

# Etude expérimentale de la dissolution d'un mélange TCE+PCE dans un milieu poreux hétérogène

R. R. NIERE<sup>a</sup>, H. BERTIN<sup>b</sup>

a. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), BRAZZAVILLE (République du CONGO)  
b. Institut de Mécanique et d'Ingénierie-Bordeaux (I2M-Bordeaux), 33405 TALENCE (FRANCE)

## Résumé

Le mélange polluant utilisé dans cette étude de la dissolution comprend deux solvants chlorés qui sont le TCE et le PCE, les milieux poreux homogènes sont des grès et des sables, le milieu poreux hétérogène est constitué de couches de sables et de grès alternées dans le sens orthogonal à l'écoulement.

Après la mise en place initiale du polluant par drainage, on injecte en continu de l'eau pure en mesurant la concentration en polluant dans les effluents par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats ont mis en évidence la dissolution sélective des 2 polluants. On constate, en début d'expérience, une phase d'équilibre locale qui est rapidement suivie d'une phase de non-équilibre local qui dure jusqu'à la fin de la dissolution des polluants.

La comparaison des résultats obtenus avec des milieux hétérogènes et des résultats obtenus avec des milieux homogènes met clairement en évidence l'effet des hétérogénéités sur le processus de dissolution.

## Abstract :

The pollutant blend used in this dissolution study includes two chlorinated solvents which are the TCE and the PCE, the homogeneous porous media are sandstones and sands, the heterogeneous porous medium consists of sands and sandstone layers alternated in the orthogonal direction with the flow. After the initial installation of the pollutant by a drainage process, one injects continuously pure water and measures the concentration of pollutant in the effluents by gas chromatography.

The results highlighted the selective dissolution of the 2 pollutants. One notes, at the beginning of dissolution, a local equilibrium state which is quickly followed of a local non equilibrium which lasts until the end of the dissolution of the pollutants.

The comparison between the results obtained with heterogeneous media and results obtained with homogeneous ones clearly highlights the effect of heterogeneities on the process of dissolution.

**Mots clefs :** milieux poreux hétérogènes, dissolution, TCE, PCE.

## 1 Introduction

Le contexte général de notre étude concerne le développement de panaches de pollutions provoqués par la dissolution de solvants hydrocarbonés dans des nappes aquifères.

En effet, en cas de déversements accidentels ou de fuites de réservoirs souterrains, le solvant s'infiltré dans le sol et peut atteindre la nappe phréatique. Un panache d'eau polluée peut alors se développer et est entraîné par le courant de la nappe phréatique. Après un processus de dépollution, il ne reste plus que du polluant sous forme dissoute et du polluant piégé à saturation résiduelle sous forme de « ganglions ».

De nombreuses études, tant expérimentales [1, 3-4], que numériques [2] et théoriques, traitent de la dissolution lente de ces polluants organiques à saturation résiduelle, monoconstituants, dans des milieux poreux homogènes. Peu d'études sont consacrées au cas multiconstituant [5].

Le travail expérimental présenté dans cet article a consisté à étudier la dissolution d'un mélange binaire de polluants (TCE et PCE), appelée aussi dispersion active, dans un milieu d'abord homogène, et ensuite à hétérogénéité contrôlée.

## 2 Expérimentation

### 2.1 Fluides et milieux poreux

#### 2.1.1 Fluides utilisés

Les fluides utilisés sont l'eau pure et un mélange de TCE et de PCE. L'eau a été dégazée et déminéralisée. Ensuite il a été ajouté du sel (NaCl à 10 g/l) pour éviter le gonflement des argiles dans le grès. Le polluant est un mélange de TCE (Trichloréthylène) et de PCE (Tetrachloréthylène), dans les proportions en volume de 20% pour le TCE et 80% pour le PCE.

Le tableau 1 nous donne les caractéristiques physiques du TCE, du PCE, et du mélange des deux. La solubilité du mélange dans l'eau est obtenue en utilisant la loi de Raoult :

$$C_i = S_i X_i \quad (1)$$

avec  $C_i$  la concentration du constituant  $i$ ,  $S_i$  la solubilité de  $i$  dans l'eau,  $X_i$  la fraction molaire de  $i$ .

	TCE	PCE	Mélange TCE(20%)+PCE(80%)
Densité	1,463	1,623	1,591
Masse molaire	131,4 g/mol	165,8 g/mol	
Solubilité dans l'eau	1,2 g/l	0,15 g/l	
Solubilité dans le mélange	0,266 g/l	0,117 g/l	
Viscosité	$0,58 \cdot 10^{-3}$ Pa.s	$0,88 \cdot 10^{-3}$ Pa.s	$0,82 \cdot 10^{-3}$ Pa.s

TAB. 1 – Caractéristiques physiques du TCE, PCE, et du mélange.

