou source d'électricité

Si l'on réfère à la méthodologie pour l'évaluation des coûts d'un nouveau procédé d'assainissement des sites décrites dans la revue de littérature (c.f. 2.4.1), les deux premières étapes ont été réalisées à ce point-ci. Les technologies sur lesquelles s'appuient le lavage thermique ont été identifiées. Il s'agit bien sûr du procédé de lavage *in situ*, qui a été largement détaillé à la section 2.1.1, combiné avec l'une des techniques de chauffage du sol décrites ci-haut (étape 1). Puisque que l'on souhaite tout d'abord comparer les coûts reliés au chauffage, le tableau 4.1 fait ressortir seulement les équipements et les modes d'approvisionnement en énergie qui diffèrent d'une technologie à l'autre (étape 2). La troisième et quatrième étape de la méthode d'évaluation consistent à estimer les performances et les coûts de chacune des technologies de base. Ceci fera l'objet de la section suivante où l'on présente l'analyse des coûts reliés à la source d'énergie en fonction des performances thermiques de chaque technique de chauffage.

4.2 Évaluation des coûts reliés au chauffage

Tel que décrit dans la revue de littérature (c.f. 2.4.1), les coûts associés à un procédé d'assainissement de sites contaminés sont divisés en deux catégories, soient les coûts en capital, reliés aux dépenses fixes, et les coûts d'opération variables qui fluctuent avec le volume à traiter. Toutefois, seuls les coûts d'opération liés à l'apport énergétique seront évalués pour le traitement d'un site fictif ayant les caractéristiques décrites au tableau 4.2. Le débit de chaleur requis a été évalué à l'aide du modèle décrit au chapitre 3.

Tableau 4.2 - Caractéristiques du site fictif pour l'évaluation des coûts

Site		
Superficie du site:	100 m²	
Profondeur du site et de la contamination:	10 m	
Contamination en C_{10}-C_{50}:	50 000 mg/kg	
Type de sol:	sablonneux	
Porosité du sol:	30 %	
Traitement		
Température moyenne du sol:	50 °C	75 °C
Concentration en Witconol SN70:	0 % v/v	0 % v/v
Débit d'injection de la solution lavante:	1 cm³/s	1 cm³/s
Chaleur requise par pointe chauffante:	310 W	630 W
Distance entre les pointes chauffantes:	2 m	1 m

Les figures 4.1 et 4.2 ainsi que le tableau 4.3 présentent la quantité d'énergie requise pour le chauffage et les coûts d'opération en fonction du temps, pour les quatre techniques de chauffage à l'étude. Les paramètres du site et du traitement ainsi que le débit de chaleur et la distance entre les pointes chauffantes proviennent des simulations du modèle (c.f. 3.3.1) et correspondent aux exemples présentées aux figures 3.3 et 3.4. Le mode de chauffage par électricité englobe à la fois le chauffage par courant électrique et par fréquence radio puisqu'ils ont peu de différences au niveau de l'apport énergétique. En outre, on présente les coûts reliés à la production de vapeur saturée à 2,4 atm dans une chaudière alimentée au gaz naturel ou au mazout et ceux reliés à la production d'air

chaud à 121 °C par un brûleur fonctionnant au gaz naturel ou au mazout. Enfin, on estime le coût de résistances chauffantes en acier d'un diamètre de 1 cm et d'une longueur de 5 m, couvrant ainsi la moitié de la zone contaminée. La conception des techniques de chauffage a été inspirée de procédés déjà existants décrits dans la littérature. Les coûts des sources énergétiques (électricité, mazout et gaz naturel) sont valides en date du 1er septembre 1998. L'annexe F présente les calculs détaillés de l'évaluation économique liée au chauffage du sol.

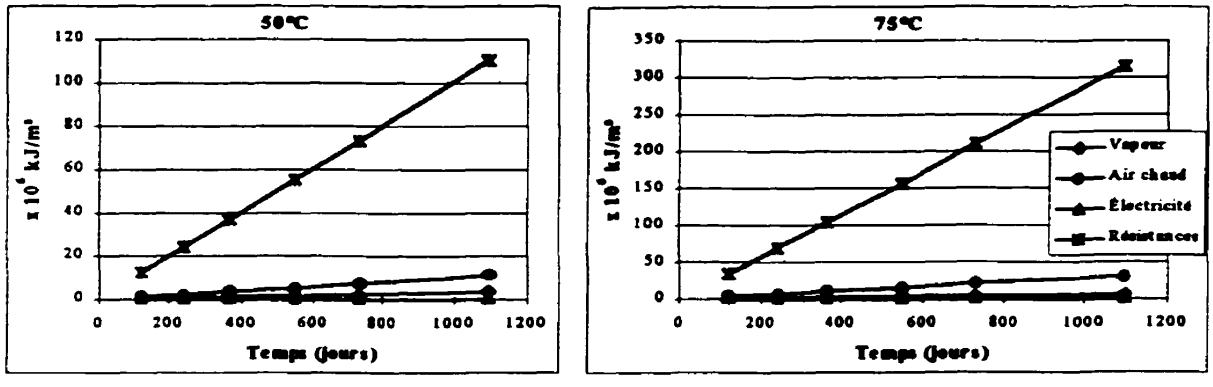


Figure 4.1 - L'énergie à fournir pour le chauffage du sol selon différents modes en fonction du temps de traitement

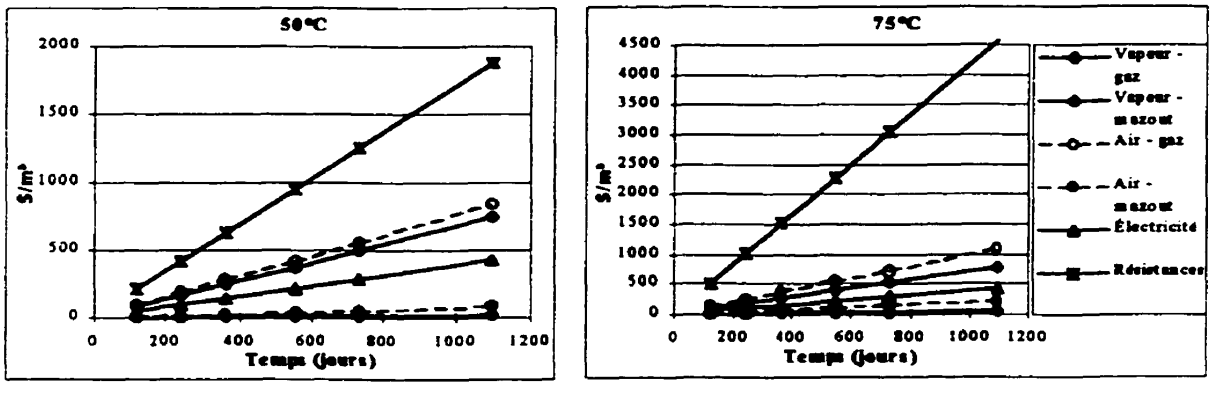


Figure 4.2 - Évolution des coûts de chauffage avec le temps de traitement

Tableau 4.3 - Coûts du chauffage selon différents modes pour le traitement par lavage thermique de 1000 m³ pendant un an

	1000 m³ - 1 AN	
	50°C	75°C
Électricité	142 400 $	143 500 $
Résistances	627 000 $	1 524 800 4
Vapeur (mazout)	8 200 $	167 00 $
Vapeur (gaz naturel)	247 200 $	262 400 $
Air chaud (mazout)	26 300 $	74 400 $
Air chaud (gaz naturel)	279 600 $	366 100 $

Les graphiques précédents comparent la quantité d'énergie à fournir et le coût de chaque technique pour assurer le même chauffage du sol. Il est important de préciser que les débits de chaleur correspondent à une opération en régime permanent et que la chaleur requise pour le démarrage n'a pas été considérée. L'utilisation de résistances chauffantes est la technique la plus dispendieuse en raison du nombre important de fils chauffants requis (4 résistances / 10 m³). L'air ayant la plus faible capacité calorifique, le chauffage par injection d'air chaud s'avère être une technologie énergivore et relativement coûteuse. La vapeur et le passage d'un courant électrique directement dans le sol semblent donc être des techniques de chauffage abordables et équivalentes d'un point de vue économique. Enfin, il en coûte plus cher d'opérer des équipements au gaz naturel qu'au mazout. Cependant le coût des produits pétroliers fluctuent avec les caprices de l'économie internationale et le prix du gaz naturel était particulièrement élevé au moment de la réalisation de l'analyse économique.

Toutefois, cette évaluation des coûts n'est basée que sur les dépenses reliées à l'apport énergétique dédié au chauffage. Chaque technique requiert des dépenses pour les équipements et l'alimentation en énergie ainsi que pour le forage et l'installation du site. Dans le cas de l'application du lavage thermique, les coûts pour le forage seront partagés sinon englobés totalement par le budget alloué à la partie lavage du traitement car, à l'exception du chauffage par résistances chauffantes, les puits d'injection et d'extraction

pour l'eau de lavage peuvent être partagés avec ceux servant au chauffage. En outre, le chauffage par résistances requiert un grand nombre de fils ce qui fait hausser les coûts encourus par le forage. Cependant, cette technique, tout comme le passage de courant électrique, ne demande pas d'énergie supplémentaire pour alimenter des pompes et l'équipement requis est généralement moins coûteux que celui exigé par la production et le transport de la vapeur et de l'air chaud. D'ailleurs, Kasevich (1998) estime que pour un procédé de chauffage électrique, l'alimentation en énergie peut représenter de 75 à 80 % des coûts totaux. D'autre part, Buettner et Daily (1995) soutiennent que, quoique du point de vue énergétique le chauffage par courant électrique et par fréquence radio soient équivalents, le coût des équipements permettant la conversion d'énergie, l'émission et la transmission d'ondes radio s'avèrent plus coûteux.

Cette analyse économique n'a pas la prétention d'être précise ou incontestable. Les détails de conception n'ont pas été considérés exhaustivement, en particulier lors de l'évaluation économique des installations électriques. De plus, les coûts dépendent grandement du type de contaminants et des caractéristiques du sol et du terrain. Enfin, cette évaluation a été réalisée pour une opération en régime permanent. Toutefois, beaucoup de dépenses sont souvent engendrées lors du démarrage du procédé où les taux de chauffage varient dans le temps. De plus, la possibilité d'un chauffage intermittent, qui est souvent utilisé dans l'industrie, n'a pas été évaluée.

Enfin, les deux technologies prometteuses et avantageuses économiquement pour le chauffage du sol lors du lavage thermique sont sans doute l'injection de vapeur et l'insertion d'électrodes pour le chauffage par électricité. Chacune des deux technologies offre des atouts qui s'adaptent bien à la combinaison de ces techniques à celle du lavage *in situ*. Les deux technologies permettent de réduire les coûts en admettant l'injection, l'extraction et l'insertion de chaleur et de solution lavante par les mêmes puits. D'autre part, la difficulté majeure reliée au chauffage par électricité est amplifiée lorsque combiné

au lavage. En effet, l'eau liquide qui sature les pores peut faciliter le chauffage, cependant il est difficile d'évaluer les performances de chauffage en présence de vapeur et de l'injection d'eau en continu. Il est bien évident que des études pilotes seraient indispensables avant d'entamer la commercialisation d'un tel procédé. D'autre part, l'injection de vapeur est avantagée par le fait que les installations de traitement des eaux usées sont déjà présentes et qu'il y a possibilité de combiner et de recirculer vapeur, eau de lavage ou solution de surfactant pour réduire les coûts en surfactant, en énergie, en apport et en traitement d'eau. Enfin, le choix d'une technologie de chauffage peut aussi dépendre de l'usage ou des installations présentes à la surface du terrain, de la facilité d'accès ou de la proximité d'une industrie mettant accessible une source d'énergie comme l'électricité, la vapeur ou un gaz chaud.

4.3 Évaluation des coûts du lavage thermique *in situ*

Il est pertinent de connaître les coûts reliés à la demande énergétique du système de chauffage. Cependant, il est aussi important de situer les coûts du lavage thermique parmi les autres technologies *in situ*. Ainsi, l'analyse économique du procédé de lavage thermique est divisée en deux partie, une première qui consiste en l'évaluation préliminaire d'un traitement de lavage thermique par injection de vapeur et une seconde partie où l'on estime les coûts du lavage thermique à partir du prix de détails des compagnies offrant cette technologie.

Tout d'abord, l'évaluation économique du procédé de lavage thermique par injection de vapeur correspond à un traitement d'un an pour les caractéristiques correspondant aux profils de température présentées aux figures 3.3 et 3.4. La figure 4.3 illustre l'arrangement du site lors du traitement qui se compose d'un puits d'injection de vapeur, d'un puits d'injection d'eau de lavage et de trois puits de récupération pour une superficie

d'un mètre carré à 75 °C et de quatre mètres carré à 50 °C. Le tableau 4.4 présente l'ensemble des coûts estimés pour un traitement par lavage *in situ*. Les coûts reliés à la demande énergétique ont été évalués à la section précédente; les coûts des équipements proviennent de graphiques de différentes références et les autres coûts ont été estimés à partir de données sur l'analyse économique complète de traitements par lavage *in situ* présentée par Kueper *et al.* (1997). L'annexe F présente le détail des calculs reliés à l'évaluation économique et tous les coûts sont en dollars canadiens indexés en 1998.

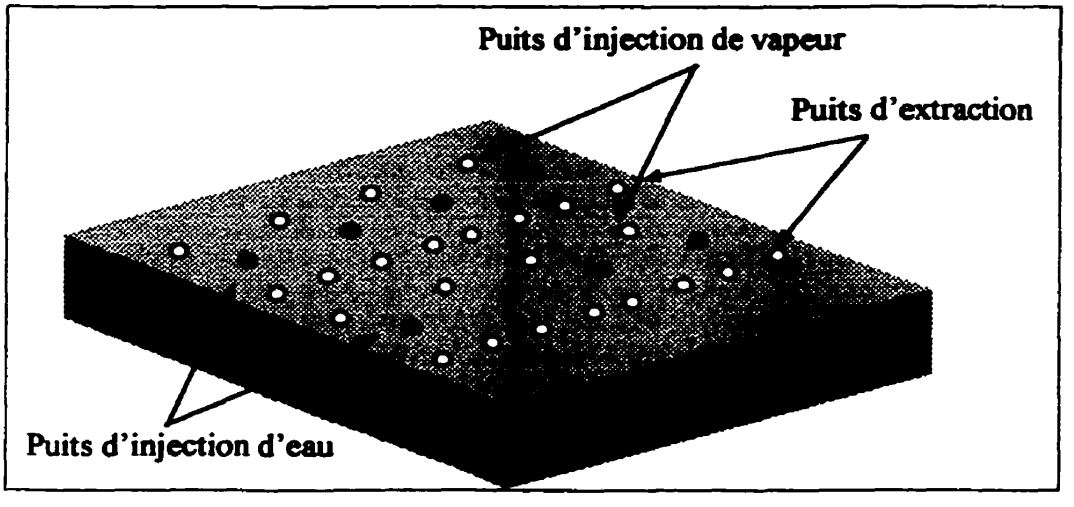


Figure 4.3 - Arrangement des puits sur un site en traitement par lavage thermique avec injection de vapeur

Suite à l'examen du tableau 4.4, on remarque que, contrairement à Kueper *et al.* (1997) qui affirment que pour des sites de faible superficie les coûts reliés au traitement des effluents devraient représenter 60 % du coût total, ce sont les coûts associés au forage qui occupent la plus grande part du budget. En effet, 42 à 50 % des coûts totaux sont attribués au forage et aux conduites, ce qui est probablement trop important. La grande différence de coûts liés au forage entre le chauffage à 50 °C et à 75 °C découle du fait que les prix ont été évalués en fonction du nombre de puits à installer, ce nombre étant quatre fois plus élevé à 75 °C. Par ailleurs, les coûts reliés au chauffage du sol et de la

solution lavante n'occupe que 2 à 4 % du coût total et le surfactant que 0,1 à 0,7 % du budget total. Par ailleurs, suite aux résultats des simulations, on constate qu'il n'en vaut pas la peine de chauffer la solution de lavage. Ainsi, l'injection d'eau à température ambiante amènerait une économie de 0,5 % du coût total (3 à 9 $ / m³ à 50 et 75 °C). Enfin, un facteur multiplicatif de 1,67 permet de tenir compte de tous les autres aspects reliés au traitement *in situ* allant de la caractérisation initiale jusqu'au suivi après traitement.

Tableau 4.4 - Évaluation des coûts pour le traitement d'un sol par lavage thermique avec injection de vapeur[1]

	75 °C	50 °C
Équipements		
Chaudière (*Steam boiler*)	22 100 $	22 100 $
Pompe à vide	12 600 $	12 600 $
Pompe d'alimentation de la solution de lavage	2 100 $	2 100 $
Pompe d'alimentation de l'eau pour la vapeur	1 000 $	600 $
Sous-total:	37 800 $	37 400 $
Opération		
Chauffage du sol et de la solution lavante (au mazout)	33 400 $	18 400 $
Surfactant (Witconol SN70 à 2% v/v)	4 300 $	4 300 $
Sous-total:	37 700	22 700 $
Installation et traitement des effluents		
Forages et conduites	1 008 900 $	252 200 $
Traitement d'eau et des gaz	79 000 $	44 200 $
Sous-total:	1 087 900 $	296 400 $
Autres		
Autres (imprévus, caractérisation initiale, analyses, démarrage, permis, main-d'œuvre, désinstallation, gestion des déchets, etc...)	× 1,67	× 1,67
TOTAL:	1 942 900 $ 1 900 $ / m³	595 400 $ 600 $ / m³

[1] Pour un débit d'injection de la solution de lavage de 1 cm³/s pendant un an sur un site de 1000 m³ de sol sablonneux ayant 5 % COT et 50000 mg/kg de C_{10}-C_{50}

Il faut être conscient que cette analyse économique est très préliminaire pour ne pas dire incomplète. Il est très difficile d'évaluer les coûts d'une nouvelle technologie *in situ* puisque ceux-ci sont étroitement liés aux caractéristiques du site. Tout d'abord, il est difficile d'établir un débit de pompage moyen puisque celui-ci dépend grandement de la perméabilité du sol, de la profondeur de l'aquifère et du contaminant, de la perte de charge occasionnée par les conduites, de la pression de la vapeur, de l'importance et des contraintes reliés au rabattement de la nappe phréatique. Par conséquent, le débit de pompage influencera les dimensions et le coût de la pompe à vide, les dimensions, le nombre et le coûts des conduites et du forage, le volume et le coût du surfactant ainsi que le volume d'eau usée à traiter. Ensuite, le forage des puits dépend énormément de la géologie du terrain, de la profondeur du panache de contamination et de l'aquifère. De ce fait, le nombre, les dimensions et les coûts reliés au forage et aux conduites peuvent varier considérablement entre deux sites de même taille. Lors de l'évaluation économique préliminaire de traitement de sols *in situ*, il n'est souvent possible que de fournir un intervalle de coûts et c'est pourquoi la valeur donnée précédemment n'est qu'une moyenne très approximative.

Afin de comparer les coûts estimés avec les coûts réels de vente, on présente les prix de détails des compagnies offrant cette technologie. Malheureusement, hormis les techniques de biodégradation, l'industrie du traitement de sol *in situ* est très peu développée au Québec. Les compagnies québécoises qui gèrent des terrains contaminés par des procédés thermiques sont à toutes fins pratiques inexistantes. Ainsi, l'analyse économique sera basée uniquement sur les données recueillies dans la littérature et dans les banques de données. Le tableau 4.5 présente les coûts de vente de certaines technologies de chauffage du sol offertes par des compagnies américaines. Le tableau 4.6 d'autre part, présente les coûts recensés pour un traitement par lavage *in situ* sans chauffage. Les prix ont été convertis en dollars canadiens d'après le taux de change en vigueur le 1er septembre 1998 (1,55 $CAN / $US).

Tableau 4.5 - Coûts des technologies de chauffage existantes

Compagnie	Description du procédé	Coûts
Injection de vapeur		
EM & C Engineering Ass.[1] (Californie, USA)	• injection de vapeur à 3000 psi • puits d'injection et d'extraction	130 à 340 $ / m³
SIVE Services[1] (Californie, USA)	• puits d'injection et d'extraction • gaz et liquide pompés par la même pompe dans les mêmes puits	20 à 200 $ / m³
Western Research Institute[1] (Wyoming, USA) *" Système CROW "*	• puits d'injection et d'extraction de vapeur ou d'eau chaude (T < 104 °C) • immobilisation du contaminant par gradient de température • ajout d'agents chimiques possibles	60 à 510 $ / m³
Praxis Environmental Technologie Inc.[1] (Californie, USA)	• puits d'injection et d'extraction • récupération des liquides et des gaz par pompage à vide	100 à 250 $ / m³
Injection d'air chaud		
Hrubetz Environmental Services Inc. (Texas, USA)[1]	• injection d'air chaud comprimé (650°C) sous le panache • puits en acier et ciment • récupération des gaz par pompe à vide • brûleur au gaz naturel et propane (815 °C)	50 à 260 $ / m³
Chauffage par courant électrique		
Geokinetics International Inc.[1] (California, USA)	• forage de puits servant d'électrodes et à l'injection d'eau • recirculation de l'eau une fois traitée	50 à 190 $ / m³
USEPA[2] (Cincinnati, USA)	• insertion d'électrode en acier inoxydable • chauffage du sol à 85-100 °C • volatilisation et solubilisation des contaminants	70 à 230 $/m³ ou 12 $/m³ pour le chauffage
Batelle Pacific Northwest Division[1,3] (Washington, USA)	• insertion de 6 électrodes en hexagone pour une surface donnée • chauffage à 100 °C en 7-10 jours par passage d'un courant alternatif	80 à 200 $/m³ ou 25 $/m³ pour chauffer (0,11$/kWh)
Chauffage par fréquence radio		
Kai Technologies Inc.[1,4] (New Hampshire, USA)	• insertion d'antennes horizontales ou verticales • chauffage (> 250 °C) par champs électromagnétique créé par un émetteur radio	150 à 250 $/m³ ou 1400 à 7760 $/kW
IIT Research Institute[1] (Illinois, USA)	• chauffage à 150-200 °C par énergie électromagnétique en fréquence radio • chauffage à 80-90 °C par passage d'un courant alternatif (60 Hz)	100 à 410 $ / m³

[1] Logiciel VISITT 5.0, août 1996, Technology Innovation Office (TIO), USEPA's Office of Solid Waste and Emergency Response
[2] Heron *et al.*, 1998
[3] Peurrung *et al.*, 1998
[4] Kasevich, 1998

Il est à noter que pour les procédés électriques, les coûts d'opération peuvent différer pour un terrain à traiter au Québec, car le prix de l'électricité est beaucoup plus élevé aux États-Unis qu'ici (plus de 0,09$/kWh aux USA et 0,047$/kWh au Québec).

Tableau 4.6 - Coûts des technologies de lavage *in situ* existantes

Nom du procédé *Compagnie* (Lieu)	**Description du procédé**	**Coûts** (par m³ sol)
Injecsol *Ecosite*[1] (Québec, CAN)	• confinement de la contamination • ajout d'agents chimiques • puits d'injection verticaux • récupération de l'eau par gravité dans des drains horizontaux	80 à 390$ CAN
Soil Flushing[2] (USA)	• lavage *in situ* général • surfactant et/ou de cosolvant	130 à 1530$ CAN
Mobility Controlled Surfactant Flushing *Surtek Inc*[1] (Colorado, USA)	• puits d'injection et d'extraction • ajout et récupération d'agents chimiques	100 à 255 $CAN

[1] Logiciel VISITT 5.0, août 1996, Technology Innovation Office (TIO), USEPA's Office of Solid Waste and Emergency Response
[2] Kueper *et al.*, 1997

De tous les procédés présentés dans les tableaux 4.5 et 4.6, celui proposé la compagnie WRI, qui utilise l'injection de vapeur pour la récupération des contaminants en phases aqueuse et gazeuse, s'apparente considérablement au procédé de lavage thermique. Les coûts rapportés pour ce procédé sont donc une bonne approximation du coût du lavage thermique. On note facilement qu'il s'agit d'une des technologies les plus dispendieuses.

Le tableau 4.7 présente des coûts approximatifs des technologies *in situ* autres que le chauffage ou le lavage de sol, mais qui sont adéquates pour gérer des sites contaminés aux hydrocarbures lourds. Les coûts du lavage thermique se situent en deçà de ceux de l'incinération et de la vitrification *in situ*, ces deux dernières technologies étant très énergivores. Ainsi, pour des contaminants non-volatils et non-biodégradables, le lavage thermique pourrait être la technologie de traitement la moins coûteuse; le procédé de

stabilisation/solidification n'étant pas une solution permanente. À titre comparatif, les prix pour l'enfouissement et la stabilisation *ex situ* ont été ajoutés au tableau 4.7.

Tableau 4.7 - Coûts estimés des autres technologies de traitement *in situ* de sols contaminés hydrocarbures lourds

Technologies	Coûts	Source
Incinération	580 à 925 $ / m³	Shelley, 1990
Vitrification	800 à 1000 $ / m³ 770 à 1025 $ / m³	Hansen et Timmerman, 1992 Brown DuTeaux, 1996
Solidification/Stabilisation *in situ* *ex situ* (C_{10}-C_{50})	285 à 500 $ / m³ 225 à 375 $ / m³	Brown DuTeaux, 1996 *Stablex Canada*, août 1998
Lavage thermique *in situ* (à 50 °C)	60 à 510 $ / m³ 600 à 1900 $ / m³	*WRI – tableau 4.5* *tableau 4.4*
Enfouissement (de sols excavés)	70 à 85 $ / m³	*BFI*, août 1998

Avec le modèle, il a été possible d'évaluer les constantes de partition sol/eau après lavage à 10, à 50 et à 75 °C (c.f. chapitre 3). On en conclut qu'il faut quatre ans à 10 °C pour obtenir la même concentration résiduelle en eicosane lors d'un traitement à 75 °C pendant un an, tel que présenté dans le tableau 4.7. En ce qui concerne le phénanthrène, des traitements par lavage à 10 °C de plus de 20 ans sont nécessaires pour égaler les performances d'un traitement à 75 °C pendant un an. Il est tout de même possible de tirer des conclusions des résultats présentés au tableau 4.8, malgré les nombreuses hypothèses posées pour en arriver à ces résultats (atteinte de l'équilibre de désorption, MSR du dodécane au lieu de l'eicosane, solubilité de l'eicosane et MSR proportionnel à la température). En effet, cette étude, démontre que la présence de surfactant et surtout le chauffage peut réduire de façon importante le temps de traitement. Si l'on considère le phénanthrène, il en coûte 590 $ /m³ pour un lavage de sol d'un an à 50 °C sans surfactant et il en coûterait 1240 $ / m³ pour treize ans de traitement par lavage *in situ* sans chauffage. Ainsi, théoriquement, en réduisant le temps de traitement, il est possible de réduire considérablement les coûts lorsque le lavage thermique à basse température est uilisée (50-60 °C) En effet, on peut voir, en observant le tableau 4.8 que le chauffage à

75 °C engendre des coûts très élevé et l'économie de temps encourue par la hausse de température ne compense pas pour les coûts énergétiques. Cependant, lors de l'application éventuelle du lavage thermique, les objectifs de désorption des hydrocarbures seront assurément plus élevés que ceux présentés au tableau 4.8 (20 % d'enlèvement maximal) et le traitement par lavage thermique sera probablement prolongé pour des durées supérieures à un an. Le chauffage pourrait être alors avantageux si l'on a recourt à des traitements plus longs.

Tableau 4.8 - Effet de la température sur la concentration résiduelle dans le sol et sur la durée du lavage thermique (concentration initiale en HC dans le sol: 50 000 mg/kg)

Temp. (°C)	Conc. en surf. (% v/v)	n-eicosane			phénanthrène		
		Durée	Conc. HC (mg/kg)	Coûts ($/m³)	Durée	Conc. HC (mg/kg)	Coûts ($/m³)
10	0	1 an	49999,9	350	1 an	49956	350
50	0	1 an	49999,2	590	1 an	49694	590
10	0	2 ans	49999,3	420	13 ans	49704	1240
75	0	1 an	49999,7	1900	1 an	49421	1900
10	0	4 ans	49999,7	570	+20 ans	> 49400	+1750
50	2	1 an	42586	600	1 an	42920	600
10	2	2 ans	32975	440	2 ans	42769	440
75	2	1 an	46724	1900	1 an	40127	1900
10	2	4 ans	46579	600	+20 ans	> 41000	+1900

En bref, il n'est pas surprenant que la combinaison de deux techniques de traitement soit plus dispendieuse qu'une seule. Cependant, cette combinaison comporte des possibilités que très peu de technologies peuvent offrir. Le lavage thermique pourrait être utilisé pour retirer des contaminants pratiquement impossibles à récupérer jusqu'à ce jour, comme des DNAPL immobilisés en phase libre sous la nappe phréatique d'un terrain inexcavable. Le lavage thermique demeure tout de même une solution des plus économiques pour traiter des sols contaminés aux hydrocarbures lourds ou lors du traitement d'un milieu complexe et le chauffage peut réduire le temps de traitement et les coûts totaux de la décontamination du site.

CHAPITRE 5 - ESSAI DE LAVAGE THERMIQUE SUR UN SOL COMPLEXE

Ce projet porte sur l'étude de faisabilité de combiner le lavage de sol *in situ* avec surfactant avec le chauffage du terrain à basse température. Séparément, ces deux technologies ont déjà largement fait l'objet d'études laboratoire en cuvée, en colonne et sur le terrain (pilote) et ont montré de grandes possibilités à récupérer des hydrocarbures en phase aqueuse et gazeuse. À ce point-ci, il serait important non seulement d'étudier la faisabilité technique du lavage *in situ* et du chauffage combinés, mais d'étudier l'application du lavage thermique à des cas complexes de contamination du sol. En effet, ce procédé a été envisagé principalement pour la gestion de sites ne pouvant être traités avec les technologies existantes, soit en raison du type de contaminant, du type de sol ou de la géologie du terrain.

En se basant sur le fait que la hausse de température améliore la performance du lavage de sol en cuvée (Tran *et al.*, 1988, USEPA, 1990 et 1994) et en colonne (Smith et Hinchee, 1992; Davis, 1998b), la partie technique de l'étude de faisabilité se concentrera sur des simulations du lavage thermique *in situ* en colonne. L'utilisation d'un sol ayant des propriétés non propices à un traitement par lavage *in situ* permettra de vérifier les performances du lavage thermique pour des cas complexes et servira à faire ressortir les problèmes opérationnels pouvant être reliés à ce type de technologie.

Ainsi, les essais de lavage thermique avec surfactant d'un milieu complexe en colonne seront précédés par une étude de la stabilité des surfactants à haute température et des essais préliminaires de lavage en cuvée dans le but de sélectionner le surfactant le plus performant. La figure 5.1 illustre la méthodologie suivie dans le cadre de ce volet

technique de l'étude de faisabilité du procédé de lavage thermique. Enfin, ce chapitre est divisé en deux grandes sections, soit une première section qui présente le matériel et la méthodologie suivie lors de chaque étape du volet laboratoire et une deuxième section où sont exposés résultats, discussion et conclusions.

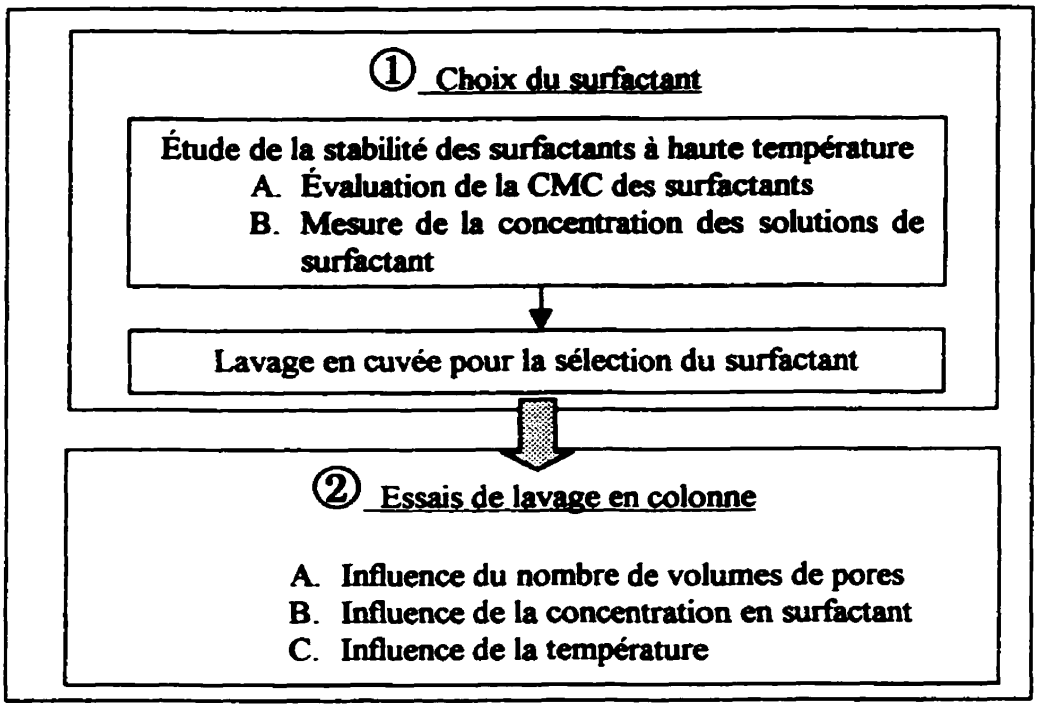


Figure 5.1 - Méthodologie des essais de lavage thermique sur un sol complexe

5.1 Démarche expérimentale

5.1.1 Choix du surfactant en vue des essais de lavage

5.1.1.1 Stabilité des surfactants à haute température

Tel que mentionné dans la revue de littérature (c.f. 2.2.3), la température peut affecter les propriétés des surfactants, notamment au niveau de la formation de micelles. C'est

pourquoi, avant de simuler le lavage thermique avec surfactant en laboratoire, il faut étudier le comportement des surfactants lorsqu'ils sont chauffés. Cette partie du projet a donc pour but de vérifier la stabilité de différents surfactants à haute température. Pour ce faire, des courbes de concentration micellaire critique (CMC) à différentes températures ont été réalisées pour vérifier s'il y avait un déplacement de la CMC avec la température.

5.1.1.1.1 Surfactants

Les surfactants anioniques et non ioniques ont déjà fait leur preuve pour solubiliser des hydrocarbures contenus dans un sol. Quatre surfactants non ioniques ont donc été sélectionnés pour cette étude puisque ceux-ci possèdent une moins grande réactivité avec le sol comparativement aux surfactants anioniques qui s'adsorbent plus facilement. De plus, les surfactants choisis sont biodégradables et sont, en général, moins toxiques que les surfactants anioniques.

Ce projet étudie donc les surfactants suivants: Witconol SN70 (Witco Corporation, Austin, TX), Alfonic 810-4,5 (Vista Chemical Company, Houston, TX), Novel II 1412-7 (Vista Chemical Company, Austin, TX) et Tergitol NP10 (Union Carbide, Danbury, CT). Le Witconol, l'Alfonic et le Novel II sont tous des alcools éthoxylés et des surfactants liquides clairs biodégradables surtout reconnus comme détergents. Le Tergitol, par ailleurs, est un nonylphénol polyoxyéthylène et est également un surfactant liquide clair utilisé de façon courante commercialement comme détergent. Ces surfactants ont été sélectionnés pour leur efficacité à désorber les hydrocarbures tel que relaté dans certains articles.

5.1.1.1.2 Évaluation de la CMC

- Mesure de la tension de surface

La méthode utilisée permet de mesurer la tension de surface entre un liquide et un gaz (l'air) par le principe de l'anneau de Du Nöuy. En fait, l'anneau en platine-iridium relié au tensiomètre est déposé à la surface du liquide, puis en abaissant le plat de cristallisation contenant le liquide, l'anneau étire une portion de la surface du liquide. La force nécessaire pour accomplir cet étirement est mesurée et la tension de surface est retransmise sur un cadran en dynes/cm. Le fonctionnement de la méthode est décrit dans le protocole expérimental PSO A13 qui se trouve à l'annexe A.

Afin de déterminer la CMC d'un surfactant, on mesure la tension de surface de la solution à différentes concentrations. On peut alors tracer la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration en surfactant et la CMC est facilement obtenue par une construction graphique.

- Préparation des solutions

Afin de déterminer la CMC d'un surfactant, une série de mesures de la tension de surface à différentes concentrations est effectuée. Les concentrations des solutions à préparer pour chacun des surfactants ont été choisies selon les valeurs des CMC obtenues dans la littérature. Le tableau 5.1 présente les concentrations étudiées pour chacun des surfactants.

Une solution mère d'une concentration de 1 % v/v est préparée pour chacun des surfactants et les autres dilutions ont été réalisées à partir de celles-ci. La solution mère a été préparée 24 heures avant de faire les dilutions pour éviter la formation de mousse lors du jaugeage. Un volume de 50 mL est nécessaire pour chaque mesure de tension de surface.

Tableau 5.1 - Solutions de surfactant

Witconol SN70	Tergitol NP10	Alfonic 810-4,5	Novel II 1412-7
CMC SELON LA LITTÉRATURE (% v/v)			
0,015	0,005	0,045	0,003
CONCENTRATIONS PRÉPARÉES (% v/v)			
1	1	1	1
1/2		1/2	
1/5		1/5	
1/10	1/10	1/10	1/10
1/20	1/20	1/20	1/20
1/50	1/50	1/50	1/50
1/100	1/100	1/100	1/100
1/200	1/200	1/200	1/200
1/500	1/500	1/500	1/500
1/1000	1/1000	1/1000	1/1000
1/2000	1/2000		1/2000
1/5000	1/5000		1/5000
			1/10000

- Mesures des tensions de surface à température ambiante

Les mesures de tension de surface, prises en triplicata, ont été réalisées à température ambiante en premier. À chaque série de mesures pour un surfactant, un échantillon d'eau a été inséré dans la série afin de vérifier la validité des mesures; la tension de surface de l'eau étant habituellement de 72 mN/m. La température de chaque échantillon a été mesurée.

- Mesures des tensions de surface à haute température

Pour les mesures de tensions de surface à haute température, les échantillons de surfactant dans des erlenmeyers bien scellés sont chauffés à l'aide d'un bain thermostaté. La température de la solution est notée au début et à la fin de chaque série de trois mesures pour chaque concentration et chaque surfactant. Les tensions de surface ont été mesurées à 45 et 55 °C pour le Witconol SN70 et à 60 °C pour les trois autres surfactants.

5.1.1.1.3 Mesures des concentrations en surfactant

Certains échantillons de solution de Witconol ont été analysés par chromatographie en phase liquide (HPLC) (selon le protocole présenté à l'annexe A) afin de vérifier que le chauffage n'avait pas altéré la solution de surfactant. Puisque la limite de détection du chromatographe est de 0,01 % v/v, les concentrations de Witconol analysées étaient: 1; 0,5; 0,1; 0,02; et 0,01 % v/v. Un volume de 3 mL de chaque échantillon a été prélevé et filtré afin de recueillir 1,5 mL dans un vial pour l'analyse chromatographique.

Les concentrations des solutions d'autres surfactants n'ont pu être analysées par chromatographie faute de procédures d'analyse et de courbes de calibration de l'appareil pour ces surfactants.

5.1.1.2 Sélection du surfactant

Avant de débuter les essais de lavage thermique en colonne avec surfactant, on doit faire le choix d'un surfactant. Vu la grande variété des surfactants offerts sur le marché et la diversité des résultats obtenus dans la littérature, des essais préliminaires s'imposent pour le choix d'un surfactant. Suite aux tests de stabilité à haute température, il est maintenant important d'étudier les performances de désorption des hydrocarbures pétroliers par les mêmes solutions de surfactant. Des essais de lavage en cuvée à des températures et à des concentrations en surfactant prédéterminées permettront de comparer les efficacités d'enlèvement des huiles dans un sol à l'aide des surfactants à l'étude.

5.1.1.2.1 Surfactants

Pour faire suite aux tests de stabilité à haute température, les même surfactants ont été utilisés pour les essais de lavage en cuvée. Les surfactants étudiés sont donc les suivants: Witconol SN70 (Witco Corporation, Austin, TX), Alfonic 810-4,5 (Vista Chemical Company, Houston, TX), Novel II 1412-7 (Vista Chemical Company, Austin, TX) et Tergitol NP10 (Union Carbide, Danbury, CT). Il est important de rappeler que ces surfactants ont été sélectionnés pour leur efficacité à désorber les hydrocarbures, leur biodégradabilité et leur faible toxicité, tel que mentionné dans certains articles.

