HAL open science

L'électromigration appliquée à la dépollution des sols

Nathalie Costarramone, Véronique Pomes, Sylvaine Tellier, Bruno Grano, Didier Lecomte, Michel Astruc

To cite this version:

Nathalie Costarramone, Véronique Pomes, Sylvaine Tellier, Bruno Grano, Didier Lecomte, et al.. L'électromigration appliquée à la dépollution des sols. Environnement, Ingénierie & Développement, 1997, N°7 - 3ème Trimestre 1997, pp.33-39. 10.4267/dechets-sciences-techniques.799 . hal-01846946

HAL Id: hal-01846946

https://hal.science/hal-01846946v1

Submitted on 31 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

L'ÉLECTROMIGRATION APPLIQUÉE A LA DÉPOLLUTION DES SOLS
LE CAS D'UNE POLLUTION FLUORÉE

Nathalie Costarramone* et **, Véronique Pomès*, Sylvaine Tellier**, Bruno Grano*, Didier Lecomte*, Michel Astruc**
* *École des mines d'Albi-Carmaux* - ***Laboratoire de chimie analytique, Pau*

L'objectif de l'étude est l'application du procédé électrocinétique à l'échelle d'un pilote. Ainsi, une méthodologie est développée afin de définir et de mettre en œuvre des conditions adaptées à la décontamination d'un sol pollué en fluor par la technique d'électromigration.
Tout d'abord, une étude expérimentale est réalisée à l'échelle du laboratoire, afin d'analyser préalablement le rôle de différents paramètres (nature de l'électrolyte utilisé, granulométrie du sol, gradient de potentiel imposé). Puis, des travaux sont réalisés avec les conditions prédéfinies, sur trois échelles différentes (0,8 et 20 litres ainsi que 1,5 m^3), afin de mettre en évidence l'impact du changement d'échelle sur les paramètres : quantité de fluor récupérée, durée de traitement, consommation énergétique plus particulièrement.

The aim of this study is to scale up the electrokinetic process. A methodology was then developed, in order to implement the adapted conditions for the fluorine polluted soil decontamination, by using an electromigration process. First, a laboratory experimental study was carried out in order to analyse the influence of different parameters (electrolyte type, soil granulometry, applied electrical potential). Then other studies have been performed, using three scales (0.8, 20 and 1500 litres) to observe the impact of the scale up on the removed fluorine amount, treatment time and the energy consumption parameters.

INTRODUCTION

Le procédé électrocinétique est une technologie en voie de développement pour le traitement des sols et déchets en général (Acar & Alshawabkeh 1993, Pamukcu & Wittle 1993).
Ainsi, le potentiel de la technique pour le traitement des sols et des boues est mis en évidence par plusieurs études récentes relatives à l'élimination de divers composés chimiques, à la fois des inorganiques (tels que les métaux lourds) et des organiques (certains hydrocarbures, le phénol), présents dans le milieu (Acar *et al.* 1994, Acar & Alshawabkeh 1996, Bruell *et al.* 1992, Hicks & Tondorf 1994, Khan & Alam 1994).
L'extraction de polluants anioniques à l'aide de la technique électrocinétique est l'application la moins rencontrée dans la littérature (Le Hécho *et al.* 1996, Wilson 1996). L'élément anionique retenu pour notre étude est le fluorure. En effet, le fluor (F) est un polluant fréquemment rencontré dans l'environnement, les sources principales anthropogéniques de F étant les usines d'aluminium, les usines d'engrais phosphatés, les aciéries, les usines de céramique, les processus de combustion du charbon, les tuileries, cimenteries, verreries (Haidouti *et al.* 1993, Saxena *et al.* 1994).
Une étude bibliographique sur le comportement du fluor dans les sols a permis d'en déduire que les propriétés physico-chimiques des sols, dont le pH plus particulièrement sont les principaux facteurs déterminant la solubilité du fluor (Wenzel & Blum 1992).
Un pH de 6,0-6,5 correspond à un minimum de solubilité du fluor. Une augmentation de la solubilité du fluor est observée pour un pH < 6, par la formation de complexes cationiques avec le fer et l'aluminium en particulier. Pour des pH < 3, HF (un composé soluble mais très toxique et pas mobilisable par électromigration en raison de sa charge nulle) peut se former.
La solubilité du fluor augmente également pour un pH > 6,5, où l'espèce F^- est majoritaire, ce qui pourrait être dû à la répulsion par des surfaces chargées plus négativement dans ces conditions de pH (Rai & Zachara 1984, Wenzel & Blum 1992).
Cet article décrit la méthodologie suivie afin de définir et de mettre en œuvre, à l'échelle du laboratoire, des conditions opératoires favorables à l'élimination du fluor par électromigration. D'autre part, des résultats de tests menés sur trois échelles différentes (0,8 et 20 litres et 1,5 m^3) sont présentés, dans le but d'obtenir des informations sur l'influence d'un changement d'échelle sur les performances du procédé, une donnée très importante pour permettre d'aborder l'utilisation de cette technique à l'échelle industrielle.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Origine du sol utilisé

Le sol utilisé pour l'étude provient d'un site naturellement

riche en fluor, le fluor étant sous forme minérale CaF_2 principalement, à laquelle se rajoute une pollution en fluor supplémentaire issue d'une activité industrielle. Ainsi une élimination complète du fluor (F) contenu dans ce sol ne peut être envisagée car elle conduirait à une déstructuration complète du site.

