

Elaboration d'un essai de percolation ascendante sur matériau monolithique

YX. HAN, F. SKOCZYLAS, F. AGOSTINI

Laboratoire Mécanique de Lille (LML), UMR 8107 CNRS, Ecole Centrale de Lille (EC-Lille), Cité Scientifique, BP 48, 59650 Villeneuve d'Ascq

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans une démarche plus générale dont le but est d'améliorer la caractérisation environnementale de déchets valorisés dans le domaine du Génie Civil. Cet article présente la mise au point d'une méthode d'évaluation des caractéristiques hydrodynamiques d'un échantillon monolithique lors d'un essai de percolation. L'étude vise à identifier les surfaces de contact du matériau mise en jeu pendant la percolation par un traçage non réactif, afin d'évaluer l'influence des propriétés des matériaux sur le relargage de polluants.

Abstract :

The study presented in this article is part of a larger study aiming to improve the existing normalization concerning valorised waste environmental characterization. This article presents the development of an evaluation method of hydrodynamic characteristics of a monolithic sample during a percolation test. This study aims to identify the contact surface of materials involved during the percolate experiment by an inert tracer and to evaluate the influence of material's properties on the quantities of released pollutants.

Mots clefs : caractérisation environnementale, percolation, matériau monolithique, polluant.

1 Contexte

La lixiviation en batch et la percolation (lixiviation en colonne) sont les deux modes d'essai habituellement utilisés pour la caractérisation environnementale de déchets. L'essai de lixiviation en batch peut être réalisé sans renouvellement du liquide (tests d'extractions à l'équilibre) ou avec renouvellement de liquide (tests de lixiviation dynamiques) [1]. Les différents essais de percolation se distinguent notamment par le sens de balayage du matériau : ascendant ou descendant. La forme du matériau est également propre à chaque norme : les échantillons peuvent ainsi être testé soit sous forme granulaire (avec ou sans modification de la granulométrie originale) soit sous forme monolithique. De nombreuses normes existent donc et les conditions d'essai sont très diverses. Le tableau 1 présente les conditions dans lesquelles sont réalisées quelques unes des normes les plus utilisées actuellement.

Lorsque l'on souhaite caractériser un matériau, la principale difficulté consiste à choisir le protocole de caractérisation qui soit le plus représentatif des conditions in situ. La perméabilité du matériau à caractériser influence largement le mode de contact entre le liquide et le solide. Par exemple, dans le cas d'un stockage de déchets, si le matériau est moins perméable que le terrain qui l'entoure, l'eau de ruissellement aura tendance à contourner le massif et le contact se fera par lixiviation de la couche externe du massif. On peut donc supposer qu'un essai de lixiviation en batch sur monolithe sera représentatif des conditions in situ. A contrario, si le matériau est perméable, le liquide passera préférentiellement au travers du matériau et l'essai de percolation semble alors le plus représentatif [2]. Le cycle de vie du matériau est également à prendre en compte. Un matériau peu perméable lors de sa mise en place peut devenir de plus en plus perméable : lorsque le liant qui assurait la cohésion du matériau se dégrade par exemple. Il est donc important de choisir un protocole de caractérisation qui soit adapté aux conditions réelles d'utilisation. Il est également important de noter que la forme du matériau à tester est de première importance. Certaines normes préconisent un broyage des matériaux monolithiques ou un tamisage des matériaux granulaires. Ces manipulations modifient largement les propriétés hydrodynamiques du matériau et les surfaces de contact avec le liquide.

