



Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers ParisTech researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://sam.ensam.eu>
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/10063>

To cite this version :

Adrienne YRA, Azita AHMADI-SENICHAULT, Henri BERTIN - Etude expérimentale et numérique de la dissolution d'un polluant hydrocarboné dans un milieu poreux hétérogène - In: Colloque Franco-Tunisien « Les Milieux Poreux », Tunisie, 2007-04-13 - Proceeding du Colloque Franco-Tunisien « Les Milieux Poreux » - 2007

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : archiveouverte@ensam.eu

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DE LA DISSOLUTION D'UN POLLUANT HYDROCARBONÉ DANS UN MILIEU POREUX HÉTÉROGÈNE.

A. YRA, A. AHMADI & H. BERTIN

Laboratoire TREFLE (UMR CNRS 8508)
Université de Bordeaux
33405 TALENCE FRANCE
henri.bertin@bordeaux.ensam.fr

RESUME

Le travail présenté traite de la dissolution d'un solvant partiellement miscible dans l'eau en milieu poreux hétérogène saturé. Une étude expérimentale réalisée à la fois sur des milieux poreux microscopiquement et macroscopiquement hétérogènes met en évidence des phénomènes de non équilibre local. Une interprétation numérique des données expérimentales est ensuite décrite.

MOTS CLES

Milieu poreux hétérogène, polluant hydrocarboné, expériences, simulation numérique.

NOMENCLATURE

C	Concentration du polluant dans la phase aqueuse (kg/m ³)
C_{eq}	Concentration d'équilibre (kg/m ³)
d_p	Diamètre de particule (m)
D	Tenseur de dispersion (m ² /s)
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire (m ² /s)
g	Vecteur gravité (m/s ²)
K	Tenseur de perméabilité (m ²)
P	Pression (Pa)
S	Saturation
t	Temps (s)
V	Vitesse de darcy (m/s)
VP	Volume de pores
α	Coefficient de transfert de masse (s ⁻¹)
ε	Porosité
θ	Fraction volumique du polluant (=εS _γ)
μ	Viscosité (Pa.s)
ρ	Masse volumique (kg/m ³)
indices	
i	Initial
r	Résiduel
β	Phase aqueuse
γ	Polluant

INTRODUCTION

La qualité des eaux souterraines est une préoccupation de premier ordre qui nécessite encore de nombreuses études. De nombreux

liquides organiques non aqueux (appelés NAPL, Non Aqueous Phase Liquid) sont utilisés dans l'industrie et les transports et se retrouvent dans les eaux souterraines. La prévision de la dispersion de ces polluants, appelée dispersion active, dans les nappes souterraines est un enjeu très important pour la sauvegarde de la ressource en eau. Cette prévision se fait par l'intermédiaire de modèles qui décrivent au mieux la dissolution de polluants dans des milieux poreux naturels saturés qui sont le plus souvent hétérogènes. De nombreuses études de la dispersion active en milieux poreux, tant numériques que expérimentales, ont permis d'établir des modèles phénoménologiques. Beaucoup de ces travaux concernaient des milieux poreux modèles ou faiblement hétérogènes. Les conditions de validité de l'hypothèse d'équilibre local (HEL) qui considère que, à l'échelle macroscopique, toute quantité d'eau qui traverse un milieu poreux contenant des amas immobiles de polluant se trouve spontanément à une concentration en polluant correspondant à la valeur maximale de solubilité du polluant dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études [1-3] dont quelques unes [4-6], montrent que, dans certaines conditions (présence d'hétérogénéités, forte vitesse d'écoulement, ...) l'hypothèse n'est pas validée. L'objectif de notre recherche est de réaliser des expériences instrumentées, à l'échelle du laboratoire, de dispersion active sur des milieux poreux hétérogènes et d'effectuer une étude phénoménologique et numérique du comportement observé.

1. EXPERIENCES

1.1. Montage expérimental

Le montage expérimental que nous avons utilisé est représenté Figure 1.

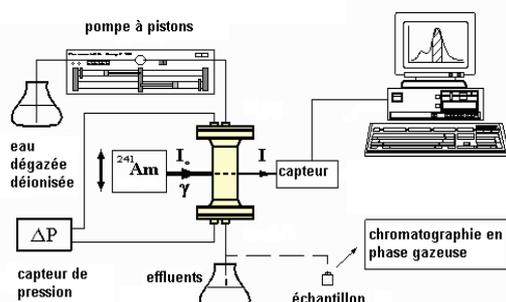


Figure1 : Montage expérimental

Le milieu poreux, de forme cylindrique ($d=3,9$ cm, $L = 15$ cm) est placé dans une cellule cylindrique située au centre du dispositif. Ce milieu poreux peut être une carotte de grès ou bien un milieu hétérogène constitué d'une alternance de strates de grès et de sable tassé (Figure 2).



