

Modélisation systémique du transport de HAP en milieux poreux naturels :

du système modèle monoconstituant aux systèmes multiconstituants

Simonnot M.-O.^(1, 2), Appert-Collin J.-Ch.⁽¹⁾ et Sardin M.⁽¹⁾

- (1) Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC-INPL - 1, rue Grandville, B.P. 451 - 54001 Nancy Cedex
(2) EEIGM (INPL) - 6, rue B. Lepage, BP 630 - 54010 Nancy Cedex

RÉSUMÉ

Devant la multiplication des sites contaminés par des polluants organiques, notamment des HAP, il importe de mettre au point des outils permettant d'évaluer quantitativement les risques de propagation des polluants vers des cibles sensibles comme la ressource en eau. L'objectif de cet article est de montrer que les méthodes de la chromatographie, qui couplent expériences en colonne et modélisation, sont bien adaptées à ce type d'étude. La démarche générale est présentée ainsi que son application à l'étude de systèmes simples monoconstituants pour arriver à des systèmes complexes multiconstituants. Les expériences monoconstituants ont été effectuées en alimentant une colonne de sable organique ($f_{oc} = 2\%$) ou de sable minéral imprégné d'une huile non polaire (f_{oc} de 0,3 à 0,5 %) par des solutions aqueuses contenant un HAP (naphtalène, fluorène ou phénanthrène). L'analyse des courbes de percée a conduit à la construction des isothermes d'équilibre. Ces isothermes sont non linéaires, de courbure concave (isotherme de Langmuir pour le sable organique) ou convexe (isotherme de Freundlich avec exposant supérieur à l'unité pour le sable imprégné) et la rétention de HAP est plus forte pour le sable imprégné que pour le sable organique, malgré une teneur plus faible en carbone organique. Les courbes de percée ont été représentées grâce à un modèle de transport utilisant ces paramètres d'équilibre. Les expériences multiconstituants sont des lixiviations d'échantillons de sites contaminés. La modélisation permet de prévoir les valeurs des concentrations auxquelles percent le naphtalène et le phénanthrène, à l'aide des paramètres d'équilibre relatifs au sable imprégné. Ainsi, la présence de quantités importantes de polluants organiques non polaires dans les échantillons tend à renforcer la rétention des HAP et les échantillons s'apparentent plus au sable imprégné qu'au sable organique naturel.

Ce travail montre que les méthodes de la chromatographie permettent de prévoir le niveau de concentrations auxquelles percent les HAP, mais la comparaison n'a pas été possible sur la percée globale en raison de l'échelle de temps : l'annulation des concentrations est prévue pour des temps de percolation de plusieurs dizaines de milliers de volumes poreux. En tous cas, ces premiers résultats sont prometteurs et ces méthodes présentent un intérêt certain, en complément des autres approches.

Mots clés

HAP, expériences en colonne, modélisation du transport, lixiviation

SUMMARY

SYSTEMIC MODELLING OF PAH TRANSPORT IN NATURAL POROUS MEDIA : from monocomponent model systems to multicomponent systems

Given the increase of the number of contaminated sites by organic pollutants such as PAH, it is required to develop tools allowing the quantitative prediction of pollutant propagation towards sensitive targets, e.g. water resource. The aim of this article is to show how the chromatography methods, coupling column experiments and modelling are adapted to the study of these problems. The general approach is presented and applied to the study of simple monocomponent systems before leading to complex multicomponent systems. Monocomponent experiments were run by feeding a column with an aqueous solution containing one dissolved PAH (naphthalene, fluorene or phenanthrene), the column being filled either with organic sand ($f_{oc} = 2\%$) or with a mineral sand coated with a C16 alkane ($f_{oc} : 0.3$ to 0.5%). Breakthrough curve analysis led to the equilibrium isotherms. These isotherms are nonlinear, concave (Langmuir model for the organic sand) or convex (Freundlich model with an exponent greater than unity for the coated sand) (fig. 4). PAH retention is stronger for the coated sand than for the natural one, despite f_{oc} is lower. The column breakthrough curves were computed with a transport model and with the determined equilibrium parameters (fig. 5). Multicomponent experiments were leaching tests of contaminated site soil samples (fig. 6). Modelling enabled us to predict the naphthalene and phenanthrene breakthrough concentrations, with the parameters relative to the coated sand (fig. 7). Thus, PAH retention is enhanced by the presence of other nonpolar organic pollutants and the behaviour of the contaminated soil samples was closer to the one of the coated sand than to the one of the organic sand.

This work showed that the methods of chromatography enabled us to predict the PAH breakthrough level, but the comparison of the whole computed and experimental curves was not possible because of the time scale: a few tens of thousands pore volumes would be required before concentrations reach zero. In any case, these first results are promising and it is interesting to couple chromatography methods with the other approaches.

