

Etude du comportement à la lixiviation de matériaux minéraux en scénarios





ETUDE N° 00-0320/2A

**ETUDE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION
DE MATERIAUX MINERAUX EN SCENARIOS**

RAPPORT FINAL

novembre 2001

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – 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.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Etude du comportement à la lixiviation de matériaux minéraux en scénarios, 2001, 133 p, n°00-0320/2A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2001

Étude du comportement à la lixiviation de matériaux minéraux en scénarios : phase 2

ASSOCIATION RECORD
contrat n°00-0320/2A

SOMMAIRE

CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ÉTUDE.....	4
CHAPITRE I DESCRIPTION DES SCÉNARIOS ET RETOUR D'EXPÉRIENCE.....	6
I/ RETOUR D'EXPÉRIENCE.....	7
II/ CRITÈRES DE DESCRIPTION ET FACTEURS D'INFLUENCE DES SCÉNARIOS.....	11
CHAPITRE II DESCRIPTION DU MODE D'EMPLOI DU MODÈLE ACTUEL.....	15
I/ RAPPEL DU MODÈLE ACTUEL.....	16
A. EQUATIONS DE BILAN DE MATIÈRE.....	17
B. EQUATIONS DE BILAN ÉLECTRIQUE.....	19
C. ACTIVITÉS.....	19
II/ DESCRIPTION DE LA MÉTHODE D'IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES D'ENTRÉE DU MODÈLE.....	21
A. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES.....	22
B. QUANTITÉ DISPONIBLE LIXIVIABLE.....	22
C. COMPOSITION INITIALE DE L'EAU DES PORES.....	23
D. CONSTANTES D'ÉQUILIBRE.....	23
E. COEFFICIENTS DE DIFFUSION.....	24
III/ LIMITES DU MODÈLE.....	25
A. LIMITES D'APPLICATION.....	25
B. EXTENSION DE L'UTILISATION DU MODÈLE.....	25
C. LIMITES D'UTILISATION.....	25
CHAPITRE III CONTRIBUTION DE LA SURFACE.....	26
I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
A. RAPPEL DES PHÉNOMÈNES DE RELARGAGE.....	27
B. MÉCANISMES.....	28
C. SÉLECTIVITÉ DE DISSOLUTION.....	28
D. CINÉTIQUE DE DISSOLUTION.....	29
E. CONSÉQUENCES DU PHÉNOMÈNE.....	29
II/ MODÉLISATION : AJOUT DU TERME DE DISSOLUTION DE LA SURFACE.....	30
III/ VALIDATION.....	31
A. MATÉRIAU À ÉTUDIER.....	31
B. RÉSULTATS DE L'APPLICATION DE LA BOÎTE À OUTILS ET DE LA MODÉLISATION.....	32
C. ETUDE EXPÉRIMENTALE COMPLÉMENTAIRE.....	35
CHAPITRE IV CARBONATATION EN MILIEU SATURÉ.....	42
I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	43
A. MÉCANISMES DE CARBONATATION.....	43
B. FACTEURS CONTRÔLANT LA RÉACTION.....	45
C. CONSÉQUENCES DU PHÉNOMÈNE.....	46

II/	MODÉLISATION.....	47
	A. FORMALISATION DU SCÉNARIO DE LIXIVIATION	47
	B. LES ESPÈCES CHIMIQUES.....	48
	C. INTERACTIONS LIXIVIAT/GAZ	49
	D. BILAN MATIÈRE	50
	E. PARAMÈTRES D'ENTRÉE	51
III/	VALIDATION	53
	A. MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	53
	B. APPLICATION DU MODÈLE	55
IV/	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	57
V/	SIMULATION DE SCÉNARIOS D'UTILISATION À LONG TERME	60
VI/	CONCLUSIONS	63
	CHAPITRE V INFLUENCE DU RÉGIME HYDRIQUE.....	65
I/	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : RELAXATION ET SÉCHAGE	66
	A. MÉCANISMES.....	66
	B. CONSÉQUENCES DU PHÉNOMÈNE DE RELAXATION	67
II/	MODÉLISATION DU PHÉNOMÈNE DE RELAXATION	68
	A. MATÉRIAU LR	68
	B. MATÉRIAU CPJ.....	71
III/	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION : LIXIVIATION AVEC UN DÉBIT CONTINU / DISCONTINU	75
	A. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE – ÉCHELLE DU LABORATOIRE.....	76
	B. MODÈLE CHIMIQUE ET DE TRANSPORT	78
	C. RÉSULTATS DE MODÉLISATION.....	79
	CHAPITRE VI PERCOLATION : MÉCANISMES ET PARAMÈTRES.....	82
	INTRODUCTION	83
I/	PERCO-LIXIVIATION: MÉCANISMES ET MODÉLISATION	84
	A. LA CHIMIE	84
	B. LE TRANSPORT DES SOLUTÉS	85
	C. HYDRODYNAMIQUE DES PERCOLANTS	86
II/	CRITÈRES POUR UNE TRANSPOSITION D'ÉCHELLE	97
	A. DESCRIPTION DU SCÉNARIO	97
	B. CAS D'UN ÉLÉMENT NON RÉACTIF.....	98
	C. CAS DES ÉLÉMENTS RÉACTIFS	99
III/	ETUDE D'UN CAS.....	102
	A. ETUDE EXPÉRIMENTALE - ÉCHELLE DU LABORATOIRE	102
	B. MODÉLISATION	103
IV/	CONCLUSIONS	113
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	115
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	117
	ANNEXES	121

CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

RAPPEL DE L'HISTORIQUE ET DU CONTEXTE :

Le contrat 98-320 constituait le dernier volet d'une série de programmes de recherche financés par l'Association RECORD et conduits par l'INSA de Lyon (POLDEN et LAEPSI) depuis 1991.

Ces programmes de recherche ont abouti au développement d'un modèle décrivant les phénomènes qui contrôlent le relargage à partir d'un matériau monolithique (déchet solidifié/stabilisé).

Ce modèle couplant dissolution/diffusion a, lors de ces mêmes programmes de recherche, été validé expérimentalement au laboratoire, à l'aide d'une boîte à outils spécifique développée pour la formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation de polluants inorganiques contenus dans les matrices poreuses.

Les objectifs de finalisation d'une boîte à outils opérationnelle et de modélisation du comportement pour la prédiction de l'émission de polluants en scénarios dans les conditions définies ont été considérés comme atteints par les tuteurs lors de la réunion de présentation du rapport final (le 7 juin 1999).

Toutefois un tour de table lors de cette réunion a mis en évidence une double volonté des organismes participants :

- d'une part l'extension et le développement des outils prédictifs proposés à des variantes des scénarios étudiés (en particulier pour mieux prendre en compte la réalité de terrain).
- d'autre part l'adaptation à d'autres scénarios.

(voir « Conclusions et perspectives » extrait du rapport final de l'étude 98-320)

Ces deux demandes s'expliquent largement par le fait que depuis les origines du lancement de cette démarche au sein de RECORD, les contextes industriel, normatif et réglementaire de la stabilisation des matrices minérales ont considérablement évolué :

L'évaluation des performances des procédés de stabilisation des déchets dangereux ultimes était limitée à l'objectif de mise en décharge de classe I pour laquelle la modélisation prédictive de l'émission en scénarios n'était pas requise. En effet d'une part les caractéristiques intrinsèques du comportement sont suffisantes pour qualifier un solidifié et d'autre part la notion de scénario ouvert (avec des entrées et des sorties) permettant de calculer des flux à terme est un peu théorique puisque par définition la décharge de classe I n'est censée autoriser ni entrée ni sortie d'eau.

Actuellement l'application de ces techniques s'étend à d'autres matrices (en particulier les sols et déchets des sites pollués) et surtout d'autres scénarios à travers notamment :

→ l'ouverture réglementaire européenne de la Directive Décharge vers d'autres modes de stockage sous réserve de l'étude du comportement en scénarios (norme ENV 12920),

→ l'ouverture réglementaire française (en cours) vers l'utilisation de certains déchets issus des procédés thermiques en scénarios de Travaux Publics (réflexion également basée sur l'ENV 12920).

Il a été décidé dans le cadre du contrat actuel de concentrer nos efforts vers l'extension des outils existants (boîte à outils et modèle prédictif) toujours appliqués à des matrices minérales à forte capacité acido-basique mais exposées à des variantes et conditions des scénarios non prises en compte dans les programmes précédents en particulier :

- les matériaux partiellement percolants en scénarios de stockage plus ouverts,
- une meilleure prise en compte de la contribution au transfert de polluants de la surface apparente des matériaux monolithiques qui est prépondérante dans les premières phases du phénomène,
- des contacts discontinus avec le milieu aqueux environnant, alternance humidification/séchage (phénomène de relaxation c'est à dire de recharge de la surface durant les périodes de non contact avec l'eau extérieure, voire de précipitation de solutés lors de périodes de séchage de la surface),
- une meilleure prise en compte de l'hydraulique du scénario (variation des débits et des modes de circulation d'eau, temps de séjour,...),
- les évolutions physico-chimique et structurale en particulier la carbonatation de la surface d'échange.

Ce rapport final présente les travaux réalisés dans le cadre du présent programme, soit sur une durée de douze mois.

Le contenu de l'étude a été défini puis précisé en collaboration avec les tuteurs industriels, lors de la réunion de lancement (9 mai 2000), puis de la réunion intermédiaire d'avancement (23 novembre 2000).

CHAPITRE I

DESCRIPTION DES SCENARIOS ET RETOUR D'EXPERIENCE

I/ Retour d'expérience	7
II/ Critères de description et facteurs d'influence des scénarios	11

I/ RETOUR D'EXPERIENCE

Le tableau ci-après présente de manière synthétique dans la première colonne, les différents scénarios dans lesquels des matériaux correspondant au domaine visé peuvent être exposés à la pluie, en conditions plus ou moins ouvertes sur l'environnement et où tout ou partie des phénomènes étudiés dans ce programme sont susceptibles de se produire (infiltration, lessivage de surface, percolation, altération de la surface d'échange par carbonatation, contact discontinu avec l'eau,...).

Les colonnes suivantes font référence à des programmes publics (ou au moins partiellement financés par l'argent public), récents, français, européens dans lesquels de tels scénarios sont ou ont été étudiés. Un programme américain est également recensé. Les partenaires des programmes sont séparés en donneurs d'ordre (commanditaires/financeurs) et prestataires (équipes de recherche, opérateurs de l'étape d'évaluation environnementale du terme source), la nature des déchets ou sols pollués traités et/ou mis en œuvre est précisée et des éventuels détails sur l'application concernée ainsi que son échelle d'étude (modélisation [**mod**], laboratoire [**lab**], pilote [**pil**], chantier industriel instrumenté [**ind**]).

La disponibilité des données sera à vérifier avec les donneurs d'ordre. Quand elle nous a semblé poser question les informations sont remplacées par *.

Ce tableau a été présenté lors de la réunion d'avancement du 23 novembre 2000. une sélection parmi les travaux présentés devait être gérée par les tuteurs industriels, sur la base des critères suivants :

- Possibilité d'exploiter les résultats des études dans le cadre du présent programme,
- Compatibilité avec les travaux en cours.

A ce jour, nous n'avons pas reçu d'informations complémentaires concernant cette sélection. Le tableau n'a donc pas été modifié.

Scénarios	Ref/Nom (acronyme)	Origine (F ou UE)	Donneurs d'ordre	Prestataires	Déchets/ sols	Application	Echelle
I Stockage de déchets solidifiés							
I.1	Classe 1	SITINERT	F	ADEME/ France Déchets	ANTEA	REFIOM solidifié	mod, lab, pil
			F	ADEME SOLICENDRE	SOLICENDRE CREED POLDEN	REFIOM solidifiés	lab, pil
I.2	Classe 2						
II Stockage de classe 3							
II.1	Scénario H		F	MATE	POLDEN BRGM	Déchets de démolition triés et remblais	mod, lab, pil
			F	UNED	POLDEN	Déchets de démolition triés et remblais	lab, pil
II.2	Scénario G		F	MATE	POLDEN BRGM	Déchets de démolition	mod, lab, pil
			F	UNED	POLDEN	Déchets de démolition triés et remblais	lab, pil
II.3	Scénario F		F	EDF/SNET	POLDEN	CV de charbon	lab, pil
II.4	Scénario selon Directive décharge		F et UE	MATE ADEME	BRGM POLDEN	Déchets de démolition	Travaux en soutien du TAC Mod
III Comblement de carrières							
			F	INERTEC	INERTEC	MIOM solidifiés	Chantier de Caen mod, lab, ind
		VALOMAT	UE	DGXII SOLETANCHE	POLDEN INERTEC LAEPSI	MIOM solidifiés	mod, lab, pil
IV Terrils							
IV.1	Terrils de Résidus de Procédés Thermiques						
IV.1.1	Cendres volantes de charbon						
IV.1.2	Scories métallurgiques						
IV.1.3	Sables de fonderie						
IV.1.4	Stériles de charbon						
IV.2	Terrils d'autres déchets industriels "inertes"						
IV.2.1	Déchets de soudière		F et UE	SOLVAY ADEME	POLDEN URGC	Etude de l'écocompatibilité in situ	mod, lab, pil, ind
IV.2.2	Chaux résiduares						
V Stockages internes							
		ECOCOMP	F	ADEME	POLDEN, LAEPSI, URGC, CERED	Scories de 2 ^{ème} fusion de Pb	Stockage interne lab, pil, mod
VI Sols pollués							
VI.1	Sols pollués en l'état						
VI.2	Sols pollués traités in situ ou remis en place						
VI.2.1	Traitement aux liants hydrauliques		F	*	*	POLDEN	* Grave hydraulique lab, pil, ind
VI.2.2	Traitement à la chaux						
VII Filières d'élimination des sédiments							
				METL, VNF	ENTPE(LSE)	Sédiments pollués	Dépôt en gravière, dépôt sur sol lab, pil, mod

Scénarios	Ref/Nom (acronyme)	Origine (F ou UE)	Donneurs d'ordre	Prestataires	Déchets/ sols	Application	Echelle	
VIII Scénarios de Travaux Publics								
VIII.1	Couverture de décharge							
VIII.2	Remblais					en conditions maximalisantes d'exposition	lab, pil, mod	
		F	EDF/SNET	POLDEN	CV de charbon			
		ECOCOMP	ADEME	POLDEN, LAEPSI, URGC, CERED	MIOM	Talus routier	lab, pil, mod	
VIII.2.1	Remblai végétalisé							
VIII.2.2	Remblai sous route	F	EDF/SNET	POLDEN	CV de charbon		lab, pil, mod	
		F	Région Rhône Alpes, NOVERGIE	EEDEMS LAEPSI- URGC- POLDEN	MIOM		lab, pil, mod	
VIII.2.3	Remblai sous autre ouvrage (pont, rails, bâtiment)							
VIII.3	Graves non traitées	REVASOL	UE	SOLVAY ADEME	POLDEN ,LCPC BRGM, ALBI	CV d'UIOM traitées	lab, pil, mod , ind	
VIII.4	Graves traitées							
VIII.4.1	Graves traitées aux liants hydrauliques	F	EDF/SNET	POLDEN	CV de charbon		lab, pil, mod	
		REVASOL	UE	SOLVAY ADEME	POLDEN ,LCPC BRGM, ALBI	CV d'UIOM traitées	lab, pil, mod , ind	
		BRITE EURAM Pb-Zn	UE	DGXII, METALEUROP	POLDEN, LAEPSI	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	lab, pil	
		F	ENCEM,	LRPC POLDEN	boues d'exhaure		lab, pil, ind	
VIII.4.2	Graves traitées aux liants bitumineux	REVASOL	UE	SOLVAY ADEME	POLDEN ,LCPC BRGM, ALBI	CV d'UIOM traitées	lab, pil, mod , ind	
		BRITE EURAM Pb-Zn	UE	DGXII, METALEUROP	POLDEN, LAEPSI	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	parking	lab, pil, ind
VIII.5	Couche de roulement							
VIII.5.1	Couche de roulement LH	USA	Federal Highway Association	Rutgers	CV de charbon		lab, pil, mod , ind	
VIII.5.2	Béton bitumineux	F	EDF/SNET	POLDEN	CV de charbon		lab, pil, mod	
VIII.6	Parois moulées	VALOMAT	UE	DGXII SOLETANCHE	POLDEN INERTEC LAEPSI	MIOM solidifiés	mod, lab, pil	
IX Scénarios bâtiment								
IX.1	Façade ou murs extérieurs							
IX.1.1	Béton de façade	F	MELT (PUCA)	CSTB, POLDEN			lab, mod	
IX.1.2	Agglos de béton	BRITE EURAM Pb-Zn	UE	DGXII, METALEUROP	POLDEN, LAEPSI	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	lab, pil	
		F	Région Rhône Alpes, CTP, CERIB,	EEDEMS LAEPSI- CSTB-URGC- POLDEN	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	
IX.1.3	Briques	BRITE EURAM Pb-Zn	UE	DGXII, METALEUROP	POLDEN, LAEPSI	Scories de 1 ^{ère} fusion Pb-Zn	Briques sable/chaux	lab, pil

	Scénarios	Ref/Nom (acronyme)	Origine (F ou UE)	Donneurs d'ordre	Prestataires	Déchets/ sols	Application	Echelle
IX.2	Fondation							
	Béton de fondation	VALOMAT	UE	DGXII SOLETANCHE	POLDEN INERTEC LAEPSI	MIOM solidifiés		mod, lab, pil
		Harmonization Network	UE	DGXII	ECN, POLDEN, LAEPSI, IBAC	CV d'UIOM solidifiés		lab, mod
		98-320	F	RECORD	POLDEN, LAEPSI	CV d'UIOM solidifiés		lab, mod
IX.3	Autres usages du béton	ECOCOMP	F	ADEME	POLDEN, LAEPSI, URGC, CERED	REFIOM solidifiés	Bassin de stockage d'eau pour incendie	lab, pil, mod
IX.4	Toiture							
	Plaque fibreuses		F	*	POLDEN		Alternative au fibro-ciment	lab
	Tuiles terre cuite		F	MELT (PUCA)	CTTB , CREED	CV de STEP		

II/ CRITERES DE DESCRIPTION ET FACTEURS D'INFLUENCE DES SCENARIOS

La liste ci-dessous regroupe tous les critères de description des scénarios pouvant nous renseigner sur les facteurs d'influence (qualitatifs ou quantitatifs) sur l'émission des polluants. La deuxième colonne est relative aux moyens d'évaluation : documentation, mesure, analyse, détermination (quand cela suppose une étude), modélisation.

Critères	Moyens d'évaluation
Niveau de danger intrinsèque et nature des polluants	
Nom, code CED et statut du déchet : dangereux, non dangereux, inerte (au sens de la directive Décharge) ou du sol pollué	documentation
Polluants organiques	analyse
Polluants minéraux : métaux et oxyanions	analyse
Polluants minéraux : anions salins	analyse
Données géométriques	
Masse	documentation
Volume	documentation
Surface au sol et autres dimensions	documentation
Données hydriques, géotechniques...	
Données en entrée	
Pluviométrie	documentation, mesure
Température	documentation, mesure
Vitesse et direction du vent	documentation, mesure
Alternance gel/dégel	documentation, mesure
Alternance humidification séchage	documentation

Données relatives au massif	
NB : Si le massif présente une structure multicouches, ces données sont à décliner sur toutes les couches constitutives du massif. Une attention particulière sera accordée à la couche de couverture.	
Granulométrie	mesure
Compactage	mesure
Pente	documentation, mesure
Porosité	mesure
Perméabilité	mesure
Capacité d'absorption en eau	mesure, CAED
Degré de saturation en eau	mesure
Taux d'infiltration	documentation, mesure
Taux d'évaporation	documentation, mesure
Données en sortie	
Percolation	documentation, mesure
Ruisellement	documentation, mesure
Débit de la nappe éventuelle	documentation, mesure
Paramètres de dispersion de la nappe éventuelle	documentation, mesure
Données minéralogiques	
Minéralogie	
Des majeurs	documentation, détermination
Des traces	documentation, détermination
Transformations minéralogiques (néo-formations)	documentation, détermination

Données physico-chimiques	
D'exposition (lixiviant, air ambiant, sol ou autres matériaux en contact)	
pH	mesure
conductivité	mesure
Potentiel redox	mesure
Composition chimique	détermination
Exposition au CO ₂ atmosphérique	documentation
Matériaux susceptibles de modifier le lixiviant par contact	documentation
Intrinsèques de comportement du massif à étudier	
Capacité acido-basique	détermination
Caractère oxydant ou réducteur	détermination
Capacité d'adsorption/désorption	détermination
Sensibilité à la carbonatation	détermination
Sensibilité à l'hydratation	détermination
Données biologiques	
D'exposition (lixiviant, air ambiant, sol ou autres matériaux en contact)	
Biolixiviation	détermination
Intrinsèques de comportement du massif à étudier	
Bio évolution	détermination
Données écotoxicologiques	
Intrinsèques de comportement du massif à étudier	détermination (application d'H14 notamment)
D'impact sur les milieux	détermination (évaluation de l'écocompatibilité)

Données relatives à l'évolution dans le temps du scénario

Exposition au CO ₂ atmosphérique	documentation
Matériaux susceptibles de modifier le lixiviant par contact	documentation

CHAPITRE II

DESCRIPTION DU MODE D'EMPLOI DU MODELE ACTUEL

I/ RAPPEL DU MODELE ACTUEL	16
A. EQUATIONS DE BILAN DE MATIERE	17
1. Dans le monolithe	17
2. Dans le réservoir	18
B. EQUATIONS DE BILAN ELECTRIQUE.....	19
C. ACTIVITES.....	19
II/ DESCRIPTION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION DES PARAMETRES	
D'ENTREE DU MODELE	21
A. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	22
B. QUANTITE DISPONIBLE LIXIVIABLE	22
C. COMPOSITION INITIALE DE L'EAU DES PORES.....	23
D. CONSTANTES D'EQUILIBRE	23
E. COEFFICIENTS DE DIFFUSION	24
III/ LIMITES DU MODELE	25
A. LIMITES D'APPLICATION	25
B. EXTENSION DE L'UTILISATION DU MODELE.....	25
C. LIMITES D'UTILISATION.....	25

I/ RAPPEL DU MODELE ACTUEL

La lixiviation d'un monolithe peut être représentée par le schéma simplifié de la figure 1.

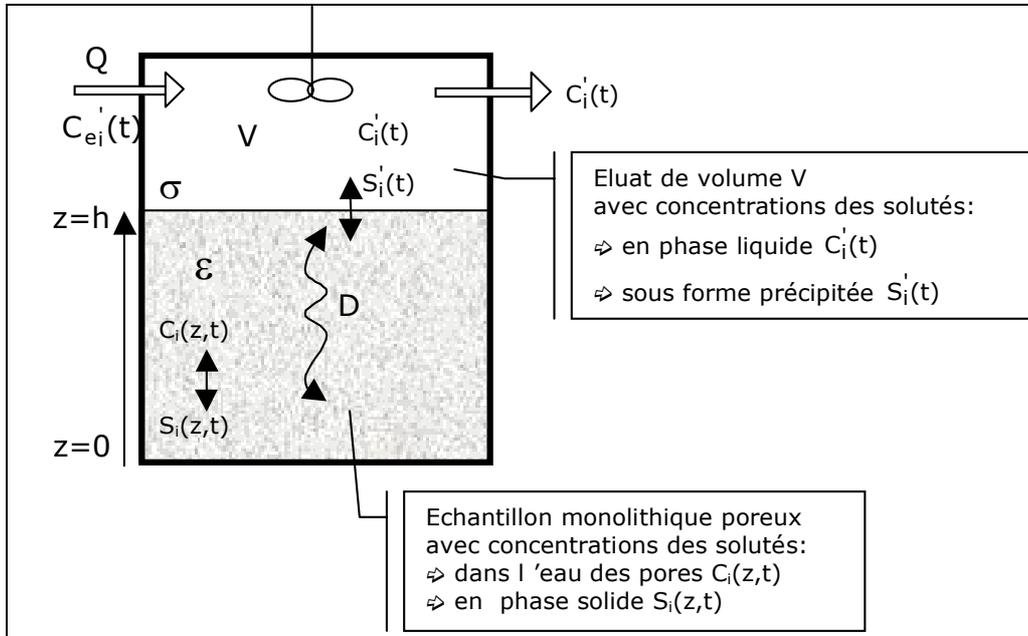


Figure 1 : Présentation schématique du modèle

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

Pour la matrice poreuse :

Un monolithe poreux de hauteur h et porosité ouverte ε est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume V et avec une surface de contact σ . Le relargage est défini par le transport de nombreuses espèces chimiques i en coordonnées : distance dans la matrice z et temps t .

- ✓ La matrice est homogène, saturée en eau et isotropique.
- ✓ La surface de contact n'évolue pas dans le temps.
- ✓ Le lixiviant ne passe pas à travers la matrice à cause de sa faible perméabilité (il n'y a pas de percolation).

L'espèce chimique est présente sous forme immobile $S_i(z,t)$ et forme mobile $C_i(z,t)$ dans l'eau des pores.

- ✓ Le relargage d'un élément est dû à deux processus : les réactions chimiques et la diffusion.
- ✓ Le processus de lixiviation ne modifie pas la microstructure de l'échantillon ; le coefficient de diffusion est considéré comme constant.

Pour le lixiviant :

- ✓ Le lixiviant est considéré parfaitement agité, donc sa composition est homogène.
- ✓ Les éluats peuvent être stationnaires ou renouvelés (un débit Q ou un renouvellement séquentiel). La convection est le mécanisme principal de transport dans le réservoir. Le transfert de matière à l'interface monolithe/lixiviant est rapide si on le compare au transport interne dans la matrice.

Les mêmes espèces chimiques existent dans le lixiviant avec la concentration $C'_i(t)$ et $S'_i(t)$. La composition à l'entrée du réservoir est $C'_{ei}(t)$.

Pour la matrice et le lixiviant :

- ✓ Deux catégories d'espèces chimiques sont considérées :
 - espèces avec solubilité limitée, dépendant le plus souvent du pH,
 - espèces avec solubilité élevée, considérée non limitée par le contexte chimique des pores et du lixiviant.
- ✓ Les principaux équilibres physico-chimiques en solution sont pris en compte (précipitation/dissolution, complexation, acide-base).
- ✓ Les réactions qui ont lieu en solution sont considérées rapides et l'état d'équilibre chimique est atteint à tout moment. Dans les pores, le solide est en permanence en équilibre avec la solution des pores (équilibre local).
- ✓ La solution aqueuse des pores et le lixiviant vérifient la condition d'électroneutralité.

A. EQUATIONS DE BILAN DE MATIERE

Le modèle repose sur le principe de la conservation de la matière.

1. DANS LE MONOLITHE

Dans l'eau des pores l'accumulation d'un élément est due aux réactions chimiques et au transport par diffusion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{\partial S_i}{\partial t} \quad (1)$$

La disparition/apparition d'une phase solide est décrite par une équation cinétique simple:

$$\begin{cases} \frac{\partial S_i}{\partial t} = k(C_i - C_{eq_i}) & \text{si } S_i > 0 \text{ ou si } S_i = 0 \text{ et } C_i > C_{eq_i} \\ \frac{\partial S_i}{\partial t} = 0 & \text{si non} \end{cases} \quad (2)$$

Pour les espèces non réactives :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (3)$$

Les conditions aux limites des équations de bilan de type (1) et (3) sont :

$$\text{à } z = 0 : \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$$

(flux nul)

$$\text{à } z = h : -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = k_t (C_i^h - C_i')$$

(flux de diffusion égal au flux transféré dans le lixiviat)

Dans ces équations :

C_i = Concentration de l'espèce i sous forme mobile (mole/litre pores)

C_{eq_i} = Concentration à l'équilibre thermodynamique de l'espèce i (mole/litre pores)

S_i = Concentration de l'espèce i sous forme immobile (mole/litre pores)

D_i = Coefficient de diffusion observé de l'espèce i ($m^2 \cdot s^{-1}$)

k = Constante cinétique (s^{-1})

k_t = Coefficient de transfert de matière à la surface du matériau ($m \cdot s^{-1}$)

C_i^h = Concentration dans l'eau des pores à l'interface $z=h$ (mole/litre pores)

Le coefficient de diffusion D est défini par : $D = \frac{D_0}{\tau}$

où : D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce dans un volume infini de l'eau.

τ est la tortuosité.

2. DANS LE RESERVOIR

Dans la solution de lixiviation, l'accumulation de l'espèce i est déterminée par :

- ✓ le flux provenant du matériau,
- ✓ les réactions chimiques,
- ✓ le transport par convection,
- ✓ la dissolution de la surface.

Le bilan de masse, dans le volume V de l'éluat, s'écrit :

$$\frac{dC_i'}{dt} = \frac{k_t \cdot \sigma}{V} (C_i^h - C_i') - \frac{dS_i'}{dt} - \frac{Q}{V} (C_i' - C_{ei}') \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{dS_i'}{dt} = k(C_i' - C_{eq_i}') & \text{si } S_i' > 0 \text{ ou } S_i' = 0 \text{ et } C_i' > C_{eq_i}' \\ \frac{dS_i'}{dt} = 0 & \text{si non} \end{cases} \quad (5)$$

avec

V = Volume de la solution de lixiviation (m^3)

Q = Débit de la solution de lixiviation (m^3/s)

k_t = Coefficient de transfert de matière à la surface du matériau ($m \cdot s^{-1}$)

σ = Surface d'échange (m^2)

C_i^h = Concentration dans l'eau des pores à l'interface $z=h$ (mole/litre)

C_i' = Concentration dans la solution de lixiviation (mole/litre)

C_{ei}' = Concentration dans le lixiviant à l'entrée du réservoir (mole/litre)

Le flux relargué par le matériau est calculé ici par rapport à la surface de pores ouverts σ , avec

$$\sigma = \varepsilon \cdot S_g \quad (6)$$

où S_g est la surface géométrique de l'échantillon.

B. EQUATIONS DE BILAN ELECTRIQUE

Dans une solution, le nombre total des charges positives doit être égal à celui des charges négatives. La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$\sum_i^n (Z_i \cdot C_i) = \sum_j^m (Z_j \cdot C_j) \quad (7)$$

avec Z_i, Z_j : charge électrique du cation i , de l'anion j

C_i, C_j : concentration du cation i , de l'anion j

n : nombre de cations

m : nombre d'anions

C. ACTIVITES

L'eau des pores est une solution saturée par rapport aux phases solides constituant le matériau. La force ionique étant élevée, les constantes thermodynamiques des équilibres chimiques en fonction des activités des composés doivent être considérées.

L'activité est reliée à la molarité par l'expression suivante :

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i \quad (8)$$

où a_i = activité de l'ion i

C_i = concentration de l'ion i

γ_i = coefficient d'activité de l'ion i

Nous avons choisi le modèle d'activité de Debye-Huckel. Dans ce modèle, le coefficient d'activité se calcule à 25°C selon :

$$-\log \gamma_i = \frac{0.5085(Z_i)\sqrt{I}}{1 + 0.3281(\alpha_i)\sqrt{I}} \quad (9)$$

avec : Z_i = charge électrique de l'ion i

α_i = diamètre effectif de l'ion i hydraté (Angstrom, A°)

I = force ionique qui se définit par :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2 \quad (10)$$

Ce modèle d'activité a été choisi pour sa facilité d'utilisation. Cependant, son application est limitée à des forces ioniques relativement faibles, inférieures à 0.1 molal. Dans les matériaux étudiés, cette condition n'est pas toujours respectée ce qui peut être une source d'erreurs pour notre modèle.

II/ DESCRIPTION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION DES PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE

Les paramètres d'entrée du modèle sont obtenus à partir des résultats de la boîte à outils composée de différents essais de lixiviation. Ils sont récapitulés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Identification des paramètres d'entrée du modèle à partir des tests de lixiviation

<i>Type de paramètre</i>	<i>Paramètre</i>	<i>Test</i>
<i>Caractéristique physique</i>	Surface géométrique Hauteur de l'éprouvette Volume de lixiviant Porosité du matériau	TLM CAE
<i>Coefficient de diffusion</i>	Coefficient de diffusion de Ca^{2+} Coefficient de diffusion de Pb^{2+} Coefficient de diffusion de $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ Coefficient de diffusion de Na^+, K^+ Coefficient de diffusion de Cl^-	TLM+ modèle
<i>Quantité disponible lixiviable</i>	$[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sous forme solide $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ sous forme solide	CNA/FMM
	$[\text{Na}^+]+[\text{K}^+]$ dans l'eau des pores $[\text{Cl}^-]$ dans l'eau des pores	EP

A. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Le modèle nécessite la détermination des paramètres physiques de l'échantillon. Leurs valeurs ont été obtenues comme suit :

- ✓ Le volume correspond aux dimensions des éprouvettes utilisées.
- ✓ La surface correspond à la surface totale apparente des éprouvettes.
- ✓ La hauteur équivalente nécessaire dans le modèle de transfert par diffusion mono-dimensionnelle est calculée selon le quotient suivant :

$$h_{\text{équivalente}} = \frac{\text{Volume du bloc}}{\text{Surface apparente}}$$

- ✓ La porosité ouverte à l'eau (ε), est estimée à partir de la Capacité d'Absorption en Eau (CAE) déterminée pendant le test TLM.

La surface d'échange est estimée par le produit de la surface apparente et de la porosité ouverte à l'eau ($S_{\text{échange}} = S_{\text{apparente}} \times \varepsilon$). Cette détermination est nécessaire car les flux de matière sont exprimés dans le modèle par rapport à la surface d'échange éprouvette/lixiviat.

B. QUANTITE DISPONIBLE LIXIVIALE

La quantité disponible lixiviable est la quantité d'une espèce qui pourra être solubilisée et donc susceptible d'être relarguée dans l'environnement lors du contact avec du lixiviant jusqu'à ce que son épuisement soit atteint, dans les limites d'application du modèle.

Deux approches expérimentales ont été mises en place pour la détermination de cette quantité.

- ✓ la quantité maximale extraite à des conditions extrêmes de pH lors du test CNA,
- ✓ la fraction maximale mobilisable lors du test FMM par extrapolation des courbes vers L/S infini.

Les résultats du test TLM montrent que les quantités relarguées de Pb, de Ca et de sulfate sont très faibles par rapport au contenu total de ces éléments et on ne remarque pas d'épuisement pendant la durée du test. Par conséquent, la détermination exacte du contenu disponible de ces éléments n'est pas nécessaire. Nous proposons d'utiliser la quantité maximale extraite lors du test CNA. Les valeurs déterminées ont été considérées comme quantités sous forme solide présentes initialement dans la matrice. Elles sont présentées en mg/kg de matériau sec et elles sont ensuite converties sous forme de concentration en mol/L de l'eau des pores, en raison de la conservation de masse lors du calcul, selon le quotient ci-dessous :

$$So \text{ (mol/L)} = \frac{\text{Quantité maximale extraite (mg/kg)} \times \text{Masse volumique de l'échantillon (kg/m}^3\text{)}}{\text{Masse atomique} \times \text{Porosité} \times 10^6}$$

C. COMPOSITION INITIALE DE L'EAU DES PORES

Pour déterminer les concentrations initiales de l'eau des pores en mol/L, on utilise le test Eau des Pores (EP). Le rapport L/S que l'on trouve dans le monolithe est équivalent à la CAE (Capacité d'Absorption en Eau), c'est à dire le rapport du volume d'eau présent dans la matrice saturée en eau sur la masse sèche du solide. Il suffit donc d'extrapoler les résultats du test EP à un rapport L/S égal à la CAE du monolithe.

Par exemple, la Figure 2 présente la régression des points expérimentaux du test EP pour le matériau CPA pour les éléments Na, K, Cl, Ca et Pb.

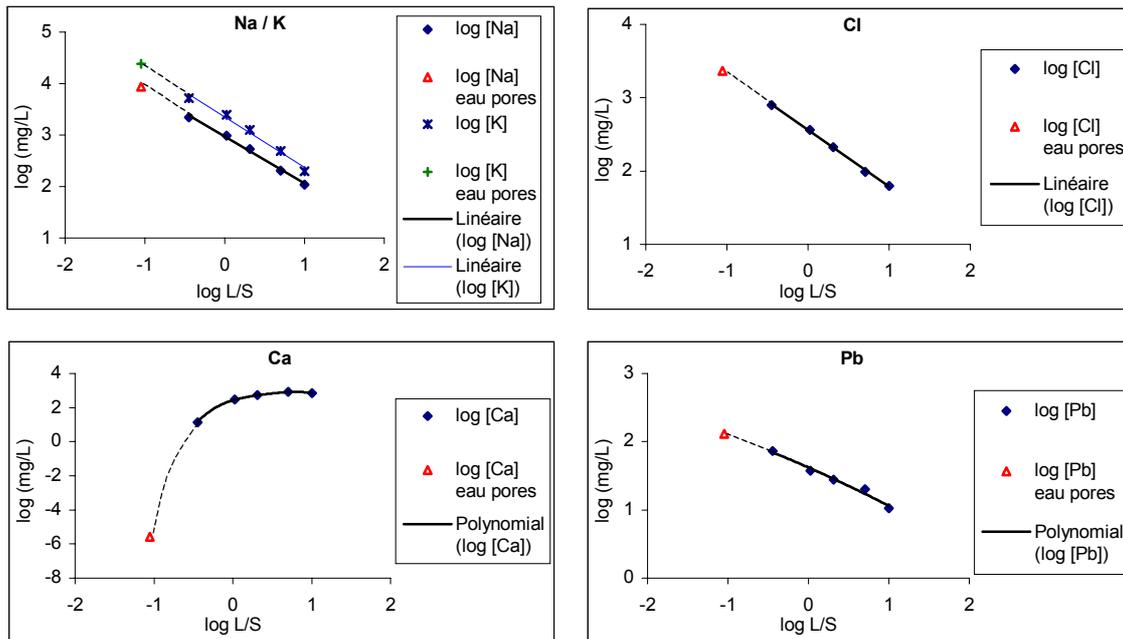


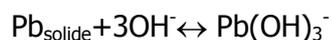
Figure 2 : Détermination des concentrations dans l'eau des pores du matériau CPA

Le L/S équivalent à la CAE ou L/S de l'eau des pores est égal à 0.089 mL/g du matériau sec (log L/S = -1.05). Les points correspondant à cette valeur sont obtenus par l'extrapolation des courbes de régression.

D. CONSTANTES D'EQUILIBRE

Faute de connaissances approfondies de la spéciation chimique du plomb dans une matrice de ciment, la prise en compte des valeurs théoriques des constantes d'équilibre risque de fausser les résultats de simulation par rapport aux conditions expérimentales. L'utilisation des données expérimentales de solubilité du plomb en fonction du pH obtenues à partir des résultats des tests CNA, EP et FMM semble plus appropriée.

Nous avons considéré dans le modèle que le pH dans l'eau des pores et dans l'éluat étant très basique, le plomb ne se présente que sous forme ionique $Pb(OH)_3^-$ décrite par l'équilibre suivant (dans lequel la stœchiométrie n'est pas considérée):



Un exemple d'une régression (en Microsoft EXCEL) des résultats sur la solubilité du plomb en fonction du pH pour les matériaux CPA est présenté dans la figure 3. Les points représentent les données expérimentales obtenues par les tests CNA, EP et FMM et la courbe présente le polynôme de régression $\log[\text{Pb}]_{\text{mol/L}} = f(\text{pH})$.

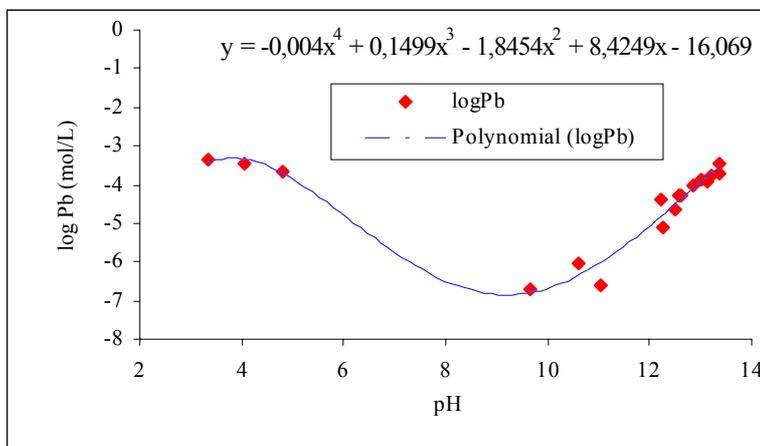


Figure 3 : Régression de la solubilité du Pb en fonction du pH

L'équation polynomiale est justifiée. Cette équation sera ensuite introduite dans le modèle pour le calcul de la concentration à équilibre en fonction du pH, lui-même calculé simultanément par l'équation de l'électroneutralité.

Les constantes utilisées pour d'autres équilibres sont saisies à partir des valeurs de la littérature.

E. COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Les coefficients de diffusion des espèces considérées sont obtenus par ajustement des résultats de simulation sur les données expérimentales obtenues par le test de lixiviation dynamique TLM. Les valeurs retenues sont celles qui présentent la meilleure coïncidence entre les points expérimentaux du test TLM et ceux de la simulation. En raison du temps de calcul très important, une optimisation numérique des paramètres identifiés (coefficients de diffusion) n'est pas envisageable.