Figure2 : Milieu hétérogène modèle

Les fluides utilisés sont un solvant chloré (trichloroéthylène pur, (TCE), densité = 1,465, $D_m \approx 1.10^{-9}$ m²/s, solubilité dans l'eau = 1100 mg/l) et de l'eau dégazée et dé-ionisée. Une pompe à pistons assure l'injection continue du TCE puis le déplacement de l'eau pendant toute la durée de l'expérience. Un capteur différentiel de pression permet de mesurer la perte de charge totale et de déduire la perméabilité du milieu poreux. Le montage expérimental est complété par un dispositif de mesure de profils longitudinaux de saturation par atténuation d'un rayonnement gamma qui permet de déterminer les champs de saturation dans le milieu. Le suivi de la masse de TCE dans la colonne en fonction de la quantité d'eau pure injectée se fait par la mesure des profils de saturation et par la valeur de la concentration en TCE dans les effluents, mesurée par chromatographie en phase gazeuse. Lors de l'analyse chromatographique, une solution de méthanol est utilisée comme solvant intermédiaire.

1.2. Procédure expérimentale

Le piégeage du TCE dans le milieu se fait par une série de déplacements de type drainage-imbibition après saturation en eau.

Drainage : L'injection du TCE s'effectue par le bas du milieu, à un faible débit (7ml/h) pour éviter les instabilités de déplacement, jusqu'à obtention de la saturation irréductible en eau (S_{ri}).

Imbibition : On injecte de l'eau par le haut de la cellule, à faible débit jusqu'à atteindre la saturation résiduelle en polluant (S_{rT}).

La dissolution du TCE s'effectue par l'injection continue d'eau pure à débit constant qui débute après une mise à l'équilibre entre l'eau et le TCE piégé (24 heures). Des échantillons d'effluents sont prélevés régulièrement dans des flacons de 2 ml contenant 1 ml de méthanol servant de solvant intermédiaire dans le but d'éviter la volatilisation du TCE. Les prélèvements sont arrêtés lorsque les concentrations deviennent indétectables par chromatographie ou lorsque les concentrations se stabilisent à une faible valeur.

1.3. Analyse des résultats

Les résultats expérimentaux concernent les champs locaux de porosité, de saturation initiale et résiduelle en polluant ainsi que la courbe de concentration en NAPL dans les effluents. Nous présentons deux expériences effectuées sur un échantillon de grès, macroscopiquement homogène, et sur un milieu hétérogène stratifié (Figure 2).

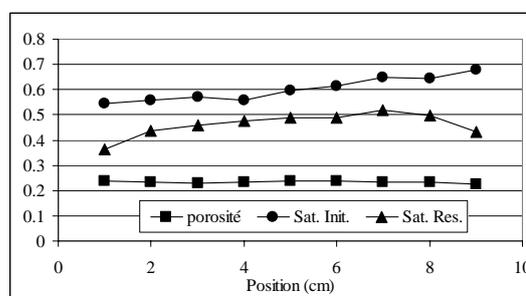


Figure3 : Champs de porosité et de saturation en TCE (Grès)

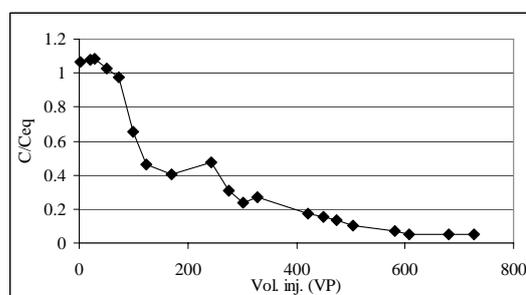


Figure4 : Concentration relative en TCE dans les effluents (Grès)