Principe de la technique utilisée

L'application d'une tension/ou d'un courant constants à un sol grâce à l'insertion dans le milieu d'électrodes se traduit par les phénomènes suivants.

L'électrolyse de l'eau

A l'anode a lieu la production d'ions H^+ d'après la réaction $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. Les ions H^+ formés ont tendance à migrer vers la cathode et acidifier le milieu.
A la cathode a lieu la production d'ions OH^- d'après la réaction $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$. Les ions OH^- produits ont tendance à migrer vers l'anode et ainsi rendre le milieu alcalin.

Le transport des espèces ioniques (cations ou/et anions)

Il s'effectue par trois mécanismes distincts. Le transport par diffusion a lieu sous l'effet des gradients de concentration, le transport par migration a lieu sous l'effet de gradients de potentiel et le transport par convection regroupe deux phénomènes : l'électro-osmose qui représente le déplacement de l'eau sous l'action du gradient de potentiel et le déplacement du fluide sous l'action du gradient de pression. Ce dernier terme est souvent négligeable dans le cas de sols imperméables.
Remarque : le phénomène dominant de la technique est le transport par migration. Ainsi le terme « électromigration » est le plus souvent utilisé pour citer ce procédé.
Ainsi, une mise en équation du flux molaire total des espèces (Ni) amène à :

$$\vec{N_i} = -D_i^*.\vec{\nabla}C_i - u_i^*.C_i.\vec{\nabla}\phi - k_e.C_i.\vec{\nabla}\phi - k_h.C_i.\vec{\nabla}h$$

(d'après Alshawabkeh & Acar 1993)

avec
- C_i : concentration molaire de l'ion i
- D_i^* : coefficient de diffusion apparent de l'ion i
- u_i^* : mobilité ionique apparente ou mobilité effective de l'ion i
- ϕ : potentiel électrique
- k_e : coefficient de conductivité électroosmotique
- k_h : coefficient de conductivité hydraulique

D'autres phénomènes relatifs à la chimie du polluant influencent sa mobilisation : il s'agit principalement des réactions d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution, de complexation.

Équipement

Des tests ont été réalisés d'une part à l'échelle du laboratoire sur des cellules de 0,8 et 20 litres et d'autre part à l'échelle d'un pilote de 1,5 m^3.
Les cellules comprennent à chaque extrémité des compartiments dans lesquels sont placés des électrodes. L'utilisation du platine à grande échelle n'est pas concevable en raison de son coût, aussi d'autres types d'électrodes ont été utilisés pour les essais à plus grande échelle. Les compartiments sont séparés du sol par un filtre. Le niveau de l'eau dans la cellule est maintenu constant au moyen de trop-plein. Une pompe péristaltique assure une circulation continue de réactifs dans chaque compartiment.

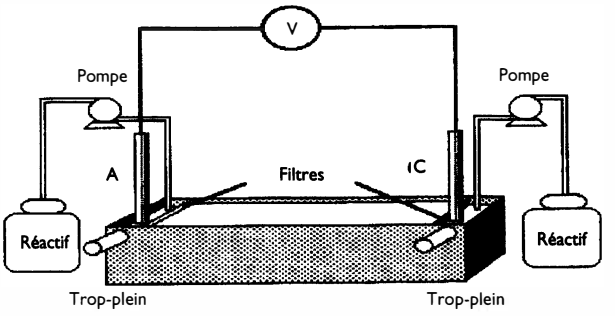

Figure 1 : Schéma simplifié des montages utilisés

Tableau 1 : Équipement spécifique des cellules

Cellules	0,8 L	20 L	1500 L
Dimensions	50x4x4 cm^3	50x20x20 cm^3	150x100x100 cm^3
Type	Cellule en PVC	Cellule en PVC	Cuve en résine polyester
Nature des électrodes	Platine (A and C)	Graphite ou titane irridié (A) et inox (C)	Graphite (A) et inox (C)
Filtre	Matériau polyamide	Géotextile	Géotextile
Alimentation électrique	0-150 V/0-100 mA DC	0-150 V/0-4A DC	0-150 V/0-100A DC

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Détermination de conditions adaptées à la mobilisation du fluor du sol étudié