5.1.1.2.2 Sol

Le sol utilisé a été contaminé sur le site lors d'un déversement d'huile à transformateur. Le sol échantillonné a d'abord été séché à l'air pour ensuite être tamisé à 4,75 mm pour enlever les débris et le gros gravier. Afin d'assurer une certaine homogénéité, le sol brut a été bien mélangé préalablement. Deux échantillons ont été prélevés pour une analyse granulométrique et une analyse de la teneur en hydrocarbures pétroliers. Le sol restant a été conservé à 4 °C après tamisage.

L'analyse granulométrique a été confiée au département de génie minéral de l'École Polytechnique de Montréal et a été réalisée conformément aux méthodes ASTM D422-63 et ASTM D421-85. Les caractéristiques du sol sont présentées au tableau 5.2.

Tableau 5.2 - Caractéristiques du sol - lavage en cuvée

gravier (> 2 mm)	15 % p/p
sable (2 mm à 50 µm)	70 % p/p
fines (< 45 µm)	15 % p/p
Concentration en C_{10}-C_{50}	17000 mg/kg

5.1.1.2.3 Lavage de sol

Le lavage de sol en cuvée s'est déroulé en quatre étapes consécutives. Tout d'abord, le sol sec et tamisé a été mis en suspension avec la solution de surfactant pour obtenir un pourcentage de 15 % p/p de sol avant de passer à l'étape du lavage proprement dit. Les lavages de sol en cuvée ont été effectués pour chaque surfactant à des concentrations différentes, variant selon leur CMC. Les lavages ont été effectués dans des béchers de 1 L à demi immergés dans un bain thermostaté chauffé à environ 50 °C. Le mélange était assuré par un mobile d'agitation à quatre postes, déposé dans le bain, tel qu'illustré à la figure 5.2. Les conditions opératoires, présentées dans le tableau 5.3, ont été déterminées grâce à des expériences antérieures réalisées au laboratoire de la Chaire industrielle CRSNG en bioprocédés d'assainissement des sites contaminés de l'École Polytechnique de Montréal dans le cadre d'un projet industriel. Le protocole expérimental du lavage de sol en cuvée (PE 1A) se trouve à l'annexe A.

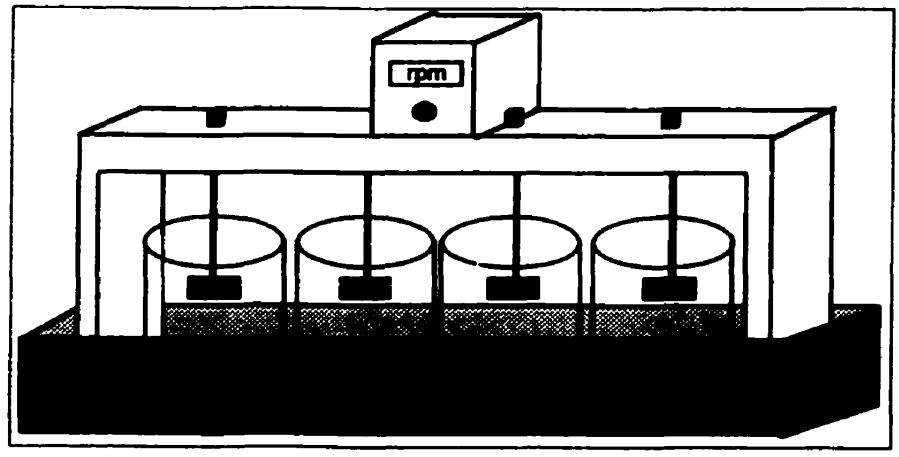


Figure 5.2 - Montage expérimental du lavage en cuvée

Après le lavage, le sol a été séparé de la solution par décantation. La totalité du sol a été prélevée après sédimentation et a été envoyée à un laboratoire d'analyse pour mesurer la concentration résiduelle en hydrocarbures pétroliers (C_{10}-C_{50}).

Les échantillons de sol ont été analysés selon la méthode de dosage des hydrocarbures pétroliers (C_{10}-C_{50}) prescrite par le ministère de l'Environnement et de la Faune (MEF) qui consiste en une extraction à l'hexane, une purification avec du gel de silice et une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Ces analyses ont été effectuées par un laboratoire externe accrédité par le MEF.

Tableau 5.3 - Conditions opératoires des lavages en cuvée

Surfactant	Witconol SN70	Tergitol NP10	Alfonic 810-4,5	Novel II 1412-7
Conc. en surfactant (% v/v)	1	1	1	1
	0,5	0,5	0,5	0,5
	0,1	0,1	0,1	0,1
	0 (témoin)	0,01	-	0,01
Vol. solution	425 mL			
Masse du sol	75 g (15 % p/p)			
Agitation	100 rpm			
Durée	30 min			
Température	50 °C	54 °C	54 °C	54 °C

5.1.2 Essais de lavage thermique en colonne

5.1.2.1 Choix du sol

La technologie de lavage thermique a été conçue non seulement pour réduire le temps de traitement par le procédé de lavage *in situ* actuel, mais aussi pour l'application à des sites contaminés difficilement traitables, soit en raison du type ou de la concentration du

contaminant ou à cause de la géologie du terrain. Les essais en laboratoire ont donc été conçus dans cette optique et le choix du sol à traiter s'est arrêté sur un sol ayant une contamination âgée, de fortes concentrations avec un taux important de matière organique et un pH basique.

Ainsi, le sol utilisé provient d'une ancienne carrière de sable qui fut l'objet de déversements sauvages de produits chimiques et de chaux dans les années 60. La contamination a subi les effets du temps et de l'environnement. Les composés volatils et facilement biodégradables sont en majorité disparus, laissant les composés récalcitrants fortement adsorbés au sol. L'adsorption du contaminant à la matrice solide est d'autant plus importante, car le sol contient 14 % de carbone organique. Selon Holtz et Kovacs (1981), une teneur en carbone organique supérieure à 5 % est considérée élevée alors qu'un sol contenant moins de 3 % est pauvre en matière organique. Il s'agit aussi d'un sol sablonneux très fortement contaminé aux hydrocarbures pétroliers (HCP) légers et lourds, aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et aux métaux lourds. Le tableau 5.4 présente les résultats de l'analyse chimique du sol et les concentrations correspondant aux critères B du ministère de l'Environnement et de la Faune pour chaque contaminant. Ces critères suggèrent des concentrations maximales à atteindre lors d'un traitement d'un terrain à usage institutionnel, résidentiel ou récréatif. Les teneurs en HCP, en HAP et en métaux lourds proviennent d'une moyenne de 10 analyses d'échantillons distincts réalisées par des laboratoires privés.

La figure 5.3 présente les résultats de l'analyse granulométrique du sol qui a été réalisée selon les méthodes ASTM D421-85 et ASTM D422-63 par le département de génie minéral de l'École Polytechnique de Montréal. Il faut noter que, pour minimiser l'effet des parois, le rapport du diamètre de la colonne sur le diamètre moyen des particules doit être supérieur à 100 (Martel et Gélinas, 1996). Ainsi, suite à l'uniformisation du sol selon la méthode ASTM C702-93 et à un tamisage manuel du sol humide, seules les particules

de sol de diamètre inférieur à 2 mm ont été utilisées. Le protocole expérimental suivi lors du tamisage (PE 10B) est présenté à l'annexe A.

Tableau 5.4 - Niveaux de contamination du sol - lavages en colonne

	Contamination du sol (mg/kg)	**Critère B* (mg/kg)**
Hydrocarbures pétroliers (HCP) de 10 carbones (C_{10}) à 50 carbones (C_{50})	C_{10}-C_{20} : 51111 C_{20}-C_{30} : 20222 C_{30}-C_{40} : 5300 C_{40}-C_{50} : 1456 C_{10}-C_{50} : 79000 (± 9000)	700
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Total: 27090	spécifique à chaque composé
	(voir l'annexe B pour la composition des HAP)	
Métaux lourds	Aluminium: 5800 Cadmium: 25 Chrome: 1100 Cuivre: 160 Nickel: 33 Plomb: 2800 Zinc: 1200	- 5 250 100 100 500 500

*MEF, 1998

Les résultats des analyses de pH, de la capacité d'échange cationique (CEC) et de la conductivité hydraulique sont présentés dans le tableau 5.5. La particularité du sol à l'étude s'étend jusqu'à la valeur remarquablement élevée de la CEC. En effet, un sol d'adsorptivité moyenne présentera une CEC de 10 à 20 meq/100 g et il est reconnu que la présence d'argile et de matière humique dans un sol font hausser la CEC (USEPA, 1984). Il est bien évident que la forte teneur en matière organique, la forte contamination et la présence de chaux dans le sol contribuent aussi à faire hausser la CEC. La présence de chaux influence aussi le pH qui, au lieu d'être près de sept ou quelque peu acide comme un sol normal, est fortement basique.

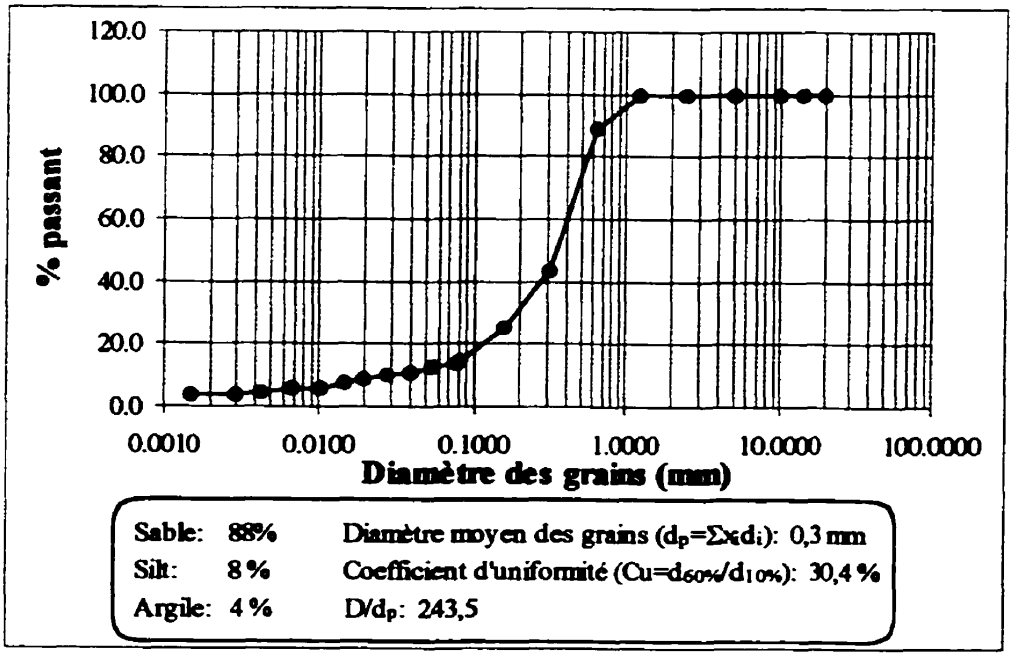


Figure 5.3 - Analyse granulométrique

Tableau 5.5 - Propriétés physiques et chimiques du sol - lavages en colonne

Propriétés chimiques		**Méthodes**
pH du sol brut:	12,17	PSO A5 (annexe A)
Capacité à échanger les cations (CEC) :	112220 meq/ 100 g	Méthode par $BaCl_2$ (Carter, 1993; pp 168-170) Réalisé par le département de génie minéral de l'École Polytechnique de Montréal
Teneur en carbone organique total (COT):	14,0 %	Méthode par oxydation par catalyseur au platine Réalisé par les Laboratoires Éco
Matière organique:	26,6 %	1,9 x COT (pour les sols de surface - Fall, 1995)
Carbone organique provenant du polluant :	6,7 % du COT	(85 % des C_{10}-C_{50})
Propriétés physiques		
Humidité du sol brut (base sèche):	23 % eau	Méthode gravimétrique avec séchage au four (Carter, 1993; pp 542-544)
Conductivité hydraulique:	$3,5\times10^{-4}$ cm/s	Méthode par essai triaxial Réalisé par le département de génie minéral de l'École Polytechnique de Montréal
Capacité de rétention au champs (base sèche):	78,3 %	Méthode par drainage (Carter, 1993; pp 450-451)

5.1.2.2 Dispositif expérimental

Deux colonnes identiques en acier inoxydable 316 de 40 cm de longueur et de 7,3 cm de diamètre interne (1660 cm^3) sont utilisées pour la réalisation des lavages de sol tel qu'illustré à la figure 5.4. Chaque extrémité des colonnes se termine par un couvercle amovible fixé par six vis et écrous. Chaque colonne est munie de trois embouchures latérales pour y insérer des sondes à thermistor. Des joints en Teflon™ aux extrémités inférieures et des joints en Norprène™ aux extrémités supérieures des colonnes empêchent les fuites d'eau. Des feuilles de tamis (74 µm) en acier inoxydable 316 déposées à chaque extrémité de colonne assurent la distribution de l'eau et bloquent le passage des particules fines.

Le chauffage des colonnes est assuré par deux rubans chauffants «Thermolyne BriskHeat» de 313 W et de 1,25 cm de largeur enroulés en parallèle. Un rhéostat permet de faire varier l'intensité du voltage envoyé. Aucun contrôle automatisé ne régularise le chauffage des colonnes et l'ajustement du rhéostat pour garder la température constante se fait manuellement. Les colonnes et les conduites sont isolées avec de la laine minérale et recouvertes de papier d'aluminium.

Pour les lavages de sol effectués à 10 °C, les colonnes sont placées dans une chambre froide maintenue à environ 10 °C.

Les lavages de sol ont lieu par pompage de la solution à l'aide de pompes péristaltiques Masterflex, modèle 7520-25. La solution lavante traverse des conduites en silicone à un débit de 2,5 cm^3/min. Le chauffage de la solution de lavage est assuré par un bain d'eau chaude à température réglable. En outre, un agitateur fonctionnant à environ 75 rpm assure l'homogénéité de la solution de surfactant.

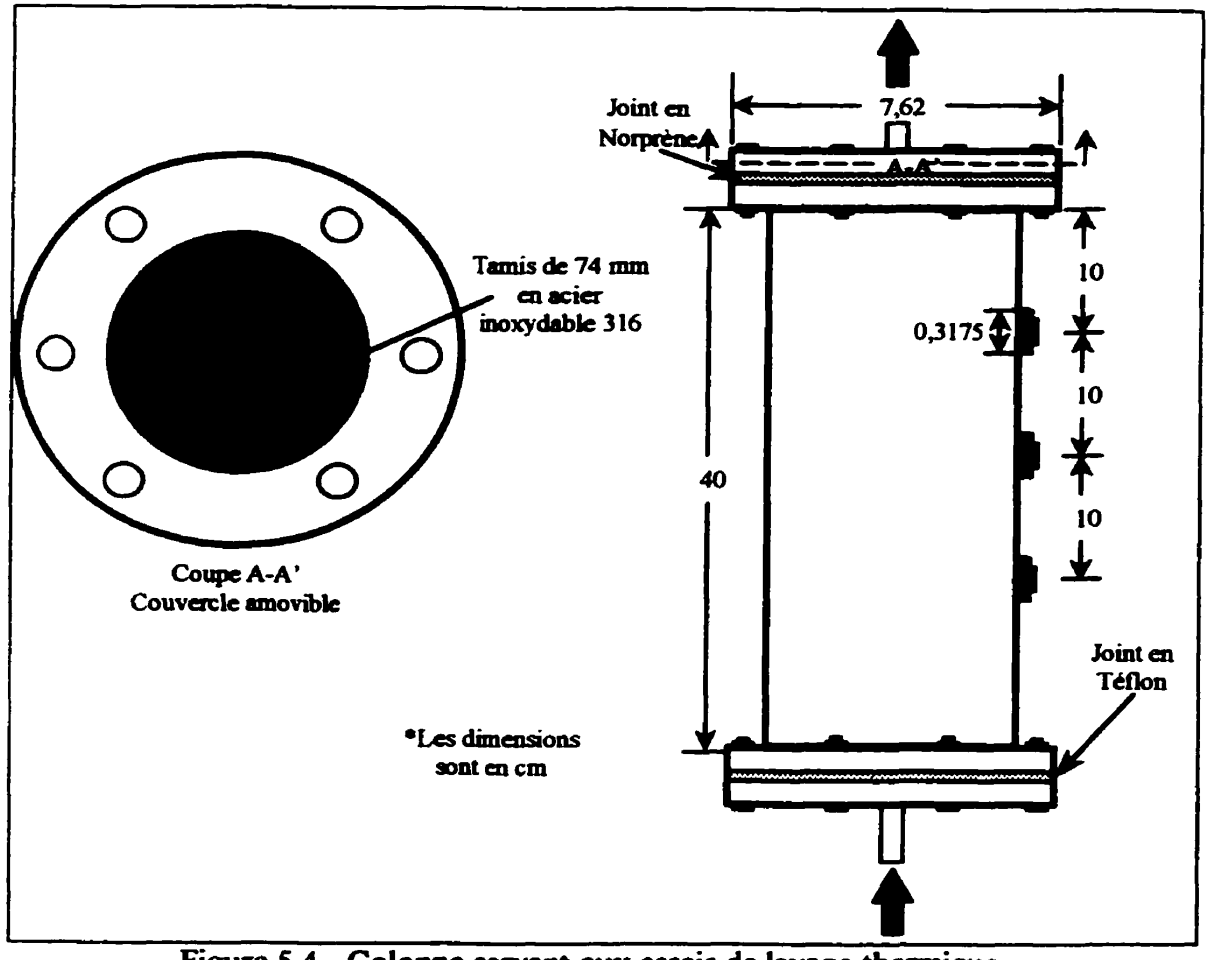


Figure 5.4 - Colonne servant aux essais de lavage thermique

5.1.2.3 Préparation

Tout d'abord, au moment du remplissage de la colonne, l'humidité du sol est estimée par la méthode des poids secs (Carter, 1993). Le remplissage de la colonne se fait manuellement et vise une compaction d'environ 1200 kg/m³. La compaction correspond au rapport de la masse de sol sur le volume utile de la colonne (1657 cm³). Après l'ajout de 100 g de sol, on tape 10 coups avec un poids de 2 kg. Afin d'éviter la formation de couches distinctes dans la colonne, le dessus du sol tapé est gratté avant d'ajouter la couche suivante. La colonne est complètement remplie de façon à ce que le niveau de sol

dépasse quelque peu le bord supérieur de la colonne afin d'éviter que l'effet de boulance (soulèvement du sol) ne se produise lors de la saturation.

Avant de débuter le lavage proprement dit, nous procédons à la saturation du sol dans la colonne. Le lavage, pour qu'il soit efficace, doit être effectué en état saturé sinon il y a risque d'une mauvaise distribution de la solution de lavage en raison de la formation de chemins préférentiels. Ainsi, la saturation de la colonne est assurée par le vide, tel que décrit dans le protocole expérimental PE 10E à l'annexe A. Tout d'abord, une pompe à vide branchée au haut de la colonne pendant environ une heure permet de retirer l'air des pores. Ensuite, de l'eau distillée désaérée est injectée à très faible débit par le bas de la colonne jusqu'à ce que l'eau atteigne le haut. Après avoir arrêté la pompe à vide, le remplissage est achevé par gravité.

L'état de saturation de la colonne est évalué par les équations présentées dans le tableau 5.6. Enfin, la porosité est évaluée par l'équation 5.1.

$$\varepsilon = 1 - \rho_{sol\ sec}/\rho_S \qquad \textbf{5.1}$$

où $\rho_{sol\ sec}$ correspond à la compaction et ρ_S = 2087 kg/m³, qui a été évalué par le département de génie minéral de l'École Polytechnique de Montréal.

Tableau 5.6 - Calcul du degré de saturation

Nom	Symb.	Nom	Formules	Symb.
Volume colonne	V	Masse : sol humide	$M_{tot} - (M_e - (V \times \rho_w)$	M_{ms}
Masse : Colonne + eau	M_e	Eau dans le sol à la fin	$M_{ms} - M_S$	M_w
Masse : Sol sec	M_S	Volume de vides	$V - (M_s/\rho_S)$	V_v
Masse : Colonne+eau+sol	M_{tot}	Degré de saturation final	$(M_w/\rho_w) \times V_v$	S_r

5.1.2.4 Étude des caractéristiques hydrodynamiques

Afin de caractériser l'hydrodynamique de la colonne remplie de sol saturé en eau, un essai de traçage au chlorure de potassium (KCl) est réalisé. Le passage du traceur permet de déterminer les paramètres hydrodynamiques tels que la vitesse de Darcy et la vitesse moyenne d'écoulement de l'eau dans la colonne, la porosité du sol et le volume de pores ainsi que le coefficient de dispersion longitudinale. La réalisation de l'essai de traçage est nécessaire pour le bon déroulement des essais de lavage. En effet, la connaissance de la porosité est essentielle pour l'évaluation de la vitesse d'écoulement et pour la détermination du volume de pores. L'essai de traçage permet aussi de s'assurer que l'écoulement dans la colonne est suffisant, uniforme et sans chemins préférentiels.

L'essai de traçage au KCl est réalisé à l'aide d'une pompe et d'un conductimètre relié à un logiciel d'acquisition de données. Le conductimètre permet de mesurer la conductance de la solution sortant de la colonne. Le logiciel trace l'évolution de la concentration en KCl à la sortie de la colonne en fonction du temps écoulé. L'alimentation par pompage d'eau distillée désaérée précède l'injection d'une solution de 10^{-2} molaire de KCl (voir PE 15A à l'annexe A). Pour l'essai de traçage, la colonne est remplie et saturée de la même façon que lors des lavages de sol (voir PE 10E à l'annexe A). Les paramètres hydrodynamiques peuvent être évalués à l'aide des équations présentées au tableau 5.7 et suivant cette procédure les paramètres hydrodynamiques ont pu être obtenus et sont présenté dans le tableau 5.8.

L'essai de traçage a été réalisé afin de vérifier si les conditions d'opération choisies sont adéquates pour les expériences de lavage de sol. Le sol étant fortement contaminé et contenant 12 % de fines, la porosité et le volume de pores sont assez faibles. Même si la vitesse d'écoulement de l'eau est peu élevée, la valeur du coefficient de dispersion longitudinal est raisonnable. En effet, l'inverse du nombre de Péclet est un bon indicateur

de la dispersion axiale. On dit que lorsque 1/Pe est nul, le système tend vers un écoulement piston, alors que lorsque 1/Pe tend vers l'infini, il s'agit d'un comportement parfaitement mélangé. Lorsque 1/Pe = 0,2, le système possède une bonne dispersion axiale. Ainsi, la colonne de sol, telle qu'elle est remplie et saturée en eau, offrira une bonne dispersion longitudinale de la solution lavante lors du lavage. De plus, le temps de résidence étant assez élevé, le choix du débit est adéquat.

Tableau 5.7 - Calcul des paramètres hydrodynamiques

Noms	Équations
Conc. de la solution de KCl	C_0
Conc. à la sortie avant l'injection du traceur	C_i
Concentration à la sortie	C
Vitesse moyenne de pores	$v_{moy} = \frac{L}{t_{0,5}}$ où $t_{0,5}$ au temps où $C/C_0=0,5$ (Fried, 1975)
Porosité	$\varepsilon = \frac{v_{Darcy}}{v_{moy}} = \frac{4Q}{\pi D^2}$ (Fried, 1975)
Volume de pores	$Vp = \varepsilon \frac{\pi D^2 L}{4}$ (Fried, 1975)
Coefficient de dispersion longitudinal (K_L)	obtenu suite au lissage de la courbe d'équation: $C = \frac{M}{A\sqrt{4\pi K_L t}} \exp\left[\frac{-\left(L - \frac{v_{moy}}{\varepsilon} t\right)^2}{4K_L t}\right]$ (Karamanev *et al.* 1994)
Nombre de Péclet pour le fluide	$Pe_f = Re^{0,70}\, Ga^{-0,32}$ (Karamanev *et al.*, 1994)
Nombre de Péclet pour la colonne	$Pe_c = Pe_f \frac{L}{d_p}$ (Folger, 1992)
Temps de résidence moyen	$\tau_m = \left(1 + \frac{2}{Pe_c}\right)\frac{Vp}{Q}$ (Folger, 1992)

Tableau 5.8 - Paramètres hydrodynamiques

Vitesse moyenne	v_{moy} = 0,0099 cm/s
Vitesse de Darcy	v_{Darcy} = 0,00099 cm/s
Porosité	ε = 10,0 %
Volume de pores	Vp=167 cm³
Coefficient de dispersion longitudinal	K_L = 0,023 cm²/s
Nombre de Péclet pour le fluide	$1/Pe_f$= 72
Temps de résidence moyen	743 min

5.1.2.5 Plan expérimental

Une fois la colonne remplie et saturée et une fois les paramètres hydrodynamiques établis, les essais de lavage thermique en colonne peuvent débuter. Tel qu'établi par l'essai de traçage au KCl, le débit d'injection de la solution de lavage est de 2,5 cm³/min de façon continue pendant toute la durée de l'essai. Le volume de pores étant 167 cm³, pour des raisons pratiques, on considère que le passage de 0,2 L de solution lavante correspond à un lavage. Ainsi, il faut 1 h 20 pour faire circuler un volume de pores. Pour éviter qu'une partie de l'écoulement de la solution lavante se fasse par drainage, le flux parcourt la colonne de bas en haut. La figure 5.5 illustre le montage utilisé pour les expériences de lavage thermique.

Les expériences visent à vérifier si une hausse de la température du sol apporte une amélioration du lavage par rapport à un traitement réalisé à une température moyenne de 10 °C qui est caractéristique de la température des sols. Pour ce faire, des lavages à des températures de 50 et 80 °C sont réalisés; 80 °C étant la température maximale d'opération pour un lavage avec une solution liquide en négligeant la présence de vapeur, et 50 °C étant une valeur médiane entre la température réelle (10 °C) et la température maximale. En plus de l'effet de la température, on tentera de vérifier l'importance de la concentration en surfactant et du nombre de lavage (voir tableau 5.9).

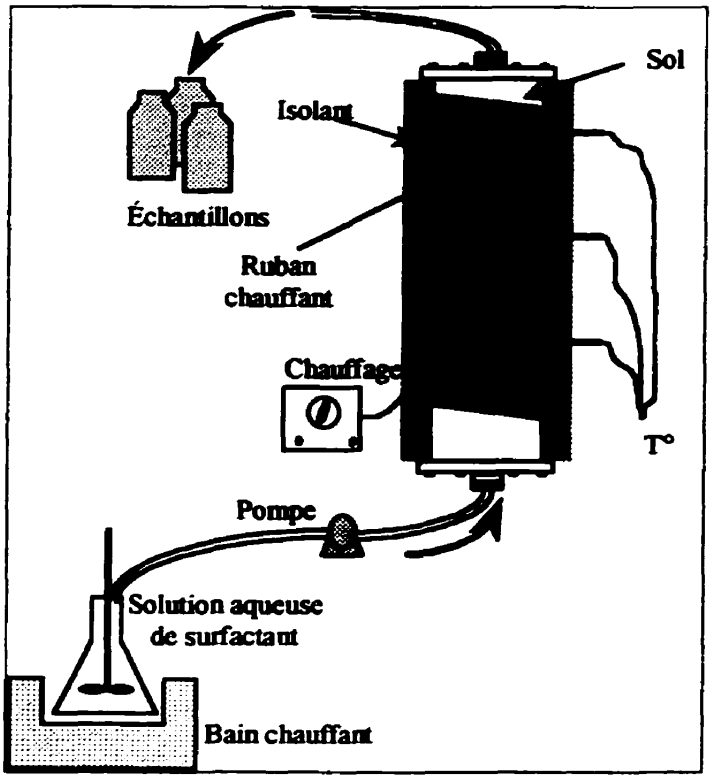


Figure 5.5 - Montage expérimental

Tableau 5.9- Plan expérimental des lavages en colonne

	Essais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température du sol (°C)	10	10	10	50	80	80	10	10	50	80
T. de la solution lavante (°C)	10	50	80	50	80	80	10	10	50	80
Nombre de volumes de pores	30	30	30	30	30	30	100	100	100	100
Conc. en surfactant (% v/v)	0	0,5	0,5	0,5	0	0,5	0	2	2	2

Le choix des concentrations en surfactant a été basé sur les résultats d'une étude antérieure sur le lavage de sol en cuvée réalisée au laboratoire de la Chaire industrielle CRSNG sur les bioprocédés d'assainissement des sites contaminés dans le cadre d'un projet industriel. L'effet de la concentration en surfactant a aussi fait l'objet d'un essai préliminaire de lavage en cuvée dans les mêmes conditions que celles décrites à la section

5.1.2.2. Les résultats, présentés au tableau 5.10, montrent bien qu'une hausse de la concentration améliore la désorption des hydrocarbures.

Enfin, lors des essais de lavages à 30 volumes de pores, l'échantillonnage permet de recueillir l'eau de lavage accumulée jusqu'aux volumes de pores 2, 4, 6, 9, 14, 19, 24 et 30 alors que l'échantillonnage pour les essais à 100 volumes de pores a lieu aux lavages 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 et 100. Le volume de chaque échantillon est mesuré et ceux-ci sont conservés à 4 °C jusqu'à l'analyse des C_{10}-C_{50} par un laboratoire privé. Après l'essai de lavage, la colonne est vidée, le sol est homogénéisé pour y prélever 100 g et envoyé pour analyse au même laboratoire.

Les protocoles expérimentaux (PE 10C et 10D) décrivant en détail la méthodologie utilisée lors des lavages de sols en colonne sont présentés à l'annexe A.

Tableau 5.10 - Résultats des essais préliminaires de lavage en cuvée

Concentrations dans l'eau de lavage					
Witconol SN70	C_{10}-C_{19}	C_{20}-C_{29}	C_{30}-C_{39}	C_{40}-C_{49}	C_{10}-C_{50} totaux
0 % v/v	21,0 mg/L	7,3 mg/L	1,9 mg/L	0,1 mg/L	30,0 mg/L
0,5 % v/v	59,0 mg/L	13,0 mg/L	2,4 mg/L	0,2 mg/L	75,0 mg/L
2 % v/v	270,0 mg/L	66,0 mg/L	4,7 mg/L	2,0 mg/L	340,0 mg/L

5.2 Résultats

5.2.1 Choix du surfactant en vue des essais de lavage

5.2.1.1 Stabilité des surfactants à haute température

5.2.1.1.1 Évaluation des CMC

La démarche expérimentale décrite précédemment a permis de déterminer les concentrations micellaires critiques des quatre surfactants à l'étude à température ambiante et à haute température.

Les figures 5.6 et 5.7 illustrent les tensions de surface mesurées à différentes températures pour chacun des surfactants en fonction de leur concentration. Le tableau 5.11 compare les CMC obtenues dans la littérature.

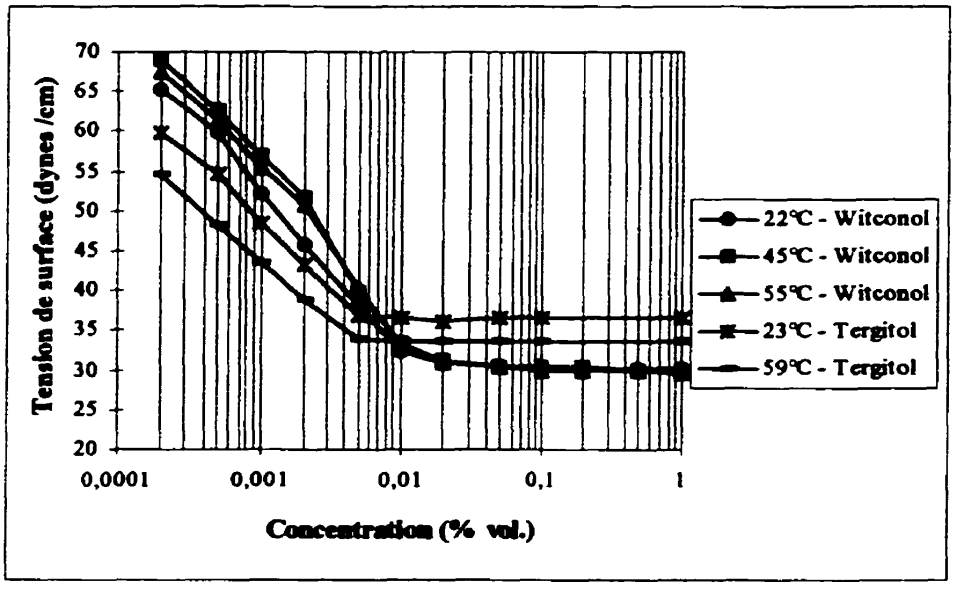


Figure 5.6 - Évaluation de la CMC du Witconol SN70 et du Tergitol NP10

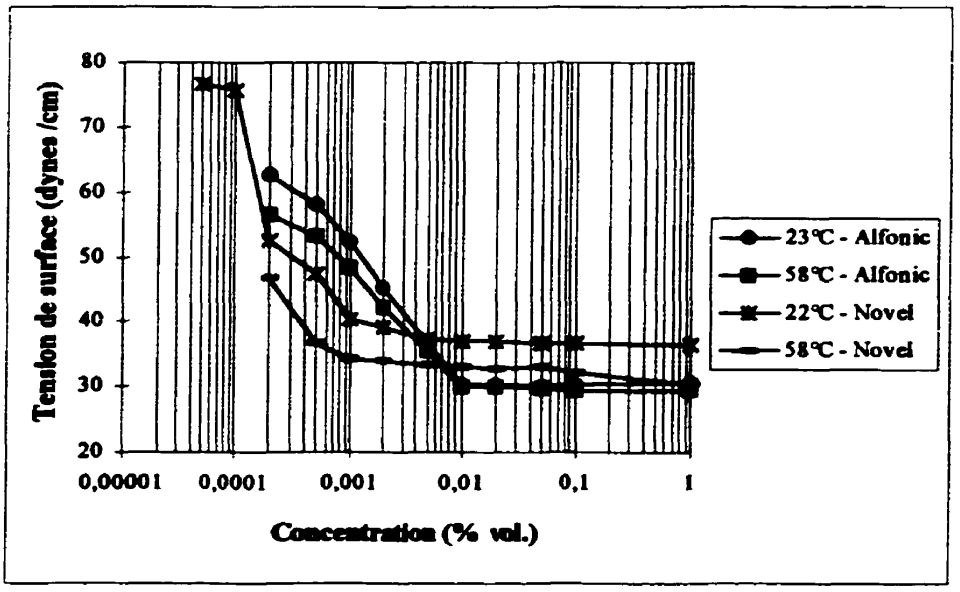


Figure 5.7 - Évaluation de la CMC du Alfonic 810-4,5 et du Novel II-1412-7

Tableau 5.11 - Concentrations micellaires critiques (CMC) mesurées

Surfactant	Temp. (°C)	CMC $_{mesurée}$ (% vol.)	CMC $_{littérature}$ (% vol.)
Witconol SN70	22	0,014	0,015
	45	0,016	
	55	0,015	
Tergitol NP10	23	0,005	0,005
	59	0,004	
Alfonic 810-4,5	23	0,044	0,045
	58	0,045	
Novel II 1412-7	22	0,003	0,003
	58	0,001	

Quoique les CMC obtenues expérimentalement et celles provenant de la littérature soient presque équivalentes, le comportement des CMC avec la température est différent de celui prédit par la littérature. En effet, on n'observe pas de variations significatives de la CMC avec une hausse de 36 °C.

De plus, en étudiant les figures 5.6 et 5.7, on peut remarquer que les courbes de CMC du Witconol SN70 et de l'Alfonic 810-4,5 se superposent parfaitement à des concentrations supérieures à la CMC. Toutefois, le même comportement n'est pas observé pour le Tergitol NP10 et le Novel II 1412-7 où les courbes sont complètement détachées. Ainsi, la température influence à la baisse la tension de surface de ces solutions de surfactant. Il semble que le Witconol et l'Alfonic présentent un comportement plus stable que le Tergitol et le Novel, même si les CMC demeurent constantes pour les quatre surfactants. Quoique la température fasse diminuer la tension interfaciale du Tergitol et du Novel jusqu'à 34 dynes/cm, l'Alfonic et le Witconol présentent une tension de surface plus faible à l'équilibre (30 dynes/cm) ce qui laisse présager une meilleure efficacité à récupérer les contaminants.

De plus, les CMC obtenues expérimentalement sont proches des valeurs provenant de la littérature. Ainsi, les courbes de tensions de surface ont permis d'obtenir de très bonnes estimations. Lors des mesures expérimentales, l'écart moyen était calculé sur les trois mesures consécutives du même échantillon et l'écart le plus élevé était de moins de 1 %. La mesure de tension de surface semble donc être une méthode efficace pour l'obtention de la CMC avec une très bonne précision sur la CMC.

5.2.1.1.2 Mesures des concentrations en surfactant

L'analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) n'a pu être réalisée que pour trois des six solutions de Witconol SN70 prévues (1, 0,5 et 0,1 % v/v), car les échantillons aux concentrations inférieures à la CMC étaient trop peu concentrés pour donner des résultats valides. Cependant, les résultats obtenus (voir tableau 5.12) pour les trois concentrations mesurées sont satisfaisants et nous permettent de supposer qu'il n'y a pas eu perte de surfactant lors du chauffage et des manipulations.

Tableau 5.12 - Résultats des mesures de concentration en Witconol SN70

Concentration	Conc. donnée par le HPLC	Erreur
1 % v/v	0,99 % v/v	1 %
0,5 % v/v	0,48 % v/v	4 %
0,1 % v/v	0,08 % v/v	20 %

Enfin, les tests de stabilité semblent démontrer que la température affecte très peu, sinon pas du tout, la concentration micellaire critique des quatre surfactants étudiés pour des variations de température de plus de 35 °C. Cependant, en analysant les graphiques de l'évolution des tensions de surface avec la concentration en surfactant, on remarque que deux des surfactants, le Witconol SN70 et l'Alfonic 810-4,5, semblent plus stables à haute température. Le comportement d'un surfactant à une concentration inférieure à sa CMC n'a pas vraiment d'importance dans le cadre de ce projet, puisque les solutions qui seront utilisées dans le lavage de sols seront supérieures à la CMC. La zone d'intérêt débute donc à partir de la CMC et il est important que le surfactant ait un comportement stable au-delà de ce point On remarque finalement que les surfactants qui semblent être les plus stables ont les CMC les plus élevées. D'autre part, on s'attendrait à des meilleures performances de désorption avec le Witconol et l'Alfonic puisque ceux-ci provoquent la plus forte chute de la tension de surface de l'eau. Une diminution de la tension interfaciale favorise la mobilité et la récupération des hydrocarbures.

Enfin, pour les essais de lavage en cuvée qui suivent, un intérêt particulier devra être porté sur le Witconol et l'Alfonic puisque ce sont les surfactants qui offrent, jusqu'à maintenant, les meilleures performances.

5.2.1.2 Sélection du surfactant

La démarche expérimentale décrite dans la section précédente a permis d'obtenir les performances des surfactants à désorber les hydrocarbures lors de lavages en cuvée. La

figure 5.8 compare les efficacités d'enlèvement des quatre surfactants lors d'un lavage de sols en cuvée.

D'après ces résultats, le Witconol SN70 est de loin le plus performant des quatre surfactants étudiés avec 75 % d'extraction des hydrocarbures à une concentration de 0,5 % v/v, soit 33 fois sa CMC. L'Alfonic 810-4,5 a aussi permis d'obtenir une bonne performance avec 69 % d'enlèvement à une concentration de 1 % v/v (22 fois sa CMC). Le Tergitol NP10 prend le troisième rang avec une efficacité d'enlèvement de 67 % à une concentration de 1 % v/v (200 fois sa CMC) et le Novel II 1412-7 termine dernier en ne réussissant qu'à enlever 57 % des hydrocarbures à une concentration de 1 % v/v (330 fois sa CMC). Cependant, peut-être l'Alfonic pourrait se révéler plus efficace à une concentration équivalent à 33 fois sa CMC puisqu'à 1 % v/v, il ne semble pas avoir atteint l'équilibre, contrairement au Witconol. Néanmoins, le Witconol SN70 demeure le surfactant le plus efficace à basse concentration (0,5 % v/v).

