

MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE MATIÈRE EN MILIEU POREUX : MODÈLE COUPLÉ DISSOLUTION/DIFFUSION

Florence Sanchez*, Pierre Moszkowicz*, Radu Barna*, Jacques Méhu**

*Insa de Lyon, **Polden Insavalor

Les tests de lixiviation sont essentiels dans l'évaluation environnementale des déchets stabilisés. Des études sur leur interprétation ont été menées afin de développer les outils de modélisation visant à prédire le comportement à long terme des déchets solidifiés.

Leaching tests are essential in the environmental assessment of stabilized wastes. Research programs are conducted on their interpretation in order to develop tools for the evaluation of long term release of pollutants contained in solidified wastes.

L'évolution réglementaire concernant le stockage des déchets ultimes a entraîné le développement des procédés de stabilisation. Parmi eux, la stabilisation/solidification par liants hydrauliques est une filière déjà largement industrialisée à cause de ses avantages technico-économiques. Les objectifs de la stabilisation étant de réduire les contacts déchet-environnement d'une part, et d'améliorer la rétention physico-chimique des polluants afin de limiter leur rejet dans l'environnement d'autre part, il est nécessaire de tester la qualité des produits obtenus par ces procédés.

Les déchets solidifiés issus des techniques à base de ciment sont des milieux poreux et la rétention des espèces polluantes solubles contenues dans le matériau solide doit être caractérisée à l'aide d'outils spécifiques. Les tests de lixiviation qui mettent le déchet solidifié au contact de l'eau font partie de ces outils et sont un critère essentiel de jugement de compatibilité avec le milieu. Mais les phénomènes régissant le relargage des espèces solubles sont extrêmement complexes, avec des couplages entre phénomènes chimiques contrôlant la solubilisation et les phénomènes physiques de transport de masse en milieu poreux. La modélisation et la simulation constituent donc une étape importante et nécessaire pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de transfert des polluants contenus dans la matrice poreuse vers le milieu extérieur ainsi qu'une prévision du comportement à long terme des déchets stabilisés/solidifiés.

Une meilleure connaissance des phénomènes doit permettre de mieux appréhender les conditions qui favorisent la réten-

tion des espèces polluantes contenues dans un milieu poreux en contact avec l'eau, une meilleure interprétation des tests de lixiviation et leur amélioration. Le défi à relever est le suivant : quels tests assez simples pour être utilisés en routine permettraient d'assurer raisonnablement la bonne qualité environnementale des produits de solidification ? Si une interprétation trop simpliste risque de tromper sur les véritables mécanismes du relargage, un modèle trop complexe ne serait pas « opérationnel ».

MODÉLISATION DU COMPORTEMENT À LA LIXIVIATION DES DÉCHETS SOLIDIFIÉS

Les phénomènes physico-chimiques régissant le relargage des polluants lors de la lixiviation des déchets solidifiés à base de ciment sont complexes et les interprétations des résultats des tests de lixiviation sont loin d'être unanimes. Actuellement et même si différents modèles plus ou moins sophistiqués ont été développés, le modèle diffusionnel reste largement utilisé dans l'interprétation des procédures de lixiviation.

Les études menées au laboratoire sur le transfert de polluants des déchets solidifiés en relation avec différents scénarios^{1,2} nous ont conduits à distinguer deux types d'espèces : les espèces insensibles au contexte physico-chimique (cas des espèces très solubles comme le sodium) et les espèces (comme les métaux amphotères) dont la solubilité dépend du contexte (en particulier le pH).

Espèces insensibles au contexte physico-chimique

Dans ce cas, un modèle diffusionnel (basé sur la loi de Fick) ou un modèle à front de solubilisation rend bien compte des résultats expérimentaux.

Pour le modèle diffusionnel, deux paramètres caractérisent l'intensité et la dynamique du relargage : C_0 , concentration disponible à la lixiviation et D_a , coefficient de diffusion apparent de l'espèce dans le milieu poreux. Ces paramètres peuvent être identifiés simultanément à partir des résultats d'un seul test de lixiviation sur bloc massif (en tenant compte du phénomène d'épuisement de l'espèce considérée au sein

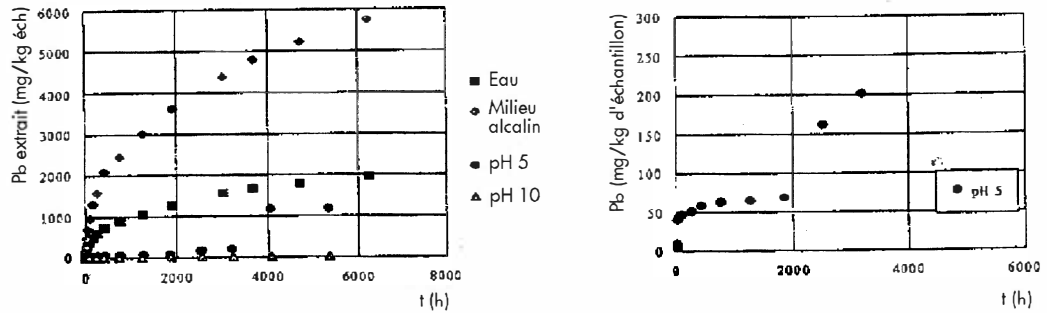


Figure 1 : Influence du milieu de lixiviation sur le relargage du plomb

du bloc) et de la résolution tridimensionnelle du modèle diffusionnel¹.