Une comparaison de la désorption du fluor dans différents

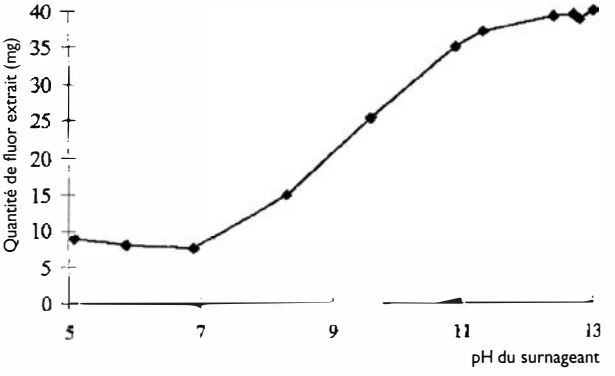

Figure 2 : Influence du pH du milieu sur l'extraction du fluor du sol étudié (des solutions de NaOH à différentes concentrations 0 < [NaOH] < 1 mol.l^{-1} sont utilisées)

milieux, en l'absence d'un champ électrique imposé est tout d'abord réalisée. Parmi les agents d'extraction utilisés : eau, acétate d'ammonium, chlorure de potassium, carbonate de sodium et hydroxyde de sodium, seuls les deux derniers agents permettent d'extraire des quantités de fluor intéressantes, l'hydroxyde de sodium apparaissant cependant être le meilleur agent d'extraction. Dans ce cas, la concentration en hydroxyde de sodium doit être telle que le pH de l'eau interstitielle soit supérieure à 11, comme le montre la figure 2.

Ces résultats confirment les données bibliographiques référencées dans la partie introduction.

Extraction du fluor par la technique d'électromigration (essais sur la cuve de 0,8 l)

Au cours de cette étude, l'influence de divers paramètres : nature de l'électrolyte mis en œuvre, granulométrie, valeur du gradient de potentiel imposé, sur les résultats d'électromigration est prise en considération, afin d'optimiser au mieux ces paramètres jugés caractéristiques avant de passer à des expérimentations à une échelle plus importante. Une interprétation des résultats regroupés dans le tableau 2 permet d'en déduire les principaux points suivants :

– la nature de l'électrolyte ajouté à la cathode ($NaHCO_3$ ou H_2O) a une influence sur le rendement d'extraction du fluor du sol étudié. En effet, dans le cas où $NaHCO_3$ est injecté, le pH du milieu atteint la valeur de 8,5-9,0, qui n'est pas assez élevée pour obtenir une mobilisation importante du fluor. Alors que dans le cas où de l'eau est ajoutée, le pH atteint une valeur plus basique (environ 12) et donc favorable à l'extraction du fluor comme l'indiquent les figures 3 et 4.

Ainsi, les graphes 3 et 4 montrent clairement qu'à partir du moment où le pH est basique dans la totalité du sol (les ions OH^- produits au cours de l'électrolyse de l'eau à la cathode migrent vers l'anode et imposent un pH alcalin dans le

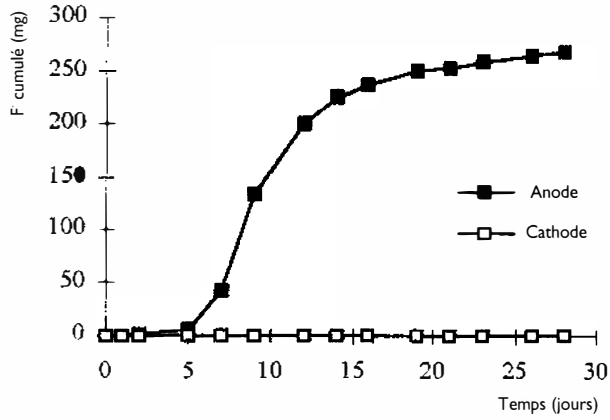

Figure 3 : Récupération du fluor dans les compartiments anode et cathode - Conditions opératoires : Na_2CO_3 0,1 mol.l^{-1} à l'anode et H_2O à la cathode.

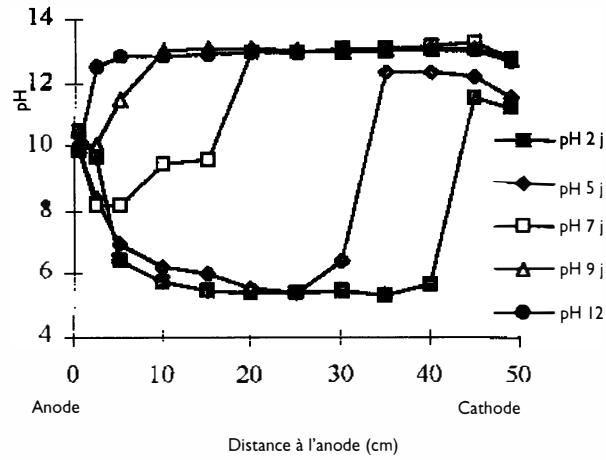

Figure 4 : Évolution du profil de pH dans la cellule, en fonction du temps - Conditions opératoires : Na_2CO_3 0,1 mol.l^{-1} à l'anode et H_2O à la cathode.