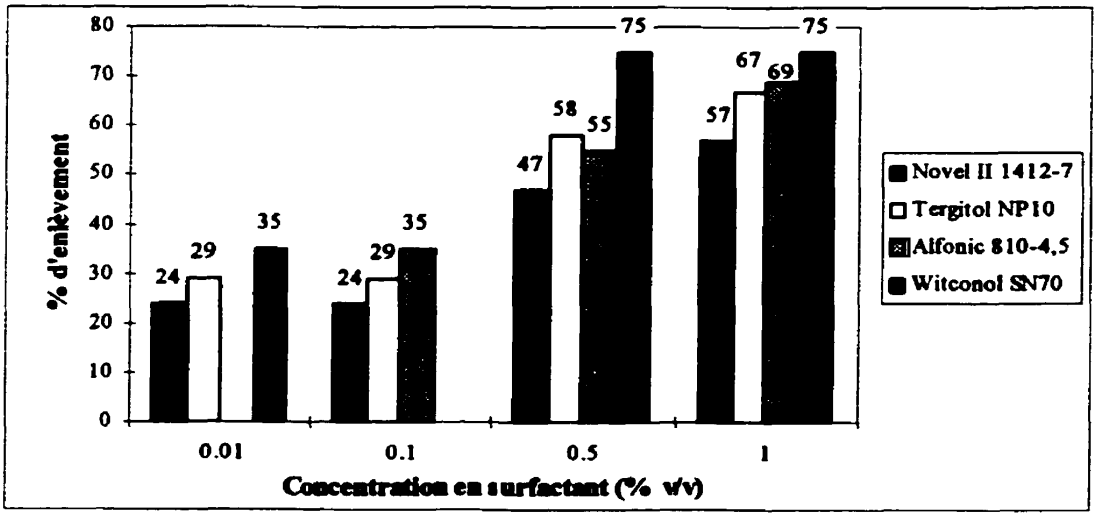


Figure 5.8 - Efficacité d'enlèvement des hydrocarbures selon la concentration en surfactant

Suite aux résultats obtenus, il est impossible de relier la CMC d'un surfactant à sa capacité d'extraction d'un contaminant du sol. D'après la littérature, on pouvait

supposer que les surfactants ayant les plus basses CMC avaient les meilleures performances, étant donné leur plus grande facilité à former des micelles. On a plutôt observé le contraire. Puisque l'on n'a pas montré de lien logique entre la valeur de la CMC et l'efficacité du surfactant à solubiliser les hydrocarbures, la CMC d'un surfactant ne peut tout simplement pas servir à déterminer les performances dans une opération de lavage de sols. Par contre, la tension de surface de la solution de surfactant semble être un indice des performances de désorption des surfactants, puisque les solutions de Witconol et d'Alfonic présentant les plus basses tensions de surface ont montré la plus forte désorption.

Suite à cette étude, le choix du surfactant s'arrête sur le Witconol SN70 en raison des bonnes performances d'enlèvement des hydrocarbures à faible concentration et d'une excellente stabilité à haute température. Ce dernier sera donc utilisé pour les simulations de lavage thermique *in situ* de sol en colonne qui font l'objet de la section suivante. Pour terminer, le tableau 5.13 présente les propriétés physico-chimiques du Witconol SN70.

Tableau 5.13 - Propriétés du Witconol SN70

Formule chimique:	$(C_{10}\text{-}C_{12})O(C_2H_4O)_7H$		
Tension interfaciale à la CMC:	30	Pression de vapeur (20 °C):	< 1 mm Hg
Masse volumique (25 °C):	980	CMC:	0,015 % vol.
pH en solution aqueuse:	6 à 8	Poids moléculaire moyen:	392 g/mole

5.2.2 Essais de lavage thermique en colonne

Le tableau 5.14 montrent les conditions de saturation de la colonne pour chaque essai présenté au tableau 5.9.

Tableau 5.14 - Remplissage des colonnes

Essais	Humidité initiale du sol	Masse de sol (kg)	Compaction (kg/m³)	Porosité	État de saturation initial
1	8,6 %	2,001	1207,3	0,42	83,4 %
2	12,0 %	2,022	1220,0	0,42	84,7 %
3	17,6 %	2,257	1361,8	0,35	94 %
4	8,6 %	2,031	1225,4	0,41	93,8 %
5	12,0 %	2,082	1256,2	0,40	88,1 %
6	17,6 %	2,285	1378,7	0,34	98,6 %
7	9,5 %	2,060	1242,9	0,40	78,0 %
8	9,2 %	2,018	1217,6	0,42	75,3 %
9	9,5 %	2,075	1252,0	0,40	76,7 %
10	9,2 %	2,069	1248,3	0,40	71,0 %

5.2.2.1 Efficacité du lavage

Tel que le montre le tableau 5.15, les lavages de sols réalisés n'ont pas montré une désorption significative des hydrocarbures dans le sol, à l'exception d'un essai de lavage à 10 °C avec une concentration de 2 % v/v en surfactant (essai 8). Effet, cet essai est le seul ayant vraiment présenté une désorption quantifiable dans la phase aqueuse et dans la phase solide (entre 30 et 50 % d'enlèvement). Les résultats sont présentés sous deux formats, soit la masse d'hydrocarbures C_{10}-C_{50} recueillis dans l'ensemble des échantillons d'eau de lavage et la masse d'hydrocarbures C_{10}-C_{50} retirés du sol lavé. L'annexe C contient une version détaillée des résultats.

On peut constater que les bilans de masse sur les contaminants ne sont pas équilibrés. Ce phénomène s'explique tout d'abord par le caractère hétérogène du sol. En effet, réaliser une analyse physico-chimique précise du sol est très ardu vu la difficulté d'avoir un bon mélange des constituants du sol. L'importance de l'erreur sur la concentration en hydrocarbures dans le sol est d'ailleurs due en partie à l'hétérogénéité du sol. L'erreur a

été calculée en additionnant l'incertidude sur l'analyse chimique (11 %) et l'écart-type des dix analyses du sol brut (14 %). Par contre, l'erreur sur la masse recueillie dans l'eau a été obtenue en additionnant l'incertitude sur l'analyse chimique (5 %) et l'incertitude sur le volume (0,2 L). Le calcul des erreurs est présenté à l'annexe C. Un bilan de masse équilibré permettrait d'égaler la masse recueillie dans l'eau à celle retirée du sol. Quoique l'incertitude sur la masse d'hydrocarbures retrouvés dans l'eau soit réaliste, celle reliée au contaminant dans le sol est très importante. Il est évident que si l'on se fie uniquement à l'incertitude sur les masses d'hydrocarbures dans le sol, on ne peut pas conclure s'il y a eu une réelle désorption en raison de la trop importante erreur. Néanmoins, vu le niveau élevé de la contamination du sol initialement, s'il y avait eu une désorption significative, les fluctuations des concentrations en hydrocarbures dans l'eau et dans le sol auraient été visibles malgré les incertitudes considérables (comme c'est le cas de l'essai 8). Ainsi, les piètres performances des essais de lavage thermique en colonne ne peuvent pas être expliquées par les erreurs encourues par l'analyse des échantillons et le calcul des bilans de masse. Cependant, l'importance des incertitudes mettent en doute les résultats et compliquent leur analyse.

Tableau 5.15 - Résultats des lavages thermique en colonne

Essais	C_{10}-C_{50} dans l'eau de lavage				C_{10}-C_{50} dans le sol	
	Masse recueillie (mg)				Conc. finale	Masse enlevée
	à 30 Vp	à 80 Vp	à 100 Vp	ΔM_{HC}	($\times 10^4$ mg/kg)	($\times 10^4$ mg)
1	25	-	-	● 1	8 ± 2	0,053 ± 4
2	13	-	-	● 1	10 ± 2	0 ± 5
3	34	-	-	● 1	8 ± 2	0 ± 5
4	43	-	-	± 2	8 ± 2	0 ± 4
5	29	-	-	● 3	9 ± 2	0 ± 5
6	900	-	-	± 300	9 ± 2	0 ± 5
7	20	53	65	± 1	8 ± 2	0 ± 4
8	5500	17600	23000	± 400	6 ± 1	4 ± 3
9	10	50	230	± 20	8 ± 2	0,3 ● 4
10	16	32	36	± 2	9 ± 2	0 ± 5

*L'analyse du sol suite aux essais 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 10 a montré une concentration en C_{10}-C_{50} plus élevée après le traitement qu'avant.

Mis à part l'importante erreur due aux analyses chimiques, les mauvaises performances des essais de lavage thermique peuvent être causées, en partie, par des perturbations dans l'écoulement de la solution de lavage à travers la colonne. Ces perturbations peuvent provenir de la présence de trois sondes à thermistor insérées jusqu'au centre de la colonne remplie et compactée. Par ailleurs, la colonne étant opaque (en acier inoxydable), on ne pouvait pas voir s'il y avait formation de chemins préférentiels dans le sol, sur les parois de la colonne ou près des sondes. La présence de chemins préférentiels peut diminuer les performances du traitement (ce phénomène ayant déjà été observé par Chawla *et al*,. 1991), car la solution de lavage n'est en contact qu'avec une petite fraction du sol dans la colonne et ne peut pas solubiliser tout le contaminant.

Enfin, la raison la plus évidente qui expliquerait le mauvais rendement des essais de lavage thermique est sans doute l'adsorption du surfactant aux particules de sol. En effet, à l'exception d'un essai (n° 8), la présence de surfactant en solution aqueuse n'a pas favorisé la solubilisation des hydrocarbures. Il est logique de croire que le surfactant se serait adsorbé au sol, en partie ou en totalité, diminuant ainsi sa concentration en solution aqueuse (peut-être même en deça de sa CMC) et sa capacité à laver les sols. Différents auteurs ont d'ailleurs déjà observé ce phénomène. Abdul et Gibson (1991) ont montré, lors d'essai de lavage en colonne, que l'adsorption sur un sable du Witconol SN70 s'intensifiait rapidement au-delà d'une concentration de 0,4 % v/v. Les auteurs considèrent l'adsorption du surfactant aux particules de sol en partie responsable des mauvaises performances de récupération des contaminants par lavage *in situ* avec des concentrations élevées. Ils ajoutent, en plus, que l'adsorption du surfactant utilisé en forte concentration peut entraîner le colmatage des pores du sol, ce qui nuit à l'écoulement de la solution de lavage. De plus, l'adsorption du surfactant modifie les propriétés chimiques de la surface des particules de sol ce qui peut favoriser d'autant plus l'adsorption des contaminants au sol. D'autre part, Liu *et al.* (1992) ont montré, lors d'essais de lavage en cuvée, que l'adsorption aux particules de sol d'un surfactant non

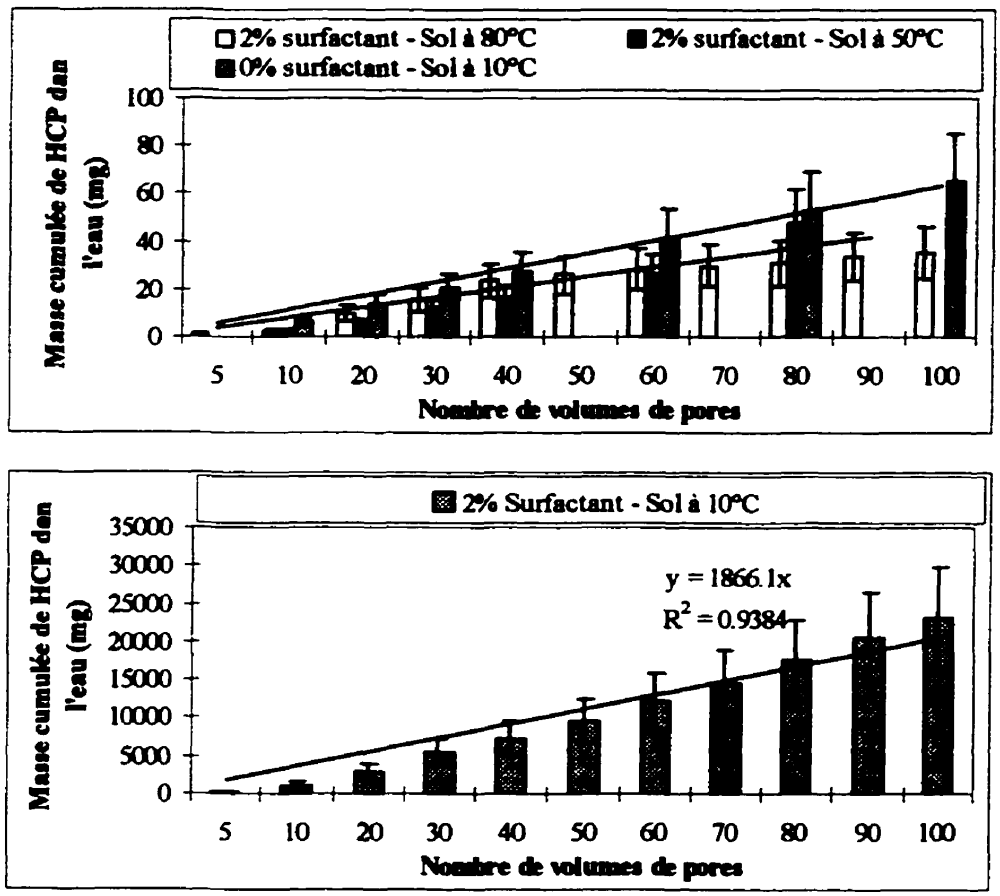
ionique en-deça de la CMC est défini par l'isotherme de Freudlich et qu'au delà de la CMC l'adsorption est constante. En plus de constater le même phénomène sur des sédiments, Urano *et al.* (1984) ont observé que l'adsorption du surfactant en concentration inférieure à la CMC était proportionnelle à la teneur en carbone organique. Il est donc évident que dans cette étude, l'adsorption du surfactant aux particules a joué un rôle important sur les performances du traitement par lavage. Malheureusement, ce phénomène n'a pas pu être quantifié ou confirmé, mais lors de l'application d'un procédé de lavage de sol, l'adsorption du surfactant aux particules de sol semble quasi-inévitable, surtout sur un sol ayant une forte teneur en matière organique.

5.2.2.2 Influence du nombre de volumes de pores

La figure 5.9 présente la masse cumulée d'hydrocarbures recueillis en fonction du nombre de volumes de pores pour différentes conditions de lavage. Il est bien évident que la masse totale des hydrocarbures solubilisés augmente avec le nombre de volumes de pores et dans ce cas-ci, on observe même une relation linéaire.

Cependant, en étudiant la figure 5.10 qui présente la concentration d'hydrocarbures dans l'effluent en fonction du nombre de volumes de pores, il est difficile d'établir une relation. De tous les cas présentés, la concentration atteint un sommet après un nombre de lavages différent et oscille de façon aléatoire. On note cependant, que pour tous les cas, la plus faible concentration en hydrocarbures se situe au premier échantillonnage. Ceci s'explique par le fait que la solubilité des hydrocarbures est en général faible et que le premier lavage sert essentiellement à déloger l'eau (exempte de surfactant) qui sature les pores. Il est toutefois difficile d'expliquer les variations pour les autres échantillonnages. On aurait dû observer une augmentation continue de la concentration en contaminant, avec de fortes hausses entre chaque échantillonnage au début de l'essai de lavage, puis un accroissement plus faible par la suite, jusqu'à l'atteinte d'un plateau. Le graphique du bas

de la figure 5.10 présente les résultats du seul essai ayant réellement fonctionné (essai 8) et les résultats s'approchent du comportement idéal, ayant l'allure d'une courbe logarithmique, sans l'atteinte du plateau cependant, qui représente l'équilibre de désorption.

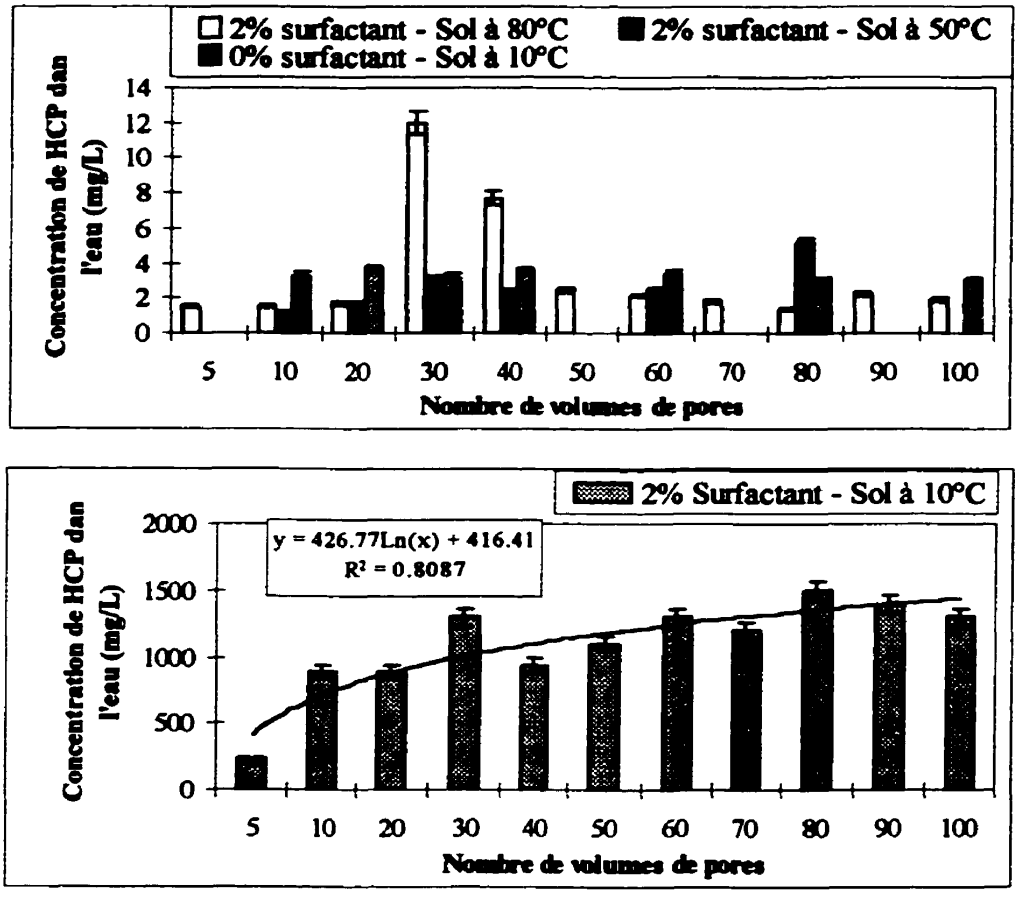


*Le résultat pour l'essai à 50°C au 100ième volume de pores n'est pas représenté sur le graphique, car il dépasse largement la valeur supérieure de l'ordonnée

Figure 5.9 - Influence du nombre de volumes de pores sur la masse d'hydrocarbures recueillis dans l'eau de lavage

Ainsi, vu les piètres performances observées lors des autres essais, on peut croire que les hydrocarbures sont loin d'avoir atteints l'équilibre de désorption. Les concentrations mesurées (à l'exception de l'essai 8) peuvent être de beaucoup en deçà des concentrations

que l'on pourrait observer à l'équilibre. La désorption des contaminants n'a possiblement pas atteint la phase exponentielle encore, ce qui pourrait expliquer les oscillations de la concentration en hydrocarbures en fonction du nombre de volumes de pores.



*Le résultat pour l'essai à 50°C au 100ième volume de pores n'est pas représenté sur le graphique, car il dépasse largement la valeur supérieure de l'ordonnée

Figure 5.10 - Influence du nombre de volumes de pores sur la concentration en hydrocarbures dans l'eau de lavage

5.2.2.3 Influence de la concentration en surfactant et de la température

En théorie, un lavage de sols à une concentration en surfactant plus élevée devrait, la plupart du temps, démontrer une meilleure efficacité de désorption des hydrocarbures.

En raison des expériences réalisées et des résultats obtenus, il est difficile de constater une telle amélioration si l'on observe le tableau 5.15 et la figure 5.11. De façon évidente, l'augmentation de la concentration en surfactant jusqu'à 2 % v/v n'a pas été bénéfique à une température de 80 °C. Toutefois, le lavage à 80 °C a été plus efficace à une concentration de 0,5 % v/v en Witconol SN70 que sans surfactant. Il semble que l'usage de Witconol à haute température à une concentration de 2 % v/v ne soit pas recommandé. Il est possible que cette concentration soit trop élevée et que le nombre de micelles soit tellement important qu'il y aurait colmatage des pores du sol et réduction de l'efficacité du lavage (Ang et Abdul, 1991). Une autre explication pourrait dépendre du fait que, lors des essais de lavage, la solution aqueuse de Witconol SN70 se brouillait lorsqu'elle était chauffée (atteinte du «cloud point»). Ceci est un signe d'une baisse de la solubilité du surfactant puisque les surfactants non ioniques sont reconnus pour présenter un caractère plus hydrophobe avec une hausse de température (Ajith et Rakshit, 1995) et cette caractéristique affecte sûrement son efficacité à solubiliser les contaminants.

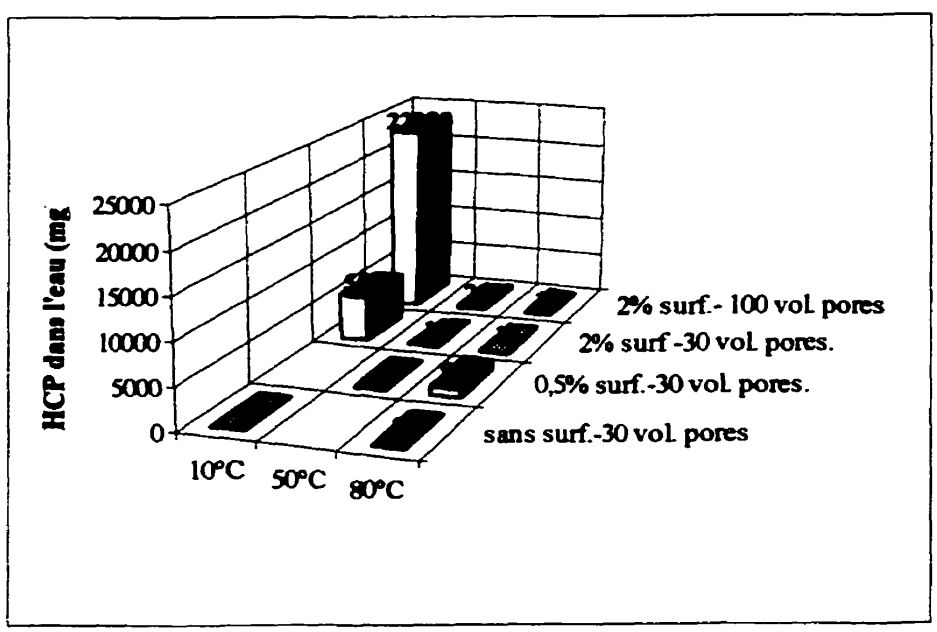


Figure 5.11 - Influence de la concentration en surfactant et de la température sur la masse d'hydrocarbures recueillis dans l'eau de lavage

On peut cependant conclure à l'examen de la figure 5.12 qu'une hausse de la concentration en surfactant et de la température favorise la solubilisation des fractions lourdes. En effet, sans surfactant, seuls les hydrocarbures légers sont solubilisés, alors qu'avec 2 % v/v de Witconol SN70, on retrouve des hydrocarbures de 30 carbones dans l'eau de lavage. De plus, on note une augmentation de la part des hydrocarbures lourds solubilisés avec une hausse de température. Quoique cette hausse ne soit pas apparente dans le sol, elle confirme tout de même la tendance prédite qui favorisait la dissolution des hydrocarbures lourds à haute température. Cependant, la concentration en surfactant et la température maximale utilisée lors de ces essais n'a pas été suffisante pour dissoudre des huiles très lourdes, de plus de 40 carbones.

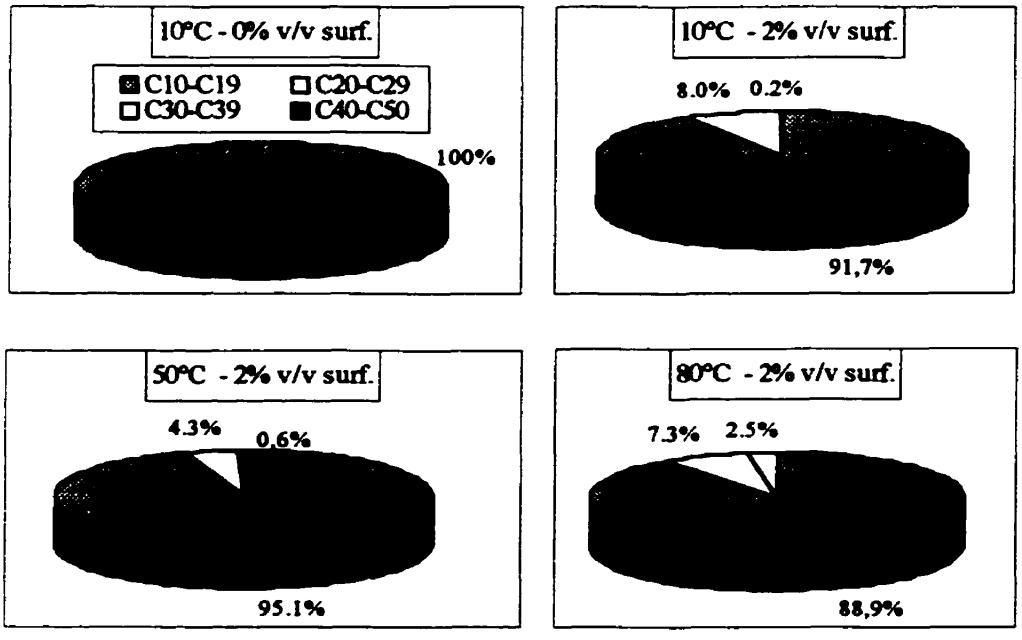


Figure 5.12 - Niveau de contamination de l'eau après un lavage de 100 volumes de pores selon les fractions des hydrocarbures

Également, selon la figure 5.11, on remarque qu'à des concentrations en surfactant de 0 et 2 % v/v, le lavage de sols s'est avéré moins efficace à 50 et 80 °C qu'à 10 °C. Par

ailleurs, à une concentration en surfactant de 0,5 % vol., le traitement a montré une meilleure désorption à 80 °C qu'à 50 °C. On croirait donc que le chauffage n'améliore pas l'efficacité du lavage de sols. Cependant, lors d'essais préliminaires antérieurs à ceux-ci, des lavages de sols en colonne ont été réalisés à 90 °C. À cette température, il y avait de l'huile en phase libre dans l'eau de lavage puisque l'effluent était visqueux, noir et colmatait les conduites. Ceci porte à croire que le déplacement des hydrocarbures était favorisé au profit de leur solubilisation. Ainsi, une hausse de température peut améliorer effectivement la récupération des contaminants présents dans le sol, mais la solubilisation semble être un moyen de récupération moins efficace que le déplacement et le pompage des huiles.

De plus, on note que pour un sol maintenu à 10 °C, le lavage avec des solutions de surfactant à 50 et 80 °C n'a pas apporté une augmentation significative de la désorption des hydrocarbures (voir tableau 5.15). Lors de ces essais, l'eau chaude alimentée à la colonne à 10 °C pendant 30 volumes de pores (40 heures) n'a seulement pu augmenter la température de la colonne de 4 à 5 °C. On ne peut donc pas vraiment tirer de conclusions sur l'effet d'une hausse de température de la solution lavante suite à ces essais.

Il faut toutefois analyser ces résultats expérimentaux avec réserve. Le peu d'essais réalisés et le manque de réplicats mettent en doute leur validité et rendent difficile l'évaluation des tendances. En outre, plusieurs irrégularités au niveau des manipulations contribuent à faire diminuer la fiabilité des résultats. Tout d'abord, puisque le remplissage de la colonne se faisait manuellement et que le débit d'air lors de la saturation ne se contrôlait qu'avec une pince à vis, il était impossible d'obtenir la même compaction et le même état de saturation à chaque essai, comme en témoigne le tableau 5.15. De plus, même si le sol contaminé a été conservé à 4 °C, il y a eu assèchement du sol à un certain moment, ce qui a sûrement influencé la saturation. Du point de vue du montage,

le choix du matériau pour les conduites n'étaient pas optimal puisque l'on a noté une certaine adsorption des contaminants sur les parois et une dilatation lors du chauffage à plus de 80 °C. D'autre part, la pompe d'alimentation étant située entre le bain chauffant et la colonne, la solution de surfactant perdait de 15 à 45 °C (selon la température de chauffe) avant son contact avec le sol. L'eau alimentée à une température inférieure à celle du sol arrivait à abaisser la température en bas de colonne de 10 °C dans certains cas. L'utilisation d'un contrôleur de température pour le chauffage de la colonne aurait sans doute diminuer l'impact de ce problème et augmenter la précision expérimentale. En effet, la température moyenne, lors d'un essai à 80 °C, pouvait osciller de ± 15 °C entre les réajustements manuels. Tel que mentionné précédemment, la hausse de température au-delà de 85 °C semblait favoriser le déplacement des hydrocarbures. Ainsi, les pointes de chauffage on fait remonter les huiles et graisses vers le haut de la colonne, provoquant probablement un colmatage partiel des pores du sol en haut de colonne. Par conséquent, une baisse du débit de l'effluent a été observé vers la fin de plusieurs essais.

L'objectif de ce volet expérimental était d'appliquer le concept de lavage thermique à un sol complexe. Il est vrai que la fiabilité des résultats est mise en doute en raison des nombreuses erreurs de manipulation et de conception. Cependant, le mauvais rendement du procédé de lavage thermique peut être attribué aussi, en partie ou en majorité, au caractère particulier du sol. Dans la revue de littérature et au début de cette section, les propriétés clés ont bien été établies et il est clair que le sol à l'étude ne présente pas des caractéristiques favorables au traitement par lavage *in situ*. Tout d'abord, la teneur en carbone organique (14 %) et l'âge de la contamination (près de 40 ans) jouent probablement un rôle primordial dans le rendement médiocre qu'ont donné les essais de lavage. Le sol à l'étude contient 27 % de matière organique alors qu'un sol de surface contient habituellement moins de 15 % de matière organique et que la plupart des sols possèdent moins de 2 % de matière organique (Fall, 1995). De plus, les contaminants présents dans le sol sont en majorité récalcitrants à la volatilisation et à la biodégradation

et sont probablement fortement adsorbés sur les particules de sol et de matière organique. Par ailleurs, l'effet d'une contamination hétérogène a été très peu étudié à ce jour. Les chercheurs et industriels assurent une efficacité d'enlèvement élevée seulement lors du traitement d'une contamination unique. En ce qui concerne le sol à l'étude, la présence de HAP (27000 mg/kg) et de métaux lourds (11000 mg/kg) a sûrement un effet sur la désorption des C_{10}-C_{50}, sans savoir précisément s'il y a synergie ou antagonisme. Par ailleurs, plusieurs études ont démontré que le lavage de sols pouvaient être efficace pour désorber, d'un sol contaminé, des HAP (Aronstein et Alexander, 1992; Roy *et al.*, 1994; Gabr *et al.*, 1995; Huang et Weber, 1997; WRI, 1997) ou des métaux lourds (Environnement Canada, 1994; Davis et Singh, 1995). Il est aussi possible que le sol à l'étude contienne d'autres polluants dont le lavage de sols s'est avéré une technique d'enlèvement prometteuse, comme les BPC (Abdul et Gibson, 1991), les composés phénolés (Chawla *et al.*, 1991; O'Neill *et al.*, 1993) ou les composés organiques halogénés (Chawla *et al.*, 1991; Clarke *et al.*, 1992; Banerji *et al.*, 1993; Ozsu-Acar *et al.*, 1995). Enfin, le pH basique du sol (12,1) ne devrait pas affecter le lavage avec surfactant d'hydrocarbures aliphatiques C_{10}-C_{50}, puisqu'ils sont neutres, tout comme le Witconol SN70, un surfactant non ionique. Cependant, on sait que l'ajout de bases en solution aqueuse favorise la solubilisation des phénols et de certains métaux (O'Neill *et al.*, 1993; USEPA, 1996). Il est donc possible que les essais de lavage thermique en colonne réalisés sur le sol complexe aient solubilisé en grande quantité d'autres contaminants que ceux suivis, soit les hydrocarbures aliphatiques. Ceci pourrait expliquer la faible désorption des hydrocarbures C_{10}-C_{50}.

En bref, il est difficile de tirer des conclusions précises sur l'efficacité du lavage thermique d'un sol complexe suite à ces essais. Plusieurs erreurs de manipulations et de conception empêchent la validation des résultats. De plus, les caractéristiques particulières qui font du sol un cas complexe nuisent assurément au bon rendement du procédé de lavage thermique. Toutefois, ces essais ont quand même permis de noter que

l'utilisation à haute température de surfactant à une concentration de 2 % v/v ne favorise pas la désorption, quoiqu'une hausse de la température et de la concentration en surfactant incite la solubilisation des fractions lourdes. Enfin, cette étude ne nous a pas permis de conclure qu'une hausse de température favorisait la dissolution des hydrocarbures, mais on soupçonne qu'elle augmente leur mobilité de façon importante. De toute évidence, cette étude sur l'application du lavage thermique d'un sol complexe n'est pas complète et beaucoup d'autres essais seraient nécessaires pour tirer des conclusions judicieuses.

CONCLUSION

L'étude de faisabilité du procédé de lavage thermique était constituée de trois volets, soient l'estimation du profil de température et de la concentration résiduelle en contaminant après lavage, une analyse économique ainsi que des essais en laboratoire sur un sol complexe. Le premiers volet a permis de dénoter l'influence de différents paramètres (niveau de contamination, présence de convection, type de sol) sur la température lors d'un traitement par lavage thermique. Ce volet a aussi permis de voir l'influence qu'a la température sur la désorption du n-eicosane et du phénanthrène. Le deuxième volet, l'analyse économique, a permis de conclure que les mode de chauffage les plus avantageux sont l'injection de vapeur et l'insertion d'électrodes pour le passage d'un courant électrique et on a pu estimer le coût du traitement par lavage thermique avec injection de vapeur. Enfin, des simulations en laboratoire de lavage thermique en colonne ont permis d'étudier l'influence de la température, du surfactant et du nombre de lavages sur l'efficacité d'un tel procédé sur un milieu complexe.

D'un point de vue purement économique, le lavage thermique *in situ* avec surfactant et injection de vapeur pour le chauffage du sol jusqu'à 50 °C s'avère être une technologie avantageuse par rapport aux autres procédés *in situ* pouvant extraire des hydrocarbures lourds. Ainsi, pour des retirer des contaminants essentiellement non volatils et non biodégradables, l'économie réalisée sur le temps et la qualité du traitement compenserait pour les coûts énergétiques, d'un point de vue théorique. L'augmentation de la température et surtout la présence de surfactant contribuent grandement à hausser l'efficacité du traitement par lavage *in situ*, selon les simulations du modèle.

Si l'on se fie seulement aux résultats théoriques, il serait profitable d'approfondir l'étude en vue du développement commercial d'un procédé comme le lavage thermique *in situ*. Cependant, en raison de certaines difficultés techniques, il a été difficile de tirer des conclusions précises sur l'efficacité du lavage thermique d'un sol complexe suite aux essais laboratoire. Néanmoins, on a remarqué qu'une hausse de température et de concentration en surfactant incite la solubilisation des fractions lourdes et on soupçonne que le chauffage du sol augmente de façon importante la mobilité des hydrocarbures lourds. Toutefois, de grandes lacunes au niveau de la faisabilité pratique du lavage thermique demeurent. Par conséquent, l'étude de faisabilité d'un procédé de lavage thermique *in situ* de sols contaminés aux hydrocarbures lourds ne peut pas être achevée tant et aussi longtemps que des essais à l'échelle laboratoire, et même peut-être à l'échelle pilote, n'auront pas montrés des résultats convaincants. Enfin, l'applicabilité et l'efficacité à traiter un sol contaminé par lavage thermique dépend fortement du type de sol et du contaminant. Ainsi, avant de choisir tout procédé de lavage de sols contaminés, il est important d'en vérifier avant tout l'applicabilité par des essais en cuvée.

Finalement, avant d'entreprendre la suite de cette étude de faisabilité par la réalisation d'autres essais laboratoire, il serait peut-être important de recenser les technolgies de traitement des sols *in situ* offertes sur le marché, car certains d'entre elles s'apparentent nettement à celle du lavage thermique *in situ*. Si le procédé de lavage thermique existe déjà commercialement à ce jour et se montre efficace, la pertinence de compléter une étude de faisabilité est mise en doute. Il pourrait être possible, dans ce cas-ci, de réorienter l'étude de faisabilité uniquement sur la recherche de nouvelles sources d'énergie ou de système de récupération du surfactant afin de tenter de diminuer les coûts reliés au chauffage et aux matières premières.

RECOMMANDATIONS

Les recommandations qui suivent sont divisées en deux parties, soient une première section traitant du volet théorique du projet (modélisation des phénomènes de transfert et analyse économique) et une seconde section portant sur le volet laboratoire. Les recommandations sont directement reliées aux problèmes rencontrés lors de la réalisation du projet ou à des items qui n'ont pas été traités et qui pourraient être jugés importants.

1. Volet modélisation

Études en laboratoire

- Mesurer la solubilité aqueuse d'un hydrocarbure lourd (le dotriacontane -$C_{32}H_{66}$- par exemple) en fonction de la température.
- Obtenir le MSR (rapport de solubilisation molaire) d'un surfactant (le Witconol SN70 par exemple) et d'un hydrocarbure lourd (le dotriacontane -$C_{32}H_{66}$- par exemple) à différentes températures.
- Réaliser des essais de lavage en cuvée d'un sol contaminé à un seul hydrocarbure lourd (le dotriacontane -$C_{32}H_{66}$- par exemple) afin d'obtenir les constantes de partition d'équilibre et cinétique à différentes températures (10, 50 et 80°C).
- Concevoir un montage (à l'échelle laboratoire ou pilote) permettant d'évaluer le transfert de chaleur dans le sol lors du lavage thermique pour les différents modes de chauffage proposés.

Études théoriques

- Inclure au modèle des paramètres représentant le mouvement du contaminant (par dispersion, advection ou retard).

- Inclure au modèle d'autres types de désorption des contaminants que l'isotherme linéaire (isotherme de Freudlich ou de Langmuir par exemple).
- Considérer dans le modèle la perte de surfactant par adsorption.
- Considérer dans le modèle les changements de phase de l'eau liquide en gaz et la présence de vapeur d'eau dans les pores du sol.
- Modéliser le transfert de chaleur en régime transitoire pour évaluer les débits de chaleur au démarrage du traitement et pour être en mesure d'étudier la possibilité d'un chauffage intermittent.
- Suite aux essais en laboratoire recommandés, valider le modèle de transfert thermique avec les données obtenues expérimentalement.
- Suite aux essais en laboratoire recommandés, développer une corrélation qui permet d'évaluer la constante de partition sol/eau d'un hydrocarbure lourd en fonction de la température.
- Développer un modèle empirique pour évaluer le coefficient de convection pour l'écoulement d'eau chaude dans un sol.
- Suite aux essais en laboratoire recommandés, valider les demandes énergétiques de chaque mode de chauffage étudié en laboratoire avec celles obtenues de façon théorique.

2. Volet laboratoire

Matériel et méthode

- Utiliser un contrôleur de température pour garder la température constante dans la colonne chauffée. Installer la pompe entre la colonne et les pots d'échantillons pour éviter de refroidir la solution de lavage par le pompage. Améliorer l'isolation de la colonne et des conduites.

- Utiliser des tuyaux et des joints faits d'un matériau qui minimise l'adsorption des hydrocarbures (par exemple le Tygon F4040-A) pour l'effluent à la sortie de la colonne.
- Réviser la conception de la colonne afin de réduire ses dimensions pour faciliter le remplissage, écourter le temps d'un lavage et minimiser la dispersion radiale.

Analyses

- Mesurer la concentration du Witconol SN70 dans l'effluent pour vérifier s'il y a adsorption de celui-ci au sol.
- Vérifier la solubilité du Witconol SN70 à haute température.
- Mesurer la concentration en micelles dans les solutions aqueuses de surfactant à différentes concentrations en Witconol SN70.
- Mesurer la concentration en HAP et en métaux lourds dans l'effluent pour constater s'il y a eu lavage d'autres contaminants que les C_{10}-C_{50}. Vérifier également si le sol et l'effluent contiennent des BPC, des hydrocarbures halogénés et des phénols.
- Développer une méthode pouvant être réalisée en laboratoire pour évaluer la concentration en C_{10}-C_{50} dans l'eau afin de diminuer les coûts reliés aux analyses qui sont considérables.

