



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 00-0320/2A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

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

novembre 2001

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

1 Contexte de l'étude

La présente étude fait suite à une série de programmes de recherche financés par l'association RE.CO.R.D. et conduits par l'INSA de Lyon (LAEPSI et POLDEN) depuis 1991.

Ces différents 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 les phénomènes de dissolution et de diffusion a, lors de ces mêmes programmes de recherche, été validé expérimentalement au laboratoire. Une boîte à outils spécifique a été développée à cet effet, permettant la formalisation d'une méthodologie simplifiée d'évaluation du comportement à la lixiviation de polluants inorganiques contenus dans les matrices poreuses.

Cependant, depuis les origines du lancement de la démarche au sein de RE.CO.R.D., les contextes industriel, normatif et réglementaire de la stabilisation des matrices minérales ont considérablement évolué.

Ainsi, l'évaluation des performances des procédés de stabilisation des déchets dangereux était initialement limitée à l'objectif de mise en décharge de classe I, la modélisation prédictive de l'émission de polluants en scénarios n'était donc pas requise. En effet, d'une part les caractéristiques intrinsèques du comportement sont suffisantes pour qualifier un solidifiat, et d'autre part la notion de scénario ouvert (c'est-à-dire comportant des entrées et des sorties) permettant de calculer un flux sur une échelle de temps donnée est quelque peu théorique puisque la décharge de classe I n'est censée autoriser ni entrée ni sortie d'eau.

A l'heure actuelle, la modélisation prédictive de l'émission de polluants en scénarios s'étend à d'autres matrices (en particulier les sols et déchets des sites pollués) et surtout à d'autres scénarios, notamment dans les cadres suivants :

- l'ouverture réglementaire européenne de la directive 1999/31/CE du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge de déchets dangereux en décharge de déchets non dangereux sous réserve de la vérification de leur caractère « stables et non réactifs » à travers l'étude de leur 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 les principes de la norme ENV 12920).

Ainsi cette étude s'est orientée vers :

- l'extension et le développement des outils prédictifs précédemment proposés à des variantes des scénarios étudiés, en particulier afin de mieux prendre en compte la réalité de terrain,
- l'adaptation à d'autres scénarios.

2 Objectif et plan de l'étude

2.1 Objectifs de l'étude

Il a été décidé dans le cadre du contrat actuel de concentrer nos efforts sur l'extension des outils existants (boîte à outils et modèle prédictif), appliqués comme précédemment à des matrices minérales à forte capacité acido-basique, ces dernières étant exposées à des variantes et conditions de scénarios non prises en compte dans les programmes précédents.

Cette extension concerne :

- les matériaux partiellement percolants en scénarios de stockage plus ouverts,
- l'amélioration de la 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,
- les contacts discontinus avec le milieu aqueux environnant, phénomène de relaxation (c'est-à-dire recharge de la surface durant les périodes de non contact avec l'eau extérieure) voire précipitation de solutés lors de périodes de séchage de la surface,
- l'amélioration de la 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 du matériau.

2.2 Plan de l'étude

L'étude a été scindée en deux semestres. Les travaux menés au premier semestre ont été complétés selon les orientations indiquées par les tuteurs industriels lors de la réunion d'avancement.

2.2.1 Description des scénarios et retour d'expérience

Ce travail a permis de lister les différents programmes d'étude et de recherche menés sur le thème de l'émission de polluants en scénarios, ainsi que les principaux paramètres et facteurs d'influence utiles à la description de ces scénarios.

2.2.2 Rappels relatifs au modèle développé lors des études précédentes

Cette partie présente le modèle précédemment développé :

- principes du modèle
- description des paramètres d'entrée
- limites d'application et d'utilisation.

Elle ne constitue pas l'un des objectifs du programme, mais permet de rappeler les acquis des précédentes études.

2.2.3 Contribution de la surface

Dans cette partie, l'influence de la contribution de la surface au relargage des polluants a été étudiée sous trois aspects :

- étude bibliographique
- modélisation
- validation expérimentale par un programme spécifique.

2.2.4 Carbonatation en milieu saturé

Les mécanismes de la carbonatation et leurs conséquences sur le relargage des polluants ont également été étudiés sous trois aspects :

- étude bibliographique
- modélisation
- validation expérimentale à l'aide de données provenant de programmes précédents.