	Référence	Pays	Type	Nature du fluide	Forme du matériau	Déroulement (durée)
Essai de lixiviation en batch sur granulats	prEN 12457-1, prEN 12457-2, prE 12457-3, prEN 12457-4)	Norme européenne	Test d'extraction à l'équilibre	eau déminéralisée ou l'acide de nitrique de 0,1 mol/L	95% de grain \leq 4 mm	Sous agitation permanente pour une durée de 24 heures, L/S=10
	TCLP – Toxicity Characteristic Leaching Procedure (1990)	Norme américaine	Test d'extraction à l'équilibre	acide acétique pH=2,88	Grain \leq 9,5 mm	Sous agitation pour 18 heures, L/S=20
Essai de lixiviation en batch sur monolithe	XP X 31-211 – Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (Avril 2000)	Norme française	Test de lixiviation dynamique	eau déminéralisée ou l'acide de nitrique de 0,1 mol/L	Diamètre : 4 cm, hauteur : 8cm	Sous agitation permanente, 3 fois 16 h ou 1 fois 24 h, L/S=10
	NEN 7345 – Tank Leaching Test-Détermination de la lixiviation des composés inorganiques de matériaux de forme donnée ou massifs par le test de diffusion (Mars 1995)	Norme néerlandaise	Test de lixiviation dynamique	acide dont pH=4	Grain \geq 40 mm	L/S=5, sans agitation
Essai de percolation sur granulat	prEN 14405 – Essai de comportement à la lixiviation- Essai de percolation à écoulement ascendant (2002)	Norme européenne	Colonne en manière ascendante	eau déminéralisée ou acide de nitrique de 1 mol/L	Broyage ou tamisage demandé	Balayage, filtration de soluté demandé, L/S=10
	NEN 7343 – determination of leaching behaviour of granular materials in a column test (1994)	Norme néerlandaise	Colonne en manière ascendante	eau déminéralisée (pH=4)	95% de grain \leq 4 mm	court, médian et long terme, L/S de 0,1 à 10 L/kg

Tab. 1 – Descriptions de quelques normes de caractérisation environnementale

Ainsi, pour un déchet valorisé dans la route, stabilisé par un liant routier, une lixiviation en batch sur monolithe ne rendra pas compte du mode d'écoulement réel dans le matériau. L'essai de percolation tel qu'il est actuellement conçu demande un broyage du matériau et modifie des caractéristiques essentielles telles que la porosité ou la surface spécifique. L'étude présentée dans cet article vise à mettre au point un essai de caractérisation environnementale adapté aux matériaux monolithiques. L'originalité de ce travail consiste à tester le matériau sans modifier certaines de ses caractéristiques directement liées à ses capacités de relargage de polluants, comme la porosité ou la surface spécifique.

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence des paramètres d'essai sur le relargage de polluants. L'étude de Van der Sloot comparait ainsi différentes méthodes d'essai pour évaluer le potentiel polluant de déchets stabilisés [3]. C.S. Poon a comparé le relargage de métaux lourds lors d'un essai de lixiviation dynamique et lors d'un essai de percolation [2] : le relargage de métaux lourds lors d'un essai de percolation est influencé par les caractéristiques du matériau et par les paramètres d'essai : porosité, surface spécifique, nature du fluide percolant, débit d'injection, ratio Liquide/Solide. C.S. Poon a également mis en évidence une variation du coefficient de diffusion effective durant un essai de percolation [4]. Cette variation est attribuée à la dégradation de matrice entraînant un changement de surface spécifique. Toute modification de la forme ou de la texture du matériau à tester est donc susceptible de conduire à une évaluation biaisée de son potentiel polluant.

L'objectif de cette étude est donc d'évaluer le lien entre les propriétés hydrodynamiques du matériau et son potentiel polluant, puis mettre au point un protocole permettant à l'essai d'être le plus représentatif possible des conditions in situ. La première étape de cette étude, qui fait l'objet de cet article, vise à mettre au point une méthode d'évaluation par traçage non réactif de la surface d'échange fluide/matériau lors d'un essai de percolation ascendante sur matériau monolithique.

2 Méthodologie et analyse théorique

2.1 Méthodologie

La surface spécifique et la porosité du matériau jouent donc un rôle important sur le relargage de contaminants. Il est nécessaire de réaliser un essai permettant de caractériser le réseau poreux du matériau lors d'un essai de percolation. Il s'agit d'identifier plus particulièrement, le volume poreux et les surfaces mises en jeu en fonction des paramètres d'essais (le débit d'injection notamment) par un traçage inerte.