Autres études suggérées

- Mesurer le gradient de température radiale dans la colonne en posant plus de sondes à thermistor ailleurs qu'au centre de la colonne.
- Vérifier la perturbation à l'écoulement de l'eau que crée la présence de sondes à thermistor dans la colonne.
- Refaire un essai de traçage sur une colonne de sol lavé (après la réalisation de l'essai de lavage) afin de noter s'il y a eu des changements dans l'écoulement, soit par la formation de chemins préférentiels, soit par le colmatage des pores par le surfactant,

les hydrocarbures ou les particules fines, enfin soit par une hausse de la perméabilité provoquée par l'enlèvement des hydrocarbures.

- Réaliser les mêmes expériences de lavage thermique en colonne en duplicata avec un sol ayant des caractéristiques propices au lavage (pH neutre, COT < 5 %, contamination jeune et unique < 50 000 mg/kg) afin de déterminer si les mauvaises performances sont causées par les propriétés du sol.
- Refaire certains essais pour confirmer les tendances (50 et 80 °C avec 2%).
- Faire des lavages à plus forte concentration en surfactant pour vérifier s'il est possible d'améliorer les performances (4 % de Witconol).
- Poursuivre les essais jusqu'à 300 volumes de pores pour tenter d'atteindre l'équilibre de désorption.
- Étudier la mobilité des hydrocarbures dans le sol lorsqu'il est chauffé puisqu'il semble y avoir un déplacement de ceux-ci à des températures supérieures à 80°C.

RÉFÉRENCES

ABDUL, A.S., GIBSON, T.L. et RAI, D.N. (1990). Selection of surfactants for the removal of petroleum products from shallow sandy aquifers. Ground Water, 28 (6), 920-26.

ABDUL, A.S. et GIBSON, T.L. (1991). Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy material. Environmental Science & Technology, 25 (4), 665-71.

ABDUL, A.S., GIBSON, T.L., ANG, C.C., SMITH, J.C. et SOBCYNSKI, R.E. (1992). In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils form a contaminated site. Ground Water, 30 (2), 219-31.

ABDUL, A.S. et ANG, C. (1994). In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated field site: Phase II pilot study. Ground Water, 32 , 727-34.

AJITH, S. et RAKSHIT, A.K. (1995). Studies of mixed surfactant microemulsion systems: Brij 35 with Tween 20 and Sodium Dodecyl Sulfate. The Journal of Physical Chemistry, 99 , 14778-83.

ALLRED, B. et BROWN, G.O. (1994). Surfactant-induced reductions in soil hydraulic conductivity. Ground Water Monitoring Review, (Printemps), 174-84.

ANG, C.A. et ABDUL, A.S. (1991). Aqueous surfactant washing of residual oil contamination from sandy soil. Ground Water Monitoring Review, (Printemps), 121-27.

ARONSTEIN, B.N. et ALEXANDER, M. (1992). Surfactants at low concentrations stimulate biodegradation of sorbed hydrocarbons in samples of aquifer sands and soil slurries. Environmental Toxicology and Chemistry, 11 , 1227-33.

ASTM (1990). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils (D422-63). Annual Book of America Society for Testing Materials Standards, vol. 04.08, 10-16.

ASTM (1993). Standard Practice for Dry Preparation of Soil Samples for Particle-Size Analysis and Determination of soil Constants (D421-85). Annual Book of America Society for Testing Materials Standards, vol. 04.08, 08-09.

ASTM (1996). Standard Practice for Reducing Samples of Aggregates to Testing Size (C702-93). Annual Book of America Society for Testing Materials Standards, vol.04.02, 350-53.

BALSHW-BIDDLE, K. (1998). Heating technologies and SVE in hydraulic fractures to remove hydrocarbon fuels. Cincinnati, United States Environmental Protection Agency, (février), 1-2.

BANERJI, S.K., WEI, S.M. et BAJPAI, R.K. (1993). Pentachlorophenol interactions with soil. Water, Air and Soil Pollution, 69 (1-2), 149-63.

BRANDON, T.L. et MITCHELL, J.K. (1989). Factors influencing thermal resistivity of sands. Journal of Geotechnical Engineering, 115 (12), 1683-98.

BROWN DUTEAUX , S. (1996). A compendium of Cost Data for Environmental Remediation Technologies. (LA-UR-96-2205), Los Alamos, United States Department of Energy et Office of Science and Technology, (août), 109 pages.

BRUELL, C.J., BARKER, C.C., RYAN, D.K. et DUGGAN, J.W. (1998). Surfactant-enhanced flushing of unsaturated porous media. Journal of Soil Contamination, 17 (1), 47-71.

BUETTNER, H.M. et DAILY, W.D. (1995). Cleaning of contaminated soil using electrical heating and air stripping. Journal of Environmental Engineering, 121 (8), 580-89.

CARTER, M.R. (1993). Soil Sampling and Methods of Analysis. Boca Raton, Lewis Publishers, 823 pages.

CHAMBERS, C., WILLIS, J., S.GITI et ZIELENIEWSKI, J. (1990). Technologies for *in situ* Treatment - Chap. 3. (EPA/540/2-90/001), USA, United States Environmental Protection Agency, 7-151.

CHAWLA, R.C., PORZUCEK, C., CANNON, J.N. et Jr, J.H.J. (1991). Importance of soil-contaminant-surfactant interactions for in situ soil washing. Emerging Technologies - Hazardous Waste Management II. D. W. TEDDER and F. G. POHLAND , Washington, USA, American Chemical Society Publishers, 316-41.

CHIOU, C.T., PETERS, L.J. et FREED, V.H. (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. Science, 206 (16 nov.), 831-32.

CLARKE, A.N., MUTCH JR, R.D., WILSON, D.J. et OMA, K.H. (1992). Design and implementation of pilot scale surfactant washing/flushing technologies including surfactant reuse. Water Science Technology, 26 (1-2), 127-35.

COMBARNOUS, M.A. et BORIES, S.A. (1975). Hydrothermal convection in saturated porous media. Advances in Hydroscience, 231-307.

COSTET, J. et SANGLERAT, G. (1983). L'eau dans le sol. Cours pratique de mécanique des sols, Paris, Dunod, 40-85.

CURTIS, G.P., ROBERTS, P.V. et REINHARD, M. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer - 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. Water Resources Research, 22 (13), 2059-67.

DAVIS, A.P. et SINGH, I. (1995). Washing of zinc(II) from contaminated soil column. Journal of Environmental Engineering, 121 (2), 174-85.

DAVIS, E.L. (1998a). Research issues for thermal remediation. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 49-55.

DAVIS, E.L. (1998b). Hot water injection for the remediation of oily wastes. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 115-20.

DI CESARE, D. et SMITH, J.A. (1994). Surfactant effects on desorption rate of nonionic organic compounds form soils to water. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 134 , 1-29.

ECKERT, E.R.G. et DRAKE JR, R.M. (1972). Analysis of Heat and Mass Transfer. New York, McGraw Hill, 806 pages.

ECOSITE (1997). Surfactant Enhanced Recovey - In Situ. (http://bordeaux.uwaterloo.ca/biol447/groundwater/other_methods.html), Canada, University of Waterloo, 2 pages.

EDWARDS, D.A., LUTHY, R.G. et LIU, Z. (1991). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. Environmental Science & Technology, 25 (1), 127-33.

ENVIRONNEMENT CANADA (1994). Application de la technologie TALLON dans le cadre du projet de réhabilitation du site Dickson, Montréal. (Programme DETALC), Ottawa, Environnement Canada et ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, (août), 2 pages.

FALL, C. (1995). Équilibre et cinétique de sorption du PCP et du phénanthrène dans les sols contaminés. (Ph. D.) Génie chimique, Montréal, École Polytechnique, 298 pages.

FELDER, R.M. et ROUSSEAU, R.W. (1986). Elementary Principles of Chemical Processes. Toronto, John Wiley and Sons Publishers, 668.

FOGLER, H.S. (1992). Elements of Chemical Reaction Engineering. USA, Prentice Hall, 838 pages.

FREEMAN, H.M. et HARRIS, E.F. (1995). Hazardous Waste Remediation - Innovative Treatment Technologies. Lancaster, USA, Technomic Publishers, .

FRIED, J.J. (1975). Groundwater Pollution. Amsterdam, Elsevier Publishers, 330 pages.

GABR, M.A., BOWDERS, J.J. et SHOBLOM, K.J. (1995). Flushing of polyaromatic hydrocarbons from soil using SDS surfactant. Proceedings of Geoenvironment 2000 Conference, New Orleans, Louisiana, United States, Geotechnical Engineering Division of ASCE et Environmental Division of ASCE, 1321-35.

GABR, M.A., BOWDERS, J.J., WANG, J. et QUARANTA, J. (1996). In situ soil flushing using prefabricated vertical drains. Canadian Geotechnical Journal, 33 , 97-105.

GOPINATH, A. et GERNAR, D.W. (1995). Steam injection vacuum extraction technology demonstration. JEMT, (Printemps), 20-30.

GRUBB, D.G. et SITAR, N. (1995). Review of technologies for in-situ cleanup of DNAPLs. Proceedings of Geoenvironment 2000 Conference, New Orleans, Geotechnical Engineering and Environmental Divisions of ASCE, 1646-62.

HANSEN, J.E. et TIMMERMAN, C.L. (1992). In situ vitrification applications. Principles and Practices of Petroleum Contaminated Soils. E. J. Calabree and P. T. Kostecki , Lewis Publishers, 387-400.

HERON, G., CHRISTENSEN, T.H., VAN ZUTPHEN, M. et ENFIELD, C.G. (1998). Soil heating for remediation of dissolved TCE in low permeable soil. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 37-42.

HOLMAN, J.P. (1990). Heat Transfer. Montréal, McGraw Hill Inc., 714 pages.

HOLTZ, R.D. et KOVACS, W.P. (1981). An Introduction to Geotechnical Engineering. New Jersey, Prentice-Hall Inc, 733.

HUANG, W. et WEBER JR, W.J. (1997). A mechanistic model for soil and sediment sorption-desorption hysteresis. Proceedings of In-Situ and On Site Bioremediation Conference, New Orleans, , 611-16.

HULING, S.G. et WEAVER, J.W. (1991). Dense nonaqueous phase liquids. (EPA/540/4-91-002), Oklahoma, United States Environmental Protection Agency, (mars 1991), 25-45.

INGERSOLL, J.G. (1988). Analytical determination of soil thermal conductivity and diffusivity. Journal of Solar Energy Engineering, 110 , 306-12.

KARAMANEV, D.G., BÉLANGER, M.C., CHAVARIE, C., CHAOUKI, J. ET MAYER, R. (1994). Hydrodynamic characteristices of a trickling bed of peat moss used for biofiltration of wastewater. Canadian Journal of Chemical Engineering, 72 (6), 411-17.

KARICKHOFF, S.W. et BROWN, D.S. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13 , 241-48.

KARICKHOFF, S.W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere, 10 (8), 833-46.

KARICKHOFF, S.W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. Journal of Hydraulic Engineering, 110 (6), 707-35.

KASEVICH, R.S. (1998). Understand the potential of radiofrequency energy. Chemical Engineering Progress, 94 , 75-81.

KAWALA, Z. (1998). Soil vapour extraction enhanced by microwave energy. Proceedings of Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 43-48.

KOSEGI, J.M. (1997). Thermally-enhanced in situ bioremediation of DNAPL's. Proceedings of In-Situ and On Site Bioremediation, New Orleans, USA, Batelle Press, 135-40.

KOVALENKO, Y.A. et FLANDERS, S.N. (1991). Thermal conductivity of porous media and soils - a review of soviet investigations. (Special Report 91), Soviet Union, U.S. Army Corps of Engineers, (6 mai 1991), .

KUEPER, B., PITTS, M., WYATT, K., SIMPKIN, T. et SALE, T. (1997). Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents. Houston, USA, Department of Defense, chapitre 6.

LA MESA, C. (1990). Dependance of critical micelle concentration on intensive variables: a reduced variable analysis. The Journal of Physical Chemistry, 94 (1), 323-26.

LECOMPTE, P. (1995). Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines. Paris, Lavoisier TEC DOC, 115-17.

LIANG, T.J., HSU, C.N. et LIOU, D.C. (1993). Modified Freundlich sorption of cesium and strontium on Wyoming bentonite. Journal of Radiation Isotopes, 44 (9), 1205-08.

LIDE, D.R., Ed. (1998). Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 8.94-98.96.

LIU, Z., LAHA, S. et LUTHY, R.G. (1990). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. Proceedings of Water Pollution Research and Control Conference, Kyoto, Pergamon Press, 475-85.

LIU, Z., EDWARDS, D.A. et LUTHY, R.G. (1992). Sorption of non-ionic surfactants onto soil. Water Research, 23 , 1337-45.

LOEHR, R.C. et WEBSTER, M.T. (1996). Behavior of fresh vs aged chemicals in soil. Journal of Soil Contamination, 5 (4), 361-83.

LYDERSEN, A.L. (1979). Fluid Flow and Heat Transfer. Toronto, John Wiley and Sons Publishers, 357 pages.

MACKAY, A.A., CHIN, Y.P., MACFARLANE, J.K. et GSCHWEND, P.M. (1996). Laboratory assessment of BTEX soil flushing. Environmental Science & Technology, 30 (11), 3223-31.

MARTEL, R. et GÉLINAS, P. (1996). Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. Ground Water, 34 (1), 143-55.

MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSETT, J.J. et BANWART, W.L. (1980). Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environmental Science & Technology, 14 (12), 1524-1528.

MEEGODA, N.J. et RAJAPAKSE, R.A. (1993). Short-term and long term permeabilities of contaminated clays. Journal of Envrionmental Engineering, 119 (4), 725-43.

MEF (1998). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Québec, Gourvernement du Québec et ministère de l'Environnement et de la Faune.

MOLLAH, A.H. et ROBINSON, C.W. (1996). Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular ativated carbon - I. Isotherms. Water Research, 30 (12), 2901-06.

NASH, J.H. et TRAVER, R.P. (1992). Field studies of *in situ* soil washing. Principles and Practices of Petroleum Contaminated Soils. E. J. C. e. P. T. K. (éditeurs) , Lewis Publishers, 403-7.

NYER, E.K. (1996). In Situ Treatment Technology. New York, Lewis Publishers, 329 pages.

O'NEILL, M.W., SYMONS, J.M., LAZARIDOU, M.E. et PARK, J.B. (1993). In situ treatment of soil for the extraction of organic contaminants. Environmental Progress, 12 (1), 12-22.

OZSU-ACAR, E., BURNHAM, S.J. et ACAR, Y.B. (1995). Laboratory assessment of EDB removal from soil by flushing. Proceedings of Geoenvironment 2000 Conference, New Orleans, USA, Geotechnical Engineering Division and the Environmental Engineering Division of the American of Civil Engineers, 1805-12.

PANKOW, J.F. et CHERRY, J.A. (1996). Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater. Portland, USA, Waterloo Press, 522 pages.

PAROTT, J.E. et STUCKES, A.D. (1957). Thermal Conductivity of Solids, Pion Ltd, 157 pages.

PAULA, S., SUS, W. et TUCHTENHAGEN, J. (1995). Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: a high sensitivity titration calorimetry study. The Journal of Physical Chemistry, 99 , 11742-51.

PEIROTTI, M.B., GIAVEDONI, M.D. et DEIBER, J.A. (1987). Natural convective heat transfer in a rectangular porous cavity with variable fluid properties - validity of the Boussinesq approximation. International Journal of Heat Mass Transfer, 30 (12), 2571-81.

PENNELL, K.D., ABRIOLA, L.M. et WEBER, W.J.J. (1993). Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns - 1. Experimental investigations. Environmental Science & Technology, 27 , 2332-40.

PERRY, R.H. et GREEN, D.W. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook. USA, McGraw Hill.

PETERS, M.S. et TIMMERHAUS, K.D. (1980). Plant Design and Economics for Chemical Engineers. USA, McGraw-Hill, 973 pages.

PEURRUNG, L.N., BERGSMAN, T.M., POWELL, T.D., ROBERTS, J.S. et SCHALLA, R. (1998). Six-phase soil heating of the saturated zone. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 63-8.

PÉTRO-CANADA (1996). Fiche signalétique - Mazout lourd. Montréal, Pétro-Canada, (9 novembre), 3 pages.

PTACEK, C.J. et GILLHAM, R.W. (1992). Laboratory and field measurements of non-equilibrium transport in the Borden aquifer, Ontario, Canada. Journal of Contaminant Hydrology, 10 , 119-58.

ROCH, F. et ALEXANDER, M. (1995). Biodegradation of hydrophobic compound in the presence of surfactants. Environmental Science & Technology, 14 , 1157-58.

ROY, D., LIU, M. et GUANG-TE, W. (1994). Modeling of anthracene removal from soil columns by surfactant. Journal of Environmental Science and Health, A29 (1), 1997-1213.

SALOMONE, L. et KOVACS, W.D. (1984). Thermal resistivity of soils. Journal of Geotechnical Engineers, 110 (3), 375-89.

SELVAKUMAR, A., MA, J., RAY, A. et BORST, M. (1995). How to choose the right surfactant. Soils, , 32-6.

SEPASKHAH, A.R. et BOERSMA, L. (1979). Thermal conductivity of soils as a function of temperature and water content. Soil Science Society of America Journal, 43 , 439-44.

SERPAUD, B., AL-SHUKRY, R., CASTEIGNAU, M. et MATEJKA, G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, An, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Revue des sciences de l'eau, 7 (4), 343-65.

SILVA, E.M. et BOOTH, S.R. (1995). Cost Effectiveness Studies of Environmental Technologies. (LA-UR-95-692), Los Alamos, United States Department of Energy et Office of Technology Development, 42 pages.

SMITH, L.A. et HINCHEE, R.E. (1992). In Situ Thermal Technologies for Site Remediation. Boca Raton, Lewis Publishers, 209 pages.

SMITH, G. (1998). Closing a DNAPL site through source removal and natural attenuation. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 97-102.

TODD, D.K. (1980). Groundwater Hydrology. New York, John Wiley & Sons Publishers, 535 pages.

TRAN, F.T., COUILLARD, D. et ROULEAU, D. (1988). Decontamination of petroleum sludges by hot water extraction. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 66 , 386-92.

TRAVER, R.P. (1996). The Soil Washing System. USA, Bergmann USA - Applied Environmental Technologies, 16 pages.

UDELL, K.S. (1998). Steam enhanced extraction of wood treatment chemicals from soils. Proceedings of The First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, USA, Batelle Press, 121-26.

ULRICH, G.D. (1984). A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics. USA, John Wiley and Sons Publishers, 472 pages.

URANO, K., SAITO, M. et MURATA, C. (1984). Adsorption of surfactants on sediments. Chemosphere, 13 , 293-300.

USEPA (1984). Review of In-Place Treatment Techniques for Contmainated Surface Soils - Vol. 2 : Background Information for *in situ* Treatment,. (EPA/540/2-84-003a), Cincinnati, United States Environmental Protection Agency, Municipal Environment Research Laboratory, Office of Research and Development, .

USEPA (1991). Innovative Treatment Technologies - Overview and Guide to Information Sources. (EPA/540/9-91/002), Washington, United States Environmental Protection Agency, (octobre), 4-1-4-11,19-11-19-11.

USEPA (1994a). The Superfund Innovative Technology Evaluation Program - Technology Profiles. Washington, United States Environmental Protection Agency, 495 pages.

USEPA (1994b). Technology Demonstration Summary: EPA RREL's Mobile Volume Reduction Unit. (EPA-540/SR-93/508), USA, United States Environmental Protection Agency, (Mars 1994), 6 pages.

USEPA (1996). A Citizen's Guide to In Situ Soil Flushing. (EPA 542/F-96/006), Cincinnati, United States Environmental Protection Agency, (avril 1996), 5 pages.

VARAHASAMY, M. et FAND, R.M. (1996). Heat transfer by forced convection in pipes packed with porous media whose matrices are composed of spheres. International Journal of Heat Mass Transfer, 34 (2), 3931-47.

W.R.I. (1997). Thermally enhanced recovery - in situ soil flushing: contained recovery of oily waste (CROW). Wyoming, Western Research Institute, 10 pages.

WALTERS, R.W. et LUTHY, R.G. (1984). Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. Environmental Science & Technology, 18 (6), 395-403.

WEST, C.C. et HARWELL, J.H. (1992). Surfactants and subsurface remediation. Environmental Science & Technology, 26 (12), 2324-29.

WHITAKER, S. (1972). Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles. AIChE Journal, 18 (2), 361-71.

WILSON, D.J. et CLARKE, A.N. (1991). Soil clean up by *in situ* surfactant flushing - IV. A two-component mathematical model. Separation Science and Technology, 26 (9), 1177-94.

YU, W.S., LIN, H.T. et LU, C.S. (1991). Universal formulations and comprehensive correlations for non-Darcy natural convection and mixed convection in porous media. International Journal of Heat Mass Transfer, 34 (11), 2859-68.

ANNEXE A
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Biopro

PROTOCOLE STANDARD D'OPÉRATION

Protocole#:A13
Version:1
Pages:
Date:27-sep-96
Signatures:

Auteurs:Carol Panneton

Approuvé par Pascale Piraux **Date** 09-04-97

Titre
- Mesure de la tension de surface d'un liquide par la mesure de l'anneau Du Nouy

Mots clés:
Tension de surface, tensiomètre, liquide

1.00 **Domaine d'application**

La méthode s'applique a tous les liquides.

2.00 **Principes de la méthode**

La methode décrite permet de mesurer la tension de surface entre un liquide et un gaz (l'air) par le principe de l'anneau Du Nöuy. En fait, l'anneau en platine-iridium relié au tensiomètre est déposé à la surface du liquide, puis en abaissant le plat de cristallisation contenant le liquide, l'anneau étire une portion de la surface du liquide (voir figure 1 en annexe). La force nécessaire pour accomplir cet étirement est mesurée et la tension de surface est retransmise sur un cadran en dynes/cm.

3.00 Matériel

Tensiomètre Fisher
Anneau en platine-iridium
Plat à cristallisation (80 mm X 40 mm, Fisher Scientific Ltd)
Acétone ou méthanol
- Eau distillée
Petit bout de papier et poids d'environ 600 mg (pour la calibration seulement)

4.00 Mode Opératoire

Afin d'améliorer la compréhension du mode opératoire, une photo du tensiomètre est reproduite à la figure 2 retrouvée en annexe, où les différentes composantes de l'appareil sont numérotées. Les numéros inscrits dans le texte après chaque composante du tensiomètre se réfèrent donc à cette figure. Il est important de mentionner que pour toutes les étapes décrites ci-bas, il faut déposer l'appareil sur une surface plane où il n'y a pas de vibrations (par exemple, loin de réacteurs en fonction).

4.01 Vérification de la calibration de l'appareil:

1. Ouvrir le tensiomètre en tirant la porte de gauche (1). Sortir l'anneau en platine-iridium (2) de son boîtier en prenant soin de ne pas toucher la partie circulaire avec les doigts. Vérifier que la partie circulaire soit plane et l'aplanir au besoin en déposant l'anneau sur une surface plane et modeler la partie circulaire à l'aide d'un papier Kimwipes. Nettoyer l'anneau en le trempant dans de l'acétone ou du méthanol, et puis à l'eau distillée (ces produits sont versés dans des béchers de 10 ml, et sont en général identifiés par un collant rouge pour l'acétone ou le méthanol, et un collant bleu pour l'eau distillée)

2. Placer l'anneau en platine-iridium (2) sur le crochet à l'embout gauche du bras de levier (4) et mettre le vernier (7) à zéro sur l'échelle extérieure du cadran indicateur de tension de surface (8) à l'aide de la vis à la droite de l'appareil (9). **Déverouiller le bras de levier (4) à l'aide du cran d'arrêt (3) avant toute manipulation.**

3. Vérifier que l'aiguille (6) au bout du bras de levier (4) et son image dans le miroir (5) soient alignées avec la ligne de référence tracée sur le miroir (5). Si ce n'est pas le cas, il faut calibrer l'appareil (étape 4.02), sinon, vous pouvez procéder directement à la mesure de la tension de surface (étape 4.03).

4.02 Calibration de l'appareil:

1. Immobiliser le bras de levier (4) en relevant le cran d'arrêt (3). Placer l'anneau en platine-irridum (2) sur le crochet à l'embout gauche du bras de levier (4).

2. Couper un petit bout de papier et le déposer sur l'anneau (2) de façon à ce qu'il forme une plate-forme pour y mettre un poids lors de la calibration.

3. Relâcher le bras de levier (4) en abaissant le cran d'arrêt (3), et ajuster l'aiguille (6) et son image pour qu'elles soient exactement en ligne avec la ligne de référence tracée sur le miroir (5) à l'aide de la vis à la droite de l'appareil (9). (Petit conseil: afin de stabiliser l'anneau pour la lecture, fixer à >10 le cadran (8) au préalable)

4. Tourner le bouton sous le cadran principal sur le devant de l'appareil (10) jusqu'à ce que le vernier (7) soit à zéro sur l'échelle extérieure du cadran (8). Pour l'appareil

retrouvé actuellement au A-682, il faut tourner le cadran manuellement car ce bouton ne fonctionne plus

5 Immobiliser le bras de levier (4) en relevant le cran d'arrêt (3), et déposer un poids de calibration connu sur la plate-forme de papier (un poids d'environ 600 mg est recommandé). Relâcher le bras de levier (4) (abaisser le cran d'arrêt (3)).

6 Tourner la vis à la droite de l'appareil (9) dans le sens contraire des aiguilles d'une montre jusqu'à ce que l'aiguille (6) et son image soient encore une fois exactement alignées avec la ligne de référence tracée sur le miroir (5).

7 Noter la lecture sur le cadran (8) au 1/10 près à l'aide du vernier (7) (voir figure 3 pour plus de précision sur la lecture du vernier).

8 Déterminer la précision avec laquelle la lecture de calibration a été obtenue en comparant la lecture au cadran et la tension de surface apparente, S, calculée à l'aide de la formule suivante

$$S = \frac{Mg}{2L}$$

où: M: poids de calibration (g);
g: accélération gravitationnelle (980 cm/s^2);
L: circonférence moyenne de l'anneau (6.00 cm, mais vérifier l'inscription sur le boîtier de l'anneau);
S: Tension de surface apparente (dynes/cm).

(voir section 5.00 pour un exemple de calcul de la tension de surface apparente).

9 Si la lecture du cadran (8) est différente de celle calculée, alors la longueur effective du bras de levier (4) doit être ajustée jusqu'à ce que ces deux valeurs soient égales. Cet ajustement est accompli en tournant le bouton moleté à l'embout gauche du bras de levier (4) jusqu'à ce que le crochet bouge. Si la valeur lue sur le cadran (8) est plus grande que celle calculée, bouger le crochet de façon à agrandir la longueur effective du bras. Répéter la procédure de calibration jusqu'à ce que la lecture lue sur le cadran corresponde exactement à la valeur calculée.

4.03 Mesure de la tension de surface des échantillons liquides:

1 Placer 50 mL du liquide dont la tension de surface doit être mesurée dans un plat à cristallisation. Si ce liquide est un surfactant, ne pas effectuer la mesure s'il y a des bulles au centre du plat.

2 Placer le plat à cristallisation contenant le liquide sur le plateau du tensiomètre (12) et placer l'anneau (2) au crochet situé à l'embout gauche du bras de levier (4) **Vérifier que le bras de levier (4) soit relâché en abaissant le cran d'arrêt (3).**

Remettre le vernier (7) à zéro sur l'échelle extérieur du cadran (8) à l'aide de la vis situé à la droite de l'appareil (9) Mettre le bouton noir (11) situé à l'avant de l'appareil à la position 'UP'.

3 Abaisser le plateau (12) du tensiomètre, en tournant dans le sens contraire des aiguilles d'une montre la vis (13) situé au bas du plateau, pour que l'aiguille (6) au bout du bras de levier (4) soit toujours en ligne avec son image dans le miroir (5) et avec la ligne de référence tracée sur le miroir (5)

4 Un déclic se fera entendre lorsqu'il n'y aura plus de contact entre le liquide et l'anneau (2), et le chiffre indiqué sur le cadran du tensiomètre (8) indiquera la tension de surface mesurée par l'appareil

5. La lecture de la tension de surface sur le cadran (8), en dynes/cm, est effectuée à l'aide du vernier (7) (voir figure 3 pour plus de précision sur la lecture du vernier)

6 Apres lecture, remettre le bouton noir (11) à la position centrale, et laver l'anneau (2) en le plongeant dans de l'acétone ou du méthanol, puis dans l'eau distillée (ces produits sont versés dans des béchers de 10 ml, et sont en général identifiés par un coliant rouge pour l'acetone ou le méthanol, et un coliant bleu pour l'eau distillée). Ramener le vernier (7) à zéro à l'aide de la vis à la droite de l'appareil (9) avant d'effectuer une autre lecture ou de fermer l'appareil Il faut noter qu'il est conseillé d'effectuer les mesures de tension de surface en triplicata, et ce, en-dessous de 10 minutes afin de minimiser les effets dynamiques

5.00 Calculs

Exemple de calcul de la tension de surface apparente, S, lors de la calibration de l'appareil

Supposons que le poids de calibration utilisé est de 600 mg, alors:

$$S = Mg/2L$$
$$S = (0.6\ g * 980\ cm/s^2) / 2 * 6\ cm$$
$$S = 49.00\ dynes/cm$$

6.00 Limites de la méthode

Afin d'obtenir une valeur représentative et reproductible de la tension de surface, il faut que les mesures soient effectuées a température constante et que le volume de liquide soit constant D'ailleurs, le plat de cristallisation utilisé pour effectuer les mesures sont des plats standardisés afin que les parois n'interfèrent pas avec la mesure.

7.00 Références

Fisher Surface Tensiomat user manual

Gilman, L.B., 1993, 'A Review of Instruments for Static and Dynamic Surface ar Interfacial Tension Measurement', 84th AOCS Annual Meeting and Expo, Anaheir CA

8.00 Notes

- Tel que mentionné, il est recommandé d'effectuer les mesures de tension de surface en triplicata dans un délai de 10 minutes afin de minimiser les effets dynamiques

- La mesure de la tension de surface peut permettre d'établir la courbe de CMC (concentration micellaire critique) des surfactants, en traçant la valeur de la tension de surface en fonction de la concentration du produit (voir figure 4)

- A titre d'information, la tension de surface de l'eau est d'environ 77.2 dynes/cm.

- L'acetone ou le méthanol utilisés pour nettoyer l'anneau doivent être récupérés dans les recipients de déchets appropriés contenus dans l'armoire à solvant (armoire jaune)

ANNEXE

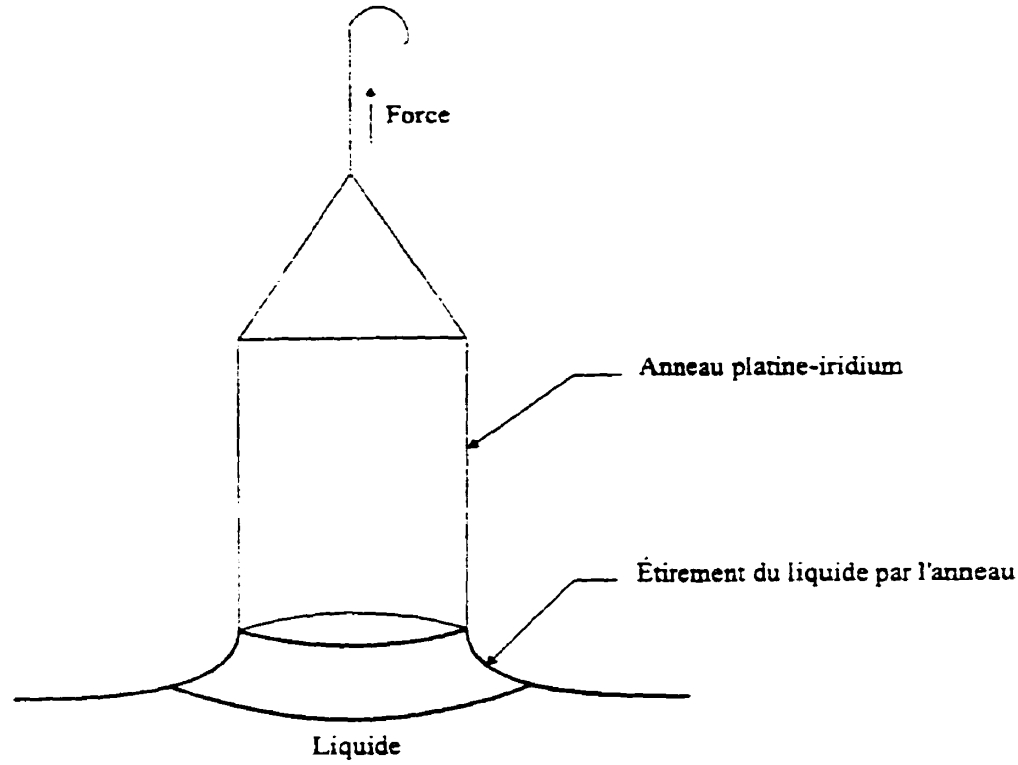
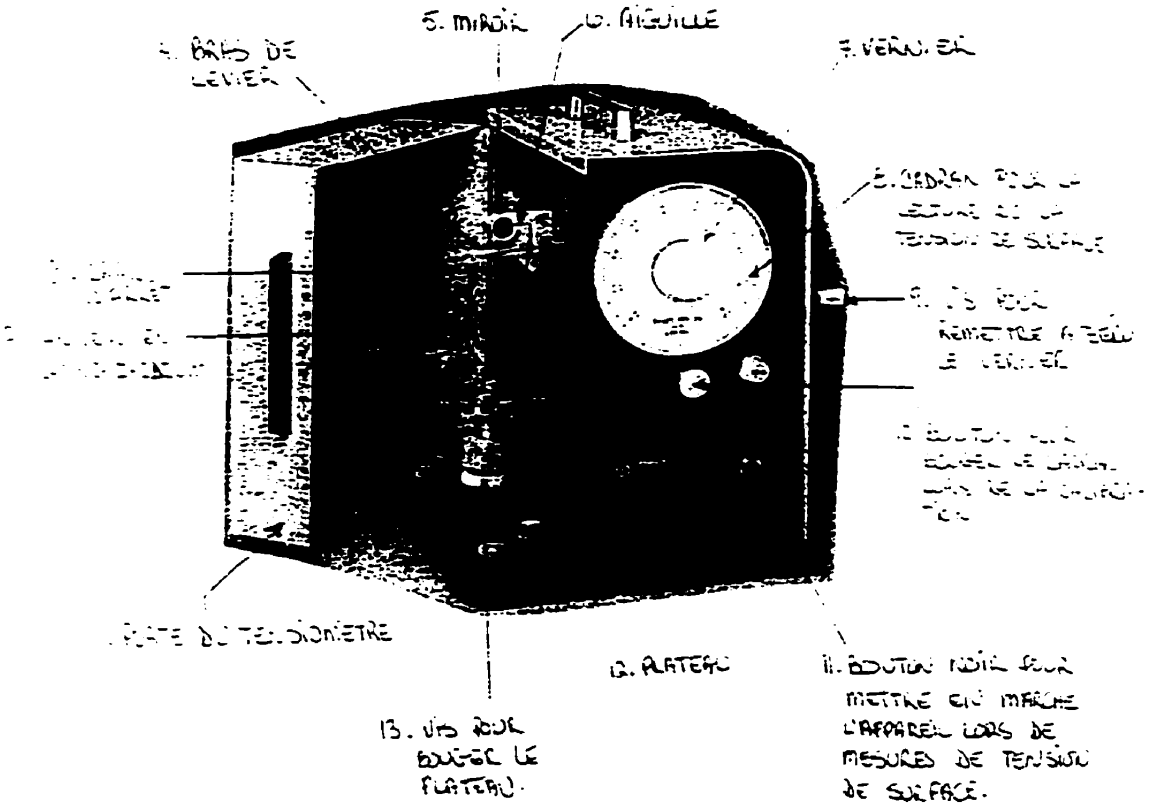
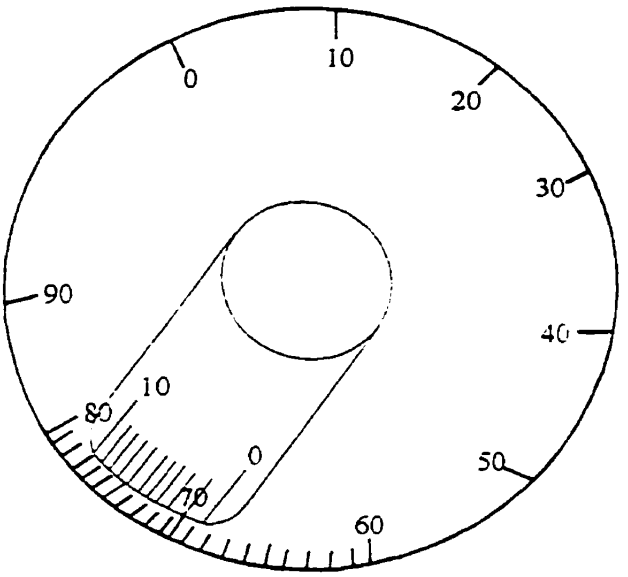


Figure 1: Étirement du liquide par l'anneau de platine-iridium pour mesurer la tension de surface.



ORIGINAL

Figure 2. Reproduction du tensiomètre.



Lecture: 68.1 dynes/cm:

- le zéro du vernier a dépassé le 68, donc la tension de surface est de 68 dynes/cm;
- pour plus de précision, soit au dixième près, on doit regarder quel trait du vernier est en ligne avec une ligne du cadran extérieur; dans ce cas-ci, la ligne 1 est en ligne avec un trait du cadran, donc la tension de surface est de 68.1 dynes/cm.

Figure 3: Lecture du vernier.

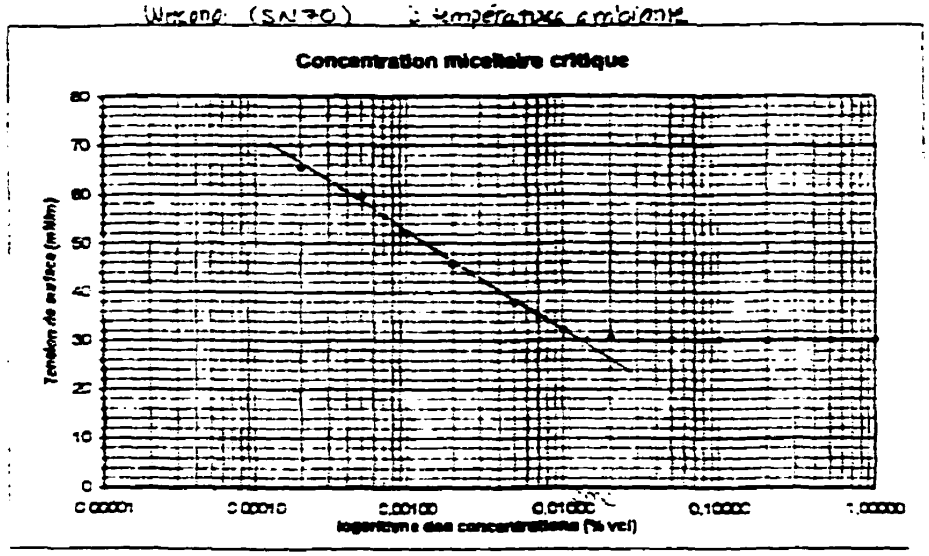


Figure 4. Courbe de CMC du Witconol SN70 à la température ambiante (tiré du protocole P10 A).

ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE EN PHASE INVERSE (HPLC)

L'appareil utilisé est un chromatographe de la compagnie Thermoseparation Products modèle AS 3000 assorti de deux détecteurs: un détecteur à rayons ultraviolets (UV) modèle Spectra Focus et un détecteur à indice de réfraction (RI) modèle Refracto Monitor IV.