Tableau 2 : Synthèse des principaux résultats obtenus

Paramètre étudié	Nature de l'électrolyte ajouté au niveau des compartiments A et C			Granulométrie du sol	Gradient de potentiel électrique imposé		
Taille des particules de sol	< 2 mm	< 2 mm	< 2 mm	< 10 mm	< 2 mm	< 2 mm	< 2 mm
Électrolyte ajouté à l'anode	Na_2CO_3 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	Na_2CO_3 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}
Électrolyte ajouté à la cathode	$NaHCO_3$ 0,2 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}	H_2O à 20 ml.h^{-1}
Tension imposée	1 V.cm^{-1}	1 V.cm^{-1}	1 V.cm^{-1}	1 V.cm^{-1}	0,5 V.cm^{-1}	1 V.cm^{-1}	1,5 V.cm^{-1}
Densité de courant moyenne générée	1,1 mA.cm^{-2}	2,9 mA.cm^{-2}	1,8 mA.cm^{-2}	1,6 mA.cm^{-2}	0,8 mA.cm^{-2}	2,0 mA.cm^{-2}	3,5 mA.cm^{-2}
Durée de traitement	21 j	28 j	26 j	22 j	38 j	17 j	17 j
Quantité de fluor extrait	0,029 mg.g^{-1} de sol	0,35 mg.g^{-1} de sol	0,34 mg.g^{-1} de sol	0,26 mg.g^{-1} de sol 0,39 mg.g^{-1} de sol *	0,29 mg.g^{-1} de sol	0,34 mg.g^{-1} de sol	0,36 mg.g^{-1} de sol
Consommation énergétique	336 Wh	1481 Wh	754 Wh	590 Wh	260 Wh	607 Wh	1517 Wh

* calculé en considérant que la quantité de fluor extraite est présente initialement dans la fraction < 2 mm présente dans la fraction 0-10 mm.

milieu), environ à partir du 9ème jour, la récupération du fluor sous forme d'ion fluorure (F^-) à l'anode devient non négligeable.
Donc, pour la suite des travaux, l'eau sera le réactif retenu pour la cathode.
– le rôle de l'électrolyte ajouté à l'anode est de neutraliser les ions H_3O^+ générés au cours de la réaction d'électrolyse de l'eau, et ainsi de maintenir le pH à une valeur suffisamment alcaline côté anode pour permettre la mobilisation des ions F^-. Aussi, il apparaît que la nature de l'électrolyte additionné (Na_2CO_3 0,1 mol.l^{-1} ou NaOH 0,1 mol.l^{-1}) agit principalement sur la densité de courant générée, qui est proportionnelle au flux molaire spécifique des espèces présentes, comme l'indique la relation suivante :

$$\vec{i} = F.\sum_{i=1}^{N} z_i.\vec{N_i} \qquad \text{(Coeuret \& Storck 1993)}$$

avec i : densité de courant générée (A. cm^{-2})
F : constante de Faraday
z_i : charge de l'ion i
N_i : flux molaire spécifique de l'ion i

Ainsi, dans le cas où Na_2CO_3 est utilisé, une quantité d'ions Na^+ environ 2 fois plus importante que dans le cas où NaOH est mis en œuvre va migrer vers la cathode, et donc entraîner une augmentation de la valeur de la densité de courant, mais aussi de la consommation énergétique puisque :

$$W = \phi.I.t$$

avec W : consommation énergétique (Wh)
I : courant généré (A)
ϕ : potentiel électrique imposé (V)
t : temps (h)

Donc, pour la suite des travaux, NaOH sera le réactif retenu pour l'anode.
– La granulométrie du sol est un paramètre sur lequel on ne peut pas agir, mais sur lequel il est important d'obtenir des renseignements, en vue d'une expérimentation sur site réel.
La comparaison des résultats montre que ce paramètre ne semble pas avoir une influence sensible sur la valeur de la densité de courant, ni sur la quantité de fluor extraite du sol. A ce sujet, on peut mettre en évidence que la quantité de fluor mobilisable sur ce sol est en fait majoritairement présente dans la fraction fine (0-2 mm). En effet, la mise en contact d'un échantillon de sol avec de l'eau (rapport 1 : 10) pendant 16 heures permet d'extraire 95 mg de F par kg de sol dans la fraction 0-2 mm et 10 mg de F par kg de sol dans la fraction 2-10 mm.
– L'influence du gradient de potentiel électrique imposé indique que les trois tensions appliquées permettent de mobiliser des quantités de fluor comparables. Les principales différences apparaissent au niveau des durées de traitement et des consommations énergétiques.
Ainsi, on note que l'utilisation d'un gradient de potentiel trop élevé (1,5 V.cm^{-1}) correspond aux conditions les plus défavorables puisque la quantité extraite et le temps de traitement sont identiques à ceux obtenus avec la mise en œuvre d'un gradient de 1 V.cm^{-1}, mais la consommation énergétique est considérablement augmentée dans le premier cas.
L'application d'un gradient de 0,5 V.cm^{-1} permet de mobiliser le fluor avec une consommation énergétique moindre, mais avec une durée plutôt longue. Ainsi, on note un compromis temps de traitement/consommation énergétique. Cependant, on peut faire remarquer que la solution la plus intéressante d'un point de vue consommation énergétique, n'est peut-être pas la meilleure solution d'un point de vue économique, puisqu'elle nécessite une immobilisation du matériel plus importante. Bien entendu, une étude technico-économique sera nécessaire avant la mise en œuvre de la technique sur site, afin de définir les conditions les plus avantageuses.
Pour l'étude de l'effet d'extrapolation et pour limiter la durée de l'essai sur pilote, le gradient de potentiel de 1 V.cm^{-1} sera conservé.