Dans le modèle à front de solubilisation deux zones sont distinguées dans le solide poreux : une zone où la forme précipitée de l'espèce (à la concentration initiale S_0) a été entièrement épuisée et où le transfert de matière a lieu par diffusion dans le liquide (D coefficient de diffusion apparent) et une zone où la forme solide subsiste encore et où il n'y a aucun transfert de matière (l'espèce en solution se trouve alors à la concentration de saturation C_{sat}). Ce modèle permet de décrire, par exemple, le relargage du calcium. A priori, il n'y a aucun critère de discrimination entre le modèle diffusionnel et le modèle à front de solubilisation : tant que le solide reste « semi-infini », la masse relarguée est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Espèces dont la solubilité dépend du contexte physico-chimique, en particulier du pH

Dans ce cas, les résultats expérimentaux² montrent clairement le contrôle du relargage par la solubilité des espèces dans le contexte chimique de l'eau des pores de la matrice ciment et par l'évolution du pH à l'intérieur de la matrice, notamment à l'interface solide-liquide. Cette évolution résulte des réactions acido-basiques entre la solution des pores (milieu fortement basique) et la solution de lixiviation (milieu généralement relativement plus acide). La figure 1 montre l'influence du milieu de lixiviation (eau déminéralisée, pH 5 et pH 10 maintenus à l'aide d'acide nitrique, milieu alcalin (pH

12,5)) sur le relargage du plomb (lixiviations séquentielles d'échantillons issus d'un même matériau à base de ciment Portland contenant de l'oxyde de plomb).

Le relargage dépend du contexte chimique et ne peut être interprété par le seul modèle diffusionnel.

Un modèle de transfert de matière couplant dissolution et transport par diffusion en milieu ouvert a été développé pour décrire le relargage d'espèces solubles contenues dans un milieu solide poreux en contact avec l'eau^{2,3}. Ce modèle a été étudié plus particulièrement dans le cas d'un milieu poreux contenant deux espèces sous forme solide, l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de plomb (représentation simplifiée d'un déchet solidifié à base de ciment Portland et contenant du plomb). En effet, le pH de la solution des pores d'une matrice ciment peut être approché par celui d'une solution saturée en hydroxyde de calcium ($\approx 12,4$). Lors du relargage de la chaux, le pH à l'intérieur de la matrice varie et par suite la solubilité locale du plomb s'en trouve modifiée. La lixiviation du plomb dépend du pH et de la composition de la solution des pores qui varient suite au relargage des différentes espèces chimiques présentes.

Les figures suivantes (Figure 2), obtenues par simulation, montrent l'influence que peut avoir un appauvrissement important en calcium sur le relargage du plomb. La forte chute de pH liée à l'épuisement du calcium à l'intérieur de la matrice provoque une variation de la solubilité du plomb avec passage par un minimum suivi d'une augmentation au voisinage immédiat de l'interface solide-solution de lixiviation. Ce phénomène, lié au caractère amphotère de l'espèce

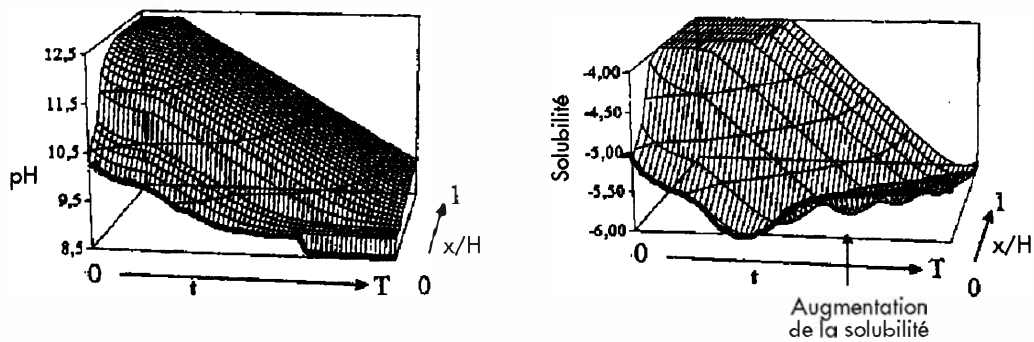


Figure 2 : Simulation de l'évolution du pH et de la solubilité du plomb à l'intérieur d'une matrice ciment lixiviée