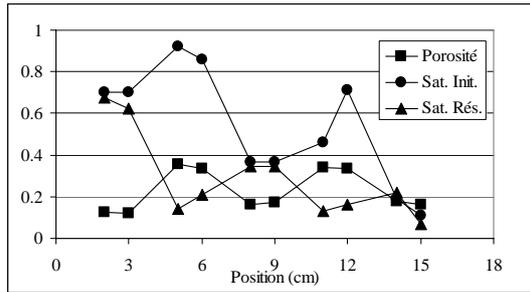


Figure 5 : Champs de porosité et de saturation en TCE (Milieu hétérogène)

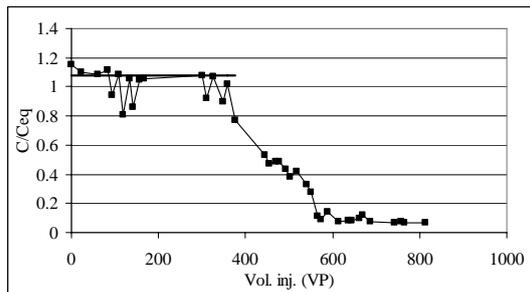


Figure 6 : Concentration relative en TCE dans les effluents (Milieu hétérogène)

La figure 3 montre que l'échantillon de grès peut être considéré, au vu du champ de porosité, comme macroscopiquement homogène. Cependant, les champs de saturation montrent des irrégularités qui peuvent être interprétées comme le résultat d'hétérogénéités microscopiques invisibles avec les moyens de mesure utilisés dans cette étude. La courbe de concentration en TCE (Figure 4) dans les effluents se présente en trois étapes distinctes. Une première étape correspond à un équilibre local, c'est-à-dire que le polluant est dissous jusqu'à sa valeur maximale dans l'eau. Cette étape est relativement courte et ne permet d'extraire du milieu poreux que 13% du polluant piégé. Une deuxième étape de dissolution lente est observée durant laquelle la concentration en polluant diminue lentement. La troisième partie de la courbe correspond à une étape de dissolution encore plus lente que dans la deuxième partie et qui peut s'étaler sur des temps très longs. L'examen de ces résultats montre clairement que l'Hypothèse d'Equilibre Local (HEL) n'est pas vérifiée alors que le débit d'injection d'eau est faible et que le temps de contact entre l'eau et le polluant est long. Cette non vérification de l'HEL est attribuée à la présence d'hétérogénéités à l'intérieur du grès provoquant des hétérogénéités de piégeage du polluant et des cheminements préférentiels d'eau.

En ce qui concerne le milieu hétérogène, la Figure 5 met clairement en évidence les différences de saturation qui existent entre les échantillons de grès et de sable qui résultent directement des hétérogénéités macroscopiques. La courbe de concentration du polluant dans les effluents (Figure 6) mesurée au cours de la dissolution montre l'existence de trois étapes distinctes. Une première étape correspond à un équilibre local. Cette étape, plus longue que celle observée lors de l'expérience sur l'échantillon de grès (Figure 4) est attribuée à la présence de sable, milieu homogène de fortes porosité et perméabilité, qui favorise le contact entre l'eau et le polluant et évite le développement de cheminements préférentiels. On observe ensuite une étape de dissolution lente avant une étape quasi asymptotique.

Nos résultats montrent que l'hypothèse d'équilibre local n'est atteinte ni dans un milieu poreux naturel de faible perméabilité (grès), ni dans un milieu poreux hétérogène constitué de strates de grès et de sable. L'hétérogénéité du milieu poreux conduit à une répartition complexe des gouttelettes et/ou globules de polluant et à des cheminements préférentiels de la phase aqueuse. L'ensemble de ces phénomènes conduit à un faible taux de dissolution.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS

L'objectif de cette partie est d'analyser les résultats expérimentaux à l'aide de simulations numériques directes de la dispersion active en estimant un coefficient de transfert de masse non linéaire entre le polluant et la phase aqueuse.

2.1. Modèle physique

Les équations macroscopiques, à l'échelle de Darcy, qui décrivent la dispersion active d'un polluant sont les suivantes [7]

$$\varepsilon \partial S_\gamma / \partial t = \alpha (\rho_\beta / \rho_\gamma) (C - C_{eq}) \quad (1)$$

$$\varepsilon (1 - S_\gamma) (\partial C / \partial t) + \nabla \cdot (\mathbf{V}_\beta C) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C) = -\alpha (C - C_{eq}) \quad (2)$$

$$\mathbf{V}_\beta = -[\mathbf{K}(\nabla P_\beta - \rho_\beta \mathbf{g})] / \mu_\beta \quad (3)$$

Les conditions aux limites sont des conditions de vitesse et concentration imposées à l'entrée du milieu et de pression imposée et $\nabla C \cdot \mathbf{n} = 0$ en sortie.