2.2.5 Influence du régime hydrique

Dans cette partie nous avons étudié le phénomène de relaxation, c'est-à-dire de recharge de la surface du matériau lorsque l'évacuation de l'éluat est interrompue. Les travaux réalisés sont :

- étude bibliographique
- modélisation
- validation par un programme expérimental spécifique basé sur le Compacted Granular Leaching Test (CGLT).

2.2.6 Percolation : mécanismes et paramètres

La percolation a fait l'objet d'une étude spécifique :

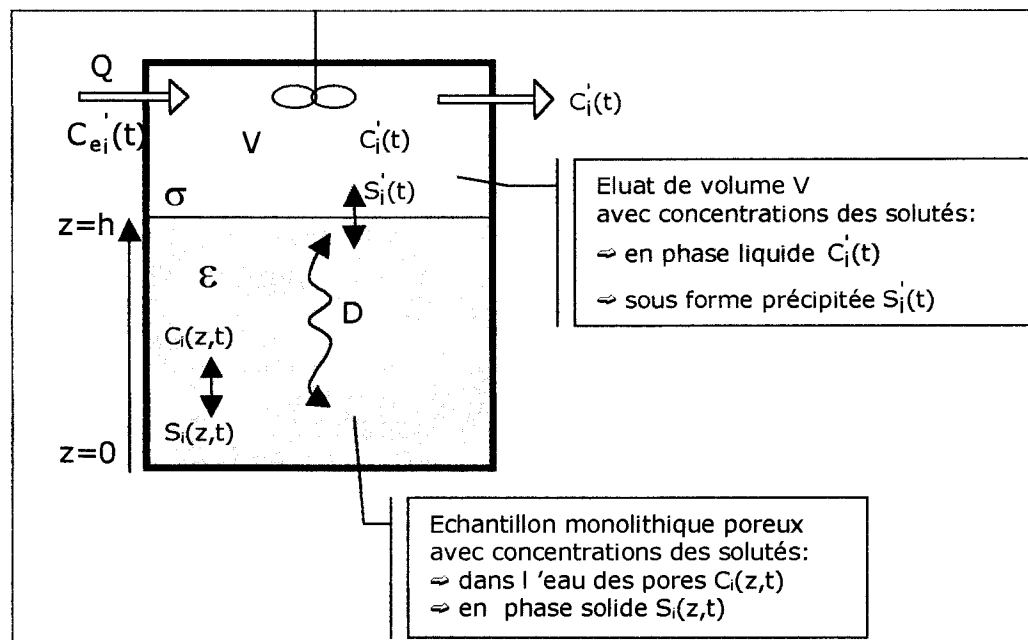
- étude des mécanismes (chimie, transport des solutés et régime hydrodynamique)
- développement d'un nouveau modèle
- étude expérimentale.

3 Exposé des principaux résultats obtenus

3.1 Préambule : modèle établi lors des études précédentes

L'objectif du modèle est de simuler les résultats du Test de Lixiviation sur Monolithe (TLM), pour des matériaux à base de liants hydrauliques. Les espèces considérées sont le sodium, le potassium, le chlore, le calcium et un métal amphotère dont la solubilisation dépend du pH (plomb ou zinc par exemple).

Le modèle est présenté schématiquement dans la figure ci-dessous.



Il repose sur le principe de la conservation de la matière.

Dans la solution de lixiviation, l'accumulation d'une espèce donnée est déterminée par le flux provenant du matériau, les réactions chimiques, le transport par convection et la dissolution à la surface.

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

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

avec

- V = Volume de la solution de lixiviation (m³)
- Q = Débit de la solution de lixiviation (m³/s)
- k_t = Coefficient de transfert de matière à la surface du matériau (m.s⁻¹)
- σ = Surface d'échange (m²)
- 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)

3.2 Contribution de la surface

3.2.1 Description des phénomènes et modélisation

Les deux principaux mécanismes de transfert des constituants de la matrice vers la solution de lixiviation impliquant la surface du matériau sont :

- la dissolution de la surface, due à la solubilité des espèces constitutives. Ce phénomène est plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice.
- le lessivage (ou "surface wash-off"). Du fait du procédé de conditionnement ou de la fabrication des matériaux, leur surface peut être recouverte par une couche contenant des produits relativement solubles. Lors d'un premier contact avec une solution de lixiviation, cette couche peut se dissoudre.

En surface, la portlandite et les silicates de carbone hydratés (C-S-H) se dissolvent partiellement, rendant ainsi le matériau plus poreux.