#### 2.1.2 Milieux poreux

Trois types de milieux poreux ont été utilisés lors de cette expérimentation : deux milieux macroscopiquement homogènes (grès et sable) et un milieu macroscopiquement hétérogène formé de strates de sable et de grès en alternance, perpendiculaires à l'écoulement.

L'échantillon de sable a un diamètre de 4 cm et une longueur de 8 cm. Le grès a un diamètre de 4 cm et une longueur de 11 cm. Le milieu poreux hétérogène (FIG. 1) est formé de strates de 4 cm de diamètre et de 3 cm de longueur environ.



FIG. 1 – Milieu poreux hétérogène.

### 2.2 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour suivre l'évolution de la quantité du polluant dans le milieu poreux est présenté dans la figure 2.

Le milieu poreux est positionné dans une jaquette en Viton, contenue elle-même dans une cellule cylindrique de type Hassler. L'ensemble est mis sous pression d'azote ( $p = 12$  bar) pour assurer l'étanchéité latérale.

Une pompe à piston (Pharmacia P-500) assure l'injection de façon continue de l'eau et du polluant.

Un capteur de pression (Rosemount gamme 0-3,5 bar) permet la mesure de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la cellule.

Le suivi de la masse de polluant dans la colonne en fonction de la quantité d'eau pure injectée se fait par la mesure de la concentration en polluant dans les effluents par chromatographie en phase gazeuse.

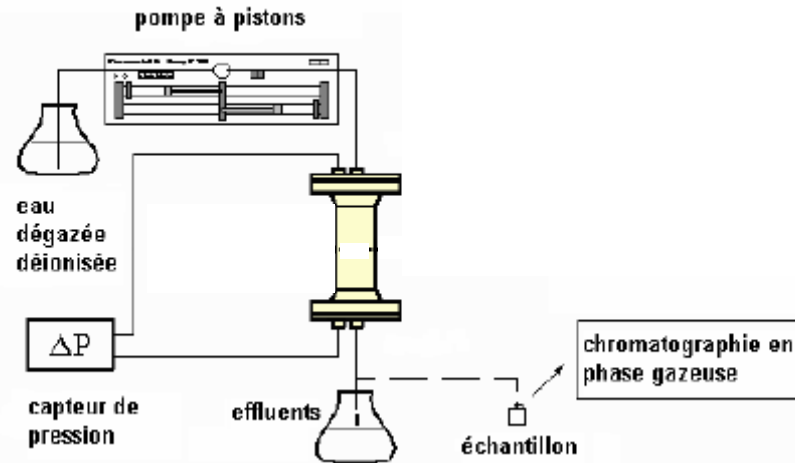


FIG. 2 – Dispositif expérimental.

### 2.2.1 Cellule Hassler

Cette cellule en aluminium peut résister à la corrosion du polluant, mais ne permet pas contrairement au verre de suivre visuellement l'évolution du polluant. Elle est fermée à ses deux extrémités par des bouchons comportant chacun deux joints toriques en Viton. Chaque bouchon comporte également un injecteur pour injecter ou évacuer les fluides, et permet de connecter le capteur de pression différentiel. Le diamètre intérieur de la cellule est de 6,4 cm, tandis que la jaquette a un diamètre extérieur de 5 cm. L'espace annulaire entre les deux contiendra un gaz (azote) sous pression pour assurer l'étanchéité entre la jaquette et l'injecteur.

### 2.2.2 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le chromatographe utilisé dans nos expériences est du type Varian 3900 ayant une colonne capillaire et un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un générateur d'hydrogène (Packard 9200) alimente le chromatographe en gaz vecteur. Un purificateur d'air (Packard 2500) alimente le FID pour la combustion. L'injection des échantillons d'effluents s'est faite par une procédure d'injection automatique avec le modèle CombiPal.

## 2.3 Procédure expérimentale

Après avoir présenté les éléments du dispositif expérimental, nous allons maintenant détailler la procédure complète.

