



HAL
open science

Pollution/dépollution des sols et stockage du CO₂: modélisation physique du transport dans les milieux poreux

Mariem Kacem

► **To cite this version:**

Mariem Kacem. Pollution/dépollution des sols et stockage du CO₂: modélisation physique du transport dans les milieux poreux. Ingénierie de l'environnement. Université Jean-Monnet, Saint Etienne, 2017. tel-02377938

HAL Id: tel-02377938

<https://hal.science/tel-02377938>

Submitted on 24 Nov 2019

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

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



Ecole Doctorale Sciences Ingénierie Santé

EDSIS488

Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches

Pollution/dépollution des sols et stockage du CO₂ : modélisation physique du transport dans les milieux poreux

Présenté par

Mariam KACEM BOUREAU

Maître de conférences à l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne
Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

HDR Soutenue le 19 janvier 2017 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Mohamed AZAROUAL	Responsable scientifique de programme	BRGM-Orléans, Département Eau, Environnement et Ecotechnologie (D3E)
M. Zoubeir LAFHAJ	Professeur	Ecole Centrale de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille (LML)
Mme Marie-Odile SIMONNOT	Professeur	Univ. Lorraine, EEIGM, Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP)

Examineurs:

M. Belkacem BENADDA	Professeur	INSA- Lyon, Laboratoire Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP)
M. Arnaud DELEBARRE	Professeur, président du jury	Mines ParisTech, centre Thermodynamique des Procédés (CTP)
M. Philippe DUBUJET	Professeur	ENISE, LTDS
M. Didier GRAILLOT	Directeur de recherches	Mines Saint-Etienne, Département Géosciences et Environnement (GSE)

À celui qui m'a poussé à toujours avancer

Même si tu n'es plus là, je reste comme tu as toujours voulu que je sois...

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Mme Marie-Odile Simonnot, M. Zoubeir Lafhaj et M. Mohamed Azaroual d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon mémoire de HDR et pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier Arnaud Delebarre, Belkacem Benadda et Philippe Dubujet d'accepter la participation à ce jury en tant qu'examineurs. Je tiens particulièrement à les remercier pour tous ce qu'ils m'ont apportés lors de nos travaux en commun. Eux qui ont suivi mon évolution ces dernières années après l'obtention de mon doctorat. Merci Arnaud pour la confiance en soi que tu as bien su me transmettre. Merci Belkacem pour la réussite de la coopération entre nos deux laboratoires et établissements. Merci Philippe pour le travail effectué ensemble depuis que je suis à l'ENISE. Merci à Didier, mon mentor pour cette HDR, merci pour ton aide, tes conseils et la qualité de nos collaborations.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail par leurs travaux de thèses et de masters : Oriane Houécande, Daoud Esrael, Zyed Mesticou, Mario Pellerano, Otmane Boudouch, Alvaro Pedraza, Moez Selmi, Chrourouk Mathlouthi, Sophie Olejniczak et Qilin Wang.

Ces travaux n'ont pas pu aboutir sans l'implication des personnels techniques de différents laboratoires où j'ai travaillé, un chaleureux remerciement aux différentes équipes.

Enfin, plus que des remerciements, de la gratitude à mes précieux Fred, Baya et Lina et une pensée affectueuse aux membres de ma famille, loin de mes yeux, mais pas de mon cœur.

Résumé

Ce mémoire de HDR présente une contribution à l'étude des transferts et du transport dans les milieux poreux. Il comporte deux thèmes d'applications qui sont les polluants dans les sols d'un côté, la capture et le stockage du CO₂ d'un autre côté.

Le premier thème s'intéresse aux polluants dans les sols qui peuvent être sous forme dissoute ou particulaire. L'étude des particules ayant une taille leur permettant d'avoir un transport régi par un couplage de phénomènes mécaniques et de phénomènes physico-chimiques a été réalisée. Ainsi, une approche expérimentale utilisant des colonnes de sable et de technosols a été développée. Elle a permis le suivi de la cinétique de dépôt, celle de relargage, du colmatage et du décolmatage. L'étude de l'effet de la force ionique et de la vitesse d'écoulement a été entreprise. Ce travail a abouti à la validation d'un modèle numérique et à l'évaluation de l'importance de chaque phénomène. Il a également conduit à l'identification des mécanismes de migration des particules dans un technosol et dans des conditions de milieu non saturé. D'autre part, des études traitant de la migration du plomb avec du pyrène à travers un milieu poreux modèle en conditions saturées et non saturées, ont été réalisées et des lois cinétiques ont été identifiées. Le lessivage d'un sol réel en colonne a permis l'observation de l'effet du débit de l'eau sur la nature des substances dissoutes. La partie dépollution s'est centrée sur des techniques d'extraction sous pression réduite SVE (Soil Vapor Extraction) et d'extraction multiphasique MPE (Multi Phase Extraction). Des expériences ont été développées à l'échelle du laboratoire afin de reproduire l'opération de dépollution sur site. Les résultats ont conclu à la validation des modèles numériques développés. Les effets de certains paramètres tels que les coefficients de dispersion ou l'expression de transfert de masse gaz/phase liquide non aqueuse ont été étudiés et analysés.

Les travaux de ce thème montrent des voies de modélisations possibles de différents phénomènes observés expérimentalement dans l'étape de propagation d'un polluant sous forme particulaire ou dissoute dans des conditions saturées ou non saturées. Ils mettent en évidence certains paramètres influents sur l'opération de dépollution à travers les résultats expérimentaux et le développement de modèles de transfert et transport multiphysiques et multiphasiques.

Dans le thème de la capture et du stockage du CO₂, l'étude s'est intéressée à l'utilisation d'adsorbants (zéolites et charbons actifs) pour capter le CO₂, cela à travers des expériences d'adsorption. Des comparaisons entre ces matériaux ont été réalisées en considérant la capacité d'adsorption et le vieillissement. L'analyse des performances des matériaux pour la séparation des gaz à partir de mélanges est effectuée. Les paramètres étudiés sont la pureté et le taux de récupération. Sur le plan du stockage du CO₂, ce travail expose des résultats d'expériences sur l'interaction entre le CO₂ et la roche calcaire, une roche courante dans les réservoirs de stockage naturels. Des expérimentations ont été effectuées afin de caractériser l'effet de gaz acide sur le calcaire.

Dans ce deuxième thème, les travaux ont montré l'intérêt de l'utilisation du charbon actif comme moyen de capture du CO₂ de par sa réversibilité et sa meilleure capacité d'adsorption à pressions importantes. En termes d'injection du CO₂ dans un réservoir de roche calcaire, des changements sensibles de certaines propriétés pétrophysiques, tout comme la stabilité de certaines autres, ont été démontrés.

Ces résultats ont posé les bases pour le développement d'une équipe de recherche traitant les écoulements et des transferts dans les milieux poreux, appliqués aux sols en lien avec des préoccupations environnementales. L'intégration des couplages avec les propriétés mécaniques des sols est un axe à approfondir. Un projet est actuellement en cours sur l'évaluation des caractéristiques physico-mécaniques de sédiments fins pollués par des tensioactifs. La dépollution par MPE demande plus de développement expérimental et théorique, ce qui est le sujet de travaux futurs. Les capacités des sols urbains à stocker le CO₂ est en cours de développement en partant d'un sol à base de laitier.

Table des matières

I. Introduction.....	5
II. Contexte et problématiques de recherche.....	6
Chapitre 1. Modélisation physique du transport dans les milieux poreux	14
I. Introduction.....	14
II. Modèles physiques des déplacements monophasiques	16
III. Modèles physiques des déplacements multiphasiques.....	17
IV. Synthèse	24
Chapitre 2. Application à l'étude du transport des microparticules en milieux poreux.....	26
I. Méthodologie.....	26
II. Conditions expérimentales	28
III. Modélisation.....	30
IV. Simulation d'apports de pluie sur les colonnes de laitiers	32
V. Effets de la force ionique sur le transport des microparticules.....	34
VI. Influence de la vitesse.....	38
VII. Synthèse	40
Chapitre 3. Application à l'étude du transport de pollution dissoute en milieux poreux	42
I. Méthodologie.....	42
II. Résultats de travaux en pollution mono et multi composés	43
III. Synthèse	49
Chapitre 4. Application à l'étude de dépollution des sols par extraction sous pression réduite et extraction multiphasique	50
I. Méthodologie.....	50
II. Résultats des travaux en dépollution par SVE et MPE.....	51
III. Synthèse	68
Chapitre 5 : application à la capture et le stockage géologique du CO ₂	69
I. Méthodologie.....	69
II. Utilisation du charbon actif comme matériau de capture et de transport du CO ₂	70
IV. Stockage du CO ₂ : évaluation des interactions roche calcaire-CO ₂	75
V. Synthèse.....	79
CONCLUSIONS.....	80
Références bibliographiques	81
Nomenclature	89
Liste des abréviations.....	91

I. Introduction

Mon activité de recherche a commencé avec mon stage de DEA sur l'identification des HAP (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques) dans des sédiments de dragage dans le cadre d'un projet d'étude de procédé de dépollution des sédiments au centre ENER-LGPSD à l'EMAC. Ce qui a été suivi pendant ma thèse par un travail sur la mesure des propriétés telles que la porosité et la tortuosité d'un milieu poreux pendant sa modification physique. Cette première expérience m'a permis de faire mes premiers pas dans le domaine de la recherche scientifique, découvrant ainsi les étapes et méthodes de déroulement d'un projet de recherche. Travaillant sur un domaine d'application, des compétences multidisciplinaires ont été nécessaires pour le bon déroulement de ces travaux. Ce qui a été aussi le cas des différents autres travaux de recherche par la suite. Le point commun étant les transferts et les transports en milieux poreux.

Après la thèse, j'ai travaillé sur la caractérisation des inclusions dans des matériaux organiques pendant un poste d'ATER au LGC Toulouse. Mes travaux suivants ont porté sur deux grands thèmes :

1. Le transport et le transfert des polluants dans les milieux poreux : ces polluants peuvent être sous forme dissoute ou granulaire (quelques dizaines de microns). Ce transport peut être étudié dans l'étape de diagnostic de pollution de sols ou bien dans l'étape de dépollution comme dans les techniques d'extraction sous pression réduite (Soil Vapor Extraction (SVE)) et extraction multiphasique (MultiPhase Extraction (MPE)),
2. La capture et le stockage du CO₂ : sur le plan de la capture l'étude s'est intéressée à l'utilisation d'adsorbants pour capter le CO₂. Sur le plan du stockage, je me suis intéressée à l'interaction entre le CO₂ et la roche calcaire, une des roches courantes de réservoirs de stockage.

Ces recherches se sont déroulées dans plusieurs établissements. Au LEMTA-ENSEM, j'ai effectué un post-doctorat en travaillant sur un projet ANR sur le stockage géologique du CO₂. Au GEPEA-EMN, j'ai travaillé sur la capture du CO₂. A mon recrutement au LTDS-ENISE, j'avais pour mission de mettre en place une recherche expérimentale dans le domaine de la pollution du sol qui soit en interaction avec les compétences locales en modélisation numérique. Ce défi de montage d'une activité inexistante dans le laboratoire m'a motivée dans ce travail. Avec notre équipe, nous avons pu ainsi créer un « laboratoire physique » et l'équiper progressivement. J'ai de plus répondu à des appels d'offres en recherche et développé des collaborations nationales et internationales. Des travaux de thèses et de masters dans cette thématique ont été conduits et sont en cours dans ce laboratoire.

Dans la suite du manuscrit, je présente une synthèse des résultats marquants de ces travaux. Après une description du contexte général de ces thèmes de recherches, une présentation est faite sous forme de cinq chapitres. Le premier chapitre résume des outils de modélisation physique utilisés dans mes travaux pour décrire le transport et les transferts en milieux poreux. Il s'agit ici de faire un point récapitulatif des équations classiques, qui représentent le fil conducteur des différentes applications présentées dans les quatre chapitres suivants. Cela concerne 1) le transport de polluant en milieux poreux, 2) l'étude de techniques de dépollution des sols par extraction sous pression réduite (SVE) et extraction multiphasique (MPE) et 3) l'étude des interactions entre le CO₂ et la matrice poreuse pendant la capture et le stockage du CO₂. Les particularités et les modifications apportées aux modèles de base dans le cadre de ces travaux sont détaillées dans chaque chapitre concerné.

II. Contexte et problématiques de recherche

Dans l'étude des milieux poreux, les méthodes expérimentales permettent leur caractérisation, celle des fluides et des composés qu'ils contiennent. Par ailleurs, la prédiction de l'évolution de chaque composant du système à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle du terrain nécessite une approche de modélisation physique. L'étude dans ces cas nécessite en général un couplage de la chimie, de la physique et de la mécanique, des fluides transportés et de la matrice solide. L'approche de milieu continu, utilise les équations de conservation de la masse pour décrire la migration des composés en milieu poreux. Certains points d'étude des milieux poreux sont communs quel que soit le milieu étudié et quels que soient les fluides et composants mobiles dans les pores. Par contre selon le domaine d'application, on peut être amené à négliger la prise en compte de certains phénomènes ou paramètres. Les verrous scientifiques sont alors différents selon l'application considérée.

Les paragraphes qui suivent visent à présenter les principaux éléments du contexte de chaque application du transport en milieux poreux. Ils présentent une revue bibliographique non exhaustive de chaque domaine. Le but étant de se focaliser sur le périmètre des problématiques traitées dans mes travaux. Les particularités de chaque application sont alors présentées ainsi que les motivations du développement des travaux pour chaque cas.

II.1. Transport de polluant en milieux poreux

Les travaux sur la pollution des sols traitent du transport de polluants sous forme particulaire ou dissoute. Différentes équations de transport et de transfert dans les milieux poreux ont été appliquées pour de telles études. Aussi, différents dispositifs expérimentaux ont été développés. Le but des approches expérimentales et de la modélisation est de maîtriser les mécanismes responsables du devenir des polluants dans les sols. Bien identifier les quantités et les positions des polluants à un instant t permet de mettre en œuvre une politique de prévention et le cas échéant de proposer une méthode adéquate de dépollution.

II.1.1. Transport de microparticules dans les milieux poreux

En termes de transport de particules fines, la plupart des travaux se sont intéressés à des tailles de particules à l'échelle du nanomètre (les colloïdes) ou de quelques microns. Deux types de paramètres ont fait principalement l'objet d'étude par nombreux chercheurs :

- des paramètres mécaniques tels que la taille des matériaux en suspension (Saïers *et al.*, 1994b ; Elimelech *et al.*, 1995 ; Tufenkji *et al.*, 2003 ; Bradford *et al.*, 2002 ; Johnson *et al.*, 2007) et le flux d'écoulement (Saïers *et al.*, 1994a ; Kuhnen *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 2000 ; Ahfir *et al.*, 2006 ; Ikni *et al.*, 2013)
- des paramètres physico-chimiques tels que la force ionique (Fontes *et al.*, 1991 ; Blume *et al.*, 2005 ; Grolimund et Borkovec, 2006 ; Bradford *et al.*, 2007, Tosco *et al.*, 2009 ; El Kawafi, 2010 ; Tiraferri *et al.*, 2011).

Le choix des matériaux en suspension utilisés diffère selon le paramètre d'étude. Les particules colloïdales sont généralement utilisées dans le cas des études de caractérisation de l'influence de la force ionique. A cette échelle, il n'y a que l'intervention des mécanismes de rétention physico-chimique. Toutefois, l'influence du débit d'écoulement (infiltration mécanique) est étudiée à partir des essais de transport des microparticules (diamètre des particules de l'ordre de plusieurs μm). Dans ces essais, on néglige souvent les effets physico-chimiques. Cependant, à l'échelle des microparticules de taille « intermédiaire » (entre 1 et 30 μm), il y a interaction des deux mécanismes

physico-chimiques et mécaniques dans la rétention (Elimelech *et al.*, 1995). Ces deux mécanismes peuvent intervenir alors ensemble et modifier davantage les propriétés mécaniques et géométriques du milieu poreux. Cet aspect n'a pas été abordé dans la littérature. Ce qui m'a poussé à l'explorer. Le but étant d'identifier l'importance de chaque phénomène et l'influence des conditions expérimentales telles que la vitesse d'écoulement et la force ionique du milieu.

Dans la littérature, des auteurs (Courcelles, 2007 ; El Kawafi, 2010) se sont intéressés à l'endommagement des milieux poreux ainsi qu'au phénomène de colmatage. Cependant, l'étude du colmatage, sous l'influence de la force ionique et la vitesse d'écoulement, reste un sujet d'actualité en particulier dans les cas des microparticules de taille « intermédiaire ». Ceci m'a encouragé à explorer cette voie afin d'étudier le comportement du milieu poreux sous conditions expérimentales différentes de celles abordées dans la littérature.

Les dimensions de la colonne ne modifient pas la cinétique du transport trouvée à partir des résultats expérimentaux (Kretzschmar *et al.*, 1997 ; Cumbie et McKay, 1999). Toutefois, l'utilisation de longues colonnes est jugée nécessaire pour avoir un espace poral qui se rapproche de conditions naturelles. Ces colonnes permettent aussi d'assurer plus de précision aux mesures expérimentales en particulier dans le cas d'études de la variation des propriétés du milieu poreux sous l'effet du colmatage, ce dernier étant un phénomène traduit par une cinétique lente.

Ces études expérimentales nécessitent une approche de modélisation physique afin de maîtriser la prédiction du comportement des particules et l'évolution du milieu. En général, les auteurs se basent sur un modèle unidirectionnel fondé sur l'équation de convection dispersion pour modéliser l'influence de la force ionique (Compère *et al.*, 2001 ; El Kawafi, 2010 ; Fan *et al.*, 2011) et/ou la vitesse d'écoulement (Saiers *et al.*, 1994a ; Kretzschmar *et al.*, 1997 ; Wang *et al.*, 2000 ; Ahfir *et al.*, 2006) sur le comportement des matériaux en suspension (colloïdes, microparticules) à travers les milieux poreux. Dans leurs modèles, seule l'évolution de la concentration des matériaux en suspension est décrite. D'autres auteurs tels que Delay *et al.* (Delay *et al.*, 1997) et Bradford *et al.* (Bradford *et al.*, 2009) tiennent compte dans leurs modèles de l'évolution de la porosité cinématique pour étudier le comportement du transport des particules colloïdales en suspension. Ces modèles trouvent leur utilité dans l'étude des milieux hétérogènes à double porosité (porosités macroscopique et matricielle).

Dans d'autres études (Grolimund et Borkovec, 2006 ; Fauré *et al.*, 1996 ; Tiraferri *et al.*, 2011 ; Tosco *et al.*, 2009 ; Vitorge, 2010), le sel est considéré en tant qu'un constituant de la phase fluide qui prédétermine ses propriétés chimiques. Pour exprimer les échanges de matière en termes de dépôt et de relargage, les auteurs proposent plusieurs modèles qui diffèrent selon la cinétique appliquée et les phénomènes mis en évidence. En se référant à leurs travaux, on distingue particulièrement deux types de cinétique selon la nature des sites de rétention en plus de la théorie classique de filtration. Il existe des cinétiques classiques et des cinétiques avec doubles sites de rétention : irréversible et réversible (Saiers *et al.*, 1994a ; Compère *et al.*, 2001 ; Tosco *et al.*, 2009 ; Tiraferri *et al.*, 2011). Afin d'introduire les phénomènes simultanés de dépôt et de relargage, le terme source est exprimé comme la différence entre le taux de matière déposée et celle restituées selon une cinétique de premier ordre (Saiers *et al.*, 1994a ; Kretzschmar et Borkovec, 1999 ; Compère, 1999 ; McGechan et Lewis, 2002 ; Oukfif, 2010). L'expression de ces taux est encore un sujet de discussion dans la littérature. Les modèles classiques ne sont pas nécessairement suffisants pour décrire la migration des microparticules de taille « intermédiaire ». Dans ce cas, il faudra développer d'autres modèles, de manière à pouvoir reproduire les résultats expérimentaux tenant compte des mécanismes physico-chimiques et mécaniques.

Pour ce genre d'étude, souvent les auteurs utilisent des milieux poreux modèles, mais lorsque les déplacements des particules se font dans le milieu naturel, les particules déplacées ont généralement une distribution granulométrique dispersée allant du nanomètre à quelques centaines de microns. Selon les événements pluviométriques, les particules déplacées ainsi que l'eau infiltrée vont avoir un comportement et compositions diverses. Notamment dans les couches supérieures des sols le transport se réalise souvent en condition non saturée. Afin d'étudier un cas réel, je me suis intéressée au site d'études « site atelier » du réseau SAFIR (Sites Ateliers Français pour l'Innovation et la Recherche) : site d'Industeel France à Châteauneuf (42). Ce site a la particularité d'avoir une grande surface composée de "déchets sidérurgiques" variés, accumulés depuis plusieurs décennies. Ces "déchets" stockés ont progressivement recouvert l'ancien sol qui était dédié à des jardins ouvriers, pour laisser place à un technosol c'est-à-dire un sol d'origine anthropique essentiellement composé de laitiers sidérurgiques. Il est situé en bordure du cours d'eau « Le Gier », un affluent du Rhône en rive droite. Le site a été le sujet de programmes de recherche tels que : PHYSAFIMM (PHYtoStabilisation : méthodologie Applicable aux Friches Métallurgiques et Minières) de 2010 à 2013 et NAGIS (caractérisation de la Nappe Alluviale du Gier à partir des Isotopes Stables de l'eau et du soufre) de 2011 à 2014.

Les travaux sur le transport des particules dans les déchets sidérurgiques (Fällman, 2000 ; Engström *et al.*, 2014 ; Gurtubay, *et al.*, 2014 ; Rondi *et al.*, 2016) ont abouti à caractériser ces déplacements dans un contexte réactif. Les effets de la présence des particules sur les concentrations en métaux dissous sont démontrés. Plus particulièrement, les laitiers sont caractérisés par une stabilité face aux conditions climatiques et sont considérés comme des matériaux relativement "inertes" d'un point de vue de la contamination. Néanmoins, plusieurs études ont montré leur risque potentiel de relargage en métaux (Fällman, 2000 ; Chaurand *et al.*, 2006 ; Haudrechy *et al.*, 2006). Il est alors nécessaire d'identifier les mécanismes de transport des microparticules dans ces conditions.

Dans le cas des technosols du site de Châteauneuf, le travail sur le transport des particules fines vient en complément des études de suivi de la migration de polluants et la surveillance de la nappe phréatique. Il permet de vérifier si les observations trouvées dans le cadre des travaux effectués sur les autres types de crassiers restent valables pour ce crassier. Il a pour rôle d'estimer la part de la migration des polluants due au transport de microparticules. Dans le cadre de mes recherches, il représente le moyen de valider et d'enrichir les résultats des travaux réalisés sur les milieux poreux modèles employés au laboratoire.

II.1.2. Transport de pollution dissoute dans les milieux poreux

Du côté de la pollution dissoute, dans la plupart des travaux, l'étude concernait un type de molécules appartenant à une famille de polluants. Dans le cas réel, des pollutions dites « mixtes » sont souvent rencontrées. Cette appellation vient de la présence de molécules appartenant à plusieurs familles chimiques pouvant interagir et changer les évolutions attendues unitairement parlant. Son étude nécessite la prise en compte des interactions possibles entre elles sans oublier les interactions avec le milieu poreux.

Les travaux effectués sur la pollution mixte ont montré qu'il y a influence de la présence des métaux lourds (ML) sur l'évolution des HAP présents dans un sol et vice versa. Des travaux ont porté sur certaines combinaisons de composés des deux familles tels que le phénanthrène et les Pb, Zn, Cu et Cd (Gao *et al.* 2006 ; Luo *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2011) ou le fluoranthène et le Zn et Pb (Michel, 2009). D'autres travaux ont porté sur des sols réels pollués par HAP+ML

(Haugland *et al.*, 2008 ; Hussain *et al.*, 2015 ; Al-Dabbas *et al.*, 2015). Saison *et al.* (Saison *et al.*, 2004) ont trouvé que l'addition de ML (Pb, Zn, Cu et Cd) favorise la sorption du phénanthrène sur les sols. Michel (Michel, 2009) a constaté qu'en présence de fluoranthène la rétention du zinc sur le sol est plus faible alors que celle du plomb est plus importante. Cependant, l'influence du zinc et du plomb sur la rétention du fluoranthène n'était pas significative. Ce comportement est lié aux taux de carbone organique dans le sol. En effet, la présence de cations métalliques modifie la configuration physique et les caractéristiques du carbone organique qui est responsable de l'augmentation de la capacité et de la non-linéarité de la sorption du phénanthrène. D'après Gao *et al.* (Gao *et al.*, 2006), en présence des ML, la diminution de la teneur de la matière organique dissoute en solution et son augmentation dans le sol améliorent la sorption du phénanthrène. Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, 2011) ont montré que la sorption du phénanthrène diminue en présence de ML (Pb^{2+} et Cd^{2+}), ce qui a été associé aux concentrations et électronégativités des métaux. Luo *et al.* (Luo *et al.*, 2008) ont montré que la présence de Ca^{2+} et Al^{3+} augmente significativement la capacité et la non-linéarité de la sorption du phénanthrène en comparaison du cas un monovalent tel que Na^+ .

Ces quelques résultats de travaux cités sont à l'image des autres travaux sur la pollution mixte. Ils montrent bien qu'il n'y a pas un comportement unique et propre à la présence des HAP et ML. Chaque composé de ces familles va avoir un comportement et influence l'autre composé d'une manière propre aux couples de composés choisis, selon les particularités du milieu poreux et les conditions physico-chimiques ambiantes.

La plupart de ces travaux ont utilisé des expériences en batch ou des expériences en colonnes saturées. Les informations déduites des expériences batch en termes de capacités d'adsorption peuvent être utilisées pour estimer le maximum possible de contaminant immobilisé. Par ailleurs les expériences batch ne peuvent pas simuler d'une manière réaliste les temps de contact courts et les limites de transfert rencontrés dans les systèmes à grande échelle (VacaMier *et al.*, 2001). Contrairement à la nature statique d'expériences batch et leur tendance à atteindre l'équilibre, les expériences continues en colonnes sont de nature dynamique. Elles peuvent aider à évaluer le comportement de polluants avec des concentrations de flux continus, des temps de contact de lit et des débits spécifiques. Les tests de colonne d'échelle de laboratoire peuvent être utilisés comme une approche à évaluer la caractérisation de sorption à une petite échelle (Crittenden *et al.*, 1986). Les milieux non saturés représentent la plupart des cas de pollution dans les sols. Dans ce cas la quantité de matière transférée dépend du degré de saturation du milieu ainsi que des chemins préférentiels créés. La diminution du taux de saturation du milieu conduit à une forte baisse de la concentration des HAP transportés à l'état dissous (Gujisaite, 2008 ; Michel, 2009). Les tendances générales d'influence de la présence des composés les uns par rapport aux autres ne doivent pas être influencées par l'état de saturation mais les cinétiques de transfert sont impactées.

Un des phénomènes influant le transport dans les milieux poreux est l'adsorption. Sur le plan de la modélisation, elle est classiquement décrite par les trois modèles d'isothermes d'adsorption : modèle linéaire, modèle de Freundlich et modèle de Langmuir. Ces modèles ont montré leurs limites dans certains cas d'application (Teixeira *et al.*, 2011). Des modèles de non-équilibre chimique sont aussi développés, tel que le modèle à deux sites avec cinétique de premier ordre. Il a souvent donné de meilleurs résultats pour la modélisation de l'adsorption de métaux, notamment pour la modélisation de l'effet de trainée (Brusseau *et al.*, 1991 et Pang *et al.*, 2002). Ngo *et al.*, (Ngo *et al.*, 2014) ont appliqué ce modèle pour l'étude du transport d'HAP dans le sol.

Ce bref résumé montre la nécessité de faire l'étude complète propre à chaque couple de composés choisis et associés à un milieu poreux. Afin d'arriver à l'étude de la pollution mixte dans un milieu poreux non saturé, il est nécessaire de passer par son étude avec des dispositifs de nature statique et dynamique saturés. De plus, étant donné que la matière organique influence le comportement des composés, différents taux et natures de matières organiques doivent être testés. L'étude expérimentale doit être complétée par la modélisation physique permettant d'évaluer les paramètres caractérisant la migration des composés dans le milieu poreux.

II.2. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite SVE et extraction multiphasique MPE

L'étude de la dépollution des sols est en plein essor vu les différentes techniques en cours de développement qui nécessitent une bonne maîtrise des phénomènes physico-chimiques afin d'améliorer leurs rendements. Je me suis intéressée dans ce cadre à deux techniques d'extraction in-situ de composés organiques : l'extraction sous pression réduite (ou sous vide) (SVE) et l'extraction multiphasique (MPE).

Ces méthodes sont utilisées pour extraire des polluants légers comme les composés organiques volatils (COV) les hydrocarbures halogénés et non halogénés et les HAP. La SVE consiste à créer un gradient de pression dans le sous-sol par l'application d'une dépression dans le puits d'extraction de l'ordre de quelques centaines de millibars, qui induit un écoulement contrôlé d'air et entraînera avec lui les contaminants volatils résiduels dans la partie non saturée ou partiellement saturée du sol. La MPE est utilisée dans le cas de contamination dans les zones saturées et non-saturées, par récupération des contaminations dissoutes, volatiles, adsorbées et la phase liquide non aqueuse (PLNA) résiduelles. L'extraction multiphasique consiste à appliquer une importante dépression (par rapport à celle appliquée en SVE) dans un puits ou dans une tranche qui traverse la zone non saturée, la frange capillaire et la zone saturée du sous-sol. Cette dépression provoque l'écoulement du liquide et le gaz du sous-sol vers le puits. Le gaz extrait se traite de la même façon que dans la SVE par des procédés d'absorption ou d'adsorption. La phase aqueuse extraite se traite sur site et elle est ensuite soit réinjectée dans la nappe soit envoyée en décharge.

Bien que développées à l'échelle industrielle, ces techniques demandent une meilleure maîtrise des temps d'application et (de l'évaluation) du rendement, pour faire des économies à la fois d'énergie et de temps. Les travaux existants offrent des outils et des approches théoriques pertinentes, mais présentent des sensibilités faibles à certaines modifications des paramètres du milieu tel que l'humidité. En particulier, il existe un nombre important de logiciels commerciaux ou open-source disponibles à ce jour pour l'écoulement et/ou le transport dans les milieux poreux. Jennings et Patil (Jennings et Patil, 2002) ont énuméré environ trente modèles développés rien que dans les années 90. Peu de ces modèles sont capables de simuler l'écoulement multiphasique et le transport multicomposé dans des conditions de terrains réels. Des méthodes alternatives sont alors exploitées pour la conception du procédé. Comme exemple celle utilisée pour la MPE est basée sur des solutions approximatives d'écoulement radial unidimensionnel de la MPE (USEPA, 1999). Elle suppose une zone de traitement homogène, isotrope ne prenant pas en compte la variation spatiale de la saturation dans la zone. Ce type de méthode donne des résultats approximatifs et ne prend pas en compte la complexité du milieu poreux. Sur le plan académique, plusieurs modèles sont développés en application directe de ces techniques (Reddy et Adams 2008 ; Lu *et al.*, 2013 ; Hartsock 2014 ; Souza *et al.*, 2016) ou comme développement théorique de modèles de transferts et transport multiphasique (Helmig *et al.*, 2013 ; Hwang *et al.*, 2013).

Les deux techniques ont des paramètres de conception communs. A savoir, le vide appliqué, les flux des phases extraites, l'emplacement des puits dans le champ de capture et l'emplacement de la crépine du puits. Pour concevoir une telle technologie, plusieurs points doivent être maîtrisés tels que les caractéristiques:

- de l'écoulement dans le sous-sol du gaz, de l'eau (pour la MPE) et de la PLNA (perméabilité, porosité et courbe de rétention du sol) ;
- physiques de la PLNA (quantité, composition, paramètres physiques de transfert et sa distribution dans le sous-sol).

Le but étant de construire un modèle complet à deux composantes :

- un modèle d'écoulement pour prédire l'écoulement du gaz (et du liquide pour la MPE) dans la zone de traitement et dans le puits ;
- une modélisation conceptuelle pour le transfert de masse qui détermine les mécanismes et les processus de transfert par la phase gazeuse, la PLNA, (la phase dissoute pour la MPE) et par biodégradation.

Ainsi le modèle complet détermine le temps et l'efficacité du traitement.

La démarche scientifique est ici d'apporter des améliorations des modèles afin de construire un modèle global complet. Il faut alors étudier les différentes parties du modèle physique en identifiant en premier lieu les imperfections des théories appliquées.

Le premier point identifié est la perméabilité à l'air du sol au cours des opérations de traitement par SVE et MPE. Le fait de supposer qu'elle reste constante entraîne des erreurs de calculs dans la modélisation de l'écoulement d'air dans le sol. La volatilisation des COV des deux phases liquides (eau & PLNA) entraîne une diminution du volume des contaminants au cours du temps tout en cédant de l'espace à l'écoulement de l'air au sein du sol. Des modèles empiriques ont été déjà établis (Falta *et al.*, 1989 ; Stylianou et DeVantier, 1995) mais ils n'ont jamais été validés à l'échelle tridimensionnelle et donc leur intégration dans les modèles mathématiques qui permettent la prédiction des performances d'un système d'extraction, reste très limitée.

D'un autre côté, des études ont montré que la notion du rayon d'influence d'un système d'extraction (le rayon de la zone où l'écoulement induit d'air est suffisant pour atteindre les taux de remédiation désirés), basée sur la valeur du vide atteint, est mal définie pour le dimensionnement du système SVE (Johnson *et al.*, 1988). En effet, ce dernier devrait se faire en se basant sur l'atteinte d'une vitesse d'air critique au sein de la zone contaminée (Shan *et al.*, 1992 ; DiGiulio et Varadhan, 2001 ; Dixon, 2007). La détermination de la vitesse critique de l'air se fait en calculant les coefficients de transfert de masse pour chaque vitesse d'air. Cette vitesse est souvent caractérisée en laboratoire avec des colonnes unidirectionnelles. Ce qui peut entraîner des erreurs en appliquant ces valeurs à un contexte 3D. Le coefficient de transfert de masse gaz/PLNA influence en premier lieu cette vitesse et est sujet de plusieurs travaux (Yoon *et al.*, 2003; Zhao, 2007 ; Nguyen *et al.*, 2013). Des modifications et améliorations sont encore nécessaires afin d'aboutir à un modèle valable pour toutes les conditions expérimentales, en particulier la prise en compte de l'état de saturation du milieu poreux.

II.3. Capture et stockage du CO₂ (CSC)

Une des solutions développées ces dernières années, afin de limiter la présence des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, est de réaliser le stockage géologique du CO₂. La technique consiste en

l'injection du CO₂ dans une couche géologique profonde. Le principe étant de remettre dans le sous-sol, une partie du carbone qu'on y a extrait sous forme d'hydrocarbures ou de charbon. Une filière appelée Capture et Stockage du CO₂ (CSC) a été développée, mobilisant des industriels et des laboratoires de recherche. Le but des travaux étant de développer les technologies liées à cette filière et d'optimiser leurs mises en œuvre. J'ai pu travailler sur des sujets touchants aux deux composantes de la filière traitant dans les deux cas, des interactions entre le CO₂ et la matrice poreuse qui joue le rôle de capture ou de stockage.

En termes de capture du CO₂, les travaux de recherche visent à développer des méthodes de capture de la plus grande quantité possible du CO₂ principalement à la sortie des installations industrielles qui le produisent. Cette partie s'intéresse aussi au transport du gaz jusqu'au site de stockage. Plusieurs procédés sont alors testés tels que l'absorption ou les procédés d'adsorption en utilisant différents matériaux. Je me suis intéressée à cette dernière technique. Afin d'améliorer le rendement de l'adsorption et de minimiser le coût énergétique, il est nécessaire de tester différents matériaux tels que le charbon actif. Ce matériau est classiquement utilisé pour la dépollution de flux gazeux. Peu de travaux se sont intéressés à ses capacités d'utilisation dans la filière capture et encore moins au transport du CO₂ sous forme adsorbé. Néanmoins, certains travaux se sont intéressés à l'évaluation de ses capacités d'adsorption en utilisant différentes techniques telles que la modulation de pression (Clausse *et al.*, 2004 ; Grande *et al.*, 2012). Ces travaux ont montré les capacités importantes d'adsorption du CO₂ sur charbon actif. Ces capacités sont aussi variables selon la source et le type d'activation du charbon. D'un autre côté, une bonne capacité d'adsorption ne suffit pas à faire de ce matériau un bon candidat pour l'application en capture du CO₂. Le potentiel de séparation de ce gaz parmi un mélange initial d'autres gaz, représente le point à élucider. Les travaux effectués dans le cadre d'enrichissement de gaz naturel ont déjà exploré des voies sur l'influence de la température et la pression sur la pureté du CO₂ séparé qui peut varier de 45 % à 98,9 % (Cavenati *et al.*, 2005 ; Cavenati *et al.*, 2006 ; Delago *et al.*, 2007). Il est alors nécessaire d'évaluer les capacités des charbons actifs à adsorber le CO₂ en comparaison avec des matériaux tels que les zéolites surtout en termes de vieillissement. D'un autre côté, il est nécessaire de tester les capacités du matériau à séparer des mélanges-types que nous pouvons rencontrer en sortie des procédés de postcombustion et de précombustion. Ce sujet aborde le premier volet de mes travaux sur le CO₂.

En termes de stockage géologique du CO₂, l'efficacité du stockage dépend de la nature de la roche formant le réservoir de stockage. Les réservoirs les plus répandus sont composés de roche calcaire et il est nécessaire d'étudier l'effet de l'injection d'un tel gaz acide sur l'évolution des propriétés pétrophysiques et minéralogiques de la roche. Les réactions chimiques entre CO₂, la saumure et la roche ont été étudiées de façon approfondie (Egermann *et al.*, 2006 ; André *et al.*, 2007 ; Gaus *et al.*, 2008). Dans le cadre de mes travaux, le but était de vérifier l'effet de ces interactions sur une roche calcaire composante d'un éventuel site de stockage du CO₂. En particulier l'évolution de propriétés pétrophysiques des roches est primordiale pour évaluer et prévenir des limites de l'opération d'injection. Les relations entre écoulement réactif et propriétés du milieu poreux sont alors à identifier. Ce sujet présente le deuxième volet de mes travaux sur le CO₂.

II.4. Résumé des voies de recherche étudiées

Cette synthèse bibliographique montre les différentes applications possibles de la modélisation physique du transport en milieu poreux traitées dans ces travaux. Elle a amené à dégager des voies

de recherche importantes pour chaque application qui seront présentées dans la suite du manuscrit.

Le chapitre 2 présente les travaux traitant du transport des particules dans les milieux poreux. Il donne des éléments de réponse à la compréhension du transport de particules de diamètre « intermédiaire » dans un milieu poreux modèle. D'un autre côté, il évalue ces mécanismes de transport de particules dans un cas de technosol prélevé sur terrain. Plus précisément dans ces travaux il y a une investigation concernant ces points :

- l'importance de chaque phénomène (physico-chimique et mécanique) dans le déplacement des particules, ainsi que les conséquences sur la modélisation physique du transport de particules dans le milieu poreux ;
- influence de la force ionique et de la vitesse d'écoulement sur le mécanisme de création de colmatage pour ces tailles de particules ;
- évaluation du transport de particules à la distribution de tailles étalée, par lessivage d'un technosol.

Le chapitre 3 présente les travaux menés sur la pollution dissoute. Il s'agit de l'étude de la pollution mixte du plomb et du pyrène sur un milieu poreux modèle. Le but est d'évaluer l'impact de chaque polluant sur l'autre ainsi que l'effet de la matière organique sur le transport de polluant. Les capacités de mobilisation d'éléments dissous dans un sol réel suite à un lessivage y sont aussi étudiées.

Le chapitre 4 traite les travaux effectués pour la modélisation de dépollution des sols par SVE et MPE. Le but de ces travaux étant d'améliorer les modèles prédictifs en intégrant des relations qui permettent de mieux tenir compte de :

- la modification de la perméabilité en cours d'extraction ;
- l'évaluation du transfert de masse entre phase gaz et phase liquide non aqueuse en conditions non saturées.

Ce travail est suivi de l'élaboration d'un modèle pour simuler la MPE. La méthode utilisée est la création d'un modèle numérique et la vérification de son efficacité à travers des étapes de validation de ses composants (modèles intermédiaires), par des expériences de laboratoire.

Les interactions entre CO₂ et la matrice solide sont présentées en chapitre 5 avec les deux volets de la capture par adsorption et le stockage en roche calcaire. Les travaux traitant l'utilisation des charbons actifs et des zéolites comme adsorbants sont présentés en première partie du chapitre 5, avec l'exposition des capacités des matériaux à adsorber le CO₂ et à le séparer à partir d'un mélange de gaz. Les travaux présentés en deuxième partie du chapitre 5 traitent de l'évolution de propriétés de roche calcaire telles que la porosité, la perméabilité ou les coefficients d'inertie et de transport durant un écoulement acide.

Chapitre 1. Modélisation physique du transport dans les milieux poreux

I. Introduction

Ce chapitre décrit les équations utilisées dans les applications de transport en milieu poreux traitées dans ces travaux. Il comprend les principes de modélisation physique communs à toutes ces applications. Les particularités dues à la nature de chaque transport étudié sont abordées dans les chapitres correspondants.

En premier lieu, quelles sont les hypothèses de l'approche théorique pour modéliser les milieux poreux ? Les milieux poreux se distinguent par des propriétés physiques et géométriques à toutes les échelles d'observation partant de l'échelle du pore. On distingue principalement trois échelles : l'échelle du pore, à un niveau microscopique, l'échelle macroscopique qui englobe un grand nombre d'hétérogénéités et l'échelle de Darcy qui correspond à une description locale d'un bloc de milieu poreux suffisamment grand par rapport à la taille des pores. A l'échelle de Darcy, il est primordial de définir les propriétés locales d'un milieu poreux, à l'aide d'un volume élémentaire représentatif (VER) ou grâce à la théorie de la continuité. Elle consiste à associer à un point mathématique les propriétés d'un volume suffisamment représentatif pour définir ou mesurer des propriétés moyennes du milieu (Bear, 1972). A cette échelle d'étude, le milieu poreux est équivalent à un milieu continu dans lequel sont définies des grandeurs moyennes.

Des modèles sont alors développés selon la nature des déplacements monophasiques ou multiphasiques appliqués à des milieux saturés ou non saturés. Le milieu est souvent considéré comme homogène et les réactions chimiques essentiellement instantanées et linéaires (Brusseau, 1994). Le principe est d'écrire les équations de conservation de la masse qui permettent la description du déplacement des particules sous forme ionique ou particulaire à travers les pores. Des paramètres cinétiques sont à ajouter en cas de réactivité avec le milieu. Il y a alors trois mécanismes à décrire : l'écoulement du fluide, le transfert du composé, et le transport du composé. Les propriétés sollicitées et les équations développées sont plus ou moins importantes selon que l'écoulement est monophasique (Diagramme 1) ou multiphasique (Diagramme 2).