Afin de prendre en compte ces phénomènes dans le modèle, un terme de dissolution de la surface est rajouté dans l'équation bilan du calcium dans l'éluat :

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

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

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).

3.2.2 Validation

Dans un premier temps, le modèle a été renseigné par des données expérimentales issues d'une étude précédente. L'ajout du terme de dissolution de la surface a permis d'améliorer les résultats simulés du TLM, notamment au début de l'essai.

Ensuite, un programme expérimental spécifique a été réalisé, sur un matériau de formulation identique. Deux essais ont été réalisés sur des échantillons de même masse, mais présentant des surfaces d'exposition différentes, afin de mettre en évidence l'influence de la surface. L'échantillon présentant la surface d'échange la plus étendue conduit à un relargage plus important en début d'essai. Ensuite, la différence de concentrations s'atténue.

Une bonne concordance a été obtenue entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.

3.3 Carbonatation en milieu saturé

3.3.1 Étude bibliographique

La carbonatation d'un matériau à base de ciment est la réaction entre le CO₂ atmosphérique et les ions hydroxydes conduisant à la précipitation de carbonates de calcium ou d'autres cations (plomb, zinc,...). Le mécanisme de la réaction de carbonatation est relativement complexe. Les processus physico-chimiques impliqués dans la carbonatation sont :

- la diffusion du CO₂ atmosphérique vers la phase gazeuse des pores de matériaux,
- la dissolution du solide Ca(OH)₂ dans l'eau des pores et la diffusion de Ca(OH)₂ dissous dans la phase aqueuse des pores,
- la diffusion et la dissolution du CO₂ dans l'eau des pores et sa réaction avec Ca(OH)₂ dissous,
- la réaction du CO₂ avec d'éventuels autres constituants susceptibles de se carbonater,
- la réduction du volume des pores due à la précipitation des produits de carbonatation.

Les principales conséquences de la carbonatation sur les matériaux à base de liants hydrauliques sont les suivantes :

- la neutralisation partielle et progressive de la matrice, conduisant à une baisse de 2 à 3 unités de pH dans l'eau des pores, elle-même à l'origine de précipitations/dissolutions des espèces dont la solubilité dépend du pH,
- la réduction de la taille des pores et de la porosité de la surface exposée à la lixiviation, entraînant la diminution de la perméabilité à l'eau et l'augmentation de la résistance mécanique.

3.3.2 Modélisation

La modélisation du phénomène de carbonatation exige la modification du scénario de lixiviation afin de faire intervenir les interactions avec la phase gazeuse. Les éléments considérés dans le modèle sont désormais Na, K, Ca, Pb et Cl auxquels s'ajoute le carbone minéral, noté C_i.

Le flux d'absorption du CO₂ atmosphérique par le lixiviat est calculé par réaction chimique et en utilisant le modèle du double film.

Dans le cas de la prise en compte de la carbonatation, l'équation de bilan des espèces provenant des transformations chimiques du CO₂ 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 :

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

avec :

$$c'_{Ct} = q'_{CO_2} + q'_{HCO_3^-} + q'_{CO_3^{--}}$$

- a_{SL} surface de contact spécifique solide/liquide, m⁻¹
- k_{SL} coefficient de transfert de masse solide → liquide, m/s
- h hauteur du monolithe, m
- Q débit du lixiviant, m³/s
- V volume de lixiviat, m³
- a_{GL} surface de contact spécifique gaz/liquide, m⁻¹
- k_{GL} paramètre de transfert de masse, m^{2.5}/s mol^{0.5}
- P_{CO2} pression partielle en dioxyde de carbone, bar
- K_H constante de Henry, bar.m³/s

3.3.3 Validation

Le modèle exposé ci-dessus a été appliqué dans le cas d'un matériau à base de liants hydrauliques contenant des polluants solubles, étudié dans le cadre du programme "écocompatibilité des déchets" de l'ADEME. Deux échelles d'expérimentation (laboratoire et terrain) ont fourni les données nécessaires à cette validation.

En premier lieu, on observe une bonne similitude de comportement entre les deux échelles d'expérimentation (les paramètres du modèle ont les mêmes valeurs pour les deux essais).

Malgré les incertitudes expérimentales liées au suivi d'un pilote de grande taille, on remarque une bonne concordance entre le calcul et les données de terrain pour les éléments suivis (Na, K, Ca, Cl et pH).