1. La jaquette en Viton est au préalable insérée dans la cellule Hassler avant d'être remplie avec le milieu poreux (sable, grés, sable et grés).
2. Le deuxième bouchon est placé, et l'ensemble est mis sous pression afin de comprimer la jaquette. La pression de confinement est fixée à 12 bar.
3. Le milieu est saturé en CO<sub>2</sub> afin de chasser l'air des pores.
4. L'eau est injectée de bas en haut jusqu'à saturation complète du milieu poreux, à l'aide de la pompe.
5. La mesure de la perméabilité à l'eau est effectuée.
6. Le drainage est ensuite lancé en injectant le mélange de polluant de bas en haut (le mélange est plus lourd que l'eau) avec un débit compris entre 30 et 50 ml/h). On arrête le drainage lorsque l'on ne récupère que du polluant en sortie.
7. Après la mesure de perméabilité du milieu contenant du polluant et de l'eau à saturation irréductible, on détermine cette saturation par pesée.
8. On procède à l'imbibition en injectant de l'eau par le haut. Lorsqu'une seule phase (eau) est récupérée en sortie, on arrête l'imbibition.
9. La perméabilité à l'eau contenant du polluant à saturation résiduelle est mesurée, et la saturation calculée.

10. Après une mise en équilibre de l'eau et du polluant piégé pendant 24h, le processus de dissolution est lancé en injectant de l'eau.
11. On prélève régulièrement des échantillons d'effluents dans des flacons de 2 ml contenant au préalable 1 ml de méthanol afin d'éviter la volatilisation du mélange de polluant. Les échantillons sont ensuite placés dans un réfrigérateur.
12. L'analyse chromatographique des échantillons est effectuée.
13. L'expérience est arrêtée quand la concentration du polluant dans les effluents devient indétectable par le chromatographe.

Les perméabilités sont calculées à partir de des mesures de perte de pression dans la colonne par la relation :

$$k = \frac{Q\mu L}{A\Delta p} \quad (2)$$

Avec k la perméabilité, Q le débit de la pompe,  $\mu$  la viscosité du fluide, L la longueur du milieu poreux et A sa section, et  $\Delta p$  la perte de pression mesurée par le capteur.

## 2.4 Mesures

Les mesures de porosité, de perméabilité et de saturations sont présentées dans le tableau 2.

Milieux poreux	Longueur (cm)	Porosité	Perméabilité à l'eau pure + NaCl (m <sup>2</sup> )	Perméabilité au TCE+PCE+ eau résiduelle (m <sup>2</sup> )	Perméabilité à l'eau pure+TCE-PCE résiduelle (m <sup>2</sup> )	S <sub>wi</sub>	S <sub>or</sub>
Grés	11,6	22%	3.10 <sup>-14</sup>	1,6.10 <sup>-14</sup>	-	42%	-
Sable	8,1	37%	2,6.10 <sup>-12</sup>	1,4.10 <sup>-12</sup>	1,2.10 <sup>-12</sup>	44%	21%
Grés+sable	14,2	28%	5,8.10 <sup>-14</sup>	3,1.10 <sup>-14</sup>	0,59.10 <sup>-14</sup>	36%	21%

TAB. 2 – Données expérimentales.

## 3 Résultats expérimentaux

Nous présentons dans cette partie les courbes de dissolution du mélange TCE+PCE dans le sable, le grés, et dans le milieu stratifié grés/sable.

### 3.1 Dissolution dans le sable

La Figure 3 montre que le PCE connaît une brève période d'équilibre local, avant d'amorcer une phase de décroissance rapide. La concentration du TCE ne présente pas clairement la phase d'équilibre local avant la phase de décroissance rapide. Les courbes de dissolution présentent ensuite un palier de concentration, palier qui a une valeur nettement inférieure à la solubilité d'équilibre de chaque composant du mélange. Ceci est caractéristique d'un état de non équilibre local. Au bout de 110h, la concentration du TCE amorce une décroissance, et on constate une augmentation de la concentration du PCE, qui atteint un palier dont la valeur est à nouveau inférieure à la solubilité d'équilibre dans l'eau. La dissolution est donc sélective, car elle est notable d'abord pour le TCE qui est le composant le plus soluble, et la dissolution du PCE devient importante dès que la concentration du TCE diminue. Au bout de 120h de dissolution, il ne reste plus de traces de TCE détectables par le chromatographe.