Ce modèle est résolu numériquement en utilisant le code de calcul Comsol Multiphysics®.

Dans notre étude expérimentale, les vitesses d'écoulement sont très faibles (de l'ordre de 10^{-6} m/s), ce qui se traduit par de faibles nombre de Péclet. Nous pouvons donc considérer que nous sommes dans le domaine où la diffusion moléculaire prime sur la convection. La contribution de la convection dans le tenseur de dispersion peut donc être négligée. De ce fait, nous avons opté pour un coefficient de dispersion longitudinal égal au coefficient de diffusion moléculaire ($D_m=10^{-9}$ m²/s pour le couple eau / TCE). Ainsi, notre analyse se réduit à la détermination du coefficient de transfert de masse, ce qui est décrit dans la section suivante.

2.2. Estimation des coefficients de transfert de masse

Milieu homogène

Nous supposons que le coefficient de transfert de masse peut s'exprimer sous la forme d'une corrélation issue de la littérature [8]

$$Sh = a Re^b \theta^c Sc^d \quad (4)$$

où θ est la fraction volumique du polluant et a , b , c et d sont des constantes. Les nombres sans dimensions Sh , Re et Sc sont respectivement les nombres de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt définis par

$$Sh = \alpha d_p^2 / D_m \quad (5)$$

$$Re = \rho v d_p / \mu \quad (6)$$

$$Sc = \mu / (\rho D_m) \quad (7)$$

Dans notre étude, les nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) étant constants, cette corrélation se simplifie en

$$\alpha = B \theta^c \quad (8)$$

L'estimation du coefficient de transfert de masse se réduit donc à déterminer la valeur des deux constantes B et c . Imhoff *et al.* (1998) [8] montrent que B est une fonction des propriétés du milieu poreux, du coefficient de diffusion moléculaire du NAPL dans l'eau, des propriétés de la phase aqueuse incluant la vitesse de Darcy et de la fraction volumique initiale de NAPL. L'exposant c est fonction des propriétés du milieu poreux.

On notera que θ , la fraction volumique du polluant, est le produit de la saturation du polluant par la porosité du milieu et nécessite donc la connaissance de ces grandeurs physiques.

Notre démarche d'identification consiste à évaluer les deux coefficients B et c en utilisant les

résultats expérimentaux correspondant aux champs de saturation d'une part et aux concentrations dans les effluents d'autre part. Tout en respectant l'allure générale des champs de saturation, l'écart entre les résultats de l'évolution des concentrations en polluant dans les effluents obtenus expérimentalement et ceux issus des simulations numériques, évalué par la méthode des moindres carrés, est minimisé. Ceci permet d'estimer les valeurs des constantes B ($=13$) et c ($=3,33$). Le comportement est représenté dans la figure 7.

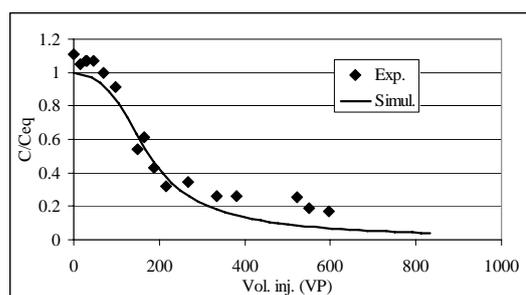


Figure 7 : Concentration relative en TCE dans les effluents (Grés)

Milieu hétérogène

Dans cette configuration, notre méthode de détermination du coefficient d'échange consiste à utiliser les coefficients d'échange déterminés individuellement pour les deux régions qui constituent le milieu hétérogène (sable et grès). Le sable a été étudié par Radilla [9] et le grès a été analysé dans le cadre de cette étude. De nombreuses simulations nous ont montré que la simple prise en compte des coefficients α déterminés sur des échantillons isolés conduisait à une surestimation de la dissolution du polluant dans le milieu hétérogène. Dans une deuxième étape, compte tenu de la nature très proche du grès utilisé dans l'estimation du coefficient d'échange en milieu homogène ci-dessus et les échantillons utilisés pour la construction du milieu hétérogène, nous avons décidé de faire varier le coefficient d'échange pour le sable. En effectuant un grand nombre de simulations numériques en faisant varier les coefficients B et c pour le sable, nous avons constaté que la seule modification de α_{sable} ne permet pas un calage satisfaisant. En effet, les échanges de masse obtenus numériquement sont trop importants comparés à nos résultats expérimentaux. Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus avec un coefficient c pour le sable de 3,33. Nous faisons

donc le choix de prendre, pour les strates de sable et du grès, les relations suivantes :

$$\alpha_{\text{sable}} = B_S \theta^{3,33} \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{grès}} = B_G \theta^{3,33} \quad (10)$$