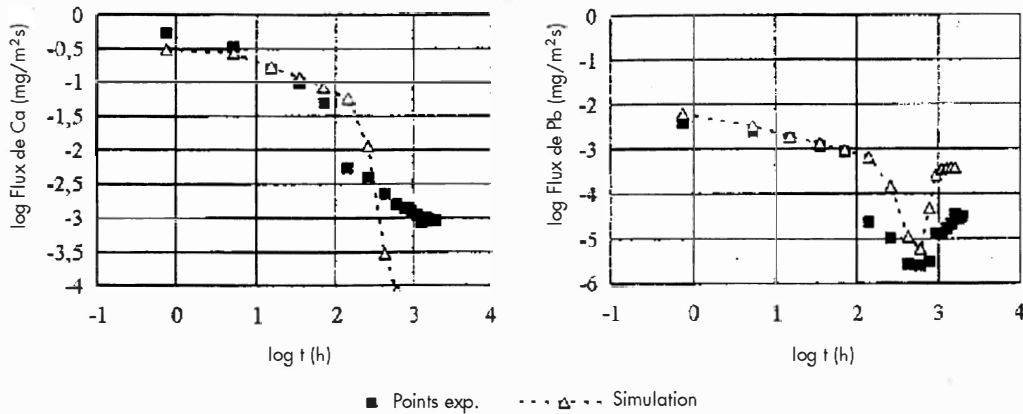


Figure 3 : Comparaison résultats expérimentaux et simulés du relargage du calcium et du plomb. Matrice poreuse artificielle - Lixiviation à l'eau déminéralisée

ce, important pour la dynamique et l'intensité du relargage, est à remarquer plus particulièrement au voisinage immédiat de l'interface solide/solution de lixiviation.

VALIDATION DU MODÈLE DE TRANSFERT DE MATIÈRE COUPLANT DISSOLUTION ET DIFFUSION

Afin de valider le modèle de transfert de matière couplant dissolution et transport par diffusion, une démarche expérimentale consistant à étudier le comportement à la lixiviation de polluants contenus dans une matrice poreuse créée artificiellement a été développée⁵. Ces matrices poreuses sont obtenues par « frittage » d'un mélange de poudre de verre (squelette de la matrice) et d'hydroxyde de calcium auquel les polluants sont ajoutés. L'hydroxyde de calcium permet de reproduire les conditions rencontrées dans un déchet solidifié à base de ciment Portland : pouvoir tampon et pH de l'eau des pores élevé. Ce milieu, simplifié par rapport à une matrice ciment, permet une meilleure connaissance et un meilleur contrôle du milieu d'étude et autorise, via des gammes de pH plus larges, des prédictions de tendances comportementales des polluants à plus long terme. Cette démarche a permis une première validation qualita-

tive du modèle : celui-ci donne une bonne représentation des résultats expérimentaux dans le cas d'espèces insensibles au contexte physico-chimique (cas du sodium et du calcium en absence de toute interaction) ; dans le cas des espèces dont la solubilité dépend du contexte, en particulier du pH, le modèle couplé dissolution/diffusion montre, (sur l'échelle de temps étudiée, environ 3 mois), que le relargage des espèces à faible solubilité est contrôlé par un phénomène de solubilisation à l'interface solide/liquide. Tant que dans le voisinage immédiat de l'interface la forme précipitée de l'espèce métallique considérée n'est pas épuisée, le modèle peut alors être simplifié : le comportement de l'espèce peut être décrit en considérant l'existence d'un film adjacent à l'interface (modèle du film interfacial). Cela revient à négliger le transport par diffusion au sein de la matrice poreuse. Les figures suivantes (figure 3) comparent résultats de simulation et résultats expérimentaux du relargage du calcium et du plomb de la lixiviation à l'eau déminéralisée d'une matrice poreuse artificielle composée d'un mélange de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de plomb.