Pour chacun des contaminants à analyser, un échantillon de 1.5 ml est prélevé séparément. Tous les échantillons analysés au HPLC doivent préalablement avoir été filtrés à l'aide d'un filtre en Teflon™ (type FH) de 0,5 µm (Millipore Corporation. Bedford MA) dans une fiole de 1,5 ml en verre avec bouchon en Teflon™. Lors de l'échantillonnage, réalisé avec une seringue en verre de type Luer Lok munie d'un support à filtre en acier inoxidable et d'un filtre en Teflon™, une quantité de 5 ml est prélevée du bioréacteur. Afin d'éliminer les pertes dues au filtre, les premiers millilitres de l'échantillon sont rejetés. L'échantillon de Witconol SN 70 formera régulièrement des bulles après filtration; il est donc nécessaire de le laisser reposer quelques heures avant d'en faire l'analyse ou jusqu'à ce que les bulles formées se résorbent. Pour accélérer le processus, il est possible d'agiter les fioles à l'aide d'un appareil à vortex (Fischer Vortex Genie 2. Scientific Industries Inc. Bohemia NY).

La phase mobile (acétonitrile:eau), ainsi que tous les solvants qui sont utilisés, sont dégazés à l'hélium pendant environ une heure avant l'utilisation de l'appareil. Une fois cette étape terminée, la colonne est conditionnée en laissant circuler la phase mobile pendant une durée minimale de 15 minutes à un débit de 1.5 ml/min. afin de s'assurer que toute la colonne baigne dans la bonne phase mobile et que les impuretés pouvant s'y accumuler aient été désorbées.

Une courbe de calibration est intégrée en début et en fin d'analyse. les échantillons sont injectés dans le HPLC et une courbe du voltage en fonction du temps est tracée par l'appareil. L'appareil compare les aires sous la courbe de chacun des pics de l'échantillon à analyser avec celles obtenues de la courbe de calibration et fait une interpollation linéaire.

Le Witconol SN 70 est quantifié par le détecteur RI modèle FOCUS jumelé à une colonne de type Lichrosorb-RP-18 (EM Separations. Gibbstown. NJ) de 12.5 cm de long (0.5 µm de diamètres des particules). Pour son élution. une phase mobile acétonitrile:eau 78:22 est injectée à un débit de 1.5 ml/min. La phase mobile est préalablement préparée dans un contenant en verre de 4 L. Un exemple de courbe d'analyse du Witconol SN 70 est illustré à la Figure 1. Le pic du Witconol SN 70 se lit sur le graphique à un temps de rétention de 2.2 minutes ±2%.

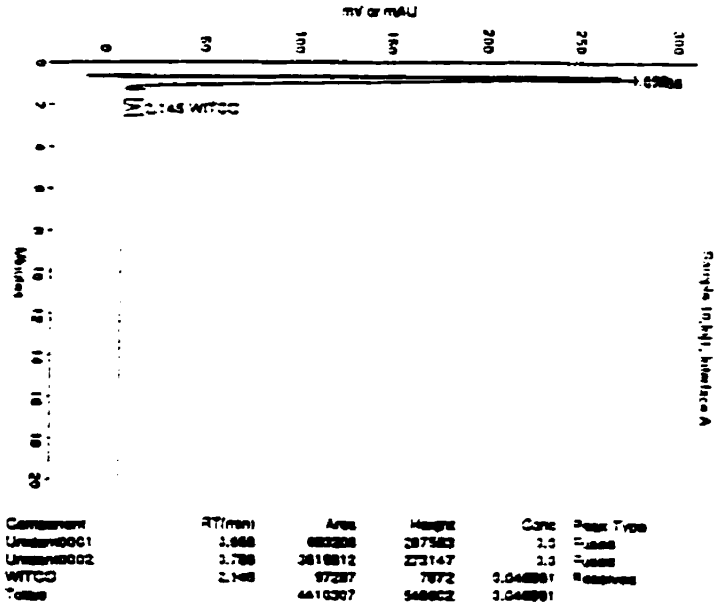


Figure 1: **Chromatogramme du Witconol SN 70 à une concentration de 0.05 % (v/v) au** HPLC

BIOPRO

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Protocole #: P1A
Version: 1
Auteurs: Carol Panneton

Pages: 5
Date: 13-jun-96
Signatures:

Approuvé par: [signature] Date: 5 juillet 96

Titre:
Étude des conditions expérimentales des lavages de sols en cuvée.
Mots clés:
Lavage, sol, surfactant, température, agitation, aération

1.00 Objectif(s)

Déterminer les conditions expérimentales qui influencent la désorption des hydrocarbures d'un sol contaminé. Les conditions étudiées sont: la température, l'agitation, la concentration en sol, l'ajout de surfactant (Witconol SN70, Aquaquick 2000 et le SDS) et l'aération.

2.00 Matériel et Méthodes

2.01 MATÉRIEL:

-Appareil à 4 postes d'agitation (Phipps & Bird; Modèle 7790-100);
-Bain thermostaté;
-4 béchers de 1L en pyrex;
-Surfactants: Witconol SN70 (Witco Corporation), Aquaquick 2000 (Solutions Environnement Inc.), SDS (Anachemia, lab grade);
-Sol contaminé à 2000 ppm en huiles et graisses minérales.

2.02 ESSAIS DE LAVAGE DE SOL EN CUVÉE:

1. Faire sécher le sol à l'air pendant environ 12 heures (selon l'humidité du sol) et le tamiser à 4.75 mm en prenant soin de broyer les amas de sol à l'aide d'un mortier.

2. Chauffer le bain thermostaté à la température désirée (maximum 90°C).

3. Mettre l'appareil à 4 postes d'agitation dans le bain thermostaté ainsi que des récipients contenant de l'eau du robinet qui sera utilisée ultérieurement pour les essais de lavage (voir Figure 1, en annexe).

4. Mettre le sol sec dans un bécher de 1L.

5. Imbiber tout le sol du volume de surfactant requis (ajouter de l'eau si nécessaire afin que tout le sol soit bien imbibé).

6. Ajouter l'eau nécessaire pour atteindre le % de sol voulu (l'eau étant à la température désirée).

7. Installer un tube en verre relié à une entrée d'air dans le fond du bécher si la suspension de sol doit être aérée (petit jet d'air non mesuré).

8. Mélanger la suspension de sol à la vitesse requise pendant 30 minutes.

9. Laisser décanter le sol lavé pendant 24 heures ou moins selon le type de sol.

10. Soutirer la solution de lavage (à l'aide d'une pipette ou simplement transverser délicatement l'eau de lavage dans un autre récipient).

11. Répéter les étapes 5 à 10; pour l'étape 6, ajouter:
(volume d'eau soutiré à l'étape 10 - volume de surfactant ajouté à l'étape 5);
NOTE: Si plus de 2 lavages consécutifs sont requis, alors répéter l'étape 11 autant de fois qu'il le sera nécessaire; pour cette expérience, seulement deux lavages consécutifs ont été réalisés.

12. Faire sécher la totalité du sol lavé à l'air puis le conserver à 4°C jusqu'à l'analyse des (H&G)min.

2.03 DÉROULEMENT DES EXPÉRIENCES POUR DÉTERMINER LES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES QUI INFLUENCENT LA DÉSORPTION DES HYDROCARBURES:

Afin de minimiser les expériences en laboratoire et maximiser les informations obtenues, un plan statistique sera utilisé pour optimiser les conditions expérimentales de l'extraction des hydrocarbures. Le plan choisi est un plan Plackett-Burman à 5 paramètres et 2 modalités (Wheeler, 1990). Les paramètres contrôlés ainsi que les valeurs minimales et maximales sont reportés au Tableau 1. À l'aide d'un plan de base et d'un plan réfléchi à 8 essais chacun (voir Tableau 2), il sera possible de déterminer quels paramètres sont prédominants et l'importance possible des intéractions entre ceux-ci sur l'enlèvement des huiles et graisses.

Tableau 1: Paramètres contrôlés avec les valeurs minimales et maximales lors de l'étude Plackett-Burman.

Paramètres	Valeur minimale (-)	Valeur maximale (+)
A. Température (°C)	50	85
B. Vitesse d'agitation (rpm)	100	300
C. % sol (p/p)	15[1]	35
D. Surfactant (v/v)[2]	0	Witconol SN70: 2% Aquaquick: 3.33% SDS: 2%
E. Aération	non	oui[3]

[1] pour 15% en sol: ajout de 75 g de sol sec et 425 mL de solution lavante;
pour 35% en sol: ajout de 105 g de sol sec et 195 mL de solution lavante.
[2] Volume de surfactant/volume de solution lavante.
[3] Petit débit d'air non mesuré.

Tableau 2: Matrice du plan de base pour les études Plackett-Burman [1]:

Essai	A	B	C	D	E
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	+	+
3	-	+	+	+	+
4	-	+	+	-	-
5	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-
7	+	-	+	+	-
8	+	-	+	-	+

[1] La matrice du plan réfléchi est la réciproque du plan de base.

3.00 Conservation des échantillons

- Le sol contaminé ainsi que les échantillons de sols lavés doivent être conservés à 4°C;
- Les surfactants doivent être conservés à la température de la pièce;
- La solution de lavage est recueillie pour ensuite être acheminée à la récupération de solution organique de l'École via Gino Robin ou le technicien responsable.

4.00 Résultats

Les essais réalisés avec les trois surfactants (SDS, Aquaquick 2000, Witconol SN70) ont montré que seulement le pourcentage en sol et l'ajout de surfactant avaient une influence sur la désorption des hydrocarbures. Plus précisément, l'extraction des huiles et graisses est supérieure lorsque le pourcentage en sol est de 15% (p/p) et qu'un surfactant est ajouté à la solution lavante comparativement à l'eau seulement. Les études statistiques ont également montré que la température entre 50 et 90°C, que l'agitation entre 100 et 300 rpm et que l'aération n'avait pas d'effet marqué sur l'enlèvement des huiles et graisses . De plus, il faut préciser que l'aération produit beaucoup de mousse. Aucune intéraction entre les paramètres n'a été observée.

Donc, dans l'élaboration d'un procédé de lavage, le sol n'a pas besoin d'être vigoureusement agité et fortement chauffé (soit à plus de 50°C) pour obtenir de bons rendements d'extraction. Par contre, l'ajout de surfactant améliorera la désorption des huiles et graisses minérales qui sera également favorisée par la présence d'un faible pourcentage de sol (15%).

Il faut également préciser que ces expériences ont montré que le Witconol et l'Aquaquick permettaient d'extraire une plus grande quantité d'huiles et graisses minérales comparativement au SDS.

5.00 Recommandations

- Lorsque le SDS est utilisé comme surfactant, la solution de lavage résiduelle est très foncée et il est difficile de délimiter le niveau de sol lavé. Dans ce cas, il est préférable de centrifuger le contenu du bécher à 5000 rpm et à la température de la pièce (environ 20°C) au lieu de retirer la solution de lavage à l'aide d'une pipette.
- Dans une prochaine expérience, il faudra déterminer la concentration optimale de surfactant (Aquaquick et Witconol) à ajouter pour obtenir une bonne extraction des huiles et graisses.

6.00 Limites de la méthode

Le bain thermostaté ne permet pas d'excéder une température d'opération de 90°C.

7.00 Références

WHEELER, D.J., 1990, Understanding Industrial Experimentation, 2ième éd., Statistical Process Controls Inc., Knoxville, TE.

8.00 Notes

- À 90°C, l'eau du bain thermostaté s'évapore rapidement, alors il faut vérifier fréquemment le niveau de l'eau

Annexe

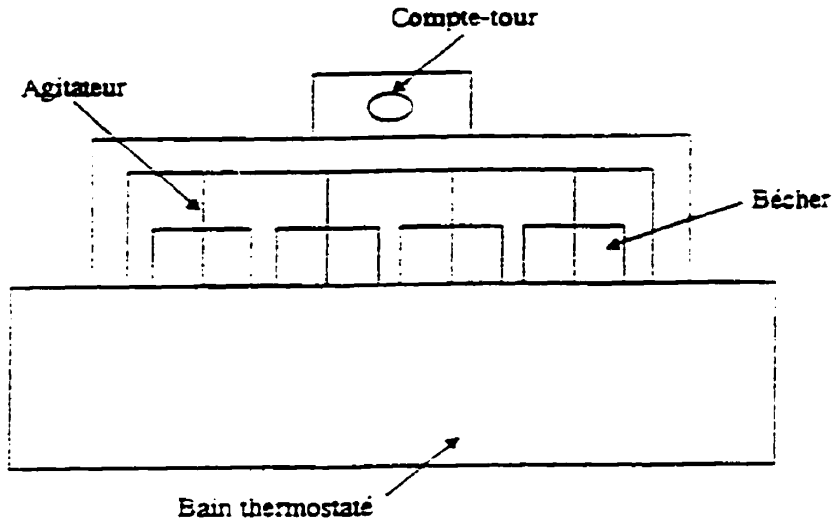


Figure 1: Schéma du montage.

Biopro

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole #: 10B	**Pages:** 2
Version 1	**Date Début:** 1 octobre 1997
	Date fin :

Auteurs Karine Lussier **Approuvé par:** Élise Marcandella	**Signatures:** _____ _____ _____ **Date:** / /

Titre: Séchage et tamisage d'un sol contaminé aux hydrocarbures lourds

Mots clés: Séchage, sol, tamis

1. OBJECTIF(S)

Sécher et tamiser le sol afin de garder les particules de diamètre inférieur à 2,00 mm

2. MATERIELS

Sol contaminé humide

1 tamis n°10 (10 mesh - 2,00 mm)

1 bac en plastique

2 chaudières vides

1 pilon et 1 mortier les plus gros possibles

1 truelle

Papier essuie-tout ou papier journal

Ruban gommé

Gants (de vaisselle épais et résistant de préférence)

Lunettes de sécurité

Sarrau

Masque pour le visage en papier

3. METHODOLOGIE

1. Mettre les gants, le sarrau, les lunettes et le masque pour se proteger des poussieres
2. Recouvrir l'interieur du bac en plastique de papier en le fixant bien avec du ruban gommé
3. Étendre le sol dans le bac.
4. Faire sécher le sol sous la hotte au moins 24 heures. Retourner et brasser le sol après 12 heures de séchage.
5. Défaire avec la truelle les plus gros grumeaux de sol.
6. Passer le sol sec dans le tamis n°10 au-dessus d'une chaudière. Défaire les grumeaux d'argile dans le mortier à l'aide du pilon avant de les passer dans le tamis.
7. Conserver le sol séché et tamisé à 4°C.
8. Conserver les particules de diamètre superieur à 2,00 mm à 4°C ou en disposer

4. REFERENCES

Méthode ASTM D421-85 (1993) - « Standard Practice for Dry Preparation of Soil Samples for Particle-Size Analysis and Determination of Soil Constants »

Méthode ASTM D422-63 (1990) - « Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils »

5. RESULTATS ET RECOMMANDATIONS

Le séchage avant le tamisage n'est pas essentiel. Cependant, le tamisage d'un sol humide est plus compliqué car le sol a tendance à bloquer les trous du tamis ce qu'un sol sec ne fait pratiquement pas.

Le séchage sous la hotte ne peut être realisé que si les sols sont contaminés seulement aux hydrocarbures lourds et qu'ils ne contiennent pas de composés volatils

Il s'agit d'une procédure très longue (1 chaudière prend environ 3 heures à tamiser). Cependant, cette façon de procéder évite le transport du sol à tamiser et permet de réduire les grumeaux d'argile.

Il existe par ailleurs un tamis automatique au 5ième étage (A-562). Il est également possible d'utiliser un tamis automatique beaucoup plus grand (bacs de 20 po x 14 po) situé au premier étage de l'école dans un laboratoire de génie civil. Toutefois, l'utilisation du tamis requiert un *«grand ménage»* (du tamis et des alentours !!) préalablement au tamisage. Vous pouvez communiquer avec André Ducharme au poste 4269, local B-336.10.

Biopro

PROTOCOLE STANDARD D'OPÉRATION

Protocole#: A5 **Pages:** 5
Version: 1 **Date:** 11-Jul-96
Signatures:

Auteurs: Chaouki Nezha

Approuvé par: [illegible] Date: 18-11-96

Titre:
Détermination du pH d'un sol
Mots clés:
pH, sol, acidité, alcalinité, ASTM.

1.00 Domaine d'application
Ce protocole s'applique aux sols.

2.00 Principes de la méthode
La méthode permet d'évaluer le degré d'acidité ou d'alcalinité d'un sol en mesurant le pH d'une suspension aqueuse de ce sol, à l'aide d'un pH-mètre conventionnel.

3.00 Matériel

- Balance (précision: 0,1g)
- Tamis n° 10 (2mm)
- Agitateur VORTEX
- pH-mètre
- Tubes à centrifugation (50ml) stériles
- Sol
- Eau distillée
- Pipette de 10 ml

4.00 Mode Opératoire

1- Sécher à l'air libre une quantité suffisante de sol pendant une nuit, plus de 10 g pour chaque pH.
2- Tamiser le sol à travers un tamis n°10 (passer le sol au mortier si nécessaire)
3- Peser 10g de sol tamisé dans un tube de centrifugation
4- Rajouter 10 ml d'eau distillée
5- Passer le tube au VORTEX pendant une minute
6- Laisser reposer la solution pendant une heure
7- Calibrer le pH-mètre (voir PSO#)
8- Lire le pH en prenant soin d'immerger la membrane en verre et le pont salin poreux dans le surnageant sans mettre en contact l'électrode avec les particules de sol

5.00 Calculs

Ne s'applique pas à ce protocole

6.00 Limites de la méthode

Le pH d'un sol est noté avec une décimale. Le résultat a une précision de 0.065 unité de pH selon ASTM.

7.00 Références

ASTM: D 4972-95a

8.00 Notes

- Vérifier le pH de l'eau distillée car il y a un problème d'acidité de l'eau distillée à l'Ecole. Si le pH n'est pas à 7, plus acide (<7), faire bulier de l'air pendant quelques minutes dans l'eau distillée pour tenter d'éliminer le CO_2 et ramener le pH à 7.

ORIGINAL

Designation: D 4972 – 95a

Standard Test Method for pH of Soils[1]

This standard is issued under the fixed designation D 4972; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the measurement of the pH of soils for uses other than for corrosion testing. Such measurements are used in the agricultural, environmental, and natural resources fields. This measurement determines the degree of acidity or alkalinity in soil materials suspended in water and a 0.01 *M* calcium chloride solution. Measurements in both liquids are necessary to fully define the soil's pH. This variable is useful in determining the solubility of soil minerals and the mobility of ions in the soil and assessing the viability of the soil-plant environment. A more detailed discussion of the usefulness of this parameter is not warranted here; however, it can be found in many discussions of the subject. A few such discussions are given as Refs (1)[2] through (6) at the end of the text.

1.2 The values given in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials[3]

D 1193 Specification for Reagent Water[4]

G 51 Test Method for pH of Soil for Use in Corrosion Testing[5]

3. Summary of Test Method

3.1 Measurement of the pH of soils in both suspensions of water and a calcium chloride solution are made with either a potentiometer using a pH sensitive electrode system (Method A), or pH sensitive paper (Method B). The potentiometer is calibrated with buffer solutions of known pH. The pH sensitive paper is a less accurate measurement and should only be used for a rough estimate of the soil pH. The electrode must be used for this measurement unless the pH sensitive paper is specified.

4. Significance and Use

4.1 The pH of the soil is a useful variable in determining the solubility of soil minerals and the mobility of ions in the soil and assessing the viability of the soil-plant environment.

4.2 pH measurements are made in both water and a calcium chloride solution because the calcium displaces some of the exchangeable aluminum. The low ionic strength counters the dilution effect on the exchange equilibrium by setting the salt concentration of the solution closer to that expected in the soil solution. The pH values obtained in the solution of calcium chloride are slightly lower than those measured in water due to the release of more aluminum ions which then hydrolyses. Therefore, both measurements are required to fully define the character of the soil's pH.

4.3 For the purpose of this test method the test soil must be sieved through a No. 10 sieve (2 mm sieve mesh openings). Measurements on soils or soil fractions having particle sizes larger than 2 mm by this test method may be invalid. If soil or soil fractions with particles larger than 2 mm are used, it must be stated in the report since the results may be significantly different.

4.4 All water used for this test method must be ASTM Type III or better. Type III water is defined by Specification D 1193. It is prepared by distillation, ion exchange, reverse osmosis, or a combination thereof.

5. Interferences

5.1 This test method as measured by a pH probe has possible interferences due to a suspension effect or sedimentation potential. Users interested in a detailed discussion of the mechanism of this effect can find it in Refs (5) and (6).

5.2 This effect is the main reason Test Method G 51 can not be used for general measurement of pH outside of that for corrosion analysis. Test Method G 51 measures pH (an aqueous parameter) without adding any aqueous phase to the soil. This results in excessive soil particle-pH probe contact that overestimates the activity of the hydrogen ions in solution and is therefore unacceptable for general soil analysis.

5.3 The suspension effect can be mitigated by careful attention to 9.1.

6. Apparatus

6.1 *Method A, pH Meter*—Potentiometer equipped with glass-calomel electrode system. Follow the manufacturer's instructions for the pH meter used. A silver/silver chloride electrode system or similar is also acceptable.

6.2 *Method B, pH Paper*—pH paper sensitive to a pH range from 1 to 12, with resolution to the nearest 0.2 pH unit.

---

[1] This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-18 on Soil and Rock and is the direct responsibility of Subcommittee D18.22 on Soil as a Medium for Plant Growth.

Current edition approved July 15, 1995. Published August 1995. Originally published as D 4972 – 89. Last previous edition D 4972 – 95.

[2] The boldface numbers in parentheses refer to a list of references at the end of the text.

[3] Annual Book of *ASTM Standards*, Vol 04.02.

[4] Annual Book of *ASTM Standards*, Vol 11.01.

[5] Annual Book of *ASTM Standards*, Vol 03.02.

Protocole 45, Version 1, page 4

7. Reagents

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals should be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents should conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.[6] Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficient purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—All water used for this test method must be ASTM Type III or better. Type III water is defined by Specification D 1193. It is prepared by distillation, ion exchange, reverse osmosis, or a combination thereof.

7.3 *Acid Potassium Phthalate Buffer Solution* (0.05 *M*)—Dissolve 10.21 g (dried 1 h at 105°C) of potassium phthalate in water and dilute to 1 L. The pH of this solution should be 4.0 at 20°C. Protect the solution against evaporation and against contamination with molds. Replace the solution when mold is noticed. The effect of temperature is as follows:

°C	pH
5 to 37	4.0

This illustrates that the pH of the solution does not change over the range in temperature from 5 to 37°C.

7.4 *Calcium Chloride Stock Solution* (1.0 *M*)—Dissolve 147 g of $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in water in a 1-L volumetric flask, cool, dilute to volume with water, and mix.

7.5 *Calcium Chloride Solution* (0.01 *M*)—Dilute 20.0 mL of stock 1.0 *M* $CaCl_2$ solution to 2 L with water. The pH of this solution should be between 5 and 7.

7.6 *Phosphate Buffer Solution* (0.025 *M*)—Dissolve 3.40 g of KH_2PO_4 and 3.55 g of KH_2HPO_4 in water and dilute to 1 L. Dry salts 2 h at 130°C before use. The pH of this solution should be 6.9 at 20°C. The effect of temperature is as follows:

°C	pH
0	7.0
10	6.9
20	6.9
30	6.8
40	6.8

8. Calibration of pH Meter

8.1 Calibrate the pH meter using the acid potassium phthalate and phosphate buffer solutions. Adjustment of the pH meter should follow the manufacturer's direction.

9. Procedure

9.1 When making measurements with the pH electrode, place the electrode into the partially settled suspension to mitigate the suspension effect.

9.2 For both methods, begin with an air dried soil that has been sieved through a No. 10 sieve (2 mm holes) to remove the coarser soil fraction. Air drying the soil is necessary to accomplish sieving and to control the amount of water present at the time of measurement.

9.3 *pH in Distilled Water*—For both methods, weigh out approximately 10 g of air dried soil. Place the soil into a glass container and add approximately 10 mL of water. Mix thoroughly and let stand for 1 h.

9.4 *Method A*—Read pH on pH meter.

9.5 *Method B*—Read pH on pH paper.

9.6 *pH in 0.01 M Calcium Chloride Solution*—For both methods weigh out approximately 10 g of air dried soil. Place the soil into a glass container and add approximately 10 mL of the 0.01 *M* $CaCl_2$ solution. Mix thoroughly and let stand for 1 h.

9.7 *Method A*—Read pH on pH meter.

9.8 *Method B*—Read pH on pH paper.

9.9 The mixture should be at approximately room temperature (15 to 25°C) at the time of pH measurement.

10. Report

10.1 Report the pH of the soil to the first decimal place. Specify which of the pH measurements is in water and which is in the calcium chloride solution. Also specify whether the determinations were made with Method A or Method B. If size fractions other than sieved through the No. 10 sieve are used, it must be stated in the report since the results may be significantly different.

11. Precision and Bias

11.1 *Precision:*

11.1.1 *Within-Laboratory Precision*—The within laboratory standard deviations for Method A are 0.031 (pH units) for the water mixture and 0.139[7] (pH units) for the calcium chloride mixture. Therefore, results of two properly conducted tests in the same or different laboratories should not differ by more than 0.065[7] (pH units) for the water mixture and 0.389 pH units for the calcium chloride mixture. The within-laboratory standard deviations for Method B are 0.189 (pH units) for the water mixture and 0.212[7] (pH units) for the calcium chloride mixture. Therefore, results of two properly conducted tests in the same or different laboratories should not differ by more than 0.53[7] (pH units) for the water mixture and 0.60 pH units for the calcium chloride mixture.

11.1.1.1 The precision of Method A presented was determined by the National Technical Center of the United States Department of Agriculture. In their evaluation they used 174 replicates for the water mixture and 32 replicates in testing the calcium chloride mixture.

11.1.1.2 The precision of Method B presented was determined by the United States Army Environmental Hygiene Agency. In their evaluation they used 25 replicates in testing each mixture.

11.1.2 *Between-Laboratory Precision*—The between-laboratory standard deviation has not been determined for either method. Subcommittee D18.22 is actively seeking data to evaluate the between laboratory precision of this test method.

11.2 *Bias*—There is no accepted reference value for this test method; therefore, bias cannot be determined.

12. Keywords

12.1 acidity; alkalinity; pH; reaction; soil

[6] *Reagent Chemicals: American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

[7] These data satisfy the IS and D2S requirements outlined in Practice C 670.

Biopro

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole #: 10E	**Pages:** 4
Version: 1	**Date Début:** octobre 1997
	Date fin :

Auteurs: Karine Lussier **Approuvé par:** Elise Marcandella	**Signatures:** _____ _____ **Date:** __/__/__

Titre: Saturation d'une colonne de sol contaminé

Mots clés: Sol, colonne, eau distillée desaerée, saturation, pompe à vide

1. OBJECTIF

Atteindre la saturation d'une colonne remplie de sol contaminé

2. MATERIELS

1 colonne en acier inoxydable 316 de 1670 cm³ (7,305 cm de diamètre interne) avec 2 couvercles amovibles fixés par 6 vis chacun ayant un joint en Téflon (au bas) et un joint en Norprène (en haut)

2 feuilles de tamis 74 µm de 7,305 cm de diamètre en acier inoxydable 316 (twilled weave)

Tuyaux en plastique, joints, valves et pinces

2 tiges sur pied, 2 pinces et 1 anneaux

3 kg environ de sol sec fortement contaminé aux hydrocarbures tamisé à 2 mm (10 mesh)

4 L d'eau distillée désaérée

1 poids de 2 kg relié à une tige métallique rigide

1 spatule ou une tige de métal avec une extrémité recourbée

1 accès à une pompe à vide

1 balance d'une capacité de 7000 g et d'une précision de 0,1 g

3. METHODOLOGIE

A. Nettoyer la colonne avec de l'eau et du savon. Bien l'assécher.

B. Peser la colonne vide [M_1] avec tous ses accessoires (couvercles, vis, ecrous, tamis et pierres)

C. Fermer le bas de la colonne de façon à ce quelle soit étanche

D. Fermer le haut de la colonne et la remplir par gravité d'eau distillée

E. Peser la colonne remplie d'eau [M_2] avec tous ses accessoires (pierres, tamis)

F. Ouvrir le haut de la colonne, la vider et bien l'assécher. Poser une feuille de tamis (74 µm) dans le bas de colonne.

G. Remplir la colonne d'environ 3 kg de sol en tassant à 10 reprises chaque couche de 100 g de sol contaminé avec un poids de 2 kg soutenu par une tige de métal. Avant d'ajouter une nouvelle couche, gratter le dessus de la couche tapée avec une spatule ou une tige de métal afin d'éviter la présence de strates distinctes dans la colonne. S'assurer de remplir *complètement* la colonne en ayant une mince couche de sol qui dépasse le rebord de la colonne

H. Poser la deuxième feuille de tamis et fermer la colonne de façon à assurer l'étanchéité du couvercle.

I. Peser la colonne remplie de sol [M_{total}]

J. Faire pénétrer le vide par le haut de la colonne pendant environ 1 heure. S'assurer de n'avoir aucune fuite, surtout à la sortie de l'eau au bas de la colonne.

K. Brancher le bas de la colonne au réservoir d'eau distillée désaérée. Ne laisser qu'un *très faible débit* d'eau remonter dans la colonne. Laisser l'eau monter dans la colonne jusqu'à qu'elle atteigne le haut (environ 3 heures). A ce moment, arrêter la pompe à vide.

L. Finir le remplissage de la colonne par gravité en positionnant celle-ci sous le niveau du réservoir d'eau distillée désaérée.

M. Brancher l'alimentation d'eau désaérée en haut de la colonne et positionner celle-ci sous le niveau du réservoir d'eau distillée désaérée. Faire circuler l'eau dans la colonne pendant environ 24 heures en gardant toujours l'alimentation d'eau à un *très faible débit*. S'assurer que l'extrémité du *tuyau de sortie* de l'eau (celui provenant du bas de la colonne) soit *au-dessus de la colonne* pour que l'eau circule par gravité et pour éviter le drainage de la colonne.

N. Peser la colonne saturée [M_{sat}].

O. Vider et nettoyer la colonne. Faire sécher le sol sous la hotte de 24 à 48 heures.

P. Peser le sol sec [M_s]

4. REFERENCES

ASTM, 1974. Standard test method for permeability of granular soils (constant head). ASTM 2434-68. Annual book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, vol. 04.08.

5. RESULTATS ET RECOMMANDATIONS

5.1 Traitement des données

Voici les étapes à suivre pour calculer le degré de saturation de la colonne [S_r]

MASSES			DEGRÉ DE SATURATION		
NOM	FORMULES	SYMBOLE	NOM	FORMULES	SYMBOLE
Volume colonne		V	Masse vol. des solides		ρ_s
Masse vol. eau		ρ_w	Volume des vides	$V - (M_s/\rho_s)$	V_v
Colonne vide		M_1	Degré de saturation initial	$(M_{wi}/\rho_w) / V_v$	S_{ri}
Colonne + eau		M_2	Degré de saturation final	$(M_{wf}/\rho_w) / V_v$	S_{rf}
Colonne + sol		M_{sinit}	Indice des vides	$V_v \times \rho_s/M_s$	e
Sol début	$M_{sinit}-M_1$	M_{sdebut}	Masse vol. humide	M_m/V	ρ_m
Sol sec		M_s	Masse vol. sec	M_s/V	ρ_d
Colonne + eau + sol		M_{tot}	Porosité	$e/(1+e)$	ϵ
Sol humide	$M_{tot} - (M_2 - (V \times \rho_w)$	M_{hum}			
Eau ds le sol fin	$M_{hum} - M_s$	M_{wf}			
Eau ds le sol début	$M_{sdebut}-M_s$	M_{wi}			
Humidité initiale	$M_{wi}/M_{sdebut} \times 100$	H			

5.2 Recommandations

- L'utilisation de joints flexibles (caoutchoucs «mous») à défaut de joints rigides (Téflon, par exemple), surtout en haut de la colonne, permet d'avoir une plus grande étanchéité lors de la saturation.
- Le niveau de contamination du sol joue un rôle important sur l'état de saturation. La présence d'huile rend plus difficile la saturation et un état de saturation à 100% est presque impossible à atteindre.
- La période où l'on fait le vide dans la colonne sans l'ajout d'eau peut être réduite si le sol est moins contaminé ou allongée dans le cas contraire.
- L'utilisation de feuilles de tamis au bas et au haut de la colonne permet d'assurer la distribution de l'eau et de l'air sur toute la surface du sol D'autres accessoires peuvent être utilisés (pierres poreuses, plaques perforées, billes de verres, ...), mais leur présence est essentielle au bon fonctionnement de la saturation. Ils permettent d'éviter la formation de chemins préférentiels qui diminueraient le degré de saturation.

- Le débit d'alimentation de l'eau distillée désaérée est primordial lors de la saturation de la colonne. Il est essentiel d'avoir un très faible débit d'eau pour éviter la formation de chemins préférentiels. Le débit peut être contrôlé par une pince qui serre le tuyau d'alimentation.
- La colonne doit être remplie complètement (un peu plus haut que le bord supérieur) pour éviter l'effet de boulance, c'est-à-dire la remontée du sol provoquée par la formation de poche d'air ou d'eau dans la colonne.
- L'utilisation d'eau distillée désaérée permet d'avoir un meilleur état de saturation due à l'absence de gaz dans l'eau. Le département de génie minéral possède un appareil pouvant désaérer l'eau. Pour informations, communiquer avec Antonio Gatien, technicien en génie minéral au poste 4938, local A363.

Biopro

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole #: P15-A	**Pages**
Version 1	**Date Début** 13 mai 1997
	Date fin

Auteurs Elise Marcandella **Approuvé par**	**Signatures:** _____ _____ _____ **Date** / /

Titre Essais de traçage en colonne

Mots clés milieu poreux saturé, traceur, volume de pore

1. OBJECTIF(S)

Déterminer les paramètres hydrodynamiques d'un système composé d'une colonne de sable saturée en eau. Ces paramètres sont : la vitesse moyenne de pore (U), la vitesse de Darcy (U_D), la porosité cinématique (ε), le volume de pore (V_p), et le coefficient de dispersion longitudinal (K_L).

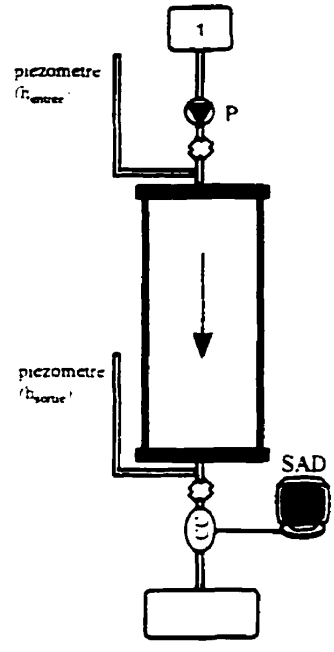
2. MATERIELS

2.1 Matériel (cf. figure 1)

- une colonne en acier inoxydable 316 de 30,25 cm de hauteur utile et de 4,2 cm de diamètre intérieur
- une pompe péristaltique Masterflex (Cole-Parmer Instrument Co. modèle 7520-35) avec une tête pour tuyaux en PTFE (modèle 77390-00) qui permet la circulation des différentes solutions à travers le système
- une micro-cellule conductimétrique à circulation reliée à
- un conductimètre (Cole-Parmer Instrument Co, modèle 19101-00) lui-même relié à
- une station d'acquisition de données
- du matériel divers en matière inerte vis-à-vis du polluant, des surfactants et des suspensions bactériennes injectées (récipients en Pyrex, tuyaux et joints en téflon, ...)

2.2 Reactifs. et sol

- Eau distillée désaeree
- Traceur : Solution de KCl, 10^{-2} M
- Sol : sable de denommation commerciale SAKRETE (Matériel King et Compagnie)



Caractéristiques de la colonne :

Corps et raccords	inox 316
Joints et tuyaux	téflon
Longueur utile	30,25 cm
Diamètre interne	4,2 cm
CC	cellule conductimetrique
P	pompe
SAD	station d'acquisition de données
	connection rapide
1	eau ou traceur

Figure 1 : Dispositif expérimental pour les essais dynamiques

3. METHODOLOGIE

3.1 Saturation de la colonne (methode avec une pompe à vide)

1 Nettoyer la colonne et la sécher

2 Monter la colonne selon le type O (moule + accessoires)

3 Peser la colonne a vide (M_1)

4 Peser la colonne type O remplie d'eau distillee desaeree (Me)

5 Vider la colonne et la sécher

6 Remplir la colonne type O avec du sable sec

- mettre environ 75 g de sable
- tasser (10 coups)
- recommencer l'operation jusqu'a ce que la colonne soit pleine

7 Peser la colonne pleine de sable sec (M_2)

8 Assurer la saturation par le vide (ASTM D2434-68)

- faire penetrer le vide par **le haut de la colonne** (quick-fit relié à un tuyaux relie à la pompe a vide) pendant 10 minutes en gardant l'autre extremite bouchee (quick fit deconnecte)
- brancher la colonne d'eau distillee desaeree au quick-fit de l'entrée de la colonne (Q faible)
- lorsque l'eau atteint le haut de la colonne, stopper la pompe a vide
- finir le remplissage de la colonne par gravite
- déconnecter les quick-fit des deux extremites de la colonne

9 Peser la colonne pleine de sable et saturee en eau (Mtot)

3.2 Determination des paramètres hydrodynamiques (essais de traçage avec KCl, 10^{-2} M)

1 Brancher la station d'acquisition de donnees (disque dur + ecran)

C :\COLONNE

F2 -> F3 nom du fichier C :\elise.nch

F10

F9 120 s

F5 C :\data\nom de votre fichier (lancer le fichier au temps zéro de l'experience, voir point 6)

2 Connecter la colonne au reste du système (circulation **du haut vers le bas**)

3 Plonger le tuyaux de la pompe dans une solution d'eau distillée désaerée

4 Mettre le conductimètre (range C) et la pompe en route

5 Mesurer le débit en sortie de colonne

6 Suivre l'évolution de la conductance sur l'écran, et lorsque la conductance est stable et proche de 1 sur l'écran de la station, lancer le fichier et commencer l'injection du traceur

7 Continuer l'injection du traceur afin d'obtenir la courbe de traçage. Lorsque le palier de concentration maximale est atteint, stopper l'injection de traceur.