Nous avons, par conséquent, procédé comme suit :

- ✓ Les coefficients de diffusion des éléments solubles Na+K et Cl ont été déterminés par optimisation en employant un modèle simple constitué uniquement des équations de transfert, sans réaction chimique et sans calcul du pH,
- ✓ Dans le modèle complexe, contenant les coefficients de diffusion déjà ajustés pour les éléments solubles, différentes valeurs de coefficients de diffusion ont été utilisées pour le Ca, le Pb et le sulfate. Les valeurs permettant la meilleure concordance entre les concentrations calculées et les concentrations expérimentales ont été retenues.

La résolution du modèle permet de déterminer dans l'eau des pores et dans le lixiviat :

- ✓ les profils de concentration globale des espèces solubles dans l'eau des pores $C(z, t)$ et dans l'éluat $C'(t)$,
- ✓ la spéciation à chaque endroit dans la matrice et dans l'éluat,
- ✓ l'évolution des phases solides dans la matrice $S(z, t)$ et dans l'éluat $S'(t)$.

III/ LIMITES DU MODELE

A. LIMITES D'APPLICATION

- ✓ Le modèle a été conçu pour l'évaluation du relargage des espèces chimiques minérales contenues dans des matériaux monolithiques à base de liants hydrauliques.
- ✓ Les espèces considérées sont : Na, K, Cl, Ca et un métal amphotère dont la solubilisation dépend du pH (comme par exemple Pb ou Zn).
- ✓ Il est destiné à simuler les résultats du test TLM.

B. EXTENSION DE L'UTILISATION DU MODELE

- ✓ Prise en compte de la dissolution en surface du matériau en contact avec le lixiviat.
- ✓ Simulation de scénarios d'utilisation/stockage des matériaux dans les conditions suivantes :
 - Matériau saturé en eau et différents types de contact avec l'eau :
 - écoulement de l'eau
 - faibles ratios L/S
 - Carbonatation du matériau à travers un lixiviat carbonaté (carbonatation en milieu saturé en eau).
 - Dimensions de l'ouvrage et échelle de temps industrielles.

C. LIMITES D'UTILISATION

Il s'agit ici de performances de calcul obtenues avec le mode de résolution du modèle mis en œuvre sous MATLAB. Les limites en sont :

- ✓ Temps de calcul important, voire très important lorsqu'on augmente le nombre d'espèces chimiques considérées.
- ✓ Temps de calcul croissant avec la précision numérique des résultats.
- ✓ Impossibilité d'une optimisation automatique et simultanée de tous les paramètres (coefficients de diffusion) en raison :
 - de la complexité des fonctions mathématiques et la présence d'optimums locaux,
 - du temps de calcul.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION DE LA SURFACE

I/	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	27
A.	RAPPEL DES PHENOMENES DE RELARGAGE	27
1.	Dissolution de la surface.....	27
2.	Lessivage (« surface wash-off »).....	27
3.	Diffusion.....	27
B.	MECANISMES	28
C.	SELECTIVITE DE DISSOLUTION	28
D.	CINETIQUE DE DISSOLUTION.....	29
E.	CONSEQUENCES DU PHENOMENE.....	29
II/	MODELISATION : AJOUT DU TERME DE DISSOLUTION DE LA SURFACE	30
III/	VALIDATION	31
A.	MATERIAU A ETUDIER.....	31
B.	RESULTATS DE L'APPLICATION DE LA BOITE A OUTILS ET DE LA MODELISATION.	32
C.	ETUDE EXPERIMENTALE COMPLEMENTAIRE.....	35
1.	Protocole expérimental	35
2.	Résultats expérimentaux.....	36
3.	Résultats de simulation.....	38

I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Concernant l'influence de la contribution de la surface sur le comportement à la lixiviation des matériaux à base de liants hydrauliques et le relargage des constituants et particulièrement des polluants, il existe très peu de données bibliographiques.

A. RAPPEL DES PHENOMENES DE RELARGAGE

Un milieu poreux (déchets solidifiés/stabilisés ou massif de déchets granulaires) consiste en plusieurs phases solides, une phase gazeuse (air dans les pores) et éventuellement une phase liquide appelée eau des pores. Les espèces chimiques considérées pour la lixiviation sont initialement présentes dans le déchet sous forme solide ou mobile (sous forme d'ions dans l'eau des pores).

Les mécanismes de transfert de matière qui pourraient avoir lieu pendant les processus de lixiviation sont présentés dans la figure 4. Ce schéma représente, en unidimensionnel, les interactions et le transport de nombreuses espèces chimiques i en fonction de la distance x et du temps t . Les réactions chimiques de transformation entre la forme immobile S_i et la forme mobile C_i peuvent être la précipitation/dissolution, l'adsorption/désorption et l'échange d'ions. Ces réactions sont considérées à l'équilibre thermodynamique.

D'après la figure 4, les mécanismes de transfert des constituants dans la matrice vers la solution de lixiviation se regroupent principalement en trois catégories :

- ✓ Dissolution de la surface,
- ✓ Lessivage,
- ✓ Diffusion.

1. DISSOLUTION DE LA SURFACE

La solubilité des espèces constitutives entraîne la dissolution de la surface de la matrice. Ce processus est relativement plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice.

2. LESSIVAGE (« SURFACE WASH-OFF »)

Du fait du procédé de conditionnement ou de la fabrication des matériaux, leur surface peut être couverte par une couche contenant des produits relativement solubles. Lors d'un premier contact avec une solution de lixiviation, cette couche peut se dissoudre.

3. DIFFUSION

Lorsque la matrice poreuse est en contact avec l'eau ou une solution, deux phénomènes principaux se produisent :

- ✓ Diffusion des espèces solubles de la matrice vers la solution extérieure du fait des gradients de concentration,

- ✓ Réaction chimique dans la matrice et dans la solution extérieure.

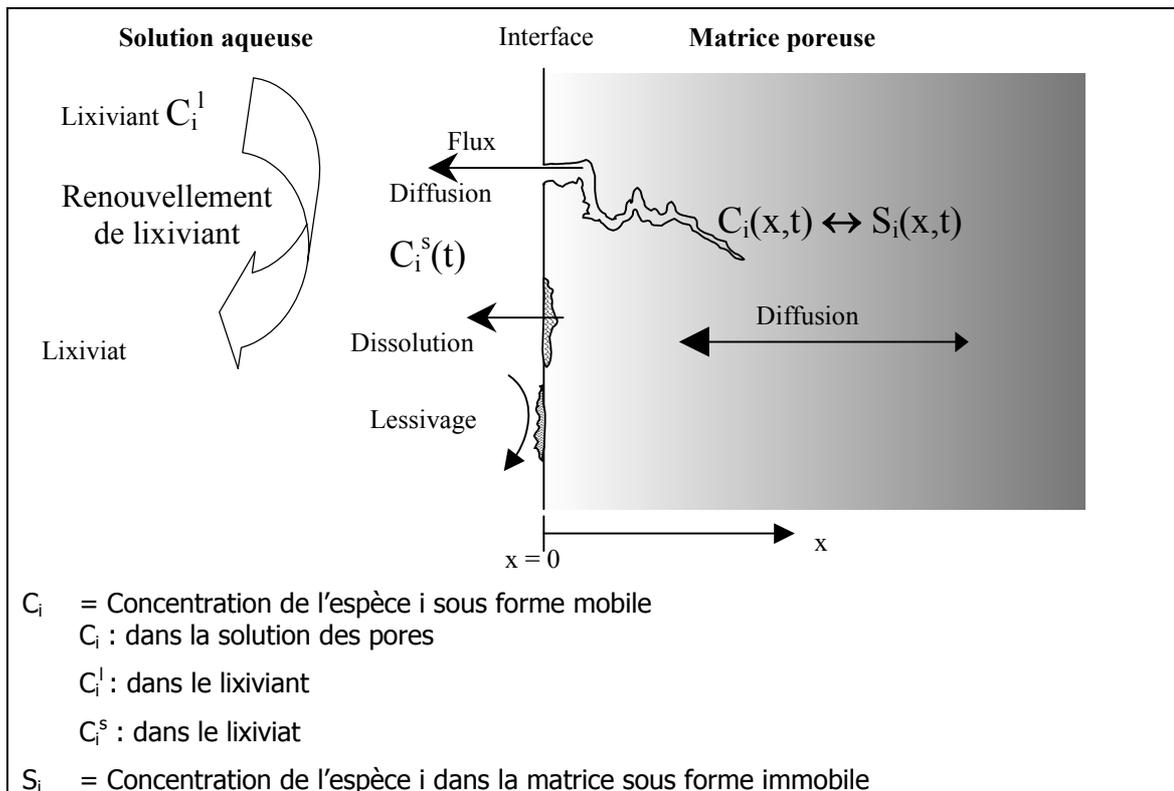


Figure 4 : Présentation schématique des mécanismes de transfert de matière

Le modèle proposé lors du contrat précédent ne prend en compte que le phénomène de diffusion et les réactions chimiques. Le phénomène de dissolution de la surface de contact a été observé au cours de la modélisation des résultats de différentes lixiviations (TLM avec L/S différents) des matériaux à base de CPA CEM I, CPJ CEM II et Liants Routiers.

B. MECANISMES

On trouve peu de données bibliographiques sur les mécanismes de la dissolution de la surface. Cependant, une hypothèse est émise ici. Lors du contact avec une solution de lixiviation d'un matériau poreux contenant des espèces solubles, ces dernières se situant à la surface peuvent se dissoudre d'une part dans la solution des pores et d'autre part directement dans la solution de lixiviation à des vitesses différentes. C'est particulièrement vrai pour les espèces dont la solubilité est limitée dans l'eau des pores. Ce phénomène a été observé dans le cas du relargage du calcium à partir de matériaux contenant du gypse.

C. SELECTIVITE DE DISSOLUTION

L'évolution structurelle de la couche surfacique de matrice ciment lixiviée à l'eau déminéralisée a été étudiée par Faucon et al. Une dissolution sélective a été observée.

C'est-à-dire que la quantité de portlandite diminue : 75 % de la masse initialement présente dans la couche surfacique se dissout.

D. CINÉTIQUE DE DISSOLUTION

La cinétique de dissolution dépend de plusieurs facteurs : agitation, température, force ionique du lixiviant, propriétés physiques du matériau, etc.

La cinétique de dissolution d'un corps minéral suit la loi d'ordre zéro :

$$r = \frac{dC}{dt} = kA$$

où r est le taux de dissolution (dissolution rate) [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]

k est la constante de réaction (the reaction rate constant) [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]

A est l'aire surfacique du minéral [m^2]

E. CONSEQUENCES DU PHENOMENE

La dissolution des espèces solubles et peu solubles telles que la portlandite et les C-S-H rend le matériau plus poreux. Andrade et al. ont distingué deux zones de différents coefficients de diffusion du chlorure dans le matériau lixivié : la zone surfacique présente une porosité plus grande qu'à l'intérieur. Cette étude a permis de mieux comprendre la différence observée entre les résultats expérimentaux et ceux de simulation.

II/ MODELISATION : AJOUT DU TERME DE DISSOLUTION DE LA SURFACE

Un terme de dissolution de la surface est rajouté dans l'équation de bilan du calcium dans le lixiviat (équation de bilan présentée dans le chapitre I) :

$$\frac{dC'}{dt} = \frac{k_t \cdot \sigma}{V} (C^h - C') - \frac{dS'}{dt} - \frac{Q}{V} (C' - C_e') - \frac{dS^h}{dt} \quad (1)$$

et

$$\frac{dS^h}{dt} = k_d (C' - C'_{sat}) \quad (2)$$

où C'_{sat} est la solubilité du calcium dans les conditions de l'éluat (pH), S^h est la quantité de solide disponible en surface.

k_d est un paramètre de transfert de matière pour la dissolution; il dépend de la surface de contact solide/liquide (aire, rugosité, porosité) et du régime hydrodynamique de l'éluat (stagnant, agité, en écoulement).

La quantité disponible en surface dépend de la concentration en calcium solide S_0 (cf. tableau de paramètres, chapitre II) et de l'épaisseur en surface pouvant être dégradée (en fonction de la rugosité et de la porosité de surface induites par le traitement mécanique du matériau).

III/ VALIDATION

L'expérience acquise dans l'interprétation et la modélisation du comportement des matériaux à base de liants hydrauliques montre que la dissolution en surface devient significative dans les cas suivants :

- ✓ matériaux riches en portlandite,
- ✓ matériaux à faible porosité ($\varepsilon < 0.2$) et relativement riches en portlandite.

A. MATERIAU A ETUDIER

Le matériau étudié est un matériau à base de CPA contenant du Pb. La formulation est présentée dans la tableau 2.

Tableau 2 : Composition du matériau étudié

	Contenu (%)
CPA-CEM I	20
Sable	77.36
NaCl	0.5
PbO	2.14
Eau/Ciment	0.6

L'objectif fixé pour la réalisation du matériau est d'assurer des niveaux de pollution considérés comme plausibles, à savoir d'environ 2% pour l'espèce suivie (Pb).

L'ajout de NaCl permet de suivre le comportement du Na, utilisé comme traceur pour la validation du modèle diffusionnel ainsi que celui des anions Cl⁻.

La fabrication a été réalisée conformément au protocole expérimental habituel inspiré de la norme CEN EN 196-1. Le mélange a été moulé dans un récipient cylindrique de 5 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur. La cure a duré 28 jours.

Les propriétés physiques sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres physiques du matériau

Teneur en eau	7.25 %
Capacité d'absorption en eau	8.95 %
Porosité ouverte à l'eau	18.8 %
Masse volumique	2000 kg/m ³

B. RESULTATS DE L'APPLICATION DE LA BOITE A OUTILS ET DE LA MODELISATION

Le matériau a été caractérisé à l'aide des tests de lixiviation constituant la "boîte à outils" (Rapport : Formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation des matériaux poreux dans des scénarios spécifiés. Contrat RE.CO.R.D.-INSAVALOR n°98-0320) .

Les paramètres physico-chimiques nécessaires pour la simulation sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres physiques, Coefficients de diffusion et Concentration initiale dans le lixiviant

Volume de lixiviant (m ³)	Surface d'échange (m ²)	Hauteur équivalente (m)	Éléments	C ₀ (mol/L)*	S ₀ (mol/L de pores)**	C ₀ ' (mol/L)§	Coefficient de diffusion (m ² /s)
2.0×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	1.04×10 ⁻²	Ca	0	8	0	10×10 ⁻¹²
			Pb	0	0.5	0	5×10 ⁻¹²
			Na+K	1.3	0	0	8×10 ⁻¹²
			Cl	0.5	0	0	8×10 ⁻¹²

* Concentration initiale de l'eau des pores, ** Concentration initiale sous forme solide, § Concentration initiale dans le lixiviant

La solubilisation du Pb en fonction du pH (test CNA) est présentée dans la figure 5.

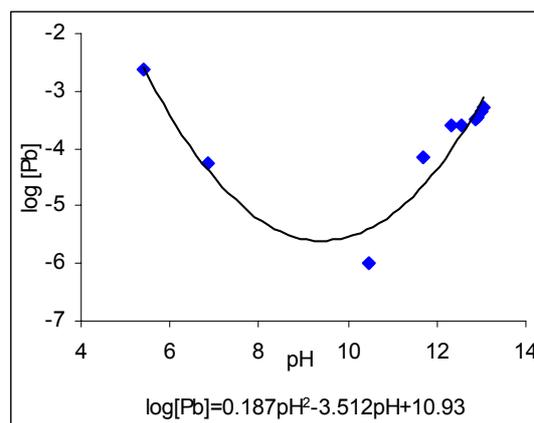


Figure 5 : Régression de la solubilité du Pb en fonction du pH

Les résultats expérimentaux et de simulation du test TLM sont présentés dans les figures 6 et 7.

- La figure 6 présente les valeurs de pH et les concentrations des éléments en mmol/L en fonction du temps pour les deux essais expérimentaux effectués et pour la simulation.

- La figure 7 montre les flux expérimentaux et simulés. Une bonne concordance est observée pour les éléments solubles.

Dans le cas du calcium (figure 7) et du pH (figure 6), nous avons représenté, avec les données expérimentales, la simulation sans la prise en compte de la dissolution en surface et la simulation avec la prise en compte de la dissolution de la surface.

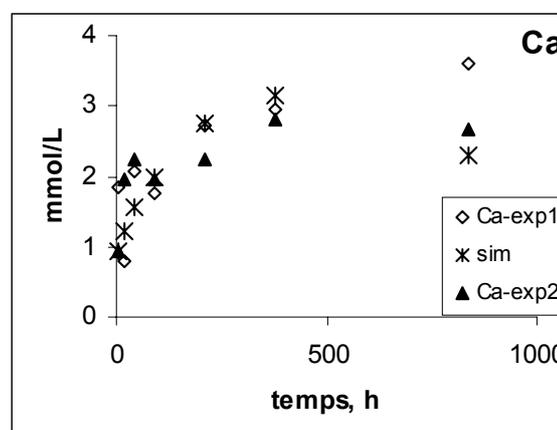
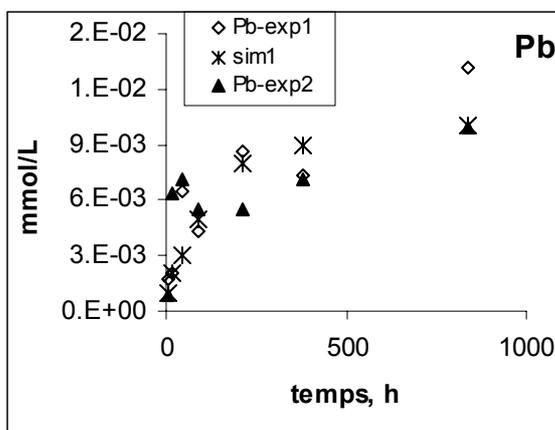
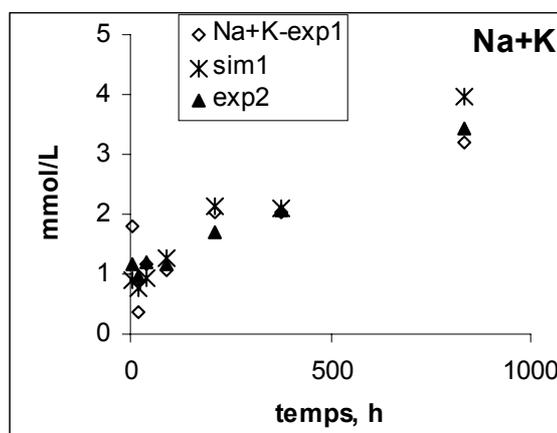
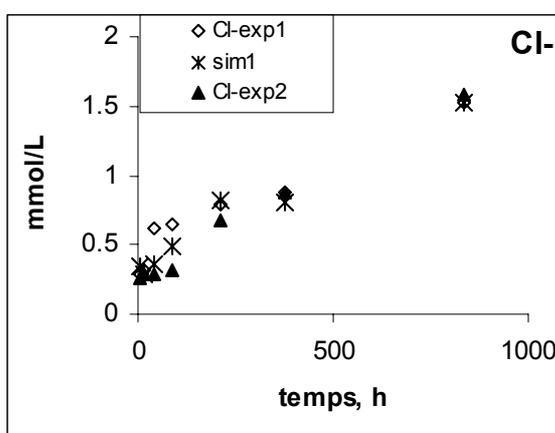
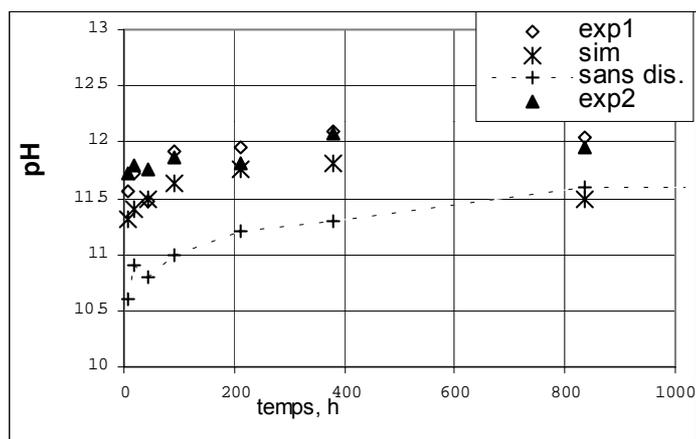
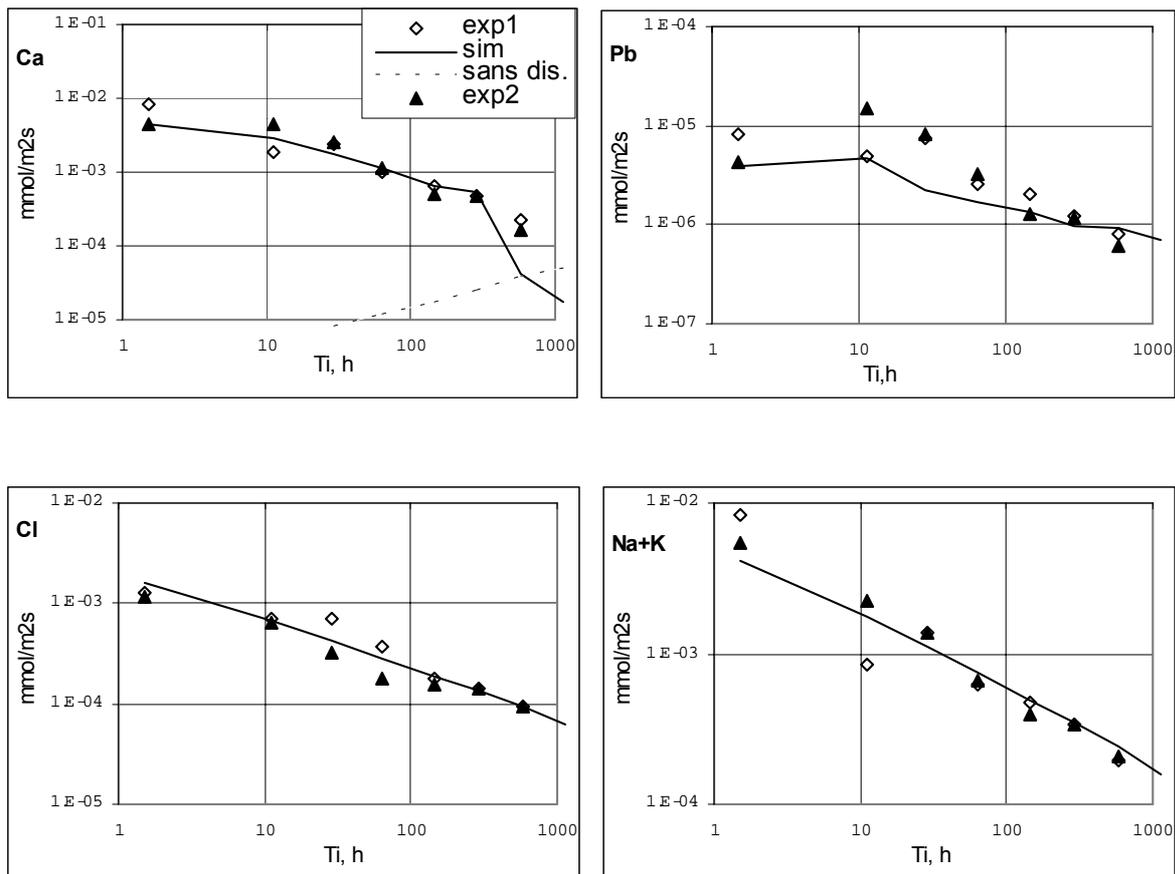


Figure 6 : pH et Concentrations expérimentales et simulées [matériau CPA-test TLM]



**Figure 7 : Flux expérimentaux et simulés
[matériau CPA- test TLM]**

C. ETUDE EXPERIMENTALE COMPLEMENTAIRE

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de mieux mettre en évidence le phénomène de dissolution en surface.

Des blocs de matériaux ont été mis en contact avec de l'eau déminéralisée avec un renouvellement permanent (débit constant).

1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les éprouvettes soumises à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé, mesurées et pesées. Deux types d'éprouvettes ont été tronçonnées:

- ✓ Une éprouvette de 5 cm de diamètre et de 2.5 cm de hauteur, de masse 111.83 g. Un film polymère a été appliqué sur la surface latérale et la surface inférieure pour obtenir une seule surface de contact (surface supérieure).
- ✓ Quatre éprouvettes de 5 cm de diamètre et de 0.6 cm de hauteur, de masse totale 111.93 g. Le film polymère a été appliqué sur la surface latérale de chaque échantillon pour obtenir deux surfaces de contact.

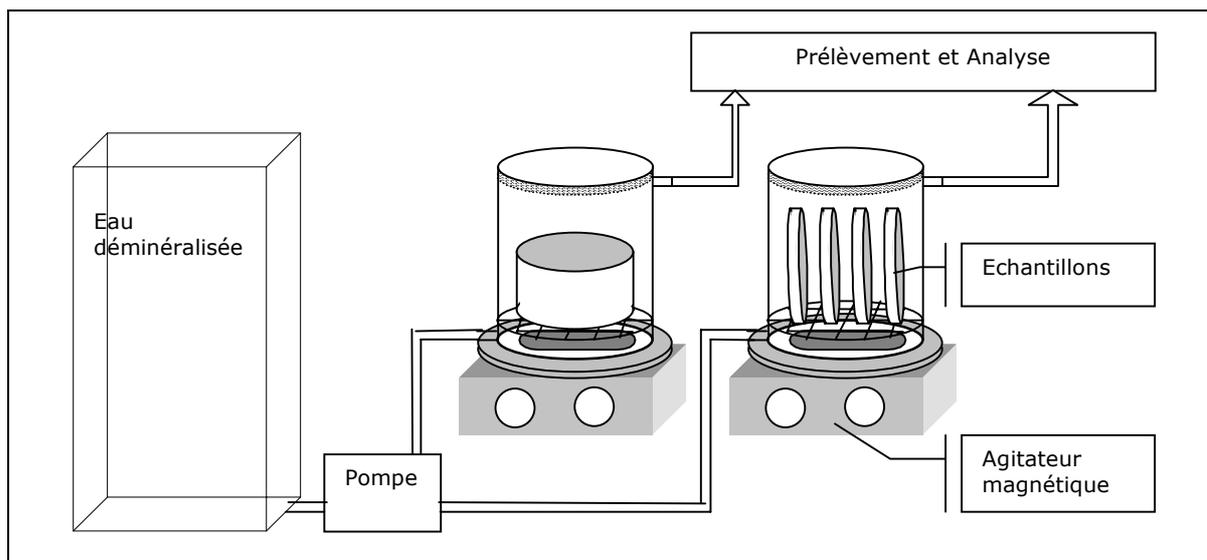


Figure 8 : Présentation schématique de la plate-forme expérimentale

Le lixiviant (de l'eau déminéralisée) est introduit dans un rapport volume de Liquide/Surface du bloc (L/S) de $9.81 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ et de $1.23 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$.

Les éprouvettes sont introduites dans des flacons et posées sur une grille à 2 cm du fond pour permettre la circulation du lixiviant et donc le transfert de matière. Les flacons sont soigneusement fermés pour éviter au maximum l'admission d'air (et donc la carbonatation) et l'évaporation des solutions.

Le lixiviant est introduit par le bas du flacon à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit constant de 90 mL/h. Le rythme de prélèvement de la solution est imposé par les temps cumulé de contact éprouvettes/solution qui sont successivement 0.7 heure, 1.4 heures, 2 heures, 4 heures, 8.5 heures, 24 heures, 3 jours, 7 jours et 15 jours et 49 jours. On obtient ainsi 10 solutions dont il faut mesurer les paramètres physico-chimiques et déterminer la composition.

A chaque renouvellement de solution, la solution de lixiviation est récupérée, filtrée à $0.45 \mu\text{m}$.

Dans un premier temps, on mesure les paramètres physico-chimiques des éluats : le pH, la conductivité et la température. La solution est ensuite séparée en deux parties :

- ✓ La première est acidifiée à $\text{pH} < 2$ à l'acide nitrique 65% pour l'analyse des cations (Na, K, Ca, Pb). Les flacons sont gardés à température ambiante à l'abri de l'air et la lumière.
- ✓ La seconde est utilisée pour le dosage de chlorure.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux sont présentés dans l'annexe 1. Les graphiques suivants montrent les valeurs des paramètres mesurés en fonction du temps, pour les deux essais (L/S=1.23 et L/S=9.81).

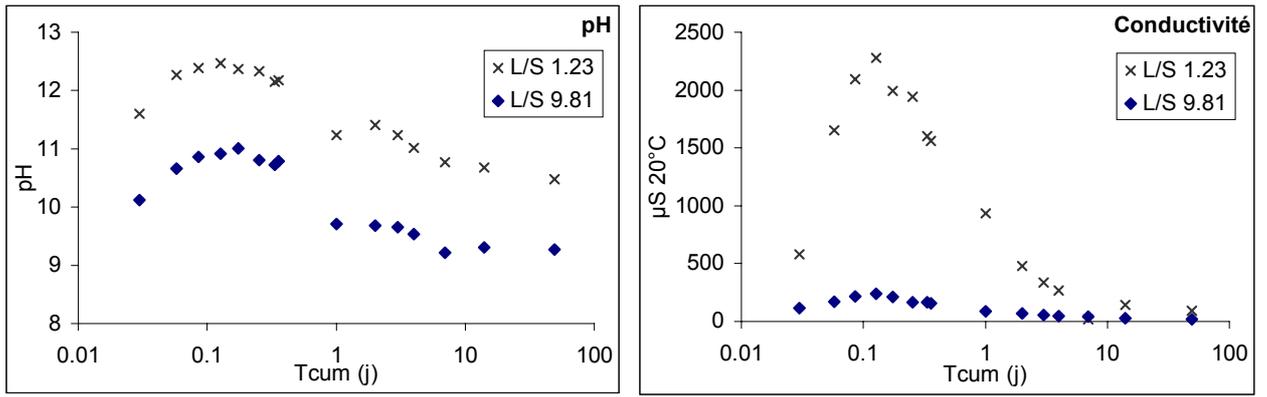


Figure 9 : pH et Conductivité des lixiviats

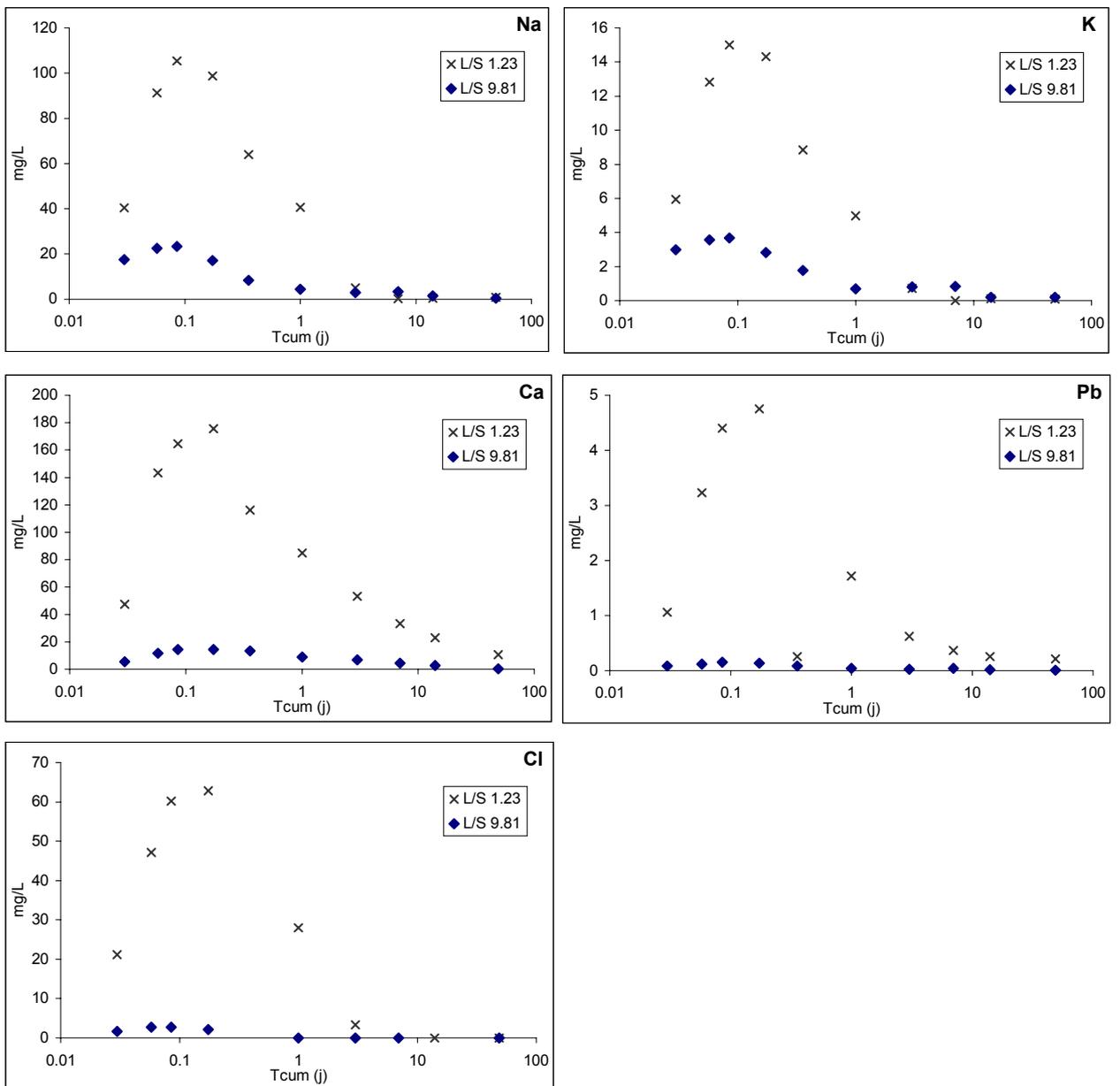


Figure 10 : Concentration des éléments suivis dans les lixiviats

Le pH, la conductivité et la concentration des éléments varient dans le même sens: les valeurs obtenues pour le test L/S 1.23 sont supérieures à celles du test L/S 9.81. Le relargage maximal est observé aux alentours de 3 heures de lixiviation. Un épuisement total du chlorure (concentration < 0.1 mg/L) est observé dans les deux cas.

3. RESULTATS DE SIMULATION

Les valeurs des paramètres expérimentaux (V_{lixiviat} , Surface d'échange, Hauteur équivalente), des contenus initiaux (C_0 et S_0) et des coefficients de diffusion utilisés dans les simulations sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres physiques, Coefficients de diffusion et Concentration initiale dans le lixiviant pour le test L/Sf=1.23 cm

Volume de lixiviat (m ³)	Surface d'échange (m ²)	Hauteur équivalente (m)	Eléments	C_0 (mol/L)*	S_0 (mol/L de pores)**	C_0' (mol/L)§	Coefficient de diffusion (m ² /s)
1.95×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	3×10 ⁻³	Ca	0	8	0	10×10 ⁻¹²
			Pb	0	0.5	0	5×10 ⁻¹²
			Na+K	1.3	0	0	8×10 ⁻¹²
			Cl	0.5	0	0	8×10 ⁻¹²

* Concentration initiale de l'eau des pores, ** Concentration initiale sous forme solide, § Concentration initiale dans le lixiviant

Les résultats des simulations pour le test L/S=1.23 sont présentés dans la figure 11. Une bonne concordance a été obtenue entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales, dans le cas du pH, des concentrations du Na+K, Cl et Pb.

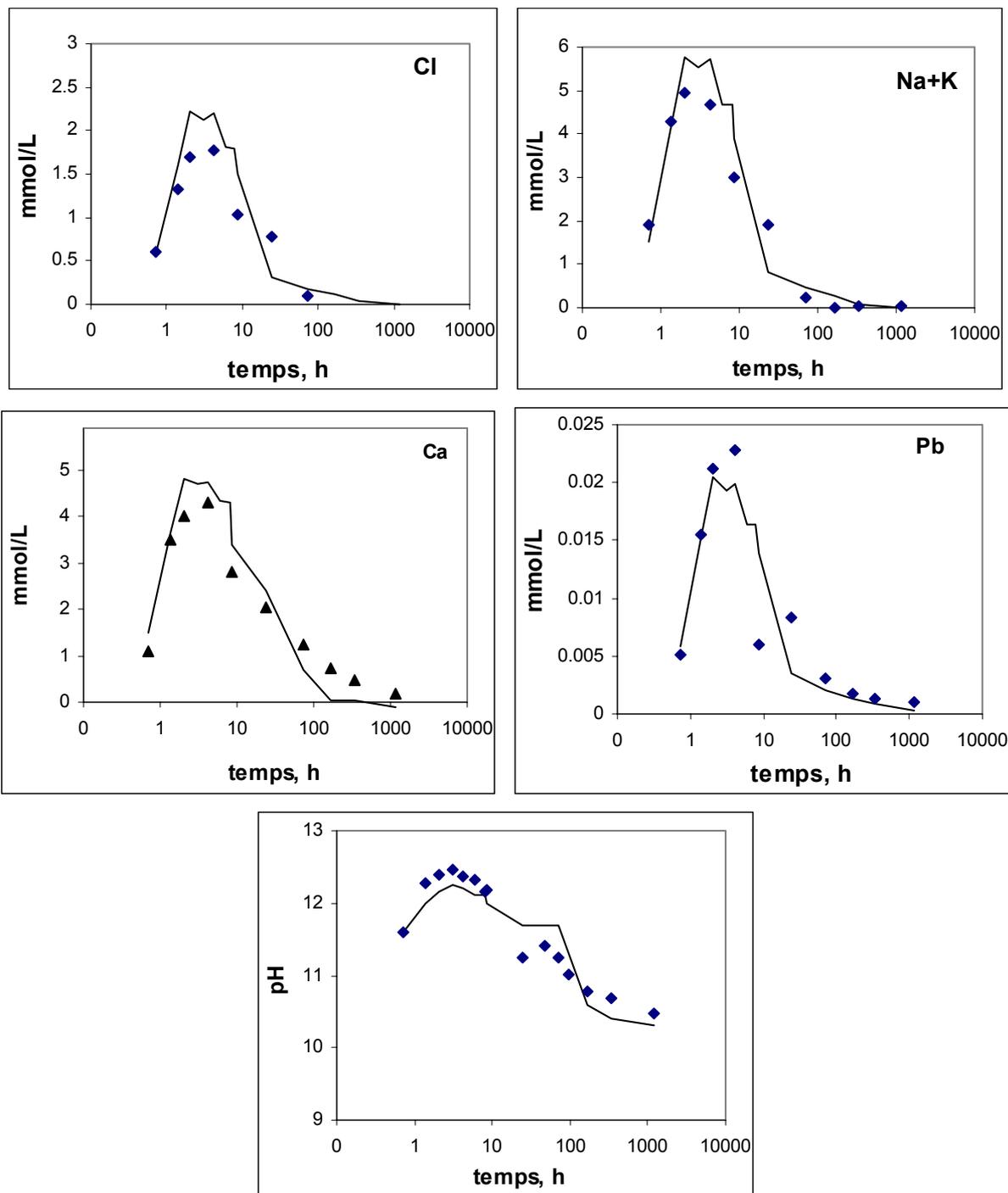


Figure 11 : Résultats expérimentaux et de simulation pour le test $L/Sf=1.23$

Les résultats de simulation pour le test $L/Sf=9.81$ sont présentés dans la figure 12.

Nous avons constaté que le relargage expérimental de Na+K est très important dans ce test alors que le relargage de Cl est très faible. Ces constatations ont été faites à partir de simulations réalisées avec les mêmes paramètres D et Co utilisés pour la simulation du test TLM et $L/Sf=1.23$. Cette observation a été confirmée également par un calcul de

bilan de matière pour le Na+K et Cl dans le cas des deux tests dynamiques. Nous pouvons conclure à une hétérogénéité du matériau utilisé vis-à-vis du contenu en Na+K et Cl. En revanche, le comportement du Ca est similaire pour les deux tests et peut être simulé d'une manière quasi-quantitative par le modèle de dissolution en surface.