Key-words

PAH, column experiments, transport modelling, leaching

RESUMEN

MODELIZACIÓN SISTEMÁTICA DEL TRANSPORTE DE HAP EN MEDIOS POROSOS NATURALES: Del sistema modelo monoconstituyente a los sistemas multiconstituyentes

Frente a la multiplicación de los sitios contaminados por contaminantes orgánicos, particularmente por HAP, importa obtener herramientas que permite evaluar cuantitativamente los riesgos de propagación de los contaminantes hacia puntos sensibles como el recurso en agua. El objetivo de este artículo es mostrar que los métodos de la cromatografía, juntando experiencias en columna y modelización, son bien adaptadas a este tipo de estudio. El enfoque general es presentado así como su aplicación al estudio de los sistemas simples monoconstituyentes para llegar a sistemas complejos multiconstituyentes. Las experiencias monoconstituyentes fueron efectuadas con alimentación de la columna de arena orgánica ($f_{oc} = 2\%$) o de arena mineral impregnada de un aceite no polar ($f_{oc} : 0,3$ a $0,5\%$) por soluciones acuosas conteniendo un HAP (naftáleno, fluoreno o fenantreno). El análisis de las curvas de abertura condujo a la construcción de isothermas de equilibrio. Estas isothermas no son lineares de curvatura cóncava (isoterma de Langmir para la arena orgánica) o convexa (isoterma de Freundlich con un exponente superior al unidad para la arena impregnada) y la retención de HAP es más fuerte para la arena impregnada que para la arena orgánica, a pesar de un contenido más pequeño en carbono orgánico. Las curvas de abertura fueron representadas gracias a un modelo de transporte que usa estos parámetros de equilibrio. Las experiencias multiconstituyentes son lixivaciones de muestras de sitios contaminados. La modelización permite prever los valores de concentraciones a las cuales traspasar el naftaleno y el fenantreno, con ayuda de los parámetros de equilibrio relativos a la arena impregnada. Así, la presencia de cantidades importantes de contaminantes orgánicos no polares en las muestras permite fortalecer la retención de los HAP y las muestras se acemejan más a la arena impregnada que a la arena orgánica natural. Este trabajo muestra que los métodos de la cromatografía permiten prever el nivel de concentraciones al cual traspasan los HAP, pero la comparación no fue posible sobre la abertura global en razón de la escala de tiempo: la anulación de las concentraciones es prevista para tiempo de percolación de varias decenas de miles de volúmenes porosos, en complemento de los otros enfoques

Palabras claves

HAP, experiencias en columna, modelización del transporte, lixiviación

La contamination des sols par des polluants de type HAP constitue une menace potentielle pour la ressource en eau. Cette contamination est une conséquence directe de l'anthropisation des sols, puisqu'elle résulte des activités humaines notamment industrielles et urbaines. En France, on estime à plus d'une centaine de milliers les sites industriels potentiellement responsables de contamination du sol et du sous-sol, même si l'inventaire des sites pollués de 1996 n'en recense que 896 (Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, 1997). En Lorraine par exemple, la mutation de l'activité industrielle au cours des dernières décennies a fait apparaître des milliers d'hectares de friches industrielles, qui sont au minimum contaminées, voire polluées.

Pour évaluer quantitativement les risques, il est nécessaire de pouvoir prévoir le transport de tels composés dans les milieux poreux naturels. Ce transport est lié à celui de l'eau et aux processus de rétention par adsorption/partage qui jouent un rôle-clé sur la mobilité des polluants. Les HAP sont des composés a priori très retenus donc peu mobiles. Les méthodes du génie des séparations en milieux poreux, et en particulier de la chromatographie, constituent une voie d'approche bien adaptée à l'étude de cette question. L'idée directrice est de découpler le problème global complexe multi-constituant en sous-problèmes plus simples monoconstituants, puis d'utiliser l'information ainsi acquise pour construire un modèle de comportement du système complexe. Cette méthode est appliquée ici. En premier lieu, la démarche expérimentale et les principes de la modélisation sont décrits. Ensuite, on montre comment les informations obtenues grâce à l'étude du transport monoconstituant de trois HAP (naphtalène, fluorène et phénanthrène) en milieux poreux « modèles » (sable organique et sable imprégné d'une huile lourde) permettent de prévoir le résultat d'expériences de lixiviation d'échantillons de friches industrielles.

LA MÉTHODE : EXPÉRIENCES EN COLONNE ET MODÉLISATION

Le transport d'un soluté en milieu poreux résulte du couplage entre l'écoulement du fluide vecteur, les interactions physico-chimiques à l'équilibre et les cinétiques chimique et de transfert de matière, le tout pour une géométrie du système, une répartition des phases et des conditions initiales et aux limites fixées. La démarche suivie pour l'étude du transport en milieu poreux est un aller-retour entre l'expérimentation, principalement en colonne, et la modélisation. Les expériences en colonne effectuées avec des systèmes bien contrôlés sont un moyen de mesurer des paramètres tandis que celles effectuées avec des systèmes plus complexes permettent de valider les modèles.

Les expériences en colonne

Dans l'ensemble, les expériences consistent à alimenter une colonne par une solution de composition connue selon un signal d'injec-

tion: impulsion, créneau ou échelon. Les variations de concentration des espèces en sortie de colonne sont mesurées par détection en ligne (pHmètre, conductimètre, spectrophotomètre UV, fluorimètre, chromatographe en ligne etc.) et/ou par analyse des fractions collectées (figure 1). Le nombre, la position et la forme des courbes de percée fournissent des informations sur les interactions à l'équilibre et sur l'existence de limitations cinétiques (Schweich et Sardin, 1981).