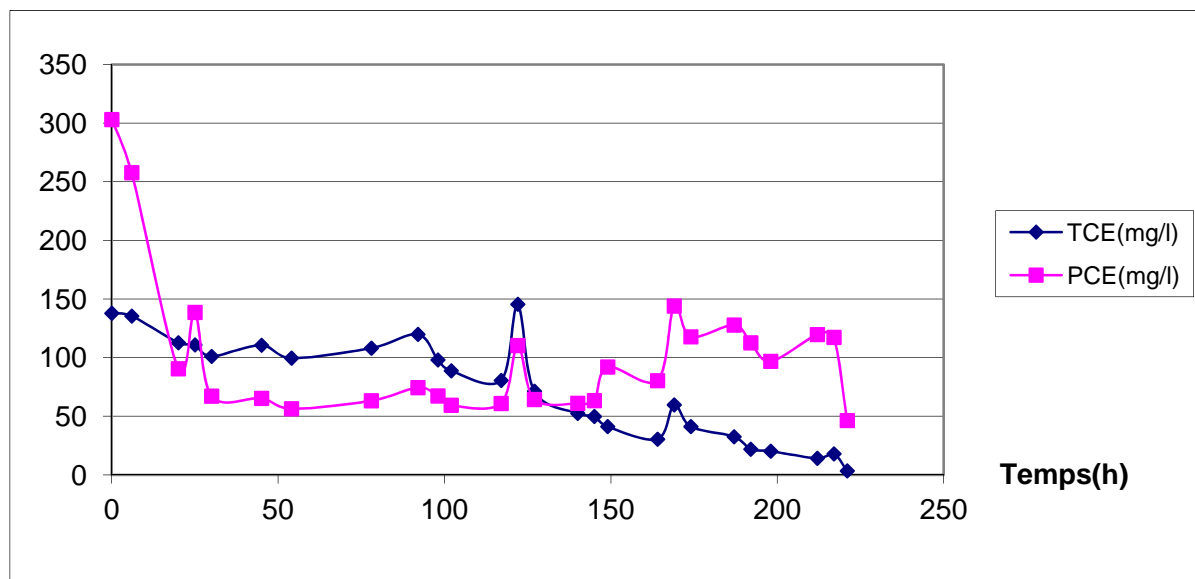


FIG. 3 – Evolution de la concentration du polluant dans les effluents en fonction du temps, le milieu étant le sable.

### 3.2 Dissolution dans le grés

Les courbes de dissolution du TCE et du PCE dans le grés (figure 4), présentent les caractéristiques semblables à celles mises en évidence dans le cas du sable. Le palier de concentration a quasiment la même durée que dans le cas du sable. Le cas du non équilibre local est là aussi constaté car les valeurs correspondantes sont inférieures à celles de la solubilité d'équilibre. La dissolution sélective est moins nette que dans le cas du sable.

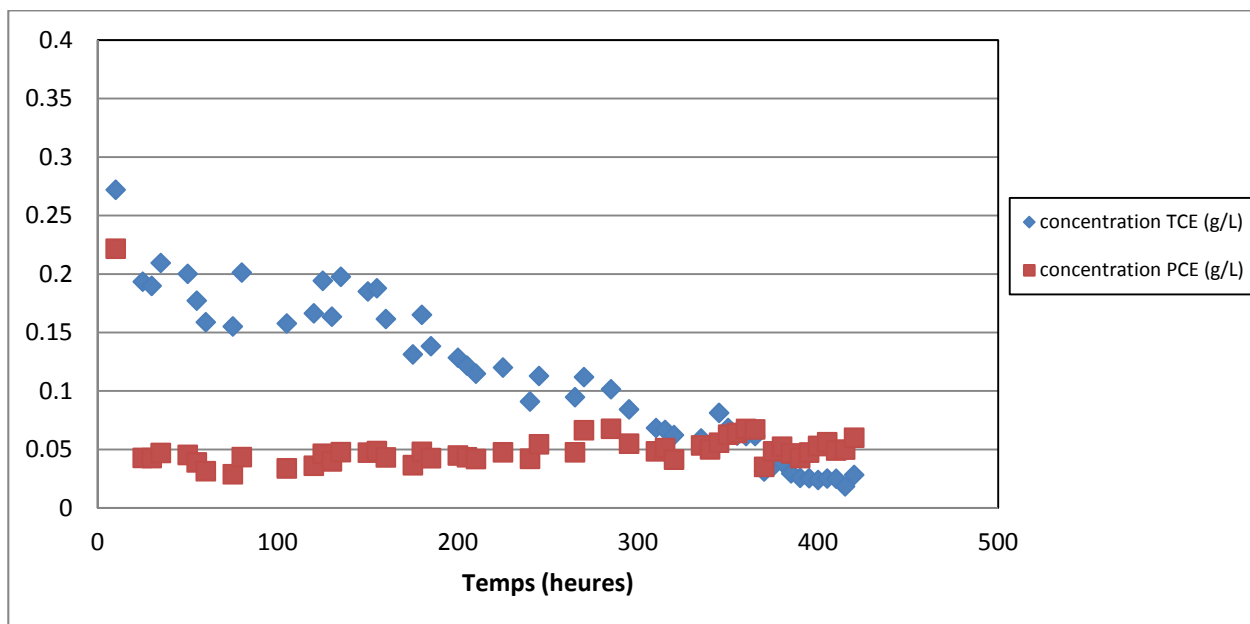


FIG. 4 – Evolution de la concentration du polluant dans les effluents en fonction du temps, le milieu étant le grés.