Tableau 3 : Synthèse des principales données

Tests	Cuve 0,8 l	Cuve 20 l	Cuve 1,5 m^3
Taille des particules de sol	0-10 mm	0-10 mm	0-200 mm
Porosité	39 %	37 %	18 % (sol compacté)
Électrolyte ajouté à l'anode	NaOH 0,1 mol.l^{-1} à 20 ml.h^{-1} (ou 1,4 ml.h^{-1}.cm^{-2})*	NaOH 0,3 mol.l^{-1} à 150 ml.h^{-1} (ou 0,45 ml.h^{-1}.cm^{-2})*	NaOH 0,3 mol.l^{-1} à 4,5 l.h^{-1} (ou 0,45 ml.h^{-1}.cm^{-2})*
Électrolyte ajouté à la cathode	H_2O à 20 ml.h^{-1} (ou 1,4 ml.h^{-1}.cm^{-2})*	H_2O à 150 ml.h^{-1} (ou 0,45 ml.h^{-1}.cm^{-2})*	H_2O à 4,5 l.h^{-1} (ou 0,45 ml.h^{-1}.cm^{-2})*
Densité de courant moyenne générée	1,6 mA.cm^{-2}	2,8 mA.cm^{-2}	0,8 mA.cm^{-2} (jusqu'à 28 j) 2,2 mA.cm^{-2} (après 28 j)
Vitesse moyenne de progression du front de OH^-	3,2 cm.j^{-1}	4,4 cm.j^{-1}	1,1 cm.j^{-1} : les 28 premiers j 4 cm.j^{-1} : après 28 j
Rapport de la densité de courant sur la vitesse de progression du front de OH^-	0,5	0,6	0,7 : les 28 premiers j 0,55 : après 28 j
Durée de traitement	22 j	22 j	85 j
Quantité de fluor total extrait	0,26 mg.g^{-1} de sol	0,21 mg.g^{-1} de sol	0,17 mg.g^{-1} de sol
Consommation énergétique	590 Wh.kg^{-1} de sol ou 740 kWh.m^{-3} de sol	1140 Wh.kg^{-1} de sol ou 1200 kWh.m^{-3} de sol	2060 Wh.kg^{-1} de sol ou 3400 kWh.m^{-3} de sol

* les débits moyens de réactifs sont exprimés par rapport à 1 cm^2 de section de cellule afin de faciliter la comparaison entre les valeurs obtenues pour chaque échelle.

Influence d'un changement d'échelle sur les résultats d'électromigration

Cette étude concerne l'application du procédé électrocinétique à trois échelles différentes (0,8 litre, 20 litres et 1,5 m^3) et doit permettre d'obtenir des informations sur l'extrapolation. A ce niveau, l'objectif est de mettre en évidence si pour un type de sol donné et des conditions opératoires fixées, les résultats obtenus pour les trois échelles sont comparables.

Dans la partie supérieure du tableau 3 sont regroupées les principales différences concernant les conditions opératoires mises en œuvre.

Il apparaît plus particulièrement que les conditions de remplissage des cuves 0,8 et 20 litres sont identiques, mais différentes de celles du pilote.

Ainsi, la fraction granulométrique du sol contenue dans le pilote est plus importante que celle des autres essais, mais est caractéristique du site réel. Sur les cuves 0,8 et 20 litres, la mise en œuvre d'une telle fraction n'est pas concevable, ainsi, les essais sont réalisés après un tamisage à 10 mm du sol provenant du même site.

D'autre part, la porosité est plus faible dans le cas du pilote ce qui s'explique par le fait que le sol a été compacté dans la cuve, afin de se rapprocher le plus possible des caractéristiques du site.