En premier lieu, l'écoulement est caractérisé par la mesure de distribution des temps de séjour par des expériences de traçage. Puis les interactions à l'équilibre sont étudiées grâce à des expériences de saturation-régénération avec des systèmes « modèles ». La saturation intervient après pré-équilibrage de la colonne avec une solution de fond (CaCl_2 10^{-3} M). On réalise alors un échelon de solution monoconstituant (la solution de fond et un HAP à la concentration C_0) jusqu'à ce que la concentration de sortie $C(t)$ rejoigne C_0 . La régénération est mise en œuvre en alimentant la colonne par la solution de fond pour suivre la désorption jusqu'à ce que la concentration en HAP s'annule dans l'effluent.

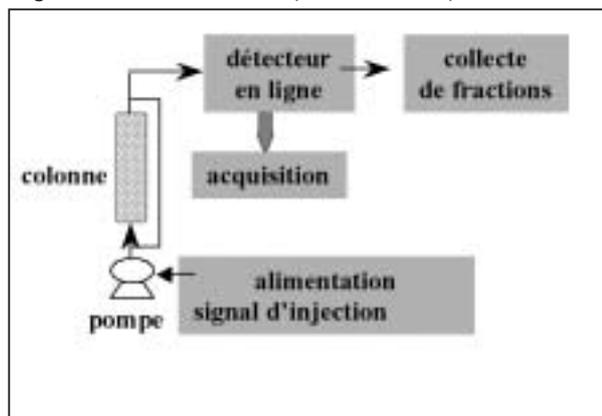
L'analyse quantitative consiste à intégrer :

- l'aire A_s comprise entre la courbe de percée du HAP et celle d'un traceur de l'eau, les deux courbes étant portées en concentrations réduites $C(t)/C_0$ en fonction du volume percolé,
- l'aire A_r sous la courbe de désorption.

A_s et A_r donnent respectivement la quantité de HAP fixée q_0 en équilibre avec C_0 et la quantité de HAP désorbée. L'égalité entre les aires A_s et A_r vérifie la réversibilité du processus. Si l'aire A_r est inférieure à A_s , soit une part de la sorption est irréversible, soit la restitution de polluant se fait à une concentration inférieure à la limite de détection. Si le processus est réversible, cela signifie que les énergies de liaison entre le HAP et le solide sont de l'ordre de celles engagées dans un processus d'adsorption physique ou de partage entre phases, et non d'une liaison forte de type covalent. La répétition de l'expérience pour différentes valeurs de C_0 permet de construire l'iso-

Figure 1 - Schéma de montage expérimental.

Figure 1 - Scheme of the experimental set-up.



therme d'équilibre. La comparaison entre la forme de la courbe de saturation et celle de la courbe de régénération permet d'estimer la linéarité du processus de fixation. Dans le cas linéaire, les courbes de saturation et de désorption sont superposables en transformant la courbe de désorption de C/C_0 en $1-C/C_0$. Sinon, le processus est non linéaire. On observe alors des comportements caractéristiques : la courbe de désorption tend à s'étaler par rapport à la courbe de percée dans le cas d'une isotherme à courbure concave, par exemple de type Langmuir, et à se raidir pour une isotherme convexe.

Les limitations cinétiques quant à elles sont mises en évidence en effectuant des expériences à plusieurs débits. La sensibilité au débit des courbes de percée indique soit l'existence d'un processus diffusif dans la zone stationnaire, soit une cinétique chimique limitante. Les limitations au transfert de matière entre la solution et la particule à travers la couche limite (transfert externe) et à l'intérieur des agrégats solides (diffusion interne) ne présentent pas la même loi de variation par rapport au débit. La mesure des paramètres cinétiques n'est pas directe et nécessite une approche par la modélisation. Signalons qu'une technique simple de mise en évidence de limitations cinétiques consiste à arrêter l'écoulement pendant un certain temps (expérience de « stop and flow ») et à observer l'apparition ou non d'une discontinuité de la courbe de percée.

Finalement, les expériences effectuées avec des systèmes « réels » multiconstituants ont pour objectif de mettre en évidence les comportements complexes et d'offrir un moyen de valider les paramètres mesurés sur les expériences monoconstituants ainsi que les lois de mélange.

Modélisation du transport en milieu poreux

La modélisation cherche à relier entre elles les différentes échelles, depuis l'échelle microscopique jusqu'à celle de la colonne (figure 2). Elle est basée sur une approche systémique qui assimile la colonne à un système avec des flux d'entrée/sortie, et qui a pour objet de calculer les flux en prenant en compte les contributions hydrodynamiques, thermodynamiques et cinétiques. Ces processus se déroulent simultanément avec des temps caractéristiques propres.