Ces modèles peuvent décrire les phénomènes physiques pour différentes mesures expérimentales. Ils sont souvent validés à travers des expériences de laboratoire. Les dispositifs expérimentaux 1D, 2D et 3D développés dans la littérature se basent principalement sur l'étude des écoulements à travers des colonnes ou des cellules (2D ou 3D) de laboratoire en condition saturée ou non. D'autres expérimentations sont aussi développées à l'échelle semi pilote et à l'échelle du terrain. Le principe est de suivre l'évolution d'un fluide injecté qui peut être réactif avec le milieu poreux pour établir un bilan de matière afin d'identifier les transformations et les cinétiques selon les conditions

physiques choisies. Un suivi de certaines propriétés peut être effectué à différents niveaux de hauteur de sol.

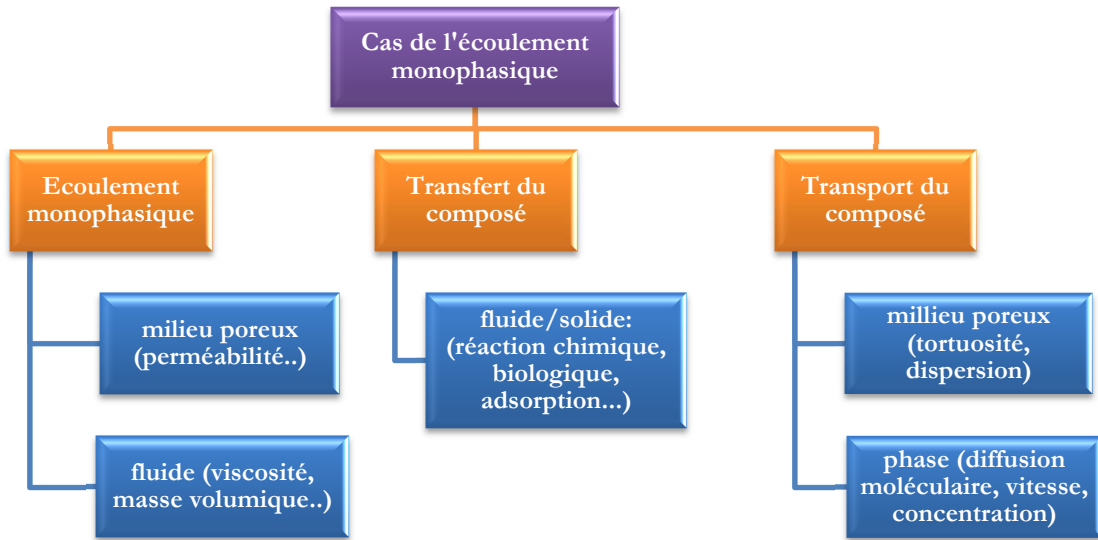


Diagramme 1. Démarche de modélisation de transport de composés dans un milieu poreux avec écoulement monophasique

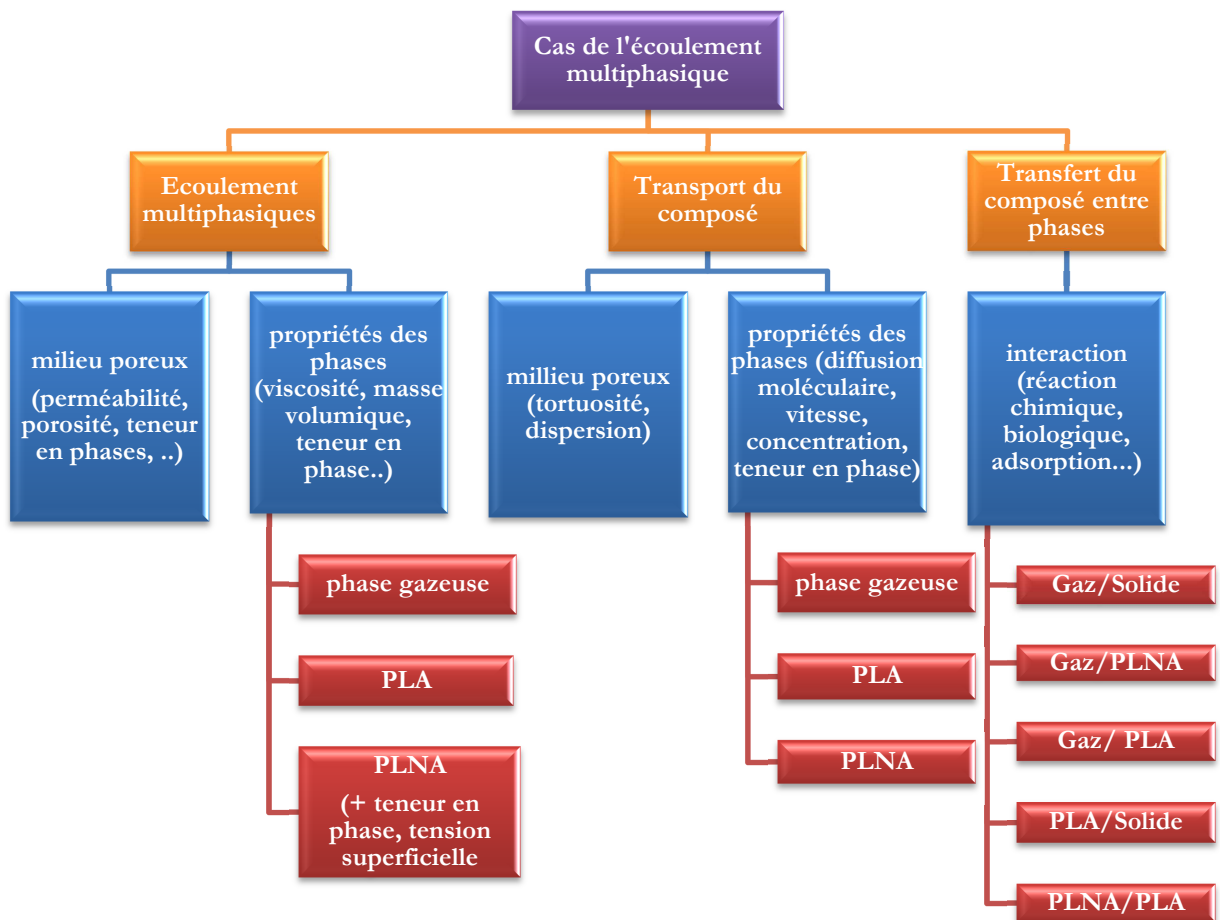


Diagramme 2. Démarche de modélisation de transport de composés dans un milieu poreux avec écoulement multiphasique (PLA : Phase Liquide Aqueuse, PLNA : Phase Liquide Non Aqueuse)

II. Modèles physiques des déplacements monophasiques

II.1. Hydrodynamique de l'écoulement en milieux poreux

Le cas d'un déplacement monophasique est rencontré en milieu poreux saturé pour lequel le fluide qui se déplace est le fluide saturant. La description de l'écoulement et des mécanismes physico-chimiques dans les milieux poreux dépend de la complexité de la matrice poreuse et de ses propriétés géométriques. L'approche macroscopique à l'échelle de Darcy permet la description de l'écoulement en milieux poreux. Elle est fondée sur l'étude quantitative globale du phénomène de transferts en milieu poreux saturé. L'écoulement au travers d'un VER du milieu poreux est considéré uniforme sur toute sa section. La description des spécificités locales de l'écoulement est exprimée de manière globale. La loi de Darcy (Darcy, 1854) qui décrit l'écoulement laminaire d'une phase fluide α en milieu poreux, s'exprime par la vitesse de l'écoulement (ou vitesse de Darcy) \bar{q}_α (Eq.1).

$$\bar{q}_\alpha = \frac{\bar{K}}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \quad \text{Eq. 1}$$

avec ∇P_α le gradient de la pression de la phase α , \bar{K} la perméabilité intrinsèque qui ne dépend que du milieu poreux (structure, masse volumique), μ_α la viscosité dynamique de la phase α , ρ_α la masse volumique de la phase α , g l'accélération de la pesanteur et z la direction de l'écoulement.

Le rapport de la vitesse de Darcy sur la teneur volumique en phase θ_α , dans l'hypothèse où toute la phase présente dans les pores se déplace, est appelé la vitesse de pore ou vitesse interstitielle \bar{U}_α (Eq. 2).

$$\bar{U}_\alpha = \frac{\bar{q}_\alpha}{\theta_\alpha} = \frac{\bar{q}_\alpha}{\phi S_\alpha} \quad \text{Eq. 2}$$

Dans cette équation ϕ est la porosité, et S_α est la saturation en phase α .

II.2. Transport et transfert de matière dans les milieux poreux

L'écoulement monophasique dans un milieu poreux homogène peut être le résultat d'une combinaison des trois mécanismes suivants :

- transport par diffusion et dispersion cinématique ;
- transport par convection par mouvements des fluides en écoulement ;
- échange et interaction avec la matrice du milieu poreux : dépôt, adsorption et désorption, précipitation, dissolution, agglomération...

L'équation bilan de ces phénomènes est traduite par l'équation dite « de convection-dispersion » (Bear, 1972) (équation 3).

$$\phi \frac{\partial C_{\alpha,\beta}}{\partial t} - \nabla [D_{\alpha,\beta} \phi \nabla C_{\alpha,\beta}] + \nabla [q_\alpha C_{\alpha,\beta}] - E = 0 \quad \text{Eq. 3}$$

Dans cette équation, $C_{\alpha,\beta}$ est la concentration du composé β (polluant dissous ou microparticule) dans la phase α , $D_{\alpha,\beta}$ le coefficient de dispersion hydrodynamique et E le terme source permettant de décrire les interactions entre la phase mobile et la phase immobile.

La dispersion hydrodynamique regroupe les mécanismes de dispersion cinématique ($D_{\alpha\beta}^d$) et de diffusion moléculaire ($D_{\alpha\beta}^o$). Ces deux contributions sont traduites par la loi de diffusion de Fick avec le coefficient de dispersion hydrodynamique qui s'exprime sous une forme tensorielle, symétrique de second ordre :

$$\overline{D}_{\alpha,\beta} = \tau_{\alpha} D_{\alpha,\beta}^o \delta_{ij} + \alpha_T |\bar{U}_{\alpha}| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{U_{\alpha i} U_{\alpha j}}{|\bar{U}_{\alpha}|} \quad \text{Eq. 4}$$

avec α_L la dispersivité longitudinale, α_T la dispersivité transversale, $U_{\alpha i}, U_{\alpha j}$ sont les composantes de la vitesse de pore pour la phase α dans la direction i et j , $|\bar{U}_{\alpha}|$ est la valeur absolue de la vitesse de pores pour la phase α et δ_{ij} est le symbole de Kronecker (égal à 1 si $i=j$, et 0 dans le cas contraire).

Une relation empirique liant le coefficient de dispersion et le nombre de Péclet (Eq. 5) a été établie par Pfannkuch (Pfannkuch, 1963) pour connaître le régime d'écoulement dans l'aquifère. En fonction de ce nombre, cinq régimes d'écoulement sont mis en évidence correspondant à des répartitions variables entre les rôles joués par la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, et pour chacun d'eux, une relation empirique entre $D_{\alpha\beta}^o, D_{\alpha\beta}^d$ et $Pe_{\alpha,\beta}$ a été établie (Figure 1).

$$Pe_{\alpha,\beta(dyn)} = \frac{|\bar{U}_{\alpha}| d_{50}}{D_{\alpha,\beta}^d} \quad \text{Eq. 5}$$

où d_{50} est la médiane pour une distribution granulométrique en masse.

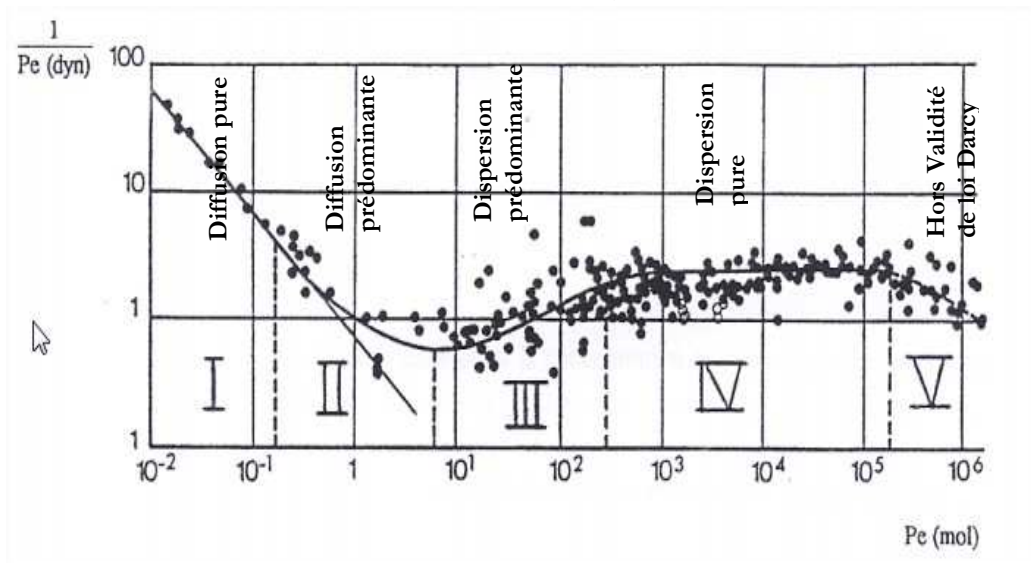


Figure 1. Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible d'après Pfannkuch Pfannkuch, (1963)

III. Modèles physiques des déplacements multiphasiques

III.1. Hydrodynamique de l'écoulement

Les déplacements multiphasiques peuvent être rencontrés dans le cas d'un milieu poreux saturé traversé par un fluide non miscible ou dans le cas d'un écoulement de fluide non gazeux dans un milieu non saturé.

En condition d'écoulement multiphasique, l'écoulement de la phase α dépend aussi des teneurs en phases occupantes. Ainsi, un autre terme correctif apparait dans l'équation de Darcy : la perméabilité relative $k_{r\alpha}(\theta_\alpha)$. Ce terme est fonction du degré de saturation de la phase et varie entre zéro et l'unité.

$$\bar{q}_\alpha = \frac{\bar{K} k_{r\alpha}(\theta_\alpha)}{\mu_\alpha} (\nabla P_\alpha + \rho_\alpha g \nabla z) \quad \text{Eq. 6}$$

Afin de résoudre les équations de continuité, un système de fermeture permettant de lier les perméabilités relatives aux saturations et donc aux pressions est utilisé, ceci en fonction du nombre des phases présentes dans le VER. Deux systèmes sont distingués : le système diphasique et le système tri-phasique.

III.1.1. Le système diphasique (phase aqueuse et phase gazeuse)

Le modèle de van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980) est utilisé pour lier la saturation et la perméabilité relative à la pression capillaire pour chaque phase dans le système diphasique. La phase mouillante est la phase aqueuse, la pression capillaire est : $P_{c_{gw}} = P_g - P_w$ et la saturation effective en phase aqueuse est exprimée par :

$$\bar{S}_w(P_{c_{gw}}) = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} = \begin{cases} \left[1 + (\alpha_{vg} P_{c_{gw}})^{n_{vg}} \right]^{-m_{vg}} & ; P_{c_{gw}} > 0 \\ 1 & ; P_{c_{gw}} \leq 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 7}$$

$$S_g = 1 - S_w$$

où n_{vg} , m_{vg} et α_{vg} sont les paramètres du modèle de van Genuchten, \bar{S}_w la saturation effective en phase aqueuse et S_{wr} Saturation résiduelle en phase α .

La perméabilité relative pour les deux phases est exprimée par :

$$k_{rw}(\bar{S}_w) = \bar{S}_w^{0,5} \left[1 - (1 - \bar{S}_w^{1/m_{vg}})^{m_{vg}} \right]^2$$

$$k_{rg}(\bar{S}_w) = (1 - \bar{S}_w)^{0,5} \left[1 - \bar{S}_w^{1/m_{vg}} \right]^{2m_{vg}} \quad \text{Eq. 8}$$

III.1.2. Le système tri-phasique (phase aqueuse, PLNA et phase gazeuse)

Le modèle de Parker et Lenhard (Parker et Lenhard, 1987) est introduit pour le système tri-phasique où la saturation de chaque phase peut être calculée par les relations suivantes :

$$\bar{S}_l(P_{c_{go}}) = \frac{S_w + S_o - S_{wr} - S_{or}}{1 - S_{wr}} = \begin{cases} \left(1 + (\beta_{go} \alpha_{vg} P_{c_{go}})^{n_{vg}} \right)^{-m_{vg}} & ; P_{c_{go}} > 0 \\ 1 & ; P_{c_{go}} \leq 0 \end{cases}$$

$$\bar{S}_w(P_{c_{ow}}) = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} = \begin{cases} \left(1 + (\beta_{ow} \alpha_{vg} P_{c_{ow}})^{n_{vg}} \right)^{-m_{vg}} & ; P_{c_{ow}} > 0 \\ 1 & ; P_{c_{ow}} \leq 0 \end{cases} \quad \text{Eq. 9}$$

$$S_g = 1 - S_o - S_w$$

avec $P_{c_{go}} = P_g - P_o$; $P_{c_{ow}} = P_o - P_w$ sont les pressions capillaires entre les phases gazeuse/PLNA et PLNA /aqueuse respectivement, β_{go} et β_{ow} sont des coefficients de mise à l'échelle d'un système diphasique à un système tri-phasique.

Lenhard *et al.* (Lenhard *et al.*, 2004) ont testé un modèle pour mesurer la saturation résiduelle effective en phase PLNA, cette saturation dépend de l'historique de la saturation :

$$\bar{S}_{or} = \bar{S}_{or}^{\max} (\bar{S}_t^{\max} - \bar{S}_w)^{0,5} (1 - \bar{S}_w)^{1,5} \quad \text{Eq. 10}$$

où \bar{S}_{or}^{\max} la saturation résiduelle effective maximale en PLNA, \bar{S}_t^{\max} est la saturation effective maximale historique en phase liquide totale et \bar{S}_w la saturation apparente de l'eau qui est la somme de la saturation effective de l'eau et la saturation effective de l'air piégé.

Dans ce modèle la perméabilité relative de chaque phase est calculée par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} k_{rw}(\bar{S}_w) &= \bar{S}_w^{0,5} \left[1 - \left(1 - \bar{S}_w^{1/m_{vg}} \right)^{m_{vg}} \right]^2 \\ k_{ro}(\bar{S}_w, \bar{S}_t) &= (\bar{S}_t - \bar{S}_w)^{0,5} \left[\left(1 - (\bar{S}_w + \bar{S}_{or})^{1/m_{vg}} \right)^{1/m_{vg}} - \left(1 - \bar{S}_t^{1/m} \right)^{m_{vg}} \right]^2 \\ k_{rg}(\bar{S}_t) &= (1 - \bar{S}_t)^{0,5} \left[1 - \left(1 - \bar{S}_t^{1/m_{vg}} \right)^{m_{vg}} \right]^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. 11}$$

Kaluarachchi et Parker (Kaluarachchi et Parker, 1992) ont proposé, en imposant à la pression d'entrée de la phase PLNA ($\bar{S}_o > 0$), une condition pour considérer un endroit (nœud) en tant que système tri-phasique :

$$P_o \geq \begin{cases} \frac{\beta_{gw} P_g + \beta_{ow} P_w}{\beta_{gw} + \beta_{ow}} & ; P_g > P_w \\ P_w & ; P_g \leq P_w \end{cases} \quad \text{Eq. 12}$$

III.2. Transfert de matière entre phases

Pour résumer les différentes équations qui gouvernent les transferts de matière entre phases dans le cas d'un milieu multiphasique, je considère ici le cas d'un composé organique volatil présent dans le milieu poreux. Ce cas comporte la plupart des échanges possibles entre phases. Dans le cas d'application pour les métaux lourds et pour les HAP, certains de ces échanges sont négligés selon les propriétés des composés. Par exemple dans le cadre des expériences utilisant les HAP et/ou le métal dissous dans l'eau, l'échange se fera principalement entre la solution et le sol, la volatilisation des composés utilisés étant négligeable.

Un dernier paragraphe est consacré à l'expression des transferts de matière dans le cas du transport des particules dans les milieux poreux.

Les propriétés physiques et chimiques du composé organique contrôlent sa répartition dans les différentes phases : évaporé dans l'air de sol, dissous dans l'eau interstitielle, adsorbé sur les particules du sol, et la phase liquide non aqueuse.

La répartition d'un composé organique volatil β dans les quatre phases peut être décrite par plusieurs processus de transfert décrits à la Figure 2. Cette répartition est valable sous l'hypothèse que le COV ne se dégrade pas. La phase PLNA est une source potentielle du composé. Tandis que l'évaporation dans la phase vapeur, à l'équilibre, est contrôlée par sa pression de vapeur P_v (ou $P_{g,\beta}^o$) et sa constante de Henry $K_{l,\beta}$. La dissolution dans la phase aqueuse, à l'équilibre, est liée à la solubilité de ce composé $S_{w,\beta}$, et l'adsorption sur la phase solide est contrôlée par les coefficients d'adsorption du sol $K_{d,\beta}$ et $K_{d,\beta}^0$.

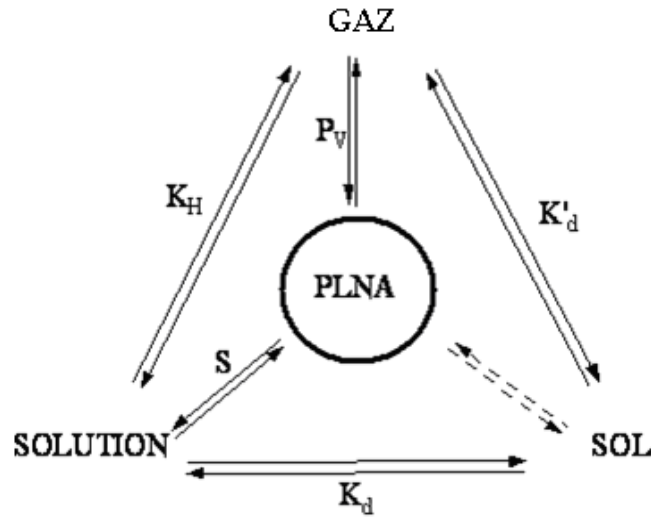


Figure 2. Répartition entre phases des COV dans un sol pollué

Les équations décrivant ces transferts sont pris en compte dans l'Eq. 3 dans le terme E . Elles sont souvent exprimées par des modèles cinétiques de premier ordre (Eq. 13) :

$$E_{\alpha_1-\alpha_2,\beta} = \varphi S_{\alpha} \lambda_{\alpha_1-\alpha_2,\beta} (C_{a,\beta}^{Sat} - C_{\alpha\beta}) \quad \text{Eq. 13}$$

avec $E_{\alpha_1-\alpha_2,\beta}$ le terme du transfert de masse entre phase α_1 et α_2 pour un composé β , $\lambda_{\alpha_1-\alpha_2,\beta}$ le coefficient de transfert de entre phase α_1 et α_2 pour un composé β et $C_{a,\beta}^{Sat}$ la concentration à l'équilibre (à la saturation) du composé β dans la phase α .

III.2.1. Transfert de masse entre PLNA et phase gazeuse

L'équation 13 devient dans ce cas l'équation 14 :

$$E_{o-g,\beta} = \varphi S_g \lambda_{o-g,\beta} (\bar{C}_{g,\beta}^{Sat} - C_{g,\beta}) \quad \text{Eq. 14}$$

où $\bar{C}_{g,\beta}^{Sat} = \omega_{g,\beta} C_{g,\beta}^{Sat}$ est la concentration à l'équilibre du composé β dans le mélange gazeuse, avec $\omega_{g,\beta}$ la fraction molaire du composé β dans la phase gaz.

Dans ces conditions, la concentration à l'équilibre du composé β dans le mélange gazeux peut être décrite par l'équation 15 :

$$\bar{C}_{g,\beta}^{Sat} = \omega_{g,\beta} P_{g\beta}^o \frac{M_{\beta}}{R_{gp} T} \quad \text{Eq. 15}$$

avec M_{β} la masse molaire du composé β , R_{gp} la constante des gaz parfaits et T la température.

Le transfert de masse entre les deux phases peut être basé sur l'hypothèse de présence d'un équilibre local (LEA : Local Equilibrium Assumption). Ce modèle simplifie le comportement de transfert en considérant qu'il n'y a pas de résistance au transfert de masse entre les différentes phases, et qu'ainsi, les équilibres de partage entre ces phases sont atteints à tout instant et peuvent être décrits par des équations linéaires (Rathfelder *et al.*,1991 ; Katyal *et al.*,1991). Le coefficient d'équilibre du composé β entre PLNA/phase gazeuse $K_{o-g,\beta}$ est alors défini par l'équation 16 :

$$K_{o-g,\beta} = \frac{C_{o,\beta}}{C_{g,\beta}} = \frac{\rho_o}{\omega_{g,\beta} C_{g,\beta}^{Sat}} \quad \text{Eq. 16}$$

III.2.2. Transfert de masse entre phase PLNA et phase aqueuse

Le contact des polluants organiques piégés dans le sous-sol (Zone Saturée « ZS » et Zone Non Saturée « ZNS ») avec l'eau de précipitation entraîne la dissolution de certains composés. Ces composés seront ensuite véhiculés par la nappe sous forme d'un panache sous l'effet de gradient de pression. Ce mode de transport constitue le principal mode de contamination de la nappe. Le taux de dissolution dépend des solubilités effectives, des diffusivités de chaque constituant dans le mélange, de la distribution de la PLNA dans le milieu poreux et de la vitesse de l'écoulement de la nappe. Pour un mélange, la concentration du composé β dans la phase aqueuse à l'équilibre, peut être exprimée par la loi de Raoult en fonction de la solubilité pour la solution idéale (Broholm *et al.*, 1995) :

$$S_{w,\beta}^{eff} = \omega_{w,\beta} S_{w,\beta} \quad \text{Eq. 17}$$

avec $S_{w,\beta}^{eff}$ la solubilité effective du composé β dans la phase aqueuse.

Les mécanismes de transport (dispersion et convection), intervenant à différentes échelles du milieu poreux, conduisent à des concentrations inférieures ou égales à la concentration d'équilibre. Au niveau de l'interface PLNA/eau, les concentrations dans la phase aqueuse sont égales à la solubilité ou à la solubilité effective de chaque constituant. Pour décrire le transfert de polluants organiques vers la phase aqueuse, l'hypothèse de l'équilibre local a été couramment utilisée dans les anciens modèles ou les modèles simplifiés (Miller *et al.*, 1990 ; Kaluarachchi et Parker, 1990 et 1992). Cependant, cette hypothèse n'est pas valide à l'échelle du terrain. En fait à l'échelle du pore, l'équilibre thermodynamique est respecté, mais il ne l'est pas à l'échelle macroscopique (échelle VER). Ce constat a encouragé certains auteurs à développer des modèles appropriés pour décrire ce transfert par la cinétique de la dissolution (Sleep et Sykes, 1989 ; Mayer et Miller, 1992 ; Powers *et al.*, 1991 ; Brusseau, 1992). Ces modèles utilisent une cinétique du premier ordre, qui est exprimée par la relation suivante :

$$E_{o-w,\beta} = \varphi S_w \lambda_{o-w,\beta} (S_{w,\beta}^{eff} - C_{w,\beta}) \quad \text{Eq. 18}$$

III.2.3. Transfert de masse entre phase aqueuse et phase gazeuse (stripping)

La volatilisation d'un produit dissous dans l'eau est régie par la loi de Henry. Cette loi suppose un équilibre thermodynamique local à l'interface des deux phases à chaque instant, et met en relation la pression partielle du composé β dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase liquide :

$$P_{g,\beta} = K_{H,\beta} C_{w,\beta} \quad \text{Eq. 19}$$

Plusieurs auteurs ont utilisé des modèles cinétiques pour simuler ce transfert de masse afin de modéliser l'extraction sous vide selon l'équation 20 (Gierke *et al.*, 1992 ; Armstrong *et al.*, 1994 ; Nguyen *et al.*, 2013) :

$$E_{g-w,\beta} = \varphi S_w \lambda_{g-w,\beta} (K_{H,\beta} C_{w,\beta} - C_{g,\beta}) \quad \text{Eq. 20}$$

III.2.4. L'échange avec la matrice solide

III.2.4.1. Les isothermes de sorption

Les échanges phases aqueuse/solide et gaz/solide sont généralement regroupés sous les termes de sorption et de désorption. Ce phénomène dépend des caractéristiques physico-chimiques du polluant (solubilité, diffusivité), de la nature de l'interface solide (surface spécifique et teneur en matière organique), de la teneur en eau et de la température. Les modèles de sorption sont basés sur l'hypothèse de l'équilibre local en supposant un transfert instantané du polluant entre les phases aqueuse et solide. Sous cette hypothèse, deux types d'isothermes sont généralement utilisées dans le cas d'un monoconstituant : isotherme linéaire et non linéaire. Le Tableau 1 résume, les modèles utilisés dans mes travaux pour les échanges entre phases aqueuse/solide. D'autres modèles traitant des mélanges multiconstituants - non utilisés dans mes travaux- sont développés dans la littérature (Gonzalez Flesca *et al.*, 1993 ; Wu, 2004).

Tableau 1. Modèles des isothermes d'adsorption utilisées

Modèle	Forme	Application
Linéaire	$C_{s,\beta} = K_{d,\beta} C_{w,\beta}$	Solutés hydrophobes, non ioniques Sol riche en matière organique concentrations < 1/2 solubilité (Karickhoff <i>et al.</i> , 1985)
Freundlich	$C_{s,\beta} = K_{d,\beta} C_{w,\beta}^{1/n}$	Composés ionique et fortement polaire concentrations élevées du soluté
Langmuir	$C_{s,\beta} = C_{s,\beta}^{\max} \frac{K_{d,\beta} C_{w,\beta}}{1 + K_{d,\beta}}$	

avec $C_{s,\beta}^{\max}$ la capacité maximale de la sorption du sol pour le composé β .

Le modèle linéaire décrit correctement la sorption en particulier dans les sols riches en matière organique et pour des solutés hydrophobes et non ioniques à faibles concentrations. Karickhoff *et al.* (Karickhoff *et al.*, 1985) ont suggéré d'adopter une isotherme linéaire dans des systèmes où la concentration en soluté est inférieure à la moitié de la solubilité. Le coefficient de sorption sur le sol $K_{d,\beta}$ peut être calculé à partir de la teneur du sol en carbone organique du sol f_{oc} et du coefficient de partage carbone organique/eau $K_{oc,\beta}$ du composé β :

$$K_{d,\beta} = f_{oc} K_{oc,\beta} \quad \text{Eq. 21}$$

En se basant sur cette équation et comme suite à une étude expérimentale, Karickhoff *et al.* (Karickhoff *et al.*, 1979) ont établi la relation de Eq. 22 qui fait intervenir le coefficient de partage octanol/eau $K_{ow,\beta}$. Cette relation reste valable pour une grande variété de sols et de composés organiques représentant une large gamme de solubilité dans l'eau.

$$K_{oc,\beta} = 0,63 K_{ow,\beta} \quad \text{Eq. 22}$$

L'approche de Karickhoff *et al.* (Karickhoff *et al.*, 1979) a bien été utilisée et a donné des résultats cohérents. A la fin des années 90 et dans les années 2000, elle a été complétée et améliorée. Dans certaines parties de mes travaux, ce modèle a suffi comme première approche.

III.2.4.2. Transfert de masse entre phase aqueuse et phase solide

Les études de sorption réalisées ont montré un comportement en deux étapes : une étape initiale courte et rapide suivie d'une étape longue et lente. De ce fait, Brusseau *et al.* (Brusseau *et al.*, 1991) mettent en question la validité de l'hypothèse de l'équilibre local. Cela conduit au développement de modèles cinétiques qui prennent en compte la vitesse à laquelle le contaminant est sorbé ou désorbé.

$$E_{w-s,\beta} = \varphi S_w \lambda_{w-s,\beta} (K_{d,\beta} C_{w,\beta} - C_{s,\beta}) \quad \text{Eq. 23}$$

Brusseau et Rao (Brusseau et Rao, 1989) ont étudié l'effet de plusieurs composés organiques qui ont un coefficient de partage eau-sol $\log K_{d,\beta}$ entre -1,5 et 5,5 sur la cinétique de sorption. Ils ont établi une corrélation empirique permettant d'évaluer la cinétique d'adsorption à partir du coefficient de partage :

$$\log(\lambda_{w-s,\beta}) = 0,301 - 0,668 \log(K_{d,\beta}) \quad \text{Eq. 24}$$

La plupart des COV ont un effet d'hystérésis. La phase de sorption ne se comporte pas de la même manière pour la désorption, cette dernière prend plus de temps et d'énergie. Cela se traduit par une diminution de la cinétique de sorption.

III.2.4.3. Transfert de masse entre phase gazeuse et phase solide

L'adsorption des vapeurs des COVs sur la surface minérale et organique du sol sec diminue avec l'augmentation de l'humidité relative de vapeur et la teneur en eau dans le sol. En effet, il y a une compétition entre les molécules d'eau et les molécules de polluants organiques vis-à-vis des sites d'adsorption sur et dans les grains de sol. Yoon *et al.* (Yoon *et al.*, 2003) travaillant sur la dépollution de sols contaminés en COV, ont utilisé un modèle linéaire pour décrire l'adsorption gazeuse sur le solide :

$$C_{s,\beta} = K'_{d,\beta} C_{g,\beta} \quad \text{Eq. 25}$$

$K'_{d,\beta}$ est le coefficient de partage gazeux/phase solide du composé β .

III.2.5. Cas de transport des microparticules

Dans ce cas le modèle consiste en l'application de l'équation de convection dispersion (Eq. 3) pour décrire le déplacement des particules. Le terme source traduit les interactions entre la matière en suspension et les grains en milieu poreux ainsi que l'échange entre phase solide et phase fluide. Plusieurs auteurs modélisent le phénomène de dépôt des particules colloïdales et en suspension par une cinétique simple du premier ordre (Wang *et al.*, 2000 ; Tufenkji *et al.*, 2003 ; Ahfir, *et al.*, 2007 ; El Kawafi, 2010). Cette cinétique décrit une évolution linéaire de la concentration des particules déposées par unité de masse du milieu poreux. La cinétique de relargage de la matière est négligée dans ce cas. Afin d'introduire les phénomènes simultanés de dépôt et de relargage, le terme source est défini par la différence entre le taux de matière déposée R_d et le terme du taux de relargage R_a selon une cinétique de premier ordre (Eq. 26) (Saiers *et al.*, 1994a ; Kretzschmar et Borkovec, 1999 ; Compère, 1999 ; McGechan et Lewis, 2002 ; Oukfif, 2010).

$$E = -\frac{\rho_w g}{\varphi} \frac{\partial C_p}{\partial t} = -\left(K_d C_a - K_a \frac{\rho_w g}{\varphi} \right) \quad \text{Eq. 26}$$

$$R_d = \varphi C_a \left(1 - \frac{C_p}{C_{p,\max}(C_s)} \right) K_d(C_s) \quad \text{Eq. 27}$$

avec C_a la concentration des particules dans le fluide et C_p et $C_{p,\max}(C_s)$ respectivement la concentration et la concentration maximale des particules déposées par unité de masse du milieu poreux et $k_d(C_s)$ la cinétique de dépôt à la concentration du sel dans le fluide C_s .

Le taux de relargage est la somme de la part venant de l'effet physico-chimique R_{ac} et mécanique R_{am} (Eq. 28).

$$R_a = R_{ac}(C_s) + R_{am}(q_w) \quad \text{Eq. 28}$$

Dans ces équations, des auteurs ont proposé différentes expressions des termes cinétiques $K_d(C_s)$ et $K_a(C_s)$. Les différences entre expressions de la littérature résident dans l'évaluation de l'importance de certaines conditions expérimentales telles que la force ionique. Pour citer quelques formes d'équations, dans les travaux de Tosco *et al.* (Tosco *et al.*, 2009 ; Tiraferri *et al.*, 2011), les cinétiques de dépôt et de relargage sont exprimées en fonction de la concentration en sel du fluide interstitiel C_s selon les relations empiriques (Eq. 29 et 30) issues des travaux de Elimelech *et al.* (Elimelech *et al.*, 1995).

$$K_d(C_s) = \frac{K_{d0}}{1 + \left(\frac{CDC}{C_s} \right)^{\beta_d}} \quad \text{Eq. 29}$$

$$K_a(C_s) = \frac{K_{a0}}{1 + \left(\frac{C_s}{CRC} \right)^{\beta_a}} \quad \text{Eq. 30}$$

β_d, β_a, K_{d0} et K_{a0} sont des coefficients empiriques déterminés par ajustement avec les résultats expérimentaux. K_{d0} et K_{a0} sont les coefficients des cinétiques de dépôt et de relargage respectivement dans un régime favorable de dépôt et de relargage. Le *CDC* (Concentration Critique de Dépôt) correspond la concentration en sel au-delà de laquelle le dépôt est favorisé. Le *CRC* (Concentration Critique de Relargage) est définie comme la concentration en sel au-dessous de laquelle le dépôt n'est plus favorisé.

IV. Synthèse

Les écoulements et le transport dans les milieux poreux supposés homogènes, sont modélisés avec des équations fondées sur l'approche de Darcy (équations de continuité et bilan de matière avec des relations constitutives). Selon l'état de saturation du milieu et les interactions dans ce milieu, des lois et des paramètres sont à spécifier. Comme le montrent les différentes applications présentées dans les chapitres suivants, je me suis focalisée sur certains paramètres clés propres à chaque application. Le Tableau 10 récapitule, selon chaque cas traité, les parties des modèles où il y a eu étude et/ou développement.

Tableau 2. Synthèse des modèles utilisés dans les différentes applications dans ce travail

	Les phases		Modèles utilisés	Paramètres importants étudiés dans ce travail
	Présence	Ecoulement		
Transport des microparticules	Multi	Mono	Résolution numérique : - transport de particules - transport de soluté	Variation de porosité (eq. Carman Kozeny) Terme de transfert pour les particules : dépôt et relargage
Transport de polluants	Mono	Mono	<i>Milieu saturé :</i> Résolution numérique de l'équation de transport de polluant. Solution analytique (modèle de Thomas) de l'éq. de conservation de masse avec cinétique de réaction de second ordre et à un équilibre d'adsorption selon l'isotherme de Langmuir sans dispersion axiale. <i>Milieu non saturé :</i> Résolution numérique : - transport de polluant, - Equation de Richards	Adsorption/désorption : Isotherme d'adsorption (Langmuir, Freundlich) Conditions de non-équilibre : modèle TSFO (Two-site First-Order kinetic) Identification de paramètres (Modèle Thomas et TSFO)
	Multi	Mono		Adsorption/désorption Saturation (approche van Genuchten..)
Adsorbants pour CO ₂	Mono	Mono	Ecoulement de gaz	Isotherme d'adsorption (Langmuir)
Stockage du CO ₂ dans les roches calcaire	Mono	Mono	Solutions analytiques de l'équation de transport	Identification de la dispersion et du coefficient de stratification
Dépollution par SVE	Multi	Mono	Utilisation de solutions analytiques Résolution numérique : 1 équation de continuité pour l'écoulement de la phase gazeuse 4 équations de transport (phase solide, PLNA, phase gazeuse et phase aqueuse)	Identification des perméabilités dans le sol variation de conditions aux limites. Evolution de la perméabilité à l'air en fonction de la saturation Coefficient de masse gaz/PLNA à saturation variable
Dépollution par MPE	Multi	Multi	Résolution numérique : 3 équations de continuité pour l'écoulement (PLNA, phase gazeuse et phase aqueuse) 4 équations de transport (phase solide, PLNA, phase gazeuse et phase aqueuse)	Saturation en condition multiphasique (approche van Genuchten). Transfert de masses entre phases

Chapitre 2. Application à l'étude du transport des microparticules en milieux poreux

I. Méthodologie

La première application de l'étude de l'écoulement et du transport dans les milieux poreux concerne le transport des microparticules (ou matière en suspension « MES »). Il s'agit d'un phénomène rencontré dans la thématique pollution des sols à travers le transport de polluants véhiculés par ces particules ainsi qu'en génie civil à travers les études de l'érosion interne et du colmatage.

La migration des particules à travers un lit poreux peut être régie par deux types de forces, hydrodynamiques et mécaniques, et des forces physico-chimiques dont l'effet peut être amplifié par les conditions chimiques du fluide interstitiel (force ionique, pH, température). On parle alors respectivement de filtration mécanique et de filtration physico-chimique. La filtration d'un fluide chargé en particules conduit à la modification des propriétés géométriques du milieu poreux. En particulier, la rétention continue des particules provoque une réduction de la perméabilité qui peut engendrer le colmatage du media filtrant dans des cas plus prononcés. Les mécanismes de rétention sont dépendants des propriétés géométriques et de la surface des matériaux en suspension et des grains du milieu :

- pour des particules dont le diamètre est inférieur à 1 μm , l'influence des forces physico-chimiques est prédominante sur celle des forces hydrodynamiques (Elimelech *et al.*, 1995 ; Kretzschmar et Borkovec 1999).
- pour les particules de taille « intermédiaire » ($1 \mu\text{m} < d < 30 \mu\text{m}$), la filtration est induite par les deux mécanismes : la filtration mécanique et la filtration physico-chimique (McGechan et Lewis 2002, Tufenkji, 2007).
- la filtration des particules d'une taille supérieure à 30 μm est obtenue par rétention mécanique et ce sont les forces hydrodynamiques qui l'emportent sur les forces physico-chimiques (Herzig *et al.*, 1970 ; Elimelech et O'Melia 1990).

Dans ce travail, je me suis intéressée au transport des particules de taille « intermédiaire ». Le but étant de pouvoir comprendre l'effet de la coexistence des deux mécanismes physico-chimiques et mécaniques sur la migration des particules et le devenir du milieu poreux. Cet effet doit affecter aussi les modèles classiques de transport de particules. Il est alors important d'identifier les termes sensibles du modèle physique, et donner des voies de modification des modèles.

D'un autre côté, il est important de vérifier ces mécanismes de transport dans un cadre se rapprochant de ce qui se passe sur terrain, comme un lessivage des particules dû à des apports de pluie successives. Les travaux ont été réalisés en partie au LTDS dans le cadre d'un stage de master

(RM3) et d'une thèse (RT3) ainsi qu'en collaboration avec L'EMSE et l'UJM à travers une autre thèse (RT5). La thématique étant nouvelle au laboratoire, les premiers travaux menés avaient comme objectifs de maîtriser la partie expérimentale. Les travaux des thèses menés par la suite avaient alors pour objectif principal d'étudier certains points peu traités en littérature.

Le premier travail a consisté à étudier le transport de particules ayant une taille leur permettant d'avoir un transport régi par un couplage de phénomènes mécaniques et de phénomènes physico-chimiques. Ainsi, des essais sur colonnes de sable saturées ont permis l'étude cinétique du dépôt, du relargage, du colmatage et du décolmatage. Des expériences mettant en évidence les effets de la force ionique et de la vitesse d'écoulement sont entreprises. La force ionique étant un des paramètres importants lorsque le transport est dominé par les phénomènes physico-chimiques. La vitesse d'écoulement étant un des paramètres importants lorsque le transport est dominé par les forces mécaniques.