Par contre, concernant les réactifs ajoutés en continu au niveau des électrodes, des conditions identiques sont utilisées seulement pour les essais sur les cuves 20 et 1500 litres. En effet, afin de limiter les volumes de solution à manipuler et à traiter ultérieurement, les réactifs sont injectés à un débit trois fois plus faible que celui utilisé sur la cuve de 0,8 litre. Mais en contrepartie, la concentration de la solution de NaOH est trois fois plus importante que celle de l'essai sur cuve 0,8 litre. Toutefois, dans les trois cas, la quantité en ions hydroxyle ajoutée en continu est identique : de l'ordre de $3{,}3.10^{-3}$ $mol.j^{-1}.cm^{-2}$ en OH^-.

Dans la partie inférieure du tableau 3 sont regroupés les principaux résultats obtenus :

– *La densité de courant générée* est plus importante dans le cas de l'essai sur la cuve de 20 litres. Il semble de plus que sans les problèmes de détérioration d'anodes qui sont à l'origine des variations importantes de l'intensité, au niveau du pilote, la densité de courant moyenne générée aurait été vraisemblablement plus proche de la valeur obtenue pour la cuve de 20 litres. Le fait d'utiliser une solution en NaOH plus concentrée, avec un débit plus faible, dans le cas des essais sur les cuves 20 et 1500 litres, semble entraîner une augmentation de l'intensité générée.

– *La vitesse de progression du front de OH^-* est déterminante pour la décontamination. Elle est comparable pour les trois essais, excepté les 28 premiers jours de l'essai sur pilote. En fait, on peut mettre en évidence que la vitesse de progression du front est liée à la valeur de la densité de courant. Ainsi, au début de l'essai sur pilote la densité de courant est plutôt faible, ce qui se traduit par une quantité d'ions hydroxyle générée assez faible. Dans ces conditions le flux d'ions hydroxyle est peu important. Ainsi, le temps nécessaire à l'obtention d'un pH alcalin dans la totalité de la cellule est plus long.

Ensuite, la densité de courant générée augmente et entraîne donc un accroissement de la quantité d'ions hydroxyle formés et vraisemblablement du flux d'ions dans la cellule.

– La masse de fluor extrait sur ce sol n'est pas quantitative par rapport à la quantité de fluor total en raison de la présence d'une fraction importante de F sous forme minérale, CaF_2.

Cependant, la comparaison de la masse de fluor totale récupérée par rapport à la masse de sol utilisée pour chaque essai, permet de constater que les quantités récupérées sont proches (il faut noter que pour l'essai sur la cuve de 1,5 m^3, la migration se poursuivait au bout de 85 jours, et que la quantité récupérée aurait été plus importante si l'essai avait été poursuivi au-delà de cette durée). Ainsi, il semble possible de prévoir à partir d'essais sur une cuve de 0,8 litre, un ordre de grandeur de la quantité de polluant que l'on peut extraire à plus grande échelle, pour un type de sol donné et des conditions opératoires fixées.

Par ailleurs, si on reporte sur une courbe, la quantité de fluor récupérée par rapport à la masse de sol en fonction du temps (figure 5 ci-dessous), on peut avoir des informations sur la durée de traitement prévisible.

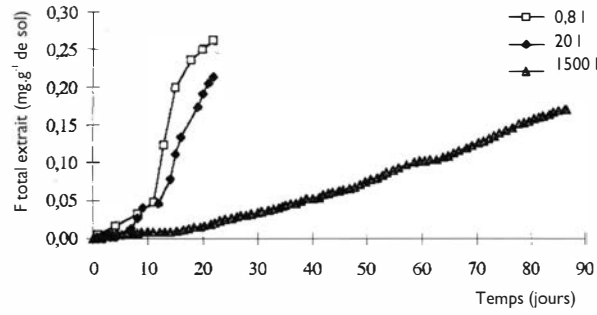

Figure 5 : Quantité de fluor total extrait en fonction du temps pour les 3 essais

Si on compare les résultats des essais réalisés sur les cuves de 0,8 et 20 litres on peut déduire que pour des conditions de remplissage similaires, ainsi qu'une longueur de cellule identique, le temps de récupération du fluor mobilisable sur ce sol apparaît être peu dépendant de la section de cellule.

Pour les résultats concernant le pilote, on peut donc à partir des résultats précédents estimer que le temps de traitement sera approximativement trois fois plus long, puisque la distance entre les électrodes est trois fois plus importante, ce qui permet d'en déduire un temps de 70 jours approximativement.

Cependant, il apparaît que le temps nécessaire à la récupération du fluor mobilisable dans le cas du pilote est plus long que le temps estimé précédemment (supérieur à 85 jours).