Pour cette étude préliminaire, des matériaux témoins ont été choisis pour faciliter l'interprétation des résultats. Il s'agit de deux grès, le grès des Vosges et le grès de Fontainebleau. Ils ont été choisis car ils sont constitués en grande partie (92 à 98%) de quartz, un minéral qui n'interagit pas avec le traceur choisi (du KBr). Ainsi, les caractéristiques hydrodynamiques du matériau ne sont pas modifiées en cours d'essai et l'analyse des percolats est facilitée. La porosité et la surface spécifique des deux grès choisis sont très contrastées (cf. Tableau 2), et permettront ainsi d'évaluer l'influence de ces caractéristiques sur les résultats de traçage. Seuls les résultats d'essai de percolation sur le grès des Vosges sont présentés dans cet article.

2.2 Mécanismes de transport de solutés dans le réseau poreux saturé

Des mesures de porosité accessible à l'eau ou à l'éthanol et des mesures de surface spécifique et de distribution du volume poreux ont été réalisées sur les grès. Le tableau 2 présente ces résultats de caractérisation. Il s'agit ensuite d'identifier les différents mécanismes de transport et la part du volume poreux ayant réellement participé lors de l'essai de percolation. Le transport de solutés non réactifs dans le réseau poreux saturé s'effectue selon deux mécanismes, la convection et la dispersion hydrodynamique du liquide. Cette dernière se compose de deux sous-mécanismes : la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique [1]. La convection décrit le transport de masse causé par le déplacement du fluide, celui-ci étant régi par la loi de Darcy. L'influence de la diffusion moléculaire ne devient sensible que dans les cas d'écoulement très lents (vitesse $\leq 10^{-7}$ cm/h). Lorsque la vitesse augmente, le phénomène de dispersion cinématique est prédominant. La dispersion cinématique résulte de l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux [5].

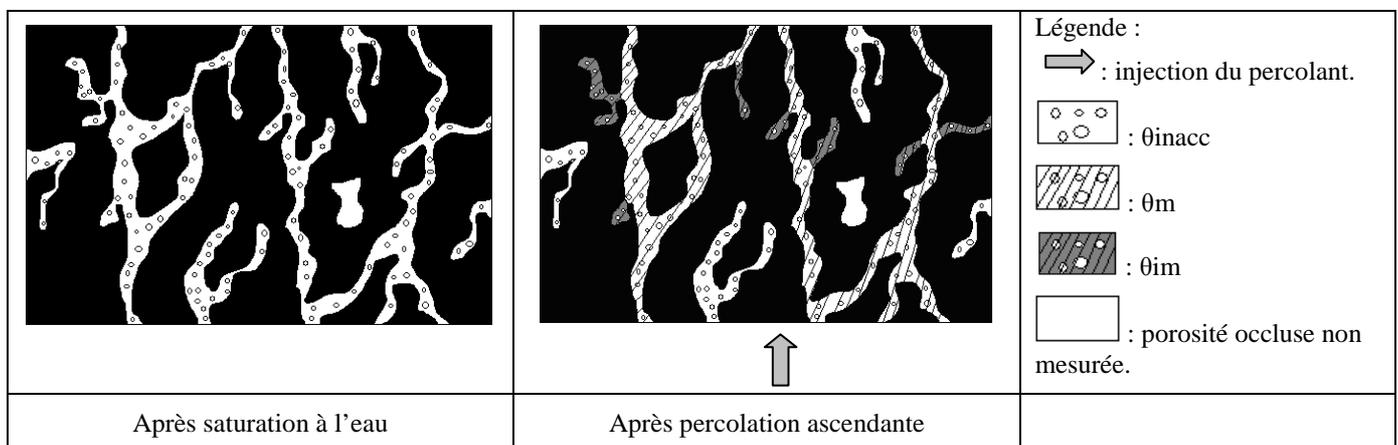


FIG. 1 – Identification des différents types de porosité considérés

Le volume poreux est souvent décomposé en deux parties : la région mobile et la région immobile ou stagnante (MIM) [4]. Dans la région mobile, le transport de solutés s'effectue notamment par convection et dispersion cinématique, les échanges entre les pores de deux régions se fait par diffusion moléculaire. Ainsi, lors de l'essai de percolation ascendante, le fluide percolant balaye la région mobile. En revanche, la région immobile n'est pas directement balayée, elle n'intervient que par diffusion. On distingue (figure 1) :

- 1) Pores inaccessibles : les pores ne débouchant que sur une surface de l'échantillon et inaccessibles selon le sens d'écoulement choisis (θ_{inacc}).
- 2) Pores mobiles : les pores balayés par le fluide du percolant (θ_m).
- 3) Pores immobiles : les pores accessibles mais non balayés par l'écoulement du fluide, les échanges du soluté entre les pores mobiles et immobiles sont faits essentiellement par diffusion (θ_{im}).