L'étude du lessivage de technosols chargés en particules a été conduite sur des colonnes non-saturées. Le technosol utilisé est composé principalement de laitiers de sidérurgie provenant du site atelier de Châteauneuf (42). Ce technosol admet des teneurs élevées en éléments métalliques dont le fer (Fe), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le vanadium (V). Le transport des particules s'effectue dans un contexte de milieu réactif. La campagne d'expérimentation a consisté à reproduire un écoulement pour mobiliser des particules contenues dans le sol. Des créneaux d'injection ont été appliqués pour vérifier l'effet de la force ionique sur la mobilisation des particules. D'autres expériences ont reproduit des apports de pluie à répétition sur le site.

Le Diagramme 3 résume la démarche générale de ces travaux.



Diagramme 3. Démarche générale d'étude du transport de MES

Cette partie est présentée dans le premier projet du **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les résultats résumés dans cette partie sont publiés dans les documents suivants : ACL9, ACL6, ACTI9, ACTI8, ACTN5, ACT5, ACTN2, COM2, AFF10 AFF9 et AFF7, ainsi que dans les manuscrits de thèses RT3 (Mesticou, 2014) et RT5 (Houécande, 2016) et de master RM3 (Mesticou, 2010).

II. Conditions expérimentales

Lorsque le mécanisme physico-chimique est prédominant, le principal phénomène à l'origine de la rétention et du relargage des particules en suspension, est la variation de la force ionique. En effet les forces d'interactions s'exerçant entre les particules ou entre les particules et les grains du milieu poreux sont les interactions électrostatiques et les interactions de Van Der Waals. Les interactions électrostatiques se manifestent dans le cas du transport des particules dans les milieux poreux saturés, où on traite généralement le cas des particules et des grains de textures poreuses de charges équivalentes, généralement de charge négative. Le fluide interstitiel chargé d'ions cèdera des ions positifs qui vont compenser la charge négative des particules en suspension. Il se développe alors une double couche diffuse et on parle donc d'interactions de doubles couches répulsives. En effet, lorsque deux surfaces sont de même charge, la superposition de leur double couche diffuse engendre une répulsion alors que pour deux particules de charge contraire il y a attraction. Si l'on suppose que la charge surfacique est négative, la première couche dite couche de Stern comporte essentiellement des ions positifs et s'adsorbe sur la surface. La deuxième couche dite couche de Gouy-Chapman est constituée d'un nuage ionique et représente la couche diffuse (Figure 4).

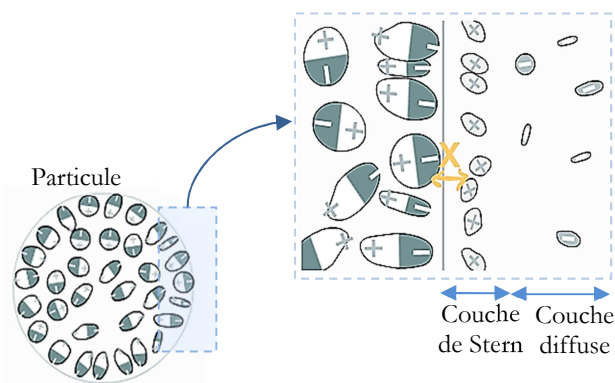


Figure 3. Modèle de Stern de la double couche

La variation de la force ionique est traduite par la création des interactions de la double couche.

La force ionique I s'exprime en mol.L^{-1} et est calculée suivant l'équation 31 (Yen, 2007) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad \text{Eq. 31}$$

avec C_i , la concentration de l'ion i et z_i son nombre de charge.

Le potentiel électrique à la surface de la particule décroît linéairement dans la couche de Stern et suit une variation exponentielle avec D_e (distance caractéristique de Debye) pour les distances supérieures. D_e est souvent considérée comme l'épaisseur de la double couche. L'augmentation de la concentration en électrolyte aura tendance à réduire l'épaisseur de la double couche électrique.

La variation du potentiel de surface se crée par le rapprochement des deux surfaces chargées (particule/particule ou particule/grain). Dès lors, deux cas sont envisagés pour l'étude du dépôt ou de la restitution des particules en suspension (Elimelech *et al.*, 1995) :

1^{er} cas : le dépôt des particules s'effectue dans un milieu poreux avec des charges opposées (particule/grain). Dans ce cas, il y a développement des interactions attractives de la double couche. Le taux de dépôt de particules augmente quand la force ionique diminue.

2^{ème} cas : le dépôt des particules a lieu dans un milieu poreux de charge équivalente (particule/grain). Dans ce cas il y a présence des interactions répulsives de la double couche. Le

taux de dépôt de particules augmente avec la force ionique. Dans cette étude, les particules en suspension ainsi que les grains de sol sont de charge équivalente (négative).

L'étude du transport des microparticules est réalisée par l'exploitation de résultats expérimentaux et la modélisation des phénomènes de transport dans ces colonnes. Le dispositif utilisé comporte une colonne de 60 cm de hauteur et 7 cm de diamètre interne (Figure 4). Le milieu poreux utilisé est un sable d'Hostun (HN31) de diamètre moyen 0,38 mm avec une distribution granulométrique mono disperse. Les particules en suspension sont de la silice ayant un diamètre moyen de 10 μm avec aussi une distribution granulométrique mono disperse. Deux types d'essais sont mis en place :

- des essais « monotones » : la suspension particulaire injectée est caractérisée par une concentration en MES (C_{a0}) et une concentration en NaCl (C_s) selon la force ionique à imposer, les paramètres de concentrations et de vitesse sont constants pendant ces essais ;
- des essais « non monotones » (complexes) : l'écoulement est soumis à des perturbations chimiques par des variations de la salinité de la suspension ou des perturbations hydrauliques par des variations de la vitesse d'écoulement.

D'autres expériences sur de petites colonnes (19 cm de hauteur) ont aussi été réalisées en utilisant le même sable et les mêmes particules.

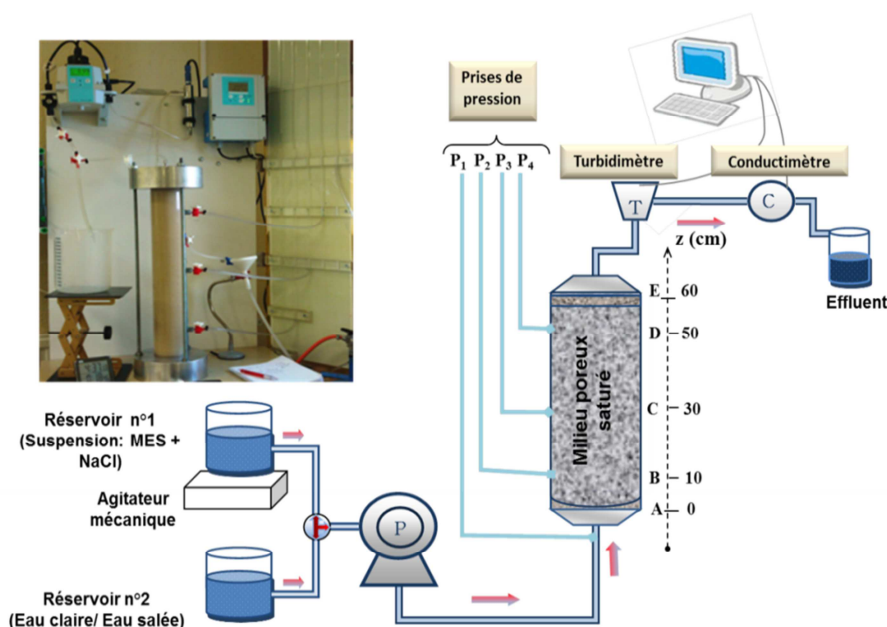


Figure 4. Dispositif expérimental utilisé dans l'étude de transport de micro particules en condition de zone saturée « ZS »

L'étude de technosol composé principalement de laitier sidérurgique est réalisée sur des colonnes de 20 cm de hauteur et de 7 cm de diamètre. Des créneaux d'injection d'eau sont appliqués à intervalles différents. Les expériences ont reproduit des apports de pluie successifs que peut subir le sol. Leur particularité est qu'il s'agit de matériaux réactifs riches en minéraux et métaux capables d'être largués au contact de l'eau par dissolution et par désorption. Des essais batch ont permis d'identifier la cinétique de relargage des minéraux. Des essais avec traceurs en zone saturée ZS ont mis en évidence le largage continu d'ions durant des essais de traçage par sel, et aussi l'existence de chemins préférentiels pendant les écoulements en zone non saturée ZNS. Suite à ces essais préliminaires, d'autres expériences en conditions de ZNS ont été mises au point :

- des essais pour vérifier l'effet de la présence de sel sur la mobilisation des particules ;

- des essais simulant l'apport de pluie.

Trois sols sont utilisés dans cette partie un technosol « Mélange : M1 », un technosol « Laitier 2 : L2 » et un technosol « Laitier 3 : L3 ». Il s'agit de technosols tamisés à des diamètres de particules inférieures à 5 mm. Les expériences sont réalisées en conditions ZNS. Les essais ont été réalisés en simulant des apports de pluie successifs avec une intensité de 47 cm.h^{-1} (débit de la pompe 30 ml.min^{-1}), soit le même ordre de grandeur qu'un orage cévenol (20 cm.h^{-1}). Des phases d'infiltration sont ensuite accompagnées de périodes de pauses qui correspondent à un drainage libre, sous l'action de la gravité, de l'eau contenue dans la colonne. L'eau d'infiltration utilisée est une eau d'équilibre préparée à partir de mélange avec chaque échantillon, et donc saturée en ions, ainsi qu'une eau ultra pure (Tableau 3). Le volume des pores calculé pour M1 est de 350 ml, celui du L2 est de 260 ml et celui du L3 est de 270 mL. Les porosités respectives sont de 45 %, 33 % et 35 %.

L'analyse granulométrique effectuée par granulométrie laser a montré que les laitiers L2 et L3 renferment moins de 25 % de fines ($< 1\text{mm}$), le M1 contient 55 % de fines.

Tableau 3. Conditions des expériences de simulations d'apports de pluie

Nature du substrat	Solution injectée	Débit d'injection et vitesse de Darcy	Cycle infiltration/drainage
Infiltration régulière et successive			
Mélange 1 Laitier 2	Eau équilibre	$Q_{vw}=30 \text{ ml.min}^{-1}$, $q_w=47 \text{ cm.h}^{-1}$	1 V_0 puis drainage 1 h puis 1 V_0 et drainage 2 h puis 1 V_0 et drainage 15 h puis 1 V_0 et drainage 24h puis 1 V_0 et drainage 96 h puis 1 V_0 et drainage 168 h puis 1 V_0
Infiltration régulière et successive puis intense et répétée			
Mélange 1 Laitier 2 Laitier 3	Eau ultra pure	$Q_{vw}=30 \text{ ml.min}^{-1}$, $q_w=47 \text{ cm.h}^{-1}$	1 V_0 puis drainage 1 h puis 1 V_0 et drainage 2 h puis 1 V_0 et drainage 15 h puis 1 V_0 et drainage 24h puis 1 V_0 et drainage 360 h (15 j)
		$Q_{vw}=50 \text{ ml.min}^{-1}$, $q_w=79 \text{ cm.h}^{-1}$	puis 1 V_0 et drainage 60 j puis 1 V_0

III. Modélisation

Un modèle traduisant l'écoulement du fluide chargé en MES à travers un milieu poreux saturé en tenant compte des échanges entre phases est développé. Il est modélisé en 1D et résolu par la méthode des éléments finis en utilisant le logiciel multiphysique COMSOL. Il est basé sur le couplage de deux phénomènes de transport : les particules et le sel générateur de la force ionique. Les équations utilisées sont décrites dans le paragraphe II du chapitre 1. Ainsi l'équation de bilan de matière est utilisée et appliquée pour le sel et pour les microparticules en suspension (Eq. 3). L'approche de Darcy est considérée pour l'écoulement de l'eau. Le transfert de matières est géré dans le terme source de l'équation bilan de transport de MES. La relation de Kozeny-Carman (Eq. 32) permet de tenir compte de la variation des propriétés géométriques du milieu poreux, en particulier, de la porosité ϕ . Cette variation résulte de la rétention et/ou de relargage des particules de silice.

$$k_w(\phi) = k_{c0} \frac{\phi^3}{1 - \phi^2} \quad \text{Eq. 32}$$

avec k_w la conductivité hydraulique, k_{c0} est une constante qui dépend de la viscosité du fluide et de la granulométrie du sol.

Le terme source est défini par l'équation 26. La cinétique de dépôt $K_d(C_s)$ décrit la vitesse avec laquelle les particules en suspension passent de la phase liquide à la phase solide. Il a été défini par des équations différentes dans plusieurs travaux (Grolimund *et al.* 1996, Wang *et al.*, 2000 ; Tiraferri *et al.*, 2011). L'application aux résultats expérimentaux de ce travail, n'ont pas prouvé de concordance. Il a été alors proposé une nouvelle équation définissant le terme source (Eq. 33):

$$K_d(C_s) = K_{d0} \left(\frac{q_w}{q_{ref}} \right)^\delta \left(1 + \frac{\kappa}{1 + \left(\frac{CDC}{C_s} \right)} \right) \quad \text{Eq. 33}$$

avec q_{ref} une vitesse de Darcy de référence ($q_{ref}=1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), κ et δ des paramètres du modèle, K_{d0} le coefficient de la cinétique de dépôt et le CDC (concentration critique de dépôt) correspond la concentration en sel au-delà de laquelle le dépôt est plus favorisé. κ , δ , K_{d0} et CDC sont des paramètres empiriques du modèle. Ils sont ajustés avec les courbes expérimentales selon l'approche inverse d'optimisation par essaim de particules.

Pour exprimer le flux de matière de microparticules détachés R_a , un terme prenant en compte l'influence de la force ionique (Eq. 34) et un terme prenant en compte l'influence de la vitesse d'écoulement (Eq. 36) sont introduits :

$$R_{ac}(C_s) = \rho_s C_p K_a(C_s) \left(\text{sign} \left(\frac{\partial C_s}{\partial t} \right) \left(\frac{1}{F} \frac{\partial C_s}{\partial t} \right)^{b_1} \right) \quad \text{Eq. 34}$$

avec K_a la cinétique de relargage associée à la rétention particulaire sous les effets physico-chimiques, b_1 un coefficient empirique du modèle, F une valeur de référence de la concentration du sel qui est choisie arbitrairement, ($F = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) et $\text{sign} \left(\frac{\partial C_s}{\partial t} \right)$ le signe de la variation de la salinité au cours du temps. K_a est exprimée en fonction de la salinité de la suspension selon une loi exponentielle :

$$K_a(C_s) = K_{a0} \exp \left(-\frac{C_s}{b_2} \right) \quad \text{Eq. 35}$$

Où K_{a0} le coefficient de la cinétique de relargage associé aux effets physico-chimiques et b_2 un coefficient empirique du modèle qui dépend de la Concentration critique de relargage (CRC).

$$R_{am}(u_d) = \rho_s C_p K_{am} \left(\text{sign} \left(\frac{\partial q_w}{\partial t} \right) \left(\frac{\left(\frac{\partial q_w}{q_{ref}} \right)}{\frac{\partial t}}{\partial t} \right) \right) \quad \text{Eq. 36}$$

avec K_{am} le coefficient de la cinétique de relargage associée aux mécanismes de rétention mécanique.

Les formulations proposées tiennent compte de la vitesse d'écoulement et la salinité de la suspension, conformément aux résultats expérimentaux obtenus dans ce travail. La validation du

modèle avec les résultats expérimentaux est effectuée et a permis d'identifier onze paramètres par méthode inverse. Une étude de sensibilité des paramètres à identifier a été aussi réalisée.

IV. Simulation d'apports de pluie sur les colonnes de laitiers

IV.1. Infiltration régulière et successive

Les résultats d'infiltration régulière et successive sur M1 et L2 ont montré des observations communes pour les deux milieux. Une décroissance importante de la concentration des particules éluées est remarquée au début de l'infiltration. Cette chute correspond probablement aux particules des technosols accumulées à la sortie de la colonne (en raison de leur densité), et qui sont lixiviées dès les premiers flux d'eau. Ensuite, la concentration en particules reste faible mais stable puis, augmente légèrement lors du premier temps de pause d'1 heure. Au début de la seconde infiltration, la courbe a une allure croissante puis chute à nouveau pour atteindre à nouveau un palier. Ce phénomène est semblable à celui mis en évidence par Jacobsen *et al.* (Jacobsen *et al.*, 1997), sur les processus dynamiques impliqués dans la mobilisation des particules dans des colonnes de sol. Le déplacement des interfaces air-eau dans la colonne à la fin de l'infiltration et au début du drainage favorise la mobilisation des particules de laitiers.

Sur la courbe du mélange M1 (Figure 6-a), l'amplitude des graphes d'élution et les concentrations des particules mesurées en sortie sont quasi-similaires à la fin des infiltrations et au début des deux premières pauses de drainage de 1 h et 2 h. Néanmoins, la distribution des particules éluées reste variable pour les deux matériaux M1 et L2. L'hétérogénéité granulométrique des laitiers semble favoriser une distribution aléatoire des particules mobilisées. Globalement, le mélange M1 qui a une porosité et une teneur élevée en particules fines relargue plus de grains que le laitier L2.

Les résultats sur le technosol M1 montrent qu'à mesure que le volume des pores augmente, la concentration en particules mobilisées tend à diminuer comme si le système se vidait progressivement de ses particules les plus fines, jusqu'à l'injection du 4^{ème} volume poral. Cependant après un temps de pause de 4 jours (96 h), une concentration en particules éluées d'environ 730 mg.L⁻¹ est récupérée en sortie de la colonne du mélange 1 avant de baisser de façon importante à 60 mg.L⁻¹ (Figure 5-a).

Dans le cas du laitier L2 (Figure 5-b), c'est seulement durant le troisième cycle d'infiltration qu'un pic assez net en concentration de particules apparaît atteignant environ 300 mg.L⁻¹. En dehors de ce pic, les fluctuations enregistrées sont faibles et proches de 50 mg.L⁻¹.

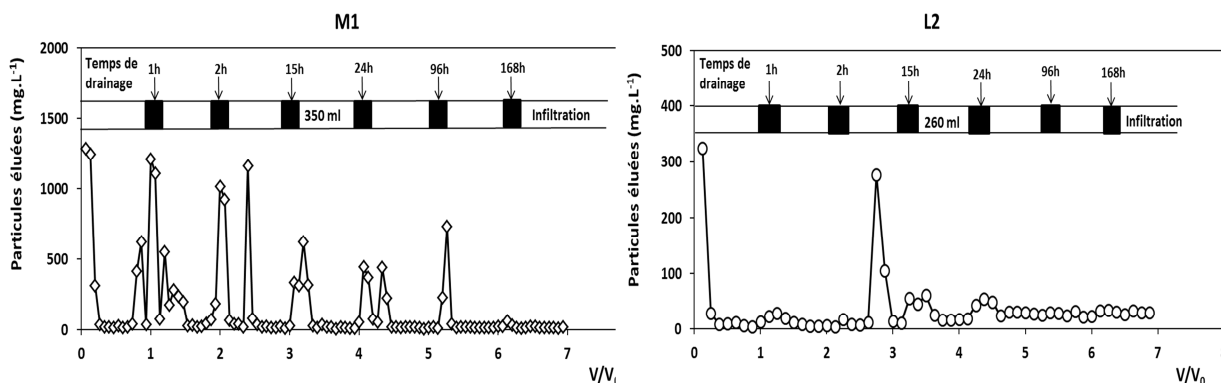


Figure 5. Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée sur une semaine): chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral de l'eau d'équilibre (précision $\pm 2\%$)

IV.2. Infiltration régulière et successive puis intense et répétée

Sur les courbes de percée, les concentrations éluées augmentent tout ou partiellement pendant les essais pour les trois technosols testés (Figure 7). Les pics initiaux, au début de la seconde infiltration, pour les laitiers L2 et L3 sont d'abord suivis par une décroissance puis une montée progressive des concentrations avant de nouvelles fluctuations. Ce décrochage des pics au début de l'infiltration (sauf pour la première chute induit par les particules accumulées en bas de la colonne) ressemble à celui décrit par Jacobsen *et al.* (Jacobsen *et al.*, 1997). Des variations similaires des concentrations en colloïdes élués ont été rapportées par Laegdsmand *et al.* (Laegdsmand *et al.*, 1999), Rousseau *et al.* (Rousseau *et al.*, 2004) et Levin *et al.* (Levin *et al.*, 2006) sur des colonnes de sols non remaniées. Ils ont mis en avant les contraintes de cisaillement au niveau des parois des macropores et le drainage des particules piégées aux interfaces air/eau pour expliquer la concentration en particules du pic initial. Ce phénomène a également été mis en évidence par Schelde *et al.* (Schelde *et al.*, 2002). En revanche, selon Kjaergaard *et al.* (Kjaergaard *et al.*, 2004), ces fluctuations sur des colonnes de sols à macropores non perturbés seraient liées à la faible teneur en humidité et/ou en argile du milieu poreux, ce qui est le cas des technosols étudiés.

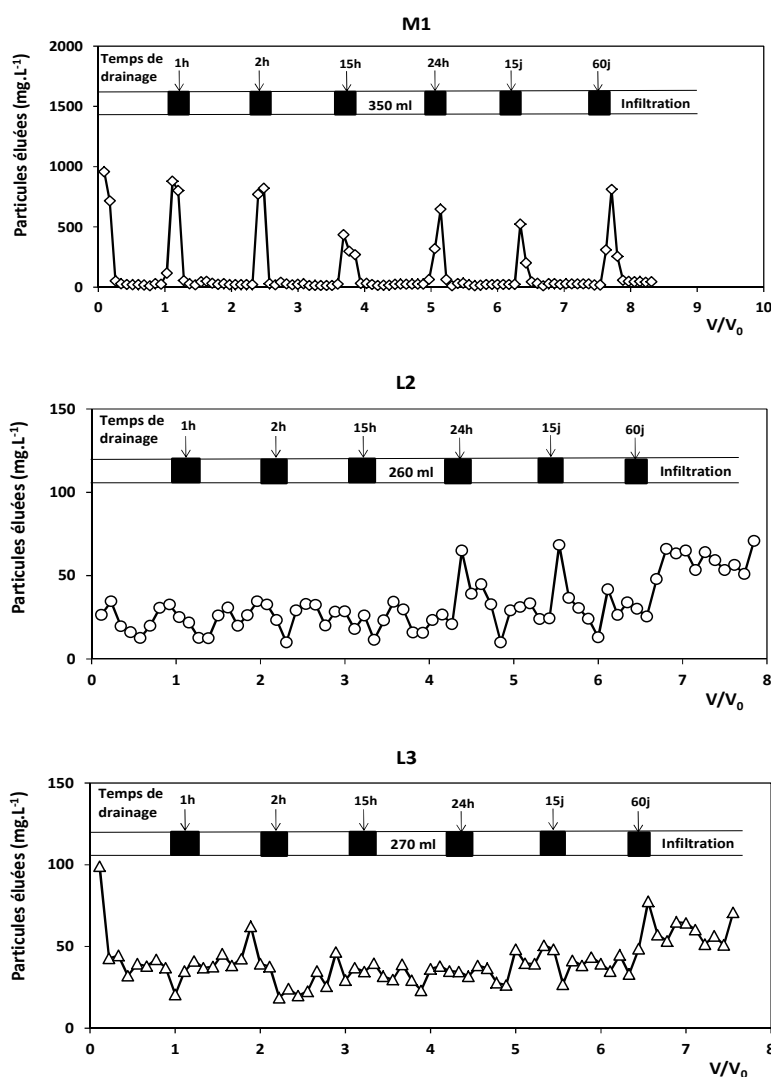


Figure 6. Distribution des particules éluées en zone non saturée pendant les cycles d'infiltration et de drainage (pluie simulée): chaque infiltration équivaut à l'injection d'un volume poral d'eau ultra pure (précision $\pm 2\%$)

Dans le cas du mélange M1, il n'y a pas de pic initial mais des pics reproductibles à chaque drainage. Le déplacement de l'interface air/eau dans la colonne au moment du drainage est à l'origine de cette mobilisation de particules observée. Pour les trois technosols, l'accroissement de la teneur en particules éluées à partir du 6^{ème} V_{poral} coïncide avec l'augmentation de la vitesse d'infiltration de l'eau qui passe de 47 cm.h⁻¹ à 79 cm.h⁻¹. Comme attendu, l'augmentation de l'intensité de l'apport de pluie provoque un détachement croissant du nombre de particules. Ainsi, le taux de restitution des particules en sortie de colonne augmente avec la vitesse de l'écoulement. De plus, il a été noté une différence dans les résultats pour les technosols composés de particules relativement grosses (L2 et L3) comparativement au mélange 1 qui renferme beaucoup plus de fractions fines (Figure 6). Ceci s'explique par le fait que le nombre de Péclet augmente de façon linéaire avec la taille des particules. Lorsque la vitesse diminue, la dispersivité augmente notamment sur une durée plus longue. Ce phénomène est qualifié "d'effet de parcours" et a été décrit par Dieulin (Dieulin, 1980).

L'analyse de la distribution des lixiviats des trois technosols M1, L2 et L3 en granulométrie laser montre que leurs courbes ont des allures similaires. Leur taille moyenne est de 200 μm . Peu de particules très fines ($< 63 \mu\text{m}$) ont été mesurées, leur proportion moyenne étant en-dessous de 1 % (rapporté au volume total par lixiviat analysé). Les quantités de particules mobilisées avoisinent 500 mg.L⁻¹ de solution des lixiviats. Des teneurs dépassant 1 000 mg.L⁻¹ ont parfois été mesurées dans le mélange 1 qui renferme plus de fractions fines.

Cette investigation montre l'hétérogénéité de la taille des particules mobilisées dans un contexte réel de transport dans les milieux tels que les technosols. En effet, bien que l'investigation de travaux de recherche sur le transport des particules fines ($< 1 \mu$) est importante, elle n'est pas suffisante pour l'étude complète.

V. Effets de la force ionique sur le transport des microparticules

V.1. Effets sur la mobilisation des particules de laitiers

Des injections de NaCl en créneaux de différentes concentrations ont été faites sur les technosols « Mélange : M1 » et « Laitier 2 : L2 » en conditions non saturées. Pour chaque créneau, 2/3 du volume des pores a été injecté. Avant et après chaque créneau, il a été injecté 1 V_0 (350 ml pour M1 et 260 ml pour L2) de l'eau d'équilibre ou de l'eau ultrapure. Les concentrations en NaCl ne sont pas identiques pour les deux technosols car la charge ionique du laitier L2 est supérieure à celle du mélange M1. Pour le mélange M1, les concentrations en NaCl sont de 0,2 g.L⁻¹ et 0,3 g.L⁻¹ pour le premier et le deuxième créneau. Dans le cas du laitier L2, elles s'élèvent à 1,6 g.L⁻¹ et 2,3 g.L⁻¹ dans les deux cas.

L'analyse des résultats de la Figure 7 n'atteste pas un réel effet de la force ionique sur le transport des particules de laitiers mais, dans une moindre mesure, le maintien de l'équilibre ionique des laitiers au début des essais grâce à l'utilisation de l'eau d'équilibre. Étant donné la prédominance des particules de grande taille, les contraintes mécaniques jouent probablement un rôle majeur dans le transport particulaire, et des variations de conditions chimiques peuvent ne pas avoir d'effets évidents. La quantité de particules mobilisées est plus importante avec l'usage de l'eau ultra-pure comparativement à l'injection de l'eau d'équilibre avant et après les créneaux. Cette observation est assez nette pour le laitier L2.

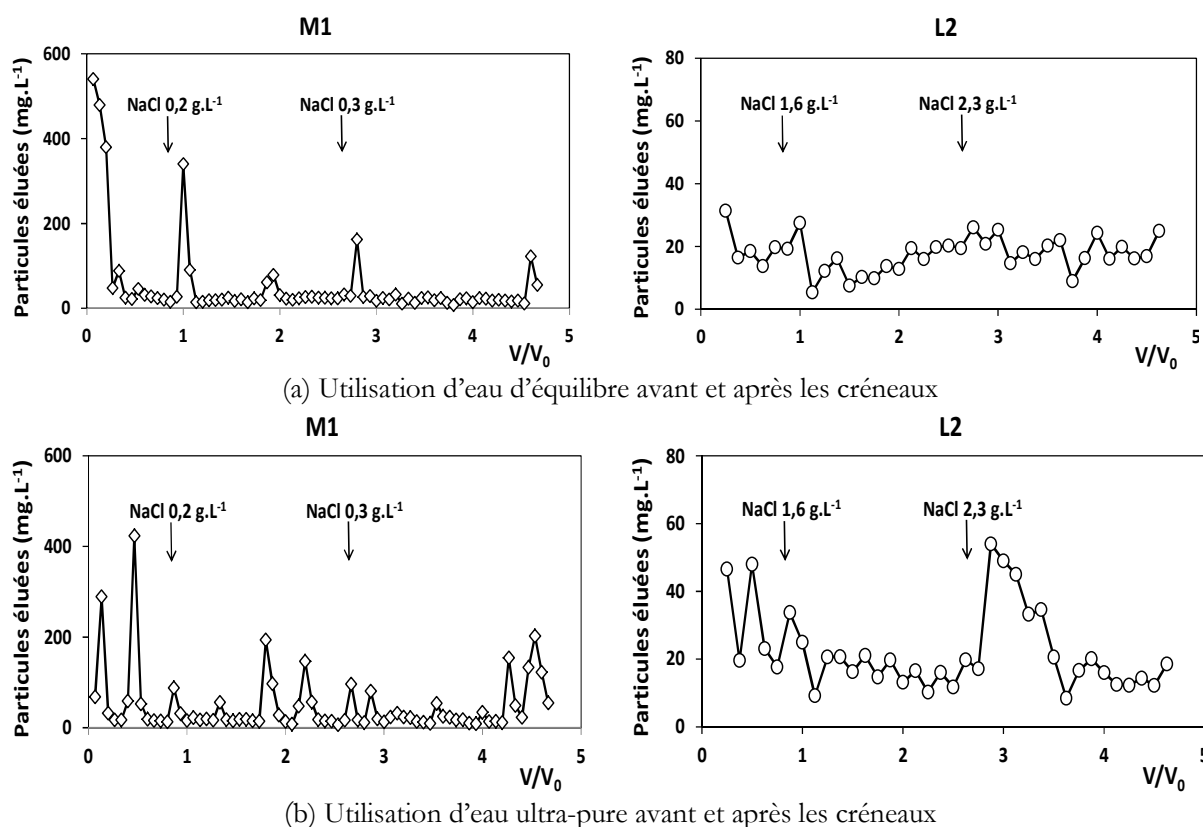


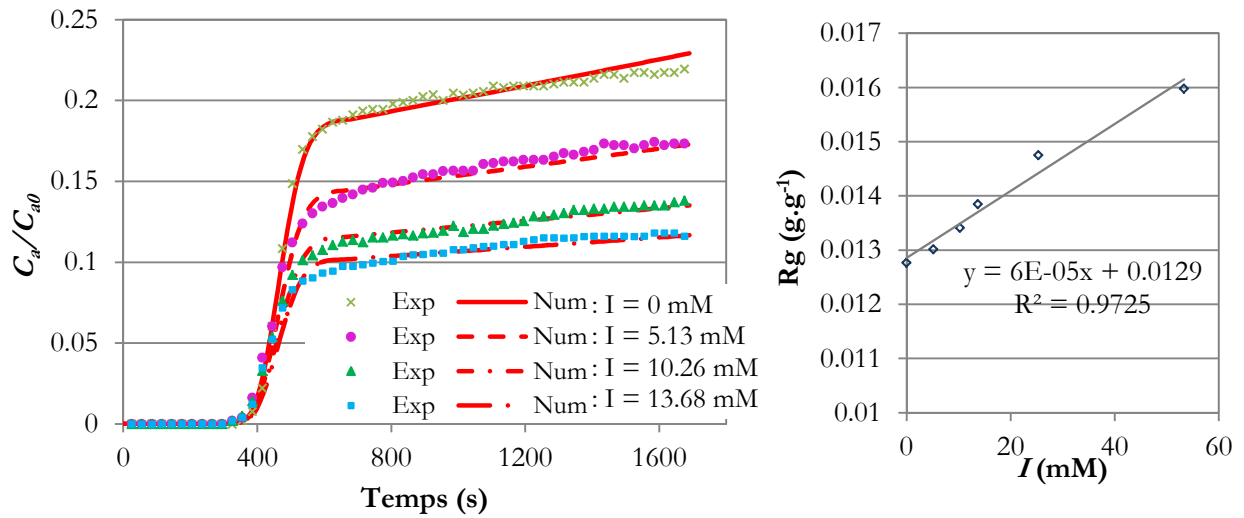
Figure 7. Distribution des particules éluées en zone non saturée après injection de deux créneaux de NaCl (précision $\pm 2\%$)

V.2. Effets sur le dépôt et relargage en zone saturée « ZS » sur lit de sable

Afin de se mettre dans des conditions propices pour l'observation de l'effet de la force ionique sur la migration des microparticules, le dispositif de la Figure 5 est utilisé dans cette partie. Les particules de silice sont utilisées. Avec leur diamètre de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ l'effet mécanique observé dans le paragraphe précédent est supposé moins important. Des expériences ont été menées en variant la concentration en sel de la solution, donc en variant la force ionique du milieu. Les conditions d'écoulement sont ici ceux d'une ZS avec le lit de sable. Les résultats montrent que la force ionique a une influence sur le comportement des particules semblable à celle de l'étude de microparticules de faibles diamètres ($<1\ \mu\text{m}$) : pendant l'injection des microparticules, le taux de dépôt augmente avec la force ionique (Figure 8-a).

La rétention globale R_g est définie comme le rapport de la masse des particules retenues et la masse totale de l'échantillon du sable. L'évolution linéaire de la rétention globale (Figure 9-b) montre l'importance de la rétention physico-chimique à l'échelle des microparticules en suspension dans nos conditions de manipulations.

Le modèle numérique développé (paragraphe III) reproduit l'augmentation de la concentration relative des particules en suspension (C_a/C_{a0}) à travers la formulation de la fonction de rétention. Cette formulation de type Langmuir décrit convenablement l'aspect transitoire de la dynamique des particules en suspension (Figure 8-a). Le phénomène du dépôt est marqué par la saturation progressive des sites de rétention mécaniques et physico-chimiques, qui s'amplifie avec la force ionique. Cette dépendance est décrite à travers une évolution exponentielle de la concentration maximale des particules déposées par unité de masse du milieu poreux $C_{p,max}$. Le modèle développé est validé.



(a) Evolution du taux de restitution des particules en suspension

(b) Evolution de la rétention globale R_g en fonction de la force ionique (volume injecté=42 V_p)

Figure 8. Résultats expérimentaux et modélisation des essais monotones ($C_{d0}=1 \text{ g.L}^{-1}$; $q_w=5,19 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$)

Les essais non monotones montrent qu'il y a dépendance du relargage aux variations de la force ionique et de sa valeur appliquée qui déterminent le taux de relargage conformément au concept de la concentration critique de relargage (CRC). La CRC étant définie comme la concentration au-dessous de laquelle les particules ont plus tendance à se détacher de la matrice poreuse (Elimelech *et al.*, 1995 ; Blume *et al.*, 2005 ; Canseco, 2009 ; Tiraferri *et al.*, 2011). Le phénomène de relargage est meilleur lorsque la concentration en sel est inférieure à la CRC (Figure 9).

Le premier cas d'expérience non monotone modélisée (Cas n°1) correspond à une diminution brusque de la salinité appliquée et l'injection d'une solution dépourvue de particules de silice. Selon la courbe numérique de l'essai cas n°1, la formulation du taux de relargage R_a décrit d'une manière satisfaisante la restitution des particules déjà déposées en réponse à la diminution brusque de la force ionique à une vitesse d'écoulement constante (Eq. 34). La simulation reproduit correctement le pic de restitution des particules de silice. Elle décrit aussi l'asymétrie de part et d'autre de cette valeur critique (Figure 9-a).

Le deuxième cas (Cas n°2) correspond à une diminution brusque et retardée de la force ionique lors de la phase de déchargement. La simulation montre la présence d'un taux de restitution nulle après l'arrêt de l'injection des particules de silice ($2400 \text{ s} < t < 4000 \text{ s}$) à une force ionique constante. Ainsi, il n'y a pas de détachement des particules pour des conditions chimiques constantes. Cet état statique est suivi d'un pic résultant de la remobilisation des particules déposées. Ce pic est induit par la diminution brutale de la salinité ((Figure 9-b). Ainsi à travers cet essai, le modèle vérifie bien la dépendance du phénomène de relargage à la variation de la teneur en sel du fluide interstitiel.

Le troisième cas (Cas n°3) correspond à une série de diminution la force ionique lors de la phase de déchargement avec une injection d'eau sans MES (Figure 9-c). La cinétique de relargage appliquée montre la dépendance non seulement à la variation de la salinité, mais aussi à sa valeur appliquée. Les résultats de la simulation numérique montrent la présence d'un seul pic de restitution. Ce pic correspond à l'annulation de la salinité à $t = 4400 \text{ s}$. Ce comportement illustre la

notion de la concentration critique de relargage. Ainsi l'expression proposée de la cinétique de relargage K_a permet de prendre en compte la valeur de la CRC (Eq. 35). Cette valeur est estimée à $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl. Elle est intégrée dans le paramètre b_2 .

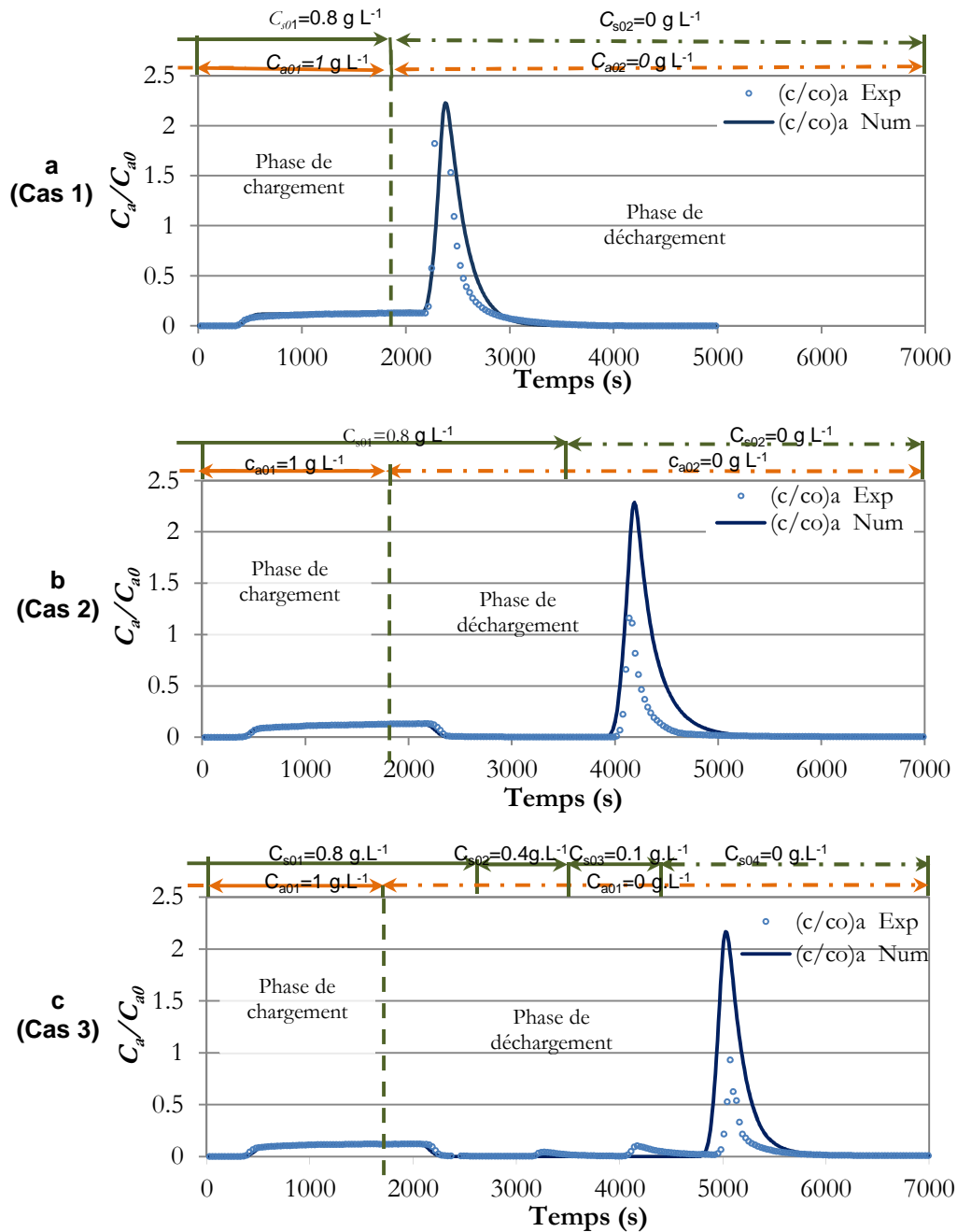


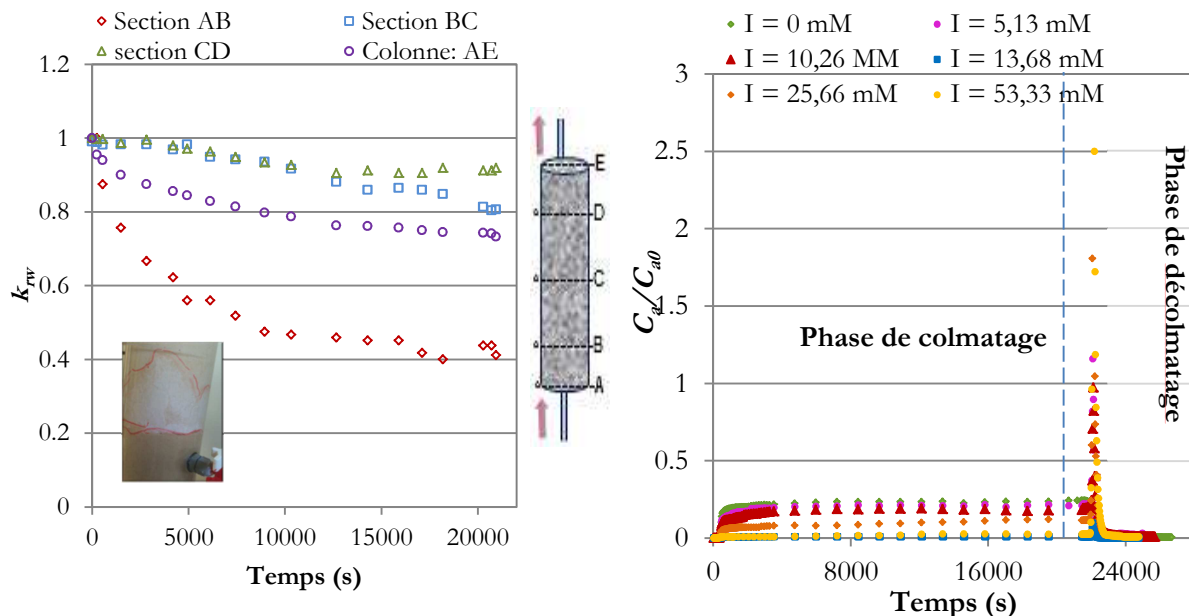
Figure 9. Simulation des expériences non monotones: évolution de MES restituées (C_a/C_{a0}) en fonction du temps sous différentes forces ioniques I ($q_w = 5.19 \cdot 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$)

V.3. Le colmatage et le décolmatage en zone saturée « ZS » sur lit de sable

L'étude de colmatage correspond à une étude monotone à durée plus importante. Le colmatage est détecté par les mesures de pressions à l'intérieur de la colonne. La conductivité relative baisse alors en fonction du temps (Figure 10-a). Pour effectuer le décolmatage, de l'eau pure est injectée. Cette étude a révélé que ce phénomène est accéléré à fortes vitesses et à force ionique importante. Il existe un front de colmatage caractérisé par une vitesse de déplacement proportionnelle à la force ionique et à la vitesse d'écoulement. Une asymétrie du pic est due en partie à l'hétérogénéité de

l'écoulement et l'existence de chemins préférentiels. L'évolution de la forme du pic en fonction de la force ionique montre l'importance de l'effet physico-chimique dans la rétention (Figure 10-b).