De plus, l'allure de la courbe de récupération du fluor en fonc-

tion du temps est différente de celle des courbes obtenues pour les essais sur cuves 0,8 et 20 litres, qui ont une forme de S. En effet, la courbe de récupération du fluor en fonction du temps est plus étalée dans le cas de l'essai sur le pilote. Ce résultat peut être expliqué d'une part par le fait qu'en début d'essai plus particulièrement, la densité de courant est plus faible que celle des autres essais donc que la quantité d'ions OH^- générée est plus faible. Donc, le temps nécessaire à l'obtention d'un pH alcalin et par conséquent à l'élimination des F^- mobilisables est plus important. D'autre part, le sol est compacté dans le cas du pilote, ce qui se traduit par une porosité plus faible, donc par un débit de solution circulant à l'intérieur des pores inférieur. Ces deux faits peuvent permettre d'expliquer en partie que le temps nécessaire soit plus long que le temps qui a été prévu en considérant une porosité identique à celle des autres essais et une densité de courant pratiquement constante pendant tout l'essai.
– La différence la plus importante concernant les résultats est relative à la consommation énergétique, représentée sur la figure 6.

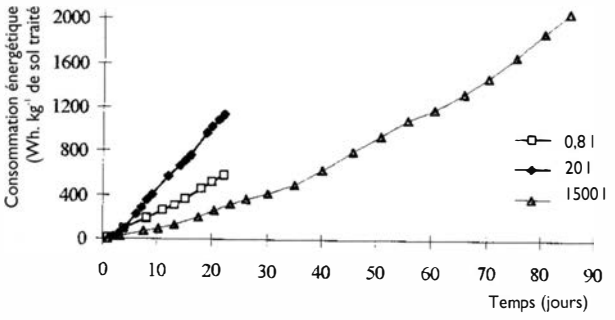

Figure 6 : Évolution de la consommation énergétique en fonction du temps pour les 3 essais

On peut noter que la consommation énergétique de l'essai sur la cuve de 20 litres est 1,6 fois plus importante que celle de l'essai sur la cuve de 0,8 litre, ce qui s'explique par le fait que la densité de courant est en moyenne plus importante dans le premier cas.
D'autre part, la consommation énergétique obtenue pour l'essai sur le pilote est 4,6 fois plus importante que celle de l'essai sur la cuve de 0,8 litre, en raison d'un temps nécessaire à la mobilisation des fluorures environ 1,2 fois plus important que le temps prévisible, déterminé d'après les essais à plus petite échelle, mais aussi en raison d'une tension constante imposée trois fois plus importante, ceci étant relié à l'augmentation de la distance inter-électrode.
Ainsi, une optimisation de la consommation énergétique qui n'a pas été faite dans le cadre de cette étude, serait envisageable dans le cas où l'on travaille en tension imposée, en recherchant un compromis entre la concentration et le débit en réactifs ajoutés en continu au niveau des électrodes.

CONCLUSION

Les travaux réalisés permettent de définir des conditions adaptées à l'extraction du fluor d'un sol par un procédé électrocinétique.
Ainsi, l'étude expérimentale réalisée à l'échelle du laboratoire, met en évidence qu'un pH alcalin est favorable à la mobilisation du fluor du sol étudié.
D'autre part, concernant l'influence de quelques paramètres caractéristiques sur les résultats d'électromigration, on note les principaux points suivants :
– la nature de l'électrolyte ajouté à la cathode a un impact sur l'efficacité de l'extraction : l'eau étant un meilleur réactif que l'hydrogénocarbonate de sodium ;
– la concentration de l'électrolyte ajouté à l'anode paraît avoir un impact sur la consommation énergétique ;
– la granulométrie du milieu semble avoir une faible influence sur le rendement d'extraction et la consommation énergétique ;
– le potentiel appliqué a un impact sur la consommation énergétique et la durée de traitement plus particulièrement. A ce sujet, un potentiel appliqué élevé (1,5 $V.cm^{-1}$) correspond aux conditions les plus défavorables : le rendement d'extraction et la durée de traitement sont identiques à ceux de l'essai où 1$V.cm^{-1}$ est imposé, mais la consommation énergétique est considérablement augmentée. Le gradient de potentiel retenu pour la suite de l'étude est 1$V.cm^{-1}$. Cependant, il est apparu qu'un potentiel de 0,5 $V.cm^{-1}$ permet de réduire de façon intéressante la consommation énergétique, mais pour une durée de traitement plus importante.
Cette étude met en évidence l'influence du changement d'échelle, une donnée très importante pour permettre d'aborder l'application sur site. A ce sujet, les principaux résultats obtenus permettent d'en déduire les conclusions suivantes :
– au niveau de la quantité de fluor extrait, on note peu d'influence du changement d'échelle dans les conditions des expériences ;
– la durée de traitement est fortement influencée par la structure du milieu (porosité en particulier), et est fonction pour un gradient de potentiel fixé, de la distance inter-électrode ;
– la consommation énergétique dépend de la densité de courant générée, de la structure du milieu (porosité) et de la distance inter-électrode principalement.
Cette étude permet d'obtenir des informations relatives à l'impact de divers paramètres sur les performances du procédé, qui seront très utiles pour appréhender une optimisation avant de réaliser des expérimentations à une échelle plus importante.
Par ailleurs, l'expérimentation en laboratoire permet d'avoir en première approximation un ordre de grandeur relativement satisfaisant de la quantité de fluor extrait, de la durée prévisionnelle du traitement et de la consommation électrique compte tenu de l'allongement de la cellule.
Sur pilote, pour le cas particulier étudié, la consommation électrique s'élève à 2060 $kWh.t^{-1}$.
Cependant, pour aborder la faisabilité technico-économique du procédé, une étude du coût global serait nécessaire en met-

tant en balance les coûts d'investissement, le coût d'immobilisation du matériel et le coût de fonctionnement incluant la consommation énergétique et les frais liés à l'exploitation du procédé (main d'œuvre notamment). A ce sujet, Lecomte (1995) donne une première estimation du coût du traitement entrant dans une fourchette de 400 à 1200 F/t.