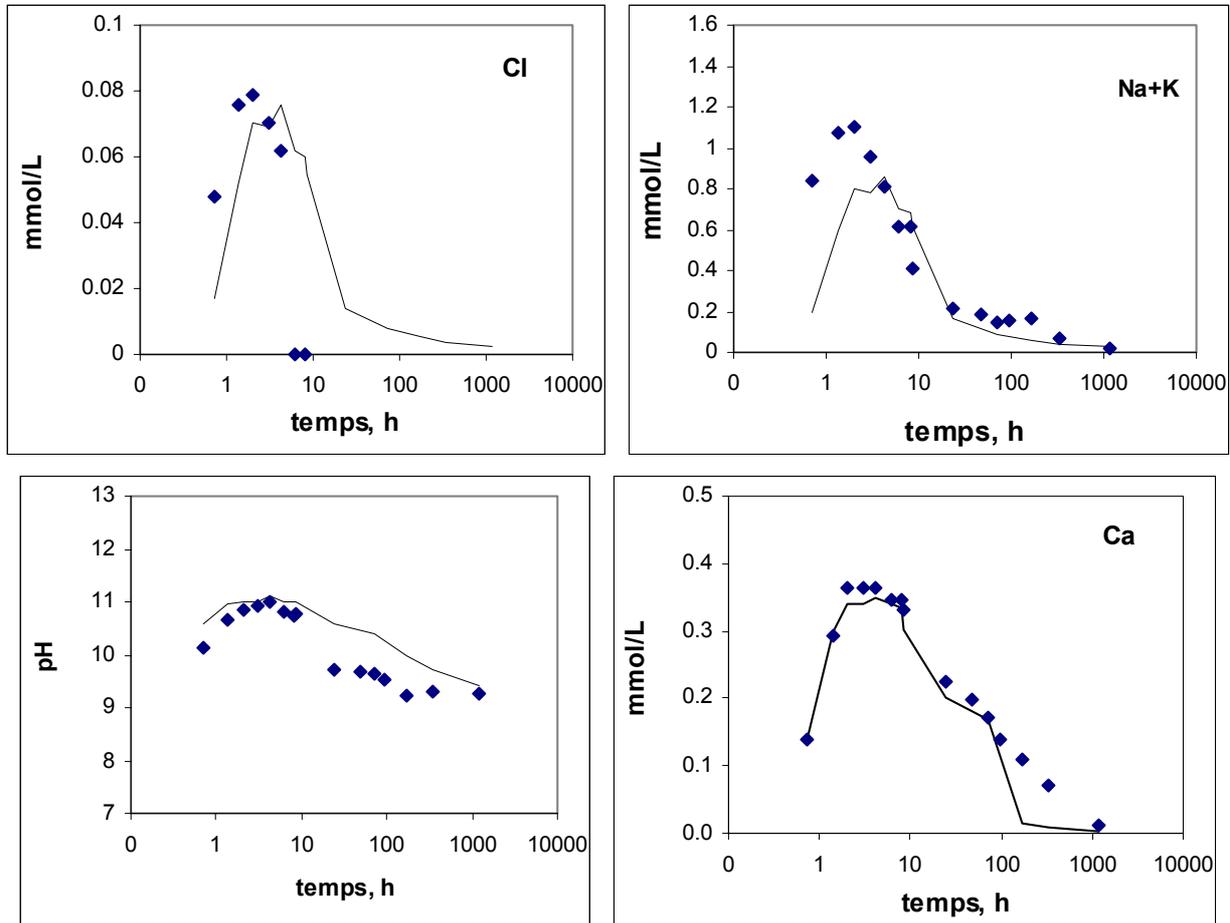


Figure 12 : Résultats expérimentaux et de simulation pour le test L/Sf=9.81

Le modèle a été appliqué dans d'autres cas de lixiviation de matériaux riches en calcium et peu poreux. Ces matériaux ont déjà été étudiés lors d'un précédent contrat : "Formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation des matériaux poreux dans des scénarios spécifiés." Contrat RE.CO.R.D.- INSAVALOR n°98-0320.

Les figures 13 et 14 concernent uniquement les résultats de simulation pour le matériau identifié dans le rapport par "CPJ". Les flux de calcium simulés avec (lignes continues) et sans (pointillées) dissolution de surface ainsi que le pH des lixiviats sont présentés.

En effet, le flux total de calcium se compose d'un flux interne de diffusion et d'un flux externe de dissolution en surface plus important au début du processus de lixiviation.

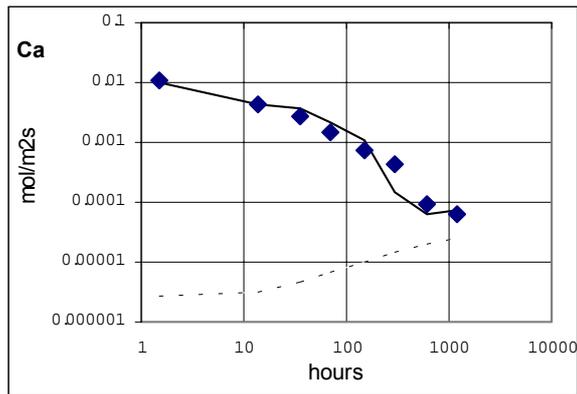
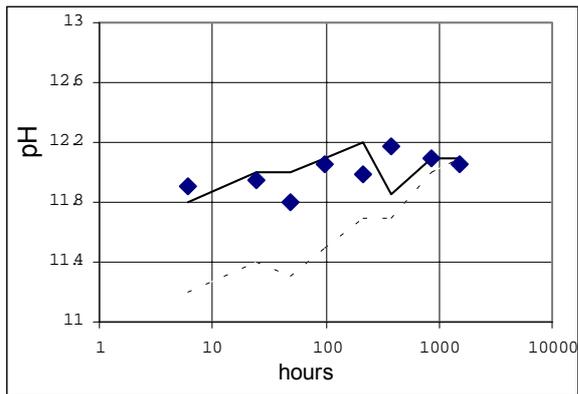


Figure 13 : CPJ : test TLM par une face, L/S=2

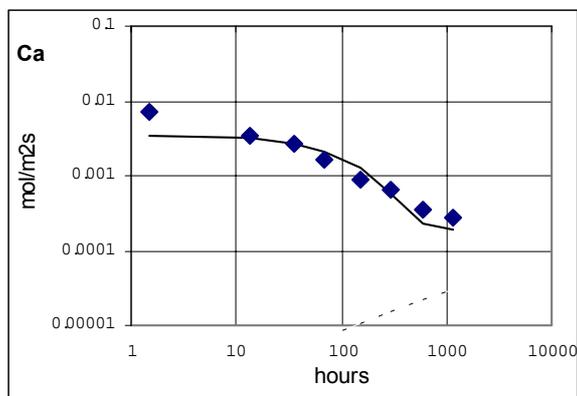
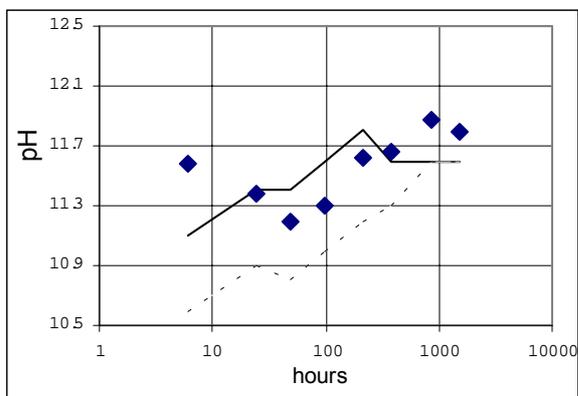


Figure 14 : CPJ : test TLM par une face, L/S=6

CHAPITRE IV

CARBONATATION EN MILIEU SATURE

I/	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	43
A.	MECANISMES DE CARBONATATION	43
1.	Chimie du CO ₂ en phase aqueuse	44
2.	Réaction de carbonatation	44
B.	FACTEURS CONTROLANT LA REACTION	45
C.	CONSEQUENCES DU PHENOMENE.....	46
II/	MODELISATION	47
A.	FORMALISATION DU SCENARIO DE LIXIVIATION	47
B.	LES ESPECES CHIMIQUES.....	48
C.	INTERACTIONS LIXIVIAT/GAZ	49
D.	BILAN MATIÈRE	50
E.	PARAMETRES D'ENTREE	51
III/	VALIDATION	53
A.	MATERIEL ET METHODE.....	53
1.	Le matériau poreux	53
2.	Le scénario	54
B.	APPLICATION DU MODELE.....	55
IV/	RESULTATS ET DISCUSSION.....	57
V/	SIMULATION DE SCENARIOS D'UTILISATION A LONG TERME.....	60
VI/	CONCLUSIONS	63

I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La carbonatation d'un matériau à base de ciment est la réaction entre le CO_2 atmosphérique et les ions hydroxydes conduisant à la précipitation de carbonates de calcium ou d'autres cations (plomb, zinc,..). Cette réaction est considérée comme le premier phénomène influençant la nature chimique de matériaux à base de liants hydrauliques dans un milieu naturel. En effet, la carbonatation de la portlandite et d'autres composés hydratés susceptibles de se carbonater formés lors de l'hydratation des phases du ciment provoque la baisse du pH de la solution interstitielle (eau des pores) et le colmatage partiel de celui-ci à proximité de la surface d'échange.

A. MECANISMES DE CARBONATATION

La carbonatation est une réaction qui a lieu en milieu aqueux, par réaction du dioxyde de carbone dissous dans la solution des pores avec les composés susceptibles de se carbonater en solution. Le mécanisme de la réaction de carbonatation est relativement complexe. Les processus physico-chimiques impliqués dans la carbonatation sont :

- 1) La diffusion du CO_2 atmosphérique vers la phase gazeuse des pores de matériaux,
- 2) La dissolution du solide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau des pores et la diffusion de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous dans la phase aqueuse des pores,
- 3) La diffusion et la dissolution du CO_2 dans l'eau des pores et sa réaction avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous,
- 4) La réaction du CO_2 avec d'éventuels autres constituants susceptibles de se carbonater,
- 5) La réduction du volume des pores due à la précipitation des produits de carbonatation.

1. CHIMIE DU CO₂ EN PHASE AQUEUSE

En fonction du pH de la solution, le CO₂ est présent sous trois formes différentes comme illustré par la figure 15.

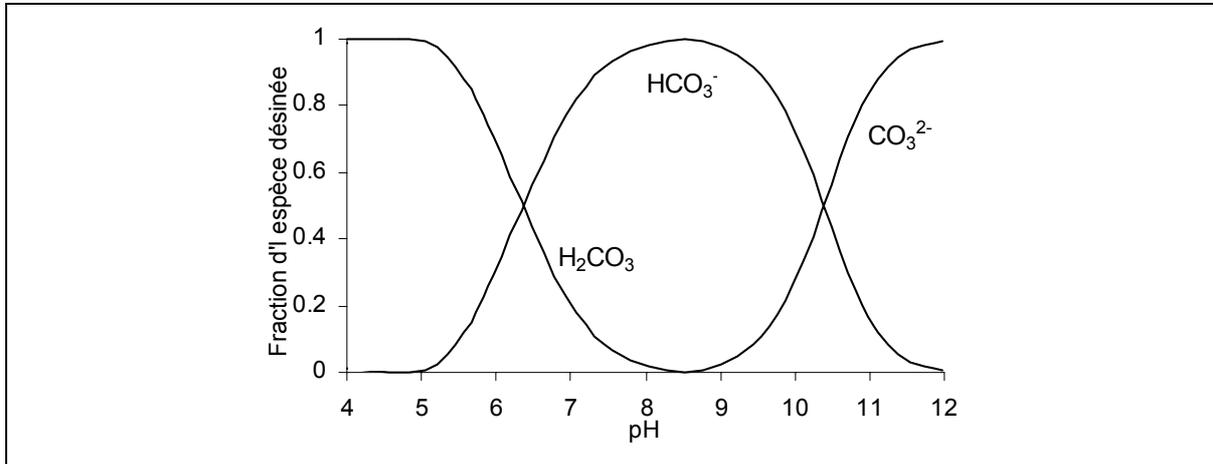


Figure 15 : Différentes formes de CO₂ selon le pH (fraction de l'espèce considérée (axe des ordonnées))

Dans les solutions dont le pH est inférieur à 5, le CO₂ se dissout et forme de l'acide carbonique :



Dans les solutions dont le pH est compris entre 5 et 8, l'acide carbonique se dissocie selon l'équilibre :

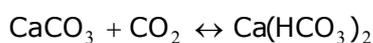
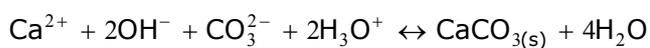
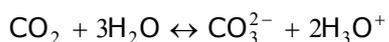
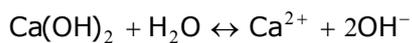


Si le pH de la solution est supérieur à 9, l'ion carbonate est une espèce majoritaire :



2. REACTION DE CARBONATATION

Dans le cas de l'eau des pores des matrices à base de liants hydrauliques, le pH est généralement supérieur à 12, la réaction de carbonatation a lieu selon la stœchiométrie suivante :



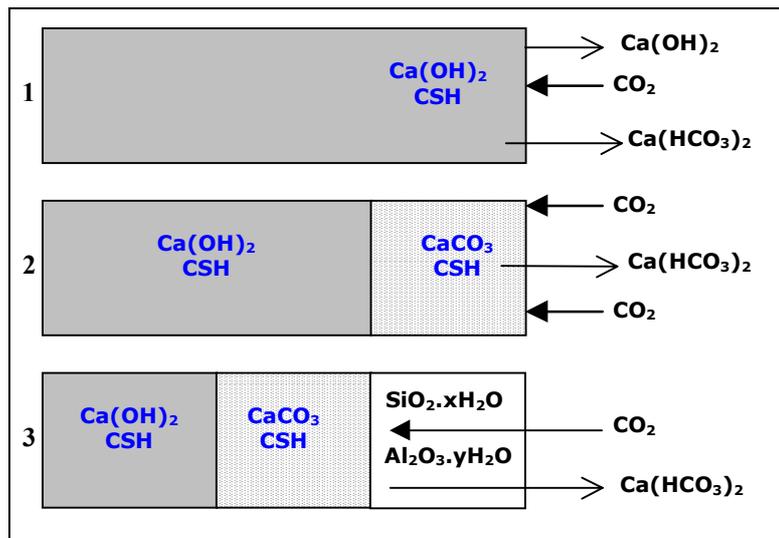


Figure 16 : Réaction de carbonatation d'un matériau à base de ciment d'après GRUBE

Grube et al. ont montré que le CO_2 se dissout d'abord dans l'eau et entraîne la formation d'une couche fine de carbonate de calcium (CaCO_3) dans le matériau à proximité de la surface. Un nouvel apport de CO_2 va dissoudre le CaCO_3 pour former $\text{Ca(HCO}_3)_2$ qui sera ensuite lixivié par l'eau. La carbonatation des C-S-H suit le même processus, mais il subsistera une couche de gel contenant l'hydroxyde de silice hydraté et l'oxyde d'aluminium (figure 16). Ce gel n'est pas particulièrement stable. Il peut s'altérer facilement en raison de la faible cohésion avec la structure du matériau.

La littérature ne mentionne pas la sélectivité des composés susceptibles de se carbonater (l'ordre dans lequel les différents composés sont affectés par la carbonatation).

B. FACTEURS CONTROLANT LA REACTION

Le taux de carbonatation d'un matériau à base de liants hydrauliques dépend des caractéristiques intrinsèques au matériau (i.e. nature du ciment, rapport Eau/Ciment, porosité, condition de cure) et de facteurs liés à l'environnement extérieur (température, humidité, teneur en CO_2).

- ✓ Effet de la dimension des pores

Une grande porosité augmentera la diffusion du CO_2 vers l'intérieur du matériau et favorisera la carbonatation.

- ✓ Effet de l'humidité

Pour une valeur donnée de l'humidité relative, les parois des pores seront couvertes par un film aqueux. Si f est une fraction volumétrique qui est la somme de la fraction volumétrique des pores remplis par l'eau et de celle des films aqueux, le reste de volume des pores est égal à $1-f$. Cette fraction $1-f$ est disponible pour la diffusion du gaz CO_2 . Elle diminue considérablement quand l'humidité ambiante augmente. Il y a donc un optimum d'humidité favorable à la carbonatation.

- ✓ Teneur en CO_2 de l'atmosphère

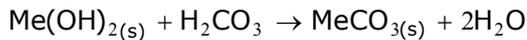
Le taux de carbonatation est proportionnel à la concentration en CO₂ dans l'atmosphère.

C. CONSEQUENCES DU PHENOMENE

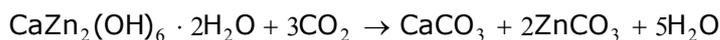
Le premier effet de la carbonatation sur les propriétés de matériaux à base de liants hydrauliques est la neutralisation partielle et progressive de la matrice par la conversion des hydroxydes en carbonates. Le pH de la solution des pores d'une matrice à base de ciment est de 12.5. La transformation de Ca(OH)₂ en CaCO₃ conduit à une baisse de 2-3 unités de pH de l'eau des pores. Dans la zone carbonatée, le pH de l'eau des pores est alors proche de 8. Cela va conduire à des transformations (précipitation/dissolution) des espèces dont la solubilité dépend du pH.

La carbonatation a aussi un effet considérable sur les propriétés physiques associées au transfert de matière, en l'occurrence une réduction de la taille des pores et de la porosité de la surface exposée à la lixiviation. La réduction de la taille des pores conduit à la diminution de la perméabilité à l'eau et l'augmentation de la résistance mécanique.

Les métaux contenus dans le matériau susceptible de se carbonater peuvent aussi être carbonatés et précipitent sous forme de carbonates, très peu solubles, selon la réaction :



Par exemple, la carbonatation du zinc a été étudiée et a montré la formation du Zn(CO)₃ :



II/ MODELISATION

A. FORMALISATION DU SCENARIO DE LIXIVIATION

Le scénario d'utilisation du matériau monolithique poreux décrit les conditions du processus de lixiviation, telles que la composition chimique initiale et le renouvellement du lixiviat, les interactions gaz/liquide/solide, la taille du bloc, etc. Schématiquement, le matériau poreux contenant les déchets solidifiés est supposé placé dans un réservoir (figure 17) et noyé dans une solution aqueuse (le lixiviat) elle-même en contact avec une atmosphère gazeuse. Lorsque le matériau sec est immergé dans l'eau, des processus de dissolution/précipitation à l'interface solide/eau des pores accompagnés de réactions chimiques en phase aqueuse commencent. En même temps, les espèces chimiques solubles migrent dans les pores entre le cœur et la surface du matériau et se retrouvent dans le lixiviat extérieur au matériau.

D'autre part, le lixiviat est lui aussi un milieu complexe du point de vue chimique. Son temps de contact avec le matériau est un paramètre important pour l'évolution du système.

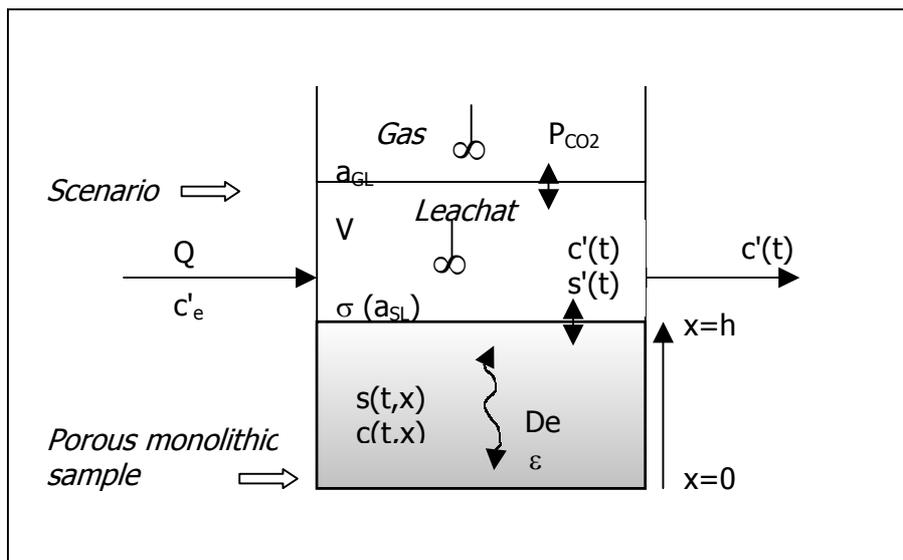


Figure 17 : Schéma simplifié du système matériau - scénario de lixiviation

(se reporter au tableau 11, page 64 : notations pour l'explication des symboles)

Pour la formalisation du scénario, il est nécessaire d'identifier les principales espèces chimiques, les principales réactions et les principaux équilibres de phases dans le système, ainsi que les principaux mécanismes de transport qui interviennent.

La modélisation du flux polluant émis par un tel système de lixiviation, très complexe du point de vue physico-chimique, nécessite l'emploi d'hypothèses simplificatrices. Dans les cas étudiés, nous considérons comme satisfaisantes les hypothèses simplificatrices

suivantes :

- ✓ La matrice poreuse est homogène du point de vue chimique. Placée dans le réservoir, elle est saturée en eau.
- ✓ Les mêmes espèces chimiques et les mêmes réactions chimiques se retrouvent dans la matrice poreuse et dans le lixiviant.
- ✓ Le transport des espèces dissoutes dans l'eau des pores du matériau est diffusionnel et le milieu est isotrope. La composition chimique en phase solide et dans l'eau des pores évolue en temps et en espace par rapport à l'interface liquide/solide.
- ✓ On considère que le lixiviant est parfaitement agité et que sa composition est homogène et évolue en temps. Le transport dans le lixiviant est convectif.

B. LES ESPECES CHIMIQUES

Nous définissons pour chaque cas étudié une base restreinte d'éléments chimiques. Cette base se compose d'éléments spécifiques de constitution de la matrice poreuse et de polluants suivis ainsi que d'éléments initialement présents dans le lixiviant. La spéciation des éléments est déterminée par l'ensemble des réactions chimiques dans le système considéré. Pour les matériaux étudiés, préparés à base de liants hydrauliques, nous considérons des réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation.

Pour les éléments chimiques pris en compte on identifie des espèces chimiques mobiles (solubilisées) et immobiles (phases solides). Le bilan de matière dans le système est réalisé pour chaque élément de la base restreinte. Du point de vue chimique, le système se compose donc de :

- ✓ I éléments dont la concentration totale en espèces mobiles est c_i ; $i=1, \dots, I$,
- ✓ J espèces mobiles de concentration q_j , $j=1, \dots, J$. Les espèces mobiles diffusent dans les pores sous l'effet du gradient de concentration. Dans le lixiviant leur transport est convectif,
- ✓ N phases solides de concentration s_n , $n=1, \dots, N$.

Les concentrations dans la matrice poreuse (c , q , s) sont exprimées en mol/m^3 de volume poreux. Les concentrations dans le lixiviant (solution à l'extérieur du système poreux), notées par c' , q' , s' , sont exprimées en mol/m^3 de lixiviant.

A titre d'exemple, pour le calcium contenu dans le matériau, nous faisons intervenir le calcium contenu dans la portlandite solide (concentration s) et celui solubilisé en concentration c_{Ca} (dosable analytiquement sous la forme du Ca total). Le calcium solubilisé (mobile) se retrouve majoritairement dans deux espèces, Ca^{++} et sa forme complexée $\text{Ca}(\text{OH})^+$ en concentrations $q_{\text{Ca}^{++}}$ et $q_{\text{Ca}(\text{OH})^+}$. Il est évident que $c_{\text{Ca}} = q_{\text{Ca}^{++}} + q_{\text{Ca}(\text{OH})^+}$. Si besoin, d'autres espèces contenant le calcium peuvent être prises en compte.

Nous considérons que les réactions ayant lieu en milieu liquide homogène (eau) respectent l'hypothèse de l'équilibre local. Elles sont réversibles et beaucoup plus rapides que les phénomènes de transport. A chaque instant et en chaque point la solution est donc supposée en équilibre. Les coefficients d'activité dans l'eau des pores et dans le lixiviant sont estimés par le modèle de Debye-Hückel.

L'hypothèse de l'équilibre local solide/eau des pores, validée expérimentalement, est appliquée dans le cas des réactions de dissolution/précipitation. Dans ces conditions, nous adoptons pour la précipitation/dissolution une équation cinétique simple du type :

$$(s > 0) \text{ ou } ((s = 0) \text{ et } (\Pi \geq K_s)) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = k \left(\frac{\Pi}{P_s} - 1 \right) \quad (1)$$

$$\text{si } (s = 0) \text{ et } (\Pi < K_s) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = 0$$

avec

$$\Pi = \prod_{j=1}^J (a_j^{v_j} a_H^{v_H} a_{OH}^{v_{OH}}) \quad (2)$$

où Π est le produit des activités des espèces en solution qui forment le précipité, v sont les coefficients stœchiométriques dans les réactions de précipitation et K_s est la valeur du produit de solubilité. Le rapport Π/K_s représente le degré de saturation de la solution par rapport à une phase solide; si $\Pi \geq K_s$, la solution est sursaturée et la précipitation se produit, si $\Pi < K_s$ le solide se dissout (s'il existe).

Dans l'hypothèse de l'équilibre local, la constante cinétique k ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$) a une valeur grande de sorte que la cinétique de dissolution/précipitation ne limite pas l'évolution des concentrations dans l'eau des pores (réactions rapides) et que le flux de matière soit déterminé uniquement par la diffusion.

Les équations cinétiques (1) s'appliquent également dans le lixiviat avec $s'(t)$, P'_s et Π' définis de la même manière et avec la même constante cinétique k .

C. INTERACTIONS LIXIVIAT/GAZ

Les interactions lixiviat/atmosphère réactive ont été intégrées au modèle afin de pouvoir déterminer le rôle de la carbonatation sur le relargage des polluants suite au contact du lixiviat avec l'atmosphère. En effet, à cause de la composition chimique du lixiviat, des phénomènes de carbonatation peuvent apparaître : dans un premier temps celle du lixiviat, probablement suivie à long terme par celle du matériau, ce dernier étant situé à l'abri du contact direct avec l'atmosphère. Le processus de carbonatation implique le transfert gaz-liquide du CO_2 et ses réactions dans le lixiviant (réactions acido-basiques et de précipitation). La modélisation du processus de transfert gaz-liquide représente un problème classique en génie chimique et nous présentons ici uniquement son application au cas particulier étudié.

La théorie de l'absorption avec réaction chimique et le modèle du double film permettent de calculer le flux de CO_2 .

Etant donnée la nature chimique des matériaux étudiés, le lixiviat est le plus souvent alcalin. En milieu alcalin CO_2 réagit avec OH^- selon une cinétique de pseudo premier ordre modérément rapide :



Dans ce cas, le flux d'absorption du CO_2 est donné par :

$$a_{GL} F = a_{GL} k_{GL} \sqrt{q'_{OH^-}} \left(\frac{P_{CO_2}}{K_H} - q'_{CO_2} \right) \quad (4)$$

où F est la densité de flux de transfert (mol/m².s), a_{GL} est la surface spécifique d'échange gaz/liquide (m²/m³ de liquide), q'_{CO₂} est la concentration en CO₂ dans le liquide, P_{CO₂} est la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère, K_H est la constante de Henry et k_{GL} s'exprime de la façon suivante :

$$k_{GL} = \sqrt{k_{CO_2} D_{CO_2} \left(\frac{1}{Ha^2} + 1 \right)} \quad (5)$$

avec Ha nombre adimensionnel de Hatta, défini comme le rapport entre le flux maximal absorbé par la couche de liquide à l'interface en présence de la réaction et le flux maximal absorbé par la couche de liquide à l'interface en l'absence de réaction. k_{CO₂} est la constante cinétique de la réaction (m³/s.mol), D_{CO₂} est le coefficient de diffusion moléculaire du CO₂ dans l'eau. Le régime de réaction modérément rapide satisfait la condition 0.3 < Ha < 3.

D. BILAN MATIERE

Dans la matrice poreuse, les espèces solubles diffusent sous l'effet du gradient de concentration sur l'axe x (figure 17) et participent aux équilibres chimiques en solution (eau des pores) et aux réactions de précipitation/dissolution. Pour un élément chimique donné nous avons :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \sum_{n=1}^N \frac{\partial S_n}{\partial t} \quad (6)$$

où D₀ représente le coefficient effectif de diffusion de l'élément considéré (figure 17).

Les conditions aux limites sont :

$$\text{au cœur du matériau (x=0) : } \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

$$\text{à l'interface matériau/lixiviat (x=h) : } De \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=h} = k_{SL} (c' - c|_{x=h}) \quad (7)$$

où k_{SL} (m/s) est le coefficient de transfert de masse entre le lixiviat et l'eau des pores à la surface du matériau. A ces équations s'ajoutent les équations cinétiques (1) qui font état des phénomènes de précipitations locales.

Le comportement des ions H⁺ et OH⁻ peut être modélisé de deux façons :

- ✓ On détermine leur concentration à l'aide de l'autoprotolyse de l'eau et de l'électroneutralité de la solution. Le flux apparent d'ions H⁺ peut alors être calculé.
- ✓ On considère le transport effectif (c'est-à-dire la diffusion) des ions H⁺, mais ce flux dépend des flux de toutes les autres espèces en raison de la condition d'électroneutralité de la solution.

Les deux approches sont équivalentes, la première a été adoptée dans le cadre de cette étude.

Dans le lixiviat, l'accumulation d'un élément est déterminée par le flux provenant du matériau, par le transport par convection (avec le débit Q de lixiviat), et par les réactions de précipitation/dissolution des N phases solides contenant l'élément. Nous avons donc :

$$\frac{dc'}{dt} = -a_{SL} k_{SL} (c' - c'_{|_{x=h}}) + \frac{Q}{V_L} (c'_{e'} - c') - \sum_{n=1}^N \frac{ds'_n}{dt} \quad (8)$$

avec les équations cinétiques de type (1) dans le lixiviat.

La surface spécifique d'échange solide/liquide a_{SL} est définie par :

$$a_{SL} = \sigma \varepsilon / V_L \quad (9)$$

où σ est l'aire surfacique du matériau, ε est sa porosité ouverte et V_L est le volume de lixiviat.

Dans le cas de la prise en compte de la carbonatation, l'équation de bilan (10) des espèces provenant des transformations chimiques du CO_2 contient les termes suivants (de gauche à droite) : le flux entrant/sortant du matériau, le flux convectif, la disparition/création par précipitation/dissolution des carbonates et le terme de transfert gaz/liquide (4) :

$$\frac{dc'_{Ct}}{dt} = -a_{SL} k_{SL} (c'_{Ct} - c'_{Ct}|_{x=h}) + \frac{Q}{V_L} (c'_{Ct,e} - c'_{Ct}) - \sum_{n=1}^N \frac{ds'_{Ct,n}}{dt} + a_{GL} k_{GL} \sqrt{q'_{OH-}} \left(\frac{P_{CO_2}}{K_H} - q'_{CO_2} \right) \quad (10)$$

où par Ct nous avons noté le carbone minéral total dissous dont la concentration est c'_{Ct} et :

$$c'_{Ct} = q'_{CO_2} + q'_{HCO_3-} + q'_{CO_3--} \quad (11)$$

Le CO_2 dissous est en équilibre avec HCO_3^- , CO_3^{--} et les carbonates précipités si la solution est saturée. Les espèces mobiles diffusent dans les pores de la matrice avec un coefficient de diffusion moyen $D_{0,Ct}$. Pour l'élément Ct on applique l'équation de bilan diffusion-réaction chimique de type (6) avec toutes les relations d'équilibre thermodynamique dans la solution des pores.

E. PARAMETRES D'ENTREE

Le modèle contient un certain nombre de paramètres physico-chimiques connus ou expérimentalement accessibles à l'aide de tests expérimentaux proposés ailleurs à savoir :

- ✓ les caractéristiques de la matrice poreuse : la porosité ouverte (porosité à l'eau) ε , la surface σ et le volume,
- ✓ les caractéristiques du lixiviat : le volume V, le débit Q, les concentrations à l'entrée $c'_{e'}$,
- ✓ si contact avec un gaz réactif, le dioxyde de carbone par exemple : la surface spécifique d'échange gaz/liquide a_{GL} , la pression partielle P_{CO_2} . D'autres paramètres tels que la constante de Henry, K_H , le coefficient de diffusion moléculaire D_{CO_2} , la constante cinétique k_{CO_2} sont accessibles dans la littérature,
- ✓ les constantes des équilibres chimiques en solution K et les produits de solubilité K_s ,
- ✓ les constantes cinétiques des réactions rapides : pour les raisons exposées, k a une valeur élevée, $k=1 \text{ mol/m}^3\text{s}$,

- ✓ les coefficients de transfert matériau/lixiviant k_{SL} ont des valeurs élevées dans l'hypothèse du transport contrôlé par la diffusion interne ; nous posons $k_{SL} = 1$ m/s. Les valeurs de k et de k_{SL} ont été trouvées par des simulations en imposant la condition suivante : les cinétiques des réactions et le transfert externe ne modifient pas l'évolution des concentrations des espèces (k et k_{SL} suffisamment grandes),
- ✓ les valeurs initiales des concentrations en phase liquide $c_0, c'_0,$
- ✓ les valeurs initiales des concentrations des phases solides $s_0, s'_0.$ En principe, les valeurs de c_0 et s_0 peuvent être estimées à partir de données expérimentales de caractérisation chimique des matériaux. Cependant ces valeurs nécessitent dans certains cas un ajustement.

La dynamique du relargage des espèces est suivie expérimentalement à travers les concentrations dans le lixiviat, c'_{exp} , en fonction du temps. La confrontation des valeurs calculées de la concentration c' avec les données expérimentales accessibles c'_{exp} permet l'ajustement des valeurs des paramètres inconnus D_0 et k_{GL} .

Dans les équations de bilan, nous faisons intervenir des coefficients de diffusion effectifs moyens pour des éléments chimiques. Ils peuvent être déterminés par ajustement sur les données expérimentales ou évalués à l'aide de corrélations disponibles dans la littérature. Nous avons utilisé une corrélation entre le coefficient de diffusion effectif D_0 et la porosité à l'eau du matériau ε :

$$\frac{D_0}{D} = 0.001 + 0.07\varepsilon^2 + H(\varepsilon - 0.18)1.8(\varepsilon - 0.18)^2 \quad (12)$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce considérée dans l'eau et H la fonction de Heaviside : $H(\varepsilon - 0.18) = 0$ si $\varepsilon \leq 0.18$ et $H(\varepsilon - 0.18) = 1$ si $\varepsilon > 0.18$.

Les coefficients de diffusion moléculaires, connus pour certaines espèces chimiques considérées dans le modèle, sont présentés dans le tableau 6. Un coefficient de diffusion moléculaire D moyen est utilisé pour les éléments afin de calculer D_0 . A titre d'exemple, pour l'élément carbone on estime le coefficient de diffusion moléculaire D_{Ct} par la moyenne des coefficients de diffusion moléculaire des espèces CO_2, HCO^{3-} et CO_3^{--} . Pour certaines espèces chimiques, comme par exemple $Ca(OH)^+$, les D ne sont pas connus. Dans ce cas, le coefficient de diffusion D de l'élément Ca est assimilé au coefficient de diffusion de l'ion Ca^{++} , qui est connu. Dans le tableau 6 nous avons indiqué également les D moyens des éléments considérés dans les équations de diffusion.

Tableau 6 : Eléments considérés dans l'exemple d'application du modèle: coefficients de diffusion moléculaire (Lobo and Quaresma, 1989) et coefficients moyens utilisés

Espèce	D (m ² /s)x10 ⁹	Elément dans le modèle	D moyen (m ² /s) x10 ⁹
Na ⁺	1.3	* Na+K	1.6
K ⁺	1.9		
Ca ⁺⁺	0.8	Ca	0.8
Pb ⁺⁺	0.95	Pb	0.95
Cl ⁻	2	Cl	2
CO ₂	1.7	** CO	1.2
HCO ₃ ⁻	1.2		
CO ₃ ⁻⁻	0.9		

* En considérant dans le modèle la somme Na+K (comportement très similaire des alcalins), un D moyen a été utilisé dans les calculs

** Pour le carbone dissous (CO) un D moyen a été utilisé entre les espèces CO₂, HCO₃⁻ et CO₃⁻⁻

Le modèle a été résolu sous MATLAB. Les équations ont été discrétisées sur l'espace x par une formule explicite de différences finies. Les équations différentielles ordinaires ont été résolues par un solveur utilisant numerical differentiation formula à pas de temps variable.

III/ VALIDATION

A. MATERIEL ET METHODE

Nous présentons les résultats de l'application du modèle exposé ci-dessus dans le cas d'un matériau à base de liants hydrauliques contenant des polluants solubles. Deux échelles d'expérimentation (laboratoire et terrain) ont fourni les données nécessaires à la validation du modèle. Ces données proviennent d'un couple matériau/scénario étudié dans le cadre du programme "écocompatibilité des déchets" de l'ADEME n° 9674040).

1. LE MATERIAU POREUX

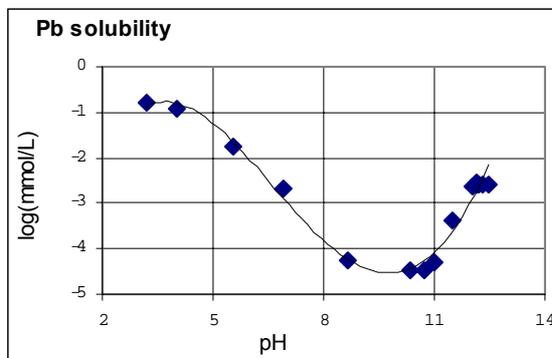
Le matériau est obtenu par la solidification d'un REFIOM issu d'un procédé semi-humide (traitement des cendres volantes de l'incinération des déchets ménagers par de la chaux). Il est constitué (en masse) de 59% de REFIOM, 12% d'eau et 29% de liant hydraulique et contient pour polluants des métaux lourds.

Des tests de caractérisation physico-chimique ont montré que le déchet solidifié présente une importante capacité alcaline. Des essais de lixiviation à l'eau ont montré que le relargage de certains éléments polluants tels que le cadmium, l'arsenic, le zinc et le plomb est extrêmement faible et que le relargage des espèces alcalines (sodium et potassium), du calcium et de l'ion chlorure est très important.

Le comportement du plomb, métal amphotère, dépend fortement du pH du lixiviat. La spéciation chimique du Pb en phase solide dans le matériau est très difficile à déterminer, voire inaccessible dans le cas des faibles teneurs en cet élément. La solubilisation du Pb a été déterminée par un test de dissolution spécifique en fonction du pH (test CNA en cours

de normalisation). Les valeurs de solubilité (présentées dans la figure 18) ont été corrélées avec le pH par une relation empirique :

$$\log c_{\text{sat}} = -0.00098\text{pH}^4 + 0.0604\text{pH}^3 - 0.9349\text{pH}^2 + 4.6430\text{pH} - 8.0229 \quad (13)$$



◆ données expérimentales, — correlation (13)

Figure 18 : Solubilité du plomb en fonction du pH

Les paramètres caractérisant la matrice poreuse nécessaires pour la simulation avec le modèle exposé sont présentés dans le tableau 8.

2. LE SCENARIO

Le scénario étudié dans ce cas correspond à un bassin de stockage d'eau ouvert à l'atmosphère et dont le fond est constitué par le matériau présenté. Le schéma de principe du bassin correspond au schéma du système matériau - scénario de lixiviation de la figure 18. Le lixiviat est en contact permanent sans renouvellement avec une face du monolithe.

Deux essais ont été réalisés à deux échelles d'expérimentation : un bassin échelle laboratoire d'environ 0.08 m³ d'eau (Essai 1) et un pilote de terrain d'environ 20 m³ d'eau (Essai 2). Les paramètres expérimentaux des deux essais sont présentés dans le tableau 8. Les caractéristiques physico-chimiques du matériau, du lixiviat et du gaz sont les mêmes dans les deux essais, seuls les paramètres de gabarit des bassins sont différents.

L'objectif de l'expérimentation étant de suivre le relargage des polluants dans l'eau, des prélèvements périodiques ont été effectués dans les bassins. Dans les lixiviats ont été dosés les éléments Na, K, Ca, Cl, les métaux lourds dont le Pb et on a suivi l'évolution du pH. Les métaux ont été analysés par inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) ; Cl a été dosé par chromatographie ionique.

Le pilote de terrain a été suivi pendant une centaine de jours et le pilote de laboratoire pendant un mois. Les résultats expérimentaux et simulés pour les deux essais sont présentés dans les figures 19 et 20 sous forme graphique (concentrations et pH en fonction du temps).

B. APPLICATION DU MODELE

Les éléments chimiques considérés dans le modèle sont Na, K, Ca, Pb et Cl auxquels s'ajoute le carbone minéral (noté Ct).

Les sels des métaux alcalins (Na et K) sont, en général, très solubles. Les tests de solubilisation du matériau dans différentes conditions de pH ont montré que la solubilité de ces métaux est très grande et pratiquement indépendante du contexte chimique. En conséquence, nous considérons que Na et K sont solubilisés dès le contact eau-matériau, qu'ils ne réagissent pas dans le système et qu'ils participent uniquement aux phénomènes de transport (diffusion dans la matrice et convection avec le lixiviant). En raison de leurs similitudes physico-chimiques, Na et K ont été traités ensemble ("espèces alcalines") dans le modèle, par une seule équation de bilan. Nous présentons les résultats de modélisation par la somme des relargages des deux éléments. Cette démarche permet de réduire le temps de calcul.

Dans le cas étudié, l'ion Cl⁻ est également considéré comme non réactif et participant uniquement au transport par diffusion et convection.

Les équilibres chimiques considérés dans le modèle ainsi que les valeurs des constantes d'équilibre figurent dans le tableau 7.