Courbes de percée dans l'hypothèse de l'équilibre local et en absence de dispersion hydrodynamique

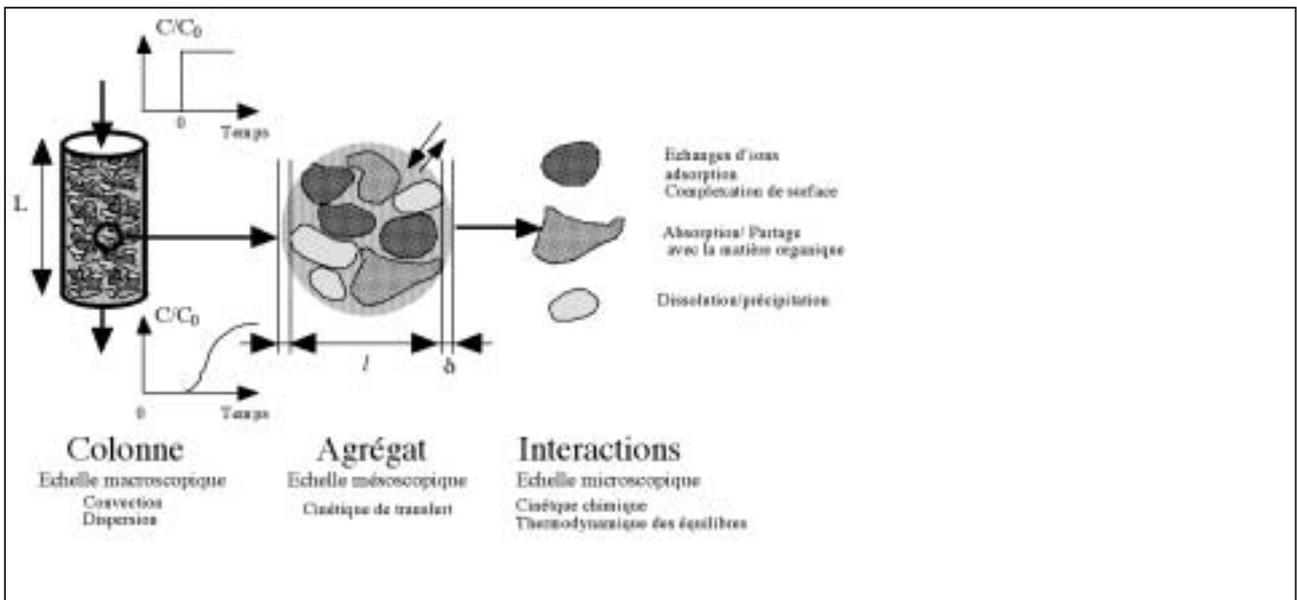
Dans l'hypothèse de l'équilibre local et pour un milieu poreux homogène, la théorie de la chromatographie non linéaire (Schweich et Sardin, 1981) permet de construire l'isotherme d'équilibre à partir des réponses à des échelons de concentration. Inversement, le chromatogramme peut être déduit de l'isotherme. Elle donne ainsi une

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

relation directe entre l'échelle des interactions et l'échelle macroscopique à laquelle se propagent les ondes de concentration. Pour un transport advectif, l'équation de transport d'un soluté unique s'écrit :

Figure 2 - Les différentes échelles de description d'un milieu poreux naturel.

Figure 2 - The different scales for the description of a natural porous medium.



- C: concentration en solution en mol m⁻³
- q: concentration de soluté fixé par la phase solide en kg m⁻³
- u: vitesse interstitielle du fluide en m s⁻¹
- ρ: masse volumique du solide en kg m⁻³
- ε: porosité

avec une relation explicite du type q = f(C), qui est l'isotherme de sorption. Suivant la concavité de l'isotherme et le sens de l'échelon de concentration (échelon ou purge-échelon) la solution mathématique de l'équation (1) conduit à une onde de composition compressive ou dispersive, c'est-à-dire qui tend à se comprimer ou à s'étaler au cours du transport.

Rôle de la dispersion

$$t_m : P = \frac{uL}{D} = \frac{L^2/D}{L/u} = \frac{t_D}{t_m} \tag{2}$$

hydrodynamique homogène

En tenant compte de la dispersion hydrodynamique en milieu homogène et en l'absence de cinétique de transfert, le bilan devient:

D est le coefficient de dispersion axiale. D est fonction de la diffusion moléculaire et de la dispersion statistique autour des grains. En l'absence d'interaction, $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$, et l'équation (2) transformée décrit le transport d'un traceur de l'eau. En introduisant la variable réduite z = x/L où L est la longueur de la colonne, on fait apparaître les grandeurs caractéristiques suivantes:

$$P = \frac{uL}{D} = \frac{L^2/D}{L/u} = \frac{t_D}{t_m}$$

- $t_m = \frac{L}{u}$, le temps de passage dans la porosité,
- $P = \frac{uL}{D}$: nombre de Péclet de colonne, qui compare le temps de dispersion, tD, au temps de passage (ou d'advection) t_m:

Le nombre de Péclet peut également être vu comme le rapport de deux dimensions caractéristiques:

où α est la dispersivité du milieu qui est de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats.