La modélisation ainsi validée devient un outil de prédiction du comportement du système à long terme. Trois scénarios ont été simulés sur une période de trois ans :

- scénario 1 – eau du bassin sans renouvellement et en contact avec l'air
- scénario 2 – eau du bassin renouvelée tous les trois mois et en contact avec l'air
- scénario 3 – eau du bassin sans renouvellement et à l'abri de l'air

On constate que la quantité totale de plomb relargué en fonction du temps est pratiquement la même dans les trois scénarios, car 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 de Pb. En revanche, elle détermine la baisse du pH et entraîne la précipitation partielle du Pb relargué.

La validation à l'échelle terrain du comportement à long terme simulé reste souhaitable.

3.4 Influence du régime hydrique

3.4.1 Étude bibliographique et modélisation : relaxation

Dans cette partie, on s'intéresse au phénomène de relaxation, apparaissant lors de l'interruption du contact du matériau avec le lixiviant extérieur, les autres conditions d'exposition étant inchangées.

Pour les espèces très solubles et insensibles au contexte physico-chimique (Na), on tend à se rapprocher d'une concentration dans l'eau des pores uniforme dans tout le matériau (transferts d'ions sous l'influence des gradients de concentration). Au début de la séquence de lixiviation suivant, si le temps de relaxation a été suffisamment long, on se retrouve avec une concentration uniforme dans tout le matériau, comme pour la première séquence de lixiviation.

Les espèces sensibles au contexte physico-chimique (Pb, Zn) peuvent être mobilisées ou immobilisées en fonction des modifications induites par la relaxation du profil de concentration des espèces très solubles insensibles au contexte.

Dans le modèle, on introduit des périodes de relaxation au programme de calcul. Au cours de ces périodes de relaxation, le transfert par diffusion dans l'eau des pores à l'intérieur du bloc se poursuit, mais il n'y a pas de transfert de matière à travers la surface du matériau.

3.4.2 Lixiviation avec un débit 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 l'éluat. Une étude expérimentale a été menée en parallèle afin d'alimenter et de valider la modélisation.

Deux échantillons du matériau ont été soumis à un essai de lixiviation basé sur le CGLT, l'un sans et l'autre avec interruption du débit du lixiviant.

On constate une bonne concordance entre les concentrations simulées et les valeurs expérimentales, à l'exception du début de l'essai (probablement en raison de variations incontrôlées du débit).

Le temps de contact prolongé par les arrêts d'écoulement favorise la concentrations des solutés dans le lixiviat. Pour un même volume écoulé, la masse totale extraite est plus importante dans le cas de l'essai avec interruption d'écoulement.

3.5 Percolation : mécanismes et paramètres

3.5.1 Description du dispositif percolant et modélisation

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.

Du point de vue chimique, on distingue :

- les éléments non réactifs, soit très solubles (traceurs), soit constitutifs de la matrice solide du matériau, considérée comme inerte,
- les éléments réactifs.

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

- modèles de convection-dispersion,
- modèles de réacteurs en réseau

Ces deux types de modèles prennent en compte les mêmes phénomènes et donnent des résultats proches.

3.5.2 Étude de cas : expérimentation et modélisation

Un matériau granulaire artificiel a été soumis à un essai de percolation ascendante en colonne, basé sur le projet de norme européenne actuellement en cours d'enquête.

Un modèle couplant hydrodynamique et chimie a été spécifiquement développé. C'est un modèle de réacteurs en réseau faisant intervenir pour chaque réacteur :

- une zone mobile, parcourue par le débit d'alimentation de la colonne,
- une zone stagnante avec un échange relativement rapide pouvant correspondre à un défaut d'écoulement ou de distribution de l'eau à l'entrée ou à la sortie de la colonne,
- une seconde zone stagnante de volume beaucoup plus faible avec un échange très lent, représentant la porosité non percolante du matériau.

La zone mobile échange avec chacune des deux zones stagnantes suivant le modèle présenté en 3.1.

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 en fin d'expérience n'ont pas pu être modélisés d'une manière satisfaisante. La simulation du comportement du Pb est tributaire de la mauvaise représentation du pH.

4 Analyse et commentaires de ces résultats

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.

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...).

1 Context

This study follows a series of research programs backed by "RE.CO.R.D" association and led by the INSA of Lyon (LAEPSI and POLDEN) since 1991.