Tableau 7 : Constantes des équilibres chimiques et physiques (à 25°C) considérés dans les applications du modèle

Equilibre		Log (K) , concentrations en mol/L
Acido-basiques	$H_2O = H^+ + OH^-$	-14
	$CO_{2(aq)} + H_2O = HCO_3^- + H^+$	-6.36
	$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	-10.3
Précipitation	$Ca(OH)_{2(s)} = Ca^{++} + 2OH^-$	-5.33
	$CaCO_{3(s)} = Ca^{++} + CO_3^{--}$	-8.34
	$PbCO_{3(s)} = Pb^{++} + CO_3^{--}$	-12.83
Complexation	$CaOH = Ca^{++} + OH^-$	-1.15
	$Pb(OH)_3^- = Pb^{++} + 3OH^-$	-13.91
Gaz-liquide	$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$	$K_H = 0.029 \text{ atm m}^3/\text{mol}$ (Stumm and Morgan,1996)

Le calcium présent dans le lixiviat provient essentiellement de la dissolution de la portlandite générée dans le matériau par l'hydratation du liant hydraulique. Deux espèces de calcium soluble sont considérées : Ca⁺⁺ (ion hydraté) et le complexe CaOH⁺. Les formes de calcium précipité sont la portlandite Ca(OH)₂ et le carbonate de calcium CaCO₃.

Le CO₂ participe à l'équilibre gaz/liquide, ainsi qu'aux équilibres acido-basiques et de précipitation.

La spéciation chimique du Pb en phase solide dans le matériau n'est pas connue. La solubilisation du Pb a été déterminée par un test de dissolution spécifique en fonction du pH (relation 13). Les espèces de plomb solubles considérées sont Pb⁺⁺ et Pb(OH)₃⁻, qui prédomine à pH basique.

Les paramètres d'entrée du modèle et les paramètres expérimentaux pour les deux essais sont rassemblés dans les tableaux 8 et 9. Le contenu initial en Na+K, Cl et Ca dans l'eau des pores (c_0) et en phase solide (s_0) est déterminé à l'aide du test de capacité de neutralisation acido-basique. $s_{0,Pb}$ a été assimilé au contenu total en plomb du matériau.

Tableau 8 : Paramètres expérimentaux des essais 1 et 2 et d'entrée du modèle

Matériau		Lixiviat		Atmosphère	
Porosité ouverte ε	0.45	Débit Q	0	Pression partielle P_{CO_2} (atm)	$3.5 \cdot 10^{-4}$
Eau des pores $c_{0,i}$ (mol/m ³)	Na+K : 1800 Cl : 4000 Ca, Pb : 0	Composition	eau déminéralisée $c'_{e,i}=0$; $c'_{o,i}=0$; $s'_{o,i}=0$		
Solide initial $s_{0,i}$ (mol/m ³)	Ca : 3820 Pb : 31 Na+K : 0	k_{CO_2} (m ³ /mol s)	5 (à 20°C, Villermaux, 1993)		

Tableau 9 : Paramètres expérimentaux des essais 1 et 2 et d'entrée du modèle

Paramètres	Essai 1: laboratoire	Essai 2: pilote de terrain
Hauteur h (m)	0.10	0.32
Surface σ (m ²)	0.16	40.1
V_L/σ (m)	0.5	0.5
Surface spécifique, a_{GL} (m ⁻¹)	2	2

En premier lieu, les coefficients de diffusion effectifs des éléments pris en compte dans le modèle ont été estimés à l'aide de la relation (12). La concentration du Cl⁻ dans le bassin a été surestimée et par conséquent son coefficient de diffusion effectif a été ajusté sur les données expérimentales $c_{exp,Cl} = f(\text{temps})$. En effet, les éléments non réactifs tels que Na+K, Cl permettent un ajustement des paramètres respectifs indépendamment du contexte chimique : leur équation-bilan contient uniquement un terme de diffusion (pas de dissolution/précipitation).

Le paramètre caractéristique du transfert gaz/liquide, k_{GL} , a été ajusté sur les données expérimentales pour les deux essais.

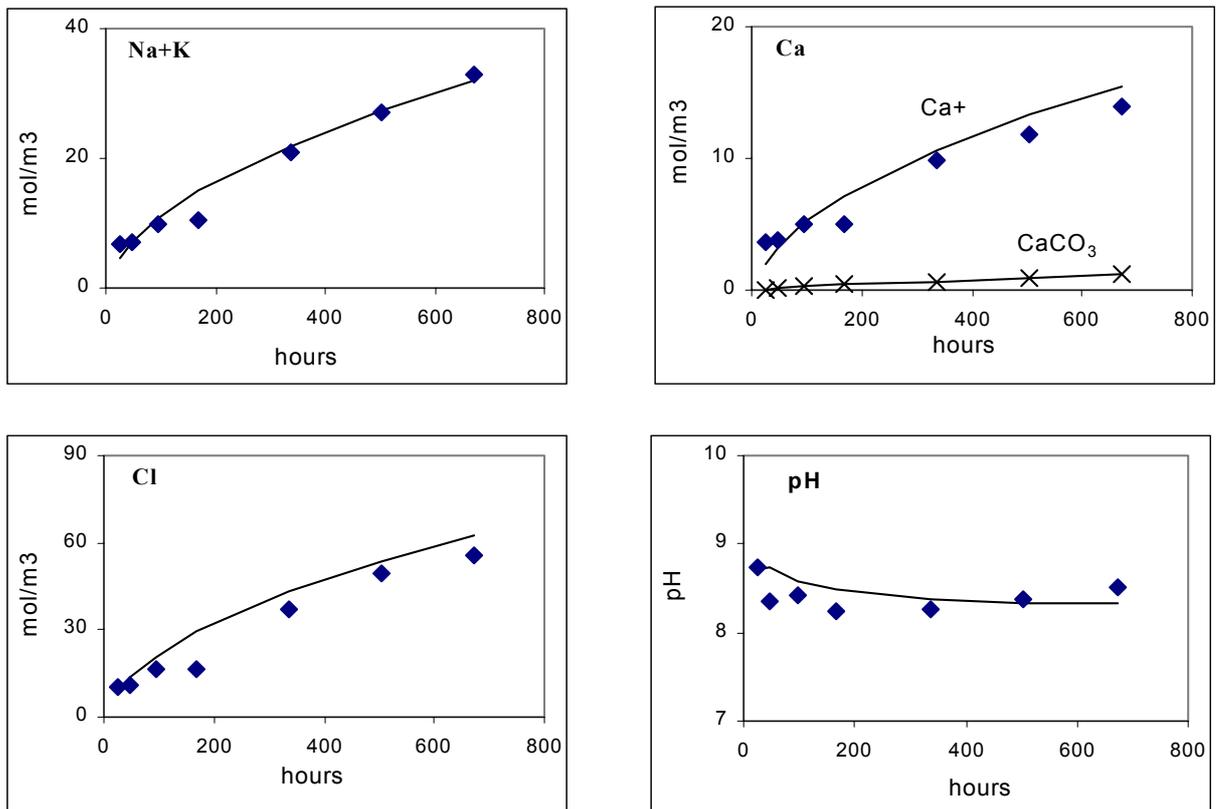
Les paramètres estimés et ajustés sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Coefficients de diffusion estimés par la corrélation (19) et paramètres ajustés

De (m ² /s) estimés pour Essai 1 et Essai 2		Paramètres ajustés	
Na+K	$2.3 \cdot 10^{-10}$	De pour Cl ⁻ , (m ² /s)	$1.5 \cdot 10^{-10}$ (au lieu de $2.9 \cdot 10^{-10}$)
Ca	$1.2 \cdot 10^{-10}$	Essai 1 : k_{GL} (m ^{2.5} /s mol ^{0.5})	$3.0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1.4 \cdot 10^{-10}$	Essai 2 : k_{GL} (m ^{2.5} /s mol ^{0.5})	$2.5 \cdot 10^{-4}$
CO	$1.7 \cdot 10^{-10}$		

IV/ RESULTATS ET DISCUSSION

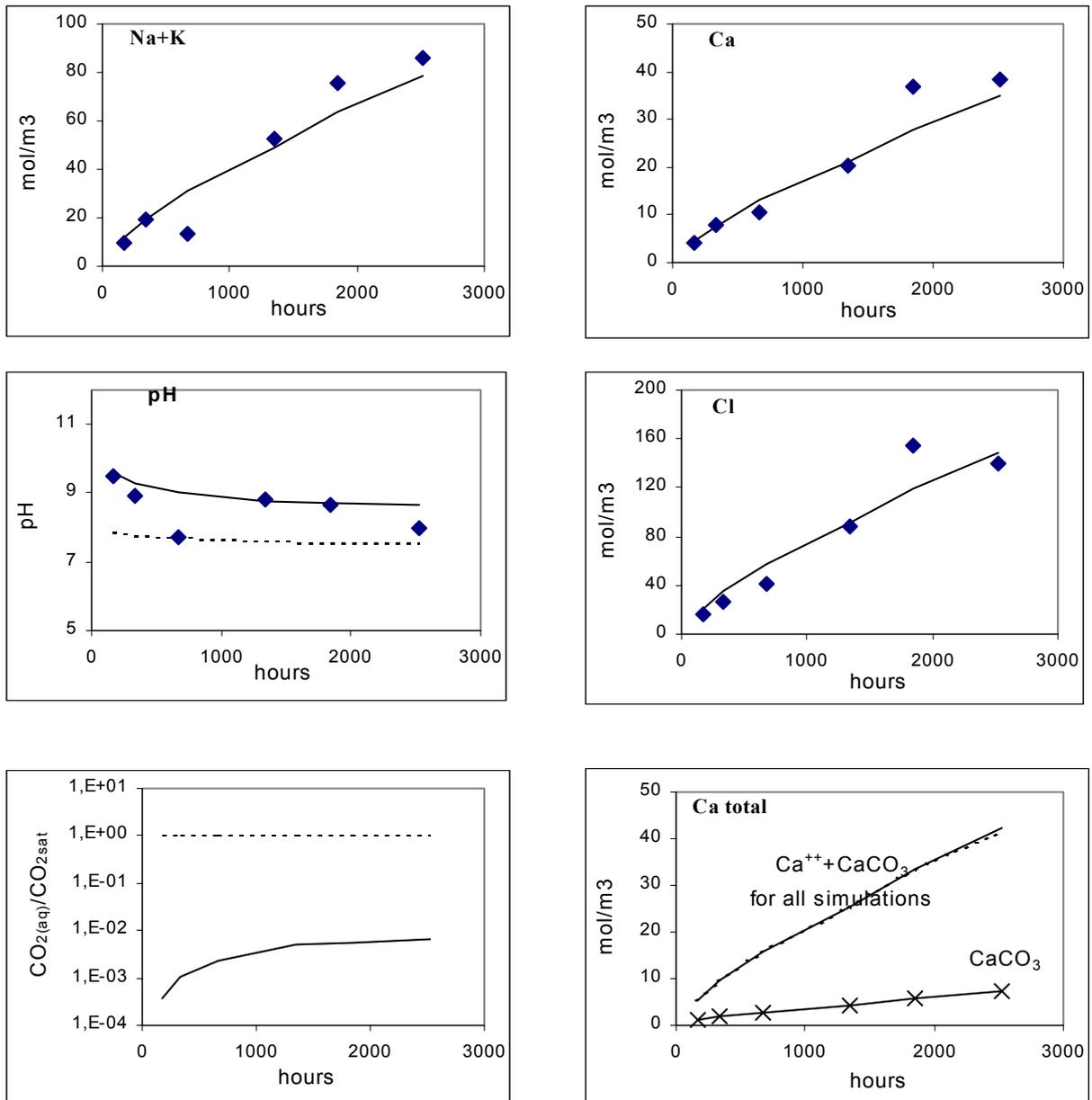
Les figures 19 et 20 montrent les concentrations expérimentales et calculées des éléments suivis ainsi que le pH du lixiviat. Les points représentent les données expérimentales et les lignes continues les simulations avec k_{GL} ajusté. Les paramètres du modèle ont les mêmes valeurs pour les deux essais ; une bonne similitude de comportement existe entre les deux échelles d'expérimentation.



Concentrations des éléments et pH dans le lixiviat :

◆ données expérimentales, — simulation avec k_{GL} ajusté, —x— CaCO₃ formé (k_{GL} ajusté)

Figure 19 : Essai 1 (pilote de laboratoire)



Concentrations des éléments et pH dans le lixiviat :

◆ données expérimentales, — simulation avec k_{GL} ajusté, —x— CaCO₃ formé (k_{GL} ajusté),
 ---- simulation avec $a_{GL}k_{GL}=1$, -.-.- simulation avec $P_{CO_2}=1$ bar

Figure 20 : Essai 2 : pilote de terrain.

Malgré les incertitudes expérimentales liées au suivi d'un pilote de grande taille, on peut remarquer une bonne concordance entre les calculs et les données de terrain dans le cas des éléments suivis (Na, K, Ca, Cl et pH).

Les résultats de simulation ont montré que les lixiviats sont saturés en Ca en ce qui concerne le carbonate de calcium; une certaine quantité de précipité se forme dans l'eau du bassin (figures 19 et 20). Cependant, l'eau n'est pas saturée en carbone dissous par rapport à la pression atmosphérique du CO₂; la concentration du CO₂ absorbé (CO_{2(aq)}) est inférieure à la concentration maximale à l'équilibre gaz/liquide du CO₂ (CO_{2sat}) donnée par sa pression partielle (CO_{2(aq)}/CO_{2sat} < 1 dans la figure 19). Le contenu en Ct dissous n'est pas connu expérimentalement.

Nous avons vérifié que le régime de réaction modérément rapide (3) est satisfait dans les conditions expérimentales du pilote et, donc, que le modèle d'absorption du CO_2 est validé, en calculant le nombre adimensionnel de Hatta à partir de la formule (5). Avec la valeur ajustée du k_{GL} et avec les valeurs de D_{CO_2} et k_{CO_2} présentées respectivement dans les tableaux 10, 6 et 7, on obtient : pour le pilote de laboratoire $Ha=0.32$ et pour le pilote de terrain $Ha=0.4$. La condition de réaction modérément rapide est donc vérifiée.

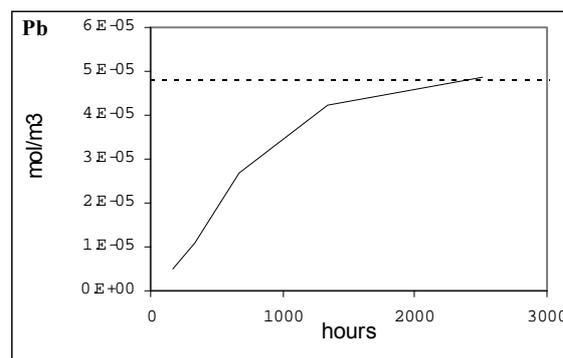
L'influence du CO_2 sur la composition du lixiviat peut être révélée en simulant différentes conditions de carbonatation. Un processus plus rapide de transfert gaz/liquide, avec par exemple $a_{GL}k_{GL}=1$, mène à une baisse du pH et à la saturation du lixiviat en $\text{CO}_{2(aq)}$, donc $\text{CO}_{2(aq)}/\text{CO}_{2\text{sat}}=1$.

Il faut remarquer que la quantité totale de Ca relargué par le matériau est la même dans les deux cas simulés. Cette quantité se retrouve dans le lixiviat sous forme dissoute et sous forme précipitée. En effet, le relargage du Ca est régi par sa solubilité dans l'eau des pores du matériau et par la diffusion interstitielle.

Le processus de carbonatation du lixiviat ne change pas le relargage des éléments non réactifs tels que Na, K, Cl (transfert contrôlé par la diffusion interne).

Nous avons mentionné (III.A.1) que des tests de lixiviation à l'eau (et sans carbonatation) du matériau ont mis en évidence un relargage pratiquement nul (concentrations inférieures à la limite de détection des moyens analytiques utilisés) du Pb. La concentration du Pb dans le lixiviat obtenue par simulation numérique est nettement inférieure à la limite de détection expérimentale de 0.01 mg Pb/l, ce qui est en parfaite concordance avec l'expérience. Les résultats analytiques du suivi des deux pilotes mettent également en évidence un relargage indétectable des métaux lourds dont le Pb. Pour cette raison, nous présentons uniquement des résultats de simulation du comportement du Pb.

La figure 21 représente la concentration du Pb dans l'eau du bassin (pilote de terrain) en fonction du temps. La concentration est inférieure à la limite de détection sur pratiquement toute la durée des essais. La durée du suivi semble ne pas être suffisante pour la validation du modèle de comportement des métaux lourds contenus dans le matériau. On observe que la concentration en plomb dissous devrait devenir dosable analytiquement au-delà de 2500 heures de lixiviation (durée du suivi analytique).



— concentration simulée du Pb dans le lixiviat,
 ---- limite de détection expérimentale

Figure 21 : Essai 2 : pilote de terrain.

V/ SIMULATION DE SCENARIOS D'UTILISATION A LONG TERME

La modélisation, validée par le programme expérimental, devient un outil de prévision du comportement du système à long terme. A titre d'exemple, nous avons considéré trois scénarios de stockage de l'eau dans un bassin ayant les mêmes caractéristiques que le pilote de terrain (tableau 7) :

- ✓ Scénario 1 : eau du bassin sans renouvellement et en contact avec l'air (carbonatation "naturelle"),
- ✓ Scénario 2 : eau du bassin renouvelée tout les trois mois (utilisations périodiques) et en contact avec l'air (carbonatation "naturelle"),
- ✓ Scénario 3 : eau du bassin sans renouvellement et à l'abri de l'air (cas théorique).

Nous présentons ici la composition du lixiviat et de l'eau des pores du matériau telles qu'elles découlent de la simulation sur une période de trois ans pour les trois scénarios.

En conditions de contact atmosphérique du lixiviat, une carbonatation du matériau est envisageable à long terme à cause de la diffusion dans l'eau des pores des espèces provenant du CO_2 atmosphérique. Un front de carbonate de calcium avance vers l'intérieur du matériau et coexiste avec la portlandite. La figure 22 montre la simulation du comportement du pilote de terrain dans le scénario 1, pour trois ans de lixiviation. Les concentrations des éléments Ca, Na+K, Cl, Pb ainsi que le pH dans l'eau des pores et dans le lixiviat ont été représentés.

L'importante solubilité de Ca dans l'eau des pores est due à la forte concentration en chlorures et à l'importante force ionique. On peut remarquer la baisse de la solubilité du Ca dans l'eau des pores vers la surface du monolithe située à $h=32$ cm. C'est un phénomène peu habituel car on s'attend à une augmentation de la solubilité du Ca vers l'interface matériau/lixiviat (eau) lors de la lixiviation d'un matériau à basicité élevée (le cas des matrices à base de liants hydrauliques). L'explication de la baisse de la solubilité du calcium réside dans la nature chimique du déchet solidifié. Le REFIOM englobé dans le matériau a un contenu élevé en chlorures ce qui impose un pH inférieur à 12 dans l'eau des pores. Pendant la lixiviation, les concentrations en Cl et en alcalins baissent lorsqu'on s'approche de la surface du monolithe mais pas de la même façon : les chlorures s'épuisent plus rapidement à cause d'un gradient de concentration plus important entre le monolithe et le lixiviat. Par conséquent, près de la surface du monolithe, l'équilibre d'électroneutralité anions/cations dans l'eau des pores impose un pH légèrement plus élevé (supérieur à 12). Enfin, l'épuisement en ions (Cl^- , Na^+ , K^+) fait baisser la force ionique dans l'eau des pores et, donc, augmente le coefficient d'activité du Ca. L'effet conjoint du pH et de la force ionique détermine la baisse de la solubilité du Ca vers la surface du matériau. En plus, la carbonatation de la surface du matériau agit dans le même sens (vers la diminution de la solubilité du Ca) car la solubilité du carbonate de calcium est inférieure à celle de la portlandite. Le modèle prévoit la formation progressive dans le temps du CaCO_3 à la surface du monolithe et un faible avancement du front vers l'intérieur du matériau.

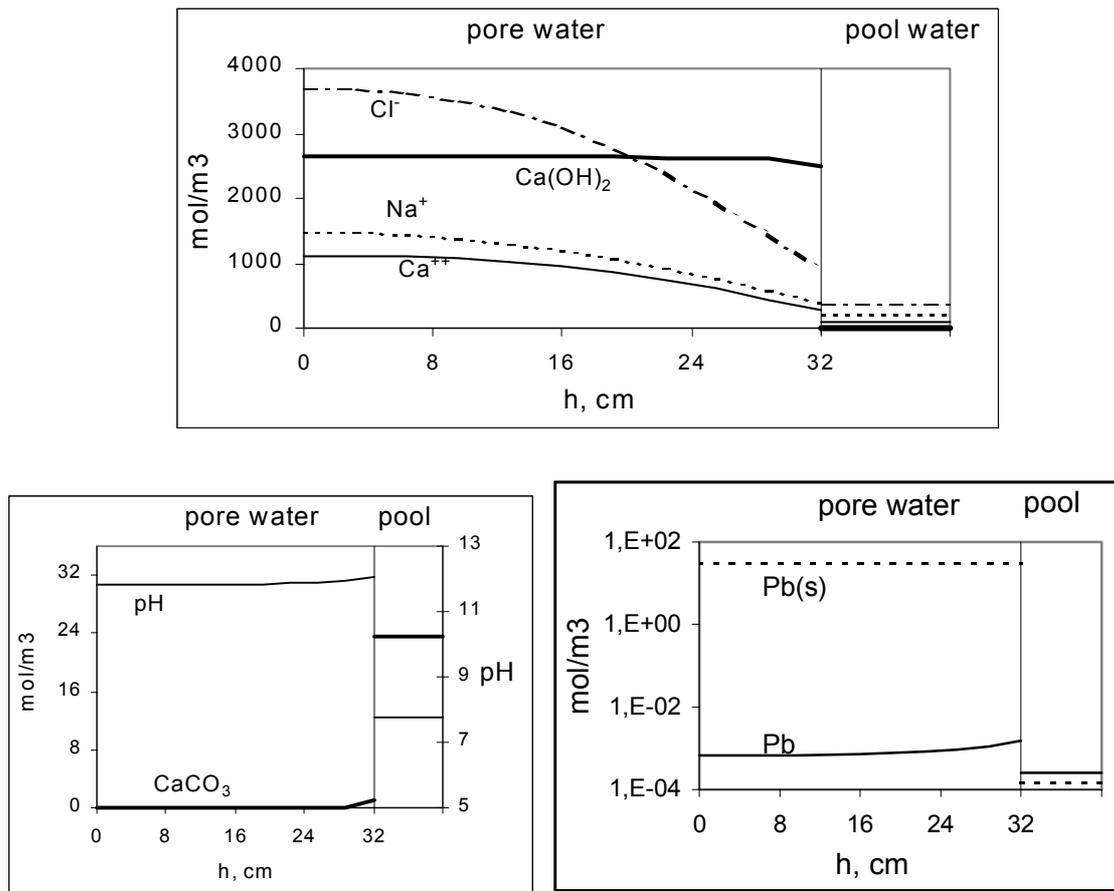


Figure 22 : Concentration des éléments dans la matrice et dans le lixiviat à 3 ans de lixiviation sans renouvellement et avec carbonatation (scénario simulé 1).

Le contenu et la spéciation du plomb dans les lixiviats ont été simulés pour les trois scénarios et représentés dans la figure 23.

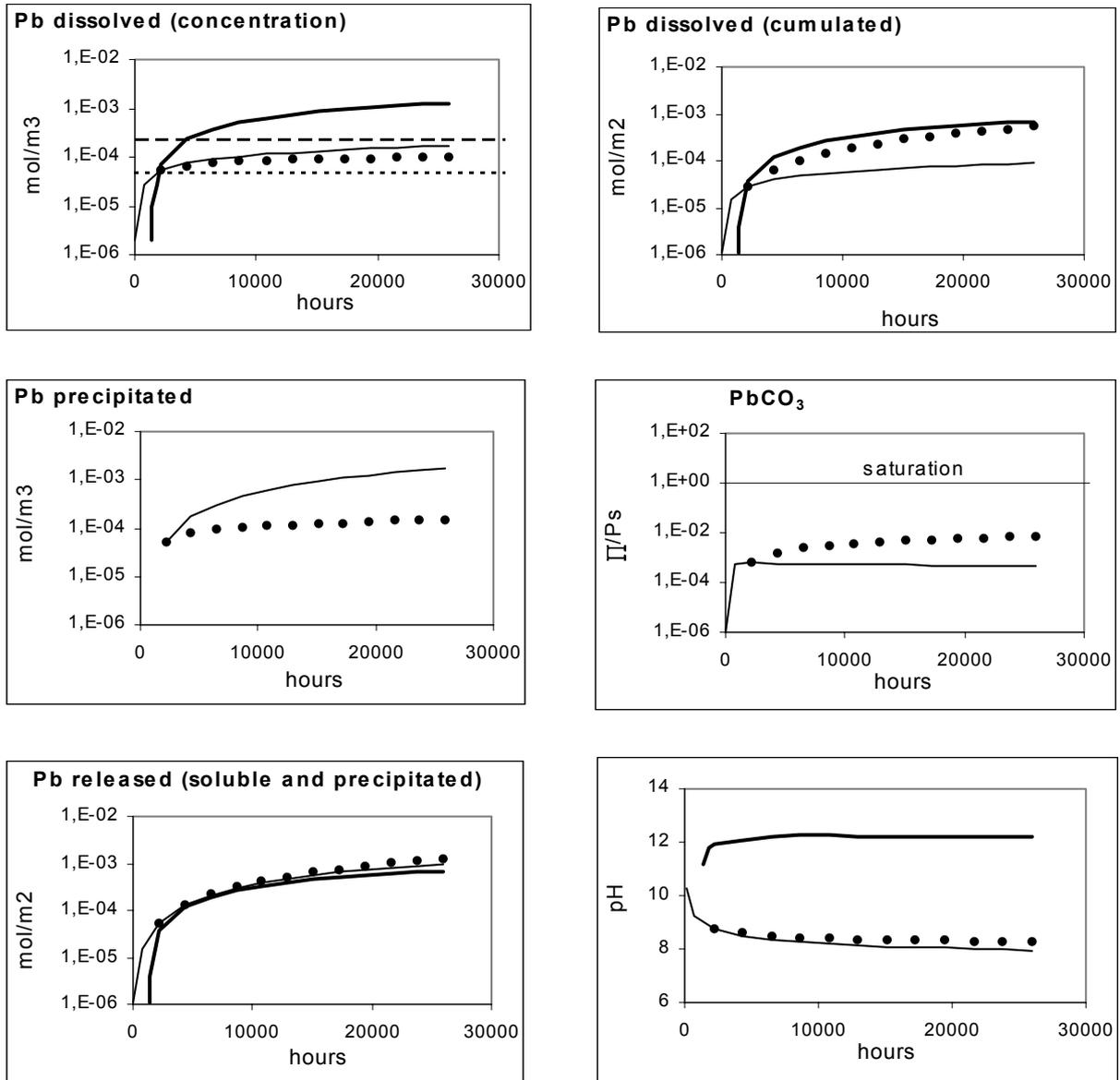
Le plomb dissous dans l'eau des pores est en équilibre avec la phase solide initialement présente dans le matériau et que nous avons notée Pb(s) . Le modèle ne prévoit pas la précipitation dans la matrice et dans le lixiviat de PbCO_3 dans les conditions de pH et de concentration en CO_3^{2-} du système.

La spéciation du Pb (dissous, précipité) dans le lixiviat est déterminée par le pH qui, dans le cas des scénarios avec carbonatation, est inférieur à 9.

Les concentrations du Pb dissous dans le lixiviat (en mol/m^3 de lixiviat) sont très proches pour les deux scénarios avec carbonatation (1 et 2) et les lixiviats sont saturés par rapport à l'oxyde (hydroxyde) de plomb. En revanche, la concentration du Pb dissous est environ 10 fois plus élevée dans le scénario 3 et le lixiviat n'est pas saturé. Dans les conditions des scénarios envisagés, il n'y a pas formation de PbCO_3 , l'indice de saturation Π/K_s calculé étant inférieur à 1. On remarque que la concentration en Pb dissous est inférieure à la limite de détection pour les trois premiers mois de lixiviation.

La réglementation française (décret n° 89-3 du 3 janvier 1989) relative aux eaux destinées à la consommation humaine (à l'exclusion des eaux minérales naturelles) impose comme limite supérieure acceptée une concentration de $50 \mu\text{g/L}$ de plomb. La concentration en plomb dissous dans les lixiviats est inférieure à cette valeur pour les

scénarios avec carbonatation 1 et 2 (figures 19 et 20) ; la concentration est supérieure dans le cas simulé sans carbonatation.



— eau du bassin non renouvelée et carbonatation (scénario 1), • eau du bassin renouvelée tout les trois mois et carbonatation (scénario 2), ___ eau du bassin non renouvelée, sans carbonatation (scénario 3), ---- limite de détection expérimentale, _ _ _ _ maximum accepté par la norme

Figure 23 : Simulation du relargage du Pb pour le pilote de terrain dans les trois scénarios d'utilisation.

La quantité totale de plomb relargué en fonction du temps est pratiquement la même dans les trois scénarios, ce qui s'explique par le fait que les processus déterminants sont la dissolution et le transport dans la matrice. La carbonatation du lixiviat ne joue pas un rôle important sur le relargage total du Pb. En revanche, la carbonatation détermine la baisse du pH et entraîne la précipitation partielle du plomb relargué.

VI/ CONCLUSIONS

L'approche et le modèle présentés peuvent permettre de simuler d'autres scénarios. Le modèle tient compte des principaux phénomènes physiques et chimiques relatifs au scénario.

Cependant, la validation à l'échelle terrain du comportement à long terme simulé reste souhaitable.

Des améliorations peuvent être apportées au modèle afin de décrire plus précisément certains phénomènes.

Ainsi, il est préférable d'utiliser un modèle d'activité amélioré, permettant de simuler la composition de l'eau des pores dans le cas de forces ioniques importantes.

D'autre part, de nouvelles espèces chimiques telles que les complexes métal-chlorure peuvent être prises en compte afin d'améliorer la simulation du comportement des métaux dans le cas d'un matériau riche en chlore.

Tableau 11 : Notations

<p>a activité, mol/m³</p> <p>a_{GL} surface de contact spécifique gaz/liquide, m⁻¹</p> <p>a_{SL} surface de contact spécifique solide/liquide, m⁻¹</p> <p>c concentration de l'élément, mol/m³</p> <p>D coefficient de diffusion moléculaire, m²/s</p> <p>D₀ coefficient de diffusion effective, m²/s</p> <p>h hauteur du monolithe, m</p> <p>Ha nombre adimensionnel de Hatta</p> <p>K constante d'équilibre</p> <p>K_H constante de Henry, bar.m³/s</p> <p>K_S produit de solubilité</p> <p>k constante cinétique, mol/m³s</p> <p>k_{CO2} constante cinétique, m³/mol s</p> <p>k_{GL} paramètre de transfert de masse, m^{2.5}/s mol^{0.5}</p> <p>k_{SL} coefficient de transfert de masse solide → liquide, m/s</p> <p>P_{CO2} pression partielle en dioxyde de carbone, bar</p> <p>q concentration de l'espèce, mol/m³</p> <p>Q débit du lixiviant, m³/s</p> <p>s concentration solide, mol/m³</p> <p>t temps, s</p> <p>V volume de lixiviat, m³</p> <p>x = coordonnée d'espace, m</p>	<p><i>Lettres grecques :</i></p> <p>ε porosité à l'eau</p> <p>ν coefficient stœchiométrique</p> <p>σ surface spécifique du solide, m²/m³</p> <p>Π produit d'activité</p> <p><i>Exposants :</i></p> <p>' relatif au lixiviat</p> <p><i>Indices :</i></p> <p>0 état initial</p> <p>exp expérimental</p> <p>i élément i</p> <p>sat saturation</p>
---	---

CHAPITRE V

INFLUENCE DU REGIME HYDRIQUE

I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : RELAXATION ET SECHAGE.....	66
A. MECANISMES	66
1. Relaxation	66
2. Séchage	66
B. CONSEQUENCES DU PHENOMENE DE RELAXATION	67
1. Espèces insensibles au contexte physico-chimique	67
2. Espèces sensibles au contexte physico-chimique	67
II/ MODELISATION DU PHENOMENE DE RELAXATION	68
A. MATERIAU LR	68
1. Cas du Na, K et Cl	70
2. pH.....	70
3. Cas du Ca et Pb	70
B. MATÉRIAU CPJ.....	71
1. Cas du Na+K et Cl.....	71
2. pH.....	71
3. Cas du Ca et Pb	71
III/ ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION : LIXIVIATION AVEC UN DEBIT CONTINU / DISCONTINU.....	75
A. ÉTUDE EXPERIMENTALE – ECHELLE DU LABORATOIRE.....	76
1. Matériau étudié.....	76
2. Dispositif expérimental	76
3. Déroulement de l'essai	78
B. MODELE CHIMIQUE ET DE TRANSPORT	78
C. RESULTATS DE MODELISATION.....	79

I/ ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : RELAXATION ET SECHAGE

L'étude de l'influence de l'alternance de périodes d'humidification (lixiviation) et de séchage est complexe et encore assez peu abordée. Les données bibliographiques concernant ce sujet sont relativement rares.

A. MECANISMES

Les mécanismes de la lixiviation ont été longuement étudiés lors de la première phase de l'étude (contrat RE.CO.R.D. n°98-0320/1A).

Dans cette partie, on s'intéresse au matériau lorsqu'il n'est plus en contact avec le lixiviant.

1. RELAXATION

La relaxation est un phénomène apparaissant lors de l'interruption du contact du matériau avec le lixiviant extérieur, les autres conditions d'exposition étant inchangées. En particulier, le matériau reste à l'état saturé (humidité relative extérieure de 100 %) et il n'y a pas de carbonatation (stockage en atmosphère inerte).

A l'intérieur du matériau, les processus dans l'eau des pores se poursuivent (par exemple transfert de matière par diffusion, dissolution/précipitation) pour aboutir à un nouvel état d'équilibre physico-chimique entre les différentes phases du matériau.

Pendant la période de relaxation, il n'y a pas d'évacuation des espèces dissoutes dans l'eau des pores vers l'extérieur du matériau.

2. SECHAGE

Le séchage a lieu lorsque le matériau passe de l'état saturé à un état insaturé : l'eau des pores s'évapore de la surface vers le cœur du matériau selon un front de vaporisation.

La vitesse du front de vaporisation diminue lorsqu'on s'approche du cœur du matériau pour plusieurs raisons :

- ✓ La vapeur d'eau doit parcourir des distances de plus en plus importantes pour atteindre la surface et sortir du matériau.
- ✓ L'évaporation d'une partie de l'eau conduit à la concentration des espèces solubles dans la solution de l'eau des pores, ainsi des précipités apparaissent sur les parois des pores, les obstruant partiellement.
- ✓ La conductivité hydraulique du matériau diminue lorsque sa teneur en eau diminue (plus le matériau est sec, moins il laisse passer l'eau facilement).

B. CONSEQUENCES DU PHENOMENE DE RELAXATION

Par la suite, on s'intéresse uniquement au phénomène de relaxation. Le phénomène de séchage est très complexe et n'a pas encore, à notre connaissance, fait l'objet d'études particulières.

1. ESPECES INSENSIBLES AU CONTEXTE PHYSICO-CHIMIQUE

Pour les espèces très solubles et insensibles au contexte physico-chimique, comme le sodium, on observe une évolution du profil de concentration dans l'eau des pores.

En effet, on tend à se rapprocher d'une concentration uniforme dans tout le matériau au cours du temps de relaxation, les transferts d'ions ayant lieu sous l'influence des gradients de concentration.

Ainsi, au début de la séquence de lixiviation suivante, on se retrouve dans une situation analogue à la première séquence de lixiviation : concentration uniforme dans le matériau si le temps de relaxation est assez long.

2. ESPECES SENSIBLES AU CONTEXTE PHYSICO-CHIMIQUE

La relaxation du profil de concentration des espèces insensibles au contexte physico-chimiques conduit à des modifications du pH et de la composition de la solution présente dans les pores du matériau.

Les espèces sensibles au contexte physico-chimique, telles que le plomb et le zinc ou d'autres métaux amphotères ainsi que le calcium, peuvent donc être mobilisées ou immobilisées en fonction de ces modifications.

II/ MODELISATION DU PHENOMENE DE RELAXATION

Un exemple d'un scénario de lixiviation avec relaxation sans carbonatation est analysé ci-dessous.

Une période de relaxation est ajoutée au programme de calcul pour la simulation des résultats du TLM avec un temps de relaxation t_r constant. Pendant la période de relaxation, il n'y a pas de transfert de matière à travers la surface du matériau mais le transfert par diffusion dans l'eau des pores à l'intérieur du bloc se poursuit. Les séquences de lixiviation restent inchangées. Le temps de contact matériau/lixiviat est identique pour les deux cas (avec et sans relaxation). Le tableau 12 présente le principe de la modélisation.

Tableau 12 : Temps de contact et temps de relaxation pour la modélisation

Temps de calcul		Temps de contact matériau/lixiviat	Temps de relaxation
TLM sans relaxation	TLM avec relaxation		
0 à t_1	0 à t_1	t_1	
	t_1 à t_1+t_r		t_r
t_1 à t_2	t_1+t_r à t_2+t_r	t_2-t_1	
	t_2+t_r à t_2+2t_r		t_r
t_2 à t_3	t_2+2t_r à t_3+2t_r	t_3-t_2	
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
t_7 à t_8	t_7+7t_r à t_8+7t_r	T_8-t_7	

La comparaison des résultats de simulation du TLM avec et sans relaxation a été faite pour les matériaux à base de liants routiers (matériau LR) et à base de CPJ-CEM II étudiés et présentés lors du précédent contrat. Des temps de relaxation t_r de 1 jour, 3 jours et 7 jours ont été étudiés.

A. MATERIAU LR

La figure 24 présente la comparaison des résultats de simulation (pH et concentration dans l'éluat) du TLM sans relaxation (TLM) et TLM avec relaxation de 1, 3 et 7 jours (1j, 3j et 7j).