Ces résultats montrent l'importance des deux phénomènes physico-chimique et mécanique dans l'établissement du colmatage et l'avancement du front de colmatage. Ce travail montre que les théories classiques propres au transport colloïdales seules, ne peuvent pas suffire pour prévoir l'évolution du milieu poreux.



(a) Conductivité hydraulique relative en fonction du temps ($q_w=0,0519 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; $C_{a0}=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{s0}=0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ / $I=0 \text{ mM}$)

(b) Taux de restitution pendant les phases de colmatage et de décolmatage

Figure 10. Résultats de l'étude colmatage et décolmatage en fonction de la force ionique

VI. Influence de la vitesse

VI.1. Notion de vitesse critique

Les conditions hydrauliques, notamment de la vitesse d'écoulement, constituent un facteur important dans la caractérisation du transport des particules en suspension et des éventuels phénomènes de dépôt et de relargage. Les expériences ont été menées sur des colonnes saturées de 19 cm de hauteur et 7 cm de diamètre interne, avec un lit de particules de diamètre de l'ordre de 2,5 mm (graviers et billes de verre). Les particules fines sont composées de silice de diamètre de l'ordre de 10 μm . L'existence de vitesse critique en dessous de laquelle les MES sont plus rapides que le traceur cité dans certains articles (Ryan et Elimelech, 1996), a été mis en évidence expérimentalement (Figure 11). Ce phénomène est attribué à l'exclusion de taille des particules et l'effet de chromatographie hydrodynamique.

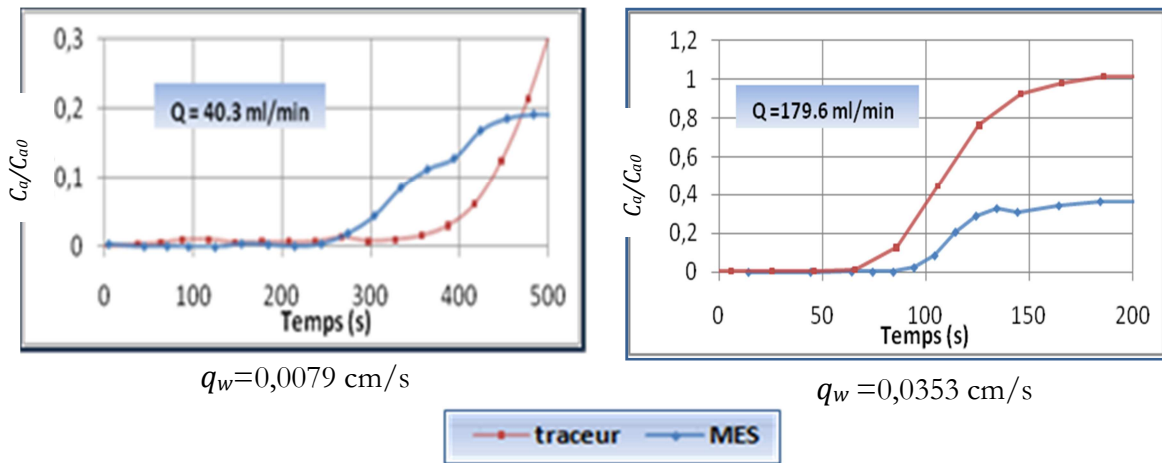
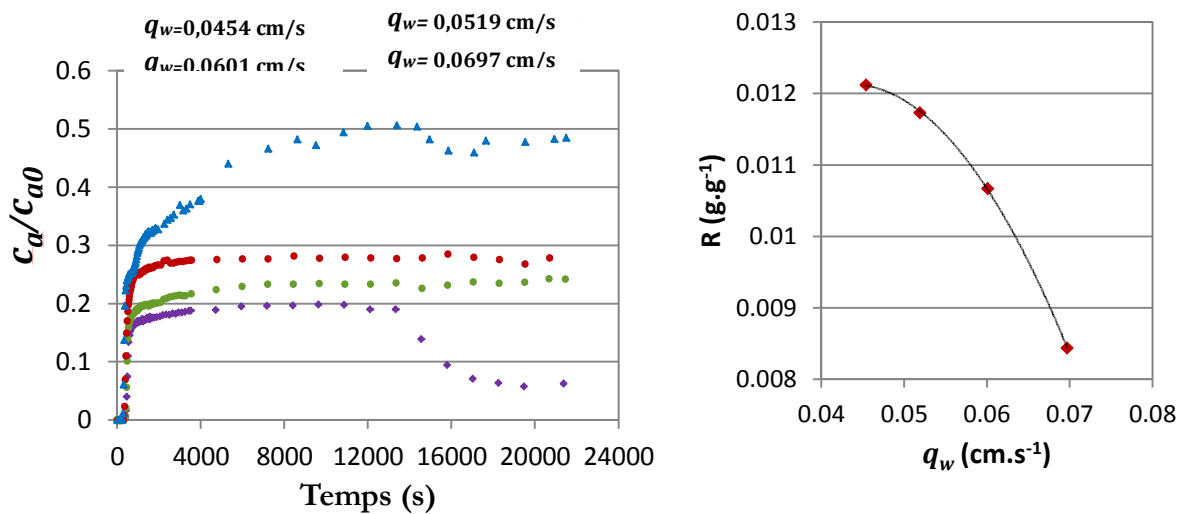


Figure 11. Mise en évidence de la vitesse critique ($C_{a0}/\text{traceur}=0,4 \text{ g.L}^{-1}$; $C_{a0}/\text{MES}=0,3 \text{ g.L}^{-1}$)

VI.2. Effets de la vitesse

Pour étudier l'influence de la vitesse sur le comportement de MES, des essais monotones sur lit de sable sont réalisés. Dans ces expérimentations, quatre vitesses de Darcy sont utilisées ($0,0454$; $0,0519$; $0,0601$ et $0,0697 \text{ cm.s}^{-1}$). L'injection des microparticules est effectuée sous des conditions chimiques constantes avec une force ionique nulle ($I = 0 \text{ mM}$). Le taux de restitution est plus important pour les vitesses les plus importantes. La rétention de MES est plus importante pour de faibles vitesses d'écoulement (Figure 12-a). La rétention des particules de silice est inversement proportionnelle à la vitesse d'écoulement (Figure 12-b). La même tendance a été obtenue avec les expériences utilisant la colonne de 19 cm de hauteur remplie de gravier.



(a) Evolution du taux de restitution des particules en suspension (C_a/C_{a0})

(b) Evolution de la rétention globale R en fonction de la vitesse (Volume injecté= $38,6 V_p$)

Figure 12. Résultats de la variation de la vitesse d'écoulement pour des essais monotones ($C_{a0}=1 \text{ g.L}^{-1}$; $I=0 \text{ mM}$)

Dans le cas des expériences non monotones, le taux de restitution de MES augmente avec l'augmentation de vitesse. Il garde une valeur quasi constante avec l'absence d'un pic de relargage. Dès lors, un équilibre entre les forces d'attraction et les forces hydrodynamiques est rétabli avec l'injection continue de MES (Figure 13).

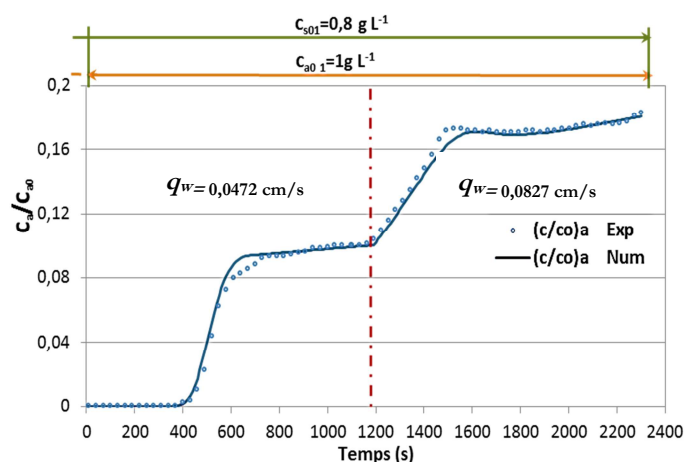


Figure 13. Résultats expérimentaux et simulation de l'influence de la vitesse d'écoulement sur le comportement des particules pour des essais non monotones

Le dépôt de particules et ainsi le colmatage est plus important dans le cas de faibles vitesses d'écoulement. Les particules en suspension ont une aptitude à explorer tout l'espace poral sous les faibles vitesses. Dans ce cas, les forces d'attraction prennent plus d'ampleur par rapport aux forces hydrodynamiques, en particulier pour de très petites distances de séparation particule-grain h_c (Tableau 4). D'après la théorie DLVO (Derjaguin et Landau (Derjaguin and Landau, 1993) et Verwey et Overbeek (Verwey, 1947)) l'augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne l'extension de l'épaisseur de la double couche ; les forces d'interaction répulsives dominent (Ryan et Elimelech, 1996).

Tableau 4. Comparaison de l'ampleur des forces de Van der Waals F_{vdw} par rapport aux forces hydrauliques F_{Hydr} et de gravité F_G

q_w ($cm.s^{-1}$)	$h_c = 0,4 nm$		$h_c = 35 nm$		$h_c = 100 nm$		$\frac{F_{Hydr}}{F_G}$
	$\frac{F_{Hydr}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	$\frac{F_{Hydr}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	$\frac{F_{Hydr}}{F_{vdw}}$	$\frac{F_G}{F_{vdw}}$	
$4,54 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	1,26	0,21	10,33	1,72	5,99
$5,19 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	1,44	0,21	11,81	1,72	6,85
$6,01 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	1,67	0,21	13,68	1,72	7,94
$6,97 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	1,94	0,21	15,85	1,72	9,19

VII. Synthèse

Le transport des particules de taille « intermédiaire » dans un milieu poreux ne peut être décrit avec les théories de transport des colloïdes seuls. Son étude expérimentale a abouti à la mise en évidence de l'existence d'une vitesse critique en dessous de laquelle les microparticules sont plus rapides que le traceur. Il a également été mis en évidence la présence de deux mécanismes de rétention physico-chimique et mécanique à l'échelle des microparticules de silice utilisées :

- le taux de dépôt augmente avec la force ionique ;
- le taux de relargage est conforme au concept de la concentration critique de relargage CRC , le phénomène de relargage est meilleur lorsque la concentration en sel est inférieure à la CRC ;

- un phénomène de dépôt marqué par une saturation progressive des sites de rétention mécaniques et physico-chimiques, il est plus marqué dans le cas des fortes forces ioniques ;
- la vitesse d'écoulement a une influence sur le comportement des particules qui se manifeste par une rétention de MES plus importante pour de faibles vitesses d'écoulement.

L'étude du colmatage a révélé que ce phénomène est plus rapide à fortes vitesses et à force ionique importante. Il existe un front de colmatage caractérisé par une vitesse de déplacement proportionnelle à la force ionique et à la vitesse d'écoulement.

L'étude de la reproduction d'apports de pluie successifs (que peut subir un sol) a donné des résultats sur le transport des microparticules dans un contexte non saturé. Il a été ainsi démontré que les particules déplacées ont un diamètre moyen important qui fait que le transport est dominé par les phénomènes mécaniques. La modification de la force ionique de la solution n'a pas montré d'influence sur le comportement des particules. La nature des technosols utilisés, composés principalement de laitiers, en fait des milieux réactifs sujets à des réactions telles que l'adsorption/désorption et la dissolution/précipitation.

Le modèle développé, permet le suivi de la migration des particules en tenant compte de l'état de salinité du milieu et de la vitesse d'écoulement, conformément aux résultats expérimentaux obtenus dans ce travail. Une synthèse de ce modèle est présentée dans le tableau suivant.

Tableau 5. Synthèse du travail de modélisation sur le transport des microparticules

Modèle	Paramètres importants	Apport de ces travaux
Milieu saturé : transport de particules transport de soluté	Variation de porosité : eq. Carman Kozeny Terme de transfert pour les particules : dépôt et relargage	Proposition de : - une expression de la cinétique de dépôt - une expression du taux de relargage

Ce travail nécessite d'autres investigations afin de compléter le modèle pour la description du phénomène de colmatage et de réduction de la perméabilité. En deuxième étape il serait important de varier le milieu poreux modèle en testant des milieux hétérogènes et stratifiés, ainsi qu'en variant la granulométrie du milieu.

Le volet étude des technosols nécessite d'être approfondi avec le couplage de l'effet chimique dû à la dissolution de certaines particules sous l'effet de l'écoulement de l'eau. Cette dissolution joue un rôle dans l'évolution de particules transportées.

Chapitre 3. Application à l'étude du transport de pollution dissoute en milieux poreux

I. Méthodologie

La pollution par les HAP est souvent associée à une contamination par d'autres polluants métalliques. Cette pollution mixte est le sujet de recherches visant à maîtriser son devenir dans le sol. Il a été démontré que le transport de cette pollution est influencé par plusieurs paramètres tels que le pH du sol, la matière organique (MO) et sa nature, ou la nature même de chaque polluant. Il n'y a pas de tendance généralisée pour tout couple de polluants venant des deux familles. L'état de saturation du sol est un autre paramètre qui vient s'ajouter aux éléments caractérisant cette pollution, important dans la migration et transformation des polluants. Comprendre le transport de pollution mixte sous la condition de sol non saturé représente un défi scientifique.

Il est nécessaire de faire une étude complète de chaque couple (ou groupe) de polluants choisis. L'étude complète demande d'identifier les cinétiques de transformation dans le milieu poreux tels que l'adsorption et de tester différentes compositions de milieux poreux.

Dans cette thématique, la démarche de recherche a porté sur la réalisation d'expérimentations en colonne 1D de sol non saturé. Les travaux se sont déroulés dans le cadre de projets de recherche en coopérations avec la FST (Tunisie) s'appuyant sur des compétences en chimie de leur laboratoire et avec l'ENIM (Tunisie) s'appuyant sur des compétences en transferts. Un travail de master au sein de l'ENISE a fait aussi l'objet d'une partie de ces travaux (RM5).

Les polluants testés sont le plomb seul et le plomb en présence de pyrène. Des tests préliminaires en batch et en colonnes saturées sont effectués afin de déterminer les paramètres d'adsorption dans le cas de mono composant et dans le cas de pollution mixte. Différents types de sols modèles ont été utilisés contenant du sable, de l'argile et de la matière organique. Des expériences en conditions non saturées sont aussi réalisées. Une application de lessivage de sol réel pollué principalement de métaux lourds a été effectuée en faisant varier les vitesses de lessivage. L'étude des colonnes non saturées a été précédée par des expériences de drainage et d'infiltration pour maîtriser la procédure en non saturée et accéder aux paramètres de van Genuchten.

Le Tableau 6 résume l'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour l'investigation de la pollution mixte dans des conditions non saturées.

Tableau 6. Résumé des expériences réalisées dans l'étude de la migration de pollution dissoute

Expériences		Modèles	Polluants	Sols	Objectifs
Sol réel					
Lessivage à flux descendant et à flux ascendant			Principalement du Cd, Cu et Pb	Sols sableux prélevés sur site	Effet de variation de vitesse sur le rendement de lessivage en conditions NS
Sol reconstitué (milieu poreux modèle)					
Colonnes ZNS	θ_α variables	Eq CD + Eq Richards (modèle Van Genuchten)	Pb ²⁺ PYR Pb ²⁺ +PYR	Sable+ argile Sable+ 3 % argile+ MO	Effet de l'état de saturation sur la pollution
	$\theta_\alpha=21\%$				
	$\theta_\alpha=30\%$				
Batch		Isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich)	Pb ²⁺ PYR Pb ²⁺ +PYR	Sable+ 3 % argile+ 0.3 % MO	Cinétique d'adsorption/désorption en batch et en condition de colonne Effet de la présence de MO
Colonnes ZS		Modèle de Thomas Eq CD + TSFO	Pb ²⁺ PYR Pb ²⁺ +PYR	Sable+ 3 % argile+ 1,2 % MO	

Eq CD : équation de Convection-Dispersion

MO: Matière Organique

PYR : pyrène

TSFO : Two-site First Order

Les étapes de travail sur ce sujet sont synthétisées dans le diagramme suivant.

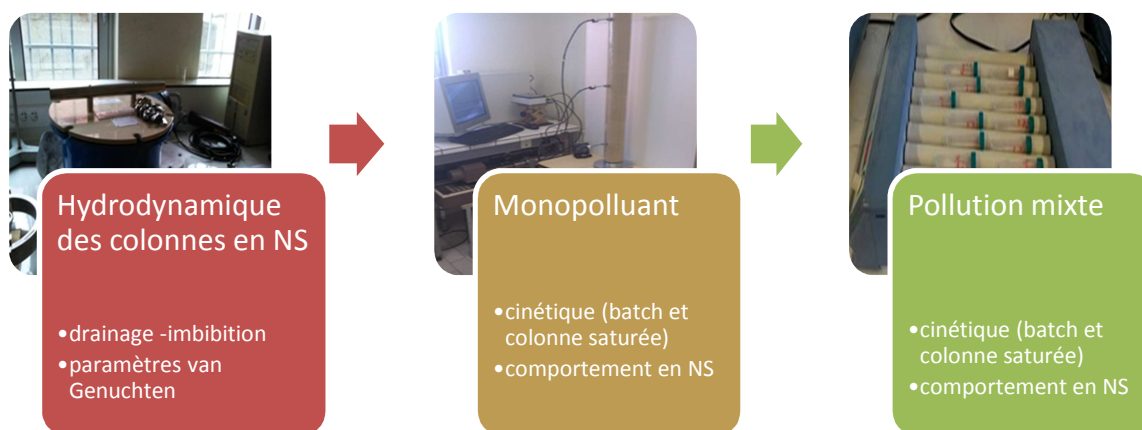


Diagramme 4. Démarche de l'étude de la pollution en sol NS

Cette partie est présentée dans le deuxième projet du **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

Les résultats résumés dans cette partie sont publiés dans les documents suivants : ACL11, ACL5, AE1, ACTI6, ACTN3, COM5, COM3, AFF12 et AFF6. Ainsi que les travaux de master RM5 (Mathlouthi, 2011).

II. Résultats de travaux en pollution mono et multi composés

II.1. Adsorption et désorption du Pb et du pyrène sur sol reconstitué en batch et en colonnes saturées

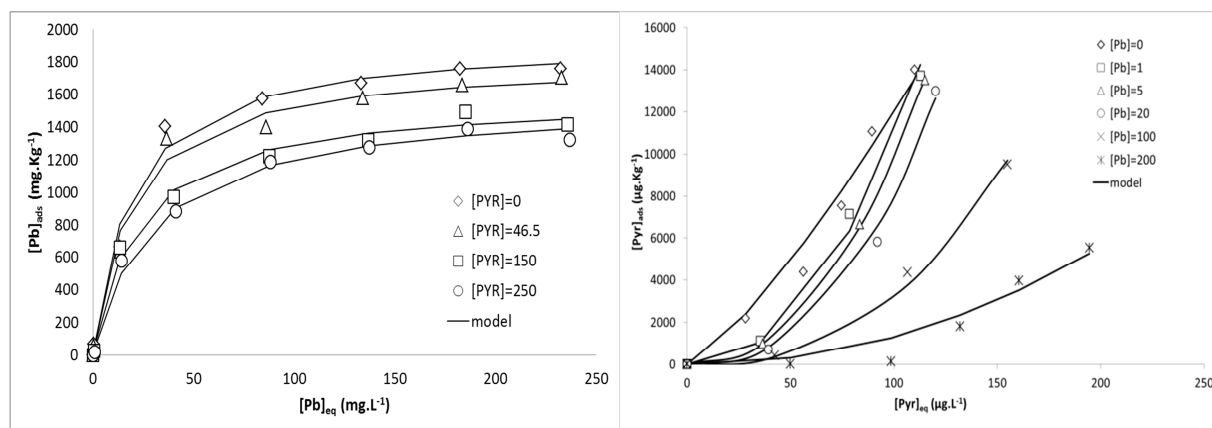
Deux sols ont été reconstitués en laboratoire avec 3 % de Kaolin, et respectivement 96,7 % de sable (Hostun de diamètre moyen 0,38 mm) et 0,3 % de matière organique (terreau Florabella pro horticole) ainsi que 95,8 % de sable plus 1,2 % de matière organique. La solution du pyrène est préparée par dissolution du pyrène solide dans un mélange méthanol-eau (méthanol à 0,5 %) puis

diluée dans de l'eau afin d'obtenir les concentrations souhaitées. La solution de Pb^{2+} a été préparée à partir d'une solution mère de $Pb(NO_3)_2$ de concentration 1 g.L^{-1} (avec la présence du méthanol à 0,5 %). Son pH est ajusté à 6 afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de plomb.

L'échantillon faisant l'objet de ces expériences batch consiste en un mélange de sol (0,1 g) avec 10 cm^3 de solution avec une concentration imposée du pyrène (PYR) et/ou Pb^{2+} . L'ensemble est dilué dans l'eau avec un rapport liquide sur solide $L/S=100$. Après une agitation pendant 24 h, la fraction liquide est récupérée et analysée. Différentes concentrations sont testées pour l'étude de la cinétique du mono composé et de la pollution mixte. Les solutions à la fin des expériences et en sortie de colonnes sont analysées par spectrométrie d'absorption atomique pour le plomb et par spectrophotométrie UV pour le pyrène (à une longueur d'onde de 241 nm).

Les expériences en batch ont abouti à la détermination de paramètres cinétiques selon l'isotherme de Freundlich dans le cas d'adsorption du PYR et selon l'isotherme de Langmuir dans le cas d'adsorption du plomb. Le pH mesuré est de l'ordre de 6 à 6,5 ce qui indique l'existence du plomb sous forme Pb^{2+} . Les équations de ces isothermes sont présentées dans le Tableau 1. Ceci étant, que le polluant soit seul dans le milieu ou en présence de l'autre polluant. L'isotherme de Freundlich et plus précisément la valeur du paramètre $1/n$ dans ce modèle proche de zéro dans notre cas indique que le milieu est hétérogène (Figure 14).

La présence du PYR diminue l'adsorption du Pb. Ces résultats restent propres aux conditions d'expérience appliquées en termes de composition du sol et des concentrations utilisées. En effet, dans la littérature selon les conditions expérimentales des résultats différents sont trouvés : les HAP peuvent dans certains cas augmenter l'adsorption du ML sur le sol (Michel, 2009 ; Zhang *et al.*, 2011).

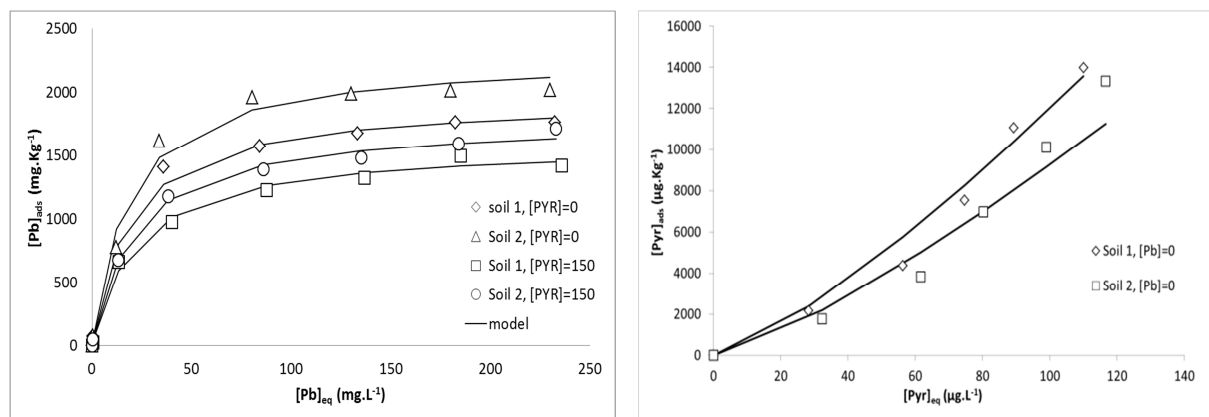


(a) Résultats d'expériences et du modèle Langmuir de l'adsorption du Pb sur sol 1 pour différentes concentrations de PYR [$\mu\text{g.L}^{-1}$] (b) Résultats d'expériences et du modèle Freundlich de l'adsorption du PYR sur sol 1 pour différentes concentrations de Pb [mg.L^{-1}]

Figure 14. Résultats des expériences batch dans le cas du PYR et du Pb

Dans le cas des expériences batch, la présence de matière organique augmente l'adsorption du Pb et diminue l'adsorption du pyrène preuve de la différence des sites d'adsorption pour les deux polluants (Figure 15). En effet, la matière organique a tendance à former des complexes avec le Pb. Plus précisément, l'acide humique forme avec certains métaux et sous certaines conditions des ligands métalliques. La diminution de l'adsorption du PYR avec la matière organique peut être expliquée par le fait que les acides organiques occupent la majorité des sites d'adsorption bloquant ainsi l'adsorption du PYR. Il est à noter que la nature de la matière organique choisie influence ces

résultats. En effet, selon la composition de cette matière organique, d'autres comportements peuvent être observés.



(a) Effet de la matière organique du sol sur l'adsorption du Pb en absence et en présence du PYR [µg.L⁻¹]
 (b) Effet de la matière organique du sol sur l'adsorption du PYR en absence du Pb

Figure 15. Résultats des expériences batch sur l'effet de la matière organique sur l'adsorption du PYR et du Pb

Les expériences en colonnes saturées ont été effectuées sur des lits de 20 g de sol reconstitué de 4,2 cm de longueur et 2 cm de diamètre. Le débit utilisé de la solution d'éluant (eau +méthanol) est de 1,4 mL.min⁻¹. Différentes concentrations sont testées pour le Pb²⁺ et le PYR. Le pH mesuré en sortie de colonne est de l'ordre est entre 5,6 et 7.

Les résultats ont montré que, comme en batch, la présence du pyrène dans la solution à pH neutre diminue l'adsorption du plomb et la présence du plomb diminue l'adsorption du pyrène. D'un autre côté, il est observé une augmentation de l'adsorption du plomb et du pyrène avec l'augmentation du taux de matière organique.

Les expériences en colonne ont été modélisées par le modèle de Thomas (Thomas, 1948) et le modèle de deux sites avec une cinétique du premier ordre (Two-Site First Order TSFO).

Le modèle de Thomas se base sur l'équation de conservation de la masse (paragraphe II.2 du chapitre 1). Le modèle obéit à une cinétique de réaction réversible de second ordre et à un équilibre d'adsorption selon l'isotherme de Langmuir sans dispersion axiale. L'équation exprime le rapport de concentration du polluant ($C_{w,p}$) à sa concentration initiale $C_{w,p}^0$ selon (Eq. 37) :

$$\frac{C_{w,p}}{C_{w,p}^0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}}{Q_w} (q_{0th} M_{ad} - C_{w,p}^0 V_{sol})\right)} \quad \text{Eq. 37}$$

avec k_{Th} constante de Thomas, Q_w le débit de l'écoulement, q_{0th} le la capacité maximum d'adsorption, M_{ad} la masse totale adsorbée dans la colonne et V_{sol} le volume de la solution de polluant traversant la colonne.

La plupart des modèles supposent un transport de contaminant sous des conditions d'équilibre. Le deuxième modèle utilisé dans ce travail prend en compte le non-équilibre de la sorption par l'approche de deux sites avec une cinétique de premier ordre (TSFO) (van Genuchten et Wagent, 1989). L'adsorption est considérée comme instantanée pour une fraction de l'adsorbant A_1 , tandis que l'adsorption A_2 pour les sites restants, est supposée obéir à une cinétique de premier ordre. A l'équilibre, l'adsorption totale est exprimée selon les équations suivantes :

$$A = A_1 + A_{2e} \tag{Eq. 38}$$

$$A = fK_{d,p}C_{w,p} + (1-f)K_{d,p}C_{w,p} \tag{Eq. 39}$$

avec f la fraction des sites à l'équilibre, A_{2e} la fraction A_2 à l'équilibre et $K_{d,p}$ le coefficient de distribution de l'adsorption moyenne dans le sol.

L'équation de convection dispersion devient :

$$\left(1 + \frac{f\rho_w}{\phi} K_{d,p}\right) \frac{\partial C_{w,p}}{\partial t} = D_{w,p} \frac{\partial^2 C_{w,p}}{\partial x^2} - v_w \frac{\partial C_{w,p}}{\partial x} - \frac{k_c \rho_w}{\phi} ((1-f)K_{d,p}C_{w,p} - A_2) \tag{Eq. 40}$$

k_c étant le coefficient cinétique.

Les courbes $\frac{C_{w,p}}{C_{w,p}^0}$ en fonction du temps issues des expériences sur colonnes sont confrontées aux résultats des modèles de Thomas et du modèle TSFO. Une identification inverse est réalisée dans les deux cas pour identifier les paramètres cinétiques. La somme des moindres carrés (Square Sum Error (SSE)) est utilisée pour l'identification des paramètres.

Dans le cas du modèle de Thomas k_{th} et q_{0th} sont ajustés. Dans le cas du modèle TSFO, COMSOL-1D est utilisé pour la simulation numérique de l'équation de convection dispersion avec l'approche TSFO. Q_{max} , $K_{d,p}$, k_c et f sont ajustés.

L'adsorption du plomb est correctement réalisée avec les deux modèles, alors que celle du pyrène est mieux modélisée par la modèle TSFO, ce qui peut être dû à l'importance du transport dans des conditions de non-équilibre ignoré par le modèle de Thomas (Tableau 15).

Tableau 7. Résultats de l'identification paramétrique par les modèles de Thomas et TSFO en cas de pollution monocomposé et de pollution mixte sur sol 1 et sol 2

<i>Pb</i>	<i>Expérience</i>		<i>Modèle de Thomas</i>			<i>Modèle TSFO</i>			
	Condition	Max. ads. capacity (mg.kg ⁻¹)	k_{th} (L.min ⁻¹ .g ⁻¹)	q_{0th} (mg.kg ⁻¹)	<i>SSE</i>	$K_{d,p}$ (m ³ .kg ⁻¹)	f	k_c (s ⁻¹)	<i>SSE</i>
Sol 1 0.3 % MO	[Pb ²⁺]=200 mg.L ⁻¹	93,7	4,4	92,9	0,154	1,15 10 ⁻³	0,842	1,41 10 ⁻⁴	0,047
	[Pb ²⁺]=200 mg.L ⁻¹ [PYR]= 150 µg.L ⁻¹	78,3	6,11	78	0,050	1,04 10 ⁻³	1	0,017	0,026
Sol 2 1.2 % MO	[Pb ²⁺]= 200 mg.L ⁻¹	160,4	2,6	100	0,134	1,29 10 ⁻³	1	0,019	0,046
	[Pb ²⁺]= 200 mg.L ⁻¹ [PYR]= 150 µg.L ⁻¹	134,4	3	70	0,034	1,26 10 ⁻³	0,416	0,94 10 ⁻⁴	0,004
<i>PYR</i>	<i>Expérience</i>		<i>Modèle de Thomas</i>			<i>Modèle TSFO</i>			
	Condition	Max. ads. capacity (µg.kg ⁻¹)	k_{th} (L.min ⁻¹ .g ⁻¹)	q_{0th} (µg.kg ⁻¹)	<i>SSE</i>	$K_{d,p}$ (m ³ .kg ⁻¹)	f	k_c (s ⁻¹)	<i>SSE</i>
Sol 1 0.3 % MO	[PYR]=250 µg.L ⁻¹	23925	5	26 10 ⁸	0,076	0,207	0,082	0,23 10 ⁻⁴	0,008
	[PYR]=150 µg.L ⁻¹	5020	62	1000	0,378	0,046	0,076	1,49 10 ⁻⁴	0,092
	[Pb ²⁺]= 200 mg.L ⁻¹ [PYR]= 150 µg.L ⁻¹	3812	140	100	0,086	0,017	0	0,34 10 ⁻⁴	0,036
Sol 2 1.2 % MO	[PYR]= 250 µg/L	47755	2,5	57000	0,116	0,316	0,003	0,19 10 ⁻⁴	0,138
	[PYR]= 150 µg.L ⁻¹	15190	9,6	13000	0,157	0,132	0,074	0,3 10 ⁻⁴	0,030
	[Pb ²⁺]= 200 mg.L ⁻¹ [PYR]= 150 µg.L ⁻¹	9324	6,5	6500	0,725	0,103	0,064	8,65 10 ⁻⁴	0,044

II.2. Adsorption et désorption du Pb et du PYR sur sols reconstitué en colonnes non saturées

Les expériences en colonnes non saturées ont été effectuées sur des sols reconstitués en suivant les étapes de sorption et de désorption. Deux colonnes sont utilisées l'une de 1 m de hauteur et de 9 cm de diamètre intérieur et l'autre est de 20 cm de hauteur sur 7 cm de diamètre intérieur. Le pH mesuré en sortie de colonne est de l'ordre est entre 5,6 et 7.

Comme dans le cas de la colonne saturée, les résultats montrent que le pyrène inhibe l'adsorption du Pb dans le sol et le Pb inhibe l'adsorption du pyrène dans le sol. La désorption du Pb quant à elle est plus importante en présence du pyrène et la désorption du pyrène est moins importante en présence du Pb (Figure 16).

L'influence de l'état de saturation sur le rendement de sorption et de désorption est mise en évidence à travers les résultats issus de colonnes à différentes saturations (Figure 17). Une plus faible saturation permet un moindre accès aux pores. Comme observé dans la partie transport de microparticules, les écoulements en milieu non saturé suivent des chemins préférentiels. Le palier est alors atteint plus rapidement quel que soit le polluant étudié.

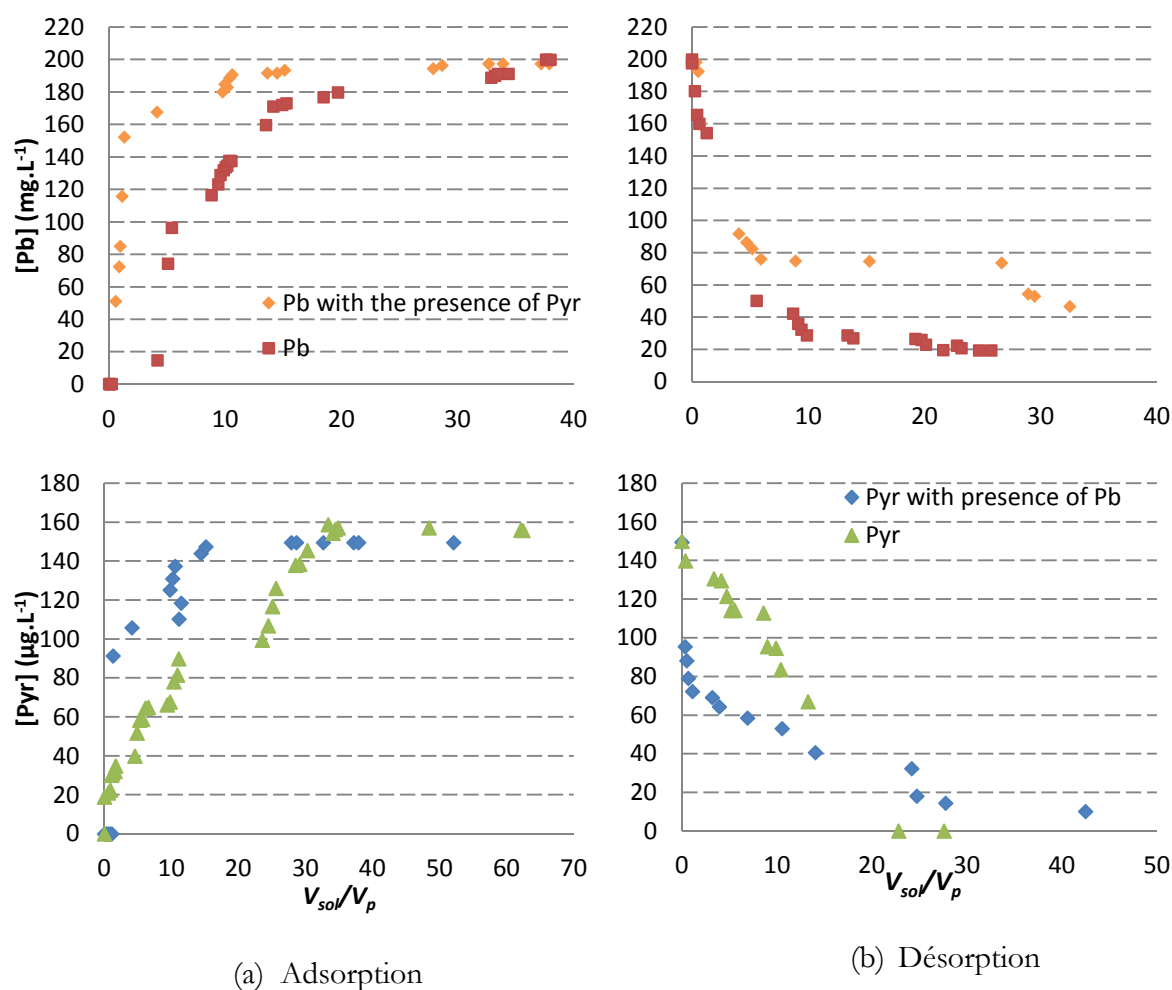


Figure 16. Adsorption et désorption du Pb en présence et en absence du PYR en condition NS à $\theta=30\%$

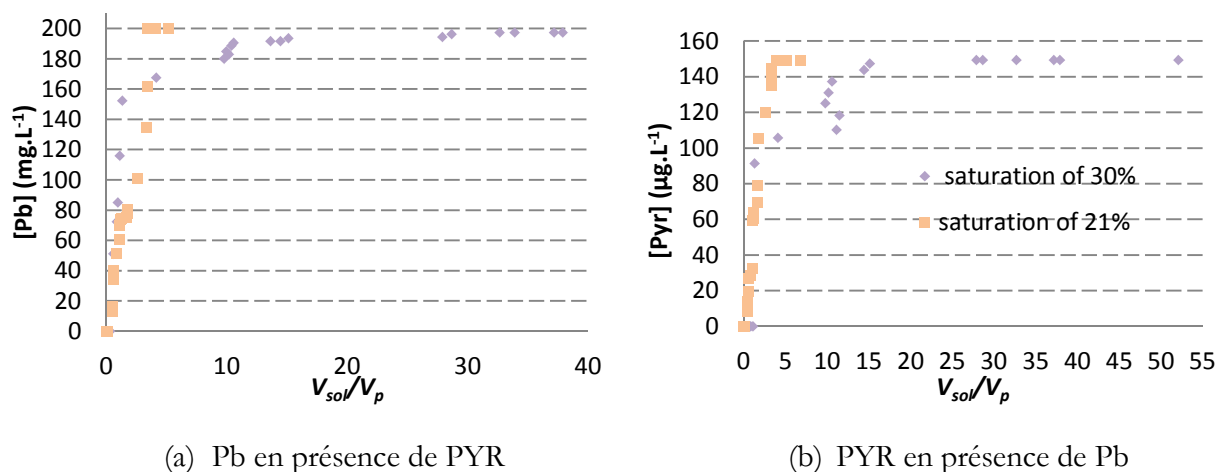


Figure 17. Adsorption mixte à différents degrés de saturation

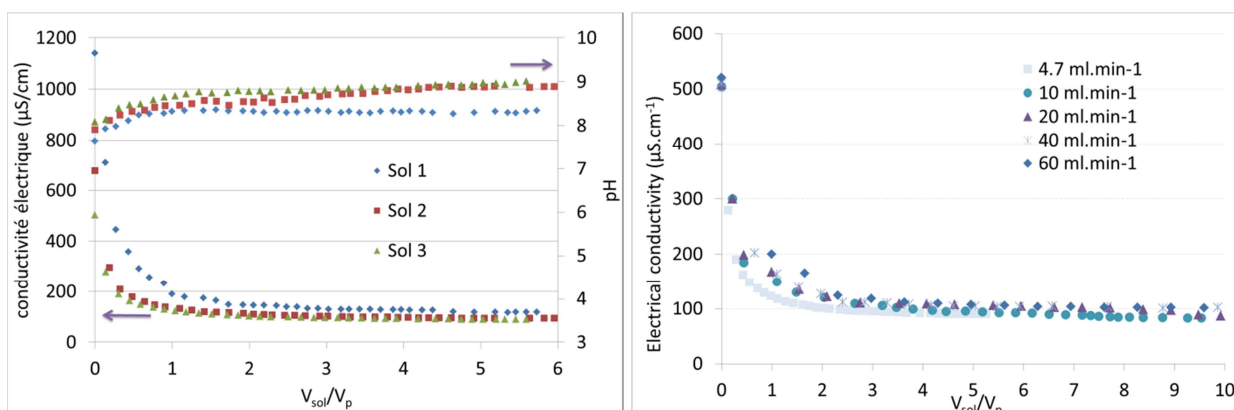
II.3. Lessivage d'un sol réel pollué

Une des applications de l'écoulement réactif en milieu non saturé est le lessivage des sols. Un phénomène naturel que nous rencontrons dans un sol suite aux différents épisodes pluviaux. Il s'agit aussi d'une technique de dépollution souvent utilisée avec un réactif pour améliorer le lessivage. Dans mes travaux, des échantillons de sol pollué sont prélevés sur un site d'une ancienne station-service. La pollution détectée est majoritairement en métaux lourds, plus précisément du Cadmium (Cd) à 0,5 mg.kg⁻¹, du cuivre (Cu) à 46 mg.kg⁻¹, du mercure (Hg) à 1 mg.kg⁻¹ et du Plomb (Pb) à 120 mg.kg⁻¹. Les échantillons ont été prélevés à différentes profondeurs : 1,5 m (sol 1), 2,3 m (sol 2) et 3,5 m (sol 3). Des expériences en colonne 1D ont été effectuées dans un sens ascendant et dans un sens descendant. Le pH ainsi que la conductivité ont été suivis. Les trois sols sont sableux.

Les expériences réalisées dans un sens ascendant ont montré un meilleur rendement de lessivage que celles dans le sens descendant. Ceci est dû à l'existence de chemins préférentiels dans le cas d'écoulement descendant, diminuant le contact entre l'eau et la matrice solide. L'expérience en sens ascendant amène la colonne à l'état quasi saturé, permettant un échange plus important entre l'eau et le solide. Le pH augmente alors que la conductivité électrique diminue (Figure 18-a). Dans les premiers moments du lessivage un mélange d'éléments minéraux et organiques sont mobilisés, ils sont le résultat du traitement qu'a subi le sol pendant l'étape de préparation (tamisage, séchage). Le système atteint un équilibre qui se traduit par la constance des valeurs de pH et de conductivité. Il n'y a alors plus de fraction mobilisable par lessivage et donc plus de solubilisation ni de désorption possible.

