

**SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT**  
FRANÇAIS / ENGLISH

**BARRIERES PERMEABLES REACTIVES (BPR) :**  
**RETOURS D'EXPERIENCES, PERSPECTIVES D'APPLICATION**  
**ET ENJEUX DE RECHERCHE POUR LE TRAITEMENT**  
**DES POLLUTIONS METALLIQUES**

**PERMEABLE REACTIVES BARRIERS (BPR):**  
**INDUSTRIAL FEEDBACK, PERSPECTIVES OF APPLICATION**  
**AND RESEARCH PRIORITIES FOR THE TREATMENT**  
**OF METALLIC CONTAMINATION**

juillet 2010

S. COLOMBANO, A. ARCHAMBAULT - BRGM

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles. Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

- ✓ En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :  
**RECORD**, Barrières Perméables réactives (BPR) : Retours d'expériences, perspectives d'application et enjeux de recherche pour le traitement des pollutions métalliques. Actualisation de l'état de l'art RECORD 2004, 2010, 272 p, n°08-0331/1A.
  
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

## **RESUME**

Le document présente une synthèse de l'utilisation des Barrières Perméables Réactives (BPR) pour le traitement des métaux et/ou métalloïdes ainsi qu'une analyse des freins limitant le développement de cette méthode de dépollution innovante et les axes de recherche qui permettraient de promouvoir son développement.

L'état des lieux de l'application de la technique BPR pour le traitement des eaux souterraines polluées par des métaux / métalloïdes, montre que cette technique est bien développée aux Etats-Unis, notamment pour le traitement des radionucléides et des drainages miniers acides. En Europe, peu de cas d'applications sont recensés ; cependant les quelques cas d'études existants montrent le succès de cette technique et aussi, parfois, des situations d'échecs.

Les freins principaux au développement de ces BPR sont : les freins structurels à l'innovation, le manque de communications (articles, guides, forum...) et de sites ateliers ainsi que les incertitudes liées au traitement (dimensionnement, conditions d'applications, limites de la techniques, matériaux réactifs, performances à long terme du traitement, coût de construction, d'opération et de maintenance).

Les principaux verrous scientifiques pour ce type de BPR sont le colmatage/décolmatage et le relargage (liés aux conditions hydrogéochimiques mais aussi aux activités hydrobiogéochimiques).

Le besoin de données fiables sur les matériaux utilisables (fer à valence zéro, matériaux végétaux ou minéraux de faibles coûts) sur les performances à moyen et long terme (colmatage, activité bactérienne, relargage) et sur les coûts, est réel.

## **MOTS CLES**

Barrière Perméable Réactive, Pollution, Panache, Métaux, Métalloïdes, Eaux souterraines, Procédé, Traitement in situ, Traitement passif

-----

## **SUMMARY**

This document reviews the use of Permeable Reactive Barriers for the treatment of metallic and/or metalloids contamination. It also deals with the analysis of the resistance to the development of that innovative remediation technology and the research priorities that would allow its development.

The overview of the PRB applications for the remediation of metallic-contaminated groundwater shows that this technology is well developed in the US, in particular for the treatment of radionuclides and Acid mine Drainage. In Europe, few cases have been inventoried and the known case studies both illustrate hit and miss.

The main resistance factors to the development of these PRB are in relation with the structural reluctance to innovation, the lack of communication (articles, guidance, forum..) and workshop sites, as well as the uncertainty in relation with the treatment process (design and engineering, implementation conditions, limitations of the technology, reactive fill materials, long-term performance, construction, operating and maintenance costs).

The key scientific difficulties faced by the PRB technology are mainly related the plugging/de-plugging process and the release of contaminants in relation with the hydrogeochemical and the hydrobiogeochemical conditions that prevail at the site.

The need in reliable data is a real issue. It involves data on adapted fill materials (zero valence-iron, biological materials or cost-effective minerals), on medium to long-term hydraulic performance (plugging, bacterial activity, releasing process) as well as on costs aspects.

## **KEY WORDS**

Permeable Reactive Barriers, contamination plume, metallic contamination, groundwater, in-situ remediation technology, passive treatments.

Parmi l'ensemble des techniques passives de traitement/restauration des eaux souterraines superficielles polluées, les Barrières Perméables Réactives (BPR) suscitent un intérêt très fort depuis un peu plus de 15 ans. Les premiers ouvrages à l'échelle industrielle (Amérique et Europe du Nord) ont été réalisés au début des années 1990.