### 3.3 Dissolution dans le milieu grés/sable

Les courbes de dissolution dans le milieu stratifié (grés/sable) sont présentées dans la Figure 5. On voit clairement un premier palier de dissolution pour le TCE et le PCE suivi d'une diminution de la concentration en TCE et d'une augmentation de celle en PCE. Ceci peut être interprété, pour les deux polluants par une première phase de dissolution correspondant à un équilibre local suivie d'une deuxième phase de non

équilibre durant laquelle la concentration en PCE augmente au fur et à mesure que celle du TCE diminue suivant ainsi la loi de Raoult.

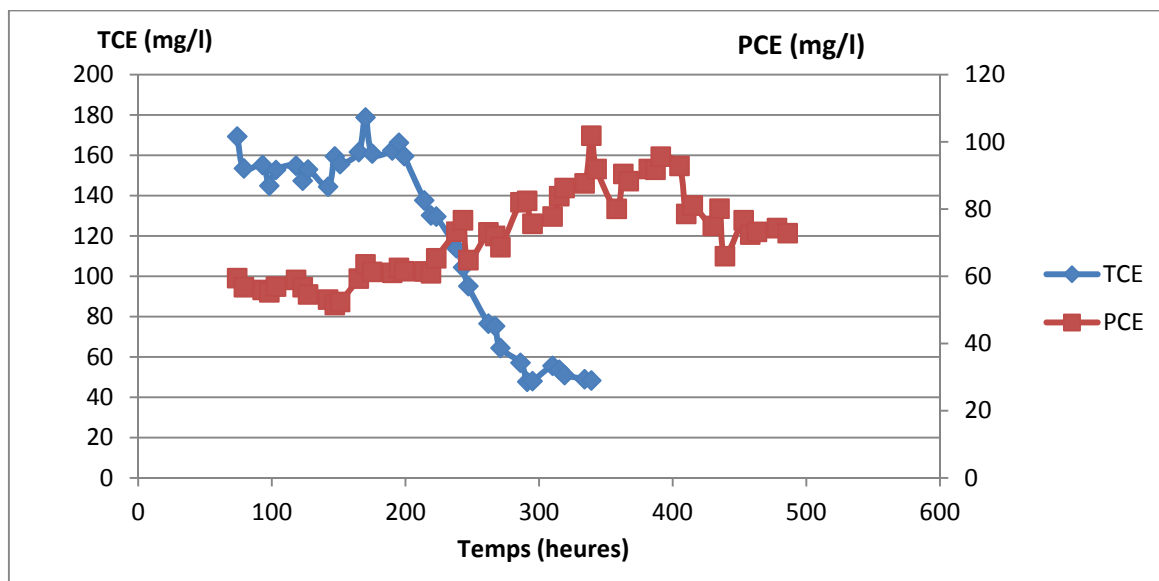


FIG. 5 – Evolution de la concentration du polluant dans les effluents en fonction du temps, le milieu étant stratifié (grés/sable).

## 4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis clairement en évidence la dissolution sélective d'un mélange TCE+PCE dans des milieux d'abord homogènes (sable, grés) ensuite à hétérogénéité contrôlée. Nous montrons aussi que l'hypothèse d'équilibre local n'est pas vérifiée, tant pour les milieux homogènes que hétérogènes. Ce résultat est important car il confirme des observations expérimentales concernant des cas de dissolution mono constituant et conduit à l'écriture d'un terme de non équilibre dans le modèle général de dissolution. La suite du travail consistera à mettre en place une simulation numérique de l'expérience dans le milieu hétérogène, en utilisant les données obtenues à partir des expériences en milieu homogène.

## References

- [1] Yra A., Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des produits hydrocarbonés, Thèse, Université de Bordeaux I, Bordeaux, 123 p, 2006.
- [2] Mabiala B., Modélisation des pollutions de sols par des composés hydrocarbonés : effets des hétérogénéités sur la dissolution, Thèse, Université Marien Ngouabi, Brazzaville, 160 p, 2009.
- [3] Razakarisoa O., Schäfer G., Ropars M., Côme J.M., Quintard M., Caractérisation de la zone source et transfert de la pollution - Expérimentations menées en laboratoire et sur le site contrôlé SCERES à Strasbourg, Rapport final ADEME, Volume I, Programme R&D MACAOH, 262 p, 2006.
- [4] Benremita H., Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 281 p, 2002.
- [5] Bohy M., Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial : Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 183 p, 2004.