La procédure de minimisation des écarts au sens des moindres carrés entre les courbes de concentration en polluant dans les effluents expérimentaux et numériques, tout en cherchant à obtenir le même comportement des champs de saturation expérimentaux et numériques, conduit aux corrélations suivantes :

$$\alpha_{\text{sable}} = 8. \theta^{3,33} \quad (11)$$

$$\alpha_{\text{grès}} = 0,3. \theta^{3,33} \quad (12)$$

L'évolution de la concentration en polluant dans les effluents obtenue à partir des simulations numériques suit une tendance analogue à la courbe expérimentale (Figure 8). Les différentes étapes de dissolution sont bien représentées.

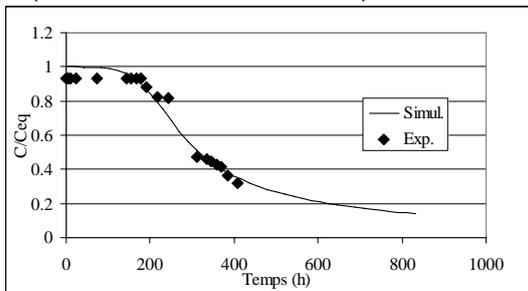


Figure 8 : Concentration relative en TCE dans les effluents du milieu hétérogène : comparaison des données expérimentales et numériques

Milieu homogène équivalent

Le problème de la dispersion active (dissolution de NAPL) en milieux poreux hétérogènes a été abordé dans quelques travaux [3-4]. Cependant, l'étude du développement de modèles à grande échelle à partir des équations à l'échelle de Darcy est assez récente et traite certains cas particuliers [10]. En partant d'une description à l'échelle de Darcy de type non-équilibre, ces auteurs examinent l'existence d'un modèle de dissolution à grande échelle prenant en compte les hétérogénéités locales. Ils obtiennent pour des systèmes 1D dans deux cas limites de faible ou forte dissolution, un modèle de dissolution à grande échelle. Les modèles obtenus dans les deux cas ont la structure mathématique d'un modèle à non-équilibre. Alors que l'utilisation des études proposées [10] dans notre cas semble assez difficile, en considérant un modèle de type non-équilibre à grande échelle, nous cherchons à identifier un coefficient d'échange massique

macroscopique notée, α^* , permettant de reproduire le comportement du milieu hétérogène. Ainsi, en supposant que α^* admet une forme analogue aux coefficients d'échange à l'échelle locale donnée par

$$\alpha^* = B^* \theta^{c^*} \quad (13)$$

nous cherchons les coefficients B^* et c^* . Pour cela, la saturation en polluant et la porosité dans ces milieux sont obtenus par :

$$S_\gamma^* = \{\epsilon S_\gamma\} / \{\epsilon\} \quad (14)$$

$$\epsilon^* = \{\epsilon\} \quad (15)$$

où $\{\ \}$ représente une moyenne volumique (Voir [10] pour la définition détaillée).

Le coefficient de transfert de masse équivalent, α^* , est obtenu par calage avec une démarche analogue à celle utilisée précédemment.

Les données utilisées pour estimer le coefficient de transfert équivalent sont présentées dans le tableau 1.

Longueur (m)	0,15
Vit. de Darcy (m/s)	$4,65.10^{-6}$ m/s
Porosité moyenne	0,242
Sat. Init. Moy. En TCE	0,25

Tableau 1 : Caractéristiques moyennes du milieu équivalent

Le coefficient de transfert de masse équivalent obtenu pour le milieu stratifié considéré comme homogène est de la forme :

$$\alpha^* = 300. \theta^5 \quad (16)$$

Nous obtenons un calage relativement bon de la concentration dans les effluents (Figure 9). Nous notons également que le coefficient de transfert de masse équivalent pour les milieux poreux stratifiés n'est pas une simple moyenne des coefficients de transfert de masse des milieux stratifiés (Figure 10).