A côté des modèles à variables distribuées issus de la

mécanique des milieux continus, des modèles à variables localisées bien adaptés à l'utilisation numérique sont aussi développés. Un exemple en est

$$\int \theta C_{m,k-1} = \theta C_{m,k} + \theta_{im} \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \theta_{im} \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} \tag{3}$$

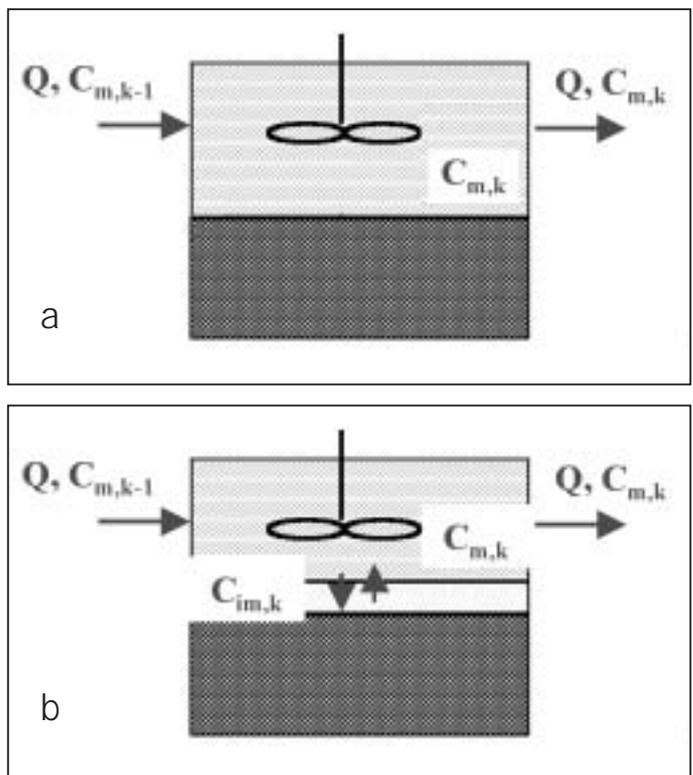
donné par le modèle des mélangeurs en cascade dans lequel la colonne est divisée en J cellules agitées continues identiques (figure 3a). Ces cellules représentent une longueur de mélange et leur nombre est directement corrélé à la dispersion hydrodynamique des modèles continus. Le terme générique s'écrit simplement en effectuant un bilan de matière sur un mélangeur k, où le fluide occupe un volume $\frac{\epsilon V}{J}$, alimenté par un débit constant Q:

Ce modèle en variables localisées, très souple, peut être généralisé à des réseaux plus complexes et est utilisé pour la description de l'hydrodynamique dans le code IMPACT (Jauzein et al., 1989). Il y a superposition des modèles continu et étagé quand P = 2(J-1).

Limitations cinétiques

Figure 3 - Motifs élémentaires: (a) modèle des mélangeurs en cascade, (b) modèle des mélangeurs en cascade avec échange de matière entre zones mobile et immobile.

Figure 3 - Model basic elements: (a) stirred tanks in series model (b) stirred tanks in series model with mass transfer between mobile and immobile zones.



(4)

Elles sont dues soit à l'interaction proprement dite (cinétique chimique) soit à la résistance au transfert de matière due au transfert externe ou interne (Villiermaux, 1993). En assimilant le processus cinétique à un système du premier ordre, les différentes contributions peuvent être caractérisées par des temps de transfert, notés respectivement t_a , t_e et t_i . Si l'interaction est linéaire, alors :

k_{des} : constante cinétique de désorption (cinétique du 1^{er} ordre) en s⁻¹

K' : facteur de capacité $K' = (1-\epsilon)\epsilon \rho K_D$

avec K_D : coefficient de distribution du soluté entre la phase solide et la phase liquide

δ : épaisseur de la couche limite en m, calculée à partir de corrélations de la littérature du type $\frac{d_p}{\delta} = 2 + 1,8Re^{0,5}Sc^{0,33}$ où d_p est le diamètre des agrégats, Re , le nombre de Reynolds du grain ($Re = ud_p / \nu$, ν : viscosité cinématique du fluide) et Sc le nombre de Schmidt, rapport de la viscosité cinématique du fluide au coefficient de diffusion moléculaire (dans l'eau $Sc = 1000$).

l : longueur caractéristique de l'agrégat en m,

D_m : coefficient de diffusion du soluté dans la phase liquide en m² s⁻¹,

D_e : diffusivité effective du soluté dans le milieu poreux considéré comme homogène en m² s⁻¹.

Ces trois processus élémentaires sont généralement couplés et on mesure un temps de transfert global t_M . Pour une interaction linéaire, t_M est la somme des trois temps de transfert. Ces concepts sont

détaillés dans les références suivantes: (Villiermaux, 1987; Sardin et al., 1991; Schweich, 1993).

Si le temps de transfert global t_M est connu, on pourra utiliser le

modèle des mélangeurs en cascade avec échange ou modèle MCE. La colonne y est représentée par une série de J cellules élémentaires (figure 3b). Le volume de fluide est réparti en deux fractions, l'une mobile, θ_m , l'autre immobile, θ_{im} , avec un échange de matière par diffusion entre les deux zones, représenté par une loi cinétique du 1^{er} ordre. Le bilan de matière pour un traceur s'écrit :

$C_{im,k}$: concentration de traceur en zone immobile en mol m⁻³

$C_{m,k}$: concentration de traceur en zone mobile en mol m⁻³

t_M : temps de transfert global en s

θ_m : fraction de fluide mobile

θ_{im} : fraction de fluide immobile

Ce modèle met en jeu 4 paramètres: J, t_m , t_M , et $K_{im} = \theta_{im} / \theta_m$, qui peuvent être déterminés expérimentalement par des expériences de traçage.