8 Pour enregistrer les données sur disquette ou les consulter

F10 pour sortir du programme

EDIT nom de votre fichier pour afficher les donnees a l'ecran

Ctrl pour naviguer dans File

SAVE sous B :\nom de votre fichier pour sauvegrader sur disquette

4. REFERENCES

FRIED J.J., 1975 Groundwater pollution. Elsevier Ed., Amsterdam (NL), 330 p

ASTM, 1974 Standard test method for permeability of granular soils (constante head). ASTM 2434-68 In Annual book of ASTM standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, vol 04 08

CHAPUIS R.P., BAASS K., DAVENNE L., 1988 Granular soils in rigid-wall permeameters: method for determining the degree of saturation. Can. Geotech. J., 26, 71-79

5. RESULTATS ET RECOMMANDATIONS

5.1 Traitement des données (cf. figure 2)

La methode d'estimation des parametres de deplacement proposee par FRIED (1975) permet d'avoir acces aux termes suivants

• vitesse moyenne de pore U

$$U = \frac{L}{t_{0.5}} \qquad \text{(Eq 1)}$$

avec $t_{0.5}$ = duree au bout de laquelle C/Co = 0,5

• vitesse de Darcy U_D

$$U_D = \frac{Q}{S_f} \qquad \text{(Eq 2)}$$

avec

Q débit volumique d'injection du traceur (L^3T^{-1})

S_f surface traversée par le flux (L^2)

• porosite cinematique ε et volume de pore V_p

$$\varepsilon = \frac{U_D}{U} = \frac{Q}{US_f} \qquad \text{(Eq 3)}$$

$$V_p = \varepsilon S_f L = \varepsilon V_T \qquad \text{(Eq 4)}$$

avec V_T volume total de la colonne (L^3)

• coefficient de dispersion longitudinal K_L

De la courbe d'élution du traceur donnant l'evolution des concentrations en fonction du temps pour une longueur de colonne donnee, il vient :

$$K_L = \frac{1}{8}\left(\frac{L - Ut_{0,16}}{\sqrt{t_{0,16}}} - \frac{L - Ut_{0,84}}{\sqrt{t_{0,84}}}\right)^2 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

avec

$t_{0,16}$ = temps au bout duquel C/Co = 0.16

$t_{0,84}$ = temps au bout duquel C/Co = 0.84

Il decoule de la methodologie precédente que la determination de l'ensemble des parametres de deplacement repose sur la connaissance de trois points seulement ($t_{0,16}$, $t_{0,5}$ et $t_{0,84}$)

5.2 Presentation des résultats

Des essais avec un traceur en solution (KCl 10^{-2} M) ont ete realises afin de determiner les parametres hydrodynamiques du systeme (Vp, U, K_L, ε). La figure 2 presente la courbe obtenue avec un débit (Q) egal a 0.5 ml/mn

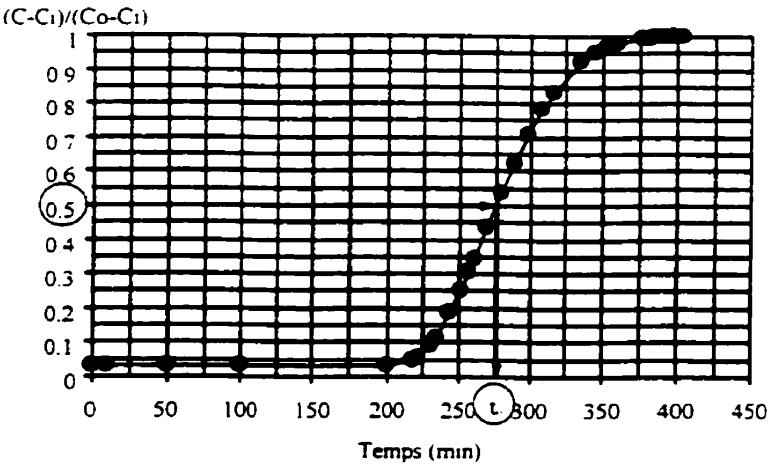


Figure 2 Courbe de traçage (KCl - 0.01 M) en colonne obtenue avec le sable lavé SAKRETE et un débit (Q) égal a

0.5 ml/mn

Avec un débit (Q) egal à 0.5 ml/mn, on obtient une vitesse moyenne de pore (U) egale à $1.83\ 10^{-3}$ m/s, une vitesse de Darcy (U_D) egale a $6.67\ 10^{-4}$ m/s, une porosite cinematique (ε) egale a 0.33, un volume de pore (Vp) egal a 140 ml, et un coefficient de dispersion longitudinal (K_L) egal a $5\ 10^{-8}$ m²/s

5.3 **Recommandations**

6. ANNEXES: MODIFICATIONS

Biopro

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole #: 10C	**Pages:** 11
Version 1	**Date début** 8 octobre 1997
	Date fin avril 1998

Auteurs Karine Lussier

Approuvé par:

Elise Marcandella

Signatures:

_____

_____

_____

Date: / /

Titre Essais en colonne de lavage thermique de sols contaminés aux hydrocarbures lourds - influence de la concentration en surfactant

Mots clés: Lavage, sol, colonne, chauffage, hydrocarbures lourds, surfactant

1. OBJECTIF(S)

1 Vérifier l'influence du nombre de volumes de pores de la solution de lavage utilisée sur la désorption des hydrocarbures

2 Vérifier l'influence de la concentration en surfactant dans la solution de lavage sur la désorption des hydrocarbures

2. MATERIELS

2 colonnes en acier inoxydable 316 de 1670 cm³ (7,305 cm de diamètre) avec joints étanches en Téflon et en Néoprène (voir figure 4).

4 feuilles de tamis 74 µm de 7,305 cm de diamètre en acier inoxydable 316 (twilled weave)

2 rubans chauffants «Thermolyne BriskHeat» de 313 W, de 1,25 cm de largeur et de 3,6 m de longueur avec rhéostat

Laine minérale

Papier d'aluminium

Broche et attaches de métal

6 thermistors à sonde (3,175 mm) avec lecteur multi-prises

Tuyaux en plastique, joints et valves

2 pompes à 2 tête Masterflex 7520-25 de 6 à 600 rpm et 2 tuyaux Masterflex 96400-14

1 bain thermostaté (de 50°C a 90°C)

4 erlenmeyers de 2 L

1 agitateur de 3.75 cm de diametre avec mobile d'agitation pouvant se fixer à une tige

1 L de Witconol SN-70 concentre

20 contenants de 4 L en verre à grande ouverture

2 casseroles de 10 L environ

75 pots en verre de 1 L avec bouchons provenant du laboratoire d'analyse

5 tiges sur pied, 4 pinces et 2 anneaux

6 kg de sol contamine aux hydrocarbures lourds (3 kg par colonne)

1 chronomètre

Parafilm

1 balance d'une capacite de 7000 g et d'une precision de 0,1 g

3. METHODOLOGIE

3.1 Préparation des colonnes

1. Tamiser le sol selon le protocole experimental 10B
2. Remplir et saturer la colonne selon le protocole expérimental 10E
3. Brancher les tuyaux d'alimentation et de sortie et insérer les 3 thermistors à sonde dans chaque colonne
4. Enrouler les 2 rubans chauffants en parallèle autour d'une des 2 colonnes et les maintenir en place avec des attaches de metal. Isoler cette colonne ainsi que les tuyaux d'alimentation de solution de lavage avec de la laine minerale et recouvrir de papier aluminium. Fixer l'isolant et le papier d'aluminium avec de la broche. Dans le cas de la colonne non chauffée, n'isoler que les conduites de solution de lavage lors des essais à haute temperature
5. Préparer la solution de surfactant dans les erlenmeyers de 2 L à la concentration voulue avec l'eau du robinet (voir tableau 1).

3.2 Déroulement de l'expérience

1. Amener la colonne, à l'aide des rubans chauffants, et la solution de lavage, à l'aide du bain thermostaté, aux températures voulues (voir protocole n°10D)
2. Placer les erlenmeyers contenant la solution de lavage dans le bain et les fermer hermétiquement avec du parafilm. Installer l'agitateur dans un des erlenmeyers et transvider le contenu des autres dans celui-ci lorsqu'il sera presque vide.
3. Alimenter les colonnes par le bas avec la solution de lavage à un débit de 2,5 mL/min tel qu'illustré à la figure 5.

4. Recueillir l'eau de lavage usee au haut de chaque colonne dans un contenant de 4 L. Changer de contenant a chaque échantillonnage (voir tableau 2). Le volume de pores sera evalué lors de l'essai de traçage realise prealablement selon les protocoles 10E et 15A.

5. Arrêter l'élution de la solution de lavage apres 30 ou 100 volumes de pores, selon le numero de l'essai (voir tableau 1).

6. Prélever 1 L de chaque échantillon et les conserver à 4°C jusqu'à l'envoi de tous les échantillons à un laboratoire compétent pour l'analyse des hydrocarbures petroliers C_{10}-C_{50} dans les bouteilles fournies par le laboratoire.

7. Vider les colonnes dans des casseroles.

8. Transférer 100 g de chaque sol dans des pots hermétiques fournis par le laboratoire et envoyer les échantillons de sol lavé à un laboratoire compétent pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers C_{10}-C_{50}.

9. Nettoyer les colonnes et les tuyaux.

Tableau 1 - Essais de lavage en colonne

	Essais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperature du sol	10°C	10°C	10°C	50°C	80°C	80°C	10°C	10°C	50°C	80°C
Temperature de la sol. de surfactant	10°C	50°C	80°C	50°C	80°C	80°C	10°C	10°C	50°C	80°C
Nombre de volumes de pores	30	30	30	30	30	30	100	100	100	100
Conc de la solution de surfactant	0%	0.5%	0.5%	0.5%	0%	0,5%	0%	2%	2%	2%

* Les essais 1 a 6 ont été réalisés jusqu'a 30 volumes de pores et les essais 7 à 10 ont été réalisés jusqu'à 100 volumes de pores

Tableau 2 - Horaire d'échantillonnage lors des essais de lavage en colonne

Essai à 30 volumes de pores	Essai à 100 volumes de pores
Échantillonnage aux volumes de pores suivants:	*Échantillonnage aux volumes de pores suivants:*
2, 4, 6, 9, 14, 19, 24, 30	5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100

4. REFERENCES

1 Ang. C & Abdul. S.A. «Aqueous Surfactant Washing of Residual Oil Contamination from Sandy Soil». *Ground Water Monitoring Review*. Printemps 1991. pp 121-127

2 Martel, R. & P. Gélinas. «Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers». *Ground Water*, vol. 34, n°1, jan./fév. 1996. pp 143-155.

3 Roy, D, R.R. Kommalapati, K.T. Valsaraj & W.D. Constant. «Soil Flushing of Residual Transmission Fluid Application of Colloidal Gas Aphron Suspensions and Conventional Surfactant Solutions». *Water Research*, vol 29, n°2, 1995. pp 589-595

5. RESULTATS

5.1 Presentation des résultats

Les graphiques suivants presentent les résultats des essais enumeres au tableau 3

Tableau 3 - Caractéristiques des essais de lavage thermique en colonne

Essais	Humidite initiale du so.	Masse de sol (kg)	Compaction (kg/m³)	Porosite	Etat de saturation initial
1	8.6 %	2.001	1193.6	0.43	83.4 %
2	12.0 %	2.022	1206.2	0.42	84.7 %
3	17.6 %	2.257	1346.3	0.36	94 %
4	8.6 %	2.031	1211.3	0.42	93.8 %
5	12.0 %	2.082	1242.2	0.40	88.1 %
6	17.6 %	2.285	1363.0	0.35	98.6 %
7	9.5 %	2.060	1228.8	0.41	78.0 %
8	9.2 %	2.018	1203.8	0.42	75.3 %
9	9.5 %	2.075	1237.8	0.41	76.7 %
10	9.2 %	2.069	1234.2	0.41	71.0 %

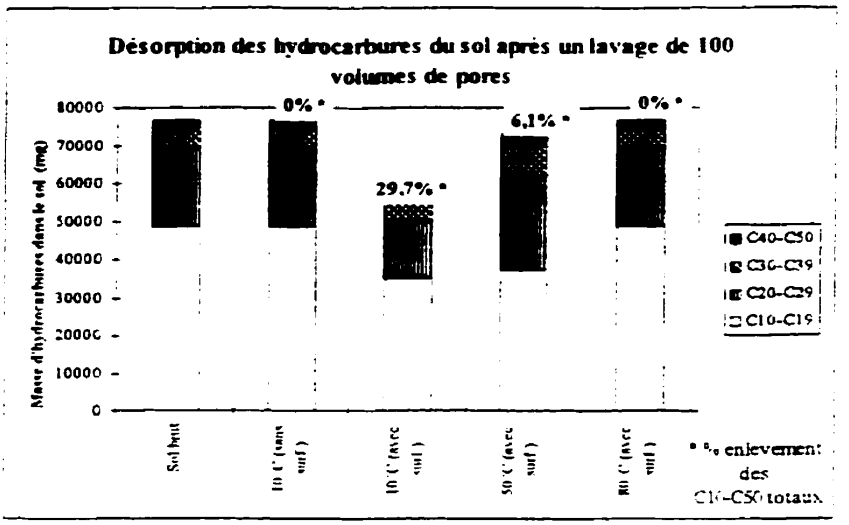


Figure 1

Influence de la concentration de surfactant

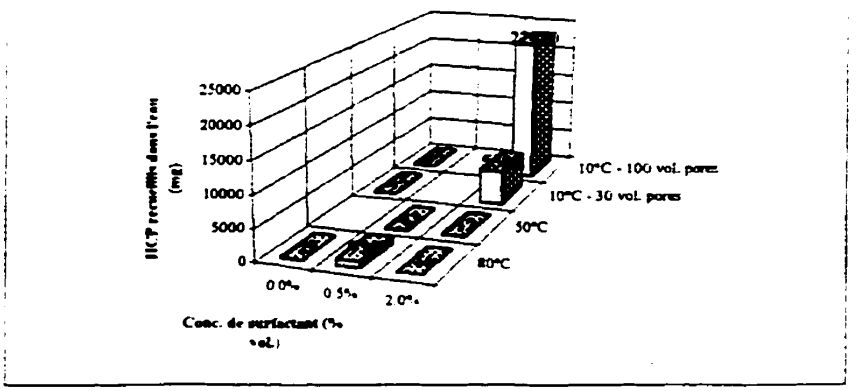
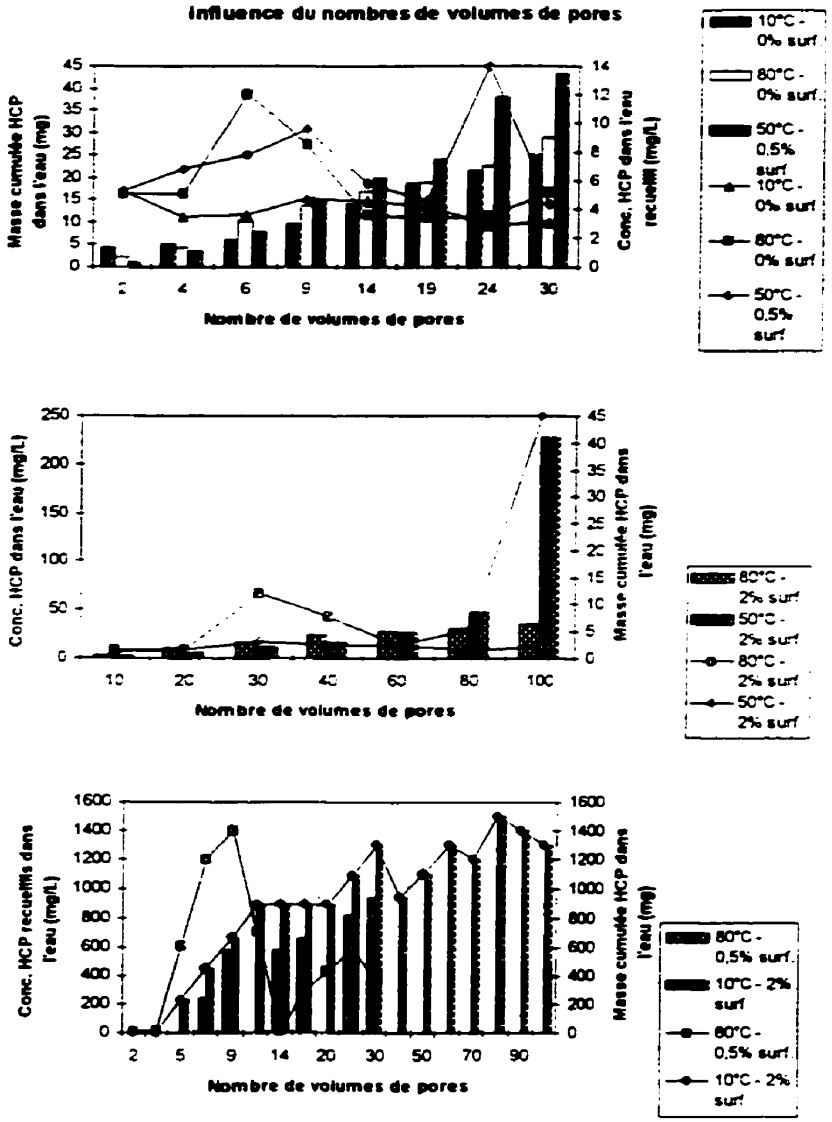


Figure 2



*Lignes masse cumulée **Barres**: concentrations

Figure 1

1.1 Analyse des résultats

1.1.1 Efficacité du traitement

Les lavages de sols realisés n'ont pas montre une desorption significative des hydrocarbures dans le sol, à l'exception d'un essai de lavage à 10°C avec une concentration de 2% vol. en surfactant (voir figure 1) En effet, il semble qu'une concentration en surfactant de 2 % volumique et un lavage pendant 100 volumes de pores ne soient pas suffisants pour solubiliser les hydrocarbures contenus dans le sol à l'étude

1.1.2 Influence de la concentration en surfactant

En theorie, un lavage de sols a concentration de surfactant plus élevee devrait démontrer une meilleure efficacite de desorption des hydrocarbures C'est ce que l'on observe sur la figure 2, ou il y a nettement une plus grande solubilisation des hydrocarbures à une concentration de 2 % vol.(à 0°C) et à 0.5 % vol. (à 80°C) qu'en l'absence de surfactant

Cependant, les essais de lavage à 50 et 80°C avec une concentration en surfactant de 2 % vol donne des résultats (inexplicables) qui ne correspondent pas aux tendances prédites et observées

La concentration en surfactant joue donc un rôle important dans l'efficacite du lavage thermique de sols contamunes aux hydrocarbures et que l'augmentation de la concentration en surfactant fait directement hausser l'efficacite du traitement en general

1.1.3 Influence du nombre de volumes de pores

Si l'on observe la figure 3, il est difficile d'établir de relations entre le nombre de volumes de pores et la concentration des hydrocarbures dans les échantillons d'eau de lavage

Cependant, il est bien évident que, plus le nombre de volumes de pores augmente, plus la masse totale des hydrocarbures solubilisés augmente. D'après la figure 3, on remarque que la masse totale d'hydrocarbures solubilises augmente de façon presque linéaire avec le nombre de volumes de pores.

Enfin, les essais réalisés ne permettent pas de tirer de véritables conclusions au sujet de l'influence du nombre de volumes de pores sur l'efficacité du lavage de sol, si ce n'est que de dire qu'en deça de 100 volumes de pores avec 2% volumique de surfactant, l'équilibre de désorption des hydrocarbures n'est pas encore atteint pour le sol à l'étude

2. RECOMMANDATIONS

- Essais préliminaires

  ⇒ Réaliser des essais de lavages en cuvée aux trois températures et aux trois concentrations étudiées avec le SOL à l'étude AVANT de réaliser les essais en colonne pour s'assurer d'un effet positif d'une hausse de température sur la désorption des hydrocarbures.

  ⇒ Connaître toutes les propriétés physiques et chimiques (granulométrie, contamination, COT, CEC, pH) du sol avant de débuter les essais.

- Sol

  ⇒ Utiliser un sol ayant des propriétés plus communes (pH près de la neutralité, COT en dessous de 5%, contamination d'au plus 10 ans) obtenir des résultats plus représentatifs de la réalité

  ⇒ Utiliser un sol ayant un moins grand niveau de contamination (< 50 000 ppm).

  ⇒ Utiliser un sol ayant une contamination unique, c'est-à-dire seulement des hydrocarbures C_{10}-C_{50} (pas de HAP et de métaux lourds en quantité importante) et qui possède en majeure partie des hydrocarbures lourds (C_{30}-C_{50})

- Montage

  ⇒ Avoir une colonne en Pyrex transparent pour faciliter la saturation et la résolution des problèmes de colmatage

  ⇒ Avoir des joints « quick fit » aux embouchures de la colonne pour faciliter le remplissage et la vidange en plus d'assurer une étanchéité parfaite

  ⇒ Avoir des couvercles plus facilement amovibles qui ne requiert pas la pose de 12 vis, 24 écrous et 24 «washers» pour accélérer le remplissage et la vidange de la colonne

  ⇒ Avoir des joints toriques («o-rings») aux couvercles pour une meilleure étanchéité.

  ⇒ Avoir une colonne de moins grande dimension pour diminuer la quantité de sol requis, écourter le temps passer à remplir, vider et tamiser le sol.

  ⇒ Avoir un contrôleur de température pour garder la température constante dans la colonne chauffée.

  ⇒ Installer entre la colonne et les pots d'échantillons à la sortie de la colonne pour éviter de refroidir la solution lavante avant son entrée dans la colonne. Rapprocher le plus possible le bain chauffant de la colonne pour minimiser les pertes de chaleur.

  ⇒ Utiliser des tuyaux et des joints faits d'un matériau qui minimise l'adsorption des hydrocarbures (par exemple, le Tygon F4040-A) pour l'effluent à la sortie de la colonne

  ⇒ Utiliser une plus grande épaisseur de laine minérale pour diminuer les pertes de chaleur

  ⇒ Ne jamais dépasser la température de 95°C dans la colonne car il n'y a presque plus d'eau liquide et l'on réalise alors un traitement appelé «Steam Flushing»

⇒ Avoir des pinces assez grosses pour fixer, sur une tige, la colonne isolee au lieu d'avoir a fixer la pince directement sur la colonne et d'isoler la pince avec la colonne. Positionner la pince a l'exterieur permettrait d'isoler les couvercles de la colonne en plus de faciliter l'isolation.

- Autres etudes suggerees

⇒ Mesurer le gradient de temperature radiale dans la colonne en posant plus de sonde à thermistor ailleurs qu'au centre de la colonne.

⇒ Verifier la perturbation à l'ecoulement de l'eau que crée la presence de sondes à thermistor dans la colonne

⇒ Réaliser des duplicatas de chaque essai.

⇒ Developper une méthode pouvant être realisee en laboratoire pour évaluer la concentration en C_{16}-C_{30} dans l'eau afin de diminuer les coûts relies aux analyses qui sont considerables.

⇒ Poursuivre les essais de lavage jusqu'à 300 volumes de pores

⇒ Realiser d'autres essais de lavage avec une plus forte concentration de surfactant

⇒ Etudier la mobilite des hydrocarbures dans le lorsqu'il est chauffé. En effet, il semble y avoir un deplacement des huiles dans le sens de l'ecoulement de l'eau lors des lavages a haute temperature (80°C)

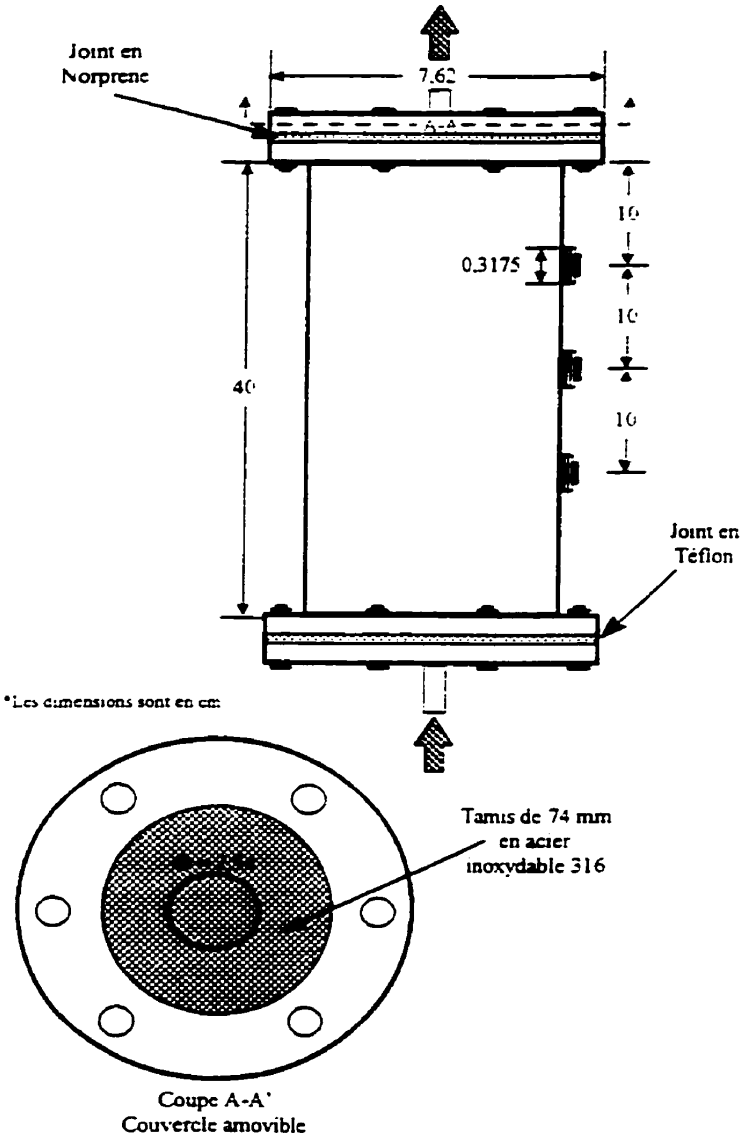


Figure 2 - Colonne pour le lavage thermique

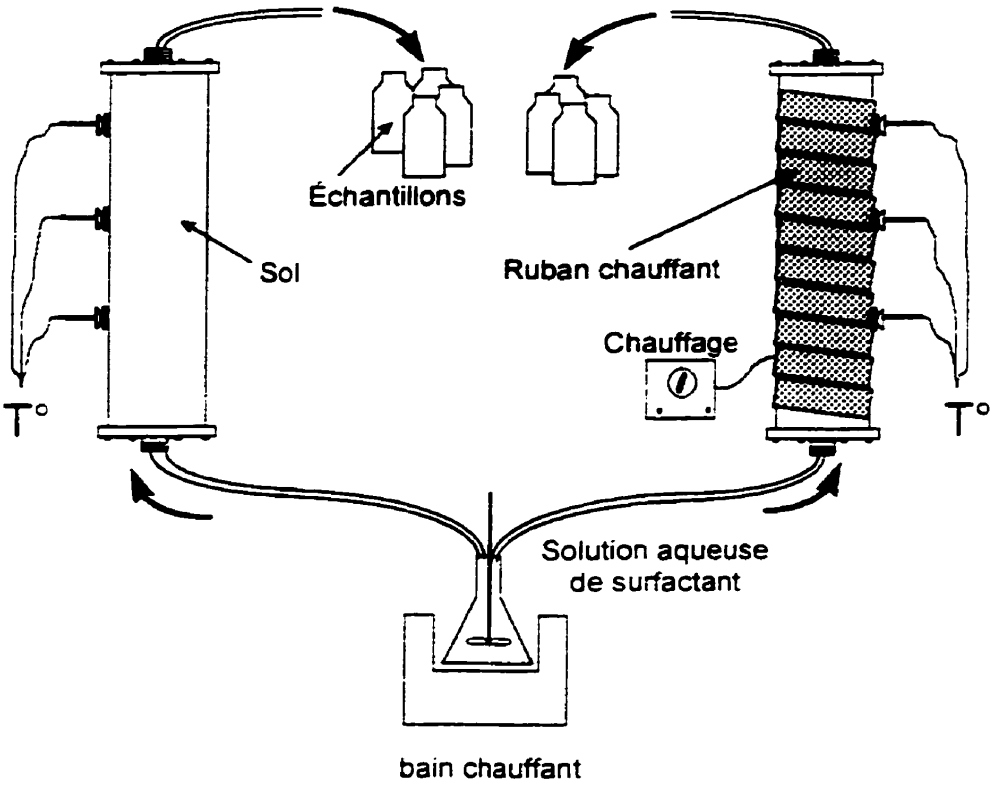


Figure 3 - Montage

Biopro

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole #: 10D	**Pages** 6
Version 1	**Date début** 8 octobre 1997
	Date fin: avril 1998

Auteurs: Karine Lussier
Approuvé par:
Élise Marcandella

Signatures:

_____

_____

_____

Date ___/___/___

Titre Essais en colonne de lavage thermique (avec surfactant) de sols contaminés aux hydrocarbures lourds - influence de la température

Mots clés Lavage, sol, colonne, chauffage, hydrocarbures lourds, surfactant

1. OBJECTIF(S)

1 Vérifier l'influence de la température de la solution de lavage sur la désorption des hydrocarbures

2 Vérifier l'influence de la température du sol sur la désorption des hydrocarbures

2. MATERIELS

2 colonnes en acier inoxydable 316 de 1670 cm^3 (7,305 cm de diamètre) avec joints étanches en Téflon et en Norprène (voir figure 4 du protocole 10C)

4 feuilles de tamis 74 µm de 7,305 cm de diamètre en acier inoxydable 316 (twilled weave)

2 rubans chauffants «Thermolyne BriskHeat» de 313 W, de 1,25 cm de largeur et de 3,6 m de longueur avec rhéostat

Laine minérale

Papier d'aluminium

Broche et attaches de métal

6 thermistors à sonde (1/8 po) avec lecteur multi-prises

Tuyaux en plastique, joints et valves

2 pompes à 1 tête Masterflex 7520-25 de 6 à 600 rpm et 2 tuyaux Masterflex 96400-14

1 bain thermostaté (de 50°C à 90°C)

4 erlenmeyers de 2 L

1 agitateur de 3,75 cm de diamètre avec mobile d'agitation pouvant se fixer à une tige

1 L de Witconol SN-70 concentré

20 contenants de 4 L à grande ouverture

2 casseroles de 10 L

75 pots en verre de 1 L avec bouchons provenant du laboratoire d'analyse

5 tiges sur pied, 4 pinces et 2 anneaux

6 kg de sol contaminé aux hydrocarbures lourds (3 kg par colonne)

1 chronomètre

Parafilm

1 balance d'une capacité de 7000 g et d'une précision de 0,1 g

3. METHODOLOGIE

I Préparation des colonnes

A Tamiser le sol selon le protocole expérimental 10B

B Remplir et saturer les colonnes selon le protocole expérimental 10E

C Brancher les tuyaux d'alimentation et de sortie et insérer les 3 thermistors à sonde dans chaque colonne

D Enrouler les 2 rubans chauffants en parallèle autour d'une des 2 colonnes et les maintenir en place avec des attaches de métal. Isoler cette colonne ainsi que les tuyaux d'alimentation de solution de lavage avec de la laine minérale et recouvrir de papier aluminium. Fixer l'isolant et le papier aluminium avec de la broche. Dans le cas de la colonne non chauffée, n'isoler que les conduites de solution de lavage lors des essais à haute température

E Préparer la solution de surfactant dans les erlenmeyers de 2 L à la concentration voulue avec l'eau du robinet (voir protocole n°10C)

III. Déroulement de l'expérience

A. Amener la colonne, à l'aide des rubans chauffants, et la solution de lavage, à l'aide du bain thermostaté aux températures voulues (voir tableau 1). Lors des essais où le sol doit être à 10°C, le montage (colonnes, pots d'échantillons, rhéostat et thermistors) doit être installé dans la chambre froide (à 10°C). De plus, le bain thermostaté étant à l'extérieur de la chambre froide, les conduites d'alimentation de la solution de lavage doivent passer sous la porte.

B. Placer les erlenmeyers contenant la solution de lavage dans le bain et les fermer hermétiquement avec du parafilm. Installer l'agitateur dans un des erlenmeyer et transvider le contenu des autres dans celui-ci lorsqu'il sera presque vide.

C Alimenter les colonnes par le bas avec la solution de lavage à un débit de 2,5 mL/min tel qu'illustré à la figure 5 du protocole 10C.

D Recueillir l'eau de lavage usée au haut de chaque colonne dans un contenant de 4 L. Changer de contenant après chaque échantillon (voir tableau 2). Le volume de pores sera évalué lors de l'essai

de traçage réalisé préalablement selon les protocoles 10E et 15A

E Arrêter l'élution de solution de lavage après 30 ou 100 volumes de pores, selon l'essai (voir tableau 1)

F Prélever 1 L de chaque échantillon et les conserver à 4°C jusqu'à l'envoi de tous les échantillons à un laboratoire compétent pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers C_{10}-C_{50} dans les bouteilles fournies par le laboratoire.

G Vider les colonnes dans des casseroles.

H Transférer 100 g de chaque sol dans des pots hermétiques fournis par le laboratoire et les envoyer à un laboratoire compétent pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers C_{10}-C_{50}

I Nettoyer les colonnes et les tuyaux.

Tableau 1 - Essais de lavage en colonne

	Essais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Température du sol	10°C	10°C	10°C	50°C	80°C	80°C	10°C	10°C	50°C	80°C
Température de la sol de surfactant	10°C	50°C	80°C	50°C	80°C	80°C	10°C	10°C	50°C	80°C
Nombre de volumes de pores	30	30	30	30	30	30	100	100	100	100
Conc de la solution de surfactant	0%	0,5%	0,5%	0,5%	0%	0,5%	0%	2%	2%	2%

*Les essais 1 à 6 ont été réalisées jusqu'à 30 volumes de pores tandis que les essais 7 à 10 ont été réalisés jusqu'à 100 volumes de pores

Tableau 2 - Horaire d'échantillonnage des essais de lavage en colonne

30 volumes de pores	100 volumes de pores
Echantillonnage réalisé aux volumes de pores suivants:	*Échantillonnage réalisé aux volumes de pores suivants:*
2, 4, 6, 9, 14, 19, 24, 30	5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100

4. REFERENCES

1 Ang, C & Abdul, S.A. «Aqueous Surfactant Washing of Residual Oil Contamination from Sandy Soil», *Ground Water Monitoring Review*, Printemps 1991 pp 121-127

2. Martel, R. & P. Gélinas «Surfactant Solutions Developed for NAPL Recovery in Contaminated Aquifers», *Ground Water*, vol. 34, n°1, jan./fév. 1996. pp 143-155

3. Roy, D, R.R. Kommalapati, K.T. Valsaraj & W.D. Constant. «Soil Flushing of Residual Transmission Fluid : Application of Colloidal Gas Aphron Suspensions and Conventional Surfactant Solutions». *Water Research*, vol 29, n°2, 1995. pp 589-595

5. RESULTATS

5.1 Présentation des résultats

Les graphiques suivants présentent les résultats des essais énumérés au tableau 3

Tableau 3 - Caractéristiques des essais de lavage thermique en colonne

Essais	Humidité initiale du sol	Masse de sol (kg)	Compaction (kg/m³)	Porosité	Etat de saturation initial
1	8,6 %	2,001	1193,6	0,43	83,4 %
2	12,0 %	2,022	1206,2	0,42	84,7 %
3	17,6 %	2,257	1346,3	0,36	94 %
4	8,6 %	2,031	1211,3	0,42	93,8 %
5	12,0 %	2,082	1242,2	0,40	88,1 %
6	17,6 %	2,285	1363,0	0,35	98,6 %
7	9,5 %	2,060	1228,8	0,41	78,0 %
8	9,2 %	2,018	1203,8	0,42	75,3 %
9	9,5 %	2,075	1237,8	0,41	76,7 %
10	9,2 %	2,069	1234,2	0,41	71,0 %

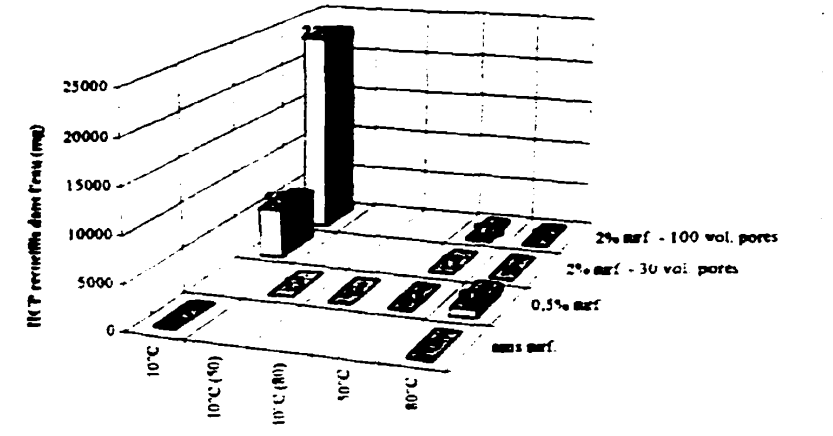


Figure 1

*Voir protocole 10C pour d'autres résultats

5.2 Analyse des résultats

5.2.1 Influence de la température

Le projet est basé sur l'hypothèse de recherche qu'à haute température, la solubilisation des hydrocarbures sera plus importante qu'à basse température. Cependant, selon les figures 4 et 5, on remarque qu'à une concentration en surfactant de 0 et 2 % vol., le lavage de sols s'est avéré moins efficace à 50 et 80 °C qu'à 10 °C. Par ailleurs, à une concentration en surfactant de 0,5 % vol., le traitement a montré une meilleure désorption à 80 °C qu'à 50 et 10 °C.

De plus, on peut conclure que la température de l'eau a beaucoup moins d'influence que la température du sol sur l'enlèvement des hydrocarbures du sol. En effet, pour un sol maintenu à 10 °C, le lavage avec des solutions de surfactant à 50 et 80 °C n'a pas apporté une augmentation significative de la désorption des hydrocarbures.

Ainsi, on peut dire que l'efficacité du lavage de sol ne dépend pas de la température de la solution alimenté et que l'influence de la température du sol sur l'efficacité n'est pas clairement définie.

*Voir protocole 10C pour d'autres analyses

6. RECOMMANDATIONS

Voir protocole 10C pour les recommandations

7. FIGURES

Voir protocole 10C pour les figures du montage

ANNEXE B

ANALYSE DES HAP

Laboratoires ECO Laboratories

121, Boul. Hymus, Pointe-Claire, Québec H9R 1E6
Tél.: (514) 697-3400 Fax: (514) 697-2090

Certificat d'analyse • Certificate of Analysis

À l'attention de Pierre Gagné
Client Ecole Polytechnique (Genie Chimique)
2500 Ch de la Polyt.
Succ. Centre Ville de Montreal, QC
H3C 3A7

No de certificat	97-24371
Date d'émission	19-08-97
Date de réception	11-08-97
No. projet	Katia Santini
Bon de commande	BC012382-GC

Paramètre:

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Méthode: 13-011-86	Instrument: CG-SM
Identification	S.T.-0	
Identification (suite)		
Matrice	Sol	
Date de prélèvement	11/08/97	
Lieu prélevé	non mentionné	
Prélevé par	non mentionné	
Date de préparation	14/08/97	
Date d'analyse	15/08/97	
No de laboratoire	113786	Critère B du MEF (mg/kg) (1998)
	mg/kg	
Naphtalène	11000	5
Acénaphtylène	2500	10
Acénaphtène	640	10
Fluorène	1900	10
Phénanthrène	4300	5
Anthracène	1300	10
Fluoranthène	900	10
Pyrène	1680	10
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracene	< 335	1
Benzo(ghi)pérylène	< 335	1
Benzo(c)phénanthrène	370	1
Chrysène	300	1
Benzo(a)anthracène	600	1
Benzo(b+j+k)fluoranthènes	1300	1
Benzo(a)pyrène	300	1
3-Méthylcholanthrène	< 335	1
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	< 335	1
Dibenzo(ah)anthracène	< 335	1
Dibenzo(al)pyrène	< 335	1
Dibenzo(ai)pyrène	< 335	1
Dibenzo(ah)pyrène	< 335	1
Total	27090	
Ajout de recouvrement (%)		
D10-Fluorène	Dilution	
D10-Pyrène	Dilution	
D12-Benzo(a)pyrène	Dilution	

Vérifié _____ Sylvain Laporte

Chimiste _____ Martin Brunet

Note : Ces résultats ne se rapportent qu'aux échantillons soumis pour analyse.

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date du rapport à moins d'instructions écrites du client.

This certificate may not be reproduced except in its entirety, without the written approval of the laboratory. Samples pertaining to this report will be kept for 30 days after the date of the report unless otherwise instructed, in writing, by the client.

Laboratoires ECO Laboratories

121, Boul. Hymus, Pointe-Claire, Quebec H9R 1E6
Tél.: (514) 697-3400 Fax: (514) 697-2090

Certificat d'analyse • Certificate of Analysis

À l'attention de Pierre Gagné

Client: Ecole Polytechnique (Genie Chimique)
2500 Ch de la Polyt.
Succ. Centre Ville de Montreal, QC
H3C 3A7

No de certificat: 97-24371
Date d'émission: 19-08-97
Date de réception: 11-08-97
No. de projet: Katie Santini
Bon de commande: BC012382-GC

Paramètre:

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	Matrice: Sol					Méthode: 13-011-96	
						No Lot : MR-255	
	Blanc	No. Lab 113786	Dup.	Etalon 2e source Obtenu	Attendu	Incert.	MR- obtenu	MR- écart
	mg/kg	mg/kg					mg/kg	mg/kg
Naphtalène	< 0.1	11000					3.8	3.0-5.5
Acénaphtylène	< 0.1	2500					—	—
Acénaphtène	< 0.1	640					0.3	0.16-0.30
Fluorène	< 0.1	1900					0.5	0.35-0.59
Phénanthrène	< 0.1	4300					2.7	2.4-3.6
Anthracène	< 0.1	1300					0.9	0.7-1.5
Fluoranthène	< 0.1	900					3.2	2.89-4.19
Pyrène	< 0.1	1680					2.4	2.4-3.6
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	< 0.1	< 335					—	—
Benzo(ghi)pérylène	< 0.1	< 335					1.4	1.0-2.5
Benzo(c)phénanthrène	< 0.1	370					—	—
Chrysène	< 0.1	300					1.9	1.7-2.3
Benzo(a)anthracène	< 0.1	600					1.5	1.6-2.1
Benzo(b+j+k)fluoranthenes	< 0.1	1300					4.2	3.6-6.5
Benzo(a)pyrène	< 0.1	300					—	—
3-Méthylcholanthrène	< 0.1	< 335					—	—
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	< 0.1	< 335					1.4	1.4-2.5
Dibenzo(ah)anthracène	< 0.1	< 335					—	—
Dibenzo(al)pyrène	< 0.1	< 335					—	—
Dibenzo(ai)pyrène	< 0.1	< 335					—	—
Dibenzo(ah)pyrène	< 0.1	< 335					—	—
Total	ND	27090						
% Recupération du Blanc								
D10-Fluorène	95							
D10-Pyrène	100							
D12-Benzo(a)pyrène	92							
Non-conformité:								
Commentaires:								

Vérifié _____ Sylvain Laporte

Chimiste _____ Martin Brunet

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire. Les échantillons mentionnés plus haut seront conservés pendant 30 jours à partir de la date du rapport à moins d'instructions écrites du client.