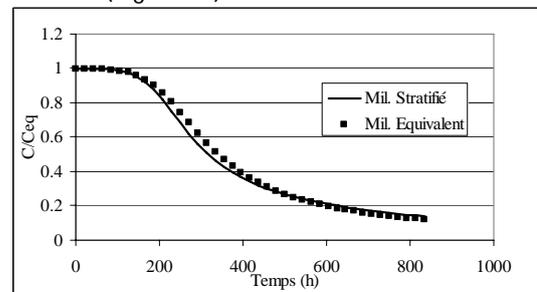


Figure 9 : Evolution de la saturation en polluant dans les effluents : Simulation en milieu stratifié et équivalent.

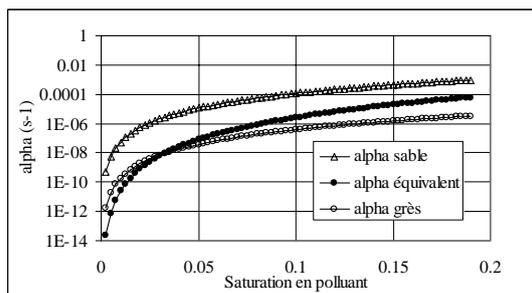


Figure 10 : Evolution des coefficients de transfert dans le sable, le grès et le milieu homogène équivalent

CONCLUSIONS

Notre étude, expérimentale et numérique, montre clairement l'influence des hétérogénéités, qu'elles soient micro- ou macroscopiques, sur le transfert de masse par dissolution entre la phase aqueuse et un polluant piégé en zone saturée. Les expériences montrent que l'hypothèse d'équilibre local n'est pas validée pour les milieux poreux que nous avons utilisés (grès naturel, milieu stratifié). Le faible taux de dissolution observé est dû à une répartition complexe du polluant à l'échelle du pore et à des cheminements préférentiels de la phase aqueuse.

Les simulations numériques montrent la capacité du modèle de dissolution à décrire nos expériences. Le point important concerne la détermination du coefficient de transfert de masse qui peut être estimé à partir de corrélations tirées de la littérature et du calage de données expérimentales. On notera que l'estimation d'un coefficient de transfert de masse équivalent pour un milieu hétérogène est plus compliquée et que la valeur de ce coefficient n'est pas une simple moyenne des valeurs locales.

Remerciements

Cette étude a été effectuée dans le cadre de l'ACI ECCO (Programme National de Recherche en Hydrologie)

REFERENCES

[1] L.M. Abriola, G.F. Pinder, A multiphase approach to the modelling of porous media contaminated by organic compounds: Model

development, *Water Resources Research* 21 (1) (1985) 19-26.

- [2] R.C. Borden, M.D. Pivoni, Hydrocarbon dissolution and transport: A comparison of equilibrium and kinetic models, *Journal of contaminant hydrology* 10 (1992) 309-323.
- [3] A.S. Mayer, C.T. Miller, The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution, *Water Resources Research* 32 (6) (1996) 1551-1568.
- [4] I.M. Nambi, S.E. Powers, NAPL dissolution in heterogeneous systems: an experimental investigation in a simple heterogeneous system, *Journal of Contaminant Hydrology* 44 (2) (2000) 161-184.
- [5] M.M. Hamed, P.D. Nelson, P.B. Bedient, A distributed-site model for non-equilibrium dissolution of multi-component residually trapped NAPL, *Environmental Modelling & Software* 15 (2000) 443-450.
- [6] M. Quintard, S. Whitaker, Convection, Dispersion and Interfacial Transport of Contaminants: Homogeneous Porous Media, *Advances in Water Resources* (17) (1994) 221-239.
- [7] C. T. Miller, M. M. Poirier-McNeill, A. S. Mayer, Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics, *Water Resources Research* 26 (11) (1990) 2783-2796.
- [8] P. T. Imhoff, M. H. Arthur, C. T. Miller, Complete dissolution of trichloroethylene in saturated porous media, *Environ. Sci. Technol.* 32 (16) (1998) 2417-2424.
- [9] G. Radilla, Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport, Thèse, Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux, 1997, p 179.
- [10] B. Mabilia, C. Tathy et M. Quintard, NAPL dissolution in porous media : large-scale non-equilibrium effect, *proc. Of 3ICAPM, 3rd Int. Conf. On Applications of Porous Media*, May 29-june 3, 2006, Marrakech, Morocco.