APPLICATION AU TRANSPORT DE HAP : EXPÉRIENCES

Tableau 1 - Caractéristiques des milieux poreux et des solutés.

Table 1 - Some characteristics of the porous media and of the solutes.

les milieux poreux			
	Sable organique	Sable imprégné 0,33 % w. HMN	Sable imprégné 0,5 % w. HMN
Provenance	Pays-Bas	Güe	Güe
Composition (% w.)			
SiO ₂	84	95	95
argiles	4	3	3
calcite	2	1	1
f_{oc}^*	2	0,28	0,40
les HAP			
	Naphtalène	Fluorène	Phénanthrène
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	128,2	166,2	178,2
log K _{ow}	3,37	4,18	4,57
Solubilité dans l'eau (20°C) (mg/L)	31	1,9	1,1

*: fraction de carbone organique

Systèmes modèles

Deux types de milieux poreux ont été choisis : un sable organique et un sable minéral qui a été imprégné d'une huile non polaire qui est un alcanes en C₁₆, l'heptaméthylnonane ou HMN (tableau 1). Ce second milieu représente une pollution en phase. Les sables ont été tamisés à 250 µm, le diamètre moyen des grains est de 170 µm. Les solutés ont été choisis parmi les plus légers, donc les plus mobiles, des HAP (tableau 1). Ils sont dissous dans une solution de CaCl₂ 10⁻³ M. Le montage est en inox, la colonne (diamètre : 0,8 cm, longueur : 10 cm, volume : 5 ml, masse de sable : 8 g) est alimentée à un débit de 1 mL/min, et le détecteur est un fluorimètre en ligne.

Les expériences sont d'abord des traçages (injection-échelon de CaCl₂ 10⁻² M dans la colonne prééquilibrée par CaCl₂ 10⁻³ M), puis des saturations-régénérations avec des solutions monoconstituants pour lesquelles C₀ varie entre 10 et 90 % de la solubilité du HAP dans l'eau.

Les expériences de lixiviation

Des expériences de lixiviation ont été effectuées à partir d'échantillons de sols prélevés sur des sites lorrains pollués, en colonne pilote et en colonne de laboratoire (tableau 2). Les colonnes pilotes (10 kg d'échantillon, diamètre : 15 cm, hauteur : 60 cm) ont été alimentées par 60 L d'eau déminéralisée (environ 20 fois le volume poreux) selon un mode discontinu calqué sur la pluviométrie lorraine annuelle ramenée à 6 mois. Elles étaient pratiquement saturées en eau et les traçages ont montré que l'eau parcourait bien la totalité du volume poreux malgré la forte hydrophobicité du solide. Les expériences de laboratoire (7,5 g d'échantillon, colonne de diamètre : 0,80 cm, hauteur : 10 cm) ont permis de faire percoler des volumes plus importants (1300 volumes poreux). Dans les deux cas, pH et

conductivité ont été suivis en continu. Les 16 HAP ont été analysés dans les fractions collectées après concentration (extraction liquide-liquide des HAP par un mélange 50/50 dichlorométhane-hexane, puis évaporation) puis analyse par HPLC (Bispo, 1998).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les systèmes modèles

Les interactions

Les résultats, détaillés dans (Appert-Collin et al., 1999; Appert-Collin et al., 2000) amènent aux conclusions suivantes :

(1) la rétention n'est plus linéaire dès que la concentration en solution dépasse environ 20 % de la solubilité du composé dans l'eau. Cette non linéarité est clairement mise en évidence par la position et la forme des courbes de percée,

(2) la rétention dépend de la nature de la matière organique du sorbant. Avec le sable organique, les isothermes sont concaves et peuvent être représentées par un modèle de Langmuir ou de Freundlich avec un exposant inférieur à l'unité (figure 4a). La pente à l'origine est bien prévue par la loi de Karickhoff, qui indique que la rétention est due à un partage linéaire entre l'eau et la matière organique du solide (Karickhoff et al., 1979). Pour le sable imprégné, les isothermes sont convexes, ce qui indique un effet de concentration du HAP par le sorbant, effet d'autant plus marqué que le HAP est léger (figure 4b). La quantité de HAP fixée est proportionnelle au taux de HMN et largement supérieure à celle prévue par la loi de Karickhoff.

Ces deux conclusions sont en accord avec d'autres résultats montrant la non linéarité des interactions et l'influence de la nature de la matière organique sur la rétention, notamment (Grathwohl, 1990, Young et Weber, 1995). Elles sont très importantes pour la prédiction de la dynamique des polluants. En effet, négliger la non linéa-

Tableau 2 - Composition des échantillons de sols contaminés (détaillée dans Appert-Collin, 1999).

Table 2 - Composition of the contaminated soil samples (detailed in Appert-Collin, 1999).