*** et ** Nathalie Costarramone,**
École des mines d'Albi-Carmaux et Laboratoire de chimie analytique

*** Véronique Pomès, Bruno Grano, Didier Lecomte**
École des mines d'Albi-Carmaux - Route de Teillet, Campus Jarlard - 81013 Albi CT cedex 09

**** Sylvaine Tellier, Michel Astruc**
Laboratoire de chimie analytique, CURS - Avenue de l'Université - 64000 Pau

Remerciements :

Ce travail est soutenu scientifiquement et financièrement par deux industriels (IDE Ingénierie et les Houillères de Bassin Centre-Midi) ainsi que par deux organismes publics (l'Agence de l'eau Adour-Garonne et le Conseil régional Midi-Pyrénées).

Bibliographie

Acar Y.B. & Alshawabkeh A.N. (1993), *Principles of electrokinetic remediation*, Environ. Sci. Technol., 27 (13), 2638-2646

Acar Y.B., Hamed J.T., Alshawabkeh A.N., Gale R.J. (1994), *Removal of cadmium (II) from saturated kaolinite by the application of electrical current*, Geotechnique, 44 (2), 239-254

Acar Y.B. & Alshawabkeh A.N. (1996), *Electrokinetic Remediation. I : Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite*, Journal of Geotechnical Engineering, 122 (3), 173-184

Bruell C.J., Segall B.A., Walsh M.T. (1992), *Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay*, Journal of Environmental Engineering, 118 (1), 68-83

Coeuret F. & Storck A. (1993), *Éléments de génie électrochimique*, Technique et Documentation/Lavoisier, Paris, 401 p.

Haidouti C., Chronopoulou A., Chronopoulos J. (1993), *Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation*, Biochemical Systematics and Ecology, 21 (2), 195-208

Hicks R.E. & Tondorf S. (1994), *Electrorestoration of metal contaminated soils*, Environ. Sci. Technol., 28 (12), 2203-2210

Khan L.I. & Alam M.S. (1994), *Heavy metal removal from soil by coupled electric-hydraulic gradient*, Journal of Environmental Engineering, 120 (16), 1524-1543

Le Hécho I., Tellier S., Astruc M. (1996), *Electrokinetic method applied to the decontamination of soils contaminated with arsenic or chromium*, 12th International Congress of chemical and progress engineering, CHISA'96, Praha

Lecomte P. (1995), *Les sites pollués : traitement des sols et des eaux souterraines*, Technique et Documentation/Lavoisier, Paris, 198 p

Pamuku S. & Wittle J.K. (1993), *Electrokinetics for removal of low-level radioactivity from soil*, Fourteenth Annual U.S. Department of Energy Low-level Radioactive Waste Management Conference, CONF-921137-PROC, 255-278

Rai D. & Zachara J.M. (1984), Fluoride section 12, *Chemical attenuation rates, coefficient and constants in leachate migration*, Vol.1 : a critical review, EPRI EA-3356, project 2198-1, prepared by Battelle Pacific Northwest Laboratories, 12-1 - 12-6

Saxena A. Kulshrestha U.C., Kumar N., Kumari K.M., Srivastava S.S. (1994), *Distribution of air-borne fluoride : vapour phase, particulate, precipitation and dry deposition*, Environmental Technology, 15, 51-59

Wenzel W.W. & Blum W.E. (1992), *Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils*, Soil Science, 153 (5), 357-364

Wilson D.J. (1996), *Electrokinetic remediation. III. Enhancement with base*, Separation Science and Technology, 31 (4), 435-451

Formation organisée en partenariat avec

Mécèn ENTREPRISE

Rhône-Alpes

INSA LYON

Mastère Management de l'Environnement

OBJECTIF
Acquérir les outils nécessaires pour faire face aux problèmes environnementaux dans l'entreprise.

PUBLIC CONCERNÉ
Titulaires d'un diplôme de niveau Bac + 5, jeunes diplômés - cadres d'entreprises - demandeurs d'emplois.

Inscriptions auprès de :
Mastère Management de l'Environnement
INSA de Lyon
20, avenue Albert-Einstein - Bât. 404
69621 Villeurbanne cedex
Tél. : 04 72 43 87 72 - Fax : 04 72 43 80 84