This certificate may not be reproduced except in its entirety, without the written approval of the laboratory. Samples pertaining to this report will be kept for 30 days after the date of the report unless otherwise instructed in writing by the client.

ANNEXE C

RÉSULTATS DES ESSAIS DE LAVAGE EN COLONNE

SANS SURFACTANT

T° sol (°C)	10	Masse sol (kg)	2.0014	Etat sat. début (%)	83.4
T° eau (°C)	10	T° eau moyen (°C)	8.5	Etat sat. fin (%)	92.3
Conc. surf. (%v/v)	0	T° sol moyen (°C)	10.5	Humidité (%)	8.6

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
Erreur conc. avant:	14059	3151	1734	788	19732
APRES	49000	20000	5600	1700	76300
Erreur conc. après:	15680	3200	2184	1156	22220
% DESORPTION:	4.13	1.10	-5.66	-16.79	3.42
MASSE (mg)	4225.18	444.76	-600.42	-489.23	3580.282222
Erreur masse (mg)	64525.77	14722.78	8386.90	4047.65	91683.11

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL)	765	283	275	763	1000	1000	1000	1200
CONC. (mg/L):	5.3	3.5	3.6	4.8	4.6	4.2	2.9	3.1
Erreur conc. (mg/L):	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
MASSE (mg):	4.0545	0.9905	0.99	3.6624	4.6	4.2	2.9	3.72
MASSE CUMULEE (mg):	4.0545	5.045	6.035	9.6974	14.2974	18.4974	21.3974	25.1174
Erreur masse (mg):	1.3	0.7	0.8	1.1	1.2	1.1	0.7	0.6

Masse perdue du sol:	3580.282222	91683.11 mg	2561	% d'erreur
Masse contenue dans l'eau	25.1174	7 mg	30	% d'erreur

Sol à 10°C - Eau à 10°C - 100 vol. de pores - 2% surf

T° sol (°C)	10	Masse sol (kg)	2.01781	Etat sat. début (%)	
T° eau (°C)	10	T° sol moyen (°C)	8.5	Etat sat. fin (%)	
Conc. surf. (%v/v)	2	T° eau moyen (°C)	10.5	Humidité (%)	

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
Erreur conc. avant:	14059	3151	1734	788	19732
APRES	35000	15000	4700	1100	56000
Erreur conc. après	11200	2400	1833	748	16181
% DESORPTION	31.52	25.82	11.32	24.43	29.11
MASSE (mg)	32244.78	10451.76	1200.84	711.61	44608.98222
Erreur masse (mg)	54859.50	12871.66	7639.41	3201.08	78571.66

ANALYSE DE L'EAU

	VOLUME (mL)	C10-C20 (mg/L)	C20-C30 (mg/L)	C30-C40 (mg/L)	C40-C50 (mg/L)	C10-C50 total (mg/L)	Masse enlevée (mg)	Masse cumulée (mg)
VOL1-5	1000	200	23	3.2	0	230	230	230
VOL 6-10	1000	780	100	5.4	0	890	890	1120
VOL 11-20	2000	820	68	0	0	890	1780	2900
VOL 21-30	2000	1200	84	2.7	0	1300	2600	5500
VOL 31-40	2000	850	87	3	0	940	1880	7380
VOL 41-50	2000	970	130	4.9	0	1100	2200	9580
VOL 51-60	2000	1200	97	0.5	0	1300	2600	12180
VOL 61-70	2000	1100	76	0.8	0	1200	2400	14580
VOL 71-80	2000	1400	110	1.3	0	1500	3000	17580
VOL 81-90	2000	1300	110	1.4	0	1400	2800	20380
VOL 91-100	2000	1200	100	0	0	1300	2600	22980
TOTAL -30 vol. (mg)		5020	427	14	0	5500		
TOTAL - 80 vol. (mg)		16060	1427	35	0	17580		
TOTAL - 100 vol. (mg)		21060	1847	37.8	0	22980		

Masse perdue du sol	44608.98	mg
Masse contenue dans l'eau	22980.00	mg

Sol à 10°C - Eau à 10°C - 100 vol. de pores -pas de surf

T° sol (°C)	10	Masse sol (kg)	2.06032	État sat. début (%)	
T° eau (°C)	10	T° sol moyen (°C)	8.5	État sat. fin (%)	
: surf (%v/v)	0	T° eau moyen (°C)	10.5	Humidité (%)	

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
r conc avant	14059	3151	1734	788	19732
APRÈS	42000	26000	7700	2900	78000
r conc après	13440	4160	3003	1972	22575
ÉSORPTION	17.83	-28.57	-45.28	-99.24	1.27
MASSE (mg)	18234.98	-11563.64	-4803.36	-2890.91	-1022.9378
- masse (mg)	59692.64	16944.13	10131.05	5740.80	92508.61

ANALYSE DE L'EAU

	VOLUME (mL)	C10-C20 (mg/L)	C20-C30 (mg/L)	C30-C40 (mg/L)	C40-C50 (mg/L)	C10-C50 total (mg/L)	Masse enlevé (mg)	Masse cumulée (mg)
VOL1-10	2000	3.3	0	0	0	3.3	6.6	6.6
VOL 11-20	2000	3.7	0	0	0	3.7	7.4	14
VOL 21-30	2000	3.2	0	0	0	3.2	6.4	20.4
VOL 31-40	2000	3.6	0	0	0	3.6	7.2	27.6
VOL 41-60	4000	3.4	0	0	0	3.4	13.6	41.2
VOL 61-80	4000	3	0	0	0	3	12	53.2
VOL 81-100	4000	3	0	0	0	3	12	65.2
-30 vol. (mg)		20.4	0	0	0	20.4		
- 80 vol. (mg)		53.2	0	0	0	53.2		
100 vol. (mg)		65.2	0	0	0	65.2		

Masse perdue du sol	-1022.94 mg
Masse contenue dans l'eau	65.20 mg

AVEC SURFACTANT

T° sol (°C)	10	Masse sol (kg)	2.0219	État sat. début (%)	84.7
T° eau (°C)	50	T° sol moyen (°C)	8.33	État sat. fin (%)	90.6
Conc. surf. (%v/v)	0.5	T° eau moyen (°C)	50	Humidité (%)	12

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
APRÈS	61000	26000	7600	2600	95000
% DÉSORPTION	-19.35	-28.57	-43.40	-78.63	-20.25
MASSE (mg)	-19994.34	-11682.09	-4650.37	-2313.95	-32350.40

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL)	295	303	400	515	535	550	955	894
CONC. (mg/L)	1.3	1.8	2.1	2.2	1.8	2.9	4	3.8
Erreur conc. (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	
MASSE (mg)	0.3835	0.5454	0.84	1.133	0.963	1.595	3.82	3.3972
MASSE CUMULÉE (mg)	0.3835	0.9289	1.7689	2.9019	3.8649	5.4599	9.2799	12.6771
Erreur masse (mg)	279	387	462	497	408	660	991	760

Masse perdue du sol	-32350.4	mg
Masse contenue dans l'eau	12.6771	4444 mg

AVEC SURFACTANT

T° sol (°C)	10	Masse sol (kg)	2.2567	État sat. début (%)	94
T° eau (°C)	80	T° sol moyen (°C)	9.25	État sat. fin (%)	98.4
Conc. surf. (%v/v)	0.5	T° eau moyen (°C)	76	Humidité (%)	17.6

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
APRÈS	50000	20000	6600	2400	79000
% DÉSORPTION	2.17	1.10	-24.53	-64.89	0.00
MASSE (mg)	2246.56	449.31	-2628.47	-1909.57	0.00

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL)	785	670	485	562	1000	1000	1000	1200
CONC. (mg/L)	5.8	5.7	5.6	5	4.8	4.7	6	4.2
MASSE (mg)	4.553	3.819	2.716	2.81	4.8	4.7	6	5.04
MASSE CUMULÉE (mg)	4.553	8.372	11.088	13.898	18.698	23.398	29.398	34.438

Masse perdue du sol	0	mg
Masse contenue dans l'eau	34.438	mg

AVEC SURFACTANT

T° sol (°C)	50	Masse sol (kg)	2.0307	Etat sat. début (%)	93.8
T° eau (°C)	50	T° sol moyen (°C)	47.6	Etat sat. fin (%)	87.3
Conc. surf. (%v/v)	0.5	T° eau moyen (°C)	47.5	Humidité (%)	8.6

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
APRES	50000	20000	6300	1500	77800
% DESORPTION	2.17	1.10	-18.87	-3.05	1.52
MASSE (mg)	2256.33	451.27	-2030.70	-90.25	2436.84

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL)	182	400	517	775	850	847	1000	1200
CONC. (mg/L)	5.3	6.8	7.8	9.6	5.8	4.6	14	4.4
MASSE (mg)	0.9646	2.72	4.0326	7.44	4.93	3.8962	14	5.28
MASSE CUMULEE (mg)	0.9646	3.6846	7.7172	15.1572	20.0872	23.9834	37.9834	43.2634

Masse perdue du sol	2436.84	mg
Masse contenue dans l'eau	43.2634	mg

Eau à 50°C - Sol à 50°C - 2% vol. surf. - 100 vol. de pores

T° sol (°C)	50	Masse sol (kg)	2.07483	Etat sat. début (%)	
T° eau (°C)	50	T° sol moyen (°C)		Etat sat. fin (%)	
Conc. surf. (%v/v)	2	T° eau moyen (°C)		Humidité (%)	

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT	51111	20222	5300	1456	79000
APRES 1	36000	24000	78000	3000	71000
APRES 2	39000	25000	81000	35000	75000
MOYENNE APRES	37500	24500	79500	19000	73000
ECART-TYPE APRES	2121	707	2121	22627	2828
% DESORPTION	26.63	-21.15	-1400.00	-1205.34	7.59
MASSE (mg)	30686.13	-7671.53	-147631.89	-3136.30	-127753.5933

ANALYSE DE L'EAU

	VOLUME (mL)	C10-C20 (mg/L)	C20-C30 (mg/L)	C30-C40 (mg/L)	C40-C50 (mg/L)	C10-C50 total (mg/L)	Masse enlevée (mg)	Masse cumulée (mg)
VOL1-10	2000	1.2	0	0	0	1.2	2.4	2.4
VOL 11-20	2000	1.7	0	0	0	1.7	3.4	5.8
VOL 21-30	2000	3	0.1	0	0	3.1	6.2	12
VOL 31-40	2000	2.3	0.1	0	0	2.4	4.8	16.8
VOL 41-60	4000	2.4	0.08	0	0	2.5	10	26.8
VOL 61-80	4000	4.9	0.2	0.05	0	5.2	20.8	47.6
VOL 81-100	4000	43	2.1	0.3	0	45	180	227.6
TOTAL - 30 vol. (mg)		11.8	0.2	0	0	12		
TOTAL - 80 vol. (mg)		45.6	1.52	0.2	0	47.6		
TOTAL - 100 vol. (mg)		217.6	9.92	1.4	0	227.6		

Masse perdue du sol	-127753.59	mg
Masse contenue dans l'eau	227.6	mg

SANS SURFACTANT

T° sol (°C):	80	Masse sol (kg):	2.0824	Etat sat. initial (%):	88.1	
T° eau (°C):	80	T° sol moyen (°C):	69.2	Etat sat. fin (%):	84.3	
Conc. surf. (%mlv):	0	T° eau moyen (°C):	77	Humidité (%):	12	

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT:	51111	20222	5300	1466	78000
APRÈS:	54000	23000	7200	2500	86000
% DÉSORPTION:	-5.66	-13.74	-35.85	-71.76	-8.85
MASSE (mg):	-6016.82	-6784.44	-3864.66	-2174.85	-17831.77778

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL):	440	480	510	485	805	675	1000	1200
CONC. (mg/L):	5.1	5.1	12	8.5	3.6	3.4	3.5	5.2
MASSE (mg):	2.244	2.04	6.12	3.4425	2.8980	2.295	3.5	6.24
MASSE CUMULÉE (mg):	2.244	4.284	10.404	13.8465	16.7373	19.0323	22.5323	28.7723

Masse perdue du sol: -17831.77778 mg
Masse contenue dans l'eau: 28.7723 mg

AVEC SURFACTANT

T° sol (°C):	80	Masse sol (kg):	2.3863	Etat sat. initial (%):	88.6	
T° eau (°C):	80	T° sol moyen (°C):	76	Etat sat. fin (%):	88.2	
Conc. surf. (%mlv):	0.5	T° eau moyen (°C):	77	Humidité (%):	17.8	

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 (ppm)
AVANT:	51111	20222	5300	1466	78000
APRÈS:	55000	21000	6800	2500	85100
% DÉSORPTION:	-7.61	-3.85	-24.63	-71.76	-7.72
MASSE (mg):	-6897.28	-1777.48	-2870.89	-2388.87	-13940.33

ANALYSE DE L'EAU

	VOL 1-2	VOL 3-4	VOL 5-6	VOL 7-9	VOL 10-14	VOL 15-19	VOL 20-24	VOL 25-30
VOLUME (mL):	550	600	185	341	359	285	280	320
CONC. (mg/L):	8.3	20	1200	1400	13	280	680	380
MASSE (mg):	4.565	10	222	337.4	3.367	74.2	162.4	171.6
MASSE CUMULÉE (mg):	4.565	14.565	236.565	573.965	577.332	651.532	813.932	936.532

Masse perdue du sol: -13940.33 a 0 mg
Masse contenue dans l'eau: 936.532 mg

Sol à 80°C - Eau à 80°C - 600 vol. de mousse - 2 % surf.

T° sol (°C):	80	Masse sol (kg):	2.08822	Etat sat. initial (%):		
T° eau (°C):	80	T° sol moyen (°C):	80	Etat sat. fin (%):		
Conc. surf. (%mlv):	2	T° eau moyen (°C):	80	Humidité (%):		

ANALYSE DU SOL

	C10-C20 (ppm)	C20-C30 (ppm)	C30-C40 (ppm)	C40-C50 (ppm)	C10-C50 total (ppm)
AVANT:	51111	20222	5300	1466	78000
APRÈS:	66000	24000	6700	1800	88000
% DÉSORPTION:	-8.57	-18.68	-26.42	-23.68	-11.39
MASSE (mg):	-10160.82	-7866.84	-2916.36	-717.27	-21680.08778

ANALYSE DE L'EAU

	VOLUME (mL)	C10-C20 (mg/L)	C20-C30 (mg/L)	C30-C40 (mg/L)	C40-C50 (mg/L)	C10-C50 total (mg/L)	Masse extraite (mg)	Masse cumulée (mg)
VOL1-6	700	1.5	0	0	0	1.5	1.05	1.05
VOL 6-10	785	1.6	0	0	0	1.5	1.1775	2.2275
VOL 11-20	1000	1.7	0	0	0	1.7	1.7	3.9275
VOL 21-30	1000	8.8	1.8	0.5	0	12	12	15.9275
VOL 31-40	1000	6.4	0.8	0.4	0	7.7	7.7	23.6275
VOL 41-50	1000	2.4	0.1	0	0	2.5	2.5	26.1275
VOL 51-60	1000	2.2	0	0	0	2.2	2.2	28.3275
VOL 61-70	1000	1.8	0	0	0	1.8	1.8	30.1275
VOL 71-80	1000	1.4	0	0	0	1.4	1.4	31.5275
VOL 81-90	1000	2.3	0	0	0	2.3	2.3	33.8275
VOL 91-100	1000	1.9	0	0	0	1.9	1.9	35.7275
TOTAL - 30 vol. (mg)		13.888	1.6	0.5	0	15.8275		
TOTAL - 60 vol. (mg)		28.108	2.6	0.9	0	31.8275		
TOTAL - 100 vol. (mg)		32.588	2.6	0.8	0	35.7275		

Masse perdue du sol: -21680.10 mg
Masse contenue dans l'eau: 35.7275 mg

AUTRE ESSAI

Sol: 2.0743 kg

ANALYSE DE L'EAU

	VOLUME (mL)	C10-C20 (mg/L)	C20-C30 (mg/L)	C30-C40 (mg/L)	C40-C50 (mg/L)	C10-C50 total (mg/L)	Masse extraite (mg)	Masse cumulée (mg)
VOL1-15	2915	0	0	0	0	0	0	0
VOL 16-30	2870	0	0	0	0	0	0	0
VOL 31-100	6660	360	83	0	0	470	3055	3055
TOTAL - 30 vol. (mg)		0	0	0	0	0		
TOTAL - 100 vol. (mg)		2535	539.5	0	0	3055		

CALCUL D'ERREURS

SOL

ΔM_T = 0,05 g (Selon la balance utilisée)
$\Delta A_S = 100 \times s^2/MR_{moy}$ (Voir plus bas)
$\Delta H_S = 100 \times s^2/C_{Smoy}$ (Voir plus bas)

Analyses du sol brut:

	C10-C20 (ppm)	*C20-C30 (ppm)*	*C30-C40 (ppm)*	*C40-C50 (ppm)*	*C10-C50 total (ppm)*	*MR**
test 1:	62000	21000	4800	1600	89400	0.94
test 2:	56000	19000	4200	1500	80700	
test 3:	57000	19000	4600	1700	82300	
test 4:	52000	20000	3400	0	75400	0.87
test 5:					88000	1.17
lavage 1:	52000	21000	6600	2300	81900	
lavage 2:	45000	19000	5100	1200	70300	
lavage 3:	51000	21000	6400	1800	79000	1.03
lavage 4:	53000	21000	5900	1700	82000	0.91
lavage 5:	32000	21000	6700	1300	61000	0.95
MOYENNE:	**51111**	**20222**	**5300**	**1456**	**79000**	**0.978**
ÉCART-TYPE:	8551	972	1163	631	8386	0.108
ΔHs_{x-y} (ppm):	8551	972	1163	631	11316	
ΔHs_{x-y} (%):	17	5	22	43	14	
ΔAs_{x-y} (%):						11
ΔAs_{x-y} (ppm):	5509	2180	571	157	8416	
ΔCs_{x-y} (ppm):	14059	3151	1734	788	19732	
ΔCs_{x-y} (%):	**28**	**16**	**33**	**54**	**25**	

*MR: L'évaluation de la concentration en HC dans le sol avec le matériau de référence - devrait être = 1

Concentration HC dans le sol (Cs)

Erreur totale = Erreur méthode d'analyse + Erreur due au manque d'homogénéité des échantillons
$\Delta Cs = \Delta As + \Delta Hs$

Masse HC dans le sol (Ms)

M_S = Masse totale sol x Concentration = $M_T \times C_S$
Erreur totale = Masse totale sol x Erreur concentration + Concentration x Erreur masse totale sol
$\Delta Ms = (M_T \times \Delta Cs) + (Cs \times \Delta M_T)$

EAU

ΔV = 200 ml (Un volume de pores)
ΔAe: 100 x s^2/MR_m (Voir plus bas)

MR	n° analyses
0.95	1
0.95	1
0.99	1
0.96	2
0.89	2
0.96	2
0.85	2
0.96	2
0.97	3
0.88	3
1.03	3
0.88	3
0.99	3
Moyenne: 94.308 %	
écart-type: 5.250 %	
ΔAe (%): 5	

*MR: L'évaluation de la concentration en HC dans l'eau avec le matériau de référence - devrait être = 1

Concentration HC dans l'eau (Ce)

Erreur totale = Erreur méthode d'analyse
$\Delta Ce = \Delta Ae$

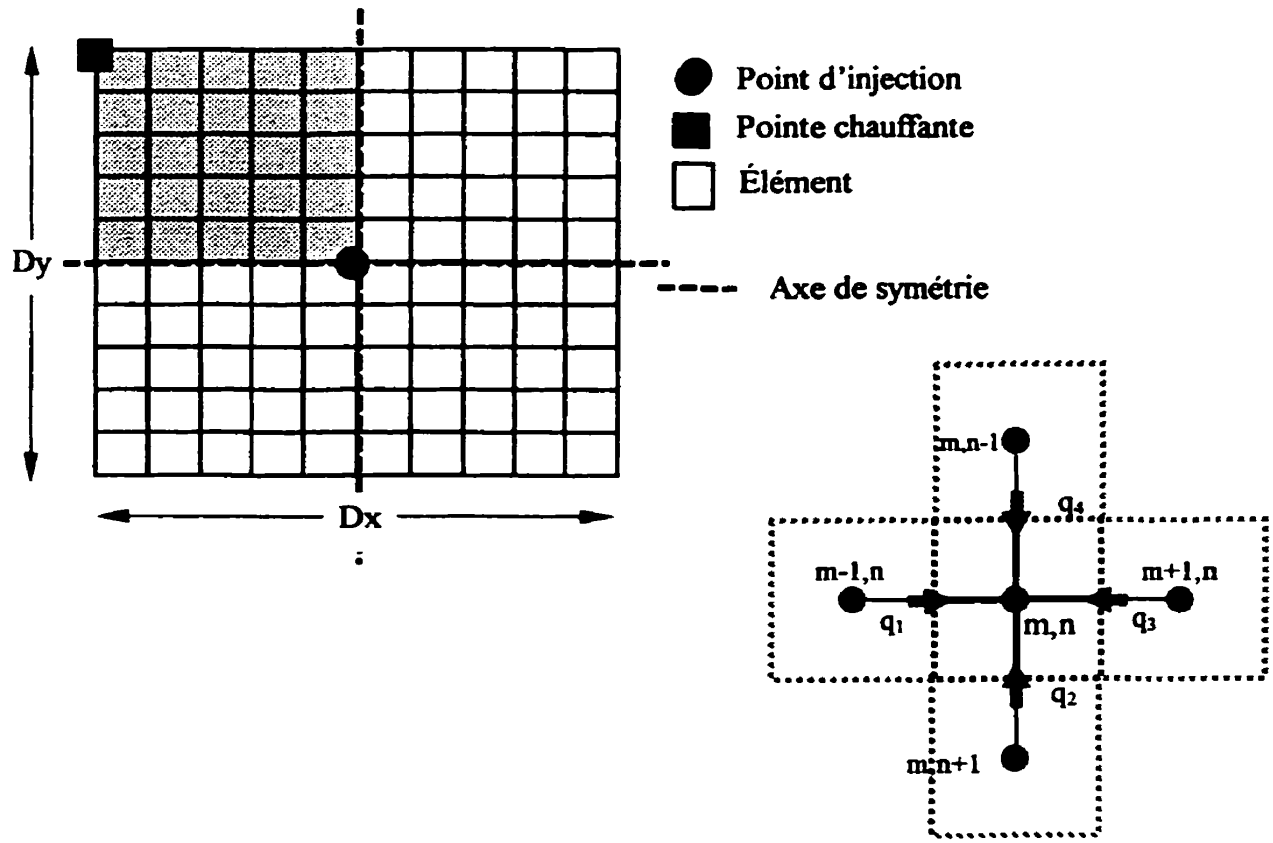
Masse HC dans l'eau (Me)

Me = Volume total d'eau x Concentration = V x Ce
Erreur totale = Erreur concentration x volume + Erreur volume x Concentration
$\Delta Me = \Delta Ce \times V + \Delta V \times Ce$
$\Delta Me_T = (\Delta Ce \times V + \Delta V \times Ce)_{max\ parmi\ les\ Vp}$

ANNEXE D

DÉVELOPPEMENT DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES

DÉVELOPPEMENT DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES



Les débits de chaleur s'expriment par les équations suivantes:

$$q_1^{\,s} = k_{sol}\frac{dy}{dx}\left(T^s_{m-1,n} - T^s_{m,n}\right) \qquad q_2^{\,s} = k_{sol}\frac{dx}{dy}\left(T^s_{m,n-1} - T^s_{m,n}\right)$$

$$q_3^{\,s} = k_{sol}\frac{dy}{dx}\left(T^s_{m+1,n} - T^s_{m,n}\right) \qquad q_4^{\,s} = k_{sol}\frac{dx}{dy}\left(T^s_{m,n+1} - T^s_{m,n}\right)$$

$$q_1^{\,e} = k_{eau}\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)\left(T^e_{m-1,n} - T^e_{m,n}\right) \qquad q_2^{\,e} = k_{eau}\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)\left(T^e_{m,n-1} - T^e_{m,n}\right)$$

$$q_3^{\,e} = k_{eau}\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)\left(T^e_{m+1,n} - T^e_{m,n}\right) \qquad q_4^{\,e} = k_{eau}\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)\left(T^e_{m,n+1} - T^e_{m,n}\right)$$

$$q_{pertes} = q_{surface} = h_{air}\frac{dxdy}{dy}\left(T^s_{m,n} - T_\infty\right)$$

Point central

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal central se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$q_1 + q_2 + q_3 + q_4 - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + \frac{dx}{dy}\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m-1,n} + T^e_{m+1,n}\right) + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m,n-1} + T^e_{m,n+1}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

Point côté gauche

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé sur le côté gauche se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$q_2 + 2 \times q_3 + q_4 + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m+1,n} + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$q_2 + 2 \times q_3 + + q_4 - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m+1,n} + \frac{dx}{dy}\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m+1,n} + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m,n-1} + T^e_{m,n+1}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

<u>Point côté droit</u>

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé sur le côté droit se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$2 \times q_1 + q_2 + q_4 + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m-1,n} + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$2 \times q_1 + q_2 + + q_4 - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m-1,n} + \frac{dx}{dy}\left(T^s_{m,n-1} + T^s_{m,n+1}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m-1,n} + \frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m,n-1} + T^e_{m,n+1}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

Point haut

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé en haut se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$q_1 + 2\times q_2 + q_3 + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n+1} - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$q_1 + 2\times q_2 + q_3 - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n+1} + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m-1,n} + T^e_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m,n+1} + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

Point bas

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé en bas se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$q_1 + q_3 + 2 \times q_4 + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n-1} - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$q_1 + q_3 + 2 \times q_4 - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(T^s_{m-1,n} + T^s_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n-1} + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)\left(T^e_{m-1,n} + T^e_{m+1,n}\right) + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m,n-1} + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

Point coin bas-gauche

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé sur le coin bas-gauche se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$2 \times \left(q_3 + q_4\right) + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m+1,n} + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n-1} - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$2\times(q_3 + q_4) - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m+1,n} + 2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n-1} + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx}\right) + \frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m+1,n} + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m,n-1} + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}} - dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right) + dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

<u>Point coin haut-droite</u>

Le bilan de chaleur et les températures d'un point nodal situé sur le coin bas-gauche se calculent à l'aide des équations suivantes:

Sans convection

$$2\times(q_1 + q_2) + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1 - dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m-1,n} + 2\frac{dx}{dy}\left(1 - dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n+1} - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy} + \frac{dy}{dx} - dx\frac{v_x}{\alpha} - dy\frac{v_y}{\alpha}\right) - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$2\times(q_1 + q_2) - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m-1,n} + 2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n+1} + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}\right)+\frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1-dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m-1,n} + 2\frac{dx}{dy}\left(1-dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m,n+1} + dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}-dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}}-dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)+dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

Point "injection d'eau" (coin bas-droit)

Le bilan de chaleur et les températures du point nodal correspondant au point d'injection de la solution lavante se calculent avec les équations suivantes:

$$q_{inj} = \left(Q\rho C_p\right)_{eau} T_{eau}$$

Sans convection

$$2\times\left(q_1+q_4\right) - q_{inj} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}\left(1-dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m-1,n} + 2\frac{dx}{dy}\left(1-dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n-1} + \frac{q_{inj}}{kdz} - \frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}-dx\frac{v_x}{\alpha}-dy\frac{v_y}{\alpha}\right)-\frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$2\times\left(q_1+q_4\right) - q_{inj} - q_{conv} + q_{pertes} = 0$$

$$T^s_{m,n} = \frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m-1,n} + 2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n+1} + \frac{q_{inj}}{k_{sol}dz} + \frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n} - h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}\right)+\frac{dy}{k_{sol}}\left(h - h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

Point "source de chaleur" (coin haut-gauche)

Le bilan de chaleur et les températures du point nodal correspondant à la pointe chauffante s'évaluent avec les équations suivantes:

Sans convection

$$2\times\left(q_2+q_3\right)-q_{source}+q_{pertes}=0$$

$$T^s_{m,n}=\frac{2\frac{dy}{dx}\left(1-dx\frac{v_x}{\alpha}\right)T^s_{m+1,n}+2\frac{dx}{dy}\left(1-dy\frac{v_y}{\alpha}\right)T^s_{m,n+1}-\frac{q_{source}}{k}-\frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}T_\infty}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}-dx\frac{v_x}{\alpha}-dy\frac{v_y}{\alpha}\right)-\frac{h_{air}}{k}\frac{dxdy}{dz}}$$

Avec convection

$$2\times\left(q_2+q_3\right)-q_{source}-q_{conv}+q_{pertes}=0$$

$$T^s_{m,n}=\frac{2\frac{dy}{dx}T^s_{m+1,n}+2\frac{dx}{dy}T^s_{m,n+1}-\frac{q_{source}}{k_{sol}}+\frac{dy}{k_{sol}}\left(hT^e_{m,n}-h_{air}\frac{dx}{dz}T_\infty\right)}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}\right)+\frac{dy}{k_{sol}}\left(h-h_{air}\frac{dx}{dz}\right)}$$

$$T^e_{m,n}=\frac{2\frac{dy}{dx}\left(1-dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m+1,n}+2\frac{dx}{dy}\left(1-dy\frac{v_y}{\alpha_{eau}}\right)T^e_{m,n+1}+dy\frac{h}{k_{eau}}T^s_{m,n}-\frac{q_{source}}{k_{eau}dz}}{2\left(\frac{dx}{dy}+\frac{dy}{dx}-dy\frac{v_x}{\alpha_{eau}}-dx\frac{v_x}{\alpha_{eau}}\right)+dy\frac{h}{k_{eau}}}$$