Consciente de l'intérêt croissant de cette technologie, l'association française d'industriels RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets) a mandaté une première étude en 2004 sur l'état de l'art sur ce sujet. Celle-ci a permis de mettre en évidence que les BPR ont été jusqu'à présent essentiellement dédiées au traitement des solvants chlorés (54 % des réalisations industrielles en Europe) alors que les BPR destinées à traiter les eaux souterraines polluées par les métaux/métalloïdes ne représentent que 7 % des cas rencontrés.

L'objectif de la présente étude est d'approfondir les perspectives d'application des BPR pour le traitement des pollutions métalliques et acides. Pour se faire, l'étude s'est déroulée de la manière suivante :

- analyse critique des travaux de recherches, des essais sur site et des retours d'expérience industriels,
- identification des principaux verrous, freins scientifiques et techniques expliquant le faible développement industriel dans ce domaine,
- présentation des orientations de recherche les plus adaptées pour permettre l'émergence et le développement de technologies innovantes relatives à ce domaine.

A titre de rappel, les principales caractéristiques à prendre en compte pour choisir le milieu réactif de la BPR sont les suivantes : i) réactivité : le temps de réaction et la constante d'équilibre du/des polluant(s) avec le matériel réactif sont utilisés pour déterminer le temps de résidence nécessaire, et donc les dimensions de la BPR ; ii) stabilité : le milieu réactif doit être efficace durant une période suffisante pour permettre d'atteindre les objectifs de dépollution fixés. Une fois qu'il a été mis en place, le milieu réactif est difficile à manipuler en cas de perte d'efficacité (colmatage), de plus ces manipulations supplémentaires entraînent des coûts parfois conséquents ; iii) disponibilité et coûts : le milieu réactif doit être disponible à un coût raisonnable pour que la technique reste économiquement avantageuse ; iv) performance hydraulique : la perméabilité du matériel réactif doit être égale ou supérieure à celle de l'aquifère de manière à minimiser les modifications de l'écoulement ; v) compatibilité environnementale : le matériel réactif doit être bien compris de manière à minimiser les interactions avec les eaux souterraines. Des sous-produits indésirables ne doivent pas être créés lors des réactions avec le panache de pollution.

Les quatre principes de base pour le traitement des pollutions inorganiques sont les suivants : i) contrôle du pH et précipitation ; ii) oxydo-réduction ; iii) adsorption et échange d'ions ; iv) activation biologique. Les matériaux et additifs utilisés sont relativement divers :

- contrôle du pH et précipitation : matériaux à base calcaires, matériaux à base de chaux, compost et matériaux constitués de carbones organiques, etc,
- oxydo-réduction : fer, compost, dithionite de sodium, sulfure d'hydrogène, acétate et carbohydrates, etc,
- adsorption et échange d'ions : charbon activé granulaire, charbon d'os, composés phosphatés, zéolites, tourbe, résines synthétiques, autres sources de carbones (sciures de bois...), sable vert de fonderie, fer à valence zéro, oxyhydroxydes ferriques , etc.
- activation biologique : composés solides libérant de l'oxygène ou de l'hydrogène, sources gazeuses d'oxygène ou d'hydrogène, sources de carbone solides ou liquides (sciure de bois...), compost, carbone organique granulaire, etc.

L'état des lieux de l'application de la technique BPR pour le traitement des eaux souterraines polluées par des métaux / métalloïdes, montre que cette technique est utilisée aux Etats-Unis, notamment pour le traitement des radionucléides et des drainages miniers acides. En Europe, peu de cas d'applications sont recensés, cependant les quelques cas d'études existants montrent, à plusieurs reprises, le succès de cette technique (Angleterre, Espagne, Allemagne, Hongrie et France) à des coûts plus intéressants que la technique conventionnelle de « pompage-traitement ». La technique est

utilisée principalement dans le cas de pollutions liées aux anciennes activités minières mais également sur des sites de traitement de l'uranium, des anciens sites de production de teintures, des anciennes lagunes de déballastage...

L'analyse des retours d'expériences sur des tests en laboratoires, des tests pilotes et des procédés appliqués à l'échelle industrielle ont été réalisés pour chacun des composés/familles suivants : arsenic, chrome, radionucléides (uranium...), drainages miniers acides et pollutions combinées de métaux lourds / métalloïdes. Ces retours d'expériences ont permis de mettre en évidence les verrous et freins au développement des BPR spécifiques aux traitements de ces composés.