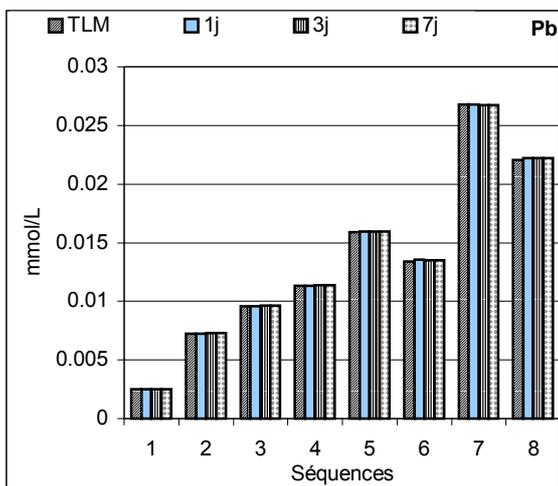
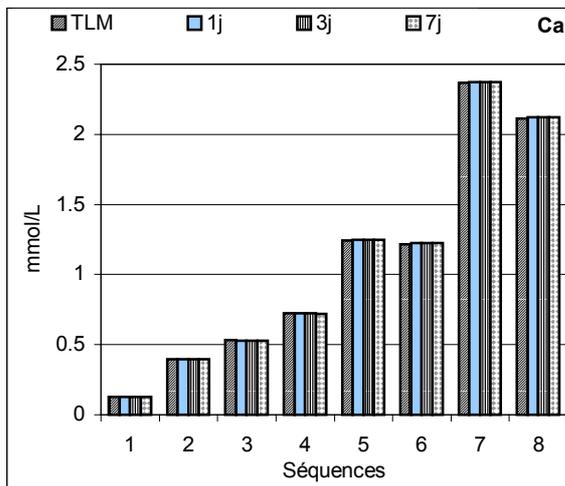
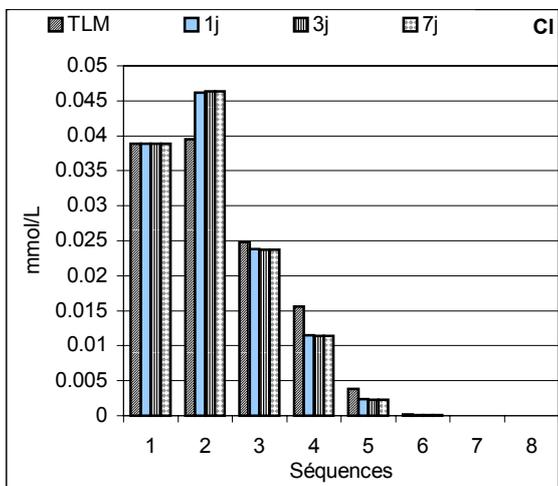
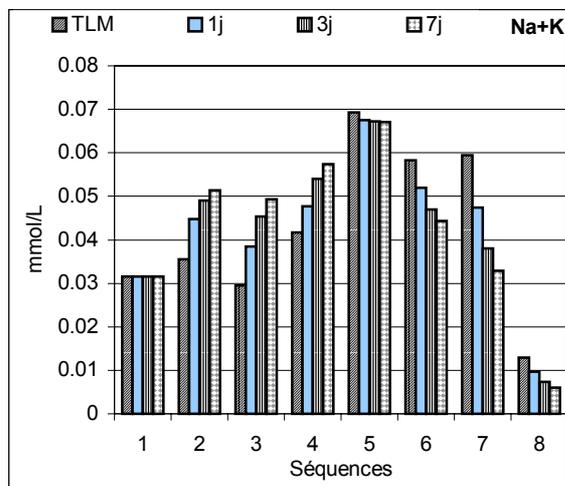
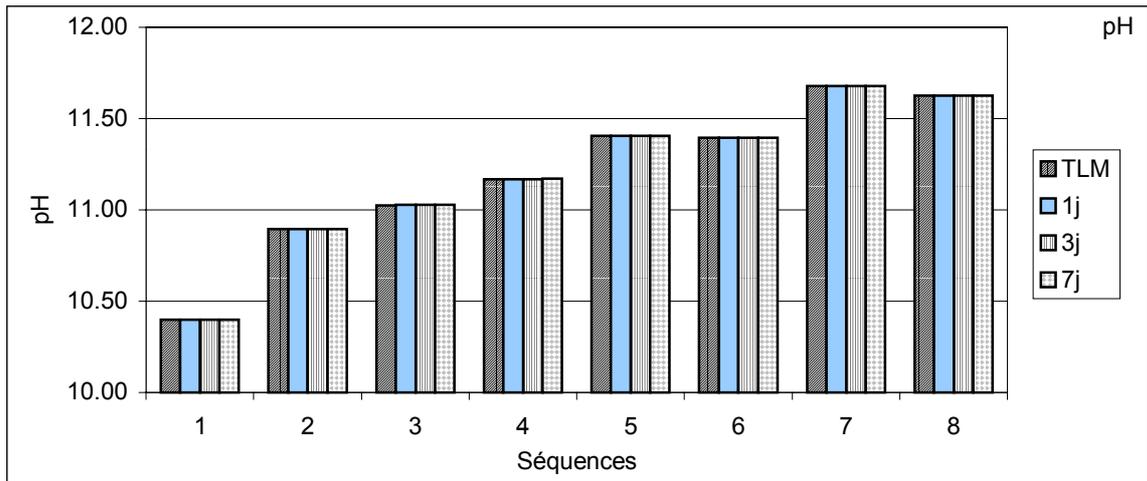


Figure 24 : Comparaison des résultats de simulation (pH et concentration dans l'éluat) du TLM sans relaxation (TLM) et TLM avec relaxation de 1, 3 et 7 jours (1j, 3j et 7j)

1. CAS DU Na, K ET CL

La relaxation a un effet sur le relargage des éléments ; plus le temps de relaxation est long, plus la concentration en Na, K et Cl augmente. L'épuisement est plus rapide que dans le cas de lixiviation classique. La relaxation permet la « recharge » de la surface de contact à partir du cœur de la matrice à cause du gradient de concentration. La figure 25 illustre les profils de concentration de Na+K à l'intérieur de la matrice à la fin de chaque période de lixiviation et de relaxation.

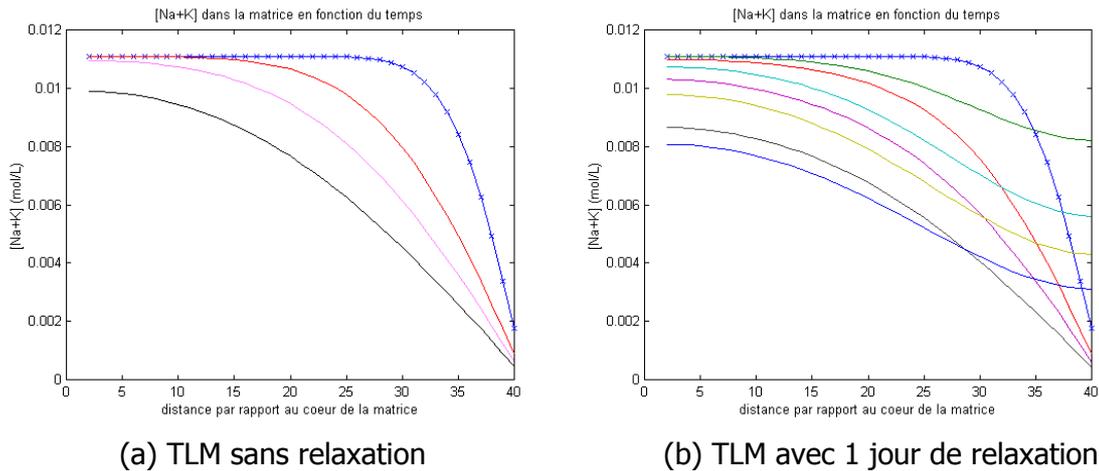


Figure 25 : Profils de concentration en Na et K à l'intérieur de la matrice à la fin de chaque période de lixiviation et relaxation

La figure 25 (a) montre les quatre premières séquences de lixiviation du TLM. Elles sont reprises et comparées aux courbes du TLM avec relaxation d'un jour dans la figure 25 (b) où les profils de concentration sont représentés par les courbes de couleur verte, bleu claire, jaune et bleu sans croix. On remarque que la concentration augmente près de la surface. Plus le temps de relaxation est prolongé, plus les profils de concentration tendent vers l'horizontale.

2. pH

Les valeurs de pH des éluats pour les deux cas sont peu différentes. Elles augmentent très légèrement avec la relaxation. Cela peut être expliqué par le fait que l'électroneutralité dans l'éluat reste quasi inchangée à cause des faibles augmentations des concentrations en Na+K et Cl (liant LR ayant le niveau d'alcalinité le plus faible).

3. CAS DU Ca ET Pb

L'effet de relaxation n'est pas ici remarquable car les concentrations en Ca et Pb sont principalement contrôlées par leur solubilité qui dépend directement du pH. Comme les valeurs de pH sont voisines pour les deux cas, le relargage de ces espèces est peu influencé par la relaxation.

B. MATERIAU CPJ

La figure 26 présente la comparaison des résultats de simulation (pH et concentration dans l'éluat) du TLM sans relaxation (TLM) et TLM avec relaxation de 1, 3 et 7 jours (1j, 3j et 7j).

On remarque que la relaxation pour le matériau CPJ a plus d'effet sur le relargage des éléments considérés ainsi que sur le pH.

1. CAS DU Na+K ET Cl

Le relargage des espèces après une période de relaxation augmente dans le même sens que le temps de relaxation. Le comportement est identique à celui observé pour le matériau LR pour les trois éléments.

2. pH

Les valeurs de pH varient dans le même sens que les quantités relarguées de Na+K et Cl. Sauf à la fin du test, lorsque l'épuisement de Na+K et Cl est atteint, le pH paraît similaire pour le TLM avec et sans relaxation car le pH est alors contrôlé par la dissolution de la seule portlandite.

3. CAS DU Ca ET Pb

Comparé au matériau LR, ici l'effet de relaxation sur le relargage du Ca et Pb est plus marqué et plus net à cause des teneurs en Na+K et Cl qui jouent un rôle important sur l'électroneutralité et le pH.

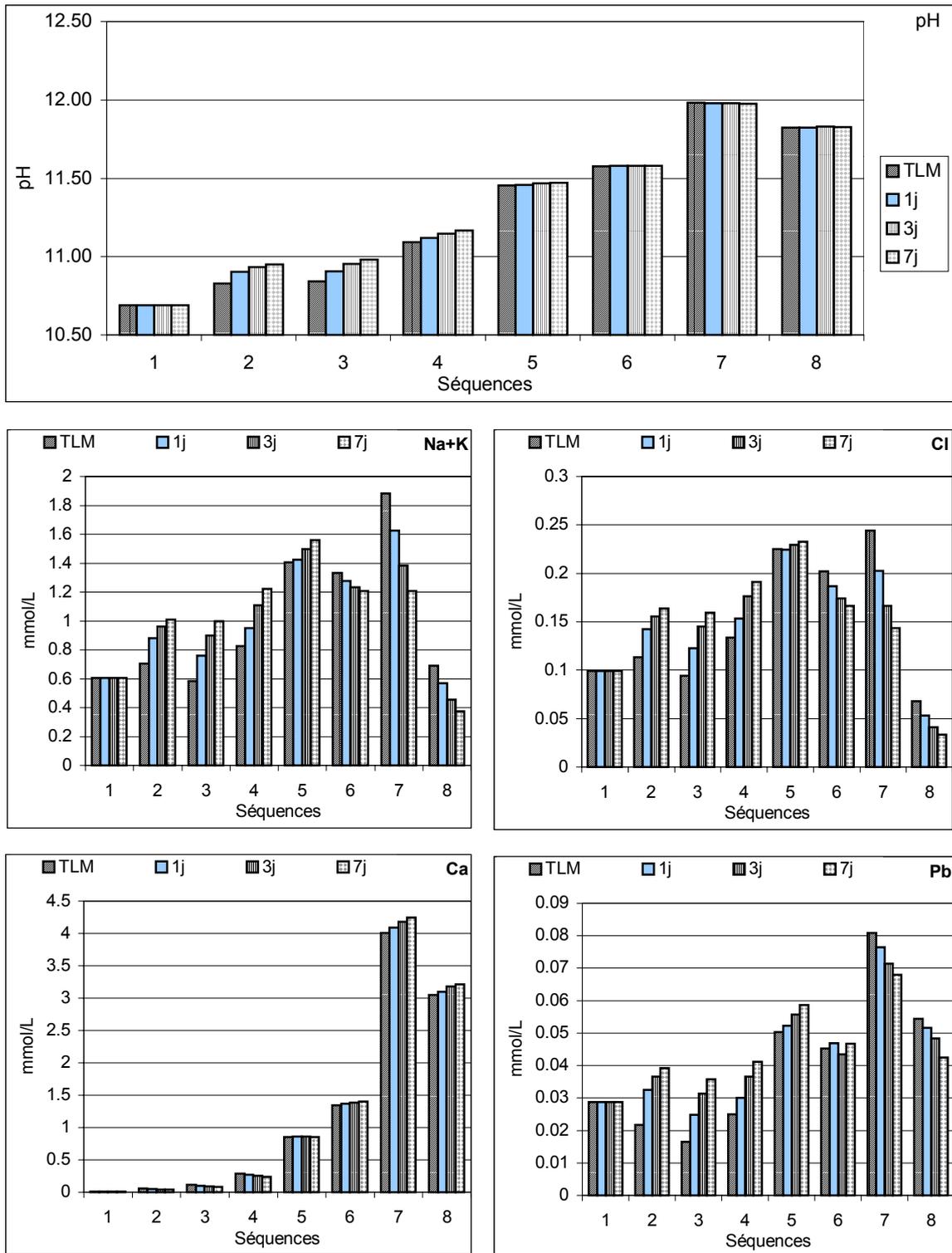
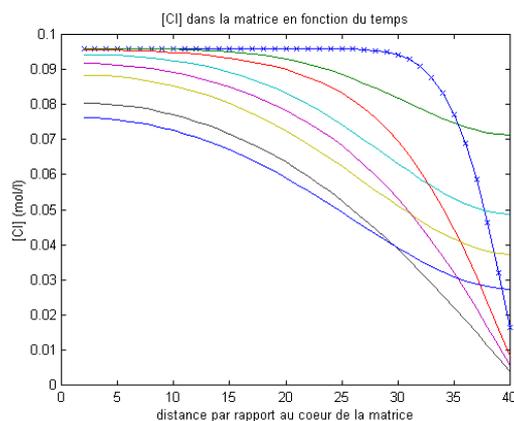
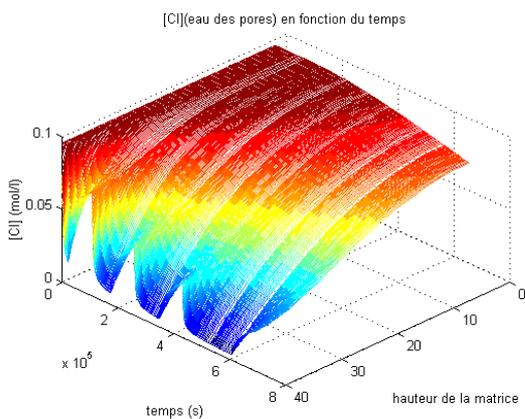
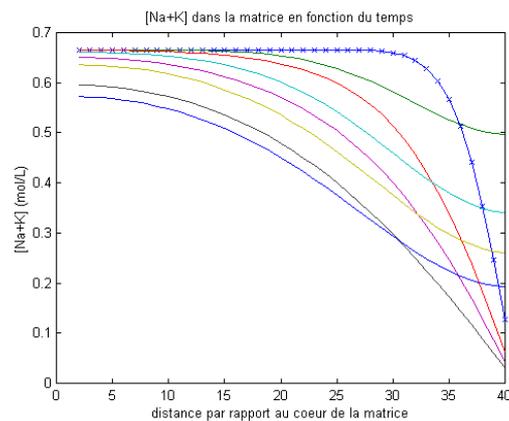
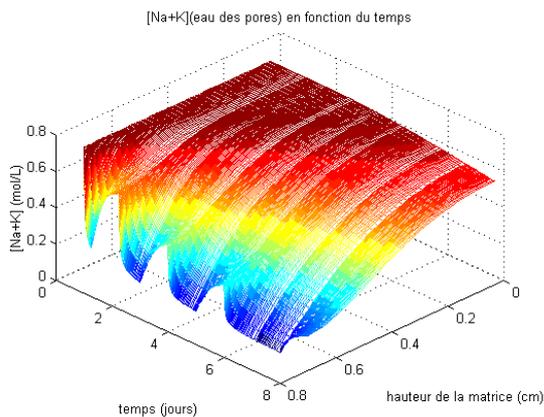
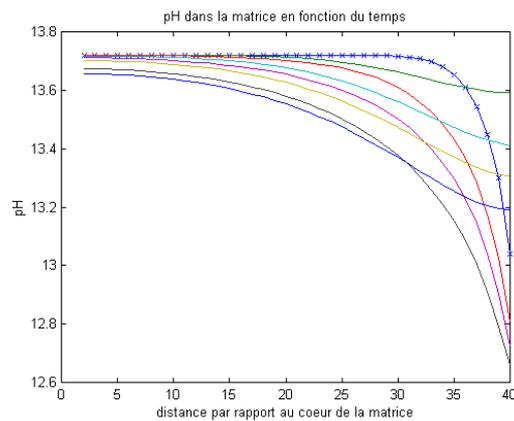
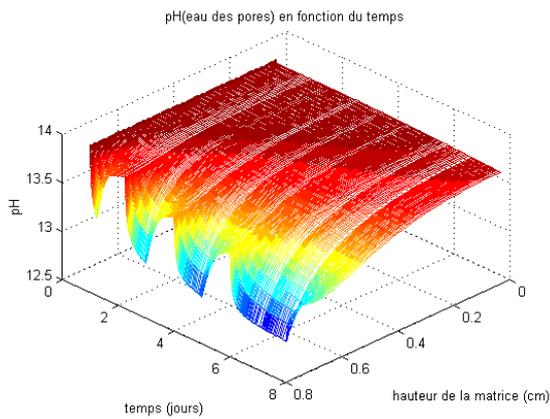


Figure 26 : Comparaison des résultats de simulation (pH et concentration dans l'éluat) du TLM sans relaxation (TLM) et TLM avec relaxation de 1, 3 et 7 jours (1j, 3j et 7j) pour le matériau CPJ

Pour mieux visualiser l'effet du phénomène, la figure 26 illustre les profils de pH et de concentration des éléments à l'intérieur du matériau à base de CPJ en fonction du temps. Chaque graphique présente quatre séquences de lixiviation entrecoupées par 1 jour de

relaxation. Les graphiques en 2D (à droite) présentent les profils de pH et de concentration à la fin de chaque séquence de lixiviation (lignes bleue avec croix, rouge, violette, noire) et de relaxation (lignes verte, bleu clair, jaune, bleue). On remarque que pour tous les éléments, la concentration à la proximité de la surface change, ce qui a un effet ensuite sur le relargage. Les graphiques en 3D (à gauche) présentent les profils de pH et de concentration des espèces suivies en fonction de la distance par rapport au cœur du bloc et en fonction du temps. Pendant les périodes de lixiviation, le pH, les concentrations en Na+K, Cl et Pb décroissent entre le cœur du matériau et la surface, alors que la concentration en Ca croît. Au contraire, pendant les périodes de relaxation, les premiers croissent et la dernière décroît.



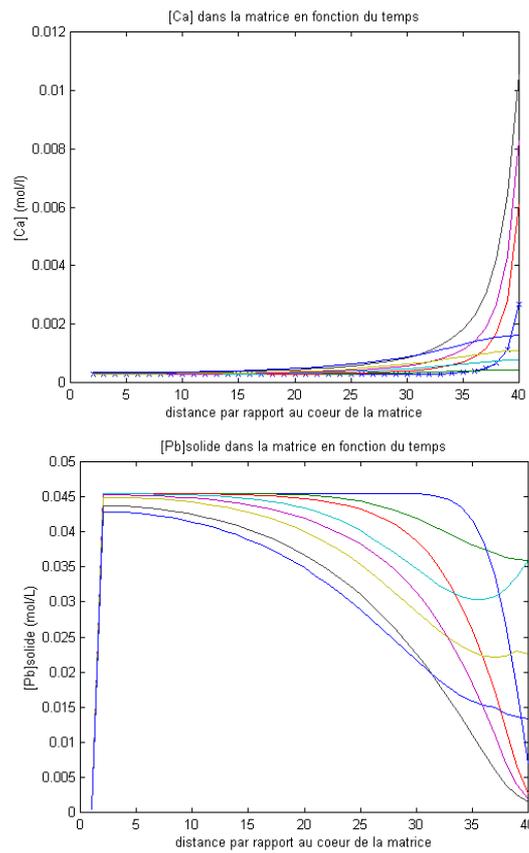
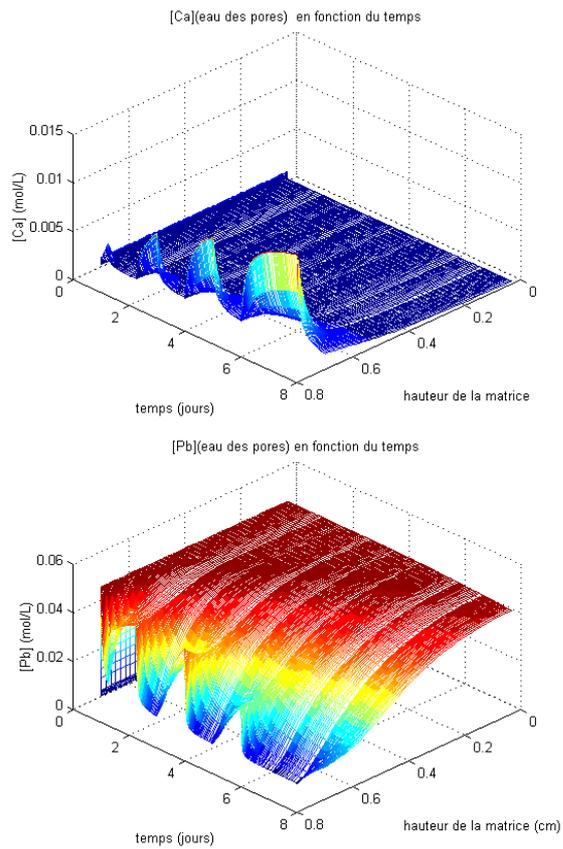


Figure 27 : Profils de concentration des éléments à l'intérieur du matériau à base de CPJ en fonction du temps avec 1 jour de relaxation

III/ ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION : LIXIVIATION AVEC UN DEBIT CONTINU / DISCONTINU

Le modèle couplé de transfert de matière et réactions chimiques a été appliqué dans le cas d'un scénario de lixiviation d'un matériau granulaire compacté noyé par le lixiviat.

Le schéma du scénario est présenté dans la figure ci-dessous.

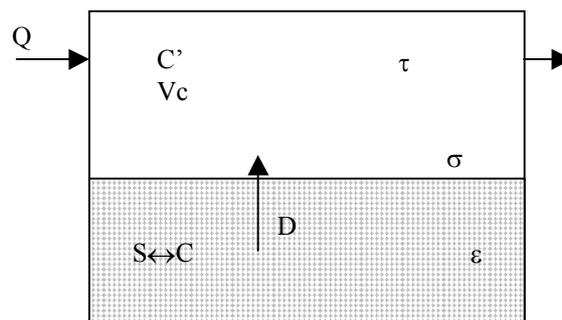


Figure 28 . Schéma du scénario étudié

Les paramètres du scénario sont :

- ✓ matériau compacté saturé en eau
- ✓ contact avec un volume V_c de lixiviant (eau déminéralisée) par une surface σ
- ✓ lixiviant en écoulement « irrégulier » : des périodes d'écoulement continu (débit Q constant) sont alternées avec des périodes sans écoulement.

Les mécanismes de relargage impliqués sont :

- ✓ les réactions de dissolution/précipitation –sources d'espèces mobiles dans l'eau des pores
- ✓ d'autres réactions entre les espèces mobiles dans l'eau des pores et dans le lixiviat
- ✓ diffusion des espèces mobiles vers la surface du matériau
- ✓ transport par convection (sortie du système) des espèces mobiles avec le lixiviant

Les processus dynamiques compétitifs déterminant la concentration des éléments relargués dans le lixiviat, C' , sont :

- ✓ la diffusion avec le coefficient de diffusion D caractéristique de l'espèce relarguée et de la structure poreuse du matériau (porosité ϵ),
- ✓ la convection avec le temps de séjour τ (ou le temps caractéristique de contact lixiviat-matériau).

Un des paramètres importants du scénario considéré est le régime d'écoulement du lixiviant, caractérisé ici par l'évolution du débit en fonction du temps. L'influence de ce paramètre sur le relargage a été étudiée expérimentalement et simulée par le modèle de comportement à la lixiviation.

Un matériau constitué de sable avec des ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 et NaCl a été utilisé. Le protocole expérimental est décrit ci-après.

A. ÉTUDE EXPERIMENTALE – ECHELLE DU LABORATOIRE

1. MATERIAU ETUDIE

Le matériau étudié est un matériau de synthèse réalisé spécialement pour l'étude, ce qui permet de contrôler sa composition. Il s'agit d'un sable normalisé NF EN 196-1 additionné de "polluants artificiels".

Le sable siliceux, de granulométrie étalée comprise entre 0 et 2 mm, a été préalablement lavé à l'eau du réseau puis rincé à l'eau déminéralisée. Les composés chimiques sélectionnés sont ensuite mélangés au sable afin d'obtenir un matériau homogène.

Les composés retenus permettent d'obtenir en solution :

- ♦ des ions non réactifs, dits traceurs : sodium, chlorure,
- ♦ des ions réactifs : calcium, sulfate,
- ♦ des composés du plomb dont la solubilité dépend fortement du pH.

La composition massique du mélange est présentée dans le tableau 13 (en pourcentage de la masse sèche).

Tableau 13 : Composition massique du mélange

Composé	Quantité en % MS
NaCl	0.80 %
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.53 %
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1.26 %
PbCl_2	0.75 %

Le taux de matière sèche du matériau est de 86.68 %.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé est basé sur celui de l'essai hollandais "Compacted Granular Leaching Test" (CGLT), cependant de nombreuses modifications ont été apportées.

Le dispositif utilisé est présenté dans la figure 29.

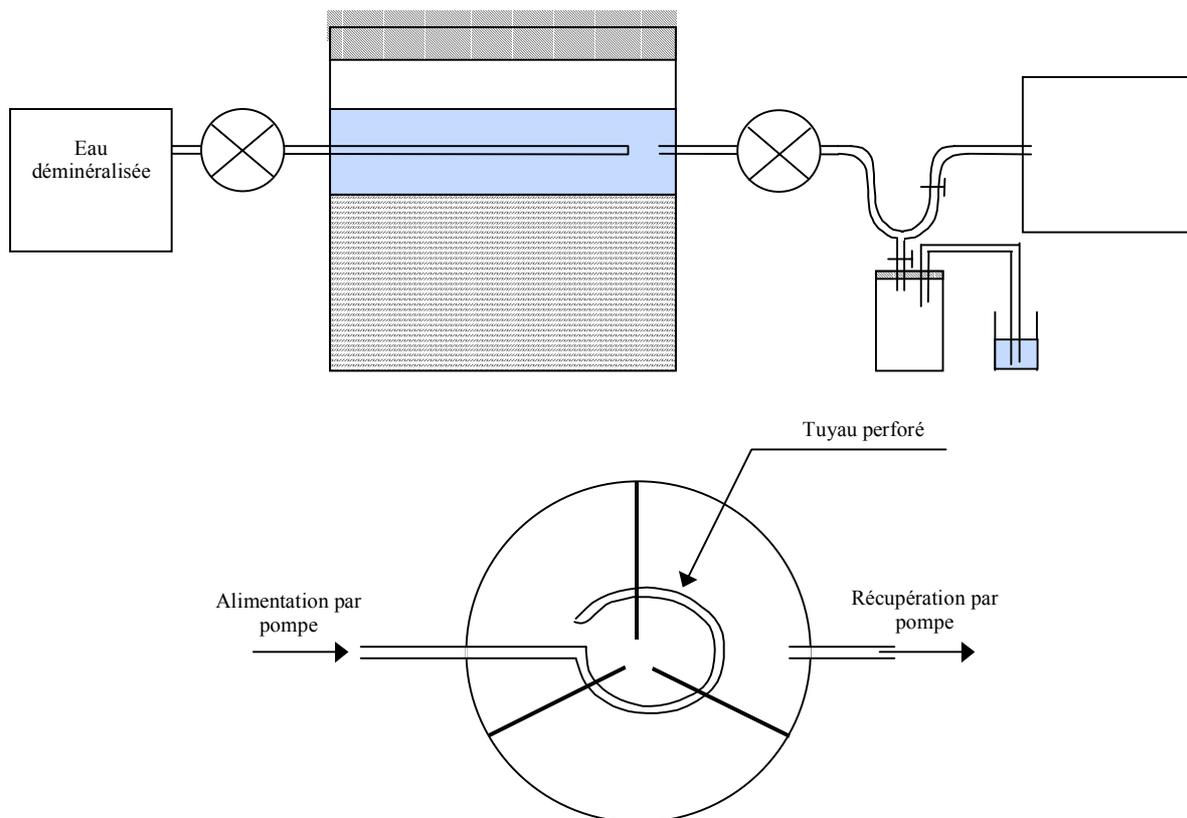


Figure 29 . dispositif expérimental de l'essai de lixiviation à débit continu / discontinu

La colonne utilisée présente un diamètre de 20 cm. La couche de matériau, de 10 cm d'épaisseur, est surmontée par une couche d'eau déminéralisée de 5 cm.

Le renouvellement de l'eau est réalisé par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 1,38 ml/min, soit environ 2 litres par jour. L'homogénéisation du lixiviant dans le réacteur est assurée par le système d'alimentation : l'arrivée d'eau se fait par un tuyau obstrué à son extrémité mais perforé sur toute sa longueur, disposé en cercle.

Afin de limiter la carbonatation, le récipient est fermé de façon étanche. Les éluats sont collectés dans des flacons préalablement saturés en azote, l'évacuation de l'azote se faisant dans un volume d'eau.

Deux essais ont été conduits en parallèle sur le même matériau :

- un essai de lixiviation avec débit d'eau continu constant de 1,38 ml/min (essai 1)
- un essai de lixiviation avec phases d'interruption du débit. Pendant ces phases, la même quantité de lixiviant reste en contact avec le matériau (couche de 5 cm d'épaisseur) mais le renouvellement est suspendu (essai 2).

Pour chacun de ces deux essais, le remplissage du réacteur (colonne) est effectué en 5 couches. Le matériau constitutif de chaque couche est homogénéisé avant introduction dans le réacteur. Chaque couche est égalisée puis compactée en utilisant une dame de 500 g.

3. DEROULEMENT DE L'ESSAI

Une phase de saturation en eau du matériau par écoulement gravitaire était initialement prévue. Cependant, à l'issue du compactage, l'eau affleurait à la surface du matériau. La saturation ne s'est donc pas avérée nécessaire.

Le système a ensuite été laissé tel quel pendant une soixantaine d'heures (un week-end). La pompe péristaltique a ensuite été mise en marche avec un débit de 1,38 ml/min pour mise en place de la lame d'eau de 5 cm de hauteur.

Treize prélèvements d'environ 100 ml ont été réalisés pour l'essai sans interruption de débit et vingt-deux prélèvements pour l'essai avec interruption de débit. Cependant, la pompe a connu un dysfonctionnement le 26^{ème} jour. Les prélèvements suivants n'ont donc pas pu être exploités en termes de modélisation.

Pour chacun des prélèvements, les opérations suivantes ont été effectuées :

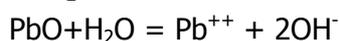
- pesée de l'éluat pour connaître le volume effectivement prélevé,
- mesure du pH,
- filtration sous vide à 0,45 µm,
- mesure de la conductivité,
- conditionnement de l'éluat pour analyse,
- analyse des éléments suivants : calcium, sodium, plomb, chlorure, sulfate.

Le détail des prélèvements et la présentation de l'intégralité des résultats des analyses figurent en annexe 2.

B. MODELE CHIMIQUE ET DE TRANSPORT

Le principe du modèle de comportement à la lixiviation a été développé dans le chapitre II Description du mode d'emploi du modèle actuel, I. Rappel du modèle actuel. Le modèle a été utilisé dans la forme décrite et avec les réactions chimiques ci-dessous :

* Réactions de dissolution/précipitation :



* Réactions acido/basiques:



* Réactions de complexation:



Remarques :

- Le composé du plomb ajouté initialement dans le mélange, PbCl_2 , est dissous et transformé en précipités moins solubles. Nous avons essayé ici le PbO comme produit néo formé. Une étude plus étayée sur la formation des précipités de plomb dans le système a été réalisée pour le scénario percolant (chapitre VI).
- Le Na a été considéré comme élément traceur (sans réactivité).

C. RESULTATS DE MODELISATION

Les paramètres inconnus du modèle sont toujours les coefficients de diffusion. Ils ont été déterminés par ajustement du modèle sur les données expérimentales (tableau 14).

Tableau 14 . Coefficients de diffusion estimés

Elément	D, m²/s
Na	$8 \cdot 10^{-10}$
Ca	$7 \cdot 10^{-10}$
Pb	$7 \cdot 10^{-10}$
Cl	$7 \cdot 10^{-10}$
SO_4^{--}	$7 \cdot 10^{-10}$

La figure 30 rassemble les données expérimentales et les résultats de simulation pour les deux essais réalisés :

1) avec débit continu

et

2) avec débit discontinu.

Les pics de concentration obtenus pour l'essai 2) correspondent aux périodes d'arrêt du débit : la concentration dans le volume de lixiviat en contact avec le matériau augmente car il n'y a plus d'évacuation.

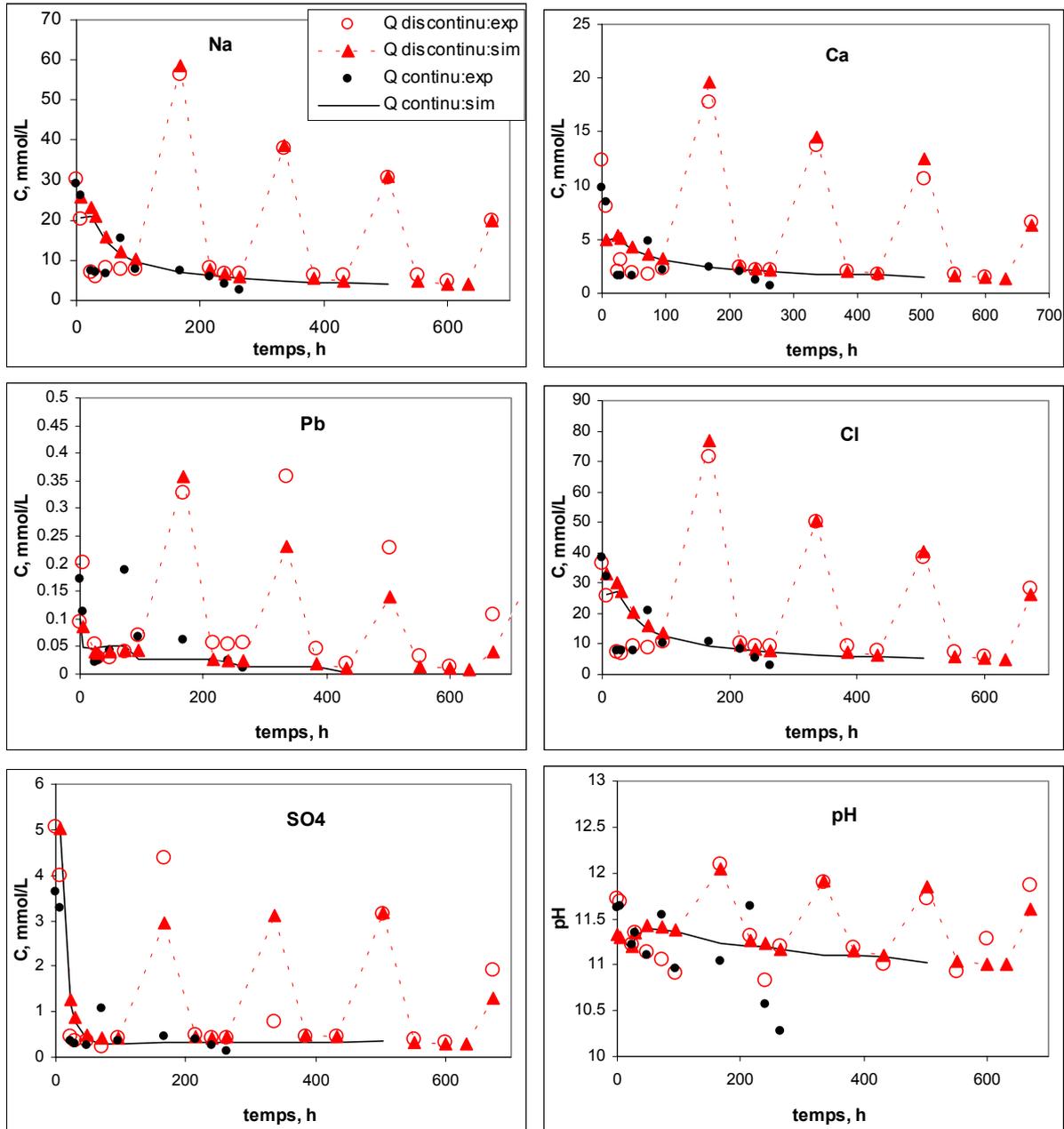


Figure 30 . Données expérimentales et simulations :

- Essai avec débit continu : cercles noir (expérimental) et trait continu (simulation).
- Essai avec débit discontinu : cercles blancs (expérimental) et triangles reliés par un trait pointillé (simulation).

On constate une bonne concordance entre les concentrations simulées et les valeurs expérimentales. Une bonne concordance a été obtenue pour le pH qui est, on le rappelle, le paramètre global de contrôle simulé ayant le rôle de paramètre de validation du modèle.

Cependant, on remarque un écart plus important au début des deux essais (entre 20 et 80 heures), dû probablement à des variations incontrôlées du débit. En effet, le débit est un paramètre déterminant pour la concentration dans le lixiviat.

L'allure exacte de l'évolution des concentrations en fonctions des variations de débit est présentée dans la figure 31.

Lorsqu'on compare les masses relarguées cumulées dans les deux essais, on obtient un résultat attendu : le temps de contact prolongé par les arrêts d'écoulement favorisent la concentration du lixiviat et, pour un même volume écoulé, la masse extraite dans l'essai 2 est supérieure à celle de l'essai 1 (figure 32).

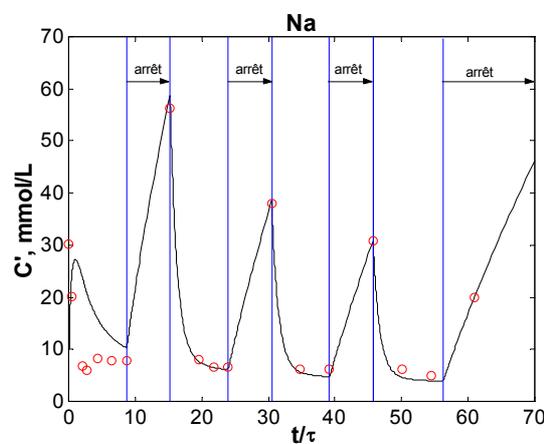


Figure 31 . Évolution de la concentration avec les changements de débit.

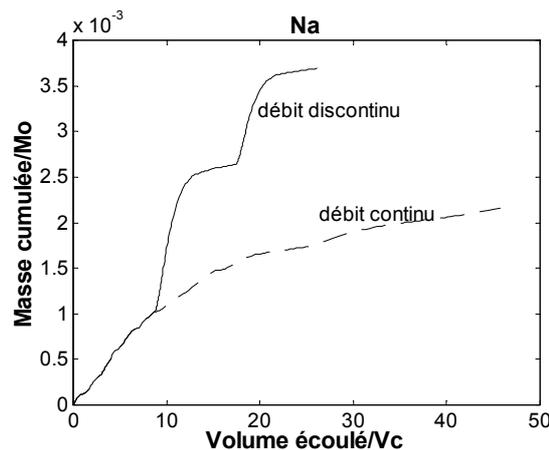


Figure 32 . Masse cumulée relarguée en fonction du volume d'eau écoulé

CHAPITRE VI

PERCOLATION : MECANISMES ET PARAMETRES

INTRODUCTION	83
I/ PERCO-LIXIVIATION: MECANISMES ET MODELISATION	84
A. LA CHIMIE	84
B. LE TRANSPORT DES SOLUTES	85
C. HYDRODYNAMIQUE DES PERCOLANTS.....	86
1. La vitesse d'écoulement.....	86
a) Caractérisation du milieu percolant	86
× Caractéristiques du matériau percolant	86
× État de l'eau dans le matériau percolant	87
× Équations générales de l'écoulement	88
b) Écoulement en milieu saturé.....	88
× Équations générales	88
× Écoulement horizontal	89
× Écoulement vertical descendant	90
× Écoulement vertical ascendant	90
c) Écoulement en milieu insaturé.....	91
× Équations générales	91
× Cas d'une infiltration horizontale.....	93
× Cas d'une infiltration verticale	93
2. La dispersion	95
II/ CRITERES POUR UNE TRANSPOSITION D'ECHELLE.....	97
A. DESCRIPTION DU SCENARIO	97
B. CAS D'UN ELEMENT NON REACTIF	98
C. CAS DES ELEMENTS REACTIFS	99
III/ ETUDE D'UN CAS	102
A. ETUDE EXPERIMENTALE - ECHELLE DU LABORATOIRE	102
1. Matériau étudié.....	102
2. Dispositif expérimental	102
3. Déroulement de l'essai	103
B. MODELISATION	103
1. La spéciation dans le système initial à l'équilibre	103
2. Comportement observé des éléments.....	105
3. Modèle hydrodynamique.....	106
4. Modèle chimique.....	108
5. Modèle couplé chimie - transport	109
IV/ CONCLUSIONS	113

INTRODUCTION

La percolation constitue le processus le plus présent lors du contact entre l'eau météorique et un certain nombre de déchets ou de sols pollués en scénarios de stockage ou valorisation. L'évaluation du terme source en scénarios percolants est une préoccupation récente pour laquelle on n'a pas encore trouvé toutes les réponses techniques et scientifiques. Certaines méthodologies d'étude sont encore en cours d'élaboration

Une des principales difficultés de la problématique est la transposition d'échelle entre les études de laboratoire et les études de terrain. A l'échelle du laboratoire, on pratique des essais de percolation en dispositifs de type colonne (le plus souvent noyée) ou lysimètre (le plus souvent par écoulement gravitationnel). Trois essais en colonne sont actuellement engagés dans le processus de normalisation européen (CEN TC 292) et international (ISO TC 190) : un premier essai paramétrique pour les déchets en condition saturée en eau avec un débit ascendant continu est à l'enquête, un deuxième toujours pour les déchets vise à mieux simuler des conditions de scénarios (en particulier au niveau du régime hydrique alterné), et enfin un troisième très semblable au premier mais pour les sols pollués cette fois au premier stade de discussion. On assiste donc à l'heure actuelle à une accélération du processus de normalisation des tests en colonne de percolation sans avoir répondu à une question essentielle : quelle est la signification et la représentativité des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire par rapport au terrain ?

Dans l'esprit de la norme méthodologique européenne d'évaluation du comportement à la lixiviation des déchets dans des conditions de scénarios spécifiées, des essais sont donc proposés pour la détermination de propriétés intrinsèques, des effets (corrélés) de paramètres spécifiques sur le relargage (essais paramétriques) et pour la détermination de l'effet combiné de différents paramètres d'importance pour le scénario considéré (essais de simulation). On peut néanmoins légitimement se poser la question de l'applicabilité et de la lisibilité de ces essais au regard de l'objectif final, à savoir la modélisation prédictive de l'émission des polluants en scénarios percolants.