These various research programs led to the development of a model which describes the phenomena controlling the release from a monolithic material (solidified/stabilised waste).

This model, which couples the dissolution and diffusion phenomena, was validated experimentally at the laboratory. A specific tool box was validated for this purpose enabling the formalisation of a simplified assessment methodology of the leaching behaviour of inorganic pollutants in porous matrices.

However, since RE.CO.R.D started to develop this idea, some noticeable changes occurred in the industrial, standard and regulatory fields related to the stabilisation of mineral matrices.

At the very beginning for example, the assessment of hazardous wastes stabilisation processes results were limited to Class I landfilling targets. Therefore, no predictive modelling of pollutants emission in scenarios was requested. Indeed, on one hand, intrinsic characteristics of the behaviour were sufficient to qualify a solidified waste, and on the other hand, the notion of "open scenario" (e.i. with inflow and outflow) allowing the calculation of flow versus time scale is somehow theoretical as Class I landfilling is not supposed to allow any water in/outflow.

Today, the predictive modelling of pollutants emission in scenarios extends over other matrices (particularly over polluted sites wastes and soils) and mostly over other scenarios, especially within:

- the European regulatory opening of Directive 1999/31/CE dated April, 26, 1999, to dispose off hazardous waste in non-hazardous waste landfills on condition that the study of the behaviour in scenarios confirms that the waste is "stable and non-reactive" (standard ENV 12920),
- the French regulatory opening (under way) to use some wastes resulting from thermal processes in Public Works scenarios (also based on Standard ENV 12920 principles).

So this study was oriented towards :

- the extension and development of predictive tools proposed previously, to studied scenarios variations, especially for a better consideration of field reality,
- the adaptation to other scenarios.

2 objective and work plan

2.1 Objectives

Within the frame of the current contract, it was decided that we should focus on the development of existing tools (tool box and predictive model), applied, as previously, to mineral matrices, exposed to scenario conditions and variations which were ignored in the previous programs, with high acid-base capacity.

This development concerns:

- partially percolating materials in more open storage scenarios,
- the better consideration of the pollutant transfer contribution of the monolithic materials upper surface (preponderant during the first phases of the phenomenon),

- discontinuous contacts with the surrounding aqueous media, relaxation phenomenon (i.e. surface recharge during periods with no outside water contact) even solution precipitation during surface drying periods,
- the better consideration of the scenario hydraulics (water flow and circulation variation, time of stay,...),
- physico-chemical and structural evolutions, particularly material carbonation.

2.2 Work plan

The study was split into 2 semesters. During the second semester, the works were completed according to the orientations given by the industrial tutors during the progress meeting.

2.2.1 Scenarios description and feedback

This work permitted the listing of the different studies and programs conducted on the emission of pollutants in scenarios, and of the main parameters and influence factors useful to scenarios description.

2.2.2 Summary of the model developed during the previous studies

This part introduces the model developed previously:

- principles of the model
- input parameters description
- utilisation and application limits.

The aim of this work is not to be itself one of the program objectives, but it reminds the assets of the previous studies.

2.2.3 Surface contribution

In this part, the influence of the surface contribution to the pollutants release have been studied under three aspects:

- bibliographic study
- modelling
- experimental validation through a specific program.

2.2.4 Carbonation in saturated medium

The carbonation mechanisms and consequences on the pollutants release have also been studied under three aspects:

- bibliographic study
- modelling
- experimental validation using the previous programs data.

2.2.5 Influence of the water regime

In this part, we studied the relaxation phenomenon, i.e., the release of the surface of the material when the eluate draining is interrupted. The works were:

- bibliographic study
- modelling
- validation through a specific experimental program based on the Compacted Granular Leaching Test (CGLT).

2.2.6 Percolation: mechanisms and parameters

The percolation was the subject of a specific study:

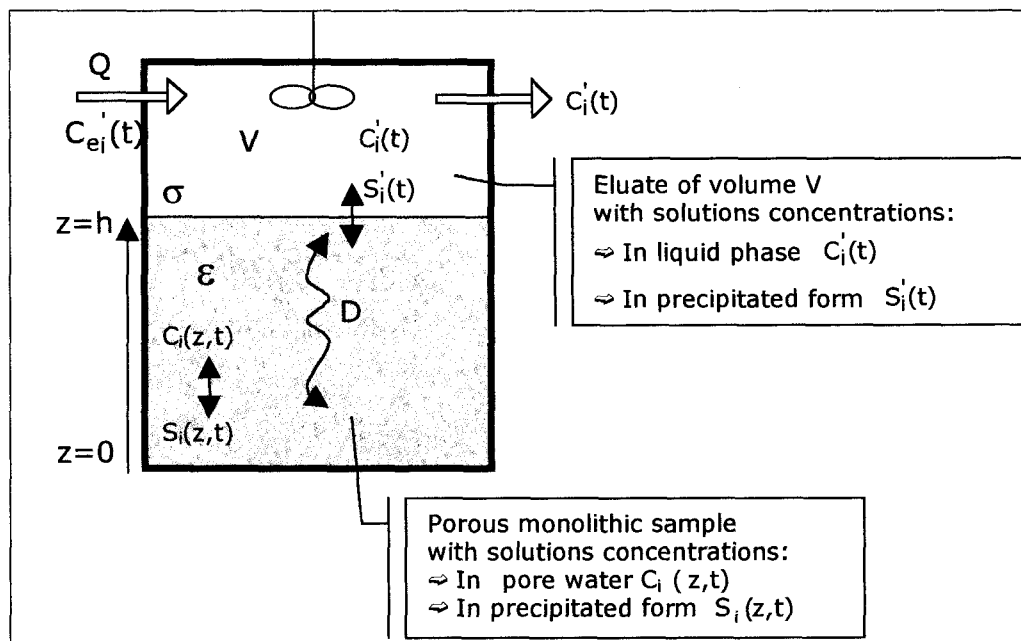
- Study of the mechanisms (chemical, solution transport and hydrodynamic regime)
- development of a new model
- experimental study.

3 Overview of the main results obtained

3.1 Preamble: model established during the previous studies

The objective of the model is to simulate the results of the Monolith Leach Test (MLT), for hydraulic-binder-based materials. The species considered are the sodium, the potassium, the chlorine, the calcium and an amphoteric metal which solubilisation depends on pH (lead or zinc for example).

The model is schematically presented in the figure below.



It relies on the principle of the material balance.

In the leaching solution, the accumulation of a given species is determined by the flow from the material, the chemical reactions, the surface convection and dissolution transport.

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

$$\begin{cases} \frac{dS_i'}{dt} = k(C_i' - C_{eqi}') & \text{if } S_i' > 0 \text{ or } S_i' = 0 \text{ and } C_i' > C_{eqi}' \\ \frac{dS_i'}{dt} = 0 & \text{if not} \end{cases}$$

with

V	=	Volume of the leaching solution (m ³)
Q	=	Flow of the leaching solution (m ³ /s)
K _t	=	coefficient of material transfer at the material surface (m.s ⁻¹)
σ	=	Surface exchange (m ²)
C _i ^h	=	Concentration in pore water at the interface z=h (mole/litre)
C _i '	=	Concentration in the leaching solution (mole/litre)
C _{ei} '	=	Concentration in the leachant at the reservoir input (mole/litre)

3.2 Surface contribution

3.2.1 Description of the modelling phenomena

The two main transfer mechanisms of the matrix constituents towards the leaching solution involving the material surface are:

- the dissolution of the surface, due to the solubility of the component species. This phenomenon is faster than the diffusion in the matrix pores.
- the surface wash-off. Because of the conditioning or manufacturing process of the materials, the surface can be covered with a layer containing relatively soluble products. This layer can dissolve at first contact with a leaching solution.

As Portlandite and carbon hydrated silicates (C-S-H) are partially dissolved on surface, the material gets more porous.

In order to include these phenomena in the model, a surface dissolution term is added to the balance equation of the calcium in the eluate:

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

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

with C'_{sat} as the calcium solubility in eluate conditions (pH) and S^h as the surface available solid quantity.

K_d is a material transfer parameter applied to dissolution. It depends on the solid/liquid contact surface (air, ruggedness, porosity) and on the eluate hydrodynamic regime (stagnant, agitated, in flow).

3.2.2 Validation

The model was first fed with experimental data drawn from a previous study. The addition of the surface dissolution term improved the MLT simulated results, particularly at the beginning of the assay.

Then, a specific experimental program was developed and applied to a material of identical formulation. Two assays were performed on samples of same mass but with different exposure surfaces in order to reveal the influence of the surface. The sample with the larger exchange surface gives a higher release at the beginning of the assay. The difference between concentrations diminishes afterwards.