Nous avons pu montrer avec ces travaux l'origine anthropique de la pollution. Les polluants solubilisés pendant l'élution sont plus importants pour le sol prélevé à une profondeur plus faible.

Une variation de débit d'élution est effectuée sur le sol 3 dans le cas d'expériences à flux ascendant. Ces expériences ont montré que l'extraction d'éléments dissous par lessivage est plus importante avec l'augmentation de la vitesse (Figure 18-b). Ceci peut être dû à l'augmentation de la dissolution de certains composés avec la vitesse. Ce résultat non classique est similaire à celui retrouvé par Wehrer et Totsche (Wehrer et Totsche, 2008) qui ont estimé que ce comportement peut être dû à une dissolution importante de certains colloïdes inorganiques. Une analyse des métaux et sels en sortie de ces colonnes est à réaliser pour mieux identifier la source de ces résultats.



(a) Essais sur les trois sols à différentes profondeurs avec un débit de lessivage de 4,7 ml.min⁻¹ (b) Essais pour le sol 3 à différents débits (3,5 m de profondeur)

Figure 18 . Résultats du lessivage sur sol réel pollué

III. Synthèse

Dans ces travaux, l'étude réalisée est celle de la pollution par le plomb et par le pyrène, seuls et ensemble, sur deux sols reconstitués. L'étude montre les particularités de la migration de chaque polluant seul et l'effet du deuxième composé sur ce transport. Les approches batch, colonne saturée et colonne non saturée ont permis chacune de donner des informations sur le mécanisme d'adsorption dans le milieu considéré selon les modes de contacts solution-polluant. Cette première approche demande à être approfondie afin de vérifier les hypothèses d'adsorption et de transport des polluants. Plus particulièrement l'effet du pH du milieu et l'état de la matière organique (solide ou dissoute) sont à explorer pour comprendre ces mécanismes.

D'autres expériences sont nécessaires afin de quantifier l'apport de chaque paramètre. Un travail de modélisation des résultats trouvés avec les colonnes en conditions non saturées est en cours afin de pouvoir décrire le transport et transferts dans ces conditions.

Le lessivage d'un sol réel a permis d'observer le comportement des composants dissous pour différents débits d'infiltration. Une analyse de la solution en sortie de colonne permet d'identifier les composants lessivés et d'identifier la cinétique de désorption et /ou de dissolution.

La synthèse des travaux sur la pollution des sols est résumée dans le tableau suivant.

Tableau 8. Synthèse des résultats des travaux de l'étude de pollution des sols

Expérience	Modèle
<ul style="list-style-type: none"> - détermination de paramètres cinétiques d'adsorption dans le cas de pollution par Pb et PYR par approche batch et colonne, - pour nos conditions expérimentales (type de sol, concentrations des polluants) la présence du PYR diminue l'adsorption des Pb et vice versa, - la MO augmente l'adsorption des Pb et diminue l'adsorption du PYR pour les expériences batch, mais elle augmente l'adsorption des deux composés en colonnes - l'augmentation du rendement du lessivage par l'eau d'un sol réel pollué avec la vitesse appliquée 	<p>Paramètres optimisés :</p> <ul style="list-style-type: none"> - modèle de Thomas : k_{th} et q_{0th} - l'équation de convection dispersion avec l'approche TSFO : Q_{max}, $K_{w,p}$, k_c et f

Chapitre 4. Application à l'étude de dépollution des sols par extraction sous pression réduite et extraction multiphasique

I. Méthodologie

Dans cette partie, je m'intéresse à deux techniques de dépollution des sols : extraction sous pression réduite (Soil Vapor Extraction SVE) et extraction multiphasique (Multiphase Extraction MPE). Ce sont des méthodes utilisées pour la dépollution des COV et des hydrocarbures halogénés et non halogénés. La SVE est appliquée en zone non saturée et la MPE est appliquée pour les deux zones saturée et non saturée. Ici, j'avais comme objectif de mieux évaluer les modifications que subissent certains paramètres des modèles physiques décrivant ces techniques. Une bonne évaluation des paramètres permet d'avoir une validation des modèles. Un stage de master (RM2) et deux thèses (RT1 et RT4) en collaboration avec le LGCIE-INSA Lyon ont fait l'objet de cette partie.

Afin d'étudier les paramètres importants dans la modélisation de ces procédés, une installation pilote de laboratoire, une cellule de mesure 2D et des colonnes 1D ont été utilisées. Les points suivants ont été traités:

- maîtriser l'évolution de la perméabilité du sol pendant le traitement SVE ;
- comprendre l'influence du rajout d'une couverture de surface sur l'efficacité du procédé SVE et sa relation avec le rayon d'influence du puits ;
- la bonne évaluation du transfert de masse gaz/phase liquide non aqueuse, pendant le traitement.

Dans l'étude de la MPE, le but est d'aboutir à la création d'un modèle numérique et la vérification de son efficacité à travers des étapes de validation de modèles intermédiaires sur des expériences de laboratoire.

La démarche générale de recherche sur cette partie est décrite dans le diagramme suivant :

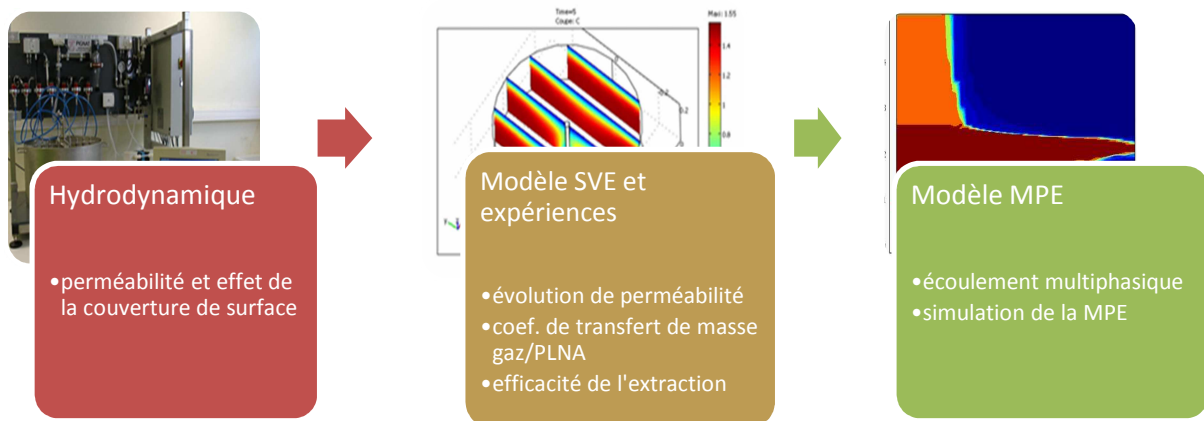


Diagramme 5. Démarche générale d'étude de la dépollution par SVE et MPE

Cette partie est présentée dans le troisième projet du **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les résultats résumés dans cette partie sont publiés dans les documents suivants : ACL10, ACL8, ACL4, AE2, AE3, ACLC2, ACTI8, ACTI6, ACTN3, COM4, COM1 et AFF8 et les travaux de thèses RT1 (Boudouch, 2009) et RT4 (Esrael, 2015) et de Master RM2 (Olejniczak, 2009).

II. Résultats des travaux en dépollution par SVE et MPE

II.1. Etude de la perméabilité de l'air durant l'application de la SVE

La perméabilité à l'air évolue durant le process SVE. La volatilisation des COV des deux phases liquides (eau & Phase Liquide Non Aqueuse « PLNA ») entraîne une diminution du volume des contaminants au cours du temps tout en cédant de l'espace à l'écoulement de l'air au sein du sol. Un dispositif de SVE pilote est mis au point, il permet d'effectuer des expériences en 3D (Figure 20). Un dispositif de colonne 1D est aussi utilisé.

Le dispositif 3D consiste en une cuve en acier inoxydable de 58 cm de diamètre et de 26 cm de hauteur. Au milieu de la cuve, un puits d'extraction est installé afin de créer un écoulement d'air en 3D se rapprochant des systèmes d'extraction sur site. Le puits d'extraction est de 26 cm de hauteur et de 3 cm de diamètre et il est percé sur une longueur de 20 cm avec des trous de 1 mm. Des sondes de mesure de pressions sont installées à différents endroits de la cuve. Le milieu poreux utilisé est composé de sable homogène fin de diamètre moyen 220 μm . Expérimentalement, le confinement consiste en l'ajout d'une couche d'argile au-dessus du lit de sable (Hostun HN 34).

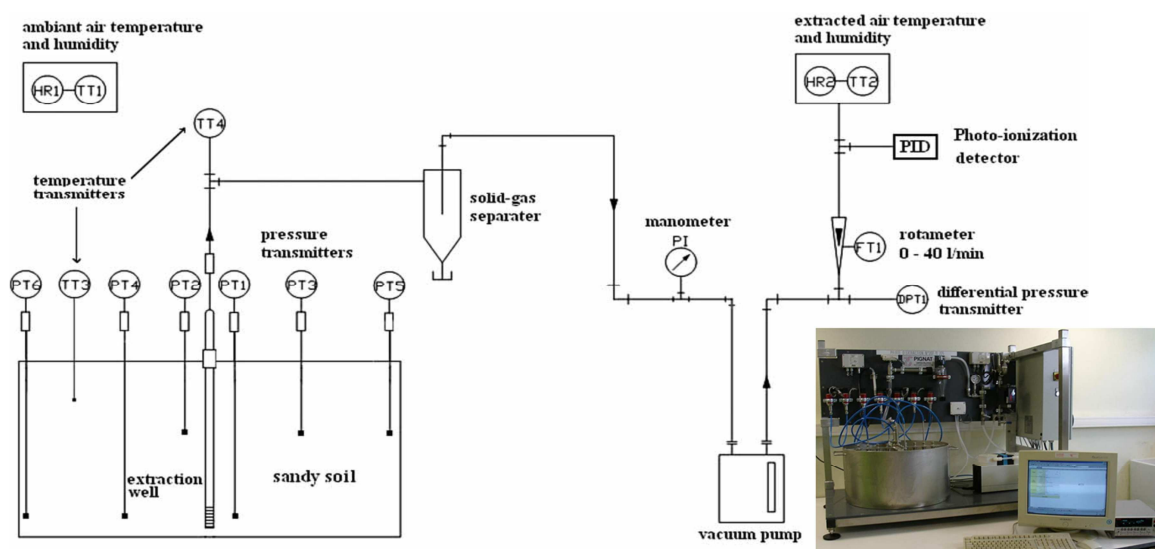


Figure 19. Dispositif expérimental pour l'étude de la SVE

II.1.1. Mesure de perméabilité avec et sans confinement

L'étude ici est basée sur les équations de conservation de masse dans un milieu non saturé (paragraphe III du chapitre 1). La perméabilité est identifiée grâce à la mesure de pression dans les dispositifs expérimentaux et une solution analytique à l'écoulement de l'air. La solution analytique dépend des conditions aux limites.

La modélisation est réalisée avec 2 dimensions axisymétriques avec un régime d'écoulement permanent dans le cylindre ; le milieu est supposé homogène et anisotrope. Deux conditions de sol sont considérées : sans confinement et semi-confiné. Les équations bilan correspondant à ces deux cas en régime transitoire et en régime stationnaire sont résumées dans le Tableau 17.

Tableau 9. Equations bilans et solutions analytiques pour l'application de la SVE sur sol semi-confiné et sur sol sans confinement

Sol non confiné	
Régime stationnaire	
Eq. Bilan (Baehr et Hult, 1991)	$k_{rad} \left[\frac{\partial^2 P^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P^2}{\partial r} \right] + k_z \frac{\partial^2 P^2}{\partial z^2} = 0$
Sol. Analytique (Baehr et Hult, 1991)	$P^2 = P_{atm}^2 + \frac{2eQ_m \mu_g R_{gp} T}{M_g \pi^2 r_w k_{rad} (d_L - d_U)} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m} \left[\frac{\cos\left(\frac{m\pi d_U}{d}\right) - \cos\left(\frac{m\pi d_L}{d}\right)}{\frac{m\pi}{d} K_1\left(\frac{m\pi r_w}{d}\right)} \right] K_0\left(\frac{m\pi r}{d}\right) \sin\left(\frac{m\pi z}{d}\right) \right\}$
Régime transitoire	
Eq. Bilan (Baehr et Hult, 1991)	$k_{rad} \left[\frac{\partial^2 P^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P^2}{\partial r} \right] + k_z \frac{\partial^2 P^2}{\partial z^2} = \frac{\mu_g \theta_g}{P} \frac{\partial P^2}{\partial t}$
Sol. Analytique (Falta, 1996)	$P^2 = P_{atm}^2 - \frac{Q_m R_{gp} T \mu_g}{M_g \pi^2 k_{rad} (d_L - d_U)} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{m} \left[\cos\left(\frac{m\pi d_U}{d}\right) - \cos\left(\frac{m\pi d_L}{d}\right) \right] \sin\left(\frac{m\pi z}{d}\right) \right\} W(u, \beta)$
Sol semi-confiné	
Régime stationnaire	
Eq. Bilan	$k_{rad} \left[\frac{\partial^2 P^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P^2}{\partial r} \right] + k_z \frac{\partial^2 P^2}{\partial z^2} = 0$
Sol. Analytique (Baehr et Joss, 1995)	$P^2 = P_{atm}^2 + \frac{2deQ_m \mu_g R_{gp} T}{M_g \pi r_w k_{rad} (d_L - d_U)} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos\left(\frac{q_n (d-z)}{d}\right) K_0\left(\frac{q_n r}{de}\right) \right\}$
Régime transitoire	
Eq. Bilan	$k_{rad} \left[\frac{\partial^2 P^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial P^2}{\partial r} \right] + k_z \frac{\partial^2 P^2}{\partial z^2} + \frac{k_z'}{dd'} (P_{atm}^2 - P^2) = \frac{\mu_g \theta_g}{P} \frac{\partial P^2}{\partial t}$
Sol. Analytique (Baehr et Hult, 1991)	$P^2 = P_{atm}^2 - \frac{Q_m \mu_g R_{gp} T}{2\pi M_g k_{rg} k_{rad} d} W(u, \beta_1) - \frac{Q_m \mu_g R_{gp} T}{\pi^2 M_g k_{rg} k_{rad} (d_L - d_U)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left[\sin\left(\frac{n\pi d_L}{d}\right) - \sin\left(\frac{n\pi d_U}{d}\right) \right] \cos\left(\frac{n\pi z}{d}\right) W(u, \beta_2)$

Dans les expressions du Tableau 17, les paramètres pression, perméabilité... sont écrits pour la phase gaz, où r la distance radiale à partir du centre du puits d'extraction, z la distance verticale en dessous de la surface du sol, k_{rad} et k_z respectivement les perméabilités radiale et verticale intrinsèques, d l'épaisseur de la zone non-saturé du sol à partir de la base de la couverture, d_U la distance de la base de la couverture jusqu'au sommet de la partie perforée du puits, d_L la distance

de la base de la couverture jusqu'au sommet de la partie perforée du puits, d l'épaisseur de la couverture imperméable, r_w le rayon du puits, Q_m le débit massique, K_0 et K_1 sont respectivement l'ordre zéro et le premier ordre modifiés des fonctions de Bessel de deuxième degré.

$$m = n - \frac{1}{2}, \quad u = \frac{r^2 \theta_g \mu_g}{4P_{atm} k_{rad} t}, \quad \alpha_n = \frac{\sin\left(\frac{q_n(d-d_U)}{d}\right) - \sin\left(\frac{q_n(d-d_L)}{d}\right)}{q_n^2 K_1\left(\frac{q_n r_w}{de}\right) (e' + \sin^2 q_n)}$$

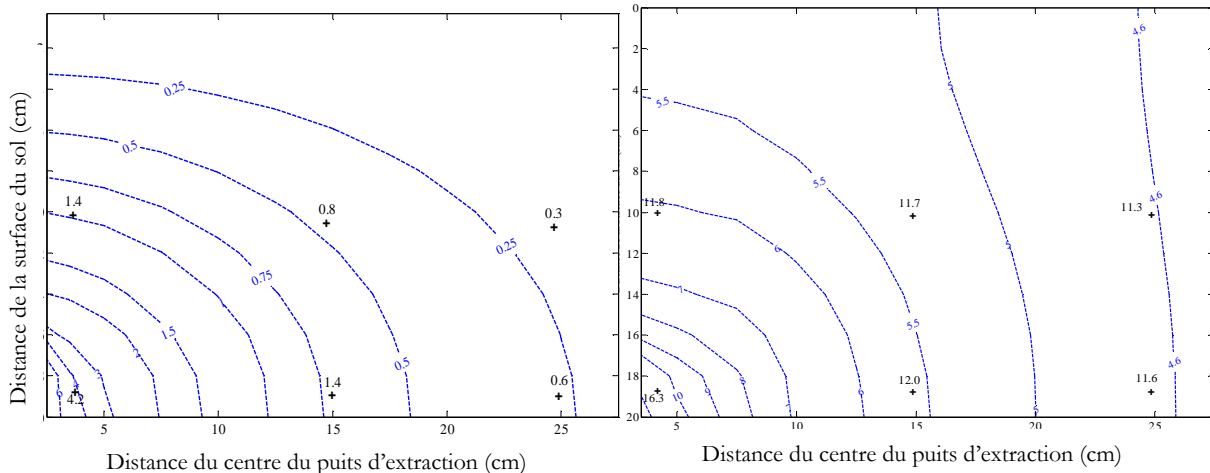
$W(u, \beta)$ est la fonction de Hantush définie par $W(u, \beta) = \int_u^\infty \frac{1}{y} \exp\left\{-y - \frac{\beta^2}{4y}\right\} dy$

$$e = \left(\frac{k_{rad}}{k_z}\right)^{1/2}, \quad \beta = r \left[\frac{k_z}{k_{rad}} \left(\frac{m\pi}{d}\right)^2\right]^{1/2}, \quad e' = \frac{k_z' d}{k_z d'}, \quad \beta_1 = \left(\frac{k_z'}{k_{rad} d d'}\right)^{1/2}, \quad \beta_2 = r \left(\frac{k_z}{k_{rad}} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 \frac{k_z'}{k_{rad} d d'}\right)^{1/2}$$

avec k_z' la perméabilité effective verticale de la couverture imperméable.

Le travail a consisté à modéliser les résultats expérimentaux à travers ces solutions analytiques. Par identification inverse en utilisant la fonction de minimisation du Root-Mean-Square Error « RMSE » des pressions radiales et transversales k_{rad} et k_z sont déduites. Les expériences ont été effectuées pour 4 débits : 20,3 ; 24 ; 27,7 et 30,1 L.min⁻¹ dans le cas de sol semi-confiné et de sol non confiné.

L'utilisation de solution analytique en écoulement stationnaire non confiné est une méthode appropriée pour la détermination de la perméabilité à l'air dans des conditions du pilote. L'utilisation de mesure de pression dans des conditions stationnaire et ouverte, donne les valeurs moyennes de la perméabilité radiale et verticale (Figure 20-a). L'utilisation de solutions analytiques semi-confinées n'est pas adéquate pour l'estimation de la perméabilité puisque des différences significatives ont été observées entre les résultats simulés et observés (Figure 20-b).



(a) Sol ouvert

(b) Sol semi-confiné

Figure 20. Comparaison entre les valeurs de pression (mbar) mesurées (+) et calculées (lignes) en régime stationnaire (débit volumique $Q_{vw} = 30,1$ L.min⁻¹)

Les expériences en colonne 1D ont donné en appliquant la loi de Darcy, une perméabilité de l'ordre de $9,09 \cdot 10^{-7}$ cm². Les résultats trouvés en utilisant le modèle stationnaire pour un sol ouvert sont en accord avec les valeurs de la perméabilité trouvées en utilisant la colonne unidirectionnelle. La perméabilité à l'air est sous-estimée quand des solutions de conditions de régime transitoire

sont utilisées en comparaison avec des méthodes basées sur des solutions de conditions de régime stationnaire. Cela est peut-être dû au fait que le régime transitoire se produit rapidement quand on travaille à l'échelle de laboratoire. Cependant une bonne estimation de la porosité est trouvée par les deux méthodes transitoires (Tableau 10).

Tableau 10. Perméabilité à l'air et porosité (moyennes des 4 expériences)

		k_{rad} (cm ²)	k_z (cm ²)	k_{rad}/k_z	Porosité
Sol non confiné	Régime stationnaire				
	Valeur	9,97 10 ⁻⁰⁷	8,74 10 ⁻⁰⁷	1,15	–
	Ecart-type	4,59 10 ⁻⁰⁹	8,18 10 ⁻⁰⁸	0,101	–
	Régime transitoire				
	Valeur	7,06 10 ⁻⁰⁷	4,93 10 ⁻⁰⁷	1,42	0,482
	Ecart-type	3,01 10 ⁻⁰⁸	1,06 10 ⁻⁰⁸	0,056	8,65 10 ⁻⁰³
Sol semi-confiné	Régime stationnaire				
	Valeur	8,41 10 ⁻⁰⁷	1,20 10 ⁻⁰⁶	0,74	–
	Ecart-type	6,20 10 ⁻⁰⁸	3,09 10 ⁻⁰⁷	0,198	–
	Régime transitoire				
	Valeur	2,30 10 ⁻⁰⁷	1,51 10 ⁻⁰⁷	1,66	0,451
	Ecart-type	4,60 10 ⁻⁰⁹	6,04 10 ⁻⁰⁸	0,541	1,15 10 ⁻⁰³

II.1.2. Influence de la couverture d'argile

Au cours de cette étude, il a été prouvé que les couvertures de surface peuvent être employées pour deux vocations. Tout d'abord, elles limitent les courts-circuits d'air qui se produisent dans le voisinage de l'extraction de puits. Deuxièmement, elles augmentent le rayon d'influence d'un système d'extraction en modifiant la géométrie du flux d'air. La comparaison des lignes de courant obtenues en milieu ouvert et semi-confiné montre que les couvertures de surface ont tendance à empêcher l'air de pénétrer dans le sous-sol depuis les voisinages du puits d'extraction et force l'air à s'écouler depuis une plus grande distance. Ce résultat a été confirmé par la comparaison des vitesses d'air obtenues dans les deux cas (Figure 21).

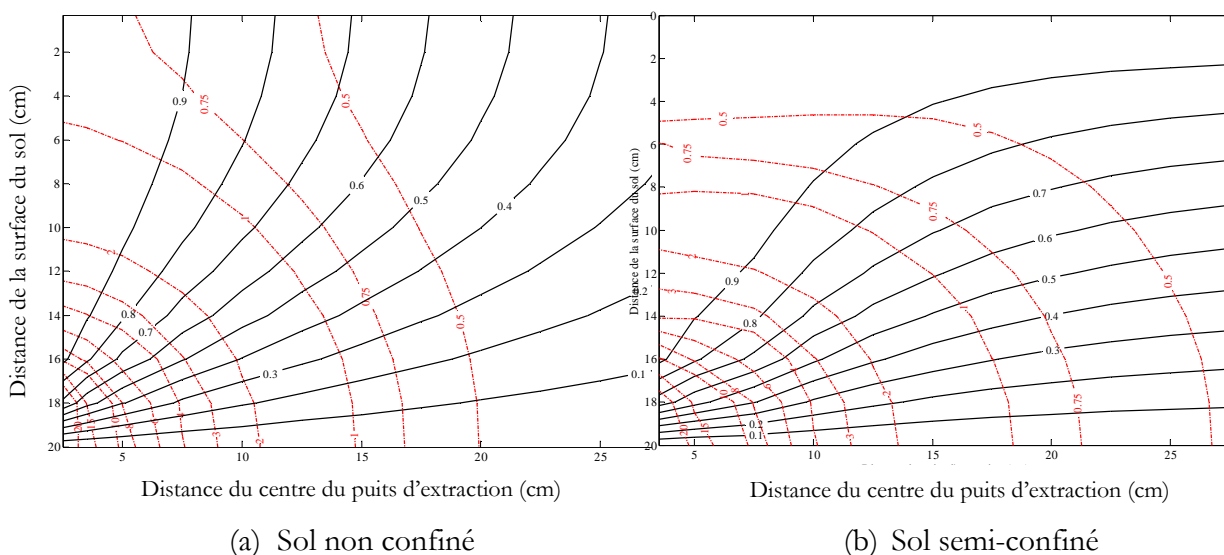


Figure 21. Profil des lignes de courant (lignes noires) et des vitesses de pore (cm.s⁻¹, lignes rouges) ($Q_{vw} = -30,1 \text{ L.min}^{-1}$)

II.2. SVE appliquée sur un sol pollué

II.2.1. Rendement de SVE/Venting

Quatre essais menés sur une colonne 1D simulant la technique SVE et Venting sont réalisés en utilisant du sol sableux, le polluant étant le toluène. La colonne est de 15 cm de hauteur et 10 cm de diamètre interne. L'expérience en essai appelée « Venting » consiste à injecter de l'azote dans la colonne. L'essai dit « SVE » consiste à aspirer de l'air dans la colonne. Les essais effectués sont deux essais SVE avec un lit de sable sec et un lit de sable à faible saturation en imposant un débit fort, ainsi que deux essais de Venting dans les mêmes conditions de sol en imposant un débit cinq fois moins important (Tableau 11).

Tableau 11. Conditions expérimentales des 4 essais SVE/Venting

Conditions	Venting		SVE	
	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4
Masse du sable [g]	1216	1223	1218	1225
Porosité φ [-]	0,4154	0,412	0,4145	0,411
Masse du toluène [mg]	8397,7	8339,5	8301,1	8413
Saturation en Toluène [-]	0,0297	0,0297	0,0294	0,03
Masse de l'eau [mg]	0	24424	0	24535,3
Saturation en eau [-]	-	0,0755	-	0,076
Débit de l'air [mL.min ⁻¹]	591	604	3183	3203
Température du sol [°C]	20,8±0,6	20,3±0,6	19,8±0,6	19,3±0,6
Concentration à la saturation [mg .L ⁻¹]	114,5	111,7	108,9	106,2

Les résultats expérimentaux ont montré l'effet de la présence de l'eau qui diminue le rendement de l'extraction. L'effet de dilution est observé pour les sols à débit de gaz plus important (essais 3 et 4) où la concentration en sortie est à 70 % alors qu'elle est de 91 % dans le cas des sols à fort débit de gaz (essais 1 et 2). En effet, en augmentant le débit et donc les vitesses dans les pores, cela augmente aussi l'évaporation (le coefficient de transfert de masse) selon les relations de Wilkins *et al.* (Wilkins *et al.*, 1995) et Yoon *et al.* (Yoon *et al.*, 2002), mais l'augmentation est moins importante que celle due à la convection qui emporte le polluant vers la sortie.

Le rendement est meilleur pour le débit faible avec un sable sec (essai 1). Il diminue un peu avec l'augmentation de la saturation (essai 2) et le débit (essai 3). Cela peut s'expliquer par l'accessibilité de l'air aux pores (pour la saturation), et au fait que le temps nécessaire à la diffusion est plus important pour les débits faibles.

Zhao et Zytner (Zhao et Zytner, 2008) ont défini une nouvelle méthode d'estimation du temps optimal d'arrêt d'un système d'extraction. Cette méthode est basée sur les courbes d'extraction (concentration des polluants dans l'air extrait en fonction du temps) obtenues par modélisation du système de décontamination. A partir de l'observation de ces courbes, Zhao et Zytner (Zhao et Zytner, 2008) suggèrent que le temps optimal d'arrêt est lié à l'efficacité du système qui évolue dans le temps en fonction du taux de décontamination instantané.

L'efficacité du système de décontamination Ef [%] au temps t est définie comme étant le rapport de la pente relative de la courbe d'extraction sur le temps (Eq. 41).

$$Ef = \frac{R_{el}}{t} \times 100 \quad \text{Eq. 41}$$

En appliquant cette méthode, les résultats montrent que le gain du rendement après ces temps identifiés est de moins de 1 % de la totalité de la masse extraite pendant l'extraction continue pour un temps d'extraction deux à trois fois plus important (Figure 22-b). D'un autre côté, lorsque le système est arrêté, un accroissement de la concentration est observé en reprenant l'extraction. Pendant cette période d'arrêt, le toluène continue de passer à l'état de gaz et à diffuser dans le sol, et sa concentration augmente. La concentration à ce point pour l'essai 1 est d'environ 18,2 mg.L⁻¹ au lieu de 0,042 mg.L⁻¹ en fin d'extraction (Figure 22-b). D'où l'intérêt d'optimiser cette étape « diffusionnelle » par l'application de « Venting pulsé » ou « Venting en discontinu » conseillé par certains auteurs (Harper *et al.* 1998 ; Kaleris et Croisé 1997 ; Johnson *et al.*, 1994 ; Grathwohl, 1998 ; Smith *et al.*, 1996).

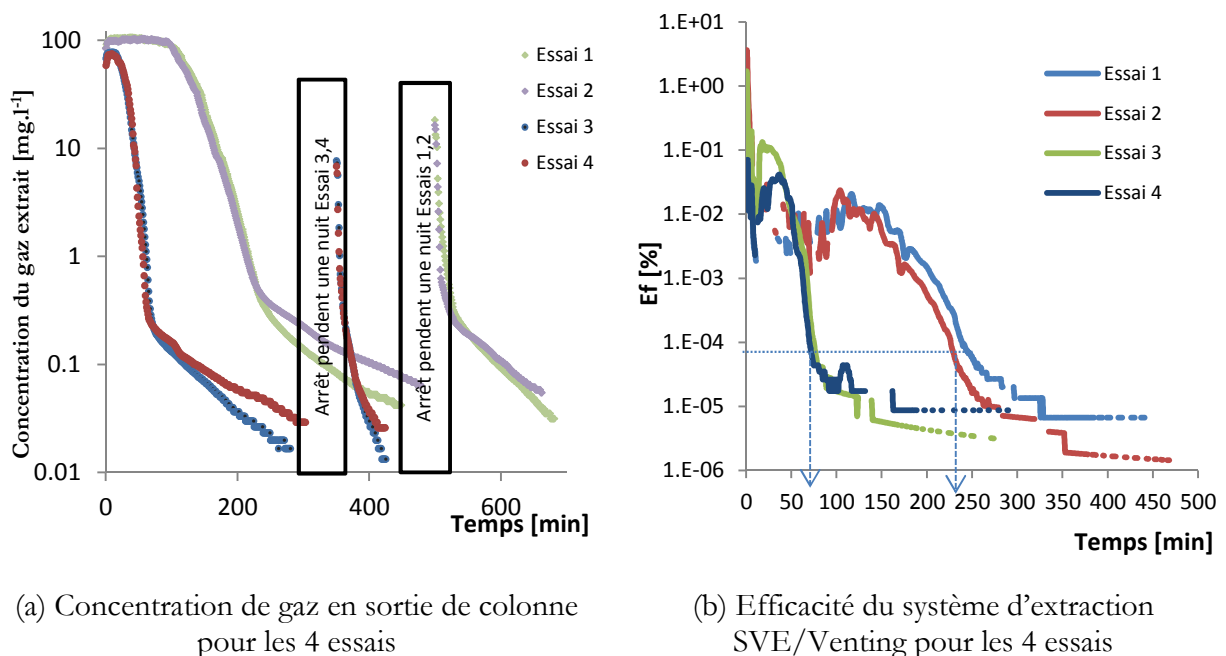


Figure 22. Résultats expérimentaux des essais Venting et SVE

II.2.2. Évolution de la perméabilité en cours d'extraction de COV

L'expérience sur le dispositif 3D est effectuée avec le sable mélangé avec du toluène. Une modélisation sur COMSOL de la cuve et de la colonne 1D est réalisée. Elle se base sur l'équation de conservation de la masse avec le terme de transferts entre phases (Eq. 3). Dans le cadre de cette partie, le sol utilisé est un sable sec. La fraction organique de ce sable étant nulle, il n'y a pas de phénomène d'adsorption ou de dissolution dans la phase aqueuse du sol. Le polluant se trouvera alors soit en phase gazeuse, soit en phase PLNA (en négligeant la phase adsorbée par les particules du sol). Il s'agit dans cette partie de modéliser l'écoulement diphasique (gaz et PLNA). Les équations prises en compte dans le terme Ef des transferts entre phase sont ceux cités dans le paragraphe III.2.1 du chapitre 1. L'écoulement gazeux est décrit par la loi de Darcy dans un contexte diphasique (Eq. 6). L'équation de fermeture du système est la somme des saturations en

gaz et en PLNA égal à 1. Les conditions aux limites imposées dans la géométrie permettent de simuler une opération d'extraction.

L'évolution de la perméabilité à l'air en fonction du degré de saturation du sol est évaluée par un modèle empirique (Eq. 42). L'expérience réalisée dans ce cas est celle avec du sable à différents degrés de saturation en eau (en remplacement de PLNA). La corrélation trouvée à partir des résultats expérimentaux est comparée à deux autres corrélations de la littérature. Les équations liant la perméabilité relative à la saturation en liquide de Falta *et al.* (Falta *et al.*, 1989), (Eq. 43) et Stylianou et DeVantier (Stylianou et DeVantier, 1995) (Eq. 44) ont été déterminées en réalisant des expériences sur des colonnes unidirectionnelles :

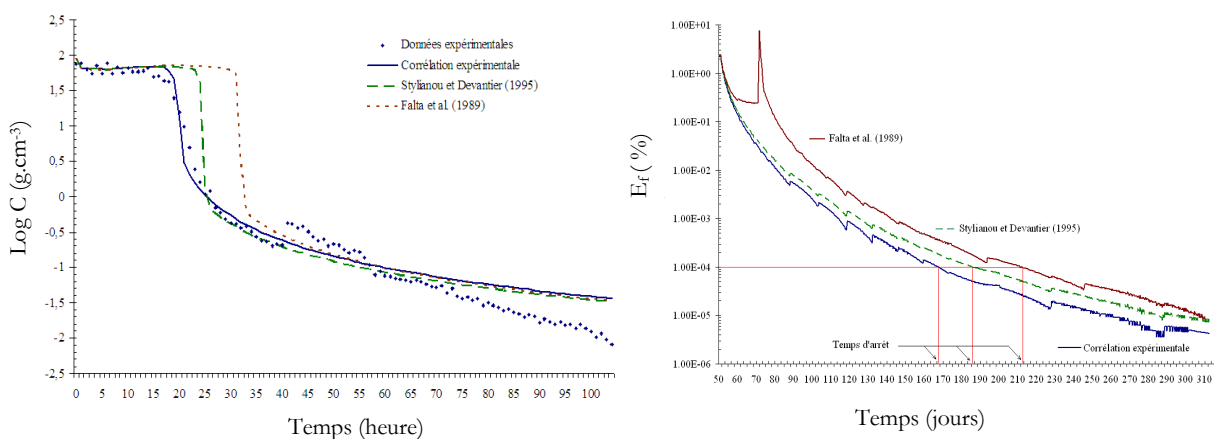
$$k_r = 26,566S^3 - 17,307S^2 + 1,109S + 1 \tag{Eq. 42}$$

$$k_r = (1 - S)^3 \tag{Eq. 43}$$

$$k_r = 1.105 - 2.576S + 1.577S^2 \tag{Eq. 44}$$

Une différence est observée entre les perméabilités relatives à l'air mesurées et calculées, notamment pour les faibles saturations en eau. L'importance de l'estimation correcte de la perméabilité relative est par la suite suivie en comparant les vides et les courants calculés en utilisant la perméabilité mesurée et les perméabilités estimées avec les deux corrélations testées. Les résultats montrent qu'une mauvaise évaluation peut engendrer des erreurs significatives dans la conception d'un système SVE (Figure 23-a).

L'influence du changement de la perméabilité à l'air sur la capacité de prédiction d'un modèle mathématique de SVE est évaluée en utilisant cette notion d'efficacité du système (Eq. 41). Une différence significative entre les courbes simulées en utilisant la relation proposée et en utilisant les relations de la littérature est observée (Figure 23-b). Une caractérisation inadéquate du changement de la perméabilité durant le procédé peut générer une erreur significative dans l'estimation du taux de dépollution et de l'estimation du temps optimal de réhabilitation.



(a) Concentration en toluène dans le gaz extrait pour le pilote ($Q_{vw}=22 \text{ l.min}^{-1}$, Saturation du toluène =10 %)

(b) Efficacité du système d'extraction E_f en fonction du temps

Figure 23. Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de simulation en utilisant les trois corrélations

II.2.3. Identification du coefficient de transfert de masse gaz-PLNA

L'efficacité de la SVE dépend principalement des paramètres de transferts de masse. Des études récentes ont montré que la notion du rayon d'influence d'un système d'extraction, basée sur la valeur du vide atteint, est mal définie et que le dimensionnement d'un système de dépollution par extraction sous pression réduite devrait se faire en se basant sur l'atteinte d'une vitesse d'air critique au sein de la zone contaminée. Ainsi, la vitesse critique d'air est souvent caractérisée en laboratoire avec des colonnes unidirectionnelles. Le modèle SVE est composé de cinq EDP, la première étant l'équation de continuité appliquée à la phase gaz. Les quatre autres équations sont les équations de conservation de matière des phases gaz, PLNA, aqueuse et phase solide immobile. Les modèles de transferts entre phases sont alors intégrés. Un des paramètres les plus importants à identifier est le coefficient de transfert de masse gaz-PLNA. Plusieurs travaux ont abouti à des relations empiriques. Dans ces travaux, certaines de ces relations ont été utilisées et une nouvelle relation est proposée (Tableau 12).

Tableau 12. Modèles utilisés pour l'évaluation du coefficient de transfert gaz-PLNA

Référence	Equation	Paramètres
Solution numérique de l'équation de conservation de masse	$\varphi(S_g + \frac{S_w}{K_{H\beta}} + \frac{\rho_b S_w K_{d,\beta}}{\varphi K_{H\beta}}) \frac{\partial}{\partial t} C_{g,\beta} + \nabla[q_g C_{g,\beta}] - \nabla[\varphi S_g \overline{D}_{g,\beta} \nabla C_{g,\beta}]$ $= -\varphi \rho_o \frac{\partial}{\partial t} (\omega_{o,\beta} S_o) + Q_g^s + R_{g,\beta}$ l'équation bilan sous hypothèse de l'équilibre local entre phases (LEA)	$\lambda_{\alpha 1-\alpha 2,\beta}^{init}$: coefficient cinétique initial de transfert de masse entre phase α_1 / phase α_2 pour le composé β β_y : constante empirique; S_o^{init} : saturation initiale en phase PLNA.
van Genuchten et Alves (van Genuchten et Alves., 1982)	$\lambda_{o-g,\beta} = \frac{1}{4D_g} \left[\left(U_g - \frac{2\overline{D}_g}{L_c} \ln\left(1 - \frac{C_{g,\beta}}{C_{g,\beta}^{sat}}\right) \right)^2 - U_g^2 \right]$ Solution analytique de l'équation de conservation de masse à l'état stationnaire	ρ_b : masse volumique sèche apparente du solide L_c : Hauteur de la colonne 1D
Wilkins <i>et al.</i> (Wilkins <i>et al.</i> , 1995)	$\lambda_{o-g,\beta}^* = -\frac{q_g}{L_c} \ln\left(1 - \frac{C_{g,\beta}}{C_{g,\beta}^{sat}}\right)$ With $\lambda_{o-g,\beta}^* = \varphi S_g \lambda_{o-g,\beta}$ $\lambda_{o-g,\beta}^* = 10^{-0,5842} D_{g,\beta}^{0,32} U_g^{0,68} d_{50}^{0,36}$	S_o^{init} : saturation initiale en phase PLNA.
van der Ham and Brouwers (van der Ham and Brouwers, 1998)	$\lambda_{o-g,\beta} = \lambda_{o-g,\beta}^{init} \left(\frac{S_o}{S_o^{init}} \right)^{\beta_y}$	a et b paramètres empiriques,
Yoon <i>et al.</i> (Yoon <i>et al.</i> , 2002)	$\lambda_{o-g,\beta}^* = 10^{-0,4221} D_{g,\beta}^{0,38} U_g^{0,62} d_{50}^{0,44}$	S_o^{ref} : saturation de référence en PLNA.
Zhao (Zhao, 2007)	$\lambda_{o-g,\beta} = a \left(\frac{S_o}{S_o^{init}} \right)^b$	S_o^{ref} : saturation de référence en PLNA.
Esrael <i>et al.</i> (AE2)	$\lambda_{o-g,\beta} = \begin{cases} \lambda_{o-g,\beta}^{init} & ; S_o > S_o^{ref} \\ \lambda_{o-g,\beta}^{init} \left(\frac{S_o}{S_o^{ref}} \right)^{\beta_y} & ; S_o \leq S_o^{ref} \end{cases}$	

II.2.3.1. Modèle pour la détermination du coefficient de masse à saturation variable

Une partie du travail a consisté à tester des modèles de détermination du coefficient de transfert de masse. Les quatre essais SVE/Venting ont été modélisés avec cinq modèles de transfert: La résolution de l'équation bilan se basant sur le LEA, la solution analytique de [van Genuchten \(van Genuchten et Alves, 1982\)](#), les expressions empiriques de [Wilkins et al. \(Wilkins et al., 1995\)](#) et de [Yoon et al. \(Yoon et al., 2002\)](#) ainsi que l'expression proposée qui prend en compte la saturation de PLNA (Tableau 12).

Les résultats montrent que la dispersion hydrodynamique ne peut être négligée dans l'estimation du coefficient du transfert de masse et en particulier pour les faibles vitesses d'écoulement. En effet les modèles de solution de l'équation bilan de masse en négligeant la dispersion ainsi que les modèles de Wilkins et de Yoon négligeant la dispersion décrivent mal les résultats expérimentaux. Le modèle proposé a la capacité de simuler avec une bonne concordance l'étape de diffusion (tailing effect) (Figure 24). Ce modèle a l'avantage de séparer les deux étapes d'évaporation et de diffusion par la condition ajoutée, et de libérer le modèle de la saturation initiale, qui n'est pas applicable dans le procédé de la MPE. Par contre la difficulté dans le modèle est de déterminer la valeur de S_o^{ref} , qui doit être déterminée expérimentalement.