ANNEXE E

CODE DU PROGRAMME INFORMATIQUE

```
PROGRAM Lavage_in_situ;

{ ------------------------------------------------------------------------ }
{ DESCRIPTION:  Ce programme évalue le profil de température d'un terrain  }
{               lors du lavage thermique pour différentes conditions d'opé- }
{               ration et de différents types de sol.                      }
{ ------------------------------------------------------------------------ }

 { $M 65520,0,655360 }

TYPE
    Matrice = ARRAY[1..31,1..31] of Real;
    Vecteur = ARRAY[1..2] of Real;
    Sol = RECORD
             Sable:  Real;  { % de sable dans le sol }
             Silt:   Real;  { % de silt dans le sol }
             Argile: Real;  { % d'argile dans le sol }
          END;
    Systeme = RECORD
                 k:    Real;  { Conductivité thermique du sol humide en W/m°C }
                 p:    Real;  { Masse volumique du sol humide en kg/m³ }
                 keau: Real;  { Conductivité thermique de l'eau en W/m°C }
                 a:    Real;  { Diffusivité thermique du sol humide en m²/s }
                 ksol: Real;  { Conductivité thermique du sol sec en W/m°C }
                 e:    Real;  { Porosité }
                 visc: Real;  { Viscosité cinématique de l'eau m².s }
                 dmoy: Real;  { DiamÈtre moyen des particules de sol en m }
              END;
CONST
     { Système}
     Tamb     = 10;      { Température ambiante de l'air à la surface en °C }
     psol     = 2600;    { Masse volumique du sol sec en kg/m³ }
     Cpsol    = 800;     { Chaleur massique du sol sec en J/kg°C }
     Cpeau    = 4167;    { Chaleur massique de l'eau liquide en J/kg°C }
     foc      = 0.05;    { Teneur en matière organique }

     { Traitement }
     temps    = 365;          { Longueur du traitement en jours }

     { Hydrocarbure lourd }
     SwlHC    = 0.0000000019; { Solub. aq. de l'eicosane à 25°C fract. mass. }
     SwlHAP   = 0.0000011;    { Solub. aq. du phénanthrène à 25°C en fr. mass.}
     MHC      = 282.553;      { Masse molaire de l'eicosane en g/mol }
     MHAP     = 178;          { Masse molaire du phénanthrène en g/mol }
     KocHAP   = 23000;        { Constante partition mat. org. phénanthrène }

     { Surfactant }
     MSRHAP   = 0.16;   { MSR du phénanthrène avec Tergitol }
     MSRHC    = 0.62;   { MSR du dodécane avec Witconol 2722 }
     pTerg    = 1060;   { Masse volumique du Tergitol NP10 }
     pWit     = 1080;   { Masse volumique du Witconol 2722 }
     MWit     = 1310;   { Masse molaire du Witconol 2722 }
     MTerg    = 683;    { Masse molaire du Tergitol NP10 }

     { Éléments }
     dim3   = 1;     { Profondeur du volume type en m }
     d3     = 1;     { Profondeur d'un élément en m }
     nx     = 11;    { Nombre de noeuds entre 2 pointes chauffantes en x }
     ny     = 11;    { Nombre de noeuds entre 2 pointes chauffantes en y }
```

```
VAR
   { Températures }
   Ts, Tsprec,                { Température du sol en °C }
   Te: Matrice;               { Température de l'eau en °C }
   Teau,                      { Température de l'eau à l'injection en °C }
   Tmin, Tmax: Real;          { Températures min.et max. du sol voulue en °C }
   TSsomme,TSmoy: Real;       { Température du sol moyenne en °C }
   TEsomme,TEmoy: Real;       { Température de l'eau moyenne en °C }

   { Propriétés }
   h,hsomme,hmoy: Real;   { Coefficient de convection de l'eau en W/m²°C }
   Proprietes: Systeme;   { Propriétés du sol et de l'eau }
   contamin: Real;        { Conc. des C10-C50 dans le sol en ppm }
   Composition: Sol;      { Composition du sol en traitement }
   surf: Char;            { Usage de surfactant O ou N}
   Csurf: Real;           { Concentration de surfactant en % vol. }
   hamb: Real;            { Coefficient de convection de l'air ambiant W/m²}

   { Caractéristiques du procédé }
   Qp: Real;           { Chaleur dégagée par une pointe chauffante en W }
   qconv: Real;        { Chaleur provenant de la convection en W }
   vitx,vity: Real;    { Vitesse de la solution en m/s }
   Qeau: Real;         { Débit de la solution lavante en m³/s }
   Qinj: Real;         { Chaleur de la solution lavante en W }
   qpertes: Real;      { Pertes de chaleur par la surface en W }

   { Éléments }
   x, y, z: Integer;   { Position }
   dim,                { Dimension d'un quart de surface type en m }
   d: Vecteur;         { Dimension d'un élément en m }

   { Programme }
   Sum1,Sum2: Integer;     { Somme }
   Erreur1,                { Différence entre T et Tprec }
   Critconv: Real;         { Précision sur la température }
   Ok1,Ok2,Ok3: Boolean;   { Critère de convergence }
   Cv: Char;               { Négliger l'effet de convection O ou N }
   Ecrit: Char;            { Fait écrire dans un fichier texte O ou N }

{ ..................................................................... }

FUNCTION DensiteHC (T:Real):Real;

{ ------------------------------------------------------------------- }
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la masse volumique de l'eicosane  }
{               en fonction de sa température.                          }
{ ------------------------------------------------------------------- }

BEGIN
  DensiteHC:=MHC*0.21624/exp((1+exp(0.31613*ln(1-(T+273)/768)))*ln(0.25287));
END; { DensiteHC }

{ ..................................................................... }

FUNCTION DensiteEau (T:Real):Real;

{ ------------------------------------------------------------------- }
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la masse volumique de l'eau en    }
```

```
{               fonction de sa température.                          }
{ ------------------------------------------------------------------ }

BEGIN
  IF (T+273.15)<333.15 THEN
     DensiteEau:=18*5.459/exp((1+exp(0.081*ln(1-
     (T+273.15)/647.13)))*ln(0.30542));
  IF (T+273.15)>=333.15 THEN
     DensiteEau:=18*4.9669/exp((1+exp(0.1874*ln(1-
     (T+273.15)/647.13)))*ln(0.27788));
END; { DensiteEau }

{ ..................................................................... }

PROCEDURE Proprietes_sol_eau (T,cont,debit:Real; VAR QinjEau:Real);

{ ------------------------------------------------------------------ }
{ DESCRIPTION:  Cette procédure évalue les propriétés physiques de l'eau }
{               et du sol humide en fonction de sa température.      }
{ ------------------------------------------------------------------ }

VAR
   mu,             { Viscosité cinématique de l'eau en Pa.s }
   HC,             { Fraction volumique des hydrocarbures }
   pHC,            { Masse volumique des hydrocarbures en kg/m³ }
   condHC,         { Conductivité thermique des hydrocarbures en W/m°C }
   CpHC,           { Chaleur massique des hydrocarbures en J/kg°C }
   peau: Real;     { Masse volumique de l'eau en kg/m³ }

BEGIN
  WITH Proprietes DO
  BEGIN
     IF (T>=10) AND (T<20) THEN
     BEGIN
          keau:=0.595;
          condHC:=0.1455;
          mu:=1.12e-3;
     END;  { If T entre 10 et 20 }

     IF (T>=20) AND (T<30) THEN
     BEGIN
          keau:= 0.614;
          condHC:=0.14475;
          mu:= 8.6e-4;
     END; { If T entre 20 et 30 }

     IF (T>=30) AND (T<40) THEN
     BEGIN
          keau:= 0.6265;
          condHC:=0.14425;
          mu:= 7.235e-4;
     END; { If T entre 30 et 40 }

     IF (T>=40) AND (T<50) THEN
     BEGIN
          keau:= 0.6405;
          condHC:=0.143;
          mu:= 5.89e-4;
     END; { If T entre 40 et 50 }
```

```
      IF (T>=50) AND (T<60) THEN
      BEGIN
            keau:= 0.649;
            condHC:=0.141;
            mu:= 5.13e-4;
      END; { If T entre 50 et 60 }

      IF (T>=60) AND (T<70) THEN
      BEGIN
            keau:=0.659;
            condHC:=0.1395;
            mu:=4.3e-4;
      END; { If T entre 60 et 70 }

      IF (T>=70) AND (T<80) THEN
      BEGIN
            keau:= 0.668;
            condHC:=0.1385;
            mu:= 0.3885e-5;
      END; { If T entre 70 et 80 }

      IF (T>=80) AND (T<=90) THEN
      BEGIN
            keau:= 0.674;
            condHC:=0.13775;
            mu:= 3.37e-4;
      END; { If T entre 80 et 90 }

      WITH Composition DO
      BEGIN
            ksol:=(Sable/(Sable+Argile))*3.5+(Argile/(Sable+Argile))*2.7;
            e:=Sable*0.36+(Silt+Argile)*0.415;
            dmoy:=(Sable*1.025+Silt*0.0275+Argile*0.0025)/1000;
      END; { with Composition }

      pHC:=DensiteHC(T);
      peau:=DensiteEau(T);
      CpHC:=(3.5272e5+8.0732e2*T+0.2122*Sqr(T))/MHC;;
      HC:=cont/1000/1000/pHC*psol;
      p:=(1-e)*psol+(e-HC)*peau+HC*pHC;
      k:=1/((1-e)/ksol+e*e*(0.5*sqrt(sqrt((e-HC)+0.014)))/((e-
      HC)*keau+HC*condHC));
      a:=k/((1-e)*psol*Cpsol+(e-HC)*Cpeau*peau+HC*pHC*CpHC);
      visc:=mu/peau;
      QinjEau:=debit*peau*Cpeau*T;
  END; { with proprietes }
END; { Proprietes_sol_eau }

{ ..................................................................... }

PROCEDURE Initialisation (Tinj:Real;VAR S, E:Matrice;VAR chauffe:Real;
          VAR L,di:Vecteur);

{ ------------------------------------------------------------------- }
{ DESCRIPTION:  Cette procédure initialise les températures du sol, les  }
{               températures de l'eau, la dimension des éléments et le   }
{               débit de chaleur.                                        }
{ ------------------------------------------------------------------- }
```

```
BEGIN
     FOR x:=1 to (nx) DO
          FOR y:=1 to (ny) DO
          BEGIN
               E[x,y]:=Tinj-20;
               S[x,y]:=Tinj-20;
          END; { For y }
     di[1]:=di[1]-0.01;
     di[2]:=di[2]-0.01;
     L[1]:=di[1]/(nx-1);
     L[2]:=di[2]/(ny-1);
     chauffe:=70/dim3;
END; { Initialisation }

{ ..................................................................... }

FUNCTION Coeff_Convection (vx,vy,Tinj,Solide:Real; L:Vecteur):Real;

{ ------------------------------------------------------------------------ }
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule le coefficient de convection de     }
{               l'eau avec l'équation de Combarnous et Bories.             }
{ ------------------------------------------------------------------------ }

VAR
   peau,             { Masse volumique de l'eau en kg/m³ }
   Ra: Real;         { Nombre de Rayleigh }
   v: Real;          { Vitesse de la solution lavante en m/s }

BEGIN
  WITH Proprietes DO
  BEGIN
     v:=sqrt(sqr(vx)+sqr(vy));
     peau:=DensiteEau(E);
     Ra:=abs(9.8*a*peau*Cpeau*v*d3/visc/k*(Solide-Tinj));
     Coeff_Convection:=0.245*exp(0.625*ln(Ra))*exp(0.397*ln(d3/L[1]));
   END; { with proprietes }
END; { Coeff_Convection }

{ ..................................................................... }

FUNCTION Tempsol (conv,Sx1,Sx2,Sy1,Sy2,Eau,vx,vy:Real; L:Vecteur; C:Char):Real;
{------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la température du sol pour les      }
{               points centraux.                                           }
{------------------------------------------------------------------------}

VAR
   hair: Real;  { Coefficient de convection de l'air ambiant }

BEGIN
  WITH proprietes DO
  BEGIN
     hair:=1.32/sqr(sqr((Sx1-Tamb)/L[1]));
     IF C='O' THEN
        Tempsol:=(L[2]/L[1]*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(Sy1+Sy2)+L[2]/ksol*(conv*Eau-
                  hair*L[1]/d3*Tamb))/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2])+L[2]/ksol*(conv-
                  L[1]/d3*hair));
     IF C='N' THEN
```

```
        Tempsol:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/a)*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(1-
                 vy*L[2]/a)*(Sy1+Sy2)-
                 hair*L[1]*L[2]/d3/k*Tamb)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
                (vx*L[2]+vy*L[1])/a)-hair*L[1]*L[2]/d3/k);
  END; { with proprietes }
END; { Tempsol }

{ ..................................................................... }

FUNCTION Tempeau (conv,Ex1,Ex2,Ey1,Ey2,Sol,vx,vy:Real; L:Vecteur; C:Char):Real;
{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la température de l'eau pour les   }
{               points centraux.                                          }
{-------------------------------------------------------------------------}

VAR
   peau,       { Masse volumique de l'eau en kg/m³ }
   aeau: Real; { Diffusivité de l'eau en m²/s }

BEGIN
  WITH proprietes DO
  BEGIN
     peau:=DensiteEau(Ex1);
     aeau:=keau/peau/Cpeau;
     IF C='O' THEN Tempeau:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/aeau)*(Ex1+Ex2)+L[1]/L[2]*(1-
                   vy*L[2]/aeau)*(Ey1+Ey2)+
                   conv*L[2]/keau*Sol)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
                   (vx*L[2]+vy*L[1])/aeau)+conv*L[2]/keau);
     IF C='N'THEN Tempeau:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/aeau)*(Ex1+Ex2)+L[1]/L[2]*(1-
                  vy*L[2]/aeau)*(Ey1+Ey2))/
                  (2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-(vx*L[2]+vy*L[1])/aeau));
  END; { with proprietes }
END; { Tempeau }

{ ..................................................................... }

FUNCTION SolChauffe (conv,Sx1,Sx2,Sy1,Sy2,chauffe,Eau,vx,vy:Real; L,di:Vecteur;
                     C:Char):Real;
{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la température du sol pour les     }
{               points où il y a chauffage.                               }
{-------------------------------------------------------------------------}

VAR
   hair: Real;  { Coefficient de convection de l'air ambiant }

BEGIN
  WITH proprietes DO
  BEGIN
     hair:=1.32/sqr(sqr((Sx1-Tamb)/L[1]));
     IF C='O'THEN
      SolChauffe:=(L[2]/L[1]*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(Sy1+Sy2)+L[2]/ksol*(conv*Eau-
                  hair*L[1]/d3*Tamb)
                  +chauffe/ksol)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2])+L[2]/ksol*(conv-
                  hair*L[1]/d3));
     IF C='N'THEN
        SolChauffe:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/a)*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(1-
                     vy*L[2]/a)*(Sy1+Sy2)+chauffe/k-
                     hair*L[1]*L[2]/d3/k*Tamb)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
```

```
                    (vx*L[2]+vy*L[1])/a)-hair*L[1]*L[2]/d3/k);
  END; { with proprietes }
END; { SolChauffe }

{ ..................................................................... }

FUNCTION EauChauffe (conv,Ex1,Ex2,Ey1,Ey2,chauffe,Sol,vx,vy:Real; L,di:Vecteur;
                     C:Char):Real;

{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la température de l'eau pour les   }
{               points où il y a chauffage.                               }
{-------------------------------------------------------------------------}

VAR
   EauChauffe1, EauChauffe2: Real; { Température de l'eau en 2 parties }
   peau,                           { Masse volumique de l'eau en kg/m³ }
   aeau: Real;                     { Diffusivité de l'eau en m²/s }

BEGIN
  WITH proprietes DO
  BEGIN
     peau:=DensiteEau(Ex1);
     aeau:=keau/peau/Cpeau;
     IF C='O'THEN
     BEGIN
          EauChauffe1:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/aeau)*(Ex1+Ex2)+L[1]/L[2]*(1-
                        vy*L[2]/aeau)*(Ey1+Ey2)
                        +chauffe/keau+conv*L[2]/keau*Sol);
          EauChauffe2:=(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
                       (vx*L[2]+vy*L[1])/aeau)+conv*L[2]/keau);
          EauChauffe:=EauChauffe1/EauChauffe2;
     END;  { Convection = oui }
     IF C='N'THEN EauChauffe:=(L[2]/L[1]*(1-
                               vx*L[1]/aeau)*(Ex1+Ex2)+L[1]/L[2]*(1-
                               vy*L[2]/aeau)*(Ey1+Ey2)
                               +chauffe/keau)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
                               (vx*L[2]+vy*L[1])/aeau));
  END; { with proprietes }
END; { EauChauffe }

{ ..................................................................... }

FUNCTION InjectionEau (conv,Sx1,Sx2,Sy1,Sy2,Tinj,vx,vy,debit,QinjEau:Real;
                       L,di:Vecteur; C:Char):Real;
{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette fonction calcule la température du sol pour les     }
{               points où il y a injection d'eau.                         }
{-------------------------------------------------------------------------}
VAR
   peau: Real; { Densité de l'eau en kg/m³ }
   hair: Real;  { Coefficient de convection de l'air ambiant }

BEGIN
  WITH proprietes DO
  BEGIN
     hair:=1.32/sqr(sqr((Sx1-Tamb)/L[1]));
     IF C='O'THEN
         InjectionEau:=(L[2]/L[1]*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(Sy1+Sy2)
```

```
                        +L[2]/ksol*(conv*Tinj-hair*L[1]/d3*Tamb)
                        +QinjEau/ksol/d3)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2])+L[2]/ksol
                        *(conv-hair*L[1]/d3));
     IF C='N'THEN
        InjectionEau:=(L[2]/L[1]*(1-vx*L[1]/a)*(Sx1+Sx2)+L[1]/L[2]*(1-
                       vy*L[2]/a)*(Sy1+Sy2)-hair*L[1]*L[2]/d3/k*Tamb
                       +QinjEau/k/d3)/(2*(L[2]/L[1]+L[1]/L[2]-
                       (vx*L[2]+vy*L[1])/a)-hair*L[1]*L[2]/d3/k);
  END; { with proprietes }
END; { InjectionEau }

{ ..................................................................... }

PROCEDURE Adsorption (Sol,Eau:Matrice; debit,cont,Cbulle:Real; bulle:Char;
                      di:Vecteur);

{ ------------------------------------------------------------------------ }
{ DESCRIPTION:  Cette procédure évalue les constantes de partition sol/eau }
{               en fonction de la température et la concentration          }
{               résiduelle en HC après traitement.                         }
{ ------------------------------------------------------------------------ }

VAR
   S1b1HAP,S1b2HAP,S1bHC: Real;        { Solubilités à 25°C et à T2 æmol/L }
   Kd1HAP1,Kd1HAP2,Kd1HC: Real;        { Constante de partition à 25°C }
   KdHAP1,KdHAP2,KdHC: Real;           { Constante de partition à T2 }
   KdHAP1Sum,KdHAP2Sum,KdHCSum,
   KdHAP1moy,KdHAP2moy,KdHCmoy: Real; { Constante de partition moyenne à T2 }
   CLHAP,CLHC,                         { Conc. de HC dans l'eau et dans le sol
                                         après lavage en ppm }
   CsHAP1,CsHAP2,CsHC: Real;           { Conc. résiduelle en HC après lavage }
   Tmoy: Real;                         { Température moyenne du sol en K }
   peau, peau25: Real;                 { Masse volulmique de l'eau en kg/m³ }
   Meau,                               { Masse eau totale en kg }
   Msol: Real;                         { Masse sol totale en kg }
   Destination: TEXT;                  { Fichier destination pour l'écriture }

BEGIN
     peau25:=DensiteEau(25);
     S1b1HAP:=Sw1HAP*1000/MHAP*1000*peau25;
     S1bHC:=Sw1HC*1000/MHC*1000*peau25;
     Kd1HAP1:=KocHAP*foc;
     Kd1HAP2:=exp(4.04*ln(10)-0.557*ln(S1b1HAP));
     Kd1HC:=exp(4.04*ln(10)-0.557*ln(S1bHC));
     FOR x:=1 to nx DO
         FOR y:=1 to ny DO
         BEGIN
         Tmoy:=(Sol[x,y]+273.15);
         peau:=DensiteEau(Tmoy-273.15);
         S1b2HAP:=(3e-11*exp(0.0506*Tmoy))/100/MHAP*1000*1000*peau;
         KdHAP1:=Kd1HAP1*S1b1HAP/S1b2HAP*exp(6.5*Tmoy*(1/Tmoy-1/298));
         KdHAP2:=Kd1HAP2*exp(6.5*Tmoy*(1/Tmoy-1/298));
         KdHC:=Kd1HC*exp(6.5*Tmoy*(1/Tmoy-1/298));
         WITH Proprietes DO
          BEGIN
              Msol:=di[1]*2*di[2]*2*dim3*p;
              Meau:=peau*debit*temps*3600*24;
          END; { Proprietes }
         IF bulle='O' THEN
```

```
            BEGIN
                CLHC:=MSRHC*Cbulle/100*pWit/MWit;
                KdHC:=KdHC/Kd1HC*(cont/(CLHC/peau*1e6*MHC)-Meau/Msol);
                CLHAP:=MSRHAP*Cbulle/100*pTerg/MTerg;
                KdHAP1:=KdHAP1/Kd1HAP1*(cont/(CLHAP/peau*1e6*MHAP)-Meau/Msol);
                KdHAP2:=KdHAP2/Kd1HAP2*(cont/(CLHAP/peau*1e6*MHAP)-Meau/Msol);
            END;  { if surfactant }
            KdHAP1Sum:=KdHAP1Sum+KdHAP1;
            KdHAP2Sum:=KdHAP2Sum+KdHAP2;
            KdHCSum:=KdHCSum+KdHC;
        END; { for z }
        KdHAP1moy:=KdHAP1Sum/nx/ny;
        KdHAP2moy:=KdHAP2Sum/nx/ny;
        KdHCmoy:=KdHCSum/nx/ny;
        CsHAP1:=1/(1/cont*(1+Meau/KdHAP1/Msol));
        CsHAP2:=1/(1/cont*(1+Meau/KdHAP2/Msol));
        CsHC:=1/(1/cont*(1+Meau/KdHC/Msol));
        WriteLn('Les Kd moyennes et les concentrations résiduelles sont:');
        WriteLn('HAP avec sol. var., Kd= ',KdHAP1:8:2,' Cs= ',CsHAP1:8:2,' ppm');
        WriteLn('HAP avec sol. cste, Kd= ',KdHAP2:8:2,' Cs= ',CsHAP2:8:2,' ppm');
        WriteLn('eicosane avec sol. cste, Kd= ',KdHC:8:2,' Cs= ',CsHC:8:2,' ppm');
        WriteLn('Kd(25°C) pour HAP de la litt.= ',Kd1HAP1);
        WriteLn('Kd(25°C) pour HAP calculé= ',Kd1HAP2);
        WriteLn('Kd(25°C) pour HC calculé= ',Kd1HC);
        IF ecrit='O' THEN
        BEGIN
            Assign(Destination, 'c:\tp\bin\donnees.dat');
            Append(Destination);
            WriteLn(Destination,'Surfactant: ',bulle,'  ',Cbulle:4:1,' % vol.');
            WriteLn(Destination,'HAP avec sol. var., Kd= ',KdHAP1:8:2,' Cs=
                    ',CsHAP1:8:2,' ppm');
            WriteLn(Destination,'HAP avec sol. cste, Kd= ',KdHAP2:8:2,' Cs=
                    ',CsHAP2:8:2,' ppm');
            WriteLn(Destination,'eicosane avec sol. cste, Kd= ',KdHC:8:2,' Cs=
                    ',CsHC:8:2,' ppm');
            WriteLn(Destination,'Kd1-HAP1= ',Kd1HAP1);
            WriteLn(Destination,'Kd1-HAP2= ',Kd1HAP2);
            WriteLn(Destination,'Kd1-HC= ',Kd1HC);
            Close(Destination);
        END; { Ecrit }
END;  { Adsorption }

{ ..................................................................... }

PROCEDURE Introduction (VAR Tinj,Tbas,Thaut,debit,cont,Cbulle:Real;
          VAR C,bulle:Char);

{ ------------------------------------------------------------------- }
{ DESCRIPTION:  Cette procédure initialise les variables relatives aux  }
{               conditions d'opération.                                 }
{ ------------------------------------------------------------------- }

VAR
   TypeSol: String[20];

BEGIN
     Tinj:=50;           { Température de la solution lavante injectée en °C }
     Tbas:=Tinj-10;      { Température minimum voulue en °C }
     Thaut:=Tinj+15;     { Température maximum voulue en °C }
```

```
      debit:=1e-7;          { Debit de la solution lavante en m³/s }
      cont:=50000;          { Contamination initiale en ppm }
      bulle:='N';           { Présence O ou N de surfactant }
      IF bulle='O' THEN  Cbulle:=0.5;  { Conc. en surfactant, % vol. }
      C:='N';              { Considère O ou N la convection }
      TypeSol:='SolSablonneux';
      IF TypeSol='SolSablonneux'THEN
      WITH Composition DO
      BEGIN
         Sable:=0.85;
         Silt:=0.1;
         Argile:=0.05
      END; { If SolSablonneux }
      IF TypeSol='SolArgileux' THEN
      WITH Composition DO
      BEGIN
         Sable:=0.05;
         Silt:=0.15;
         Argile:=0.8;
      END; { If SolArgileux }
      IF TypeSol='Terreau' THEN
      WITH Composition DO
      BEGIN
         Sable:=0.4;
         Silt:=0.4;
         Argile:=0.2;
      END; { If Terreau }
      IF TypeSol='SolSilteux'THEN
      WITH Composition DO
      BEGIN
         Sable:=0.05;
         Silt:=0.8;
         Argile:=0.15;
      END; { If SolSilteux }
END;  { Introduction }

{ ..................................................................... }

PROCEDURE AffichageEcran (Sol,Eau:Matrice;
                          Tinj,Tbas,Thaut,conv,Tmoy,chauffe,debit:Real;
                          C:Char; di:Vecteur);

{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette procédure affiche les résultats obtenus à l'écran.    }
{-------------------------------------------------------------------------}

VAR
   Choix: String [5];  { Choix avec ou sans convection }

BEGIN
     WriteLn('Les conditions d''opération sont:');
     WriteLn('Température visée: ',Tbas:4:1,'-',Thaut:4:1,' °C');
     WriteLn('Température de la solution lavante: ',Tinj:4:1,' °C');
     WriteLn('Debit de la solution lavante: ',debit,' m³/s');
     IF C='O' THEN Choix:='Avec';
     IF C='N' THEN Choix:='Sans';
     WriteLn(Choix,' convection');
     IF C='O' THEN WriteLn('h convection = ',conv:7:3,' W/m²°C');
     WriteLn;
```

```
     WriteLn('Les températures du sol à chaque position en °C:');
     WriteLn;
     FOR y:=1 TO (ny) DO
     BEGIN
          FOR x:=1 TO (nx) DO
          BEGIN
               Write(Sol[x,y]:5:3,' ');
          END;  { For x }
          WriteLn;
     END;  { For y }
     WriteLn;
     WriteLn('Tmoy = ',Tmoy:5:2);
     WriteLn('Qp = ',Qp*dim3:7:3,' W');
     WriteLn('Distance entre les pointes chauffantes = ',(di[1]*2):5:3,' m');
END;  { AffichageEcran }

{-------------------------------------------------------------------------}

PROCEDURE Ecriturefichier (Sol,Eau:Matrice;
                           Tinj,conv,TSolmoy,TEaumoy,chauffe,debit,QinjEau,
                           qperdu,hair:Real; C:Char; di:Vecteur);

{-------------------------------------------------------------------------}
{ DESCRIPTION:  Cette procédure écrit les résultats dans un fichier texte  }
{-------------------------------------------------------------------------}

VAR
   Choix: String [5];    { Choix avec ou sans convection }
   Destination: TEXT;    { Fichier destination pour l'écriture }

BEGIN
     IF C='O' THEN Choix:='Avec';
     IF C='N' THEN Choix:='Sans';
     Assign(Destination, 'c:\tp\bin\donnees.dat');
     Append(Destination);
     WriteLn(Destination,'Temp. de la solution lavante: ',Tinj:5:3, '°C');
     WriteLn(Destination,'Debit de la solution lavante: ',debit,' m³/s');
     WriteLn(Destination, Choix,' convection');
     IF C='O' THEN WriteLn(Destination,'Coef. de conv.: ',conv:8:3, 'W/m²°C');
     WriteLn(Destination,'Temperatures du sol en °C:');
     FOR y:=1 TO (ny) DO
     BEGIN
          FOR x:=1 TO (nx) DO
          BEGIN
               Write(Destination,Sol[x,y]:7:3);
          END;  { For x }
          WriteLn(Destination);
     END;  { For y }
     WriteLn(Destination,'Temperatures de l''eau en °C:');
     FOR y:=1 TO (ny) DO
     BEGIN
          FOR x:=1 TO (nx) DO
          BEGIN
               Write(Destination,Eau[x,y]:7:3);
          END;  { For x }
          WriteLn(Destination);
     END;  { For y }
     WriteLn(Destination,'Temperature moyenne du sol= ',TSolmoy,' °C');
     WriteLn(Destination,'Temperature moyenne de l''eau =',TEaumoy,' °C');
```

```
    WriteLn(Destination,'Chaleur à fournir: ',Qp,' W/m de profondeur');
    WriteLn(Destination,'Chaleur de l''eau: ',QinjEau,' W');
    WriteLn(Destination,'Pertes par la surface: ',qperdu,' W pour
            ',di[1]*di[2],' m2');
    WriteLn(Destination,'hair: ',hair, 'W/m2°C');
    WriteLn(Destination,'Dist.entre les pointes chauf.: ',di[1]*2,' m');
    Close(Destination);
END;  { EcritureFichier }

{ ========== Programme principal ========== }

BEGIN
  Introduction(Teau,Tmin,Tmax,Qeau,contamin,Csurf,Cv,surf);
  Proprietes_sol_eau(Teau,contamin,Qeau,Qinj);
  Critconv:=1e-5;
  dim[1]:=1.01;
  dim[2]:=1.01;
  Ecrit:='N';
  REPEAT
     Initialisation(Teau,Ts,Te,Qp,d,dim);
     Ok3:=True;
     Ok1:=False;
     Ok2:=False;
     REPEAT
        Qp:=Qp+1;
        Sum2:=0;
        Tsprec:=Ts;
        REPEAT
           Sum1:=0;
           hsomme:=0;
           TSsomme:=0;
           Tesomme:=0;
           FOR x:=1 TO (nx) DO
               FOR y:=1 TO (ny) DO
               BEGIN
                  WITH Proprietes DO
                  BEGIN
                       IF (x=1) AND (y=1) THEN
                       BEGIN
                          vitx:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[1]-d[1]*(x-
                                0.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-0.5))+sqr(dim[2]-
                                d[2]*(y-0.5)));
                          vity:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[2]-d[2]*(y-
                                0.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-0.5))+sqr(dim[2]-
                                d[2]*(y-0.5)));
                       END;
                       IF (x=1) AND (y<>1) THEN
                         BEGIN
                            vitx:=1/dim3/2/e/pi*Qeau*(dim[1]-d[1]*(x-
                                  0.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-0.5))+sqr(dim[2]-
                                  d[2]*(y-1.5)));
                            vity:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[2]-d[2]*(y-
                                  1.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-0.5))+sqr(dim[2]-
                                  d[2]*(y-1.5)));
                         END;
                       IF (y=1) AND (x<>1) THEN
                       BEGIN
                           vitx:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[1]-d[1]*(x-
                                 1.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-1.5))+sqr(dim[2]-
```

```
                d[2]*(y-0.5)));
            vity:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[2]-d[2]*(y-
                0.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-1.5))+sqr(dim[2]-
                d[2]*(y-0.5)));
        END;
        IF (x<>1) AND (y<>1) THEN
        BEGIN
            vitx:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[1]-d[1]*(x-
                1.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-1.5))+sqr(dim[2]-
                d[2]*(y-1.5)));
            vity:=1/dim3/e/2/pi*Qeau*(dim[2]-d[2]*(y-
                1.5))/(sqr(dim[1]-d[1]*(x-1.5))+sqr(dim[2]-
                d[2]*(y-1.5)));
        END;
    END; { With proprietes }
    h:=Coeff_Convection(vitx,vity,Teau,Ts[x,y],d);
    IF (x=1) THEN
    BEGIN
       IF (y=1) THEN
       BEGIN
          Te[x,y]:=EauChauffe(h,Te[x+1,y],Te[x+1,y],Te[x,y+1],
                Te[x,y+1],Qp,Tsprec[x,y],
                vitx,vity,d,dim,Cv);
          Ts[x,y]:=SolChauffe(h,Ts[x+1,y],Ts[x+1,y],
                Ts[x,y+1],Ts[x,y+1],Qp,Te[x,y],
                vitx,vity,d,dim,Cv);
       END; { if y=1 }
       IF (y=ny) THEN
       BEGIN
          Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x+1,y],Te[x+1,y],Te[x,y-
                1],Te[x,y-1],Tsprec[x,y],vitx,vity,d,Cv);
          Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x+1,y],Ts[x+1,y],Ts[x,y-
                1],Ts[x,y-1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
       END; { if y=ny }
       IF (y>1) AND (y<ny) THEN
       BEGIN
          Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x+1,y],Te[x+1,y],Te[x,y-
                1],Te[x,y+1],Tsprec[x,y],vitx,vity,d,Cv);
          Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x+1,y],Ts[x+1,y],Ts[x,y-
                1],Ts[x,y+1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
       END; { If y entre 1 et ny }
    END;  { If x=1 }
    IF (y=1) THEN
    BEGIN
       IF (x=nx) THEN
       BEGIN
          Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x-1,y],Te[x-1,y],
                Te[x,y+1],Te[x,y+1],Tsprec[x,y],
                vitx,vity,d,Cv);
          Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x-1,y],Ts[x-
                1,y],Ts[x,y+1],Ts[x,y+1],Te[x,y],
                vitx,vity,d,Cv);
       END; { if x=mx }
       IF (x>1) AND (x<nx) THEN
       BEGIN
          Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x-1,y],Te[x+1,y],
                Te[x,y+1],Te[x,y+1],Tsprec[x,y],
                vitx,vity,d,Cv);
          Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x-1,y],Ts[x+1,y],Ts[x,y+1],
```

```
                        Ts[x,y+1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                    END;  { If x entre 1 et nx }
                END;  { If y=1 }
                IF (x=nx) THEN
                BEGIN
                    IF (y=ny) THEN
                    BEGIN
                        Ts[x,y]:=InjectionEau(h,Ts[x-1,y],Ts[x-1,y],Ts[x,y-
                                1],Ts[x,y-1],Teau,vitx,vity,Qeau,Qinj,
                                d,dim,Cv);
                        Te[x,y]:=Teau;
                    END; { if y=ny }
                    IF (y>1) AND (y<ny) THEN
                    BEGIN
                        Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x-1,y],Te[x-1,y],Te[x,y-
                                1],Te[x,y+1],Tsprec[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                        Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x-1,y],Ts[x-1,y],Ts[x,y-
                                1],Ts[x,y+1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                    END;  { If y entre 1 et ny }
                END;  { If x=nx }
                IF (y=ny) AND (x>1) AND (x<nx) THEN
                BEGIN
                    Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x-1,y],Te[x+1,y],Te[x,y-1],Te[x,y-
                            1],Tsprec[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                    Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x-1,y],Ts[x+1,y],Ts[x,y-1],Ts[x,y-
                            1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                END;  { If y=ny }
                IF (x>1) AND (x<nx) AND (y>1) AND (y<ny) THEN
                BEGIN
                    Te[x,y]:=Tempeau(h,Te[x-1,y],Te[x+1,y],Te[x,y-
                            1],Te[x,y+1],Tsprec[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                    Ts[x,y]:=Tempsol(h,Ts[x-1,y],Ts[x+1,y],Ts[x,y-
                            1],Ts[x,y+1],Te[x,y],vitx,vity,d,Cv);
                END;  { If x et y centraux }
                Ts[x,y]:=0.7*Ts[x,y]+0.3*Tsprec[x,y];
                Erreur1:=ABS(Ts[x,y]-Tsprec[x,y])/Tsprec[x,y];
                IF Erreur1<=Critconv THEN Sum1:=Sum1+1;
                IF Sum1 = (nx*ny) THEN Ok1:=True;
                Tsprec[x,y]:=Ts[x,y];
                IF Ts[x,y]>=(Tmax) THEN
                BEGIN
                    Ok1:=True;
                    Ok2:=True;
                    Ok3:=False;
                END;  { T trop haut }
            IF Ts[x,y]>=(Tmin) THEN Sum2:=Sum2+1;
            hsomme:=h+hsomme;
            TSsomme:=Ts[x,y]+TSsomme;
            TEsomme:=Te[x,y]+TEsomme;
        END; { For y }
        Sum2:=Sum2+1;
    UNTIL (Ok1);
    IF Sum2 = (nx*ny) THEN Ok2:=True;
  UNTIL (Ok2);
UNTIL (Ok3);
hmoy:=hsomme/nx/ny;
TSmoy:=TSsomme/nx/ny;
TEmoy:=TEsomme/nx/ny;
hamb:=1.32/sqr(sqr((TSmoy-Tamb)/d[1]));
```

```
  qpertes:=hamb*dim[1]*dim[2]*(TSmoy-Tamb);
  IF Cv='O' THEN qconv:=hmoy*dim[1]*dim3*(TEmoy-TSmoy);
  AffichageEcran(Ts,Te,Teau,Tmin,Tmax,hmoy,TSmoy,Qp,Qeau,Cv,dim);
  IF ecrit='O' THEN
      EcritureFichier(Ts,Te,Teau,hmoy,TSmoy,TEmoy,Qp,
      Qeau,Qinj,qpertes,hamb,Cv,dim);
  Adsorption(Ts,Te,Qeau,contamin,Csurf,surf,dim);
END.
```

ANNEXE F
ANALYSE ÉCONOMIQUE

ANALYSE ÉCONOMIQUE - VAPEUR

	75°C		50°C		
Durée	365	jours	365	jours	
Température du sol	75	°C	50	°C	
Température de l'eau	75	°C	50	°C	
Température initiale de l'eau	15	°C	15	°C	
Débit de la solution lavante	1.00E-06	m³/s	1.00E-06	m³/s	
Chaleur pour chauffer la solution	251.33	W	146.61	W	
Superficie	100	m²	100	m²	
Profondeur	10	m	10	m	
Chaleur par pointe chauffante	63	W/m²	31	W/m²	
Distance entre les pointes	1	m	2	m	
Nombre de pointes	100		25		
Volume couvert par 1 pointe	10	m³	40	m³	
Chaleur totale	63251.33333	W	31146.61111	W	
Énergie totale	1.99469E+12	J	9.8224E+11	J	
Taux de change	1.55		1.55	$US / $CAN au 1er sept	

	Injection de vapeur				**Remarques**	**Sources**
Données	75°C		50°C			
Débit vapeur à injecter	2408.5484	kg/jr	1205.7293	kg/jr	Hvap = 2231,9 kJ/kg pour vapeur sa à 1,4 bar (20 psig) à 109,3°C	*Felder & Rousseau*
	0.0283	kg/s	0.0140	kg/s		
	224.9216	lb/h	110.7573	lb/h	2.20462 lb/kg	*Felder & Rousseau*
Masse vapeur à injecter	893720.1703	kg	440091.1905	kg		
	1970313.3618	lb	970233.8403	lb	2.20462 lb/kg	
	985.1567	ton impériale	485.1169	ton impériale	2000 lb/ton impériale	
Énergie pour faire la vapeur	74445.8536	W	36659.0857	W	Cp eau = 75,4 J/mol°C et Hvap = 2231,9 J/g à 109,3°C	*Felder & Rousseau*
	0.0744	kW/m³	0.0367	kW/m³		
Mazout (chaudière)	0.153145756	m³/jr	0.075112976	m³/jr	avec Hmazout = 42 GJ/m³	*Ulrich*
	55.89820092	m³	27.52573636	m³		
Gaz naturel (chaudière)	226.8273535	m³/jr	111.6957224	m³/jr	Hréact = 802 kJ/mol avec 85% molaire de CH4 dans gaz naturel	*Felder & Rousseau*
	82791.98401	m³	40768.93867	m³		
Équipements						
Chaudière	$10 000.00	($US - jan 79)	$10 000.00	($US - jan 79)	Boiler - 1300 lb/h - 250 psi (figure B-3, p. 884)	*Peter & Timmerhaus*
	$25 116.88	($CAN - sept 98)	$25 116.88	($CAN - sept 98)	CE Index = 238.7 (1979) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
	$10 000.00	($US - 1982)	$10 000.00	($US - 1982)	Gaz ou huile - package unit - 250 psig (20 barg) - fig. 5-4	*Ulrich*
	$19 033.02	($CAN - sept 98)	$19 033.02	($CAN - sept 98)	CE Index = 315 (1982) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
	$22 074.95	($CAN - sept 98)	$22 074.95	($CAN - sept 98)	(moyenne)	
Pompe d'alim. d'eau pour vapeur	$400.00	($US - jan 79)	$250.00	($US - jan 79)	Pompe à déplacement positif (gear pump) - 100 psi - 316 SS (figure 13-42, p. 557)	*Peter & Timmerhaus*
	$1 004.68	($CAN - sept 98)	$627.92	($CAN - sept 98)	CE Index = 238.7 (1979) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
Pompe d'alim. de la soln lavante	$855.00	($US - jan 79)	$855.00	($US - jan 79)	Pompe centrifuge - 10 gal/min - head 33 pi - pompe en acier - joints en 316 SS (fig. 13-40, p. 556)	*Peter & Timmerhaus*
	$2 147.49	($CAN - sept 98)	$2 147.49	($CAN - sept 98)	CE Index = 238.7 (1979) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
Pompe à vide	$1 500.00	($US - jan 79)	$1 500.00	($US - jan 79)	Pompe centrifuge x 1.5 - figure 13-41, p. 557	*Peter & Timmerhaus*
	$3 767.53	($CAN - sept 98)	$3 767.53	($CAN - sept 98)	CE Index = 238.7 (1979) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
	$11 250.00	($US - 1982)	$11 250.00	($US - 1982)	Acier, fig. 5-49 à 5-51	*Ulrich*
	$21 412.14	($CAN - sept 98)	$21 412.14	($CAN - sept 98)	CE Index = 315 (1982) et 386,8 (mai 98)	*Chemical Engineering*
	$12 589.84	($CAN - sept 98)	$12 589.84	($CAN - sept 98)	(moyenne)	
Forage et conduites	$2 542 650.92	$CAN	$635 662.73	$CAN	Selon Horizontal Technologies - Delivery/Extraction system	*ITS/TT 5.0*
	$1 008 883.93	$CAN	$252 220.98	$CAN	Construction et préparation du site pour	*Kueper et al., 1997*

			lavage de sol (même dimension) - puits en acier	
	$1 775 767 42 $C'AN	$443 941 86 $C'AN	(moyenne)	
Traitement eau usée et gaz	$55 159 50 $C'AN	$28 116 24 $C'AN	Traitement de l'eau par stripping et gaz par oxydation / recirculation d'une partie de la solution	*Kueper et al., 1998*
	$17 397 20 $C'AN	$8 867 81 $C'AN	Traitement de l'eau par séparation eau/huile et ultrafiltration - recirculation de 25%	*Kueper et al., 1999*
	$36 278 35 $C'AN	$18 492 02 $C'AN	(moyenne)	
Sous-total- équipements	1 082 979 23 $	308 153 21 $		
Coûts opération				
Huile (mazout)	$15 036 62	$7 404 42	0 269$ par litre	*Esso, 1er sept 98*
Gaz naturel	$30 251 08	$15 014 37	0 63662$ par jour + 0 0932$ par m³ + 0 26938$ par m³	*Gaz métropolitain, 1er sept 98*
Surfactant	$4 326 74 $C'AN	$4 326 74 $C'AN	2 % v/v de Witconol SN70 - 7 $/kg - avril 1998	*Canadian Colors*
Sous-total - opération (mazout)	$19 363 36	$11 731 16		
Sous-total - opération (gaz)	$34 577 82	$15 014 37		
TOTAL - mazout	$1 102 342 59	$319 884 37		
TOTAL - gaz	$1 117 557 06	$323 167 57		
GRAND TOTAL - mazout:	**4 001 503.60 $**	**1 161 180.26 $**	Facteur de Lang = 3 63 pour solides et liquides (ingénierie, installations, construction,)	
	1 837 237.65 $	**533 140.61 $**	60% du coût total pour imprévus, caractérisations, analyses, désinstallation,	*Kueper et al., 1997*
	1 837.24 $ par m³	**533.14 $ par m³**		
GRAND TOTAL - gaz:	**4 056 732.12 $**	**1 173 998.29 $**	Facteur de Lang = 3 63 pour solides et liquides (ingénierie, installations, construction,)	
	1 862 595.10 $	**538 612.62 $**	60% du coût total pour imprévus, caractérisations, analyses, désinstallation,	*Kueper et al., 1997*
	1 862.60 $ par m³	**538.61 $ par m³**		

ANALYSE ÉCONOMIQUE - AIR CHAUD

	75°C		50°C		
Durée	365	jours	365	jours	
Température du sol	75	°C	50	°C	
Température de l'eau	75	°C	50	°C	
Température de l'air ambiant	15	°C	15	°C	
Température de l'eau initiale	15	°C	15	°C	
Débit de la solution lavante	1 00E-06	m³/s	1 00E-06	m³/s	
Chaleur pour chauffer la solution	8 14E+04	W	4 75E+04	W	
Superficie	1 00E+02	m²	1 00E+02	m²	
Profondeur	10	m	10	m	
Chaleur par pointe chauffante	63	W/m	31	W/m	
Distance entre les pointes	1	m	2	m	
Nombre de pointes	100		25		
Volume couvert par 1 pointe	10	m³	40	m³	
Chaleur totale	144432	W	78502	W	
Énergie totale	4 55481E+12	J	2 47564E+12	J	
Taux de change	1 55		1 55	$US / $CAN au 1er sept	

	Injection d'air chaud				Remarques	Sources
Données	75°C		50°C			
Température de l'air injectée	121	°C	121	°C		
Pression air	34474	Pa	34474	Pa	5 psig	
Débit d'air	267793 97278	kg/jr	94489 04594	kg/jr	Cp air = 28 94+0 4147x10⁻²T+0 3191x10⁻⁵T²J/mol K	*Felder & Rousseau*
	3 09947	kg/s	1 09362	kg/s		
	10 15555	m³/s	3 58331	m³/s	à T air	
	0 01154	m³/s	0 00697	m³/s	standard	
	0 01962	pi³/min	0 01184	pi³/min	standard	
Travail	-230986 49849	Pa m³/s	-81501 81141	Pa m³/s		
Énergie pour chauffer l'air	331661 39130	W	117024 17389	W	Cp air = 28 94+0 4147x10⁻²T+0 3191x10⁻⁵T² J/mol K	*Felder & Rousseau*
	0 331661391	kW/m³	0 117024174	kW/m³		
Mazout (brûleur)	0 682274862	m³/jr	0 240735443	m³/jr	avec 42 GJ/m³	*Ulrich*
Gaz naturel (brûleur)	1010 53144	m³/jr	356 5582551	m³/jr	Hréact = 802 kJ/mol avec 85% molaire de CH_4 dans gaz naturel	*Felder & Rousseau*

ANALYSE ÉCONOMIQUE - RESISTANCES

	75°C		50°C	
Durée:	365	jours	365	jours
Température du sol:	75	°C	50	°C
Température de l'eau:	75	°C	50	°C
Température initiale de l'eau:	15	°C	15	°C
Débit de la solution lavante:	1.00E-06	m³/s	1.00E-06	m³/s
Chaleur pour chauffer la solution:	8.14E+04	W	4.75E+04	W
Superficie:	100	m²	100	m²
Profondeur:	10	m	10	m
Chaleur par pointe chauffante:	63	W/m³	31	W/m³
Distance entre les pointes:	1	m	2	m
Nombre de pointes:	100		25	
Volume couvert par 1 pointe:	10	m³	40	m³
Chaleur totale:	63000	W	31000	W
Énergie totale:	1.98677E+12	J	9.77616E+11	J
Taux de change:	1.55	$US / $CAN au 1er sept	1.55	$US / $CAN au 1er sept

	Résistances			Remarques	Sources
Données	75°C		50°C		
Longueur des résistances:	5	m	5	m	Profondeur de la zone contaminée	
Diamètre des résistances:	0.01	m	0.01	m	Smith et Hinchee	
Résistivité des résistances:	7.00E-07	ohm-m	7.00E-07	ohm-m	Pour de l'acier à 20°C	*Holman*
Voltage:	2.80E+02	V	2.80E+02	V	Smith et Hinchee	
Courant électrique par pointe:	2.97E+01	A	4.17E+01	A	* Il y a 4 résistances par pointes chauffantes	
Énergie à fournir par pointe:	8.32E+03	W	1.17E+04	W		
Énergie à fournir totale:	3.33E+00	kW/m³	1.17E+00	kW/m³		
Électricité à fournir:	2.91E+07	kWh	1.02E+07	kWh	2.778E-7 kWh par J	

ANALYSE ÉCONOMIQUE - COURANT

	75°C	50°C	
Durée:	365 jours	365 jours	
Température du sol:	75 °C	50 °C	
Température de l'eau:	75 °C	50 °C	
Température initiale de l'eau:	15 °C	15 °C	
Débit de la solution lavante:	1.00E-06 m³/s	1.00E-06 m³/s	
Chaleur pour chauffer la solution:	8.14E+04 W	4.75E+04 W	
Conductivité électrique du sol:	0.1 S/m ou A/V.m	0.1 S/m ou A/V	(Buettner et Daily, 1995)
Courant électrique:	12 A/m	12 A/m	(Buettner et Daily, 1995)
Superficie:	100 m²	100 m²	
Profondeur:	10 m	10 m	
Chaleur par pointe chauffante:	63 W/m³	31 W/m³	
Distance entre les pointes:	1 m	2 m	
Nombre de pointes:	100	25	
Volume couvert par 1 pointe:	10 m³	40 m³	
Chaleur totale:	144432 W	78502 W	
Énergie totale:	4.55481E+12 J	2.47564E+12 J	
Taux de change:	1.55 $US / $CAN au 1er sept	1.55 $US / $CAN au 1er sept	

Électrodes et passage d'un courant électrique

Données	75°C	50°C	**Remarques**	**Sources**
Électricité à fournir	2.75625 W/m³	0.166840278 W/m³	Selon la loi de Joule où P=VI et P=σ|E|²	*Felder & Rousseau*
	24146.68158 kWh	1461.637755 kWh	2.778E-7 kWh par J	