Les freins principaux au développement de ces BPR sont : les freins structurels à l'innovation, le manque de communication (articles, guides, forum...), le manque de sites ateliers ainsi que les incertitudes liées au traitement (dimensionnement, conditions d'applications, limites de la techniques, matériaux réactifs, performances à long terme du traitement, coût de construction, d'opération et de maintenance). Les freins structurels à l'innovation, le manque de communication, le manque de sites ateliers ainsi que les freins financiers sont typiques des nouvelles techniques émergentes.

Les freins techniques au développement des BPR résident essentiellement dans l'incertitude sur leur efficacité à long terme. Cette problématique est liée principalement au court retour d'expérience sur cette technique de dépollution. Le suivi des BPR n'a que quelques années (suivi de 10 ans maximum sur quelques BPR), il est donc difficile d'avoir un retour d'expérience sur un traitement complet qui peut durer 30 à 40 ans. Il existe également un manque de communication sur les projets, les expériences et les échecs (confidentialité des études).

Cette incertitude sur l'efficacité à long terme des BPR est liée aux problématiques de colmatage/décolmatage, de relargage (dépendant des conditions hydrogéochimiques mais aussi de l'activité hydrobiogéochimique) et de perte de réactivité. Notons qu'une analyse détaillée des paramètres contribuant à l'échec des installations de BPR de fer à valence zéro, a mis en évidence que les causes les plus fréquentes d'échecs sont les paramètres de dimensionnement (mauvaise caractérisation hydraulique du site avant l'installation de la BPR). La perte de réactivité ou le colmatage, via les précipitations minérales, semblerait être une cause moins fréquente de l'échec de la dépollution, bien que ces facteurs limitent la durée de vie de la BPR sur le terrain. Ainsi, l'éventualité d'un remplacement du matériel doit être prise en compte dans la conception de la BPR ou tout du moins dans les risques de projet.

Le besoin de données fiables sur les matériaux utilisables (fer à valence zéro, matériaux végétaux ou minéraux de faibles coûts) sur les performances à moyen et long terme (colmatage, activité bactérienne, relargage) et sur les coûts, est réel.

Les orientations techniques et axes de recherche adaptés pour permettre l'émergence et le développement des BPR pour les métaux/métalloïdes peuvent être déclinés selon plusieurs axes :

- étude des problématiques hydrogéologiques et de dimensionnement,
- études de pertes d'efficacité des filtres :
  - suivi de la performance à long terme,
  - recherche concernant l'évaluation de la performance à long terme (perte d'efficacité de la barrière suite à la réduction de la porosité de la barrière via des batch tests, des tests accélérés en colonnes, des augmentations des concentrations en polluants, des suivis des concentrations en polluants dans la colonne, des désorptions expérimentales et des modélisations hydrobiogéochimiques),
  - études relatives au prétraitements,
- étude de la régénération des milieux réactifs,
- étude des milieux réactifs et de leurs associations,
- étude de l'activité microbienne.

Among all passive remediation technologies of contaminated shallow groundwater, Permeable Reactive Barriers (PRB) raised strong interest for the last 15 years. First industrial scale applications (in Northern America and Northern Europe) have been undertaken at the beginning of the 90s.

Aware of the growing interest for this technology, the French industrial association RECORD (Research cooperative network on wastes) commissioned in 2004 an initial State of the Art study on PRBs. This desk study enabled to show that PRBs have been up to date mainly used for the treatment of chlorinated solvents (54% industrial applications in Europe) and that PRBs used to treat groundwater contaminated by metals and metalloids compounds represented only 7% of the case studies.

The aim of the current study is to improve the perspectives of application of BPR for the treatment of metal and acid pollution. In order to do so, the study was performed as follows:

- critical analyse of existing research work, site trials and industrial feedback
- identification of main scientific and technical barriers explaining the weak industrial development in this field.
- presentation of most suited research actions to favour the outbreak and the development of innovative technologies in this field.