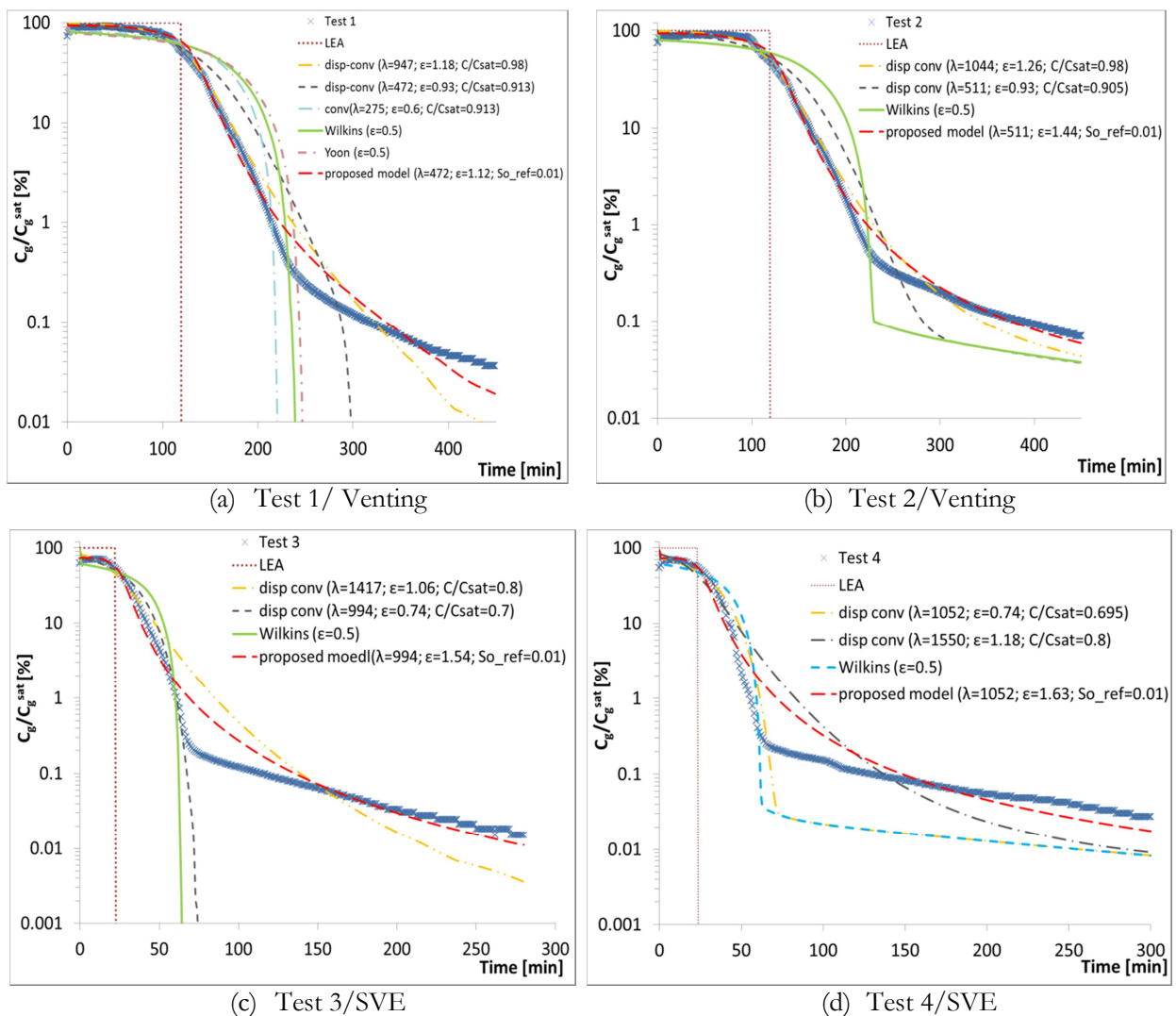


Figure 24. Résultats expérimentaux et de modélisation des tests Venting et SVE

II.2.3.2. Validité des résultats en colonne 1D dans un contexte 3D

Des travaux de vérification de la validité de l'utilisation des résultats d'une colonne 1D pour une application en 3D sont entrepris. Un modèle numérique simulant l'écoulement multiphasique et le transport de contaminant sous des conditions de transfert de masse de non-équilibre transitoire est développé. La colonne utilisée ici à 30 cm de hauteur et 8 cm de diamètre interne.

Les résultats montrent que les paramètres de transfert de masse en colonne 1D utilisant l'approche de Zhao (Zhao, 2007), sont plus importants que les valeurs trouvées avec l'expérience 3D (Tableau 12). Des analyses quantitatives des résultats expérimentaux montrent qu'il y a des limitations de transfert de masse en 3D. Le coefficient de transfert de masse est lié à la distribution de la vitesse de l'air en 3D. En conséquence, les coefficients de transfert de masse ne sont pas propres à une seule valeur de la vitesse de l'air comme c'est le cas pour des colonnes 1D.

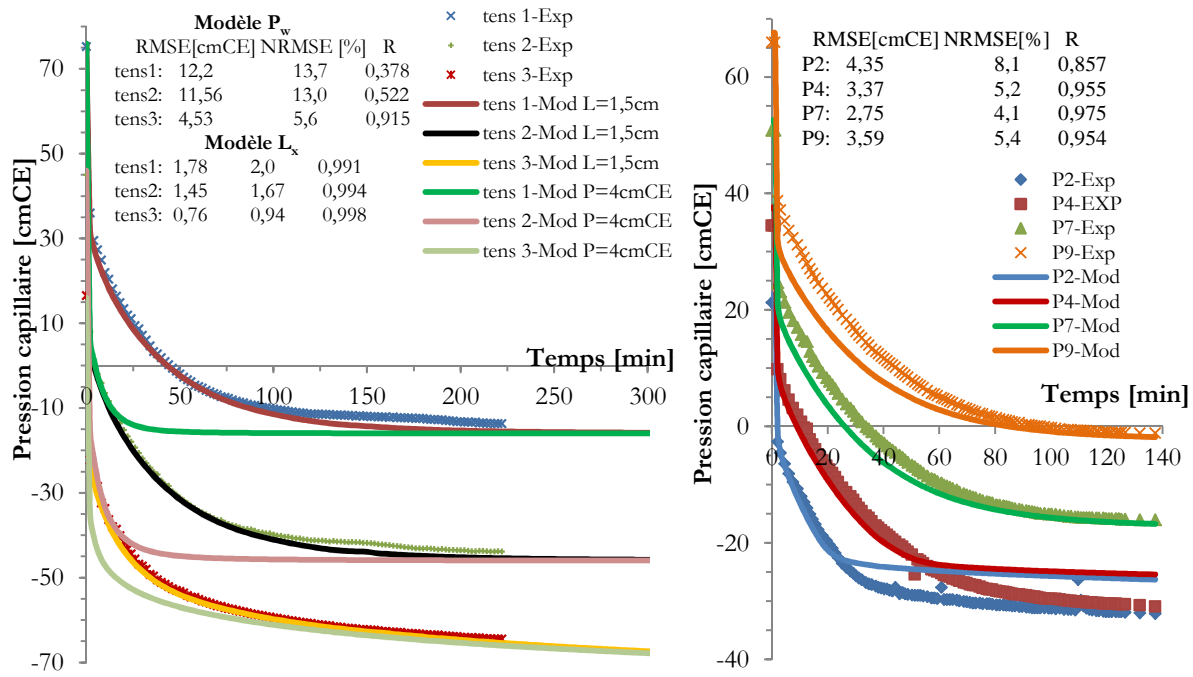
II.3. Modèles d'écoulement multi phase

II.3.1. Ecoulement diphasique

Des expériences de drainage dans la colonne 1D réalisées au laboratoire ont permis la vérification d'un modèle traitant l'écoulement diphasique. L'écoulement diphasique dans la colonne de drainage est simulé par résolution des équations d'écoulement pour deux phases (aqueuse et gazeuse) et comparé aux résultats d'expérience sur le sable HN34.

Deux équations de continuité de deux phases sont utilisées dans ce modèle à l'aide des deux équations EDP couplées. Pour coupler les deux équations et simuler l'effet capillaire entre les deux phases, le modèle de van Genuchten–Mualem est utilisé (paragraphe III.1.1 du chapitre1). Le modèle a ainsi permis d'estimer des paramètres tels que : le débit à la sortie de la cellule, le volume drainé cumulé, la saturation, la charge hydraulique et la pression capillaire à différents endroits de la cellule.

Ce travail a permis notamment de montrer l'importance du choix des conditions aux limites de la sortie. Ceci a été réalisé à travers la vérification de l'utilisation de la condition à la sortie d'eau d'une pression constante type Dirichlet P_w et un débit de drainage variable traduit par une condition type Neumann (terme L_x : résistance à l'écoulement) (Figure 25-a). Cette vérification a été confirmée par l'utilisation des résultats d'expériences de drainage sur une cellule 2D de type Hele-Shaw équipée de capteurs pour mesurer les saturations et les pressions à différents endroits issues de la littérature (Neumann, 1992). Une bonne concordance des résultats de modélisation avec ceux mesurés est observée (Figure 25-b).



(a) Drainage colonne 1D

(b) Drainage cellule 2D

Figure 25. Pressions des tensiomètres en fonction du temps

II.3.2. Ecoulement triphasique

Une expérience d'infiltration du toluène dans un sable sur cellule 2D est réalisée au laboratoire. Des résultats issus de la littérature (Neumann, 1992) sur le même type de cellule avec l'infiltration du Soltrol (huile isoparaffinique) sur un lit de sable sont aussi utilisés pour vérifier la cohérence et la pertinence du modèle d'écoulement multiphasique testé. Le modèle utilisé comporte trois équations de continuité des phases PLNA, aqueuse et gazeuse. Le système de fermeture utilisé est celui décrit dans le paragraphe III.1.2 du chapitre 1.

Une bonne concordance est trouvée sur la pression et pendant l'infiltration du Soltrol sur la saturation (Figure 26). La comparaison visuelle entre les résultats de l'expérience d'infiltration du toluène et du modèle donne aussi une bonne concordance (Figure 27).

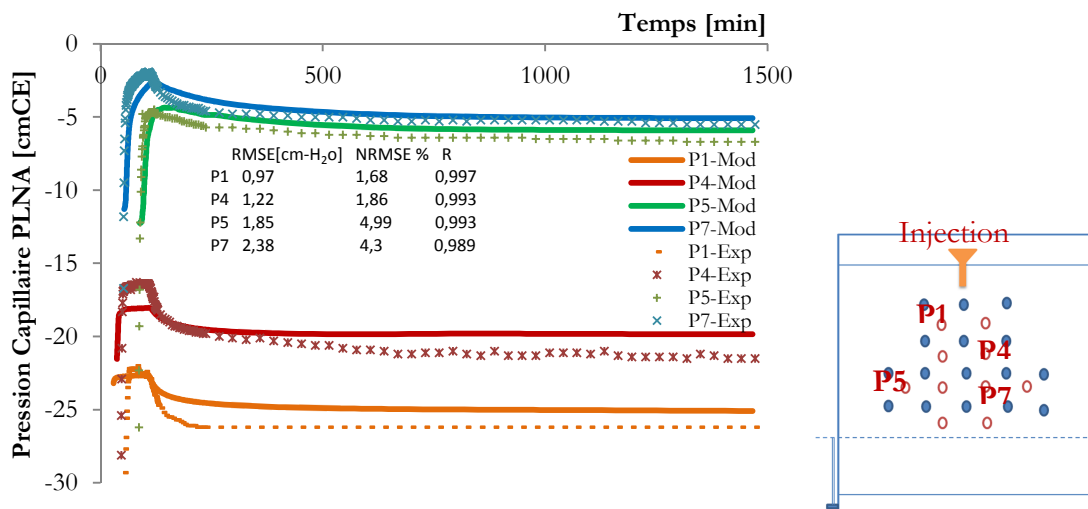


Figure 26. Pression de Soltrol (Exp et modèle) pour les tensiomètres (P1, P4, P5 et P7)

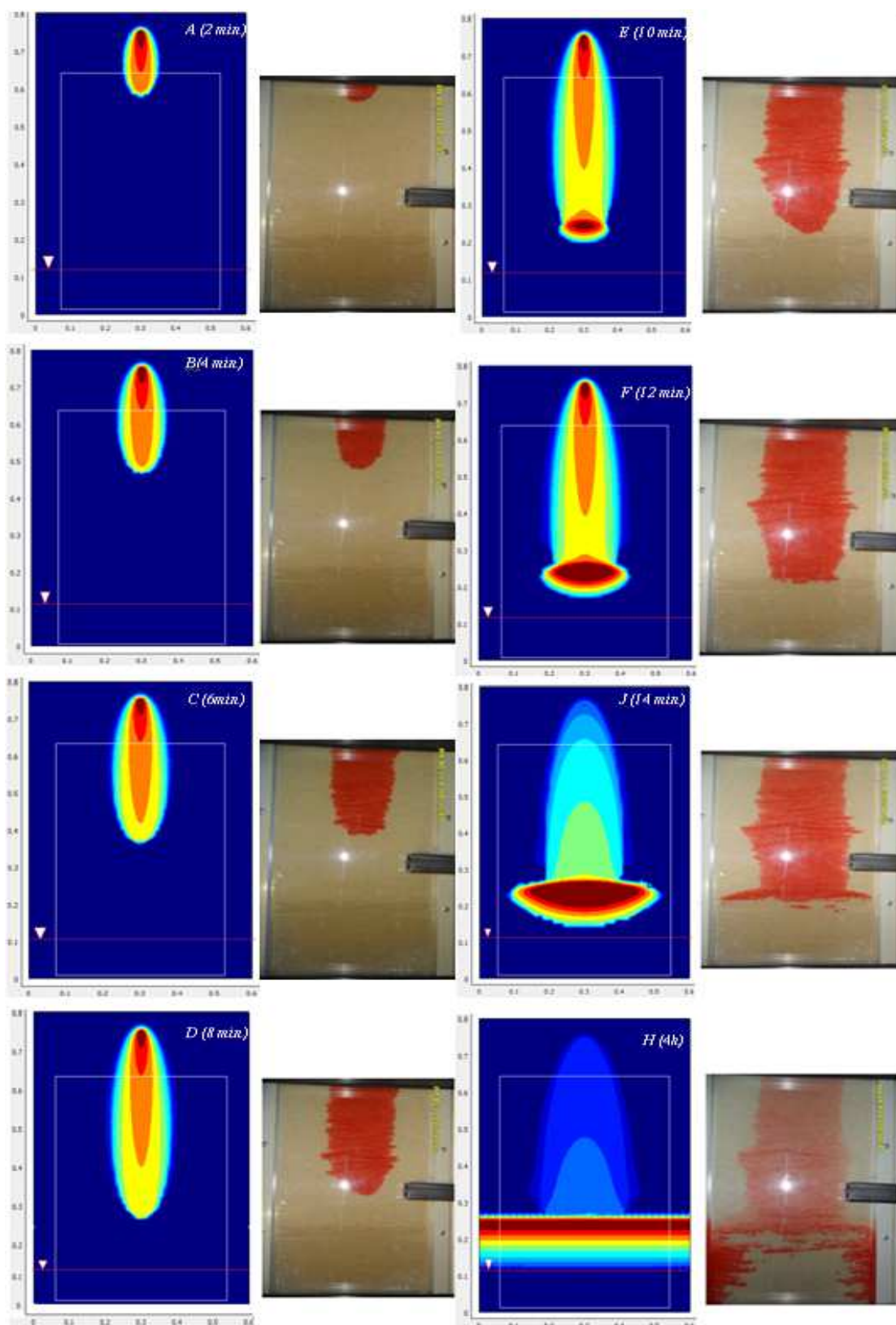


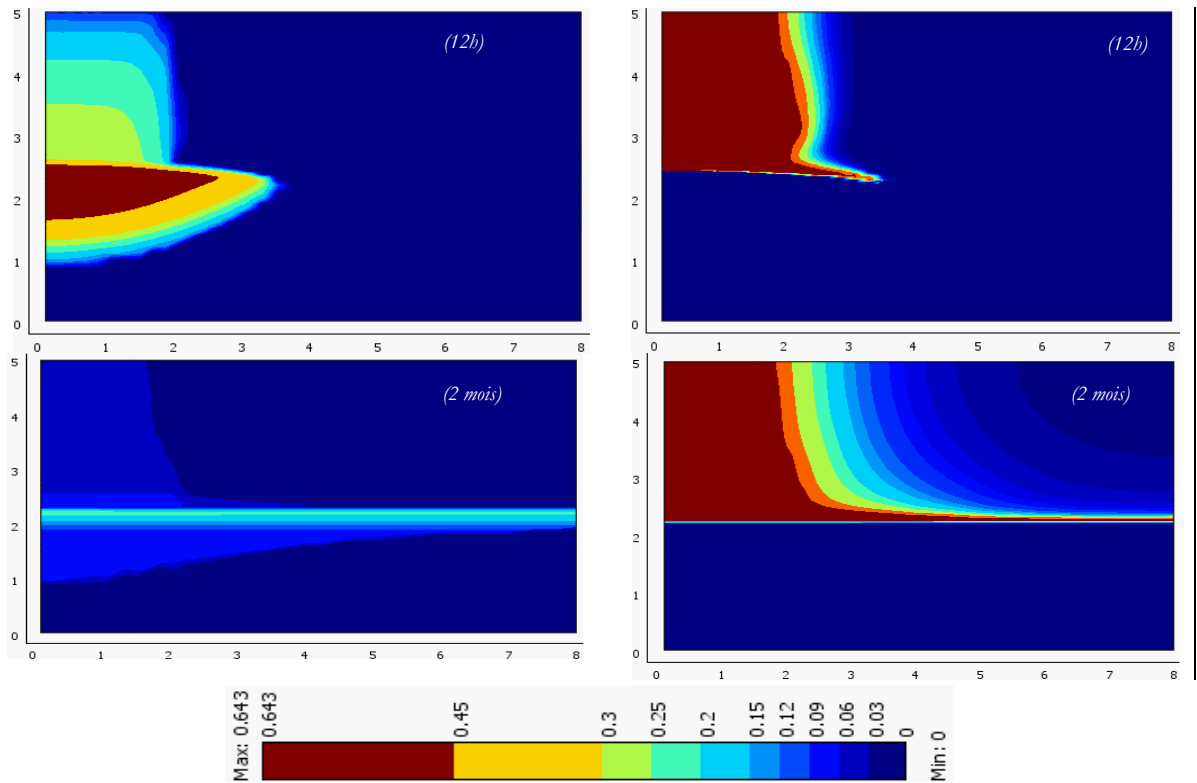
Figure 27 (A-H). Propagation du toluène ; résultats expérimentaux et du modèle (le cadre blanc dans le modèle correspond à la photo)

II.4. Modèle de l'extraction multiphasique MPE

Avec les étapes précédentes du travail dans cette thématique nous sommes arrivés à construire des modèles dont nous avons vérifié la pertinence des approches théoriques et des approximations adoptées à l'aide des résultats expérimentaux. Ces modèles forment des modules constituant le modèle de l'extraction multiphasique MPE : écoulement diphasique, écoulement triphasique et transfert de masse.

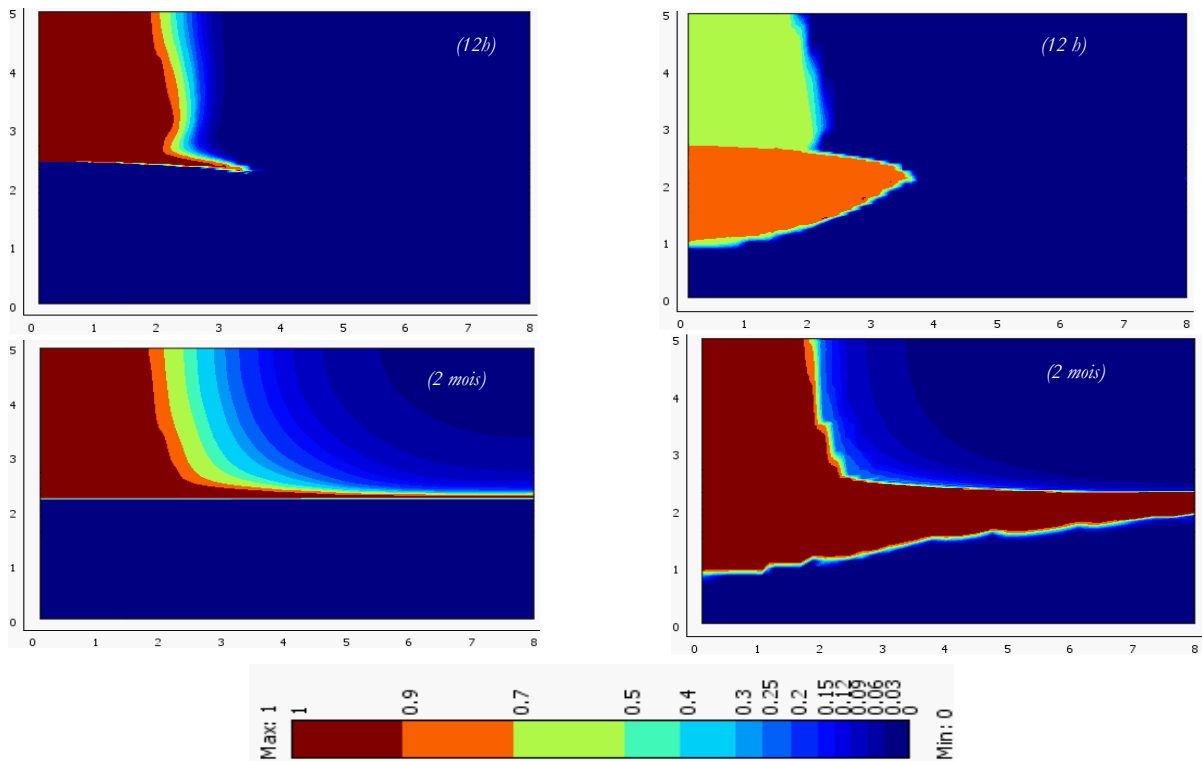
Un modèle général numérique de la MPE est alors réalisé. Il permet de décrire l'écoulement multiphasiques des fluides, le transport et le transfert de masse entre les phases. Il se compose de trois équations aux dérivées partielles EDP pour l'écoulement (gazeuse, aqueuse et PLNA) et quatre EDP pour le transport, et ce pour chaque composé soit sept équations aux dérivées partielles à résoudre (paragraphe III du chapitre 1). Par la suite, ce modèle MPE est appliqué sur un scénario de pollution à l'échelle du terrain. Les caractéristiques du sol sont fixées, les dimensions de la zone polluée et le type de pollution sont précisés. Le scénario imaginé est le suivant : une citerne contenant 8 m³ de toluène s'est déversée accidentellement sur un sol sableux (supposé sable d'Hostun HN34) sur un rayon de 1,5 m. Une quantité suffisante pour développer le panache. Pendant 12 heures, la pollution s'infiltré dans le sol à une vitesse de Darcy de 0,157 cm.min⁻¹. Au fil du temps la pollution atteint la frange capillaire et la nappe phréatique qui se situe à une profondeur de 3 m. Le PLNA libre s'étale sur la frange capillaire et constitue une lentille de phase libre sur un rayon de 8 m avec une épaisseur de 5 cm du polluant flottant. Après quelques temps, la pollution se propage dans le sous-sol dans les trois phases ; aqueuses (dissolution), gazeuse (évaporation) et solide (sorption). La pollution s'enveloppe d'un panache en phase gazeuse dans la zone non-saturée par l'action de la diffusion moléculaire. Deux mois après l'accident, une intervention de restauration du site par la technique de l'extraction multiphasique classique sans rabattement de la nappe est appliquée pendant 1 année.

Un premier modèle est appliqué afin d'évaluer la propagation de la pollution dans le terrain. Ensuite, le modèle MPE est utilisé afin de simuler l'étape de dépollution. Les résultats de l'étape de propagation de la pollution ont mis en évidence la diminution de la saturation résiduelle en PLNA avec le temps, due aux transferts entre phases. La quantité de PLNA est choisie de manière qu'elle soit suffisante pour traverser la zone non saturée, et atteindre la zone saturée. Le polluant flotte sur la zone saturée et constitue une lentille de PLNA libre. Cette dernière se propage au fil de temps jusqu'à atteindre l'extrémité du domaine ($r=8$ m) en 15 jours (Figure 28-a). La concentration atteint presque la saturation au bout de 6 heures de propagation dans la zone non saturée (à la saturation résiduelle en PLNA). Sous l'effet de la densité de la phase gazeuse, la concentration la plus élevée se trouve en bas (au-dessus de la frange capillaire) et en contact avec la phase PLNA libre (Figure 28-b). Au bout de 5 jours de propagation, la concentration en phase aqueuse atteint plus de 90 % de la solubilité dans la ZS (Figure 28-c). L'évolution de la concentration gazeuse est plus rapide que celle en phase aqueuse (qui est presque nulle à cette échelle de temps). Cela est dû à l'effet de la diffusion moléculaire du polluant dans l'air, qui est 10⁴ fois supérieure à celle en phase aqueuse. Au bout de 12 jours de propagation la concentration en phase solide atteint plus de 2500 mg.Kg⁻¹ dans la ZS. Il est remarqué aussi que l'adsorption est un processus lent en comparant avec la dissolution et l'évaporation (Figure 28-d). Le panache de la phase gazeuse dans la ZNS se dissout dans la phase aqueuse et forme aussi un panache dans la phase aqueuse et cette dernière s'adsorbe sur la phase solide.



(a) Saturation de PLNA

(b) Concentration relative de polluant en phase gazeuse



(c) Concentration relative de polluant en phase gazeuse

(d) Concentration relative du polluant en phase aqueuse

Figure 28 (a-d). Évolution de la pollution pendant l'étape de propagation

Les résultats de l'étape de dépollution par MPE montrent, en premier lieu, l'influence importante de l'emplacement de la crépine et du vide appliqué sur le profil du champ de vitesse. La Figure 30-a montre le champ de vitesse de Darcy et les lignes de courant pour la phase gazeuse à 2 jours d'extraction. Elle montre que le rayon d'influence du puits au vide appliqué (50 cm CE) est de 4,7 m selon le terme utilisé dans la littérature (une vitesse qui dépasse $0,01 \text{ cm.s}^{-1}$). Elle montre aussi que plus de 80 % du gaz extrait passe par cette zone. La Figure 30-b montre le champ de vitesse de Darcy et les lignes de courant de phase aqueuse à 2 jours d'extraction. Elle montre qu'à un rayon de 4,7 m la vitesse de Darcy dépasse $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$. En effet l'emplacement de la crépine et le vide appliqué ont une influence importante sur le profil du champ de vitesses. Si la crépine est placée uniquement dans la ZNS, cela provoque une montée de la nappe à côté du puits qui rend difficile l'extraction de la phase PLNA libre, cela interrompt la continuité de cette dernière. Par contre une crépine placée plutôt dans la frange et la ZS conduit à un débit important de la phase aqueuse et diminue l'extraction de la phase gazeuse.

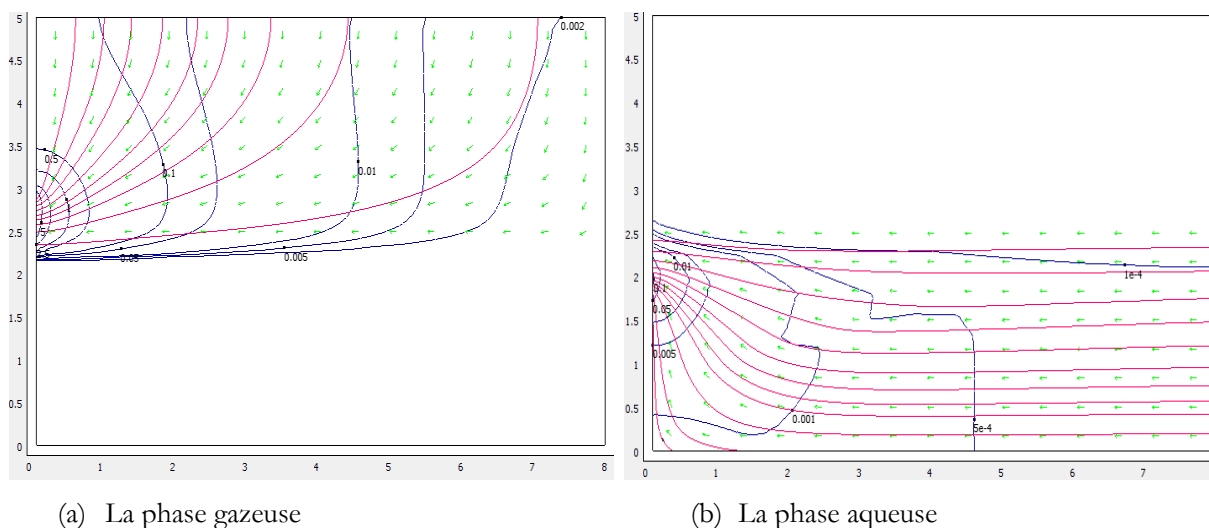


Figure 29. Lignes de courant et champ de vitesse en cm.s^{-1} (étape MPE)

Au bout de 20 jours d'extraction, la phase PLNA disparaît de la ZNS grâce au flux convectif de la phase gazeuse qui évapore la PLNA. Le flux aqueux dissout la PLNA dans la nappe ; au bout de 3 mois le polluant disparaît là aussi. Mais en revanche le polluant résiste dans la frange capillaire, où les deux flux gazeux et aqueux sont faibles (Figure 30). En effet il est possible d'améliorer la conception de ce système soit par le rabattement de la nappe phréatique (par une pompe submersible, ou par une barrière hydraulique) qui rend la frange capillaire accessible aux flux gazeux, soit par l'utilisation de plusieurs puits d'extraction. Ici pour la même zone contaminée (rayon de 8 m) on a besoin d'au moins trois puits d'extraction.

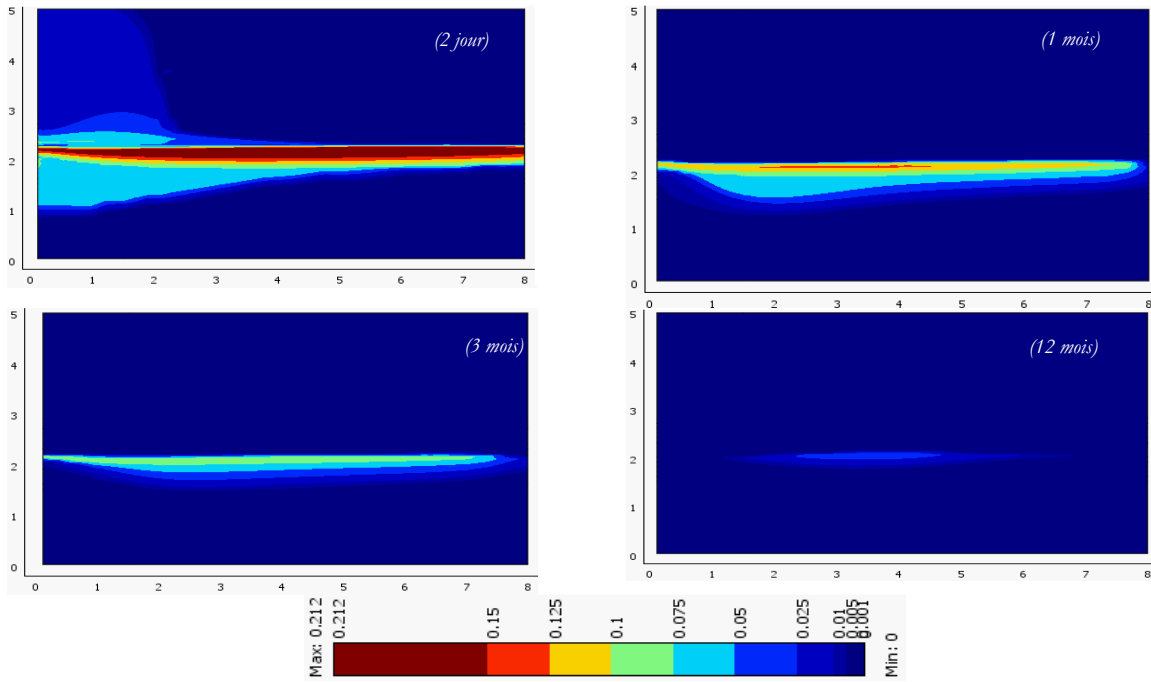


Figure 30. Évolution de la saturation de la PLNA avec le temps (étape MPE)

La concentration du polluant en phase gazeuse chute rapidement dans la ZS, mais résiste dans la frange capillaire, là où le flux gazeux est faible (Figure 31-a). Au bout de 50 jours la concentration en phase aqueuse chute jusqu'à zéro dans la ZNS où le flux gazeux évapore le polluant dissous dans la phase aqueuse, mais résiste dans la frange capillaire (Figure 31-b).

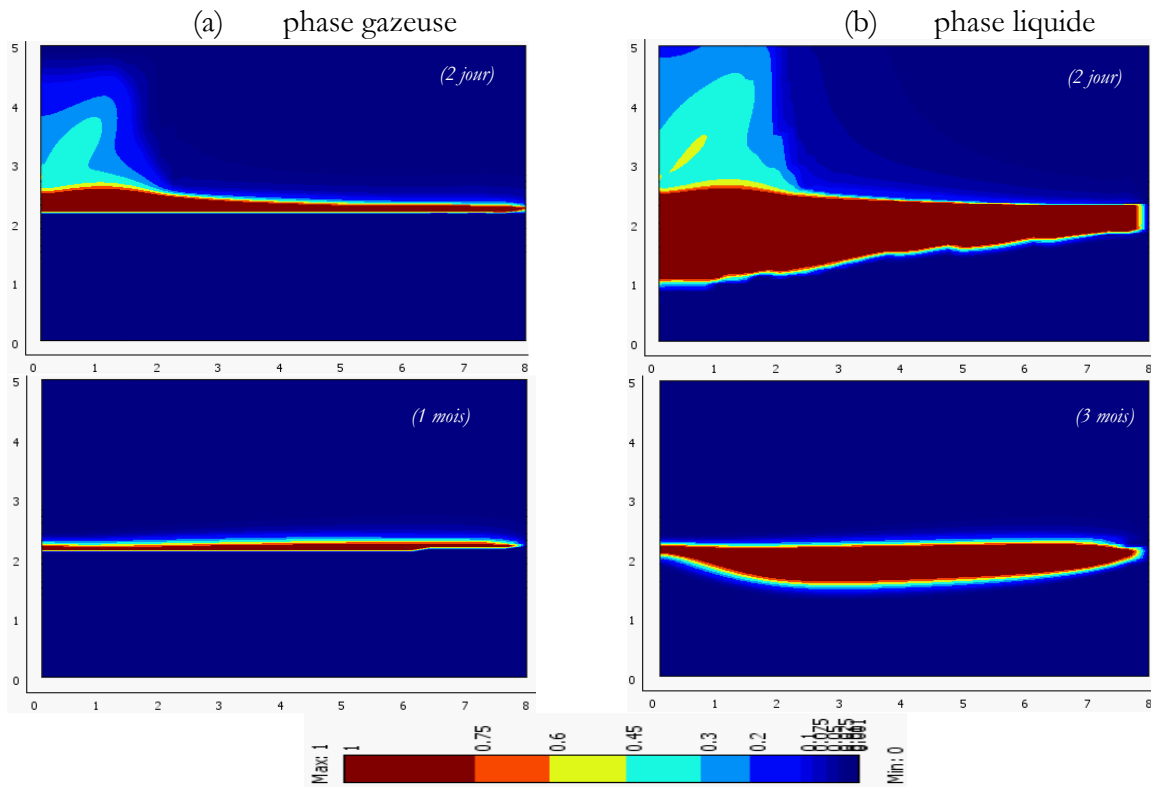


Figure 31. Concentration relative du polluant (étape MPE)

Au bout de 3 mois, la concentration en phase solide dans la ZNS chute à moins de 8 mg.kg^{-1} , moins que le seuil préconisé pour un sol à usage sensible qui est de 10^8 mg.kg^{-1} (Brusturean, 2004).

Mais par contre la concentration reste très élevée dans la fringe capillaire, même après une année du traitement, où le polluant en PLNA résiste à l'extraction.

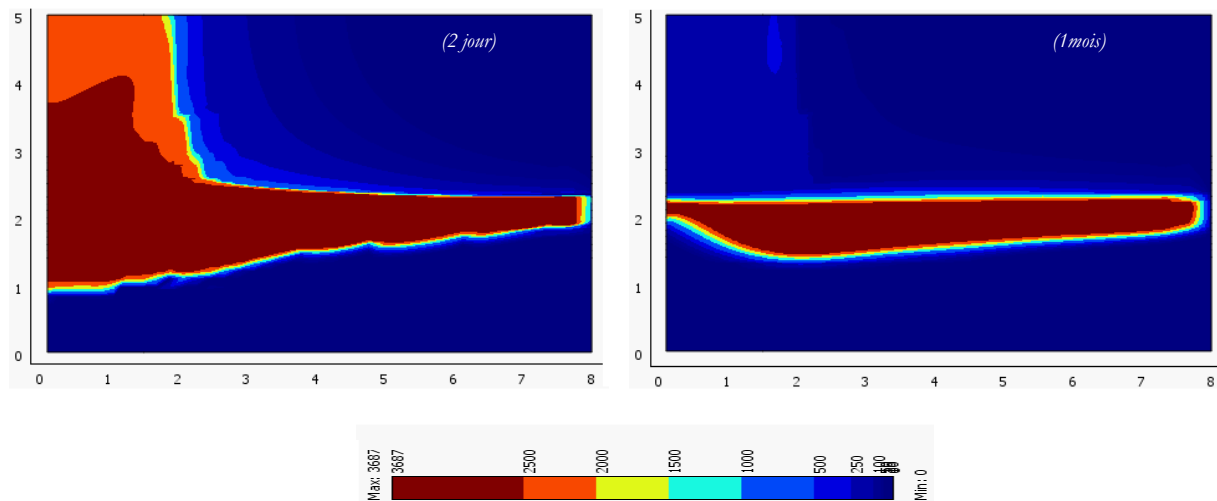


Figure 32. Concentration du polluant en phase solide (étape MPE)

Le coefficient de transfert de masse PLNA/phase gaz est calculé par l'intégration du modèle de Wilkins *et al.* (Wilkins *et al.*, 1995) et le modèle proposé. Il est proportionnel à la vitesse de Darcy et à la saturation en PLNA. Il diminue au fil de l'extraction avec la diminution de la PLNA. Le coefficient de transfert phase aqueuse/phase gaz est calculé par le modèle de stripping de Chao *et al.* (Chao *et al.*, 1998) dans le cas de la ZNS et le modèle Miller *et al.* (Miller *et al.*, 1990) dans le cas de ZS.

L'estimation des coefficients de transfert de masse moyens a abouti à l'identification de différence entre les trois coefficients : PLNA/phase aqueuse, phase aqueuse/phase gazeuse, et phase aqueuse/phase solide, avec celui de PLNA/gaz (Figure 33). La variance de ce dernier coefficient est de 30 à 0,1 h⁻¹, ce qui explique l'importance de ce paramètre dans la modélisation de SVE/MPE.

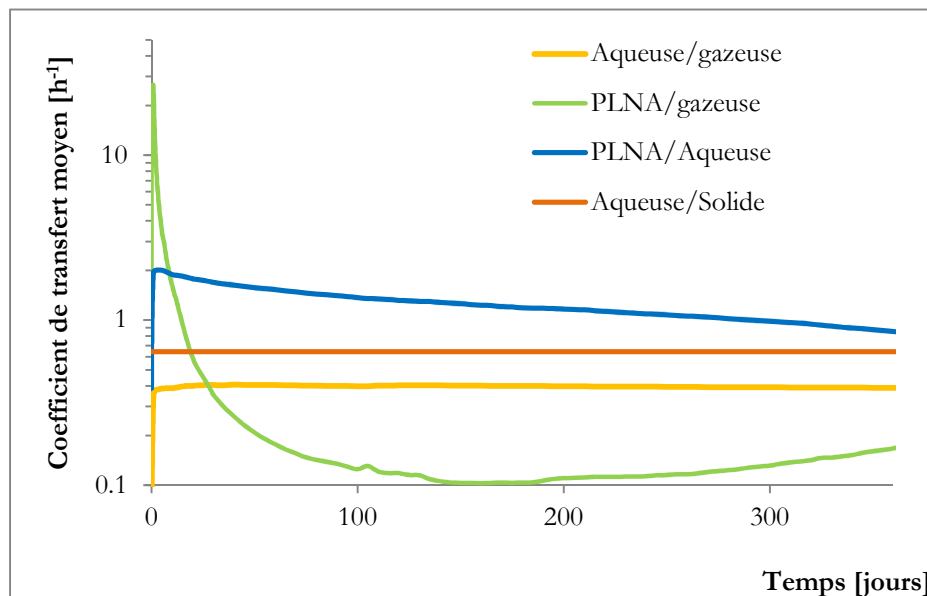


Figure 33. Estimation des coefficients de transferts moyens pour les différentes phases en [h⁻¹] (étape MPE)

III. Synthèse

Dans cette partie, le travail a consisté à maîtriser les paramètres principaux des techniques SVE dans des conditions multiphasiques. Il a abouti à la proposition de certaines formulations mathématiques dans les modèles de transport appliqués aux deux techniques SVE et MPE.

Le travail demande encore à être développé du point de vue expérimental. Le modèle développé demande une validation à travers des résultats d'expériences MPE en laboratoire et à travers des résultats d'études sur terrains. Ce qui est le sujet du projet que nous avons déposé à l'appel à projet GESIPOL2015 et qui vient d'être retenu. Les résultats expérimentaux et du modèle de cette partie sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 13. Synthèse des modèles utilisés dans les différentes applications et les paramètres étudiés

	Expériences	Modèle	
		Paramètres étudiés	Apport de ce travail
SVE	<p>Mesure sur un pilot 3D de : l'efficacité de la SVE avec et sans couverture de surface le rayon d'influence la perméabilité</p> <p>SVE et du Venting : Effet de la saturation, du et du débit sur le rendement Effet des arrêts : mise en évidence de « l'étape diffusionnelle »</p>	<p>Les conditions aux limites : identification des perméabilités dans le sol</p> <p>Evolution de la perméabilité à l'air en fonction de la saturation</p> <p>Coefficient de masse gaz/PLNA à saturation variable</p>	<p>Test de différents modèles amenant à identifier le meilleur modèle par rapport aux conditions expérimentales utilisées.</p> <p>Proposition d'un nouveau modèle empirique</p> <p>Proposition d'un nouveau modèle séparant le procédé en deux étapes (évaporation et diffusion)</p>
MPE	<p>Expériences en écoulement multiphasique : mise en évidence de l'état de saturation en eaux et en polluant à différentes étapes de l'écoulement</p>	<p>Saturation en condition multiphasique (approche van Genuchten) Transfert de masse entre phases</p>	<p>Couplage des équations avec les approches identifiées dans le travail</p>

Chapitre 5 : application à la capture et le stockage géologique du CO₂

I. Méthodologie

Dans ce dernier chapitre, l'étude des milieux poreux est appliquée à la filière de capture et de stockage géologique du CO₂. Dans ce cas, les écoulements des fluides dans le milieu poreux concernent un gaz acide. Dans le cas de la capture, ce gaz va s'adsorber sur la matrice poreuse et dans le cas du stockage géologique il va se fixer dans la matrice poreuse avec possibilité d'interaction chimique.

I.1. Capture CO₂

La capture du CO₂ est effectuée par un système de séparation dans le gaz des effluents industriels. Dans les procédés de précombustion, des gaz sont purifiés de manière à réduire la concentration des gaz CO et CO₂. Des technologies comme l'absorption par un solvant, l'utilisation du cycle de calcium, la voie cryogénique ou le contact des gaz avec un adsorbant solide ou à travers une membrane sont envisagées pour accomplir cette séparation.