	Echantillon 1	Echantillon 2
Fraction minérale (% MS)	82,3	83,3
Fraction organique totale (% MS)	17,7	16,7
Carbone total (%)	13,1	12,6
Soufre total (%)	0,66	0,68
Chloro benzène (µg/kg sec)	7 690	175
Métaux lourds (mg/kg brut) (Hg, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn)	1 660	6 000
Cyanures totaux (mg/kg brut)	1,08	4,74
dont libres (µg/kg brut)	7	65
Indice phénol (mg/kg brut)	5,2	4,7
HAP totaux (g/kg brut)	3,12	1,33

Figure 4 - Exemple d'isothermes (20°C). (a) : les 3 HAP sur le sable organique, (b) : naphthalène et phénanthrène sur le sable imprégné (d'après Appert-Collin et al., 2000).

Figure 4 - Examples of isotherms (a) : the three PAH on the organic sand ; (b) naphthalene and phenanthrene on the HMN coated sand (from Appert-Collin et al., 2000).

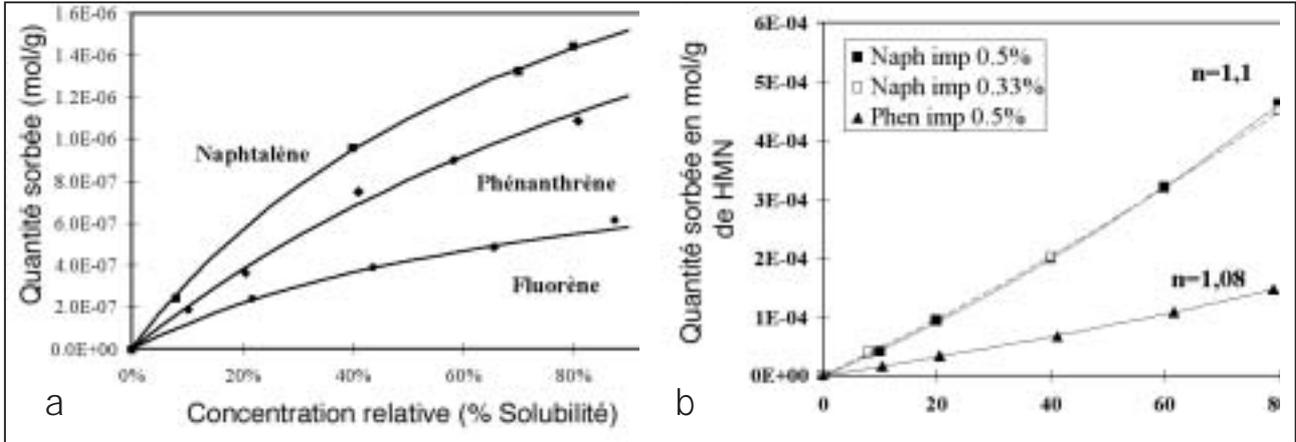
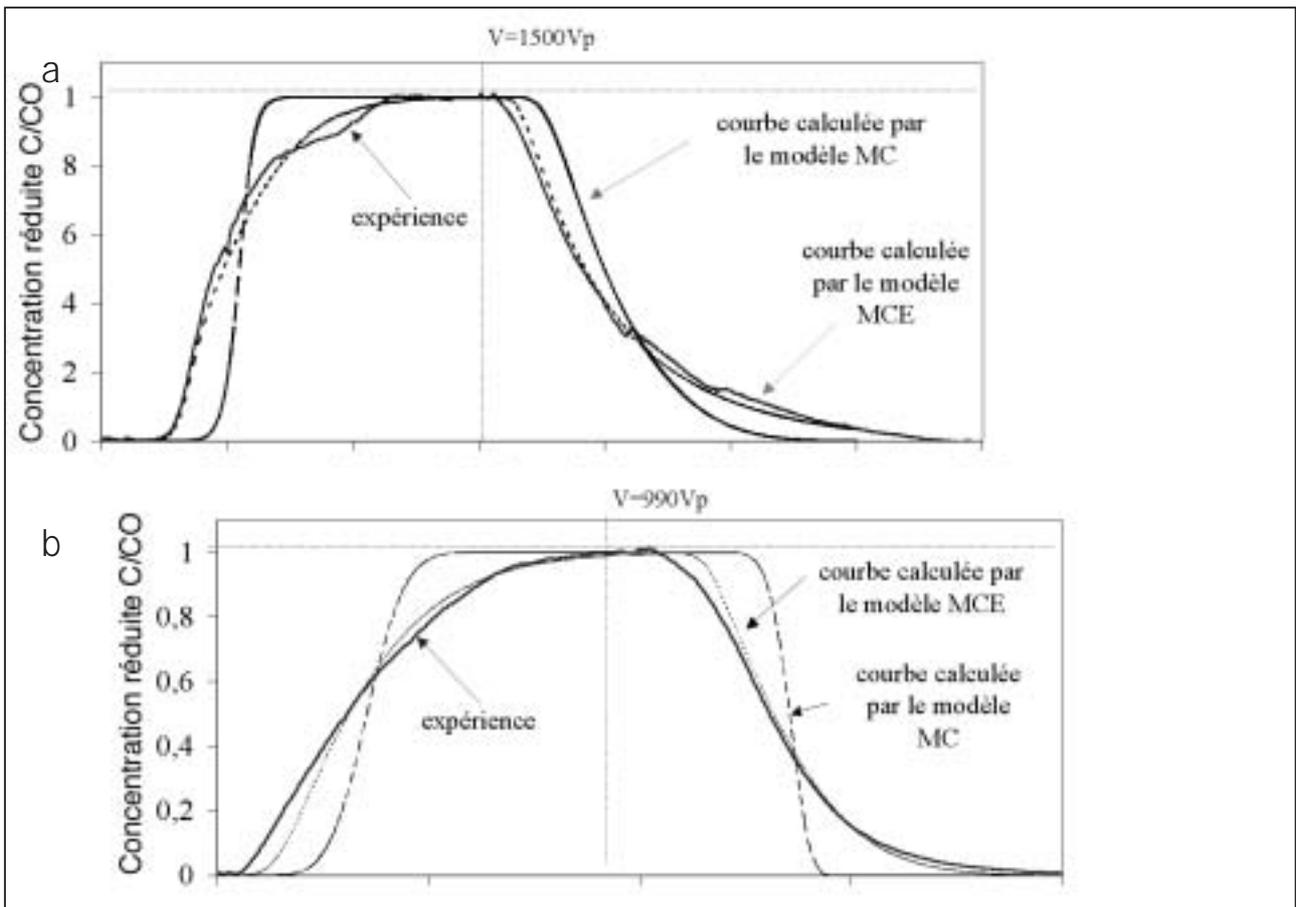