La forte dépendance du comportement des espèces chimiques relarguées vis-à-vis des paramètres «externes» tels que la géométrie et la taille du dispositif percolant, le compactage, le débit d'eau, donne à penser que ces essais ne constituent qu'une reproduction plus ou moins imparfaite des conditions du scénario. Reste à savoir jusqu'à quel point les résultats de ces essais permettront d'alimenter et de valider les modèles de prédiction du terme source en scénario « réel ».

Dans cette optique, nous exposons ci-après quelques aspects liés à l'interprétation des essais de percolation. Un exemple d'étude expérimentale (à l'échelle laboratoire dans le cadre de cette première année d'étude) et de modélisation est présenté.

I/ PERCO-LIXIVIATION: MECANISMES ET MODELISATION

Le relargage des éléments constitutifs d'un déchet ou d'un sol pollué placé dans un scénario percolant est régi par les interactions chimiques propres à la nature du matériau et par les phénomènes de transport induits par la présence d'un fluide vecteur, l'eau en l'occurrence (figure 33).

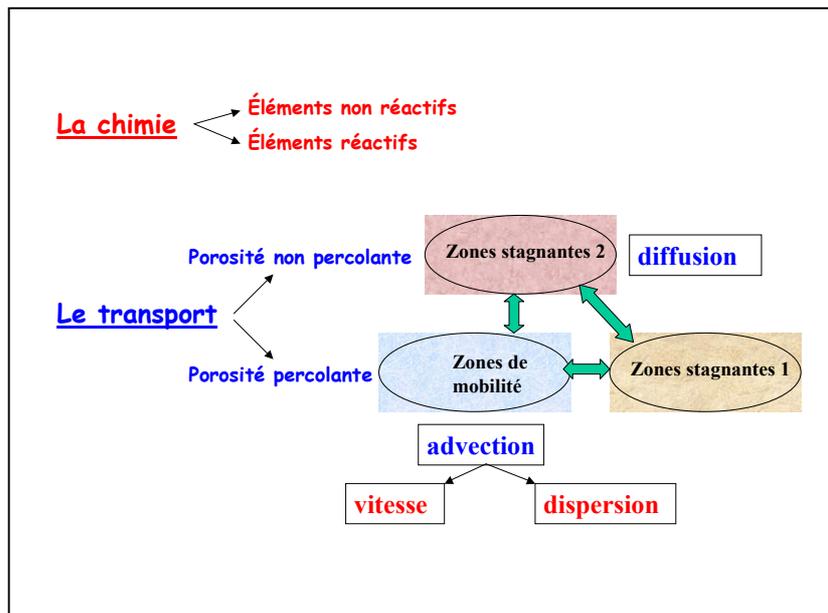


Figure 33 . Mécanismes et paramètres intervenant dans le processus de percolation

A. LA CHIMIE

Du point de vue de la réactivité vis-à-vis de l'eau, on distingue :

- ✓ des éléments non réactifs :
 - éléments très solubles dont la dissolution est pas ou peu limitée par le rapport liquide solide dans le massif et qui ne réagissent pas en milieu aqueux ; en général ils se retrouvent dans la phase aqueuse dès le contact du matériau avec l'eau. Ces éléments sont le plus souvent considérés comme des traceurs car ils participent uniquement à des processus de transport.
 - éléments insolubles, se trouvant sous formes minéralogiques stables et insolubles dans l'eau (non relargués). Ils constituent la matrice solide du matériau, considérée comme inerte dans les modèles.
- ✓ des éléments réactifs, participant aux réactions diverses ayant lieu entre le solide et l'eau et dans la phase aqueuse.

La modélisation de l'ensemble des interactions chimiques et implicitement de la spéciation dans le système formé par des phases solides, une phase liquide et éventuellement un gaz nécessite des modèles thermodynamiques. Les modèles thermodynamiques s'appuient sur un modèle d'activité et sur une base de données (constantes d'équilibres, enthalpies libres) appropriés.

Les cinétiques des réactions chimiques sont mal connues, elles dépendent, en dehors de la température, des conditions locales comme par exemple la taille des particules qui se dissolvent. Dans la plupart des modèles, on considère que les cinétiques des réactions sont rapides (instantanées), par simplification ou par méconnaissance des constantes cinétiques. La prise en compte d'une cinétique dans le cas des réactions de précipitation/dissolution est de plus en plus examinée.

B. LE TRANSPORT DES SOLUTES

Deux mécanismes principaux régissent le transport des espèces solubles : la convection et la diffusion. La convection est présente dans la porosité percolante du matériau (pores ouverts et connectés, perméabilité suffisante). La diffusion est le mécanisme de transport principal dans la porosité intra-particulaire (dans le cas d'un matériau granulaire) ou dans les pores semi-ouverts ou mal connectés (zones stagnantes). La diffusion est également prépondérante dans les zones stagnantes générées par un écoulement non homogène dans la porosité percolante. Les zones percolantes et les zones stagnantes échangent les solutés par un mécanisme diffusionnel. Les principaux paramètres physiques qui quantifient les processus de transport sont les coefficients de diffusion des espèces chimiques mobiles, la vitesse du fluide dans les pores et les propriétés de dispersivité du milieu poreux.

Deux types de modèles de transport sont couramment utilisés pour la description des processus de percolation :

- 1) modèles de convection-dispersion,
- 2) modèles de réacteurs en réseau.

Pour un écoulement mono-directionnel, ces modèles ont la forme générale suivante :

- 1) Modèle de convection-dispersion

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \sum \frac{\partial S}{\partial t} + \sum a_s f_s$$

- 2) Modèles de réacteurs en réseau

n équations du type
$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{n}{\tau} (C_{i-1} - C_i) - \sum \frac{dS_i}{dt} + \sum a_{si} f_{si}$$

où :

C	concentration de l'espèce mobile
t	temps
z	hauteur
S	phases solides
a_s	surface spécifique d'échange
f_s	flux échangés avec les zones stagnantes
D_L	coefficient de dispersion longitudinale
v	vitesse moyenne d'écoulement dans les pores

- n nombre de réacteurs en série
- τ temps de passage de l'eau dans le matériau (ou temps de séjour des zones percolantes).

Les deux modèles prennent en compte les mêmes phénomènes :

- ✓ la chimie, par le terme de bilan des phases solides (S) et un couplage avec un modèle thermodynamique.
- ✓ la convection, par le paramètre vitesse v ou le temps de séjour τ (appelé aussi temps caractéristique) calculé avec $\tau = V_0/Q = H/v$.
- ✓ où V_0 est le volume de la porosité percolante, Q le débit volumique d'eau, H la hauteur du dispositif percolant.
- ✓ la dispersion, par le coefficient D_L ou par le nombre de réacteurs n . Les paramètres caractérisant la dispersion dans les deux modèles sont reliés par le nombre adimensionnel de Peclet Pe :

$$Pe = v H/D_L \quad \text{et} \quad Pe = 2(n-1)$$
- ✓ l'échange avec les zones stagnantes, par les termes a_s et f_s .

Les deux modèles donnent des résultats proches. Les écarts les plus importants sont observés pour les systèmes les plus dispersifs (n faible, D_L grand) (Villiermaux, 1985).

Comment estimer la valeur des paramètres hydrodynamiques pour un dispositif percolant donné ?

C. HYDRODYNAMIQUE DES PERCOLANTS

1. LA VITESSE D'ÉCOULEMENT

La vitesse d'écoulement dans le milieu saturé peut être déduite de la loi de Darcy ou la loi de Richards pour un milieu non saturé (si le régime est laminaire). C'est le cas de dispositifs de grande taille avec un écoulement «naturel».

La vitesse peut être imposée, contrôlée, c'est le cas des colonnes de laboratoire.

a) CARACTERISATION DU MILIEU PERCOLANT

× Caractéristiques du matériau percolant

Le matériau percolant est un milieu triphasique. Les paramètres descriptifs les plus souvent utilisés sont récapitulés à l'aide de la figure 34.

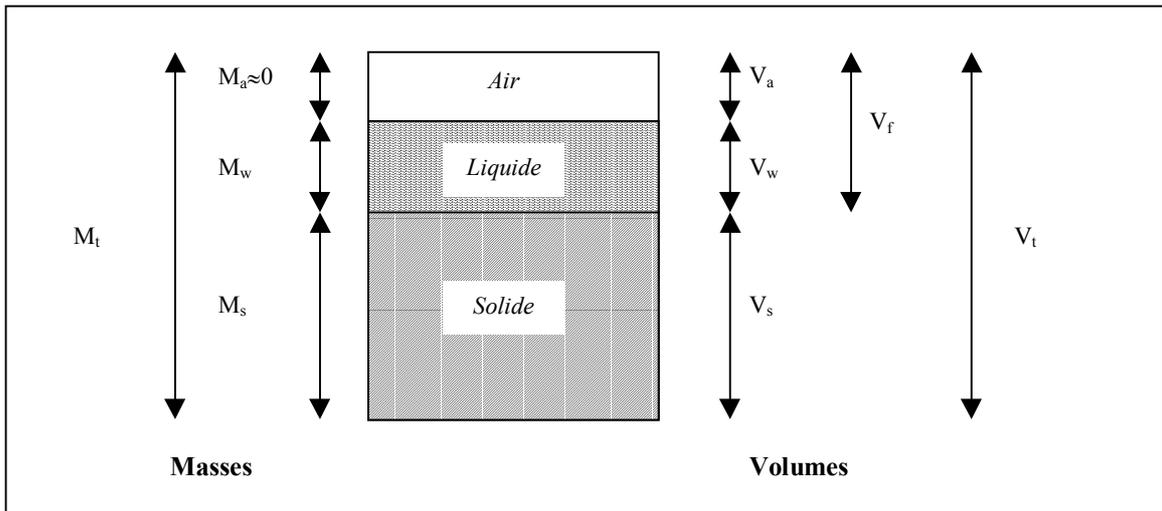


Figure 34 : Représentation schématique du milieu percolant

Densité du solide ou densité moyenne des particules : $\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$

Densité apparente totale ou humide : $\rho_t = \frac{M_t}{V_t}$

Porosité : $f = \frac{V_f}{V_t}$

Indice des vides : $e = \frac{V_f}{V_t - V_f}$

Teneur en eau volumique : $\theta = \frac{V_w}{V_t}$

Degré de saturation : $s = \frac{V_w}{V_f}$

× État de l'eau dans le matériau percolant

Dans toute la suite, on considère que l'énergie cinétique de l'eau, proportionnelle au carré de la vitesse d'écoulement, est négligeable devant son énergie potentielle. En effet, les mouvements d'eau se font généralement à faible vitesse.

L'énergie potentielle s'exprime conventionnellement sous forme de charge hydraulique, c'est-à-dire d'énergie par unité de poids d'eau.

Ainsi :

$$H = H_g + H_p$$

avec H charge hydraulique totale, H_g charge hydraulique gravitationnelle et H_p charge hydraulique de pression.

H_g et H_p sont mesurées par rapport à un niveau de référence (le plan d'équation $z=0$ pour H_g et de l'eau libre située à la pression atmosphérique pour H_p).

Lorsque H_p est négative, c'est-à-dire lorsque la pression est inférieure à la pression atmosphérique, on parle de potentiel de succion ou potentiel matriciel, noté ψ , et défini par :

$$\psi = -H_p$$

× Équations générales de l'écoulement

Compte tenu de la complexité des mouvements de l'eau dans les matériaux percolants, l'écoulement n'est pas décrit à l'échelle microscopique, mais à l'échelle macroscopique : on étudie des phénomènes "moyens".

L'écoulement de l'eau dans les milieux percolants est régi par :

- La loi de Darcy :

$$q = -K \cdot \nabla H$$

avec :

q : flux, c'est-à-dire volume d'eau écoulé par unité de surface et par unité de temps [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

K : conductivité hydraulique du milieu, parfois appelée perméabilité [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

∇H : gradient de la charge hydraulique

- L'équation de continuité (bilan-matière) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot q = -\text{div } q$$

où θ est la teneur en eau volumique, qui exprime qu'en l'absence de source ou de puits, la variation de teneur en eau du matériau dépend de l'ensemble des flux émis dans toutes les directions.

b) ÉCOULEMENT EN MILIEU SATURÉ

× Équations générales

Dans le cas d'un milieu saturé, tous les pores du matériau sont remplis d'eau ($s=1$), et la conductivité hydraulique est constante et égale à K_s .

Les équations générales de l'écoulement deviennent donc :

- Loi de Darcy :

$$q = -K_s \cdot \nabla H$$

- Équation de continuité :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla \cdot q = 0 \text{ car la matrice est considérée comme incompressible.}$$

D'où :

$$K_{sx} \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + K_{sy} \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + K_{sz} \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0$$

et pour un milieu isotrope, dans lequel $K_{sx} = K_{sy} = K_{sz} = K_s$:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial z^2} = 0$$

× Écoulement horizontal

Dans une colonne horizontale, la charge gravitationnelle reste constante.

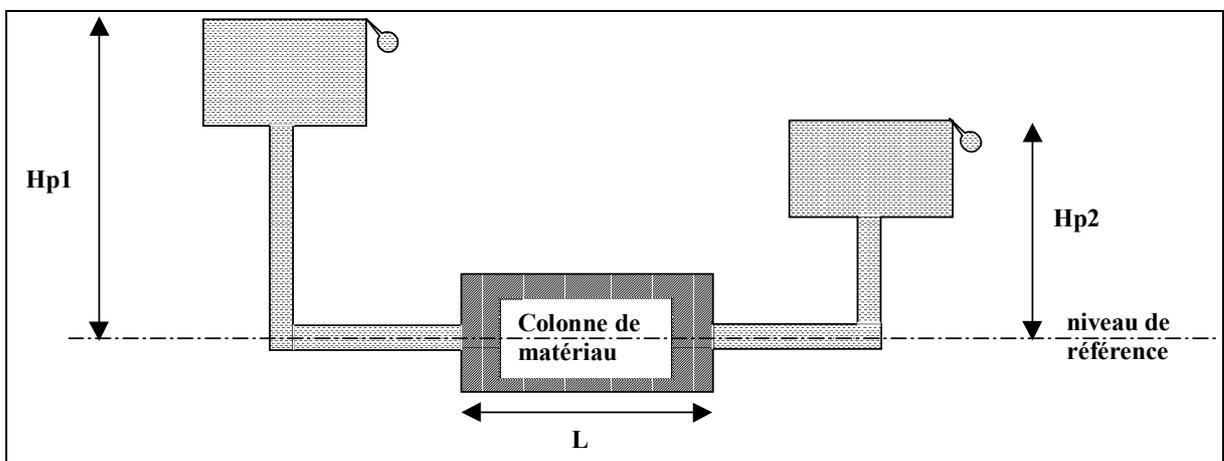


Figure 35 : Écoulement horizontal en milieu saturé

En prenant comme niveau de référence l'axe de l'écoulement (figure 35), on obtient ainsi :

$$q = -K_s \frac{H_{p2} - H_{p1}}{L} = K_s \frac{H_{p1} - H_{p2}}{L}$$

De façon plus générale :

$$q = -K_s \frac{dH_p}{dx}$$

× **Écoulement vertical descendant**

Le niveau de référence choisi est la base de la colonne (figure 36).

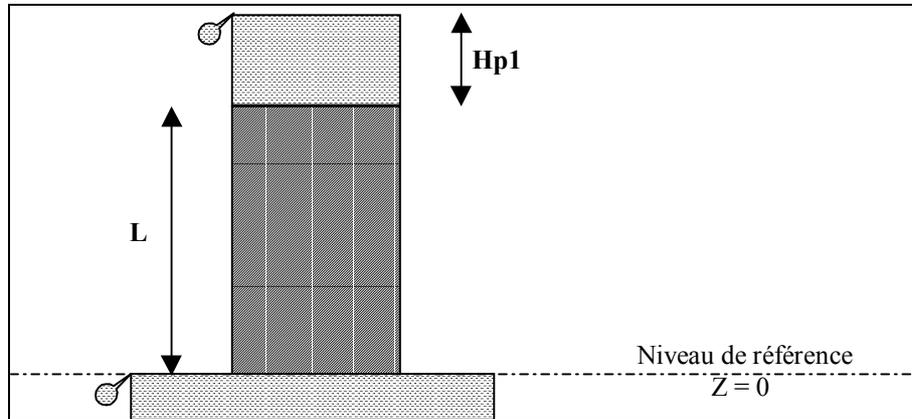


Figure 36 : Écoulement vertical descendant en milieu saturé

$$q = -K_s \frac{(H_{p1} + L) - 0}{L - 0} = -K_s \left(\frac{H_{p1}}{L} + 1 \right)$$

De façon générale :

$$q = -K_s \left(\frac{dH_p}{dz} + 1 \right)$$

× **Écoulement vertical ascendant**

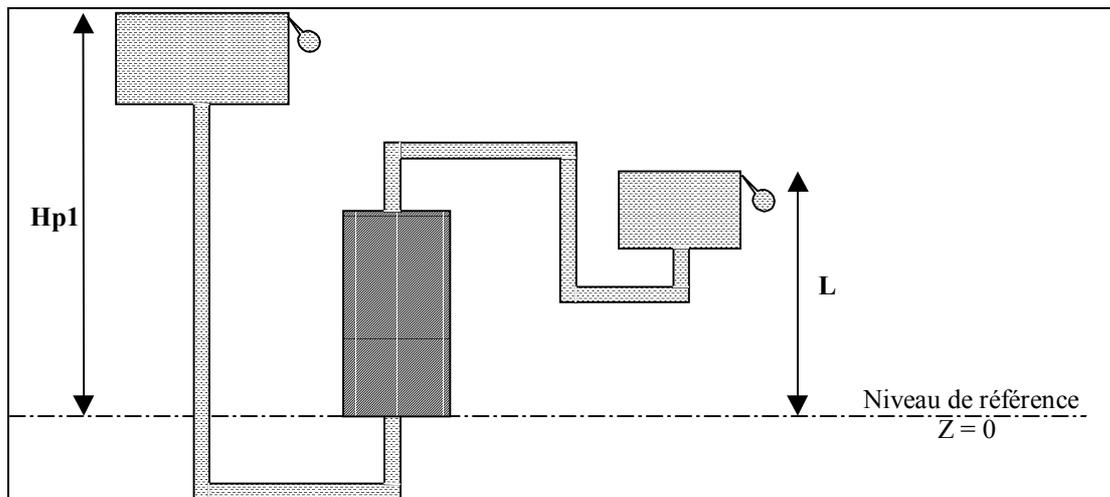


Figure 37 : Écoulement vertical ascendant en milieu saturé

Sur la même base que précédemment (figure 37) :

$$q = -K_s \frac{(H_{p1} + 0) - (0 + L)}{L} = -K_s \left(\frac{H_{p1}}{L} - 1 \right)$$

Soit :

$$q = -K_s \left(\frac{dH_p}{dz} - 1 \right)$$

C) ÉCOULEMENT EN MILIEU INSATURE

× Équations générales

En milieu insaturé, la conductivité hydraulique K n'est plus constante. Elle dépend de la teneur en eau θ , elle-même liée au potentiel de succion ψ .

Il n'existe pas de relation simple entre la teneur en eau, la conductivité et le potentiel de succion.

Ainsi, la courbe caractéristique de l'humidité du matériau percolant présente souvent l'allure suivante :

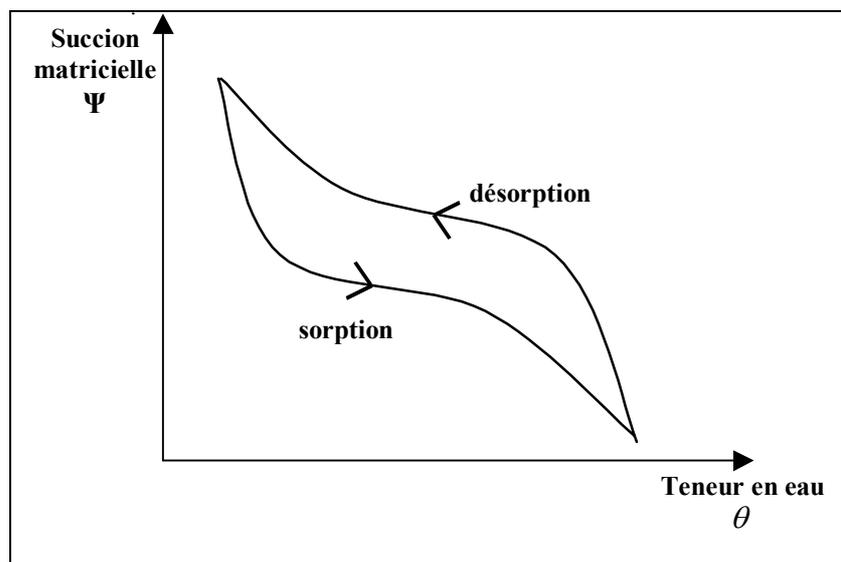


Figure 38 : Potentiel de succion en fonction de la teneur en eau

On observe un phénomène d'hystérésis : à succion équivalente, la teneur en eau est plus importante par désorption (cas d'un échantillon initialement saturé dans lequel on augmente la succion) que par sorption (cas d'un échantillon initialement sec que l'on humidifie graduellement).

La loi de Darcy devient donc :

$$q = -K(\psi) \cdot \nabla H$$

ou :

$$q = -K(\theta) \cdot \nabla H$$

Cette loi n'est rigoureusement valable que dans le cas d'écoulements monotones, car elle ne tient pas compte du phénomène d'hystérésis présenté auparavant.

L'équation de continuité étant inchangée, on obtient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [K(\theta) \cdot \nabla H]$$

avec $H = H_p + H_g = -\psi + z$:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla [K(\theta) \cdot \nabla \psi] + \frac{\partial K}{\partial z}$$

On utilise souvent la diffusivité définie par :

$$D(\theta) = K(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$$

La diffusivité n'est donc pas constante.

Ceci conduit à :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla [D(\theta) \cdot \nabla(\theta)] + \frac{\partial K}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z}$$

D'autre part, on introduit la notion de régime d'infiltration i dans le matériau : flux que le profil du matériau peut absorber à travers sa surface maintenue en contact avec de l'eau à la pression atmosphérique. Il s'agit en général d'une fonction monotone décroissante au cours du temps, comme l'indique la figure 39.

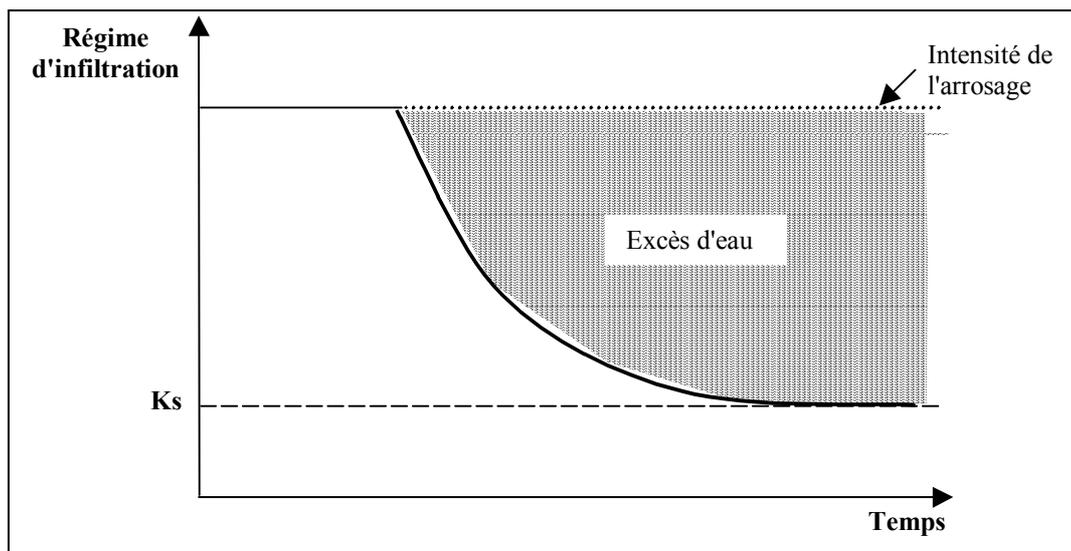


Figure 39 : Régime d'infiltration en fonction du temps

L'infiltration cumulée est définie par :

$$I = \int_0^t i \cdot dt$$

Il s'agit de la quantité d'eau infiltrée par unité de surface au temps t.

× Cas d'une infiltration horizontale

L'équation générale utilisant la diffusivité devient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right]$$

Pour une colonne horizontale semi-infinie, avec les conditions aux limites indiquées ci-dessous :

Au temps $t=0$, $\theta = \theta_i$ pour $x \geq 0$

Pour $t > 0$, $\theta = \theta_0$ pour $x=0$ (à l'entrée de la colonne)

On obtient un régime d'infiltration de la forme :

$$i = \frac{1}{2} (\theta_0 - \theta_i) \sqrt{\frac{\bar{D}}{\pi t}}$$

où \bar{D} est le coefficient fictif de diffusivité constante moyenne qui conduit au même flux que le coefficient de diffusivité réel.

L'infiltration cumulée I s'exprime alors :

$$I = \int_0^t i \cdot dt = (\theta_0 - \theta_i) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Le flux d'eau infiltrée est donc proportionnel à la racine carrée du temps.

× Cas d'une infiltration verticale

Il faut désormais tenir compte du potentiel gravitationnel, qui n'est plus constant. L'infiltration est effectuée par le haut de la colonne (cas correspondant à des précipitations sur le sol).

L'axe vertical est orienté vers le bas (la coordonnée z correspond à la profondeur du point considéré).

La loi de Darcy devient :

$$q = -K(\theta) \frac{\partial}{\partial z} (-\psi - z) = K(\theta) \cdot \left[\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right]$$

D'où l'équation de l'écoulement :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial z} \right] - \frac{\partial K(\theta)}{\partial z}$$

Une solution a été proposée par Philip pour résoudre cette équation dans le cas d'une colonne verticale semi-infinie avec les conditions aux limites suivantes :

Au temps $t=0$, $\theta = \theta_i$ pour $z > 0$

Pour $t \geq 0$, $\theta = \theta_0$ pour $z=0$ (à l'entrée de la colonne)

Il s'agit de la série de puissances :

$$I(t) = \sum_{n=1}^{\infty} j_n(\theta) t^{n/2}$$

avec :

I : infiltration cumulée à l'instant t

$j_n(\theta)$: coefficients calculés successivement à partir de la conductivité et de la diffusivité

Pour des temps courts on utilise les approximations suivantes :

$$I(t) = st^{1/2} + At \text{ d'où } i(t) = \frac{1}{2} st^{-1/2} + A$$

où s est une constante appelée sorptivité et A est également une constante

On constate donc qu'au tout début de l'infiltration, l'infiltration cumulée est, comme dans le cas de l'infiltration horizontale, sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps.

Puis l'influence de la charge gravitationnelle devient plus importante que la succion et le front d'humidité se déplace plus vers le bas que sur les cotés.

La figure 40 présente l'exemple d'une infiltration par un sillon vertical, et montre la progression du front d'humidité aux instants t_1 , t_2 et t_3 tels que $t_1 < t_2 < t_3$.

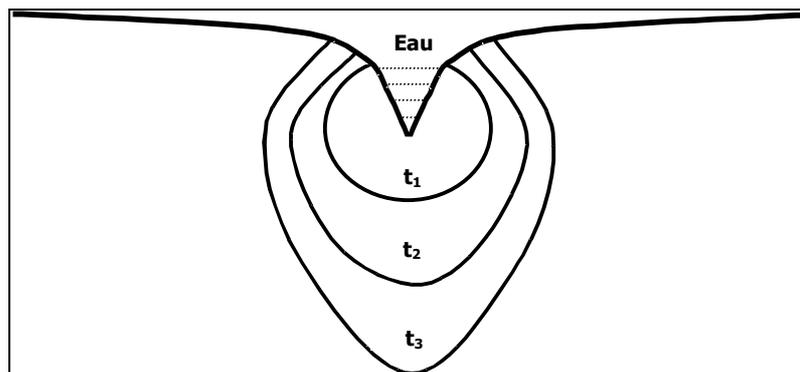


Figure 40 : Infiltration par un sillon vertical

L'infiltration verticale peut néanmoins conduire à la formation d'une croûte superficielle, caractérisée par des pores plus fins et une conductivité hydraulique à saturation plus faible que dans le cas du matériau non détérioré.

La croûte superficielle limite donc l'infiltration de l'eau dans la couche inférieure selon :

$$q_c = q_u = K_c \frac{H_0 + \psi_u + z_c}{z_c}$$

avec :

q_c : flux dans la croûte

q_u : flux s'infiltrant sous la croûte

K_c : conductivité hydraulique de la croûte

H_0 : hauteur de charge en surface (au-dessus de la croûte)

ψ_u : succion sous la croûte

z_c : épaisseur de la croûte

Dans le cas où la hauteur d'eau en surface et l'épaisseur de la croûte sont faibles devant la hauteur de la colonne de matériau, le terme de succion devient prépondérant et on a :

$$q_c = q_u \approx K_c \frac{\psi_u}{z_c}$$

2. LA DISPERSION

La dispersion (D_L ou n) peut être estimée par des corrélations établies en fonction du diamètres des particules, du coefficient de diffusion moléculaire, de la vitesse du fluide.

Pour les dispositifs plus accessibles, elle est déterminée expérimentalement par des expériences de traçage.

Le nombre de Peclet caractérise le transport de masse dans un milieu poreux en indiquant l'efficacité du transport de matière par advection (dispersion) par rapport à celle du transport par diffusion (Fetter, 1999). On peut ainsi définir le numéro Peclet lié au transport advectif Pe_L et celui lié au transport diffusionnel Pe_d :

$$Pe_L = \frac{v_x H}{D_L} = \frac{QH}{\varepsilon A_c D_L} \quad Pe_d = \frac{v_x d_p}{D_{daq}} = \frac{Qd_p}{\varepsilon A_c D_{daq}}$$

où :

D_{daq} coefficient de diffusion dans l'eau à 25°C [$m^2 \cdot s^{-1}$]

D_L coefficient de dispersion axiale [$m^2 \cdot s^{-1}$]

d_p diamètre moyen des grains [m]

H hauteur "active" de la colonne [m]

v_x vitesse moyenne de la solution de lixiviation [$m \cdot s^{-1}$]

A_c surface de la coupe perpendiculaire sur l'axe de la colonne [m^2]

ε porosité interparticulaire

Q débit [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Le coefficient de dispersion axiale D_L peut être déterminé par une méthode graphique (Fetter, 1999) proposée dans la figure 41.

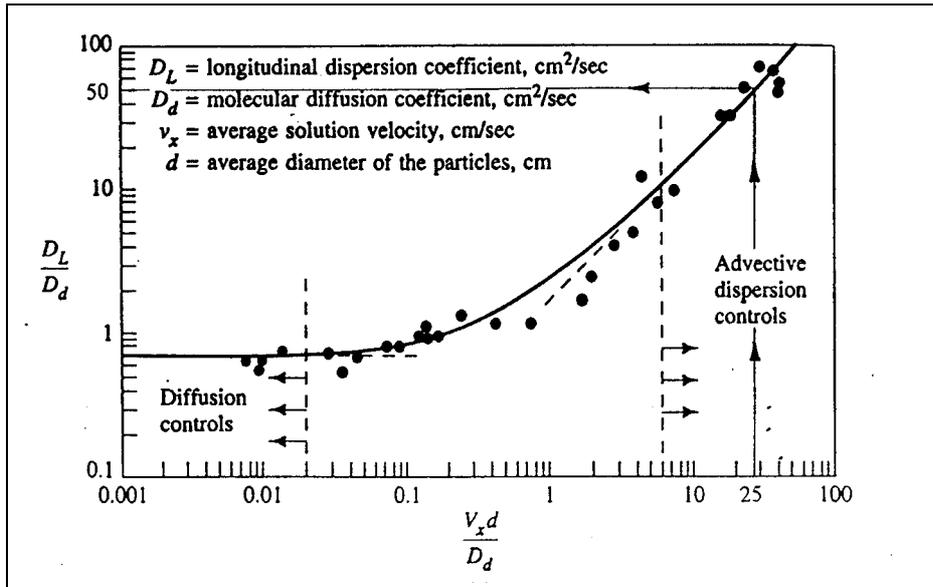


Figure 41 . La détermination graphique du rapport $D_L/D_{d\text{ aq}}$

Tout d'abord il faut calculer le Pe_d , puis avec l'aide du diagramme de la figure 41, le ratio $D_L/D_{d\text{ aq}}$ est estimé. A l'aide de $D_{d\text{ aq}}$ (qui est habituellement le coefficient de diffusion aqueux à 25°C d'un traceur), le D_L peut ainsi être calculé.

Evidemment, d'autres corrélations existent dans la littérature pour l'estimation des paramètres de dispersion pour des systèmes bien précisés. La validité de ces méthodes doit être analysée au cas par cas.

L'utilisation des traceurs est une méthode accessible au laboratoire et permettant d'obtenir des résultats plus précis, mais, en même temps, spécifiques au dispositif expérimental utilisé. Une quantité connue de traceur est injectée à l'entrée de la colonne avec la phase mobile, pendant une durée limitée. La concentration du traceur en sortie de colonne est mesurée. Le modèle de convection-dispersion est appliqué et ajusté sur les données expérimentales. On considère que les valeurs des paramètres (D_L ou n , zones stagnantes) ainsi déterminées caractérisent l'écoulement global, indépendamment de la nature du soluté. Le principe de la méthode est présenté dans la figure 42. Ici, le traceur a été injecté pendant $t=\tau$. La réponse à ce signal (échelon) en sortie de colonne dépend de la dispersivité du milieu. Dans les graphiques, V_0 est le volume des pores, C_0 est la concentration du traceur à l'entrée du système.

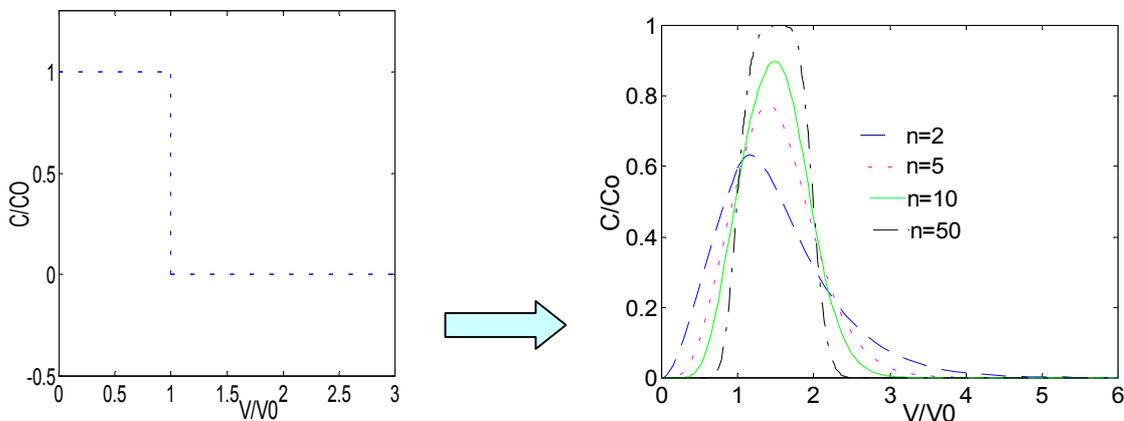


Figure 42 . Un signal échelon (à gauche) et la réponse (à droite)

II/ CRITERES POUR UNE TRANSPOSITION D'ECHELLE

La complexité des paramètres dont dépend le comportement des espèces chimiques pendant la percolation rend très difficile l'extrapolation des observations à l'échelle du laboratoire vers l'échelle du terrain. Quelques aspects sont présentés sur un système « simple » dans lequel on fait intervenir les principaux paramètres chimiques et hydrodynamiques.

A. DESCRIPTION DU SCENARIO

Pour la modélisation de cet aspect du scénario, nous avons considéré un matériau « virtuel » composé d'une matrice granulaire inerte polluée de NaCl, Ca(OH)₂ et CaSO₄ afin de représenter le comportement des éléments non réactifs (ici Na⁺, Cl⁻) et réactifs (Ca, SO₄²⁻). On considère que le matériau est homogène et saturé en eau.

Des simulations ont été réalisées pour la percolation du matériau placé dans deux dispositifs percolants :

- ✓ une colonne de laboratoire (notée CL) dont les caractéristiques (dimensions, compactage, débit d'eau) font l'objet d'études en vue de la proposition d'un test normalisé
- ✓ un massif percolant (MP) à l'échelle « terrain » dont les caractéristiques (dimensions, compactage, débit d'infiltration) correspondent à un scénario de stockage.

Les caractéristiques sont présentées dans la figure 43. On peut remarquer les valeurs très différentes de la vitesse, imposée dans le cas de la colonne et « naturelle » dans le cas du terrain. Le temps de séjour ainsi que la durée de passage d'un volume de liquide correspondant au ratio L/S=1, dépendent de la valeur de la vitesse. A titre d'exemple, dans le cas de la colonne de laboratoire, l'utilisation d'une faible vitesse au sein du matériau compacté (66 cm/an au lieu de 14 cm/jour) prolonge la durée du L/S=1 de 12,2 jours à 2,5 ans !

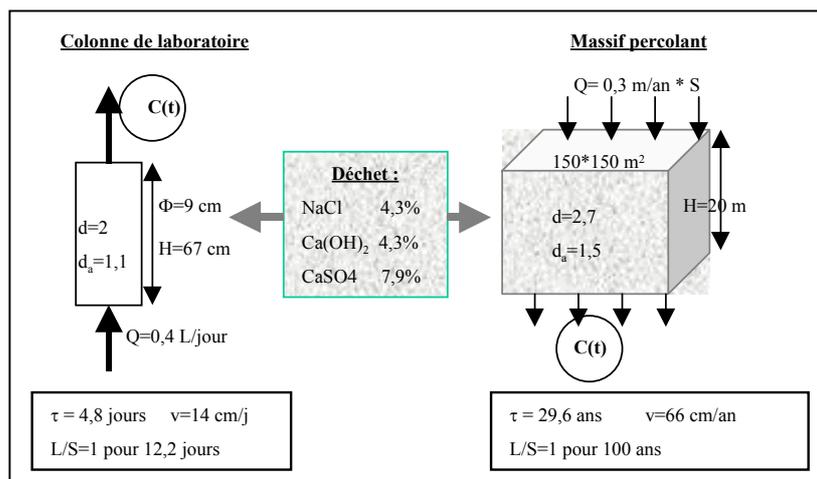


Figure 43 . Caractéristiques des deux dispositifs percolants considérés

d = densité des particules solides, d_a = densité du matériau compacté, v = vitesse de l'eau dans les pores

La simulation du comportement des éléments chimiques et, notamment, de la concentration à la sortie de chaque dispositif C(t), a été réalisée avec un modèle basé sur :

- ✓ un modèle chimique simple composé de réactions de dissolution/précipitation et acido/basiques impliquant le calcium (Ca), le sulfate (SO₄⁻), et l'ion H⁺ :
- ✓ Ca(OH)₂ = Ca⁺⁺ + 2OH⁻
- ✓ CaSO₄ = Ca⁺⁺ + SO₄⁻
- ✓ H₂O = 2H⁺ + OH⁻
- ✓ le modèle d'activité de Davies
- ✓ des réactions instantanées
- ✓ un modèle de transport de type réacteurs en réseau. L'écoulement est considéré uniforme, le milieu saturé, pas de zones stagnantes.
- ✓ un modèle de transport de type réacteurs en réseau avec des zones stagnantes pour mettre en évidence l'effet des « défauts d'écoulement ».

Le modèle complet est décrit dans le chapitre III.B.

Les résultats de simulation sont présentés sous forme de concentration à la sortie du dispositif en fonction du rapport V/V₀ et du ratio L/S :

$$V/V_0 = t/\tau \quad \text{et} \quad L/S = \frac{V}{V_0} \frac{\varepsilon}{d(1-\varepsilon)}$$

où :

- ε porosité
- d densité du solide
- τ temps de séjour moyen théorique
- V₀ volume poreux.

Nous verrons que le choix de la représentation n'est pas indifférent pour l'interprétation des résultats.

B. CAS D'UN ELEMENT NON REACTIF

L'élément se trouve initialement dans l'eau des pores et est évacué par convection avec le liquide dans les premiers dix V/V₀; sa concentration à la sortie ne dépend que des paramètres hydrodynamiques (figure 44). De plus, si l'abscisse est V/V₀, *seule la dispersion* (caractérisée ici par n) fera la différence entre les divers cas de percolation (élimination du facteur échelle, porosité et vitesse). La présence des zones stagnantes se traduit par une longue traînée donc la présence du traceur au delà d'une dizaine de V/V₀. Sur le même graphique, ont été placées les positions des ratios L/S pour la colonne (CL) et pour le massif percolant (MP).