Dans ces travaux, je me suis intéressée à l'adsorption des gaz sur des adsorbants solides au travers de la thèse de M. Pellerano, que j'ai co-encadrée en collaboration à l'EMN. L'avantage de l'adsorption consiste dans la facilité de régénération des matériaux adsorbants sous modulation thermique ou de pression. Son utilisation est aussi moins polluante que d'autres techniques telles que celles qui utilisent des solvants. Dans ce travail, les capacités d'adsorption de différents adsorbants ont été analysées: des zéolites et des charbons actifs. Des comparaisons entre ces matériaux ont été réalisées en considérant la capacité d'adsorption et le vieillissement. La deuxième évaluation des matériaux entreprise est l'analyse de leurs performances de séparation en termes de pureté et de taux de récupération des gaz séparés. La séparation a été effectuée sur deux mélanges de gaz : le premier contenant 50 % du CO₂ et 50 % de CH₄ et le deuxième mélange constitué de 20 % du CO₂ et 80 % de N₂ en composition volumique.

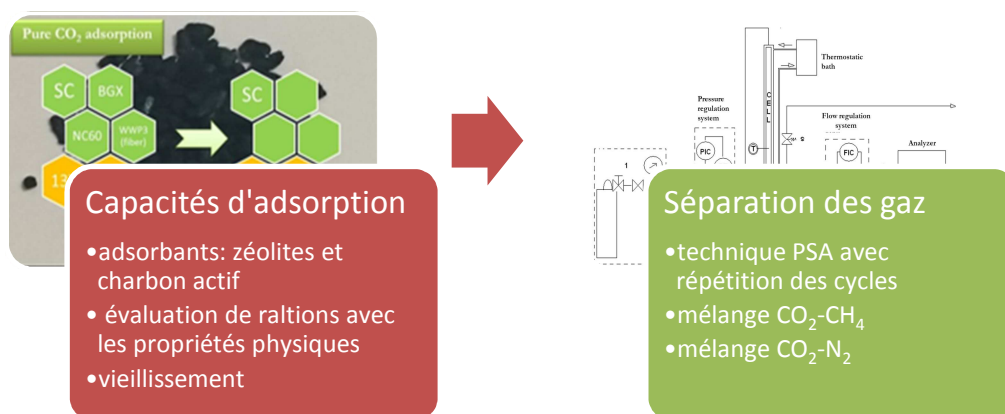


Diagramme 6. Démarche générale d'étude de la capture du CO₂

Cette partie est présentée dans le deuxième projet du Tableau 4. Les résultats résumés dans cette partie sont publiés dans les documents suivants : ACL7, ACLC1, ACTI4 et ACTI3 ainsi que la thèse RT2 (Pellerano, 2010).

III.1. Stockage du CO₂

Depuis 2005, l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) finance des projets scientifiques visant à sélectionner, valider et implémenter un site pour le stockage géologique du CO₂ sur le territoire français. J'ai pu travailler dans une des équipes du projet « GeoCarbone – INJECTIVITE », au LEMTA durant mon post-doctorat. L'objectif de ce projet était d'étudier la possibilité d'injecter et de stocker du CO₂ dans un aquifère salin profond situé dans le bassin Parisien. Il visait à développer les connaissances et les techniques nécessaires à la prévision des effets complexes intervenant aux abords des puits d'injection d'un stockage géologique du CO₂. Parmi les points à traiter figurait, l'évaluation du comportement de roche carbonatée du bassin parisien au contact du CO₂ qui est un gaz acide.

Un analogue géologique de cette formation carbonatée a été choisi afin d'en effectuer la caractérisation des propriétés pétrophysiques et de transport. Des roches en grès sont aussi utilisées pour comparaison. Cette détermination est effectuée à l'aide d'un dispositif expérimental se basant sur le principe de la cellule Hassler. Des écoulements monophasiques de gaz et de solution saline et des écoulements diphasiques de drainage et d'imbibition ont été appliqués. Des échantillons de calcaire de Lavoux ont été caractérisés dans leur état initial puis altérés par une attaque à l'acide (Acidgen © Cleansorb Ltd.) à des niveaux d'altération différents selon les échantillons. La méthode d'étude suit les étapes décrites dans le Diagramme 7.

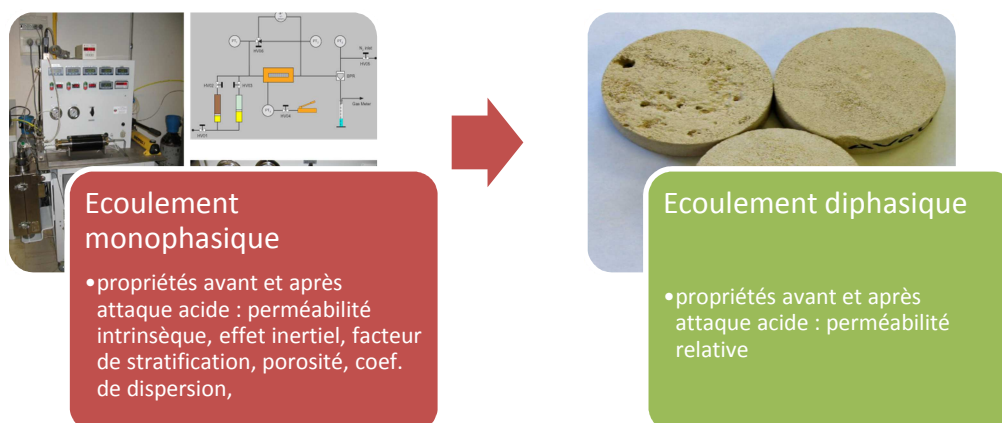


Diagramme 7. Démarche générale d'étude du stockage du CO₂ sur roches carbonatées

Cette partie est présentée dans le deuxième projet du Tableau 4. Les résultats résumés dans cette partie sont publiés dans les documents suivants : ACL3, AFF4, et AFF5.

II. Utilisation du charbon actif comme matériau de capture et de transport du CO₂

I.1. Capacités d'adsorption des charbons actifs

Le dispositif expérimental consiste en une cellule métallique de volume connu (254 ml) qui permet de contenir l'adsorbant. Le dispositif est équipé de capteurs de pression et de température. Un système de vannes, une pompe à vide ainsi que des débitmètres permettent d'effectuer les expériences de charge et de décharge du CO₂. Après l'étape de chargement correspondant à l'étape d'adsorption, une extraction par la pompe à vide jusqu'à 0,02 bar permet d'avoir la phase de désorption. Les mesures de pression et de débit permettent de connaître la masse introduite du gaz. Les expériences sont réalisées à différentes températures et avec des pressions augmentant pas

par pas (Tableau 14). Les isothermes déduites sont ensuite caractérisées par le nombre de moles du CO₂ retenues en fonction de la masse d'adsorbant ou du volume d'adsorbant en fonction de la pression. Les adsorbants testés sont 4 charbons actifs « CA » et 2 zéolites (13X et 5A). Une simulation selon l'isotherme de Langmuir est effectuée (Tableau 1).

Tableau 14. Conditions opératoires des expériences d'équilibres d'adsorption

Matériaux	Pression (Bar)	Température (°C)	Cycles	Gaz
SC BGX WWP3	0,4 – 1 – 2 - 8	0 – 25 – 75	1	CO₂
	4		3	
NC60 5A	0,4 – 1 – 2 - 4 - 8	25	1	CO₂
13X	0,4 – 1 – 2 - 8	25	3	CO₂
	4			

Les résultats montrent une différence en considérant la capacité d'adsorption massique Q_m ou la capacité d'adsorption volumique Q_v (Figure 34). Dans le premier cas l'adsorption des CA continue d'augmenter en fonction des pressions alors que pour les zéolites l'adsorption atteint un palier à partir d'une pression d'environ 1bar à une valeur plus basse que celle des CA. Dans le deuxième cas, le même comportement est constaté pour les différents matériaux excepté pour les zéolites qui dépassent les CA en capacité d'adsorption. Les observations de Q_m sont dues au mécanisme d'adsorption qui est dominé par l'affinité chimique pour les zéolites les rendant performantes même à faible pression. La chaleur d'adsorption du CO₂ pour les zéolites est plus importante que pour les CA. Dans le cas des CA l'adsorption est due majoritairement à la valeur de la surface spécifique et la porosité, ce qui le rend plus performant en augmentant la pression. Des résultats similaires ont été observés à des pressions plus importantes que celles utilisées dans ce travail, jusqu'à 40 bar (Sircar *et al.*, 1996 ; Grande 2012). Les observations de Q_v sont dues au fait que les zéolites sont plus denses ce qui les rend plus performantes que les CA à volume égal.

Les valeurs de Q_m et de Q_v dans le cas des CA sont comparées à certaines propriétés physiques des matériaux. Le classement de Q_m en fonction des propriétés de l'adsorbant a montré une relation avec la surface spécifique et la microporosité de l'adsorbant.

$$Q_m \text{ (mol CO}_2\text{/kg ads): AC-SC} > \text{AC-BGX} > \text{AC-NC60} \approx \text{AC-WWP3}$$

$$Sp \text{ BET (m}^2\text{/g): } 2187 > 1468 > 1087 \approx 989$$

$$\text{Volume microspore (cm}^3\text{/g) : } 0.82 > 0.63 > 0.47 \approx 0.44$$

Le classement des valeurs de Q_v sont en relation avec les masses volumiques des adsorbants.

$$Q_v \text{ (mol CO}_2\text{/L ads): AC-NC60} > \text{AC-SC} > \text{AC-WWP3} > \text{AC-BGX}$$

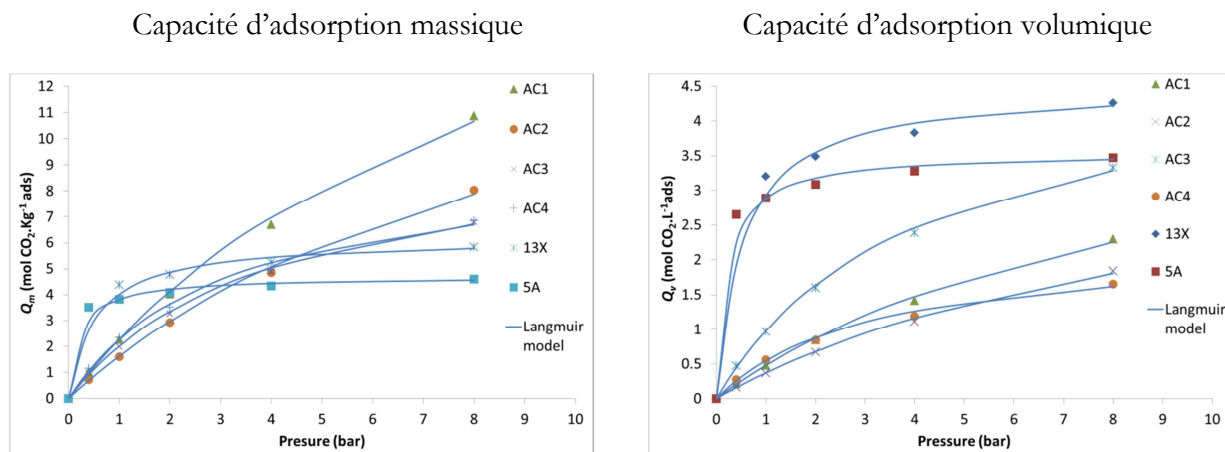
$$\text{Masse volumique (g/cm}^3\text{): } 0,58 > 0,28 \sim 0,27 > 0,18$$

Par ailleurs, l'étude de relation entre l'adsorption et les paramètres physiques testés confirme le fait qu'à faibles pressions (1-2 bar) l'affinité chimique est prédominante dans le mécanisme d'adsorption alors qu'à des pressions plus importantes les propriétés physiques deviennent prédominantes dans le mécanisme d'adsorption du CO₂.

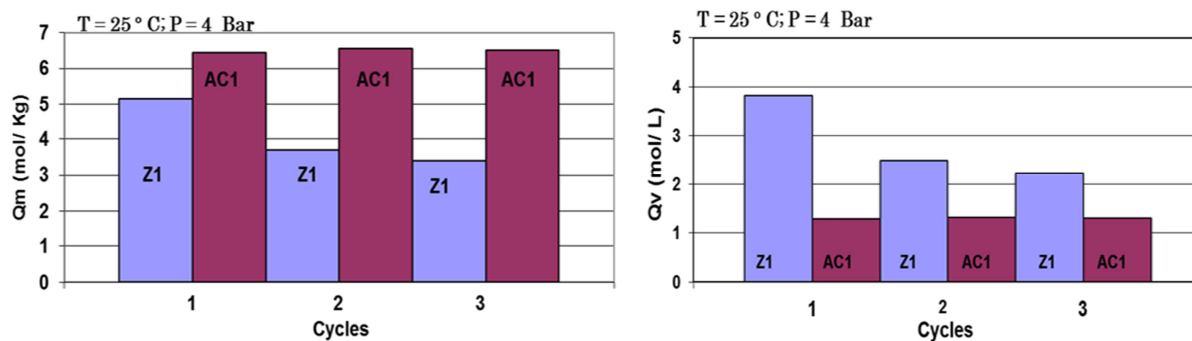
La répétition de cycles d'adsorption-désorption à 4 bars montre que pour les zéolites, la réversibilité n'est pas possible en appliquant la modulation de la pression alors que ceci est possible

avec les CA (Figure 34-b). Cette réversibilité sur CA a été prouvée dans nos travaux même après 15 cycles d'adsorption-désorption sur CA à 0,4 bar.

L'intérêt de l'utilisation de ces deux définitions est lié à la mise en œuvre de l'adsorbant. Par exemple le dimensionnement des réacteurs nécessite la connaissance du volume qui représente généralement le facteur limitant. Dans le cas de l'utilisation d'adsorbants pour le transport, c'est la masse qui devient le facteur limitant (Lemus Perez *et al.*, 2012).



(a) Isothermes d'adsorption du CO₂ pur



(b) Cycles d'adsorption-désorption pour une zéolite et un CA à 25 °C et 4 bar

Figure 34. Résultats expérimentaux des capacités d'adsorption des matériaux

I.2. Séparation des gaz par Pressure Swing Adsorption

Le potentiel de séparation d'un gaz d'un mélange initial avec d'autres gaz, représente le point le plus important dans l'évaluation des performances d'un adsorbant. Des expériences de séparation de gaz sont alors nécessaires afin de caractériser les adsorbants. L'expérience utilisée pour évaluer les performances de séparation des gaz est effectuée sur des mélanges massiques de gaz : le premier contenant 20 % du CO₂ et 80 % de N₂ et le deuxième mélange constitué de 50 % du CO₂ et 50 % de CH₄ choisis comme mélanges représentatifs de postcombustion et de précombustion. Le dispositif expérimental est une reproduction des procédés Pressure Swing Adsorption « PSA ». Il est composé d'une cellule de 250 ml de 1,02 m de longueur et 1,8 cm de diamètre. Le dispositif permet d'effectuer une expérience de séparation des gaz à partir de l'injection d'un mélange de gaz dans la cellule remplie d'adsorbant. La variation de pression (ouverture vanne 1) permet l'introduction du mélange. Les effluents en sortie du dispositif sont analysés afin d'évaluer les performances de séparation (Figure 35).

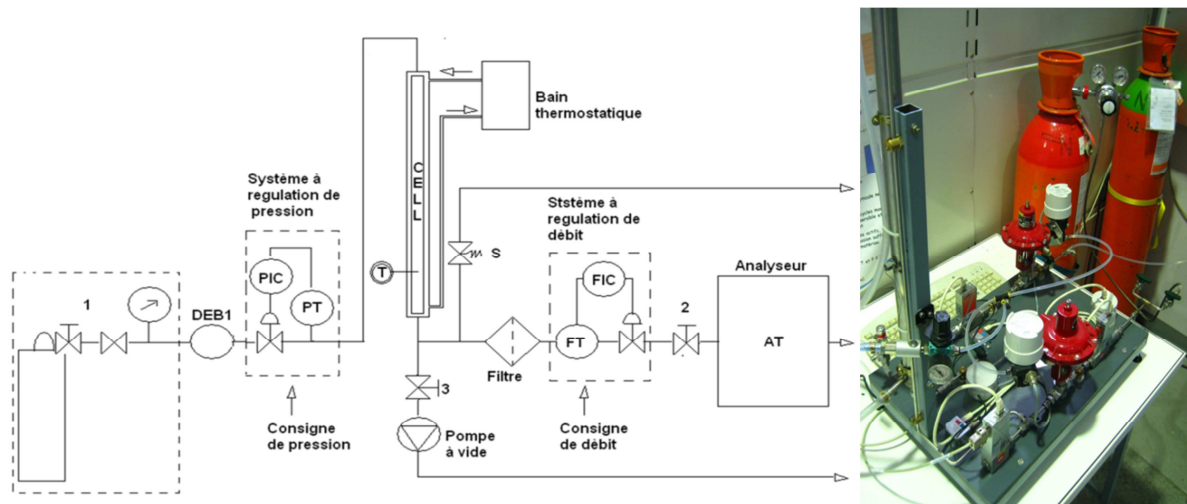


Figure 35. Dispositif expérimental de l'expérience PSA

Les charbons actifs et zéolites présentant les meilleures performances d'adsorption parmi ceux testés dans la première partie de travail sont utilisés dans cette partie. Les conditions des expériences réalisées sont rassemblées dans le Tableau 15. Des variations de température et de pression ont été appliquées.

Tableau 15. Conditions opératoires des expériences PSA réalisées

Matériau	Pressure (Bar)	Température (°C)	Cycles	Composition
CA : SC	5-10-15-20-25-30	0 – 25 – 75	1	20 % CO ₂ /80 % N ₂
	30		5	
	5-10-15-20-25-30	25	1	50 % CO ₂ /50 % CH ₄
	30		5	
Zéolite 13X	5	0 – 25	5	20 % CO ₂ /80 % N ₂
		25		50 % CO ₂ /50 % CH ₄

Deux paramètres sont évalués : le taux de récupération et la pureté des gaz définis respectivement par Eq. 45 et Eq. 46.

$$\tau_{recG} = \frac{\int_{t_{ads}}^{t_{pres}} y_G q_{Gout} dt}{\int_{t_0}^{t_{ads}} y_G q_{Gin} dt} \quad \text{Eq. 45}$$

$$Pur_G = \frac{\int_{t_{ads}}^{t_{pres}} y_G q_{Gout} dt}{\int_{t_{pres}}^{t_{ads}} q_{Gout} dt} \quad \text{Eq. 46}$$

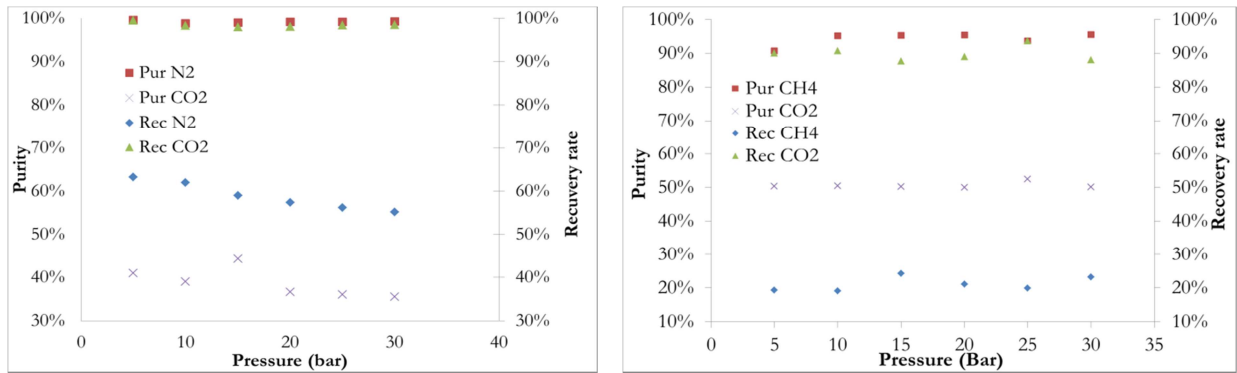
q_{Gout} étant la quantité de gaz G (N₂ ou CH₄ ou CO₂) en sortie du dispositif et y_G étant la concentration en gaz G.

Dans le cas d'un mélange de gaz N₂-CO₂ et du CA comme adsorbant, les résultats montrent principalement que la variation de pression fait diminuer le taux de récupération du N₂

mais elle n'est d'aucune influence sur le taux de récupération du CO₂ ni sur les puretés des différents gaz (Figure 36-a). Les expériences réalisées à différentes températures, montrent que la pureté du CO₂ diminue avec la température alors que la pureté du N₂ n'est pas influencée par la température. Dans tous les cas le CO₂ présente une pureté faible (entre 25 et 45 %). Le taux de récupération du N₂ diminue avec la température alors que le taux de récupération du CO₂ n'est pas influencé par la température et dépasse 95 % pour différentes pressions appliquées. Ce résultat montre la nécessité de l'utilisation de plusieurs colonnes successives dans la technique PSA afin de purifier le CO₂.

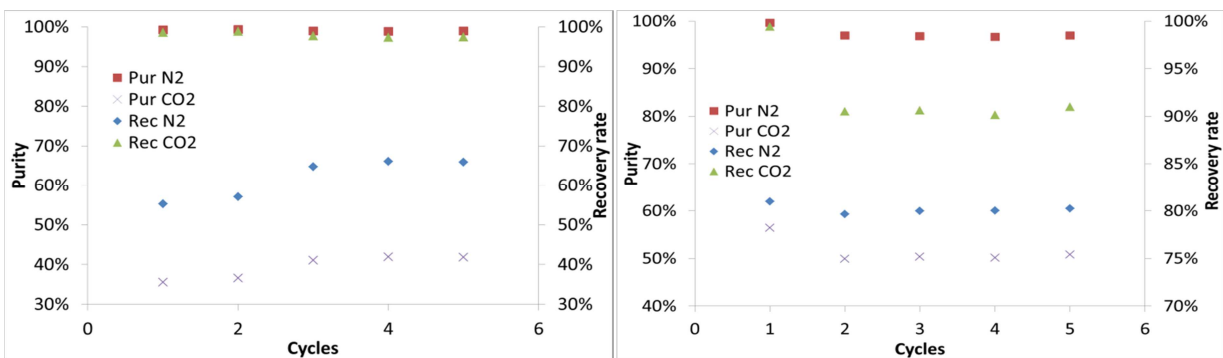
Dans le cas d'un mélange CH₄-CO₂, les résultats montrent principalement qu'en augmentant la pression, la pureté et le taux de récupération du CO₂ restent sensiblement constants. Le taux de récupération du CH₄ reste aussi constant alors que sa pureté augmente (Figure 36-b).

Ainsi, les résultats indiquent qu'il est possible d'obtenir un gaz assez pur pendant la phase d'adsorption pour les deux mélanges étudiés. En particulier, il a été observé que pour le mélange de CH₄-CO₂ l'adsorption a donné une séparation efficace avec une pureté de plus de 95 % de CH₄ dans le gaz purifié. Pendant la phase de désorption, le CO₂ récupéré en utilisant une seule colonne, n'est pas assez pur pour le stockage géologique.



(a) Mélange N₂-CO₂ (b) Mélange CH₄-CO₂
 Figure 36. Résultats expérimentaux de séparation des gaz à 25°C en utilisant CA-SC

Les expériences avec 5 cycles d'adsorption-désorption ont mis en évidence la réversibilité complète après la régénération du CA par modulation de pression. À la pression au-dessus de 4 bars, les capacités d'adsorption des charbons actifs sont plus grandes que ceux de zéolites (Figure 37). Ces résultats sont similaires aux résultats trouvés dans le cas de cycles d'adsorption-désorption sur gaz pur.



(a) AC-SC, 5 cycles à 30 bars (b) zéolite-13X, 5 cycles à 5 bars
 Figure 37. Résultats de répétition de cycles PSA pour le mélange CO₂-N₂

La séparation en utilisant les zéolites montre qu'elles ne présentent pas une forte diminution de performance avec l'augmentation de la température, car ces matériaux sont plus efficaces à faibles pressions. Généralement, elles ont aussi des performances meilleures car la sélectivité est plus élevée (Tableau 16-a).

Pour le mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, deux valeurs limites de concentration ont été utilisées pour l'arrêt de l'expérience (75 % et 90 %). Dans le cas des zéolites, il n'y a pas de grandes différences entre une pureté de CH_4 définie avec des valeurs de concentration de CH_4 en sortie supérieures à 75 % et celles à 90 %. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une fois que les sites actifs disponibles pour l'adsorption du CO_2 sont quasiment tous occupés, la valeur de concentration de CH_4 en sortie baisse très vite jusqu'à la saturation complète (Tableau 16-b). Dans le cas des CA la pureté des gaz est influencée par la concentration choisie.

Tableau 16. Performances de séparation des gaz avec les deux adsorbants testés

(a) Mélange $\text{N}_2\text{-CO}_2$

Matériaux	P (Bar)	T (°C)	Cycles	Mélange	Concentration en Sortie	Pur CO_2 %	Rec CO_2 %	Pur N_2 %	Rec N_2 %		
SC	5 -30	0	1	20 % CO_2 80 % N_2	>90 %	43 – 40	96 – 98	98	68 - 63		
		25				40 – 35	99 – 98	98 – 99	63 - 55		
		75				30 – 26	95 – 58	96 – 98	45 - 31		
	30	25	5			42	97	98	67		
13X	5	0	5			20 % CO_2 80 % N_2	>90 %	50	91 – 90	98	80
		25						46	93 – 88	98	80

(b) Mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$

Matériaux	P (Bar)	T (°C)	Cycles	Mélange	Concentration en Sortie	Pur CO_2 %	Rec CO_2 %	Pur CH_4 %	Rec CH_4 %
SC	5	25	5	50 % CO_2 50 % CH_4	>90 %	50	86 - 94	90 - 96	20 - 25
	10				>75 %	60 – 70	87 – 95	85 – 87	37 - 67
	15								
	20								
	25								
30									
13X	5	0 – 25	5	50 % CO_2 50 % CH_4	>90 %	80	99	99	79
		25			>75 %	80	>99	99	79

L'intérêt le plus important dans l'utilisation des CA dans les procédés de séparation reste la réversibilité. Par ailleurs, l'avantage de l'utilisation des CA comme option pour le transport est prouvé par les résultats de ce travail.

IV. Stockage du CO_2 : évaluation des interactions roche calcaire- CO_2

IV.1. Matériels et méthodes

Les échantillons utilisés sont composés de carottes de calcaire de Lavoux (composé à 99 % de CaCO_3), calcaire de Brauvilliers (Meuse), calcaire de Ménaerbes et d'Estailades (Vaucluse), claire

Saint Maxime (Oise) et des carottes de grès de Berea Little (Berea (Ohio)). Les échantillons de 3,81 cm de diamètre et de 7,6 cm de longueur, sont carottés dans un même bloc de roche (Figure 39). L'analyse au porosimètre à mercure montre des distributions bimodale et trimodale pour les échantillons de calcaire. Les tailles des pores accessibles par le mercure sont de 0,1 μm à 40 μm pour les calcaires. La distribution est monomodale pour les échantillons de grès à 17 μm . La répartition des pores est équivalente pour les deux familles de pores. Le dispositif expérimental se base sur le principe de la cellule de perméation de Hassler (Hassler, 1940).

Le traitement des échantillons de Lavoux par l'acide est réalisé selon la procédure utilisée par Egermann *et al*, (Egermann *et al*, 2006). Des analyses au scanner ont été effectuées avant et après acidification. Elles ont donné l'information sur la porosité à différents niveaux des échantillons.

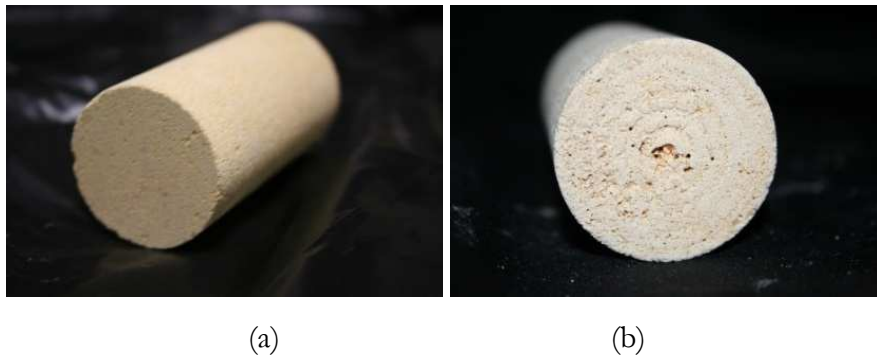


Figure 38 : Photo de carotte du calcaire de Lavoux avant (a) et après (b) traitement à l'acide

IV.2. Effet de l'acide sur la roche calcaire

IV.3. Porosité et propriétés de transport

Les résultats des analyses effectuées au scanner avant et après acidification sont présentés sur la Figure 39. Les échantillons admettent une même porosité sur leur longueur. La porosité des échantillons est voisine. L'altération se produit d'une manière uniforme dans les échantillons, elle diminue la porosité de l'ordre de 10 %.

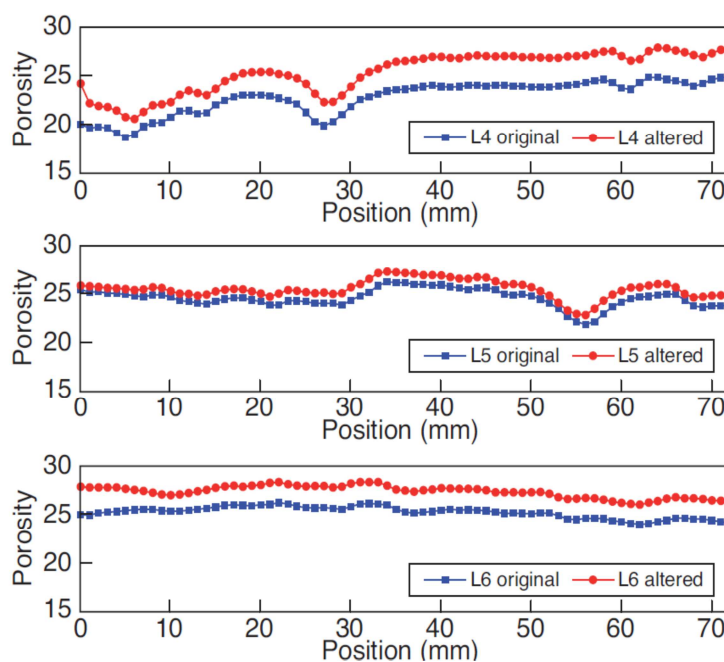


Figure 39. Résultats au scanner sur les échantillons altérés par l'acide

L'équation de convection-dispersion est appliquée dans le cas d'expériences de traceurs à travers un milieu poreux homogène. J'ai aussi utilisé l'approche de milieu poreux stratifié équivalent (Fourar, 2006 ; Fourar et Radilla, 2009). La solution analytique (1D), donnant l'évolution de concentration d'un traceur en sortie de l'échantillon suite à un saut de concentration en entrée est donné par Ogata et Banks (Ogata et Banks, 1961) :

$$\frac{C_w}{C_w^0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x - q_w t}{\sqrt{4D_w t}} \right) + \exp \left(\frac{x q_w}{D_w} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + q_w t}{\sqrt{4D_w t}} \right) \right) \quad \text{Eq. 47}$$

L'approche par le facteur de stratification consiste à remplacer le milieu poreux par un milieu stratifié équivalent, chaque strate étant homogène et admettant sa propre perméabilité intrinsèque. Le facteur de stratification F_s caractérise la distribution de perméabilité de toutes les strates. Plus le facteur de stratification est important, plus l'hétérogénéité du milieu est importante. La solution analytique à l'équation de convection diffusion s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{C_w}{C_w^0} = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\operatorname{Ln} \left(\frac{L}{q_w t} \sqrt{1 + F_s^2} \right)}{\sqrt{2 \operatorname{Ln}(1 + F_s^2)}} \right) \quad \text{Eq. 48}$$

Les valeurs du coefficient de dispersion et du coefficient de stratification trouvées pour les différents échantillons sont proches pour les échantillons calcaires de Lavoux, et restent constantes après dégradation (Tableau 17).

Tableau 17. Résultats des propriétés du calcaire avec l'effet de l'acide

	Echantillon	débit (cc/h)	P_{ℓ_w}	porosité	Dispersion (m ² /s)	coefficient de stratification
traités à l'acide	LJ4N1	600	12,12	0,24	9,129E-06	0,644642105
	LJ5N2	594	9,02	0,267	8,908E-06	0,678878132
	LJ6N3	570	9,22	0,269	1,254E-05	0,833874132
Non traités à l'acide	L7	600	9,39	0,26	8,617E-06	0,652048375
	L8	600	11,34	0,245	1,11E-05	0,819869066
	L9	582	11,24	0,242	6,882E-06	0,567017131

IV.4. Propriétés pétrophysiques

IV.4.1. Perméabilité et coefficient d'inertie

Le stockage géologique de dioxyde de carbone implique un important flux injecté par un seul puits. Donc, près du puits d'injection, les vitesses de flux sont assez hautes pour produire les effets d'inertie. Il est important de prendre ces effets en compte quand dans le calcul de la pression d'injection. La loi de Forchheimer (Forchheimer, 1901) est généralement utilisée dans une telle configuration de flux comme une généralisation de la loi de Darcy. Pour le cas d'un liquide incompressible elle s'écrit :

$$-\frac{\Delta P_w}{\Delta x} = \frac{\mu}{K} \frac{Q_w}{A_e} + \varepsilon \rho_w \left(\frac{Q_w}{A_e} \right)^2 \quad \text{Eq. 49}$$

où $\frac{\Delta P}{\Delta x}$ est le gradient de pression dans la direction du flux, A_e la section et ε le coefficient d'inertie. Pour un fluide compressible, l'équation de Forchheimer devient :

$$\frac{MA_e}{2RT} \left(\frac{P_1^2 - P_2^2}{L} \right) = \frac{\mu}{K} Q_{mw} + \frac{\varepsilon}{A_e} Q_{mw}^2 \quad \text{Eq. 50}$$

avec M est la masse molaire du gaz, P_1 et P_2 les pressions dans les deux sections, Q_{mw} le débit massique.

L'équation 50 a été utilisée pour calculer les paramètres. Les expériences ont été effectuées avec 3 gaz (N_2 , Air et CO_2). La perméabilité des échantillons augmente de 20 % après altération par l'acide quant au coefficient d'inertie, il diminue de 30 % (Figure 40). Ces résultats indiquent en plus de l'augmentation de la porosité observée (de l'ordre de 10 %) que l'injection du CO_2 sera améliorée avec l'environnement acide.

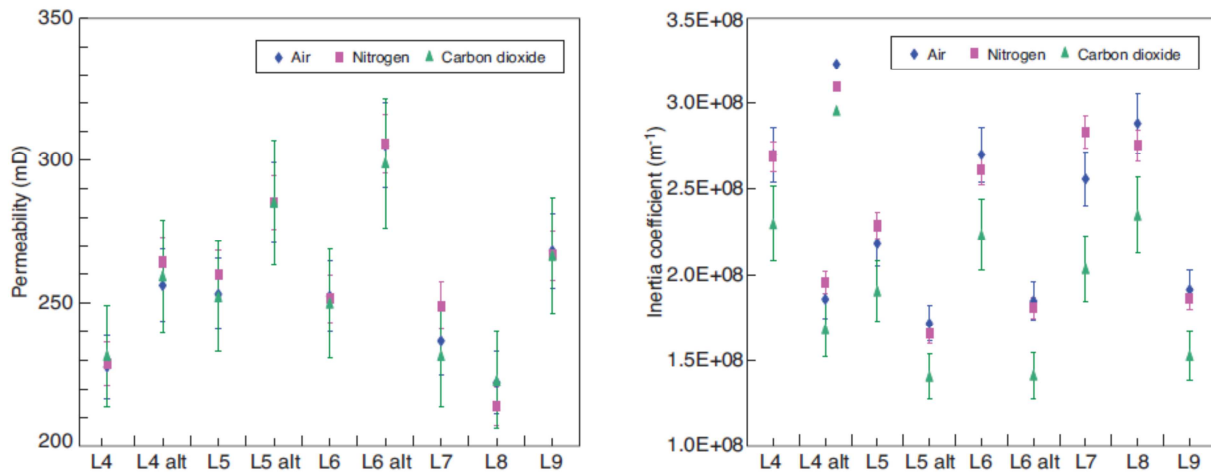


Figure 40. Valeurs de perméabilité et du coefficient d'inertie avant et après altération par l'acide

IV.4.2. Perméabilité relative

Afin de déterminer les perméabilités relatives, j'ai utilisé la méthode JBN (Johnson *et al.*, 1959). L'estimation de ces valeurs est faite pour l'écoulement diphasique à travers les échantillons avec l'eau et le n-dodécane. Les équations d'écoulements dans ce cas sont celles exposées dans le paragraphe III.1 du chapitre 1.

La gamme explorée de perméabilités relatives en termes de saturation d'eau est très étroite. Ceci est dû à l'homogénéité des échantillons et le fait que l'approche JBN permet le calcul de la perméabilité relative uniquement quand les deux fluides s'écoulent ensemble. La perméabilité relative à l'eau n'est pas affectée par l'altération des échantillons. Une diminution sensible est observée sur les valeurs de la perméabilité relative du n-dodécane.

Bien que des courbes de perméabilité relative pour le système CO_{2sc} /saumure soient inconnues, l'expérience semble indiquer que le changement de nos échantillons a limité l'influence sur les perméabilités relatives. Cependant, pour un tel échantillon eau-humidité, on s'attend à de légers

changements de perméabilités relatives pour un flux à deux phases $\text{CO}_{2\text{SC}}$ /saumure, $\text{CO}_{2\text{SC}}$ comme l'huile étant la phase non mouillante (Chalbaud *et al.*, 2009).

V. Synthèse

Le travail sur les adsorbants pour la capture du CO_2 a mis en évidence l'avantage principal des charbons actifs, qui est leur réversibilité après la régénération par modulation de pression. À une pression au-dessus de 4 bars, les capacités d'adsorption des charbons actifs sont plus grandes que celles des zéolites. Dans le cas de la séparation de gaz, les résultats indiquent qu'il est possible d'obtenir un gaz assez pur pendant la phase d'adsorption pour les deux mélanges étudiés. En particulier, il a été observé que pour le mélange de CH_4 - CO_2 l'adsorption a donné une séparation efficace avec une pureté de plus de 95 % de CH_4 dans le gaz purifié.

Les résultats sur les roches calcaires comme composants du réservoir de stockage, montrent des changements sensibles de porosité, de perméabilité et de coefficient d'inertie. En revanche, les perméabilités relatives et les deux coefficients de transport ne sont pas modifiés sensiblement. Ces résultats vont dans le sens d'un maintien, voire d'une amélioration de l'injectivité du CO_2 lors de son injection dans la formation considérée. Cependant, on peut imaginer qu'un déplacement de fines implique une réduction de mobilité du CO_2 . Une étude complémentaire, à la fois expérimentale et de modélisation, prenant en compte ces possibles déplacements de fines est nécessaire.

Plusieurs travaux de recherche et des sites de démonstration du CSC sont en développement en Europe : en Grande-Bretagne 'White Rose', lauréat du deuxième appel à projets du fonds démonstrateurs 'NER 300' et aux Pays-Bas : 'ROAD', soutenu dans le cadre du Programme Énergétique Européen pour la Relance. En France un projet pilote de capture du CO_2 a été inauguré à l'automne 2013 sur une tranche de la centrale de charbon du Havre, porté par EDF et ALSTOM et cofinancé dans le cadre du fonds démonstrateurs de l'ADEME. Le projet intégré de capture, transport et stockage géologique du CO_2 mené par TOTAL à Lacq et Rousse a terminé ses injections de CO_2 et se trouve désormais dans une phase de surveillance de 3 ans. L'accord-cadre conclu en octobre 2014 par le Conseil Européen sur le 'Paquet Énergie-Climat 2030' précise qu'il sera « essentiel d'intensifier les efforts de R&D et d'accélérer la démonstration commerciale du CSC au cours des dix prochaines années, afin de permettre le déploiement de cette technique d'ici à 2030 ».

D'autres voies de recherches sont aussi en développement, comme le stockage en sol urbain (Washbourne *et al.* 2015). Il s'agit ici de stocker le carbone sous la forme de laquelle il est le plus présent sur terre : CaCO_3 . L'intérêt est de favoriser la formation de ce composé, aux conditions de pression et de température ambiantes. Plusieurs questions scientifiques sont à résoudre afin d'arriver à développer cette filière, telles que bien identifier les mécanismes physico-chimiques du capture et définir ce qui influence la cinétique de précipitation.

CONCLUSIONS

Depuis ma soutenance de thèse, mes travaux ont porté sur des sujets à applications diverses, le fil conducteur étant les écoulements et interactions dans un milieu poreux. Le schéma suivant représente les sujets abordés et les phénomènes physiques étudiés :

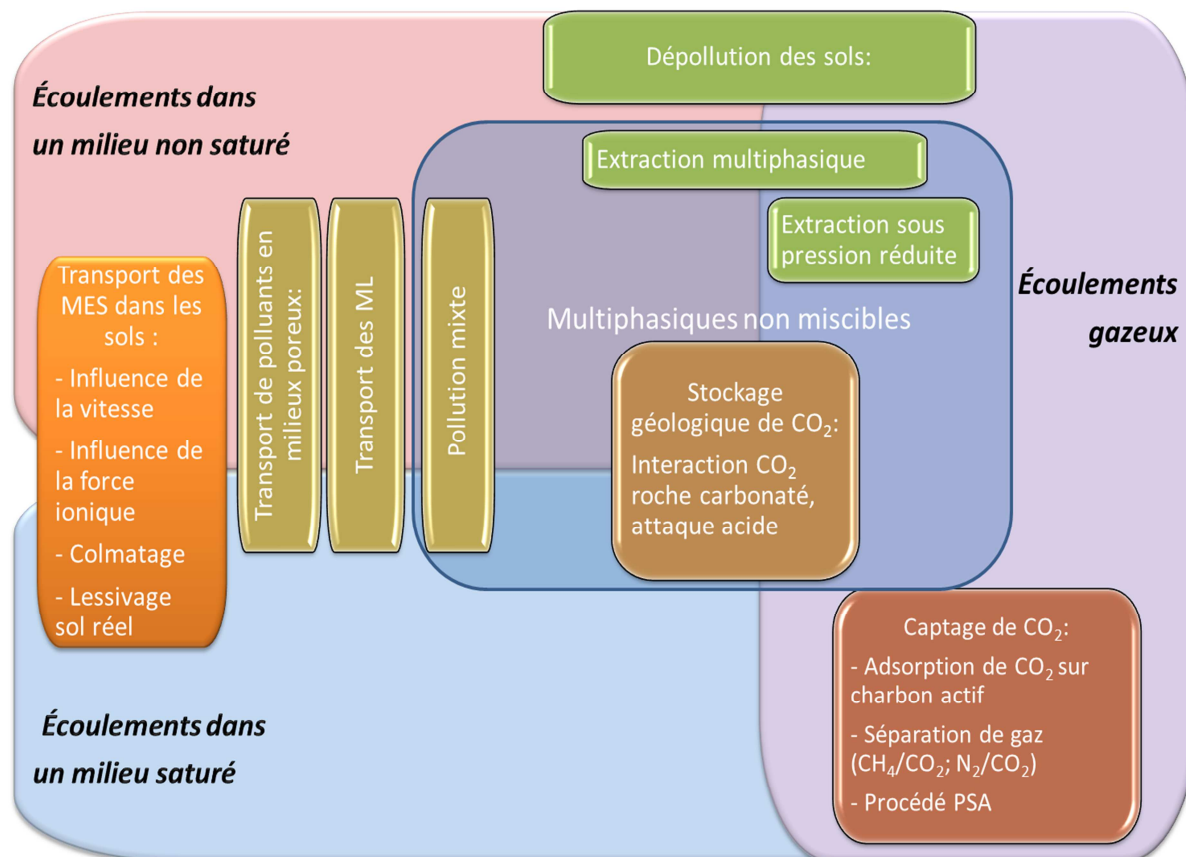


Figure 41. Synthèse des travaux de recherche

A mon recrutement au LTDS-ENISE, j'avais pour mission de mettre en place une recherche expérimentale dans le domaine de la pollution du sol, qui soit en interaction avec les compétences déjà présentes sur place en modélisation numérique. Aujourd'hui, l'ENISE a un laboratoire avec des équipements dédiés à la recherche en pollution des sols où sont encadrés des travaux de master 2 et de doctorat. Progressivement, des réseaux de collaboration régionaux, nationaux et internationaux ont été développés.