A good similarity between experimental and simulated results was obtained.

3.3 Carbonation in saturated medium

3.3.1 Bibliographic study

The carbonation of a concrete-based material is the reaction between the atmospheric CO₂ and the hydroxide ions precipitating into calcium carbonates and other cations (lead, zinc, ...). The mechanism of the carbonation reaction is quite complex. The physico-chemical processes involved in the carbonation are:

- the atmospheric CO₂ diffusion to the gaseous phase of the material pores,
- the dissolution of Ca(OH)₂ solid in pore water and the diffusion of dissolved Ca(OH)₂ in the aqueous phase of the pores,
- the diffusion and the dissolution of CO₂ in pore water and the reaction with dissolved Ca(OH)₂;
- the reaction of CO₂ with other possible constituents that may carbonate,
- the reduction of the pores volume due to the precipitation of carbonation products.

The main consequences of carbonation on hydraulic-binder-based materials are the following:

- partial and progressive neutralisation of the matrix, resulting in the pH lowering of pore water (-2 to 3 points) which is it-self the cause of the precipitation/dissolution of species which solubility depends on pH,
- the reduction of the pore-size and of the porosity of the surface exposed to leaching causing a diminution of water permeability and an increase in mechanical resistance.

3.3.2 Modelling

The modelling of the carbonation phenomenon requires the modification of the leaching scenario in order to enter the interactions with the gaseous phase. The elements considered in the model are now Na, K, Ca, Pb and Cl to which mineral carbon (C_i) is added.

The absorption flow of the atmospheric CO₂ by the leachate is calculated by chemical reaction and using the double film model.

When carbonation is considered, the balance equation of species produced by CO₂ chemical transformations contains the following terms (from left to right): in/outflow of the material, convective flow, vanishing/creation by precipitation/dissolution of carbonates and the term of gas/liquid transfer:

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

with:

$$c'_{ct} = q'_{CO_2} + q'_{HCO_3-} + q'_{CO_3--}$$

a_{SL}	specific solid/liquid contact surface, m ⁻¹
k_{SL}	coefficient of solid → liquid mass transfer, m/s
h	monolith height, m
Q	leachant flow, m ³ /s
V	leachate volume, m ³
a_{GL}	specific gas/liquid contact surface, m ⁻¹
k_{GL}	mass transfer parameter, m ^{2.5} /s mol ^{0.5}
P_{CO_2}	carbon dioxide partial pressure, bar
K_H	constant of Henry, bar m ³ /s

3.3.3 Validation

The model described here-above was applied in the case of a hydraulic-binder-based material containing soluble pollutants studied in the frame of the ADEME "waste eco-compatibility" program. Two experimentation scales (laboratory and field) provided the data necessary for this validation.

First of all, both experimentation scales show a good similarity in the behaviour (the model parameters show the same values in both cases).

In spite of the experimental uncertainties linked to the follow-up of a large pilot, a good similarity between calculation and field data is observed for Na, K, Ca, CL and pH.

The validated modelling becomes a prediction tool of the behaviour of the system at long term. Three scenarios were simulated during a three year period:

- Scenario 1 - basin water not renewed and with air contact
- Scenario 2 - basin water renewed every 3 months and with air contact
- Scenario 3 - basin water not renewed and with no air contact

We can observe that the total content of the lead released according to time is almost the same in the three scenarios because the dissolution and the transport in the matrix are the determining processes. The leachate carbonation does not play any important role in the lead total release. On the other hand, it determines the pH decrease and leads to the partial precipitation of the lead released.

The field scale validation of the long term simulated behaviour is preferable.

3.4 Influence of the water regime

3.4.1 Bibliographic study and modelling: relaxation

This part mostly deals with relaxation phenomenon appearing during the interruption of the contact of the material with the outside leachant, the other conditions of exposure remaining unchanged.

For highly soluble species and insensible to the physico-chemical context (Na), the aim is to get closer to a uniform pore water concentration in the whole material (ions transfer influenced by concentration gradients). At the beginning of the following leaching sequence, if the relaxation time is not sufficient, the concentration remains uniform in the whole material as for the first leaching sequence.

The species sensible to the physico-chemical context (Pb, Zn) can be mobilised or immobilised according to modifications resulting from the relaxation of the concentration profile of species very soluble and insensible to the context.

Some relaxation periods are added to the calculation program of the model. During these periods, the transfer by diffusion in pore water inside the monolith continues but there is no material transfer through the material surface.