Ces trois types des pores forment le volume poreux total du matériau. Nous parlerons par la suite de volume poreux efficace, défini comme la part du volume poreux total participant réellement à la percolation. Selon les conditions de réalisation de l'essai, le volume poreux efficace pourra être différent. Lors d'un essai de percolation, en continu, à un débit suffisamment élevé, le volume poreux efficace sera uniquement constitué de la fraction mobile (θ_m). Dans le cas où la circulation du fluide était interrompue (pour simuler la stagnation de l'eau entre deux averses par exemple), ou si le débit était suffisamment faible, alors le phénomène diffusif ne serait plus négligeable et le volume poreux efficace serait composé de la fraction mobile et de la fraction immobile.

3 Dispositif et protocoles expérimentaux

3.1 Caractérisation du matériau de l'étude

Le tableau 2 présente quelques caractéristiques minéralogiques et physiques du grès de Fontainebleau et du grès des Vosges.

Caractéristique	Grès de Fontainebleau	Grès des Vosges
Porosité à l'eau Φ_e	6,4%	
Porosité à l'éthanol Φ_e		18,8%
Porosité MIP Φ_{mip}	8,1%	18,6%
Surface spécifique MIP (m^2/g)	0,016	1,172
Surface spécifique BET (m^2/g)		1,166 Ar
Diamètre médian en aire MIP (μm)	5,3	0,015
Composition minéralogique principale	98% de quartz	92% de quartz

Tab. 2 – Caractéristiques du Grès de Fontainebleau et du Grès des Vosges.

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif général de l'essai de percolation ascendante est composé d'une cellule de percolation, d'une pompe d'injection, d'une cellule de circulation, d'une sonde de conductivité, d'un bocal de récupération et d'un bulleur. La figure 2 présente un schéma de principe de l'essai de percolation ascendante.

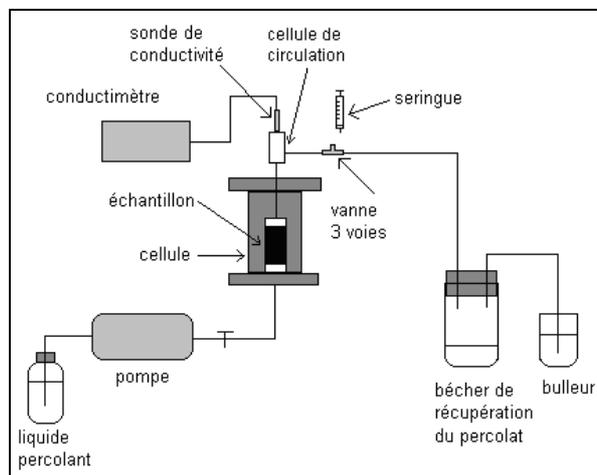


FIG. 2 – Schéma de principe de l'essai de percolation ascendante

La cellule d'essai utilisée dans ce dispositif, est une cellule de mesure utilisée au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille pour la réalisation d'essais de perméabilité sous confinement. Une description plus détaillée de cette cellule a été réalisée par F. Skoczylas [6]. A l'intérieur de la cellule, un échantillon monolithique est placé dans une jaquette de Vitton entre deux embases de drainage. Une pression de confinement est appliquée sur la jaquette pour plaquer celle-ci sur l'échantillon et assurer un écoulement du fluide percolant au travers de l'échantillon. Une pompe Gilson (Type 307) connectée à l'embase inférieure de la cellule contrôle le débit d'injection. En sortie de cellule, une cellule de circulation en verre est connectée à la tige de drainage. Une sonde de conductivité (Radiometer analytical CDC 866T) est placée dans la cellule de circulation. Le conductimètre (Radiometer analytical CDM 210) est relié à un ordinateur

et assure l'enregistrement en continue de la conductivité tout au long de l'essai. Des prélèvements de percolat sont réalisés en sortie de cellule au moyen d'une vanne trois voies et d'une seringue.