Références bibliographiques

(En dehors de celles de l'auteur)

Ahfir N., Wang H.Q., Benamar A. (2006) "Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media : hydrodynamic effect". *Hydrogeol. J.* 15(4) : 659-668.

Ahfir N. D., Benamar A., Alem A., Wang H. (2007) "Transport et cinétique de dépôt des particules en suspension dans un milieu poreux granulaire : étude des mécanismes de rétention des particules ». 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, (6 p) Grenoble.

Al-Dabbas M.A., Ali L.A., Afaj A.H. (2015) "Determination of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soil and in the leaves of plant (Eucalyptus) of selected locations at Kirkuk—Iraq". *Arab J Geosci.* 8(6) : 3743-3753

André L., Audigane P., Azaroual M., Menjoz A. (2007) "Numerical modeling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO₂–liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France)". *Energ. Convers.Manage.* 48 : 1782-1797.

Armstrong J.E., Frind E.O., Mclellan R.D., McClellan R.D. (1994) "Nonequilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction". *Water Resour. Res.* 30(2) : 355-368.

Baehr A.L., Hult M.F. (1991) "Evaluation of Unsaturated Zone Air Permeability Through Pneumatic Tests". *Water Resour. Res.* 27(10) : 2605-2617.

Baehr A.L., Joss C.J. (1995) "An updated model of induced airflow in the unsaturated zone". *Water Resour. Res.* 31(2) : 417-421.

Bear J. (1972) "Dynamics of Fluids in Porous Media", Dover, Mineola, N.Y., 764 p.

Blume T., Weisbrod N., and Selker J. S. (2005) "On the critical salt concentrations for particle detachment in homogeneous sand and heterogeneous Hanford sediments". *Geoderma* 124(1–2) : 121-132.

Bradford S., Kim, H., Haznedaroglu B., Torkzaban S., and Walker S.L. (2009) "Coupled factors influencing concentration-dependent colloid transport and retention in saturated porous media". *Environ. Sci. Technol.* 43(18) : 6996-7002.

Bradford S. A., Torkzaban S., and Walker S. (2007) "Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media". *Water Res.* 41(13) : 3012-3024

Bradford S., Yates S.R., Bettahar M., and Simunek J. (2002) "Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media". *Water Resour. Res.* 38(12) : 1-12.

Broholm K., Feenstra S. (1995) "Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvent". *Environ. Toxicol. Chem.* 14 : 9-15.

Brusturean G.A. (2004) « Dépollution des Sols par Venting et Extraction Sous Pression Réduite: Etude Expérimentale, Modélisation et Simulation Numérique ». Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 249 p.

Brusseau M.L. (1992) "Rate – limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid". *Water Resour. Res.* Vol. 28(1) : 33-45.

Brusseau M.L. (1994) "Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media". *Rev. Geophys.* 32 : 285-313.

Brusseau M.L., Jessup R.E., Rao P.S.C. (1991) "Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes". *Environ. Sci. Technol.* 25 : 134-142.

Brusseau M.L., Rao P.S.C. (1989) "Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media". *CRC Crit. Rev. Environ. Control.* 19(1) : 33-99.

- Canseco, V. (2009) « Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale ». Thèse de doctorat. Bordeaux 1. 147 p.
- Cavenati S., Grande C.A., Rodriguez A.E., (2005) “Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption”. *Energy Fuel* 19 (6) : 2545-2555.
- Cavenati S., Grande C.A., Rodriguez A.E., (2006) “Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption”. *Energy Fuel* 20 (6) : 2648-2659.
- Chao K.P., Say Kee O., Angelos P. (1998) “Water-to-Air Mass Transfer of VOCs: Laboratory-Scale Air Sparging System”. *J. Environ. Eng.* 124(11) : 1054-1060.
- Chalraud C., Robin M., Lombard J.M., Martin F., Egermann P., Bertin H. (2009) “Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage”. *Adv. Water Resour.* 32 : 98-109.
- Chaurand P., Rose J., Domas J. & Bottero J.Y., (2006) “Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions”. *J. Geochem. Explor.* 88(1-3) : 10-14.
- Clausse M., Bonjour J., Meunier F., (2014) “Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions”. *Chem. Eng. Sci.* 59 (17) : 3657-3670.
- Compère F. (1999) « Transport et rétention de particules argileuses en milieu poreux saturé : approches expérimentales et numériques ». Thèse de doctorat. Université de Poitiers, 175 p.
- Compère F., Porel G., Delay F. (2001) “Transport and retention of clay particles in saturated porous media. influence of ionic strength and pore velocity”. *J. Contam. Hydrol.* 49(1-2) : 1–21.
- Courcelles B. (2007) « Etude du comportement physico-chimique des filtres de barrières perméables réactives : modélisation et expérimentation à l'échelle pilote ». Thèse de doctorat. Chatenay-Malabry, Ecole Centrale Paris. 229 p.
- Crittenden J.C., Berrigan J.K., Hand D.W. (1986) “Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity”. *Water Pollut. Control Fed.* 58 : 312-319.
- Cumbie D. and McKay L. (1999) “Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite”. *J. of Contam. Hydrol.* 37(1-2) : 139-157.
- Darcy H. (1854) « Les fontaines publiques de la ville de Dijon ». Dalmont, Paris. 647 p.
- Deguedre C., Pfeiffer H.R., Alexander W., Wernli B., Bruetsch R. (1996) “Colloid properties in granitic groundwater systems. i : Sampling and characterization”. *Appl. Geochem.* 11(5) : 677-695.
- Delago J.A., Uguina M.A., Sotelo J.L., Ruiz B., Rosario M. (2007) “Carbon dioxide/methane separation by adsorption on sepiolite”. *J. Nat. Gas Chem.* 16 (3) : 235-243.
- Delay F., Porel G., and de Marsily G. (1997) “Predicting solute transport in heterogeneous media from results obtained in homogeneous ones: an experimental approach”. *J. Contam. Hydrol.* 25(1-2) : 63-84.
- Derjaguin B. and Landau, L. (1993) “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes”. *Prog. Surf. Sci.* 43(1-4) : 30-59.
- Dieulin A., (1980) « Propagation de pollution dans un aquifère alluviale : l'effet de parcours », Thèse Université Pierre et Marie-Curie et École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- DiGiulio D.C., Varadhan R. (2001) “Limitations of Rayon of Influence testing for venting design, description of an alternative approach based on attainment of a critical pore-gas velocity in contaminated media”. *Ground Water Monit. Remediat.* 21 : 97-114.
- Dixon K.L., Nichols R.L. (2007) “Soil Vapor Extraction System Design: A Case Study Comparing Vacuum and Pore-Gas Velocity Cut off Criteria”. *Remed. J.* 17(1) : 55-67.

- Egermann P., Bemer E., Zinszner B. (2006) "An experimental investigation of the rock properties evolution associated to different levels of CO₂ injection like alteration processes". Proceeding of International Symposium of the Society of Core Analysts, September 12-16, Trondheim, Norway, 15 p SCA2006-34.
- Elimelech M., Gregory J., and Jia X. (1995) "Particle deposition and aggregation measurement, modelling, and simulation". Butterworth-Heinemann, Oxford England, Boston, Langmuir edition. 448 p.
- Elimelech M. and O'Melia C. (1990) "Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of brownian particles with electrostatic energy barriers". *Langmuir* 6(6) : 1153–1163.
- El Kawafi A.E. (2010) « Colmatage d'un milieu poreux saturé soumis à un écoulement chargé de particules ». Thèse de doctorat. Université du Havre, 199p.
- Engström, F., Samuelsson C., Sandstrom A. (2014) "Leaching behavior of aged steel slags". *Steel Res. Int.* 85(4) : 607-615.
- Fällman A.M. (2000) "Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process". *Waste Manage.* 20(2-3) : 149-154.
- Falta R.W. (1996) "A Program for Analyzing Transient and Steady-State Soil Gas Pump Tests". *Ground Water* 34 (4) : 750-755.
- Falta R.W., Javandel J., Pruess K., Witherspoon P.A. (1989) "Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds". *Water Resour. Res.* 25 (10) : 2159-2169.
- Fan Z., Casey F. M., Hakk H., Larsen G., and Khan E. (2011) "Sorption, fate, and mobility of sulfonamides in soils". *Water Air Soil Pollut.* 218(1-4) : 49-61.
- Fauré M.H., Sardin M., and Vitorge P. (1996) "Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations". *J. Contam. Hydrol.* 21(1-4) : 255-267.
- Fontes D.E., Mills A.L., Hornberger, G.M., and Herman J.S. (1991) "Physical and chemical factors influencing transport of microorganisms through porous media". *Appl. Environ. Microbiol.* 57(9) : 2473-2481.
- Forchheimer P. (1901) "Wasserbewegung durch Boden". *Z. Vereines Deutscher Ing.* 45(50) : 1782-8.
- Fourar M. (2006) "Characterization of heterogeneities at the corescale using the equivalent stratified porous medium approach". Proceeding of International Symposium of the Society of Core Analysts, September 12-16 Trondheim, Norway.
- Fourar M., Radilla G. (2009) "Non-Fickian Description of Tracer Transport Through Heterogeneous Porous Media". *Transport Porous Med.* 80(3) : 561-579.
- Gao Y., Xinong W., Ling W., Xu J. (2006) "Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals". *Chemosphere.* 65 :1355-1361.
- Gaus I., Audigane P., André L., Lions J., Jacquemet N., Durst P., Czernichowski-Lauriol I., Azaroual M. (2008) "Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it?". *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2(4) : 605-625.
- Gidda T.S. (2003) "Mass transfer processes in the soil vapour extraction of gasoline from unsaturated soils". Thèse de doctorat. Guelph, Canada: University of Guelph. 440 p.
- Gierke J.S., Hutzler N.J., McKenzie D.B. (1992) "Vapor transport in unsaturated soil columns: Implications for vapor extraction". *Water Resour. Res.* Vol. 28(2) : 323-335.
- Gonzalez-Flesca N., Menard T., Comes P., Grimalt J.O. (1993) « Modèle d'adsorption de Langmuir des mélanges multiconstituants de composés organiques volatils ». Proceeding du Colloque scientifique et technique européen, Jul 1993, Verneuil-en-Halatte, France. : 17-37.

- Gossett J. M. (1987) "Measurement of Henry's Law constant for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons". *Environ. Sci. Technol.* 21 : 202-208.
- Grande C.A. (2012) "Advances in pressure swing adsorption for gas separation". (ISRN) *Chem. Eng. Article ID 982934*, 13 p.
- Grathwohl P. (1998) "Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics". Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers. 225 p.
- Grolimund D., Borkovec M. (2006) "Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations". *J. contam. Hydrol.* 87(3-4) : 155-175.
- Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H. (1996) "Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study". *Environ. Sci. Technol.* 30(10) : 3118-3123.
- Gujisaite V. (2008) « Transport réactif en milieux poreux non saturés ». Thèse de doctorat. Nancy, INPL: 218 p.
- Gurtubay L., Gallastegui G, Elias A, Rojo N, Barona A. (2014) "Accelerated ageing of an EAF black slag by carbonation and percolation for long-term behaviour assessment". *J. Environ. Manage.* 140 : 45-50.
- Hassler G.L. (1942) "Method and apparatus for permeability measurements". United States Patent office, Berkley, California, Shell Development Company, San Francisco, California, a corporation of Delaware., Serial No. 437 788 April.
- Harper P.M., Stiver W.H., Zytner R.G. (1998) "Influence of water content on SVE in a silt loam soil". *J. of Environ. Eng.* 124 (11) : 1047-1053.
- Hartsock J. (2014) "Evaluating the Effectiveness of Pre-remedial LNAPL Recovery Modeling using the 'LNAPL Distribution and Recovery Model' at Two Active Remediation Sites". Thèse de doctorat. Emporia State University, 190 p.
- Haugland T., Ottsen R.T., Volden T. (2008) "Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centers in the city of Bergen, Norway". *Environ. Pollut.* 153(2) : 266-272.
- Haudrechy P., Thiry M., Madé B. (2006) "Laitiers d'aciérie du site d'Ugine (Savoie) : effet de la maturation et conséquences sur l'interprétation des tests de lixiviation normalisés ». *Laitiers sidérurgiques, CTPL N° 89/90* : 21-27.
- Helmig R., Flemisch B., Wolff M., Ebigbo A., Class H. (2013) "Model coupling for multiphase flow in porous media". *Adv. Water Resour.* 51 : 52-66.
- Herzig J.P., Leclerc D.M., Goff P.L. (1970) "Flow of suspensions through porous Media—Application to deep filtration". *Ind. Eng. Chem.* 62(5) : 8-35.
- Hussain K. Rahman M., Prakash A., Rafiqul R. (2015) "Street dust bound PAHs, carbon and heavy metals in Guwahati city – Seasonality, toxicity and sources". *Sustainable Cities and Society* 19: 17-25.
- Hwang H.T., Parck Y.J., Sudicky E.A., Unger A.J.A., Illman W.A., Frapce S.K., Shouakar-Stash O. (2013) "A multiphase flow and multispecies reactive transport model for DNAPL- involved compound specific isotope analysis". *Adv. Water Resour.* 59 : 111-122.
- Ikni T., Benamar A., Kadri M., Ahfir N.D., Wang H.Q. (2013) "Particle transport within water-saturated porous media: Effect of pore size on retention kinetics and size selection". *C. R. Geoscience* 345 : 392–400.
- Jacobsen O.H., Moldrup P., Larsen C., Konnerup L., Petersen L.W. (1997) "Particle transport in macropores of undisturbed soil columns". *J. Hydrol.* 196 : 185–203.
- Jennings A. A., Patil P. (2002) "Feasibility modeling of passive soil vapor extraction". *J. Environ. Eng. Sci.* 1(2) : 157-172.

- Johnson E.F., Bossler D.P., Naumann V.O. **(1959)** "Calculation of Relative Permeability from Displacement Experiments". *Trans. AIME* 216, 370-372.
- Johnson P.C., Ettinger R.A. **(1994)** "Considerations for the design of in situ vapor extraction systems: Radius of influence vs. zone of remediation". *Remediation* 14 : 123-128.
- Johnson P.C., Kemplowski M.W., Colthart J.D. **(1988)** "Practical Screening Models for Soil Venting Applications". *Proceeding of NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater*. Houston, Texas : 521-546.
- Johnson W., Li X., Assemi S. **(2007)** "Deposition and reentrainment dynamics of microbes and non-biological colloids during non-perturbed transport in porous media in the presence of an energy barrier to deposition". *Adv. Water Resour.* 30(6-7) : 1432-1454.
- Washbourne C.L., Lopez-Capel E., Renforth Ph., Ascough Ph.L., Manning D.A.C. **(2015)** "Rapid removal of atmospheric CO₂ by urban soils". *Environ. Sci. and Technol.*, 49(9) : 5434-5440.
- Kaleris V., Croisé J. **(1997)** "Estimation of cleanup soil time for continuous and pulsed soil vapor extraction". *J. Contam. Hydrol.* 194 : 330-356.
- Kaluarachchi J.J., Parker J.C. **(1990)** "Modeling multicomponent organic chemical transport in three - fluid -phase porous media". *J. Contam. Hydrol.* 5 : 349-374.
- Kaluarachchi J.J., Parker J.C. **(1992)** "Multiphase flow with a simplified model for oil entrapment". *Transp. Porous Media* 7(1) : 1-14.
- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. **(1979)** "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments". *Water Resour. Res.* 13 : 241-248.
- Karickhoff S.W., Morris K.R. **(1985)** "Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions". *Environ. Toxicol. Chem.* 4 : 469-479.
- Katyal A.K., Kaluarachchi J.J., Parker J.C. **(1991)** "MOFAT: A two- Dimensional finite element program for multiphase flow and multicomponent transport". OKLAHOMA, USA : 107 p.
- Kjaergaard C., Moldrup P., de Jonge L.W., Jacobsen O.H. **(2004)** "Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. The role of colloid dispersibility and preferential flow". *Vadose Zone J.*, 3 : 424-433.
- Kretzschmar R., Barmettler K., Grolimund D., Yan Y., Borkovec M., Sticher H. **(1997)** "Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media". *Water Resour. Res.* 33(5) : 1129-1137.
- Kretzschmar R. and Borkovec M. **(1999)** "Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport". *Advances in Agronomy* 66 : 121-193.
- Kuhnen F., Barmettler K., Bhattacharjee S., Elimelech M., Kretzschmar R. **(2000)** "Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media : Monolayer and multilayer deposition". *J. Colloid Interface Sci.*, 231(1) : 32-41.
- Laegdsmand M., Villholth K.G., Ullum M., Jensen K.H. **(1999)** "Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths". *Geoderma* 93 : 33-59.
- Lenhard R.J., Oostrom M., Dane J.H. **(2004)** "A constitutive model for air-NAPL-water flow in the vadose zone accounting for immobile, non-occluded (residual) NAPL in strongly water-wet porous media". *J. Contam. Hydrol.* 71(1-4) : 283-304.
- Levin J.M., Herman J.S., Hornberge G.M., Saiers J.E. **(2006)** « Colloid mobilization from a variably saturated intact soil core". *Vadose Zone J.* 5 : 564-569.

- Lu Y., Fan W., Yang Y.S., Du X.Q., Zhang G.X. **(2013)** “Mathematical modeling of differentiation processes in porous media during soil vapor extraction (SVE) remediation of contaminated soil/water”. *Water Air Soil Pollut.* 224 : 1491-1499
- Luo L., Zhang S., Ma Y., Christie P., Huang H., **(2008)** “Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils”. *Environ. Sci. Technol.* 42 : 2414-2499.
- McGechan M.B., Lewis D.R. **(2002)** “Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, part 1 : General principles”. *Biosyst. Eng.* 83(3) : 255-273.
- Mayer A.S., Miller C.T. **(1992)** “The influence of porous medium characteristics and measurement scale on pore-scale distributions of residual nonaqueous-phase liquids”. *J. Contam. Hydrol.* 11(3-4) 189-213
- Michel J. **(2009)** « Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non-saturés ». Thèse de doctorat. Nancy : INPL, 253 p.
- Miller C.T., Poirier-McNeil M.M., Mayer A.S. **(1990)** “Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics”. *Water Resour. Res.* 1990. 26(11) : 2783-2796.
- Ngo V.V., Michel J., Gujisaite V., Latifi A., Simonnot MO. **(2014)** “Parameters describing nonequilibrium transport of polycyclic aromatic hydrocarbons through contaminated soil columns : Estimability analysis, correlation and optimization”. *J. Contam. Hydrol.* 158: 93-109.
- Nguyen V.T., Zhao L., Zytner R.G. **(2013)** “Three-dimensional numerical model for soil vapor extraction”. *J. Contam. Hydrol.* 147 : 82-95.
- Neumann T.C. **(1992)** “Physical Modelling of LNAPL Infiltration in the Unsaturated Zone of a Sand”. New Brunswick, 246 p.
- Ogata A., Banks R.B. **(1961)** “A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media”. U.S. Geological Survey, Professional Paper, 411-A, A1-A7.
- Oukfif S. **(2010)** « Modélisation numérique du transport de masse et de la filtration dans les milieux poreux saturés ». Thèse de doctorat. Université du Havre. 185 p.
- Pang L., Close M., Schneider D., Stanyon G. **(2002)** “Effect of pore- water velocity on chemical nonequilibrium transport of Cd, Zn, and Pb in alluvial gravel columns”. *J. Contam. Hydrol.* 57, 241-258.
- Parker J.C., Lenhard R.J., Kuppusamy T. **(1987)** “A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media”. *Water Resour. Res.* 23(4) : 618-624
- Pfannkuch H. **(1963)** « Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux ». Thèse de doctorat. *Rev. Inst. Franç. Pétrole & Ann. Combustibles Liquides* 18(2). 55 p.
- Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber J. W. J. **(1991)** “Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems”. *Water Resour. Res.* 27(4) : 463-477.
- Rathfelder K., Yeh W.W.G., Mackay D. **(1991)** “Mathematical simulation of soil vapor extraction systems: model development and numerical examples”. *J. Contam. Hydrol.* 8 : 263-297.
- Reddy K.R., Adams J. **(2008)** “Conceptual Modelling of air sparging for groundwater remediation”. proceedings of the 9th international symposium on environmental geotechnology and global sustainable development, Hong Kong, 18 p.
- Rondi L., Bregoli G., Sorlini S., Cominoli L., Collivignarelli C., Plizzari G. **(2016)** “Concrete with EAF steel slag as aggregate: A comprehensive technical and environmental characterization”. *Composites Part B* 90 : 195-202.

- Rousseau M., Di Pietro L., Angulo-Jaramillo R., Tessier D., Cabibel B. (2004) "Preferential transport of soil colloidal particles: Physicochemical effects on particle mobilization". *Vadose Zone J.* 3 : 247-261.
- Rouis M.J., Bensalah A. (1990) "phosphogypsum in Tunisia: environmental problems and required solutions, in Proceedings of the Third International Symposium on phosphogypsum". Orlando, publication FIPR n° 01-060-083, volume I : 87-105
- Ryan J., Elimelech M. (1996) "Colloid mobilization and transport in groundwater", *Colloids Surf., A.* 107 : 1-56.
- Saison C., Perrin-Ganier C., Amellal S., Morel J.L., Schiavon M. (2004) "Effect of metals on the adsorption and extractability of 14C-phenanthrene in soils". *Chemosphere* 55 : 477-485.
- Schelde K., Møldrup P., Jacobsen O.H., Jonge H.D., Jonge L.W.D., Komatsu T. (2002) "Diffusion-limited mobilization and transport of natural colloids in macroporous soil". *Vadose Zone J.* 1(1) : 125-136.
- Sfar Felfoul H., Clastres P., Ben Oueddou M., Carles-Gibergues A. (2002) « Propriétés et perspectives de valorisation du phosphogypse l'exemple de la Tunisie ». Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.510-520.
- Shan C., Falta R.W., Javandel I. (1992) "Analytical solutions for steady-state gas flow to a soil vapour extraction well in the unsaturated zone". *Water Resour. Res.* 28 (4) : 1105-1120.
- Saiers J., Hornberger G., Liang L. (1994a) "First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media". *Water Resour. Res.* 30(9) : 2499-2506.
- Saiers J.E., Hornberger G.M., Harvey C. (1994b) "Colloidal silica transport through structured, heterogeneous porous media", *J. Hydrol.* 163(3-4) : 271-288.
- Sleep B.E., Sykes J.F. (1989) "Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media". *Water Resour. Res.* 25(1) : 81-92.
- Smith J.L., Reible D.D., Koo Y.S., Cheah E.P.S. (1996) "Vacuum extraction of nonaqueous phase residual in a heterogeneous vadose zone". *J. Hazard. Mater.* 49 : 247-265.
- Stylianou C., DeVantier B.A. (1995) "Relative air permeability as a function of saturation in soil venting". *J. Environ. Eng.*, 121 (4) : 337-347.
- Souza M.M., Oostrom M., White M.D., da Silva G.C., Brabosa M.C. (2016) "Simulation of Subsurface Multiphase Contaminant Extraction Using a Bioslurping Well Model". *Transp Porous Med.* 114(3) : 649-673.
- Teixeira S.C.G., Ziulli R.L., da Costa Marques M.R., Vidal Perez D. (2011) "Study of Pyrene Adsorption on Two Brazilian Soils". *Water Air Soil Pollut.* 219 : 297-301.
- Thomas H. C. (1948) Chromatography: A problem in kinetics, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 49, 161-182.
- Tirafferri A., Tosco T., Sethi R. (2011) "Transport and retention of microparticles in packed sand columns at low and intermediate ionic strengths: experiments and mathematical modeling". *Environ. Earth Sci.* 63(4) : 847-859.
- Tosco T., Tirafferri A., Sethi R. (2009) "Ionic strength dependent transport of microparticles in saturated porous media: Modeling mobilization and immobilization phenomena under transient chemical conditions". *Environ. Sci. Technol.* 43(12) : 4425-4431.
- Tufenkji N. (2007) "Modeling microbial transport in porous media: Traditional approaches and recent developments". *Adv. Water Resour.* 30(6-7) : 1455-1469.
- Tufenkji N., Redman J.A., Elimelech M. (2003) "Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments". *Environ. Sci. Technol.* 37(3) : 616-623.

- US.EPA. (1999) "Multi-Phase Extraction: State-of-the-Practice". Ohio, USA. 71 p.
- VacaMier M., López Callejas, R., Gehr, R., Jiménez Cisneros, B.E., Alvarez, P.J. (2001) "Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange". *Water Res.* 35(2) : 373-378.
- van der Ham A.J.G., Brouwers H.J.H. (1998) "Modelling and experimental investigation of transient, nonequilibrium mass transfer during steam stripping of a nonaqueous phase liquid in unsaturated porous media". *Water Resour. Res.* 34 (1) : 47-54.
- van Genuchten M.T. (1980) "A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44(5) : 892–898.
- van Genuchten M.T., Alves W.J. (1982) "Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation". Washington, USA 149 p.
- van Genuchten M. T. and Wagent R. J. (1989) "Two-site/two-Region modes for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solution". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53(5):1303-1310.
- Verwey E.J.W. (1947) "Theory of the stability of lyophobic colloids". *J. Phys. Colloid Chem.* 51(3) : 631-636.
- Vitorge E. (2010) « Développement et utilisation de nano traceur pour l'étude de transport de colloïdes en milieux poreux : Expérimentations et Modélisations ». Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 232 p.
- Wang H., Lacroix M., Masséi N., Dupont J. (2000) « Transport des particules en milieu poreux : détermination des paramètres hydrodispersifs et du coefficient de dépôt ». *C.R. Acad. Sci., Ser. IIa: Sci. Terre Planets*, 331(2) : 97-104.
- Wehrer, M., Totsche, K.U., (2008) "Effective rates of heavy metal release from alkaline wastes — Quantified by column outflow experiments and inverse simulations". *J. Contam. Hydrol.* 101(1-4) : 53-66.
- Wilkins M.D., Abriola L.M., Pennell K.D. (1995) "An Experimental Investigation of Rate-Limited Nonaqueous Phase Liquid Volatilization in Unsaturated Porous Media: Steady State Mass Transfer". *Water Resour. Res.* 31(9) : 2159-2172.
- Wong C., Ho M.K. (1988) "The performance of cement stabilized phosphogypsum as base, State Highway 146 La Porte Texas". Report DHT 11, Texas Department of Highways and Public Transportation Austion. 58 p.
- Wu J. (2004) "Modeling adsorption of organic compounds on activated carbon a multivariate approach". ISBN: 91-7305-697-9, Solfjädem Offset AB, Umeå, 74 p.
- Yen T. F. (2007) "Chemical processes for environmental engineering". Imperial College, London. 568 p.
- Yoon H., Kim J.H., Liljestrand H.M., Khim J. (2002) "Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL-gas mass transfer during soil vapor extraction". *J. Contam. Hydrol.* 54(1-2) : 1-18.
- Yoon H., Valocchi A.J., Werth C.J. (2003) "Modeling the Influence of Water Content on Soil Vapor Extraction". *Vadose Zone J.* 2(3) : 368-381.
- Zhang W., Zhuang L., Yuan Y., Tong L., Tsang D., (2011) "Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium". *Chemosphere.* 83: 302-310.
- Zhao L. (2007) "Three-dimensional soil vapour extraction modeling". Thèse de doctorat. University of Guelph, 326 pages.
- Zhao L., Zytner R.G. (2008) "Estimation of SVE closure time". *J. Hazard. Mater.* 2008. 153(1-2) : 575-581.

Nomenclature

Lettres latines

A_e	Section droite perpendiculaire à l'écoulement	[L ²]
A, A_1, A_2, A_{2e}	Quantités adsorbés dans la théorie TSFO	[mol]
b_1 et b_2	Paramètres empiriques du modèle de dépôt et de relargage des particules	[-]
$C_{\alpha,\beta}$	Concentration de l'élément β dans la phase α	[M.L ⁻³]
C_a	Concentration des particules dans le fluide	[M.L ⁻³]
C_{a0}	Concentration des particules injectées dans le fluide	[M.L ⁻³]
C_s	Concentration du sel dans le fluide	[M.L ⁻³]
C_p	Concentration des particules déposées par unité de masse du milieu poreux	[M.M]
$C_{p,max}(C_s)$	Concentration maximale des particules déposées par unité de masse du milieu poreux	[M.M]
$C_{\alpha,\beta}^{Sat}$	Concentration à l'équilibre à saturation du composé β pur dans la phase α	[M.L ⁻³]
$\bar{C}_{g,\beta}^{Sat}$	Concentration à l'équilibre du composé β pur dans la phase α	[M.L ⁻³]
$C_{\alpha,\beta}^0$	Concentration initiale du composé β dans la phase α	[M.L ⁻³]
CDC	Concentration critique de dépôt	[M.L ⁻³]
CRC	Concentration critique de relargage	[M.L ⁻³]
$C_{s,\beta}^{max}$	Capacité maximale de la sorption du sol pour le composé β	[M.L ⁻¹]
C_i	Concentration de l'ion i	[M.L ⁻³]
$C_{\alpha,\beta}$	Concentration du composé β dans la phase α	[M.L ⁻³]
D_{50}	Diamètre à 50 % de passant	[L]
D_e	Distance caractéristique de Debaye	[L]
$D_{\alpha,\beta}^d$	Coefficient de dispersion cinématique de composé β dans la phase α	[L ² .T ⁻¹]
$D_{\alpha,\beta}^o$	Coefficient de diffusion moléculaire du composé β dans la phase α	[L ² .T ⁻¹]
$\bar{D}_{\alpha,\beta}$	Coefficient de dispersion hydrodynamique du composé β dans la phase α	[L ² T ⁻¹]
d	Profondeur de la zone non-saturée du sol	[L]
d_U	Distance verticale jusqu'au sommet de la partie perforée du puits	[L]
d_L	Distance verticale jusqu'au bas de la partie perforée du puits	[L]
d'	Epaisseur de la couverture imperméable	[L]
d_p	Diamètre des microparticules	[L]
E	Terme source	[M.L ⁻² .T ⁻¹]
Ef	Efficacité du système de décontamination	[%] ;
$E_{\alpha_1-\alpha_2,\beta}$	Transfert de masse entre phase α_1 / phase α_2 pour le composé β	[M.L ⁻² .T ⁻¹]
F	Valeur de référence de la concentration du sel	[M.L ⁻¹]
F_G	Forces de gravité	[M.L.T ⁻²]
F_{Hydr}	Forces hydrauliques	[M.L.T ⁻²]
F_s	facteur de stratification	[-]
F_{vdw}	Forces de gravités	[M.L.T ⁻²]
f_{oc}	Teneur massique du sol en carbone organique	[-]
f	Fraction des sites en équilibre dans la théorie TSFO	[-]
g	Accélération de la pesanteur	[L.T ⁻²]
h_c	La distance de séparation particule-collecteur auxquelles les forces de gravité et des forces de Van Der Waals sont équivalentes	[L]
I	Force ionique	[mol. L ⁻³]
K_0 et K_1	Ordre-zéro et le premier ordre modifié des fonctions de Bessel de deuxième degré.	[-]
$K_{H\beta}$	Constante de Henry du composé β	[M.L.T ⁻² .mol ⁻¹]
\bar{K}	Perméabilité intrinsèque	[L ²]

$K_{d,\beta}$	Coefficient de sorption du sol pour le composé β	[L ³ .M ⁻¹]
$K'_{d,\beta}$	Coefficient de partage phase gazeuse /phase solide du composé β	[L ³ .M ⁻¹]
$K_{oc,\beta}$	Coefficient de partage carbone organique/phase aqueuse du composé β	[L ³ .M ⁻¹]
$K_{o-g,\beta}$	Coefficient d'équilibre du composé β entre PLNA/phase gazeuse	[-]
$K_{ow,\beta}$	Coefficient de partage octanol/eau du composé β	[L ³ .L ⁻³]
k_c	Coefficient cinétique	[T ⁻¹]
k_{co}	Constante (dépend de la viscosité du fluide et de la granulométrie du sol)	[-]
$k_{r\alpha}$	Perméabilité relative de la phase α	[-]
k_w	Perméabilité à l'eau (conductivité hydraulique)	[L.T ⁻¹]
k_{th}	Constante de Thomas	[L ³ T ⁻¹ M ⁻¹]
k_{rad} et k_z	perméabilités radiale et verticale intrinsèques.	[L.T ⁻¹]
k_z'	Perméabilité effective verticale de la couverture imperméable.	[L ²]
$K_d(C_s)$	Cinétique de dépôt	[T ⁻¹]
$K_a(C_s)$	Cinétique de relargage	[T ⁻¹]
K_{a0}	Coefficient cinétique de relargage associé aux effets physico-chimiques	[-]
K_{am}	Coefficient de la cinétique de relargage associé aux effets de rétention mécanique	[-]
K_{d0}	Coefficient de la cinétique de dépôt	[T ⁻¹]
k_α	Perméabilité à la phase α . (perméabilité de Dracy)	[L.T ⁻¹]
L_c	Hauteur de la colonne 1D	[L]
M_{ad}	Masse totale adsorbée	[M]
M_β	Masse molaire du composé β	[M.mol ⁻¹]
n_{vg}, m_{vg}	Paramètres du modèle de van Genuchten	[-]
$P_{c\alpha 1\alpha 2}$	Pression capillaire phase $\alpha 1$ - phase $\alpha 2$	[M.L ⁻¹ .T ⁻²]
$Pe_{\alpha,\beta}$	Nombre de Péclet	[-]
P_α	Pression de la phase α	[M.L ⁻¹ .T ⁻²]
P_v ou $P_{g,\beta}^o$	Pression de vapeur saturante du composé β dans la phase gaz	[M.L ⁻¹ .T ⁻²]
P_{urE}	Pureté des gaz	[-]
$P_{g,\beta}$	Pression partielle du composé β dans la phase gaz	[M.L ⁻¹ .T ⁻²]
Q_v	Capacité d'adsorption volumique	[mol. L ⁻³]
Q_m	Capacité d'adsorption massique	[mol. M ⁻¹]
$Q_{v\alpha}$	Débit volumique de la phase α	[L ³ T ⁻¹]
$Q_{m\alpha}$	Débit massique de la phase α	[M. T ⁻¹]
q_{0th}	Capacité maximum d'adsorption	[MM ⁻¹]
\bar{q}_α	Vitesse d'écoulement ou vitesse de darcy	[L.T ⁻¹]
q_{ref}	Vitesse de Darcy de référence	[L.T ⁻¹]
q_{Gout}	Quantité de gaz G (N ₂ ou CH ₄ ou CO ₂) en sortie du dispositif	[mol]
r, z	Coordonnées axisymétriques, distances radiale et axiale	[L]
r_w	Rayon du puits	[L]
R_{gp}	Constante du gaz parfait	[M.L ² .T ⁻² .mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R_g	Rétention globale	[-]
R_a	Taux de relargage	[M.L ⁻³ .T ⁻¹]
R_{ac}	Taux de relargage dû à l'effet physico-chimique	[M.L ⁻³ .T ⁻¹]
R_{am}	Taux de relargage dû à l'effet mécanique	[M.L ⁻³ .T ⁻¹]
R_d	Taux de dépôt	[M.L ⁻³ .T ⁻¹]
R_{el}	Pente relative de la courbe d'extraction	[-]
$S_{w,\beta}$	Solubilité du composé β pur dans la phase aqueuse	[M.L ⁻³]
$S_{w,\beta}^{eff}$	Solubilité effective du composé β dans la phase aqueuse	[M.L ⁻³]
S_α	Saturation en phase α	[-]

\bar{S}_α	Saturation effective en phase α	[-]
\bar{S}_t^{max}	Saturation effective maximale historique en phase liquide totale	[-]
$S_{\alpha r}$	Saturation résiduelle en phase α	[-]
S_o^{ref}	Saturation de référence en PLNA.	[-]
S_α^{init}	Saturation initial en phase α	[-]
\bar{S}_{or}^{max}	Saturation résiduelle effective maximale en PLNA	[-]
\bar{S}_w	Saturation apparente de l'eau.	[-]
Sp	Surface spécifique BET	[L ² .M]
t	Temps	[T]
T	Température	[K]
U_{ai}, U_{aj}	Vitesse de pore pour la phase a dans la direction i et j	[L.T ⁻¹]
\bar{U}_α	Vitesse interstitielle ou vitesse des pores de la phase α	[L.T ⁻¹]
V_{sol}	volume de la solution de polluant traversant la colonne	[L ³]
V_p	Volume des pores dans l'échantillon	[L ³]
x, y, z	Coordonnées cartésiennes	[L]
y_G	Concentration en gaz G.	[M.L ⁻³]
z_i	Nombre de charge de l'ion i	[-]

Lettres grecques

α	En indice : phase (l=liquide total, g=gaz, s=solide, w=aqueuse et o=PLNA)	[-]
β	En indice : composé	[-]
α_L	Dispersivité longitudinale	[L]
α_T	Dispersivité transversale	[L]
α_{vg}	Paramètre de l'équation de van Genuchten	[L ⁻¹]
β_{go}, β_{ow}	Coefficients de mise à l'échelle d'un système diphasique à un système triphasique (modèle Parker)	[-]
β_y	Constante empirique du modèle Yoon (2002)	[-]
β_d, β_a	Coefficients empiriques de la cinétique de dépôt et de relargage	[-]
δ_{ij}	Symbole de Kroncker (1 si i=j, 0 sinon)	[-]
κ et δ	Paramètres du modèle cinétique de migration de MES	[-]
ε	Coefficient d'inertie	[M.L ²]
θ_α	Teneur volumique en phase α	[L ³ .L ⁻³]
$\lambda_{\alpha_1-\alpha_2, \beta}$	Coefficient de transfert de masse entre phase α_1 /phase α_2 pour le composé β	[T ⁻¹]
$\lambda_{\alpha_1-\alpha_2, \beta}^{init}$	Coefficient cinétique initial de transfert de masse entre phase α_1 /phase α_2 pour le composé β	[T ⁻¹]
μ_α	Viscosité dynamique de la phase α	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
ν_α	Viscosité cinématique de la phase α	[M ² .T ⁻¹]
ρ_b	Masse volumique sèche apparente du sol	[M.L ⁻³]
ρ_α	Masse volumique de la phase α	[M.L ⁻³]
τ_{recG}	Taux de récupération du gaz G	[-]
$\omega_{\alpha, \beta}$	Fraction molaire du composé β dans la phase α	[-]
φ	Porosité du milieu poreux	[L ³ .L ⁻³]
∇P_α	Gradient de la pression de la phase α	[M.L ⁻² .T ⁻²]

Liste des abréviations

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.
ANR	Agence Nationale de la Recherche.
AUF	Agence Universitaire de la Francophonie.
CA	Charbon Actif.

CD	Convection Dispersion.
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique.
CM	Cours Magistral.
CMA	Unité de Recherche Chimie Minérale Appliquée.
CMIRA	Coopération Mobilité Internationale Rhône-Alpes.
COV	Composés Organiques Volatils.
CPER	Contrat de Plan État-Région.
CSC	capture et Stockage du CO ₂ .
DEEP	Laboratoire Déchets, Eau, Environnement, Pollution.
ECL	École Centrale de Lyon.
EDP	Equation aux Dérivées Partielles.
EMAC	École des Mines d'Albi-Carmaux.
EMN	École des Mines de Nantes.
EMSE	École des Mines de Saint-Etienne.
ENER	Centre énergétique et environnement.
ENIM	École Nationale d'Ingénieurs de Monastir, Tunisie.
ENIT	École Nationale d'Ingénieur de Tunis, Tunisie.
ENISE	École Nationale d'Ingénieur de Saint-Etienne.
ENSAM	École nationale supérieure d'arts et métiers, Bordeaux.
ENSASE	École nationale supérieure d'architecture de Saint-Étienne.
ENSIACET	Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques.
ENSIC	École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.
ENSEM	École Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique.
ESSTI	École Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur.
FST	Faculté des Sciences de Tunis.
GC	Génie Civil.
GDF-SUEZ	Gaz De France Suez.
GEPEA	Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire.
GIS PILoT	Groupement d'Intérêt Scientifique, redéploiement Post Industriel : Loire Territoires urbains.
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.
IFSTTAR	Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux.
INSA	Institut National des Sciences appliquées.
INPL	Institut National Polytechnique Lorraine.
INPT	Institut National Polytechnique de Toulouse.
LEA	Local Equilibrium Assumption.
LEMTA	Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée .
LGPSD	Laboratoire de Génie des Procédés et Solides Divisés.
LGC	Laboratoire de Génie Chimique.
LGCIE	Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie environnementale.
LMV	Laboratoire Magmas et Volcans.
MES	Matière En Suspension.
ME3	Management and Engineering of Environment and Energy.
ML	Métaux Lourds.
MO	Matière Organique.
MPE	MultiPhase Extraction.
NAGIS	caractérisation de la Nappe Alluviale du Gier à partir des Isotopes Stables de l'eau et du soufre.
NUC	National University of Colombia. Laboratory UNAL, Bogota Colombia.
SVE	Soil Vapor Extraction.
TD	Travaux Dirigés.
TP	Travaux Pratiques.
TSFO	Two Site First Order.
PALSE	Programme d'Avenir Lyon St Etienne.
PEG	département Procédés pour l'Environnement et Géoressources.
PFE	Projet de Fin d'Etudes.
PHC-	Partenariat Hubert Curien UTIQUE.

UTIQUE

PHYSAFIMM	PHYtoStabilisation : Friches Métallurgiques et méthodologie Applicable aux Minières.
PLA	Phase Liquide Aqueuse.
PLNA	Phase Liquide Non Aqueuse.
PM3E	Project Management in Environmental and Energy Engineering.
PROMES	Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire, Perpignan.
PSA	Pressure Swing Adsorption.
PYR	pyrène
RAPSODEE	Laboratoire de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement (UMR CNRS 5302).
RMSE	Root-Mean-Square Error.
SAFIR	Sites Ateliers Français pour l'Innovation et la Recherche.
SPIN	centre Sciences des Processus Industriels et Naturels.
SSE	Square Sum Error.
TAMU	Texas A&M University.
UCB	Université Claude Bernard- Lyon I.
UJM	Université Jean Monnet.
URTTPI	Unité de Recherche Thermique et Thermodynamique des Procédés Industriels thermique.
VER	Volume Élémentaire Représentatif.
ZNS	Zone Non Saturée.
ZS	Zone Saturée