3.4.2 Continuous/discontinuous leaching flow

The coupled model with material transfer and chemical reactions was applied to a leaching scenario of a compacted granular material immersed in the eluate. A parallel experimental study was conducted in order to feed and validate the modelling.

Two samples were submitted to a leaching assay based on CGLT with interruption of the leachant flow on one sample and no interruption on the other one.

A good similarity between simulated concentrations and experimental values was observed, except for the beginning of the assay (probably because some flow variations are uncontrolled).

The contact time, extended by flow stops, contributes to the solutions concentration in the leachate. For a same volume, the total extracted mass is more important than when the assay is carried out with no flow interruptions.

3.5 *Percolation: mechanisms and parameters*

3.5.1 Description of the percolation mechanism and modelling

The release of constituting elements of a waste or a polluted soil placed in a percolating scenario is ruled by the very chemical interactions of the material's nature and by the transport phenomena induced by the presence of a fluid vector, here: water.

From the chemical point of view, we can distinguish:

- non reactive elements, either highly soluble (tracers), or constitutive of the solid matrix of the material, considered as inert,
- reactive elements.

Two types of solutions transport models are currently used for the description of the percolation process:

- convection-dispersion models,
- models with networked reactors.

These two model types take into account the same phenomena and give close results.

3.5.2 Case of the experimentation and modelling

An artificial granular material was submitted to a column ascending percolation assay based on the European standard project under investigation at the moment.

A model coupling hydrodynamics and chemistry was developed for this purpose. This model contains networked reactors with, for each reactor:

- a mobile area, covered by the feeding flow of the column,
- a stagnant area with a quite fast exchange that can reveal a defect in flow or water distribution at the column input or output,
- a second stagnant area of more little volume with a very low exchange, representing the non-percolating porosity of the material.

The mobile area exchanges with both stagnant areas according to the model presented in point 3.1.

A good similarity between the experimental data is obtained for the elements studied and for pH at the beginning of the percolation process. The simulation of the behaviour of Pb is linked to a bad representation of the pH.

4 Results analysis and comments

With this study, the existing model has been completed, describing the transfer of pollutants present in a porous material towards the surrounding liquid in "standardised" conditions, taking into account influence factors depending on real conditions exposure of a waste/material.

Indeed, we did study the following influence factors separately:

- the contribution of a monolithic material surface and its dissolution,
- the carbonation,
- the water regime, mostly the discontinuity of the contact with the outside water (generating an interruption in the evacuation of the pollutants and an increase of the stagnant water concentration as well as the relaxation in the porous structure, i.e. the reloading/recharging of the exchange surface).

For each one of these factors, we made:

- a bibliographic study,
- a modelling work,
- an experimental validation of the model, either using data from previous programs (carbonation) or using an experimental program (surface contribution, contact with the leachant and the water regime).

On the other hand, we also worked on the same material (porous material made of a granular block compacted in place) in percolation conditions. In this frame, we made:

- a bibliographic study,
- the development of a new model,
- an experimental validation of the model quoted previously.

At the end of this program, the main conclusion elements are the following:

- The four scenario conditions studied are all revealing, it means that each one of them generates a notable quality and quantity modification of the source term. Therefore, they should be part of the future implementations of the program (ENV 12920, experimental tools and modelling) in terms of behaviour prediction.
- For each factors, some experimental devices can be proposed, although a they still need a validation/calibration phase.
- Each one of these factors has been modelled: development of a specific model for the percolation and integration in the existing model of the three others.
- For all the cases, the behaviour model developed proposes a chemistry/hydrodynamics coupling.

The future orientations for the extension of this program are therefore the following:

1. emission of pollutants mechanisms from percolation scenarios
 - experimental study at lab scale of assays reproducibility (hydrodynamic behaviour and elements release).
 - Study of the competitive dynamic processes :
 - Kinetics of the primary mineralogical phases dissolution and of precipitation/dissolution of newly formed phases reactions.
 - Chemical kinetics versus material transfer process (advection)
 - Study of parameters of transposition in real scenario (advection - diffusion - chemical kinetics)
2. Scenarios and influence factors at pilot scale.

Coupling of the different phenomena studied and study of their influences (modelling and experimental study) in pertinent scenarios of strategic interest to be defined with the tutors (coal tips, polluted soils, elevations and some other civil engineering works ...).