3.3 Protocoles expérimentaux

3.3.1 Mesure du volume mort de la cellule de percolation

Afin de maîtriser les temps de mise en contact du percolant et de l'échantillon, ainsi que pour corriger les effets de retard dus aux volumes morts, ceux-ci ont été mesurés précisément. Ils sont constitués de deux parties : le volume mort bas (volume de raccord séparant la pompe et la surface inférieure de l'échantillon) et le volume mort haut (volume entre la surface supérieure de l'échantillon et la sonde de conductivité).

3.3.2 Protocoles expérimentaux

Le traceur inerte choisi est une solution de KBr à 2 mmol/L. La concentration du percolat en sortie est importante pour analyser les données. Cependant, le suivi de la conductivité du percolat est plus pratique pendant l'essai que celui de la concentration. La relation liant la conductivité et la concentration de la solution de KBr a donc été définie expérimentalement. Celle-ci est linéaire et permet donc une évaluation continue de la concentration de traceur en sortie de cellule grâce à la mesure de conductivité.

L'essai de traçage non réactif permettant la mesure du volume poreux efficace se compose de trois étapes successives. L'essai débute par une injection d'eau déminéralisée permettant d'éliminer les impuretés présentes dans le réseau poreux et d'obtenir ainsi une valeur de conductivité de référence. Ensuite, le traceur inerte (solution de KBr à 2 mmol/L) est injecté jusqu'à obtention, en sortie de cellule, de la conductivité de la solution de traçage. Enfin, de l'eau déminéralisée est de nouveau injectée jusqu'à obtention de la conductivité de référence. Le débit d'injection reste constant tout au long de ces trois étapes. Différents débits (0,1 mL/min, 0,5 mL/min et 1 mL/min) ont été testés afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le volume poreux efficace.

A la fin de chaque étape, des prélèvements de percolats sont réalisés. Le BRGM, qui participe à cette étude, réalise une analyse de ces échantillons afin de vérifier que la concentration en KBr correspond bien à la conductivité mesurée.

4 Résultats et discussion

Les résultats présentés ici sont ceux d'un essai de percolation ascendante sur un échantillon cylindrique de grès des Vosges (N°4) en utilisant un traceur inerte de KBr à 2 mmol/L. Le diamètre d'échantillon est de 6,4 cm, la hauteur est de 3,9 cm. Certains détails de l'échantillon testé et les résultats de cet essai sont synthétisés dans le tableau 3.

Masse sèche (g)	265,32	Débit d'injection (D) (mL/min)	0,1
Volume (cm ³)	125,40	Volume mort de cellule (Vm) (mL)	10,5
Porosité à l'éthanol	18,80%	Temps d'injection jusqu'à C/Co=0,5 (h)	5,08
Volume poreux total (Vp) (mL)	23,58	Volume poreux mobile (Vpm) (mL)	19,98
Surface spécifique BET (Ss) (m ² /g)	1,166	Surface de contact mise en jeu (Sc) (m ²)	262,1

Tab. 3 – Données et résultats d'un essai de percolation sur Grès des Vosges

La figure 3 présente l'évolution du rapport entre la conductivité en sortie de cellule (C) et la conductivité de la solution de KBr à 2mmol/L injectée dans l'échantillon (Co). Une fois corrigés les effets retard dus aux volumes morts, l'exploitation de la courbe C/Co en fonction du temps permet d'obtenir le volume de pore ayant participé à l'écoulement. En effet, le volume injecté dans l'échantillon lorsque le rapport de conductivité atteint la valeur de 0.5, correspond au volume poreux balayé par le percolant. Ainsi, pour l'échantillon de grès de Vosges n°4, soumis à une percolation avec un débit d'injection de 0.1 ml/min, la moitié de la conductivité de la solution injectée est atteinte au bout de 5h. Nous en déduisons donc que le volume poreux ayant participé à l'écoulement est de 19,98 mL, ce qui représente 84,7% de la porosité totale du matériau. En première approche, si nous considérons que toutes les pores, quelque soit leur taille, participent de façon équivalente à l'écoulement, alors nous pouvons en conclure que la surface de matériau offerte à l'écoulement du fluide est de 262 m².