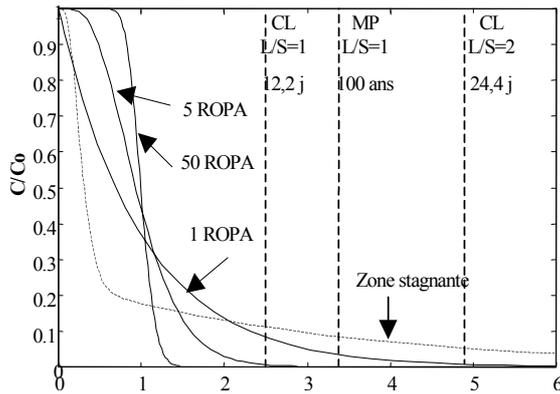


Figure 44 a
CL et MP: effet de la dispersion et
des zones stagnantes
(porosité mal percolante et $n=5$),

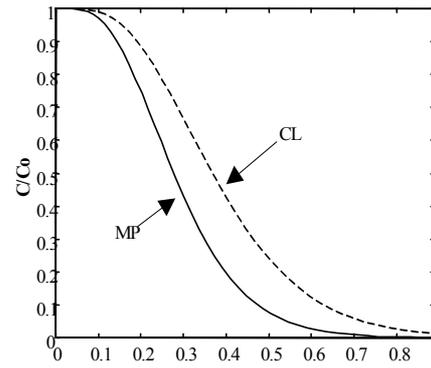


Figure 44 b
CL et MP: représentation en abscisse
 L/S pour $n=5$

Dans le cas d'un régime de dispersion identique (même n), on remarque (fig. 44a) la superposition des courbes pour CL et MP en coordonnées $(C/C_0, V/V_0)$ alors que les courbes sont décalées en coordonnées $(C/C_0, L/S)$ (figure 44b). C_0 est la concentration initiale dans l'eau des pores.

La présence d'un élément «traceur» dans le matériau est bénéfique, l'étude de son comportement permettant l'estimation du régime hydrodynamique. La représentation en coordonnées réduites en fonction de V/V_0 sera privilégiée. En coordonnées réduites, l'équation de bilan dépend d'un seul paramètre, Pe .

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C}{\partial \zeta} - \sum \frac{\partial S}{\partial \theta} \quad \text{avec } \theta = \frac{V}{V_0}$$

La similitude hydrodynamique de deux dispositifs est obtenue lorsque les nombres Pe ont la même valeur.

C. CAS DES ELEMENTS REACTIFS

Le relargage des deux espèces, Ca et SO_4^- , est régi principalement par leur solubilité. Dans l'hypothèse de l'équilibre local adoptée ici, l'eau des pores est saturée et à la sortie du dispositif la concentration garde sa valeur de saturation aussi longtemps que la phase solide responsable du relargage existe. La concentration du Ca et du SO_4^- a été représentée en fonction de V/V_0 (figure 45) et de L/S (figure 46). La similitude hydrodynamique a été respectée pour les deux dispositifs, la colonne (CL) et le massif percolant (MP).

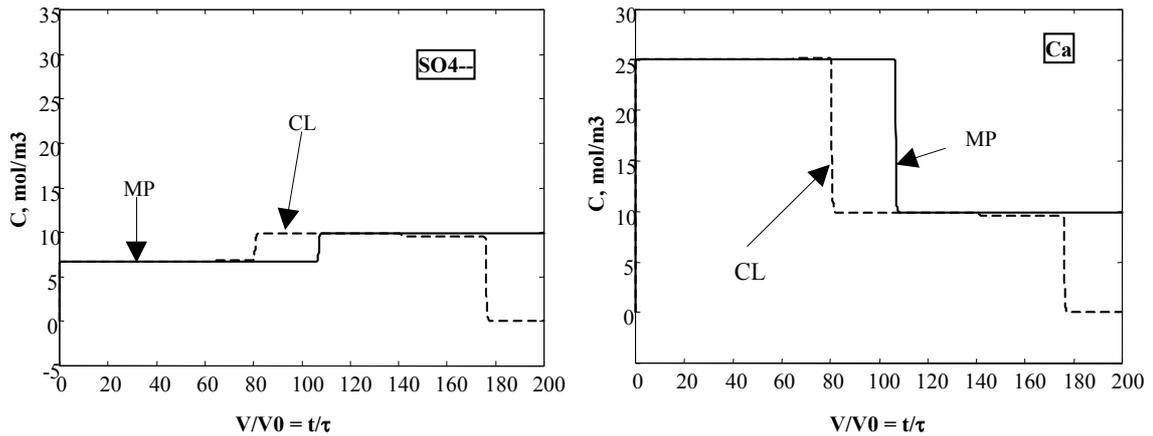


Figure 45 a. Concentration du Ca et du SO_4^{--} , représentation en fonction de V/V_0

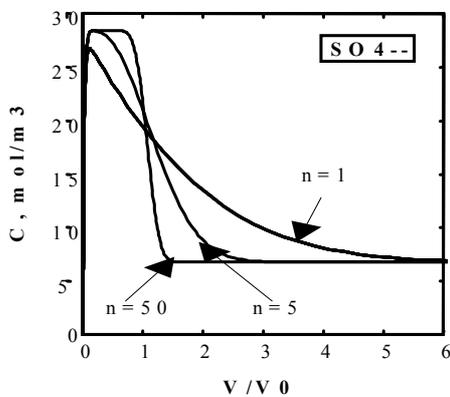


Figure 45b. Effet de la dispersion

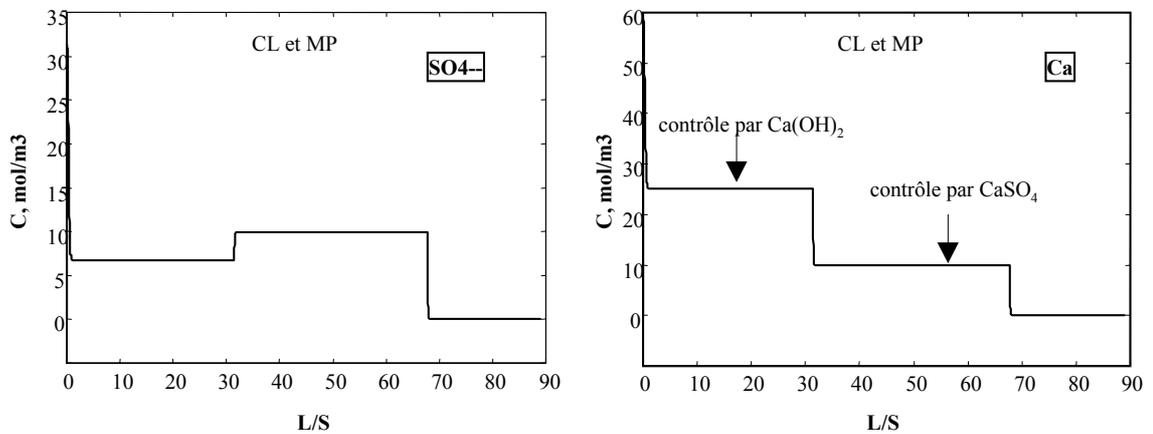


Figure 46. Concentration du Ca et du SO_4^{--} , représentation en fonction de L/S

Dans le cas des éléments peu solubles, la représentation en fonction de L/S est plus adéquate ; elle renseigne sur la quantité d'eau nécessaire pour l'épuisement d'une phase solide ou d'un élément, quantité qui dépend que des caractéristiques chimiques du matériau. Du point de vue chimique, on remarque une forte dépendance de la solubilité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaSO_4 de la force ionique (pour les premiers V/V_0 ou L/S). La force ionique est déterminée par la concentration de Na^+ et Cl^- (traceurs) et par l'évolution de cette concentration pendant les premières V/V_0 (figure 44a). On remarque également une

augmentation de la concentration du SO_4^{2-} à un certain moment correspondant à l'épuisement du Ca(OH)_2 . Il faut signaler que, à cause des interactions chimiques complexes, l'épuisement ne se produit pas en parallèle pour tous les éléments chimiques mais selon un schéma très complexe (parallèle et consécutif) difficilement (impossible) prévisible. Un des atouts des expérimentations en colonne est celui de pouvoir mettre en évidence ces phénomènes, inobservables dans des essais en batch.

Des simulations réalisées pour différentes dispersions (n) et pour les deux dispositifs donnent des courbes superposées si une échelle de temps large et considérée, plus précisément si les rapports V/V_0 ou L/S sont importants (c'est le cas des figures 45 et 46). Lorsqu'on réalise un zoom sur l'abscisse dans les zones de «cassure» des courbes, pour des intervalles inférieurs à une dizaine de V/V_0 , on retrouve un comportement dépendant de la dispersion, comme dans le cas du traceur. L'importance de ces zones est déterminée par rapport à l'étendue globale des processus observés ou, autrement dit, par l'échelle du temps. Le temps d'observation du processus est comparé avec le temps de séjour τ . En coordonnées réduites, on compare V/V_0 (ou L/S) d'observation avec la valeur 1. Pour des faibles valeurs V/V_0 ou L/S (temps de l'ordre de τ), la dispersion détermine l'allure des courbes et elle doit être connue.

III/ ETUDE D'UN CAS

A. ETUDE EXPERIMENTALE - ECHELLE DU LABORATOIRE

1. MATERIAU ETUDIE

Le matériau est identique à celui de l'étude de l'influence d'un débit continu/discontinu (voir chapitre V paragraphe III). Il s'agit d'un sable normalisé NF EN 196-1 additionné de "polluants artificiels".

Le sable siliceux, de granulométrie étalée comprise entre 0 et 2 mm, a été préalablement lavé à l'eau du réseau puis rincé à l'eau déminéralisée.

- ✓ Les composés retenus permettent d'obtenir en solution :
- ✓ des ions non réactifs, dits traceurs : sodium, chlorure,
- ✓ des ions réactifs : calcium, sulfate,
- ✓ des composés du plomb dont la solubilité dépend fortement du pH.

La composition massique du mélange est présentée dans le tableau 15 (en pourcentage de la masse sèche).

Tableau 15: Composition massique du mélange

Composé	Quantité en % MS
NaCl	0.80 %
Ca(OH) ₂	0.53 %
CaSO ₄ .2 H ₂ O	1.26 %
PbCl ₂	0.75 %

Le taux de matière sèche du matériau est de 86.68 %.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé correspond à celui de l'"essai de percolation ascendant pour déterminer le comportement à la lixiviation d'un déchet/matériau en conditions standardisées" figurant dans le guide technique relatif aux installations de stockage de déchets inertes (guide du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, édition avril 2001), conforme au projet de norme européenne actuellement en cours d'enquête.

La colonne présente un diamètre intérieur de 9.9 cm et est alimentée en eau déminéralisée par la base au moyen d'une pompe péristaltique.

Le remplissage de la colonne est effectué en cinq couches. Le matériau constitutif de chaque couche est homogénéisé avant introduction dans la colonne. Chaque couche est

égalisée puis compactée en utilisant une dame de 500 g. La hauteur finale de matériau dans la colonne est de 30 cm.

3. DEROULEMENT DE L'ESSAI

La saturation en eau de la colonne a été réalisée de bas en haut sous une pression hydrostatique initiale de 30 cm.

A l'issue de cette phase de saturation, le système a été laissé tel quel pendant une soixantaine d'heures (un week-end) afin d'atteindre un état d'équilibre initial. La pompe péristaltique a ensuite été mise en marche avec un débit de 1.38 ml/min (soit environ 2 litres par jour), ce qui est supérieur au régime hydrique imposé par le projet de norme (environ 1.2 litres par jour).

Quinze prélèvements d'environ 100 ml chacun ont été réalisés sur une durée totale de 42 jours. Cependant, la pompe a connu un dysfonctionnement le 33^{ème} jour, si bien que le dernier prélèvement n'a pas pu être exploité en termes de modélisation.

Pour chacun des prélèvements, les opérations suivantes ont été effectuées :

- ✓ pesée de l'éluat pour connaître le volume effectivement prélevé,
- ✓ mesure du pH,
- ✓ filtration sous vide à 0.45 μm ,
- ✓ mesure de la conductivité,
- ✓ conditionnement de l'éluat pour analyse,
- ✓ analyse des éléments suivants : calcium, sodium, plomb, chlorure, sulfate.

Le détail des prélèvements et la présentation de l'intégralité des résultats des analyses figurent en annexe 3.

B. MODELISATION

1. LA SPECIATION DANS LE SYSTEME INITIAL A L'EQUILIBRE

A partir des paramètres de mise en place du dispositif expérimental, deux paramètres importants ont été estimés :

- ✓ la porosité $\varepsilon = 0.3$
- ✓ le temps de séjour moyen théorique $\tau = 8.2$ h

La composition initiale du mélange ramenée au volume de la porosité totale est présentée dans le tableau 16. Le calcul de spéciation (tableau 17) dans l'eau des pores à l'équilibre (base de données Bethke, 1994) indique la dissolution du PbCl_2 et la formation d'un hydroxy-chlorure de Pb moins soluble. La solution est saturée par rapport au gypse et à la portlandite et le pH est d'environ 12.1.

Tableau 16 . Composition initiale

Polluants	mmol/L pores
NaCl	633.8
Ca(OH) ₂	331.9
CaSO ₄ .2H ₂ O	340.6
PbCl ₂	124.7

Tableau 17 . Composition calculée à l'équilibre (espèces > 10⁻⁶ molal) comparée avec le premier prélèvement (t=0)

Espèces solubles	molalité	Minéraux	moles/kg eau
Cl ⁻	0.783	CaSO ₄ .2H ₂ O	0.321
Na ⁺	0.596	Ca(OH) ₂	0.225
Ca ⁺⁺	0.110	Pb ₄ Cl ₂ (OH) ₆	0.0312
NaCl(aq)	0.0314		
SO ₄ ⁻⁻	0.00944		
CaOH ⁺	0.00640		
NaSO ₄ ⁻	0.00545		
CaSO ₄ (aq)	0.00448		
CaCl ⁺	0.00364		
CaCl ₂ (aq)	0.00129		
NaOH(aq)	0.000757		
Pb(OH) ₃ ⁻	0.00000492		
Total /élément	mmol/L	Prélèvement 1(t+0)	mmol/L
Na	633.8	692.2	
Ca	126	129.5	
Cl	820	176.9	
SO ₄	19.38	3.23	
Pb	0.00519	1.006	
pH	12.09	11.98	

Remarques :

Le Na a un comportement quasi-indépendant du contexte chimique si l'on néglige la formation de certains complexes en très faible concentration relative.

La comparaison entre les concentrations calculées et évaluées expérimentalement par le premier prélèvement montre des écarts importants, dus probablement à une non-homogénéité de la composition au long de la colonne. Le cas du Pb est plus complexe car la concentration expérimentale est beaucoup plus élevée que la prévision. La concentration expérimentale est plus proche de la solubilité (dans les mêmes conditions) du PbO. En revanche, en prenant en compte uniquement du PbO comme phase précipitée contenant le plomb, la concentration simulée du Cl devient trop importante (plus de Pb₄Cl₂(OH)₆) et par conséquent, le pH plus faible, la concentration en Ca trop élevée, etc. Nous avons considéré par la suite un mélange d'oxyde et de hydroxy-chlorure de plomb (formés par la dissolution de PbCl₂ dans des conditions locales différentes dans la colonne).

2. COMPORTEMENT OBSERVE DES ELEMENTS

Les résultats expérimentaux $C(t)$ en fonction de V/V_0 sont présentés dans la figure 47.

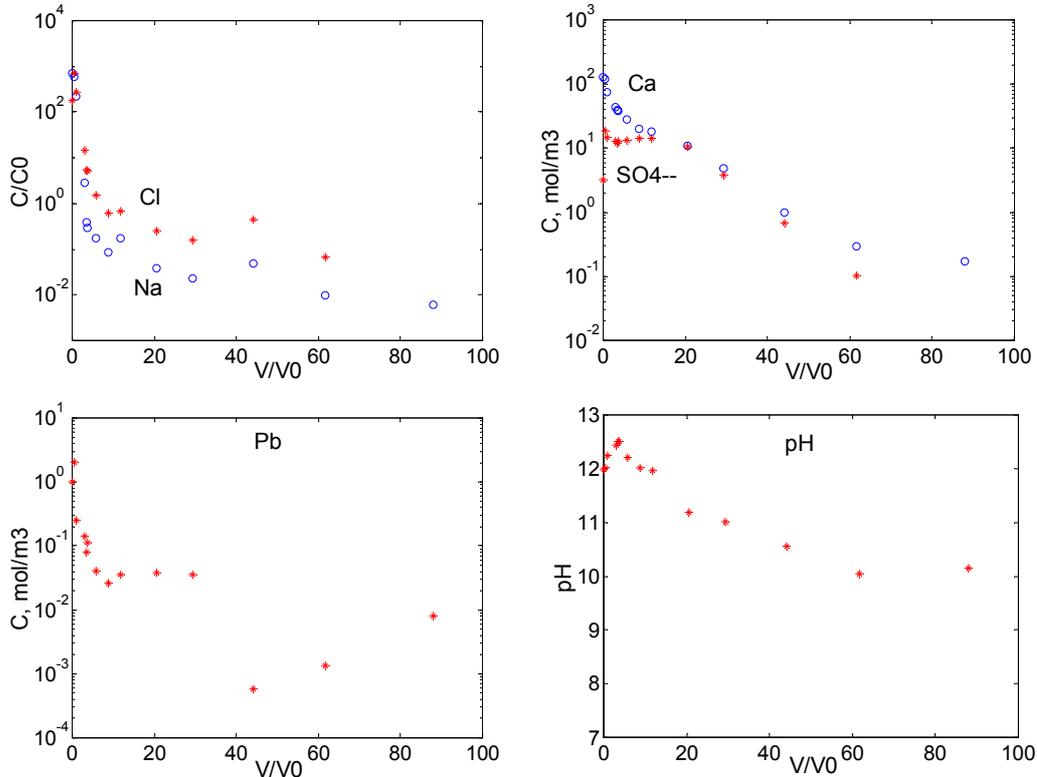


Figure 47 . Concentration des éléments et pH en sortie de colonne

Les limites de quantification des éléments sont :

Na	$4.3 \cdot 10^{-3}$ mmol/L
Ca	$2.5 \cdot 10^{-3}$ mmol/L
Pb	$2.4 \cdot 10^{-4}$ mmol/L
Cl	0.028 mmol/L
SO4	0.01 mmol/L

Étant donné le comportement de traceur du sodium (Na), on s'attend à ce que cet élément ne soit plus présent au delà d'une dizaine de V/V_0 . Or on constate qu'il n'est pas épuisé pour 100 V/V_0 ! On peut expliquer ce comportement par la présence de zones stagnantes ou par une interaction réversible avec la matrice « inerte ».

La courbe $C(t)$ du chlorure (Cl^-) a la même allure que celle du Na ; une légère différence existe au début du processus. La ressemblance du comportement des deux espèces exclut une interaction importante du Na avec la matrice solide (Cl^- ne réagit pas avec la matrice sable). On peut donc conclure que le phénomène responsable de la présence prolongée du Na et Cl dans l'éluat est bien l'existence des zones stagnantes.

Ca et le sulfate (SO_4^{--}) ont des concentrations différentes au début du processus, en raison de la solubilisation compétitive de la portlandite et du gypse. Lorsque la portlandite est épuisée, les concentrations des deux espèces suivent la même évolution. Il n'y a pas d'épuisement non plus alors qu'au bout d'environ 60 V/V_0 le gypse devrait être épuisé.

Le pH est élevé au début à cause de la portlandite. Théoriquement, avec l'épuisement des autres espèces, le pH devrait baisser à 7. Cependant, le pH reste élevé et ne descend pas en dessous de 10 ! On peut expliquer ce phénomène par la présence d'un sel à caractère basique tel qu'un carbonate de calcium formé lors de la mise en place du dispositif.

La concentration du Pb varie de plusieurs ordres de grandeur. Après environ 20 V/V0 son comportement semble être dépendant du pH.

3. MODELE HYDRODYNAMIQUE

Un modèle de réacteurs en réseau a été mis au point pour la simulation de la percolation.

Deux types de zones stagnantes ont été considérés :

- ♦ une zone de volume plus important avec un échange relativement rapide qui pourrait correspondre à un défaut d'écoulement/distribution de l'eau à l'entrée ou à la sortie de la colonne et
- ♦ une zone de volume beaucoup plus faible et un échange très lent qui pourrait correspondre à une porosité non percolante.

Le schéma du modèle est présenté dans la figure 48. On distingue la zone mobile parcourue par le débit Q et les deux zones stagnantes échangeant avec la zone mobile. La composition des trois compartiments est considérée homogène ainsi que la porosité.

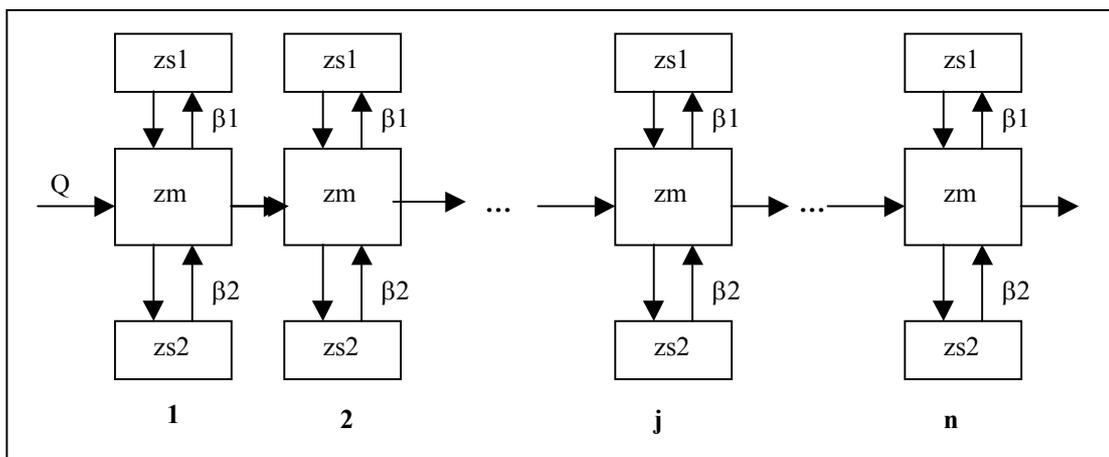


Figure 48 . Modèle de réacteurs en réseau pour le cas étudié

Les paramètres hydrodynamiques du modèle sont :

n nombre de réacteurs en série

τ temps de séjour théorique, $\tau = V0/Q$

$V0$ volume total des pores, $V0 = Vm + Vs1 + Vs2$

$Cm, Cs1, Cs2$ concentration de l'espèce soluble respectivement dans la zone mobile, stagnante1 et stagnante2.

$\alpha1 = Vs1/V0$ et $\alpha2 = Vs2/V0$

$\beta1$ et $\beta2$ coefficients d'échange entre la zone mobile et les zones stagnantes

Bilan des zones stagnantes pour le réacteur j:

$$\frac{dC_{s1j}}{dt} = \frac{n \beta_1}{\tau \alpha_1} (C_{mj} - C_{s1j})$$

$$\frac{dC_{s2j}}{dt} = \frac{n \beta_2}{\tau \alpha_2} (C_{mj} - C_{s2j})$$

Bilan de la zone mobile pour le réacteur j:

$$\frac{dC_{mj}}{dt} = \frac{n}{\tau(1-\alpha_1-\alpha_2)} (C_{mj-1} - C_{mj}) - \frac{n\beta_1}{\tau(1-\alpha_1-\alpha_2)} (C_{mj} - C_{s1j}) - \frac{n\beta_2}{\tau(1-\alpha_1-\alpha_2)} (C_{mj} - C_{s2j})$$

En considérant le comportement du Na comme celui d'un traceur, les données expérimentales relatives au Na ont été utilisées pour l'ajustement des paramètres du modèle. Le tableau 18 présente les paramètres hydrodynamiques connus expérimentalement et les paramètres ajustés.

Tableau 18 . Valeurs des paramètres hydrodynamiques

Paramètres expérimentaux		Paramètres ajustés	
V0, ml	677	n	9
τ, h	8.2	α1	0.15
		α2	0.01
		β1	0.02
		β2	0.0001

La figure 49 présente les données expérimentales pour le Na et Cl comparées avec deux modèles hydrodynamiques : le modèle proposé ci dessus et un modèle simplifié de réacteurs en série sans zones stagnantes qui ne peut pas décrire la longue traînée.

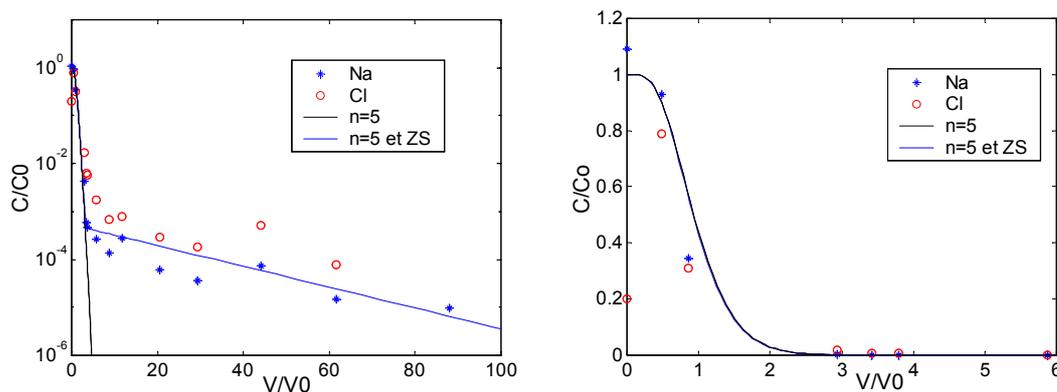


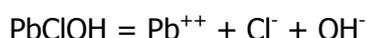
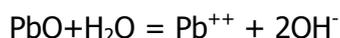
Figure 49 . Modèle hydrodynamique de réacteurs en série sans et avec zones stagnantes

4. MODELE CHIMIQUE

Le principe du modèle chimique a été déjà développé dans la première partie de ce rapport, chapitre II «Description du mode d'emploi du modèle actuel. II.I. Rappel du modèle actuel. ».

Les principales réactions et espèces prises en compte pour le cas étudié ici sont rassemblées ci-dessous .

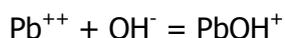
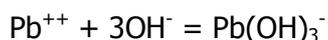
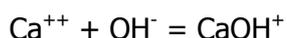
- ◆ Réactions de dissolution/précipitation :



- ◆ Réactions acido/basiques:



- ◆ Réactions de complexation:



D'autres réactions de complexation ont lieu dans le système ; des complexes comme NaOH(aq) , NaCl(aq) , NaSO_4^- , $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ se forment dans les solutions plus concentrées du début du processus de percolation. Cependant, leur concentration ne représente au maximum que quelques pourcentages de la concentration totale des éléments (4% pour Na, 0.4% pour Ca) et ils n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Néanmoins, un coefficient d'activité corrigé a été utilisé pour le SO_4^- .

Le modèle ne contient pas des réactions redox car les espèces étudiées ne participent pas à ce type de réactions dans les conditions de travail.

5. MODELE COUPLE CHIMIE - TRANSPORT

Le modèle chimique couplé avec le modèle hydrodynamique est schématisé dans la figure 50.

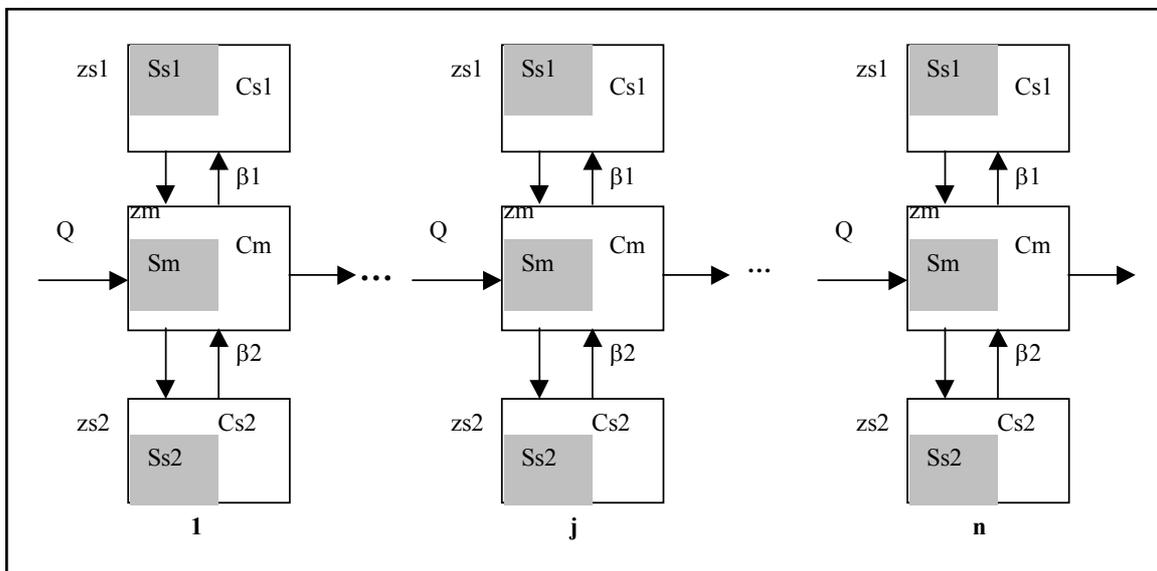


Figure 50 . Schéma du modèle couplé

Les réactions chimiques dans le liquide et solide/liquide (la concentration des phases solides est notée par S en mol/L pore) ont lieu dans chaque compartiment.

Les équations de bilan s'écrivent pour chaque élément chimique, dans chaque compartiment. Pour une unité j , dans les zones stagnantes :

$$\frac{dC_{s1j}}{dt} = \frac{n \beta_1}{\tau \alpha_1} (C_{mj} - C_{s1j}) - \sum \frac{dS_{s1j}}{dt}$$

$$\frac{dC_{s2j}}{dt} = \frac{n \beta_2}{\tau \alpha_2} (C_{mj} - C_{s2j}) - \sum \frac{dS_{s2j}}{dt}$$

et dans la zone mobile :

$$\frac{dC_{mj}}{dt} = \frac{n}{\tau (1 - \alpha_1 - \alpha_2)} (C_{m_{j-1}} - C_{mj}) - \frac{n \beta_1}{\tau (1 - \alpha_1 - \alpha_2)} (C_{mj} - C_{s1j}) - \frac{n \beta_2}{\tau (1 - \alpha_1 - \alpha_2)} (C_{mj} - C_{s2j}) - \sum \frac{dS_{mj}}{dt}$$

avec les équations de dissolution/précipitation (pour chaque phase solide, dans chaque compartiment):

$$\frac{dS}{dt} = k_d \left(\frac{\prod a_i}{K_p} - 1 \right) \quad \text{si } S > 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\prod a_i}{K} > 1$$

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad \text{si non}$$

Pour une phase solide donnée, k_d représente la constante de réaction de dissolution ($\text{mol/m}^3\text{s}$), a_i sont les activités des i espèces formées par dissolution, K_p est le produit de solubilité.

Les inconnues du modèle sont les constantes cinétiques k_d . En général on considère les réactions rapides en vertu de l'hypothèse de l'équilibre local. Dans le cas étudié, cette hypothèse n'est pas vérifiée à cause de la compétition entre plusieurs phénomènes dépendant du temps : l'écoulement avec une vitesse relativement importante (si l'on compare avec un phénomène de diffusion), la cinétique de réaction (non instantanée) et l'échange avec les zones stagnantes. A cette complexité s'ajoute un état initial probablement proche de l'équilibre car le dispositif a été maintenu en « équilibre » pendant deux jours avant la percoliviation. L'effet des cinétiques est plus flagrant dans le cas du Pb où on assiste à une baisse très importante de la concentration au début du processus, semblable à celui d'un traceur. L'état « d'équilibre » initial a mis en solution une quantité importante de Pb qui est évacuée avec les premiers V/V_0 . Ensuite, la dissolution relativement lente des phases néo formées de Pb contrôle sa concentration.

Les résultats des simulations sont présentés dans la figure 51.

Une bonne concordance avec les données expérimentales est obtenue pour les éléments étudiés et pour le pH au début du processus de percolation. La présence de tous les éléments et le pH élevé pour des valeurs importantes de V/V_0 n'ont pas pu être modélisés d'une manière satisfaisante. La simulation du comportement du Pb est tributaire de la mauvaise représentation du pH.

Le modèle présenté est complexe. Cette complexité est due à la prise en compte des zones stagnantes et des cinétiques limitées. Pour la modélisation du dispositif expérimental utilisé la prise en compte de ces mécanismes a été nécessaire. De plus, il semble que d'autres phénomènes que nous n'avons pas pu identifier interviennent et déterminent, par exemple, l'évolution du pH.

La figure 52 montre en plus des résultats obtenus avec le modèle proposé (courbes bleues), des simulations obtenues avec un modèle sans zones stagnantes (courbes vertes) et un modèle sans zones stagnantes et équilibre local (courbes rouges). Ces deux derniers modèles donnent de moins bons résultats surtout pour l'étape d'épuisement (grands V/V_0). Pour le Pb, un meilleur résultat a été obtenu en considérant les valeurs expérimentales de pH dans le modèle chimique (courbe noire).

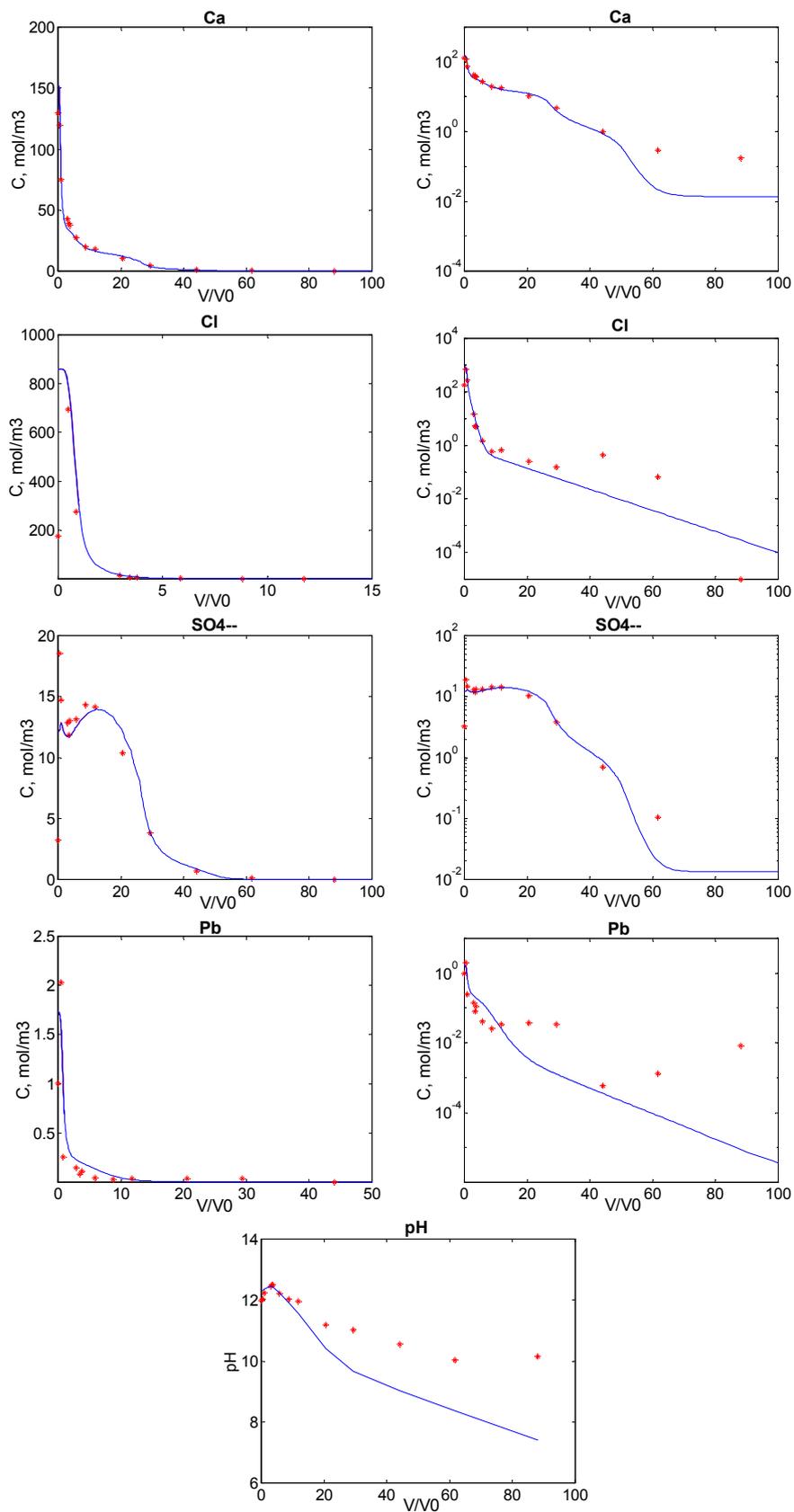


Figure 51 . Résultats de modélisation (représentation en échelle normale et en échelle semilog.)

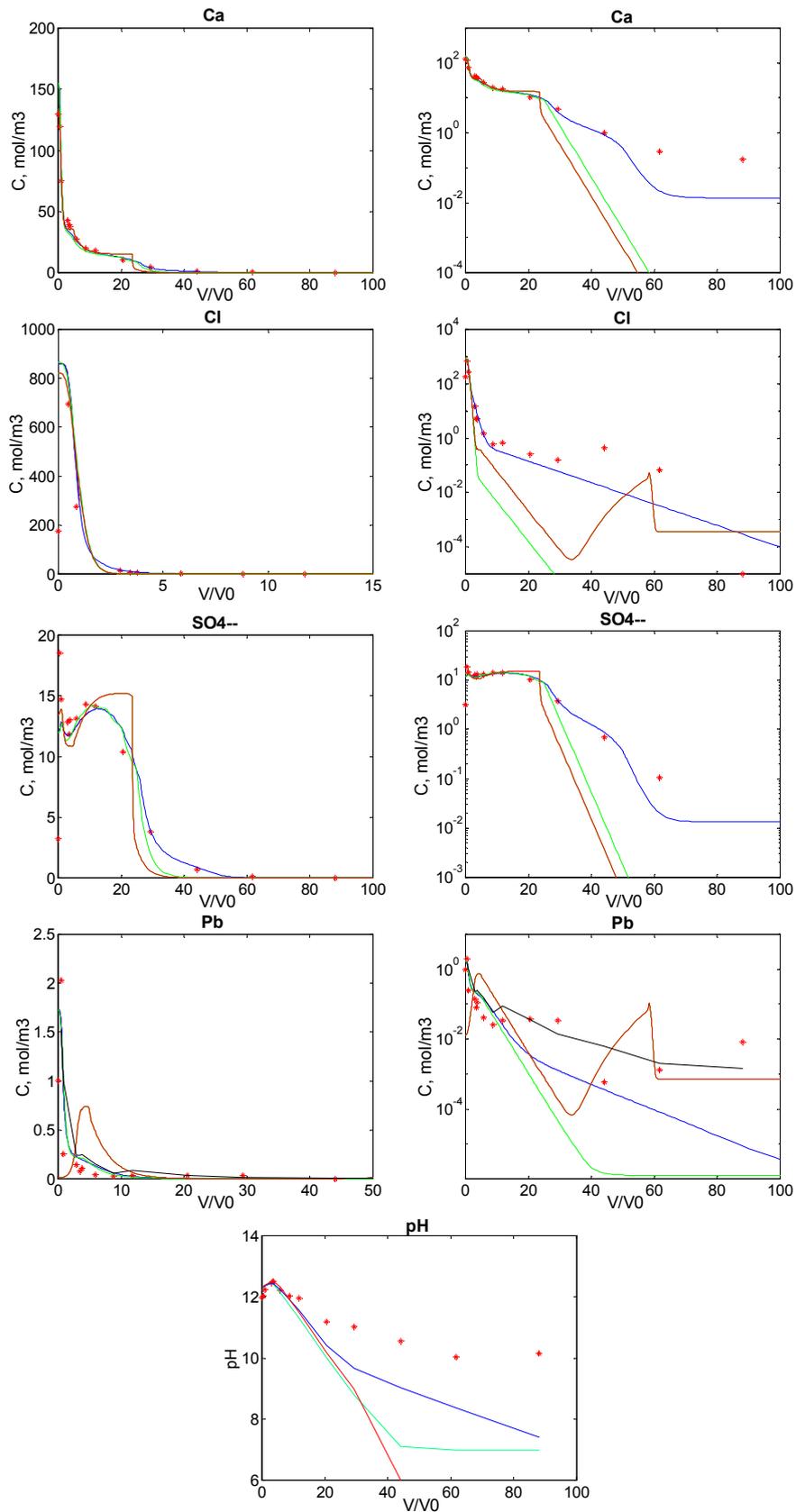


Figure 52 . Comparaison de trois modèles.

**Bleu = modèle proposé (zone stagnante et cinétiques limitées) ;
vert = pas de zone stagnante ; rouge = pas de zone stagnante et équilibre local**

IV/ CONCLUSIONS

Les conclusions portent sur deux aspects :

1) L'interprétation des données expérimentales de percolation d'un dispositif : aspects hydrodynamiques et chimiques.