As a reminder the main characteristics to be taken in account to choose the reactive media of the PRBS are the following: I) reactivity: the reaction time and the equilibrium constant between the pollutant(s) and the reactive material are used to determine the necessary residence time, and the dimensions of the BPR; ii) the stability: reactive media must remain efficient for a whole duration of the treatment in order to achieve remediation goals. Once implemented the reactive media is difficult to manipulate if it loses its efficiency (clogging); moreover additional manipulation lead to costs which may be high; iii) availability and costs: the reactive media must be available at reasonable cost in order for the technology to remain economically advantageous; iv) hydraulic property: the permeability of the reactive material must be equivalent or higher to the permeability of the aquifer in order to minimise flowing changes; v) environmental suitability: the reactive media must be well understood in order to minimise its interaction with groundwater. Unwanted by-products must not be produced through reactions occurring in the plume.

The four basic principles for the treatment of inorganic pollutions are the following : i) control of pH and precipitation ; ii) oxidoreduction; iii) adsorption or ion exchange; iv) biological activation. The materials and additives used are quite varied:

- control of pH and precipitation: limestone based material, lime based material, compost and organic carbon based material, etc.
- oxydoreduction: iron, compost, hydrogen sulfur, acetate, carbohydrate, etc.
- adsorption or ion exchange : granular active carbon, bone carbon, phosphate compounds, zeolites, turf, synthetic resins, other source of carbon (sawdust..), green sand of metalworks, zero valent iron, ferrous oxihydroxides.
- Biological activation: solid compounds releasing oxygen or hydrogen, gaseous sources of oxygen or hydrogen, sources of solid or liquid carbon (sawdust, etc.), compost, granular organic carbon.

Review on state of the art of PRB applications for the treatment of groundwater polluted by metals of metalloids showed that this technology is used in the United States, particularly in the treatment of radionuclides or acid mine drainage. In Europe, a few case were listed, however a few existing case studies demonstrate, in several cases, the success of this technology (England, Germany, Spain, Hungary and France) costs being lower than conventional techniques such as pump and treat. The technology is mainly used for pollution associated with former mining activities, but also on sites needing uranium treatment, former dyeing sites, former lagoon.

Feedback on laboratory, pilot scale and industrial scale testing were undertaken for the following compounds or groups of compounds: Arsenic, chromium, radionuclide (uranium..), acid mine drainage and heavy metals / metalloids combined pollution. This study showed the existence of barriers for the development of BPR used specifically for the treatment of these compounds.

Main PRBs development barriers are: structural barriers to innovation, lack of communication (articles, guides, forum), lack of demonstration site associated with uncertainties linked with the treatment (scaling, conditions of application, technology boundaries, reactive material, long term efficiency of the treatment, implementation, operation and maintenance costs). Structural barriers to innovation, lack of communication, lack of demonstration site and financial barriers are commonly encountered in the development of innovative technologies.

Technical barriers to the development of BPRs lie mainly in uncertainties associated with long term efficiency. This issue is mainly caused by a short term feedback on this remediation technology. The monitoring of BPR has been carried out for a few years only (a duration of 10 years maximum in some case), it is therefore difficult to have a feedback on the whole duration of the treatment which can last for 30 or 40 years. There is also a lack of experience sharing on the projects (and their associated drawbacks) due to project confidentiality.

This uncertainty on long-term efficiency of PRB is associated with the issues of clogging / unclogging, potential release (depending on the hydrogeochemical conditions and the hydrobiochemical activity) and loss of material reactivity. A detailed review of parameters contributing to the unsuccess of PRB implementation of zero valent iron, showed that most common causes of failure are scaling parameters (bad hydraulic site characterisation prior to barrier installation). The loss of reactivity and the clogging, induced by mineral precipitation, seems to be a less often responsible for barrier failure, even though these parameters limit barrier life time. Thus, the likelihood of material replacement must be taken into account in PRB design or in project risk assessment.

There is a real need for reliable data on barrier material (zero valent iron, low cost material of vegetal or mineral origin), on medium term and long-term performance (clogging, bacteriological activity, release) and costs.

The following technical and research development may be proposed to favour the emergence and the development of BPR for metal and metalloids:

- study on the issues related to hydrogeology and scaling
- study of efficiency loss of reactive filter:
  - Long term performance monitoring,
  - Research on long term performance assessment (loss of barrier efficiency due to loss in porosity via batch tests and column tests with increasing contaminant concentrations, monitoring pollutant concentrations, experimental desorption, hydrobiochemical modelling)
  - Study on pre-treatment
- Study of reactive media regeneration
- Study reactive media
- Microbial activity study.