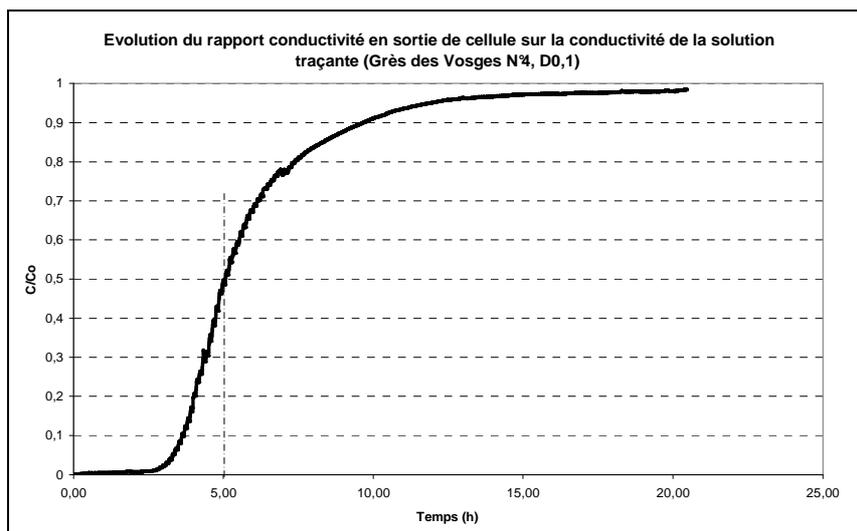


FIG 3 – Evolution du rapport conductivité en sortie de cellule sur la conductivité de la solution traçante d'un essai de percolation ascendante (grès des Vosges N°4, débit d'injection 0,1 mL/min)

5 Conclusions et perspectives

La méthodologie d'essai employé dans cette étude nous permet d'évaluer les surfaces de matériau réellement exposés au passage du fluide percolant. Cette méthode est susceptible d'être employé en début, en cours et en fin d'essai de percolation afin de pouvoir suivre une éventuelle modification des caractéristiques hydrodynamiques du matériau. Il reste à exploiter les essais réalisés sur les différents grès pour estimer l'influence du débit d'injection, de la porosité et de la répartition du volume poreux sur les volumes poreux efficaces. Par ailleurs, seule la fraction mobile de la porosité est estimée grâce à cette technique. La mesure de la fraction immobile est également à prendre en compte si l'on souhaite simuler des périodes durant lesquelles les phénomènes diffusifs font intervenir cette fraction de la porosité.

Ces données permettront de prendre en compte les surfaces de contact réelles du matériau lors de l'essai de caractérisation environnementale. Les essais seront réalisés sur des matériaux de types sous-couche routière incorporant des déchets stabilisés. Différentes formulations ont été réalisées permettant de faire varier la porosité et la surface spécifique de ces matériaux. L'analyse des polluants relargués en fonction des surfaces de contact permettra d'estimer l'influence des caractéristiques hydrodynamiques du matériau sur son potentiel polluant. Cette étude comparative permettra également d'estimer l'évolution du potentiel polluant du matériau au cours de son cycle de vie.

Remerciements

Merci au BRGM pour leur participation à la mise au point de cette campagne expérimentale et pour les analyses chimiques réalisés dans leurs laboratoires.

References

- [1] Blanchard C., Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 14 Mars 2000.
- [2] Poon C. S., Chen Z. Q., Comparison of the characteristics of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes, *Chemosphere*, Vol. 38, No. 3, 663-680, 1999.
- [3] Hans A. van der Sloot, Andre van Zomeren, Meeussen J. C.L., Seignette P., Bleijerveld R., Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, Issue 2, 354-369, 2007.
- [4] Poon C. S., Chen Z. Q., Wai O. W. H., The effect of flow through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes, *Journal of Hazardous Materials*, B81, 179-192, 2001.
- [5] Fevrier L., Transport d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 20 Décembre 2001.
- [6] Loosveldt H., Lafhaj Z., Skoczylas F., Experimental study of gas permeability of a mortar, *Cement and Concrete Research*, 32, 1357-1363, 2002.