- ✓ La connaissance des caractéristiques hydrodynamiques du dispositif, notamment la dispersion s'impose pour des échelles de temps d'observation de l'ordre du temps de séjour. La présence d'un traceur dans le matériau facilite cette étude, sinon une étude de traçage est nécessaire.
- ✓ Pour les espèces réactives, les valeurs des concentrations à la sortie du dispositif sont le résultat des réactions chimiques et du transport dispersif. A une plus grande échelle de temps d'observation, on retiendra plutôt les aspects chimiques.
- ✓ Une compétition peut exister entre les cinétiques chimiques et les phénomènes de transport qui peut être mieux étudiée en faisant varier le temps de séjour de l'eau dans la colonne.
- ✓ Les régimes d'écoulement complexes tels que la présence des zones stagnantes alourdit l'interprétation des résultats même à long terme.
- ✓ Pour simplifier l'étape de modélisation et pour obtenir des résultats plus fiables, il est *nécessaire de simplifier et de mieux maîtriser les paramètres expérimentaux*.

Si l'objectif de l'étude est la mise en évidence des mécanismes physico-chimiques (étude paramétrique), le dispositif expérimental doit être conçu de manière à simplifier au maximum les aspects hydrodynamiques. L'idéal est de tendre vers un écoulement de *type piston*. A l'extrême opposé se situent les études en *batch ouvert agité* (ROPA) où le régime hydrodynamique est également parfaitement maîtrisé.

2) La transposition d'échelle ou la similitude entre deux dispositifs percolants

- ✓ La similitude implique l'identité du point de vue chimique des dispositifs comparés.
- ✓ Des différences existent toujours pour les dimensions, le compactage, les débits. Cependant, un certain nombre de paramètres permettent des comparaisons directes : le comportement d'un traceur en coordonnées réduites V/V_0 (le nombre de Peclet), le comportement des éléments réactifs en coordonnées L/S .
- ✓ Pour un temps d'observation comparable au temps de séjour du dispositif étudié (en général le scénario réel), la transposition d'échelle doit tenir compte des effets de la dispersion. Il est évident que l'interprétation du comportement de l'ensemble des éléments chimiques suivis est facilitée par la similitude hydrodynamique.
- ✓ La tâche est plus difficile si les cinétiques de réactions sont compétitives avec les vitesses d'écoulement. Dans ce cas, la transposition d'échelle doit préserver cette compétition. Des essais « accélérés » sont possibles dans certains cas mais leur dimensionnement nécessite des études paramétriques et de faisabilité.
- ✓ La prévision du comportement à l'échelle du terrain à partir d'une étude de laboratoire doit passer par la modélisation (thermodynamique et du transport). La

modélisation est indispensable également pour la prévision à long terme ou au delà du domaine des observations de laboratoire. Il est également possible d'approcher le long terme du terrain par des dimensionnements appropriés des expériences de laboratoire, avec la réserve des simplifications introduites par la «miniaturisation» et par les hypothèses théoriques sur lesquelles s'appuie la transposition d'échelle. L'échelle « mini-pilote » instrumenté nous semble la procédure à préconiser pour le calibrage des paramètres du modèle après leur identification à l'échelle du laboratoire.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente étude a permis de compléter le modèle existant, décrivant le transfert des polluants présents dans un matériau poreux vers le liquide environnant dans des conditions "standardisées", en prenant en compte des facteurs d'influence relevant de conditions réelles d'exposition d'un déchet / matériau.

En effet, nous avons étudié séparément les facteurs d'influence suivants :

- la contribution de la surface d'un matériau monolithique et sa dissolution ;
- la carbonatation ;
- le régime hydrique, en particulier la discontinuité du contact avec l'eau extérieure (générant une interruption de l'évacuation des polluants et l'augmentation de la concentration dans l'eau stagnante ainsi que la relaxation dans la structure poreuse c'est-à-dire la recharge de la surface d'échange).

Pour chacun de ces facteurs d'influence, nous avons réalisé :

- une étude bibliographique ;
- un travail de modélisation ;
- une validation expérimentale du modèle, soit à l'aide de données issues de programmes précédents (carbonatation), soit par un programme expérimental propre (contribution de la surface, mode de contact avec le lixiviant et régime hydrique).

D'autre part, nous avons également travaillé sur le même matériau (matériau poreux constitué d'un massif granulaire compacté en place) dans des conditions de percolation. Dans ce cadre, nous avons mené :

- une étude bibliographique ;
- le développement d'un nouveau modèle ;
- une validation expérimentale du modèle précédemment cité.

A l'issue de ce programme, les principaux éléments de conclusion sont les suivants :

- Les quatre conditions de scénarios étudiées sont toutes significatives, c'est à dire qu'elles génèrent chacune une modification qualitative et quantitative notable du terme source. Elles devraient donc d'après nous faire partie des mises en œuvre futures de la démarche (ENV 12920, outils expérimentaux et modélisation) en termes de prédiction du comportement.
- Pour chacun de ces facteurs pris isolément, des dispositifs expérimentaux peuvent être proposés, bien qu'ils nécessitent encore une phase de validation / calibrage.
- Chacun de ces facteurs pris isolément a pu faire l'objet d'une modélisation : développement d'un modèle spécifique pour la percolation et intégration au modèle existant pour les trois autres.

Dans tous les cas, le modèle de comportement développé propose un couplage chimie/hydrodynamique.

Suite à ces observations, les points suivants ont été soulignés lors de la réunion de clôture du présents contrat (réunion du 10 juillet 2001 à Villeurbanne) :

1. **Robustesse des dispositifs expérimentaux** : L'étude a montré que l'essai de percolation en colonne peut conduire à des artefacts dus à l'expérimentation elle-même, notamment en raison de la complexité du régime hydrodynamique. Une étude

de caractérisation de l'hydrodynamique spécifique du matériau mis en place et de reproductibilité de cet essai est donc à envisager (utilisation de traceurs).

2. **Prise en compte des cinétiques chimiques** : L'étude des cinétiques chimiques et de leur éventuelle compétition avec l'évacuation des espèces dans l'éluat constitue un point intéressant à développer.
3. **Simplification** : Les phénomènes suffisamment décrits et appréhendés tels que l'influence du pH, les mécanismes de lixiviation continue (études précédentes), l'influence de la surface, la carbonatation (présente étude) doivent ou pourraient à terme faire l'objet :
 - d'une standardisation des essais (ce travail est déjà largement entrepris par le CEN TC292/WG6)
 - d'une simplification de la mise en œuvre des essais (notamment données d'entrée à renseigner).
4. **Couplage** :. Le couplage des différents phénomènes étudiés doit constituer une prochaine étape de développement.
5. **Étude de cas réels** :. L'étude de déchets / scénarios réels ne peut à l'heure actuelle être abordée qu'au cas par cas, et n'entre a priori pas dans les objectifs de l'association RE.CO.R.D. De plus le suivi de chantiers industriels instrumentés pose souvent de réels problèmes techniques (incompatibilité entre certaines exigences d'instrumentation et cahier des charges technique de l'ouvrage) et financiers. La mise en œuvre d'expérimentations pilotes dont la conception et le suivi permettent la prise en compte de l'ensemble des facteurs d'influence sélectionnés du scénario considéré est donc largement préférée.

Les perspectives d'orientation d'un éventuel prolongement de ce programme sont donc les suivantes :

1. Mécanismes d'émission de polluants à partir de scénarios percolants
 - Etude expérimentale à l'échelle du laboratoire de la reproductibilité des essais (comportement hydrodynamique et relargage des éléments).
 - Etude des processus dynamiques compétitifs:
 - la cinétique des réactions de dissolution des phases minéralogiques primaires et de précipitation/dissolution des phases néo-formées
 - la compétition des cinétiques chimiques avec le processus de transfert de matière (advection)
 - étude des paramètres de transposition en scénario réel (advection - diffusion - cinétiques chimiques)
2. Scénarios et facteurs d'influence à l'échelle pilote
Couplage des différents phénomènes étudiés et étude de leurs influences respectives (modélisation et étude expérimentale) dans des scénarios pertinents d'intérêt stratégique à définir avec les tuteurs de l'Association RECORD (terrils, sols pollués, remblais et autres ouvrages de génie civil...).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adenot, F., Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thesis, 1992
- Al-Kadhimi T. K. H., Banfill, P. F. G., Millard, S. G. et al. An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. *Advances in Cement Research*. vol. 8, n°30, 1996, p. 47-59.
- Barna, L., Barna, R., Baron, P., Launay, K., Méhu, J., Sanchez, F., Stabilisation/solidification des déchets : comportement à la lixiviation à long terme. Etude expérimentale et modélisation. Research Report RE.CO.R.D./HSMRC-INSVALOR n° 96-319, Juin 1998
- Barna, L., Imyim, A., Philippe, F., Barna, R., Méhu, J., Formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation des matériaux poreux monolithiques en vue de la prédiction de leur devenir dans des scénarios spécifiés. Research Report RE.CO.R.D. -INSVALOR n° 98-320, Juillet 1999a
- Barna, R., Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thesis, INSA Lyon, 1994
- Barna, R., Rethy, Z., Imyim, A., Perrodin, Y., Moszkowicz, P., Tiruta-Barna, L., Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and Air Pollution Control residues from Municipal Solid Waste Incineration. Part 2 : Simulation tests and validation of the source term modelling, *Waste Management*, 1999c
- Barna, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., Méhu, J., Leaching behaviour of pollutants in stabilized/solidified wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 52, 1997, 287-310
- Bentz, D.P., Garboczi, E.J., Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity, *Materials and Structures*, 25, 1992, 523-533
- Kervéan, P. Baranger, D. Thiéry, Une approche originale de la modélisation couplée hydrodynamique – transport – chimie basée sur l'utilisation de simulateurs chimiques spécifiques, *Proceedings on STAB&ENV1999*, Société Alpine de Publications, 13-16 avril 1999, Lyon, France, p.158-162
- Conner J. R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes 1990, p. 692-692.
- Danckwerts, P.V., *Gas-liquid reactions*, Mc Graw Hill, New York, 1970
- Diez J. M., Madrid, J., and Macias, A. Characterization of cement-stabilized Cd wastes. *Cement and Concrete Research*. vol. 27, n°3, 1997, p. 337-343.
- Duhaufour P., *Précis de pédologie*, éd. Masson, 1970, pp 62-75
- Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R., Jorda, M., Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : review of physico-chemical mechanisms of water degradation, *cement and Concrete Research*, 28 (6), 847-857, 1998
- Gervais, C. Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc, Thèse : Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999. 219 p.
- Grube H., Rechenberg, W. Durability of concrete structures in acidic water. *Cement and Concrete Research*. vol. 19, n°5, 1989, p. 783-792.

- HILLEL D., L'eau et le sol, principes et processus physiques, Collection Pedasup, Academia, 1988, 288p.
- Journal officiel du 4.01.0989 : Décret n° 89-3 du 3.01.1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- Kobayashi K., Suzuki, K., and Uno, Y. Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H. *Cement and Concrete Research*. vol. 24, n°1, 1994, p. 55-61.
- Lange L. C., Hills, C. D., and Poole, A. B. Preliminary Investigation into the effects of carbonation on cement-solidified hazardous wastes. *Environmental Science and Technology*. vol. 30, n°1, 1996, p. 25-30.
- Lange L. C., Hills, C. D., and Poole, A. B. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms. *Waste Management*. vol. 16, n°8, 1996, p. 757-763.
- LEA F. M. Chemistry of hydration of cement and concrete 1970, p. 725-725.
- Lobo, V.M.M. and Quaresma, J.L., Handbook of Electrolyte Solutions, Physical Science Data Series 41, Elsevier, Amsterdam, 1989
- Macias A., Kindness, A., and Glasser, F. P. Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes : chromium. *Cement and Concrete Research*. vol. 27, n°2, 1997, p. 215-225.
- Mollah M. Y. A., Hess, T. R., Tsai, Y. N. et al. An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-portland type V with zinc. *Cement and Concrete Research*. vol. 23, n°4, 1993, p. 773-784.
- Moszkowicz P., Alimi Ichola I., Vaillant H., Bourgeois J., Foret S. Etat de l'art de la simulation des transferts de polluants dans les sols, Rapport final pour l'association RE.CO.R.D., 1997, 71p+annexes.
- Moszkowicz, P., Pousin, J., Sanchez, F., Diffusion and dissolution in a reactive porous medium : mathematical modelling and numerical simulations, *J Comp. and Appl. Math.*, 66, 1996, 377-389
- Moszkowicz, P., Sanchez, F., Barna, R., Méhu, J., Pollutants leaching behaviour from solidified wastes: a selection of adapted various models, *Talanta*, 46(3), 5187, 1998, 375-383
- Ngala V. T., Page, C. L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrates cement pastes. *Cement and Concrete Research*. vol. 27, n°7, 1997, p. 995-1007.
- Papadakis V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *AIChE Journal*. vol. 35, n°10, 1989, p. 1639-1650.
- Papadakis V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N. Fundamental Modelling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. *ACI materials journal*. vol. 88, n°4, 1991, p. 363-373.
- Parrott L. J. Carbonation, moisture and empty pores. *Advances in Cement Research*. vol. 4, n°15, 1991, p. 111-118.

- Saetta A. V., Schrefler, B. A., and Vitaliani, R. V. The influence of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research*. vol. 23, 1993, p. 761-772.
- Sanchez, F., Barna, R., Garrabrants, A., Kosson, D.S., Moszkowicz, P., Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead, *Chem.Eng.Sci.*, submitted, 1999
- Sanchez, F., Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: application au cas de la lixiviation des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thesis, INSA Lyon, 1996
- Stumm, W., *Chemistry of the solid-water interface*, New York: John Wiley&Sons, Inc., 1992
- Stumm, W., Morgan, J.J., *Aquatic Chemistry*, 3rd ed., New York: John Wiley&Sons, Inc., 1996
- Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs*. TEC&DOC-Lavoisier, Paris, 1993
- Yeh G.T., Tripathi V.S., A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components, *Water Resour.Res.*, 25 (1), 93-108, 1989
- Villermaux J., *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Paris, Lavoisier, 1985, 401p
- Fetter, C.W., *Contaminant hydrogeology*. 2nd edition. New Jersey : Prentice – Hall, 1999.
- Bethke C.M. *The Geochemist's Workbench™ Version 2.0 : A user's guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot*, Hydrogeology Program. University of Illinois, 1994, 213p
- Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement Guide technique relatif aux installations de stockage de déchets inertes. Edition d'avril 2001

ANNEXES

Annexe 1 : Résultats expérimentaux de l'étude de la contribution de la surface.....	122
Annexe 2 : Essais de lixiviation sans et avec interruption de débit	125
Annexe 3 : Essais percolation en colonne	129

ANNEXE 1

Résultats expérimentaux de l'étude de la contribution de la surface

Resultats Experimentaux de test de Lixiviation continue sur Matériaux Monolithiques

1 Eprouvette	CPA+PbO+NaCl TLM (1 surface de contact)	Lab. Lab.	POLDEN POLDEN	Date Date	03 '00 07'00-10'00
---------------------	--	--------------	------------------	--------------	-----------------------

Déchet	PbO+NaCl	Déchet (% masse sèche)	2.14+0.5
Liant utilisé	CPA CEM I	Liant (% masse sèche)	20
Additif utilisé	Sable	Additif (% masse sèche)	77.36

Hauteur	2.50	cm	Volume	49.172	cm ³
Longueur (diamètre)	5.00	cm	Masse humide	111.83	g
Largeur		cm	Humidité	7.25	%
Surface	19.67	cm ²	Masse sèche	103.72	g

Lixiviant	eau déminéralisée				
Densité Lixiviant	1	g/mL	L/S (V lixiviant./M sèche)	1.86	mL/g
Masse Lixiviant	193.0	g	L/S (V lixiviant/Surface)	9.81	cm
Volume Lixiviant	193.0	mL			

Référence de lixiviation	A1	A2	A3	A5	A8	A9	A11	A13	A14	A15			
Date	17/7/00	17/7/00	17/7/00	17/7/00	17/7/00	18/7/00	20/7/00	24/7/00	31/7/00	4/9/00			
Débit (mL/h)	75	85	73	102	100	95	95	92	93	84			
Température (°C)	18.40	18.40	18.40	18.40	18.40	19.60	19.60	20.40	20.70	18.80			
Temps de prélèvement (min)	43	40	40	67	33	30	30	30	30	30			
Temps cumulé de lixiviation (h)	0.717	1.383	2.05	4.167	8.55	24	72.05	167.58	336	1175.5			
pH	10	10.66	10.86	11.01	10.79	9.71	9.65	9.22	9.31	9.27			
Conductivité (mS 20°C)	114	170.93	216.52	210.82	156.95	89.16	56.29	39.91	26.80	16.75			
EH (mV)													
F.S. (mg/L)													
Elément	mg/L												
	Total(mg/kg)	LQ*	LDT*										
Ag		0.015	0.003										
Al		0.030	0.006										
As		0.060	0.012										
B		0.030	0.006										
Ba		0.005	0.001										
Bi		0.060	0.012										
Ca		0.050	0.009	5.566	11.7	14.55	14.53	13.25	8.999	6.808	4.4178	2.8615	0.4625
Cd		0.005	0.001										
Co		0.025	0.005										
Cr		0.030	0.005										
Cu		0.010	0.002										
Fe		0.005	0.001										
Ga		0.030	0.006										
In		0.030	0.006										
K		0.100	0.020	2.982	3.561	3.666	2.82	1.768	0.70	0.80	0.822	0.1887	0.201
Li		0.005	0.001										
Mg		0.005	0.001										
Mn		0.020	0.004										
Na		0.010	0.002	17.57	22.56	23.27	17.03	8.368	4.435	3.08	3.2884	1.536	0.4418
Ni		0.020	0.004										
Pb		0.050	0.010	0.087	0.121	0.156	0.135	0.09	0.041	0.025	0.0408	0.0185	0.0121
Si		0.005	0.001										
Tl		0.030	0.006										
Zn		0.005	0.001										
Anions	mg/L												
Cl ⁻			1	1.7	2.7	2.8	2.2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
F ⁻													
NO ₃ ⁻													
SO ₄ ⁻													
PO ₄ ³⁻													

* LQ=Limite de Quantification, LDT=Limite de Détection

Resultats Experimentaux de test de Lixiviation continue sur Matériaux Monolithiques

4 Eprovettes	CPA+PbO+NaCl	Lab.	POLDEN	Date	03 '00
	TLM (8 surface de contact)	Lab.	POLDEN	Date	07'00-10'00

Déchet	PbO+NaCl
Liant utilisé	CPA CEM I
Additif utilisé	Sable

Déchet (% masse sèche)	2.14+0.5
Liant (% masse sèche)	20
Additif (% masse sèche)	77.36

Hauteur	4* 0.63	cm
Longueur (diamètre)	5.00	cm
Largeur		cm
Surface	157.35	cm ²

Volume	49.17	cm ³
Masse humide	111.93	g
Humidité	7.25	%
Masse sèche	103.82	g

Lixiviant	eau déminéralisée				
Densité Lixiviant	1	g/mL			
Masse Lixiviant	193.0	g	L/S (V lixiviant./M sèche)	1.86	mL/g
Volume Lixiviant	193.0	mL	L/S (V lixiviant/Surface)	1.23	cm

Référence de lixiviation	B1	B2	B3	B5	B8	B9	B11	B13	B14	B15
Date	17/7/00	17/7/00	17/7/00	17/7/00	17/7/00	18/7/00	20/7/00	24/7/00	31/7/00	4/9/00
Débit (mL/h)	76	74	62	93	93	94	87	85	86	87
Température (°C)	18.40	18.40	18.40	18.40	18.40	19.60	19.60	20.40	20.70	18.80
Temps de prélèvement (min)	43	40	40	67	33	30	30	30	30	30
Temps cumulé de lixiviation (h)	0.717	1.383	2.05	4.167	8.55	24	72.05	167.58	336	1175.5
pH	11.60	12.27	12.39	12.37	12.18	11.24	11.24	10.77	10.68	10.48
Conductivité (mS 20°C)	581	1652	2097	1994	1559	937	336	20	144	94
EH (mV)										
F.S. (mg/L)										

Elément	mg/L												
	Total(mg/kg)	LQ*	LDT*										
Ag		0.015	0.003										
Al		0.030	0.006										
As		0.060	0.012										
B		0.030	0.006										
Ba		0.005	0.001										
Bi		0.060	0.012										
Ca		0.050	0.009	47.59	143.4	164.5	175.5	116.3	85.04	53.14	33.279	23.034	10.697
Cd		0.005	0.001										
Co		0.025	0.005										
Cr		0.030	0.005										
Cu		0.010	0.002										
Fe		0.005	0.001										
Ga		0.030	0.006										
In		0.030	0.006										
K		0.100	0.020	5.943	12.83	15	14.32	8.831	4.971	0.71	<0.02	0.1137	0.0826
Li		0.005	0.001										
Mg		0.005	0.001										
Mn		0.020	0.004										
Na		0.010	0.002	40.5	91.29	105.3	98.74	63.93	40.61	5.068	0.2011	0.4796	0.7872
Ni		0.020	0.004										
Pb		0.050	0.010	1.056	3.234	4.405	4.753	0.255	1.721	0.625	0.3702	0.2589	0.2142
Si		0.005	0.001										
Tl		0.030	0.006										
Zn		0.005	0.001										

Anions	mg/L											
Cl ⁻		1	21.2	47.1	60.2	62.8		28	3.4	<1	<1	<1
F ⁻												
NO ₃ ⁻												
SO ₄ ⁻												
PO ₄ ³⁻												

* LQ=Limite de Quantification, LDT=Limite de Détection

ANNEXE 2

ESSAIS DE LIXIVIATION SANS ET AVEC
INTERRUPTION DE DEBIT

Essais de lixiviation sans et avec interruption de débit

Composition du matériau :

Composant	Proportion massique % sur sec	Masse sèche g
Sable normalisé NF EN 196-1	96,66%	5600,0
NaCl	0,80%	44,80
Ca(OH) ₂	0,53%	29,68
CaSO ₄ , 2H ₂ O	1,26%	70,56
PbCl ₂	0,75%	42,00

Données relatives au dispositif

Masse brute de matériau	g	6647
Masse sèche de matériau	g	5787
Taux de matière sèche	%	86,68
Hauteur de matériau	cm	10
Diamètre intérieur	cm	9,9
Débit d'eau	ml/min	1,38
Hauteur d'eau au-dessus du matériau	cm	5

NB : Les 2 essais ont été réalisés avec la même masse de matériau

Essai 1 (continu)

Déroulement de l'essai sans interruption de débit et résultats obtenus

Prélèvement	Date	Heure	Durée depuis lancement		Masse prélèvement g	pH	Conductivité µS/cm	Calcium mg/l	Sodium mg/l	Plomb mg/l	Chlorures mg/l	Sulfates mg/l
			heures	jours								
14D.CGLT1.T1	12-mars-01	10:00	0:00	0,00	98,80	11,62	5700	393	670	35,90	1358	350
14D.CGLT1.T2	12-mars-01	16:00	6:00	0,25	104,95	11,64	4830	338	603	23,30	1143	316
14D.CGLT1.T3	13-mars-01	10:00	24:00	1,00	102,84	11,21	1448	66,3	166	4,50	278,0	33,0
14D.CGLT1.T4	13-mars-01	16:00	30:00	1,25	105,30	11,34	1449	63,0	164	5,20	273,0	27,0
14D.CGLT1.T5	14-mars-01	10:00	48:00	2,00	104,66	11,10	1164	66,0	151	9,00	271,0	24,9
14D.CGLT1.T6	15-mars-01	10:00	72:00	3,00	100,20	11,54	3500	193	352	39,3	737,0	104
14D.CGLT1.T7	16-mars-01	10:00	96:00	4,00	102,44	10,95	1801	85,3	176	14,2	365,5	34,0
14D.CGLT1.T8	19-mars-01	10:00	168:00	7,00	104,56	11,03	1695	94,7	171	12,7	375,7	42,5
14D.CGLT1.T9	22-mars-01	10:00	240:00	10,00	102,09	11,63	1453	81,3	133	4,60	301,0	38,1
14D.CGLT1.T10	27-mars-01	10:00	360:00	15,00	107,54	10,57	934	50,9	93,8	5,00	195,7	25,6
14D.CGLT1.T11	2-avr-01	10:00	504:00	21,00	132,89	10,27	556	28,6	59,1	2,11	110,3	12,4
14D.CGLT1.T12	11-avr-01	10:00	720:00	30,00	109,46	11,53	921	54,9	102	3,92	185,0	33,0
14D.CGLT1.T13	23-avr-01	10:00	1008:00	42,00	100,15	9,41	471	30,5	60,0	0,18	106,0	17,0

NB : Dysfonctionnement de la pompe entre le 5 et le 7 avril

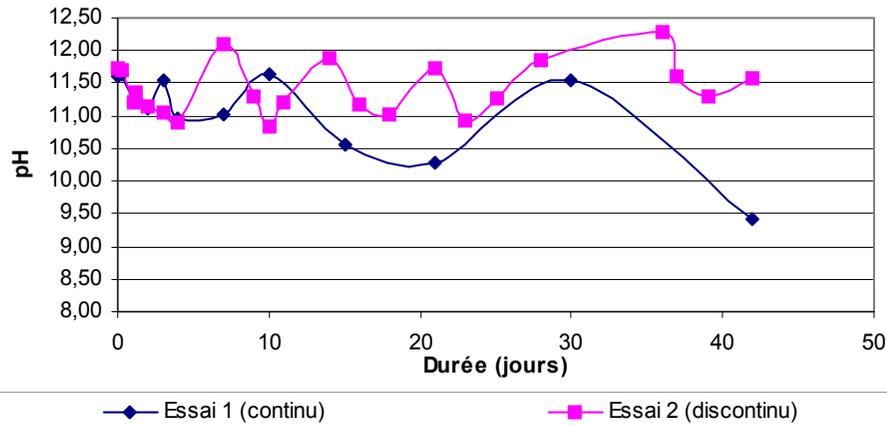
Essai 2 (discontinu)

Déroulement de l'essai sans relaxation et résultats obtenus

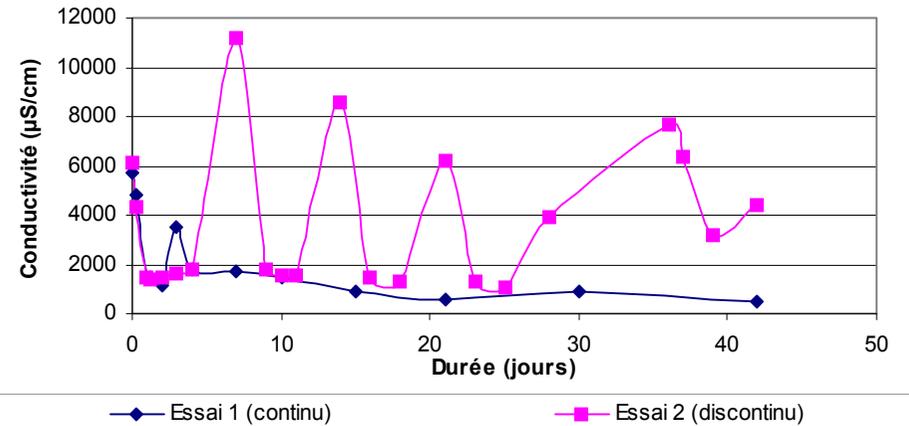
Prélèvement	Date	Heure	Durée depuis lancement		Arrêt de la pompe	Durée hors arrêts pompe jours	Masse prélèvement g	pH	Conductivité µS/cm	Calcium mg/l	Sodium mg/l	Plomb mg/l	Chlorures mg/l
			heures	jours									
14D.CGLT2.T1	12-mars-01	10:00	0:00	0,00		0,00	101,68	11,72	6120	494	696	19,3	1293
14D.CGLT2.T2	12-mars-01	16:00	6:00	0,25		0,25	103,49	11,69	4290	324	464	41,7	914
14D.CGLT2.T3	13-mars-01	10:00	24:00	1,00		1,00	104,93	11,21	1471	78,0	158	11,3	265
14D.CGLT2.T4	13-mars-01	16:00	30:00	1,25		1,25	103,83	11,35	1371	123	137	6,40	238
14D.CGLT2.T5	14-mars-01	10:00	48:00	2,00		2,00	107,95	11,13	1497	76,4	189	6,30	321
14D.CGLT2.T6	15-mars-01	10:00	72:00	3,00		3,00	102,25	11,05	1620	71,0	180	8,10	307
14D.CGLT2.T7	16-mars-01	10:00	96:00	4,00	arrêt 3j	4,00	104,26	10,91	1775	89,5	178	14,5	375
14D.CGLT2.T8	19-mars-01	10:00	168:00	7,00	redémarrage	4,00	97,90	12,09	11170	707	1296	68,0	2541
14D.CGLT2.T9	21-mars-01	10:00	216:00	9,00		6,00	110,74	11,31	1819	97,5	184	11,8	367
14D.CGLT2.T10	22-mars-01	10:00	240:00	10,00		7,00	102,14	10,83	1511	84,4	151	11,4	336
14D.CGLT2.T11	23-mars-01	10:00	264:00	11,00	arrêt 3j	8,00	97,38	11,20	1564	86,0	152	11,6	335
14D.CGLT2.T12	26-mars-01	10:00	336:00	14,00	redémarrage	8,00	108,73	11,89	8610	551	874	74,2	1774
14D.CGLT2.T13	28-mars-01	10:00	384:00	16,00		10,00	114,90	11,18	1459	80,3	140	9,30	322
14D.CGLT2.T14	30-mars-01	10:00	432:00	18,00	arrêt 3j	12,00	99,48	11,01	1333	72,0	141	3,67	280
14D.CGLT2.T15	2-avr-01	10:00	504:00	21,00	redémarrage	12,00	119,41	11,72	6210	423	707	47,4	1369
14D.CGLT2.T16	4-avr-01	10:00	552:00	23,00		14,00	101,00	10,92	1286	71,4	140	6,97	260
14D.CGLT2.T17	6-avr-01	10:00	600:00	25,00		16,00	94,68	11,28	1033	60,1	112	2,82	204
14D.CGLT2.T18	9-avr-01	10:00	672:00	28,00	arrêt 8j	19,00	97,81	11,86	3930	265	457	22,6	1001
14D.CGLT2.T19	17-avr-01	10:00	864:00	36,00	redémarrage	19,00	101,30	12,27	7670	528	933	44,0	1801
14D.CGLT2.T20	18-avr-01	10:00	888:00	37,00		20,00	165,00	11,62	6400	453	768	27,4	1628
14D.CGLT2.T21	20-avr-01	10:00	936:00	39,00		22,00	96,00	11,30	3170	191	409	6,59	724
14D.CGLT2.T22	23-avr-01	10:00	1008:00	42,00		25,00	165,74	11,56	4380	283	557	6,24	1017

NB : Dysfonctionnement de la pompe entre le 5 et le 7 avril

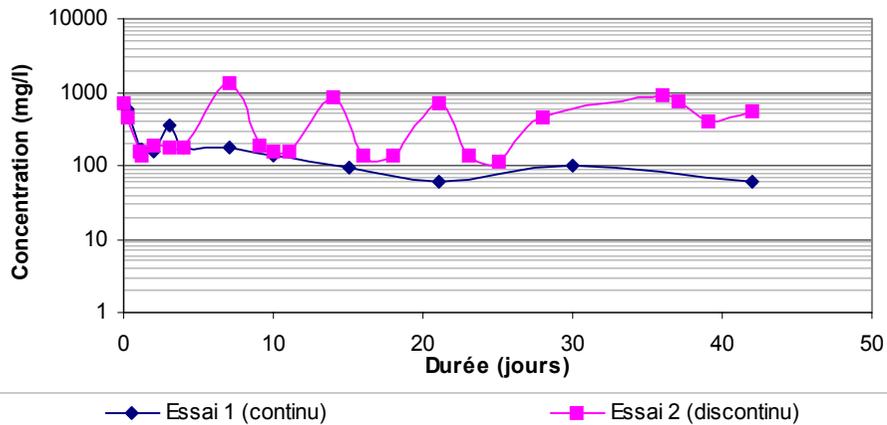
Evolution du pH



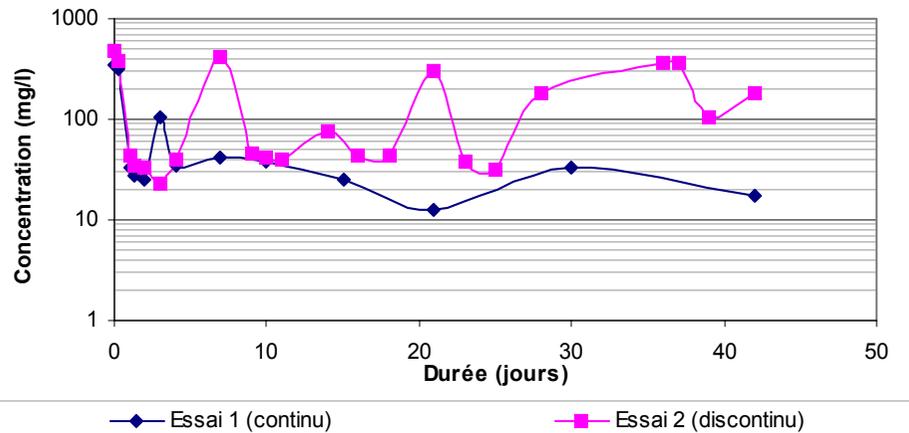
Evolution de la conductivité

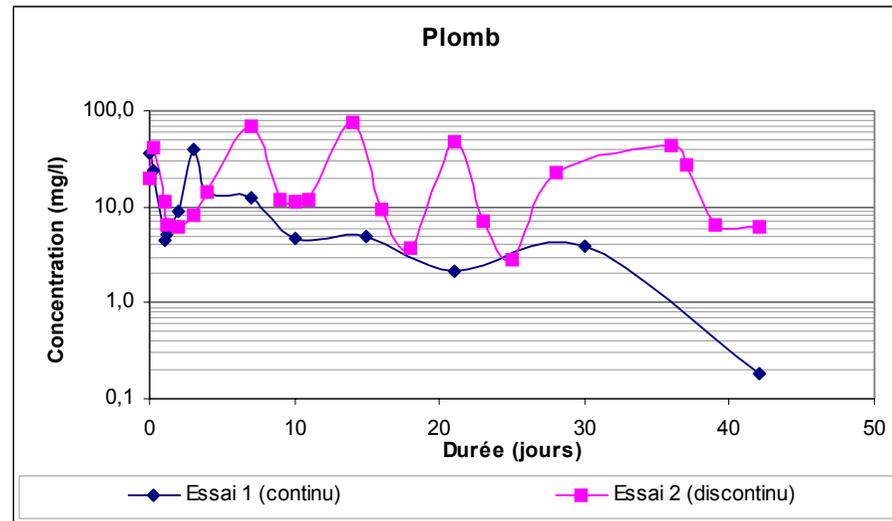
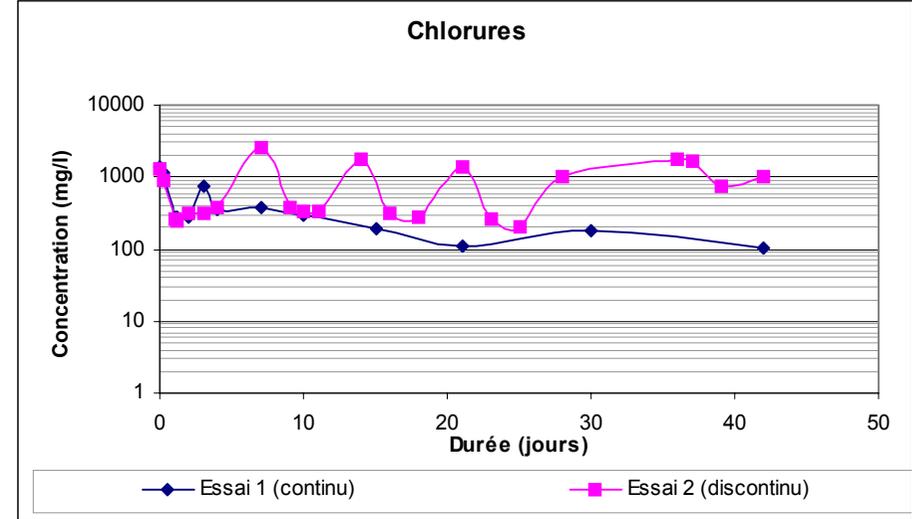
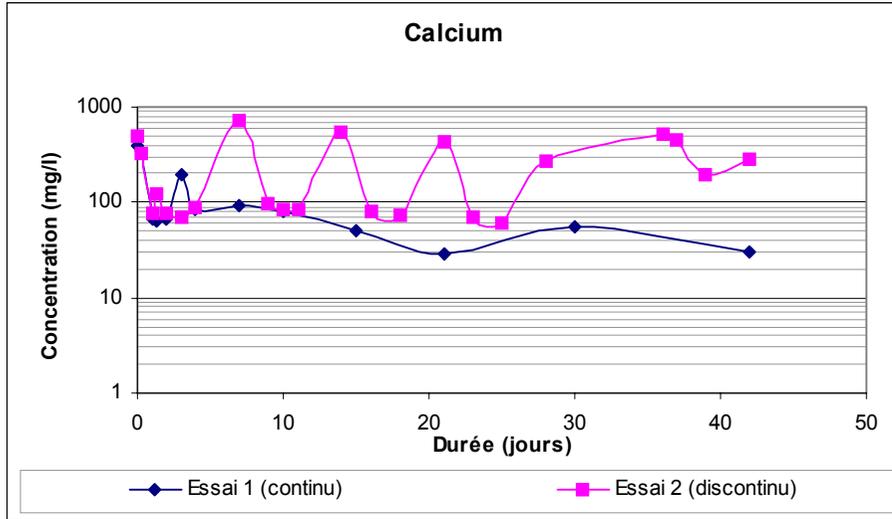


Sodium



Sulfates





ANNEXE 3

ESSAIS DE PERCOLATION EN COLONNE

Essai de percolation en colonne

Composition du matériau :

Composant	Proportion massique % sur sec	Masse sèche g
Sable normalisé NF EN 196-1	96,66%	3033,08
NaCl	0,80%	25,10
Ca(OH) ₂	0,53%	16,63
CaSO ₄ , 2H ₂ O	1,26%	39,66
PbCl ₂	0,75%	23,53

Données relatives à la colonne

Masse brute de matériau	g	3620
Masse sèche de matériau	g	3138
Taux de matière sèche	%	86,68
Hauteur de matériau	cm	30
Diamètre intérieur	cm	9,9
Débit d'eau	ml/min	1,38
Masse totale avant saturation	g	5905
Masse totale après saturation	g	6165

Déroulement de l'essai et résultats obtenus

Prélèvement	Date	Heure	Durée depuis lancement		Masse prélèvement g	pH	Conductivité µS/cm	Calcium mg/l	Sodium mg/l	Plomb mg/l	Chlorures mg/l	Sulfates mg/l
			heures	jours								
14D.COL.T1	5-mars-01	9:00	0:00	0,00	106,90	11,98	79700	5180	15920	209	6282	310
14D.COL.T2	5-mars-01	13:00	4:00	0,17	120,54	12,02	69400	4782	13565	422	24672	1779
14D.COL.T3	5-mars-01	16:00	7:00	0,29	97,75	12,24	34400	2996	5016	52,9	9748	1414
14D.COL.T4	6-mars-01	09:00	24:00	1,00	102,85	12,44	11200	1719	64,0	29,9	526	1232
14D.COL.T5	6-mars-01	13:00	28:00	1,17	103,94	12,51	9580	1582	8,70	16,9	193	1137
14D.COL.T6	6-mars-01	16:00	31:00	1,29	108,62	12,51	9590	1497	6,70	23,1	183	1251
14D.COL.T7	7-mars-01	09:00	48:00	2,00	104,27	12,21	7050	1099	3,90	8,50	54,1	1260
14D.COL.T8	8-mars-01	09:00	72:00	3,00	103,54	12,02	4310	805	2,00	5,50	21,7	1375
14D.COL.T9	9-mars-01	09:00	96:00	4,00	104,29	11,96	3940	726	4,00	7,30	24,5	1357
14D.COL.T10	12-mars-01	09:00	168:00	7,00	102,18	11,19	1840	429	0,87	8,00	9,0	994
14D.COL.T11	15-mars-01	09:00	240:00	10,00	103,76	11,02	931	190	0,52	7,30	5,7	365
14D.COL.T12	20-mars-01	09:00	360:00	15,00	97,57	10,56	265	39,7	1,10	0,12	15,8	66,2
14D.COL.T13	26-mars-01	09:00	504:00	21,00	107,43	10,04	99	11,80	0,22	0,28	2,4	10,0
14D.COL.T14	4-avr-01	09:00	720:00	30,00	111,66	10,15	67	6,85	0,14	1,70	1,0	2,0
14D.COL.T15	17-avr-01	09:00	1032:00	43,00	109,46	10,39	58	7,15	0,22	2,36	2,0	2,0

NB : Dysfonctionnement de la pompe entre le 5 et le 7 avril