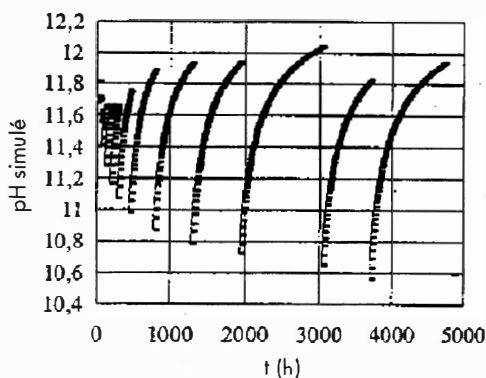


Figure 4 : Simulation de l'évolution du pH au voisinage immédiat de l'interface matrice-solution de lixiviation

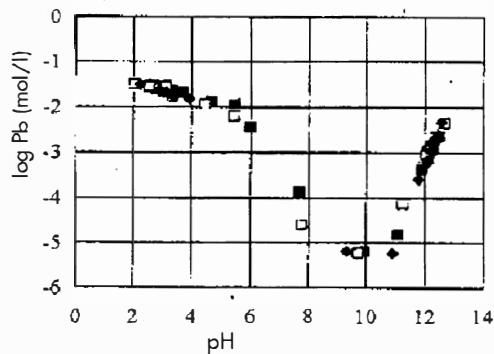


Figure 5 : Courbe expérimentale de solubilité du plomb

APPLICATION DU MODÈLE COUPLÉ DISSOLUTION/DIFFUSION AU CAS DE LA LIXIVIATION DE MATRICES CIMENT CONTENANT DU PLOMB

Appliqué au cas de la lixiviation à l'eau déminéralisée de matrices ciment contenant du plomb, le modèle couplé dissolution/diffusion a permis de montrer, là aussi, (sur l'échelle de temps étudiée, environ 7 mois), le « caractère interfacial » du relargage du plomb. Dans ce cas, un modèle prenant en compte l'évolution du pH à l'interface et la solubilité variable en fonction de ce pH permet alors de rendre qualitativement compte des phénomènes. En effet, la simulation du relargage du calcium permet le calcul du profil de pH au sein de la matrice et par conséquent l'évolution du pH tout près de l'interface matrice ciment-solution de lixiviation (figure 4).

La connaissance du pH au voisinage immédiat de l'interface matrice-solution de lixiviation permet, à partir de la courbe expérimentale de solubilité (figure 5) d'évaluer la concentration du plomb à la saturation dans cette zone. La quantité de plomb relarguée peut alors être estimée, via un coefficient de transfert interfacial (figure 6).

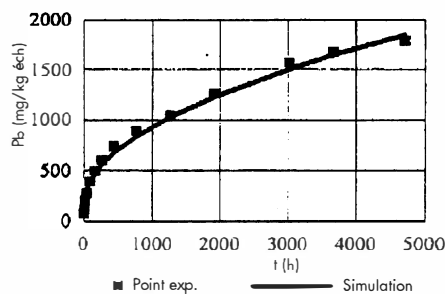


Figure 6 : Simulation du relargage du plomb (lixiviation à l'eau déminéralisée)

L'utilisation directe dans le modèle de courbes expérimentales de solubilité des polluants, pour la détermination des concentrations à l'équilibre variable en fonction du pH, s'est avérée être une démarche très intéressante : elle permet d'intégrer l'ensemble du contexte chimique et évite d'avoir recours à un modélisation de la solution des pores de la matrice ciment qui, étant donnée la complexité du système, conduirait de toute façon à une vision réductrice par rapport à l'ensemble des phénomènes réels.

CONCLUSIONS

Pour les espèces très solubles dont la solubilité est insensible au contexte physico-chimique, les modèles diffusionnel ou à front de solubilisation rendent bien compte des résultats expérimentaux.

Pour les métaux amphotères (cas du plomb), l'ensemble des résultats obtenus montre l'importance du couplage des phénomènes de solubilisation et transport diffusionnel. Le cas du plomb est typique : son relargage est contrôlé (sur l'échelle de temps des tests pratiqués en laboratoire) par un phénomène de solubilisation à l'interface solide/liquide ; un

modèle prenant en compte l'évolution du pH à l'interface et la solubilité du plomb en fonction de ce pH permet alors de décrire son relargage.

* **Florence Sanchez, Pierre Moszkowicz, Radu Barna**

Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (LAEPSI) - INSA de Lyon - 20, avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

** **Jacques Méhu**

Polden INSAvalor - Bâtiment CEI - BP 2132 - 27, boulevard du 11 novembre 1918 - 69603 Villeurbanne cedex

Remerciements :

La partie expérimentale de cette étude a été réalisée dans le cadre d'un programme de recherche contractuel avec le HSMRC (Hazardous Substance Management Research Center, USA) financé par l'Association RE.CO.R.D. (Réseau coopératif de recherche sur les déchets, France) dans le domaine de la stabilisation/solidification des déchets.

Bibliographie

1. Barna, R. *Étude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse doctorat, INSA Lyon, 1994, 210 p.
2. Sanchez, F. *Étude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : Application au cas de la lixiviation des déchets solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse doctorat, INSA Lyon, 1996, 245 p.
3. Moszkowicz P., Pousin J., Sanchez F. *Diffusion and dissolution in a reactive porous medium : Mathematical modelling and numerical simulations*. Journal of Computational and Applied Mathematics, 1996, Vol. 66, p. 377-389.