Figure 5 - Comparaison entre les courbes de saturation-régénération du phénanthrène ($C_0 = 80\% S_w$) expérimentales et calculées par les modèles MC et MCE. (a) : sable organique (b) sable imprégné.

Figure 5 - Comparison between experimental breakthrough curves of phenanthrene ($C_0 = 80\% S_w$) and the curves calculated following the stirred tank in series (MC) model and the stirred tank in series model with mass transfer (MCE). (a) : organic sand (b) :



rité conduirait à sous-estimer la rétention de HAP par le sable organique et par conséquent à surestimer leur mobilité et vice-versa pour le sable imprégné. De plus, ces résultats montrent que la présence de matière organique peu polaire comme ici l'heptaméthylnonane tend à immobiliser les polluants.

Modélisation des courbes de percée en monoconstituant

Le transport monoconstituant en colonne a été modélisé suivant les modèles MC et MCE décrits ci-dessus, à l'aide du code IMPACT. Les paramètres relatifs à l'équilibre sont ceux obtenus pour les isothermes. Les deux paramètres du modèle MC (J et $t_{m,1}$) sont déduits de la courbe de percée du traceur. Les deux paramètres supplémentaires du modèle MCE (Kim et $t_{m,1}$) sont ajustés. Un exemple de résultats est donné sur la figure 5. Dans tous les cas, le modèle MC est capable de prévoir la position moyenne des courbes de percée. Le modèle MCE permet un meilleur ajustement entre la forme des courbes expérimentales et calculées. Ce meilleur accord est dû à une meilleure adéquation du modèle à la réalité, par la prise en compte des processus de diffusion interne par un processus linéaire du premier ordre. Cette représentation de l'agrégat est largement utilisée dans la littérature (Fesch et al., 1998).

La lixiviation

Résultats expérimentaux

Les résultats sont similaires en colonne pilote et en colonne de laboratoire. Un fort relargage de couleur brune est observé sur les 5 à 8 premiers Vp, correspondant à des sels minéraux, de la matière organique et probablement des particules colloïdales (non mesurées), le pH restant voisin de la neutralité. Les courbes de percée de chaque HAP se trouvent dans la référence (Appert-Collin, 1999). Pour synthétiser les résultats, les HAP ont été regroupés en deux classes : les composés de plus faible masse molaire (du naphthalène au fluoranthène) et ceux de plus forte masse (les autres) (figures 6a et 6b). Les résultats marquants sont les suivants :

- le pic de relargage des polluants dans les premiers Vp est corrélé au relargage de matière organique soluble ou colloïdale, dû à la désstabilisation des milieux lors de leur mise en colonne,

- la percée du naphthalène à forte concentration impose sa forme à la courbe de percée des composés de faible masse molaire, qui, hormis le naphthalène, se comportent en fait comme les HAP les plus lourds,

- à l'intérieur du pic de relargage, certains composés voient leur concentration dépasser leur solubilité dans l'eau (par exemple le benzo(a)pyrène : 5,4 au lieu de 3,8 µg/L), ce qui peut être vu comme une preuve de transport colloïdal ou de complexation par la matière organique,

- après 400 volumes de pore, le naphthalène n'est plus détecté et la concentration des différents composés se stabilise alors à une valeur qui est inférieure à leur solubilité dans l'eau. Mais les concen-

trations en phase aqueuse restent supérieures aux valeurs guides des normes hollandaises (VROM, 1983).

- Les bilans de matière effectués sur les courbes de percée issues des expériences de laboratoire indiquent qu'une très faible fraction des polluants présents est libérée (2,5 % pour le naphthalène par exemple). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le sable imprégné d'HMN : la présence d'une matière organique peu polaire tend à immobiliser les HAP dans la matrice solide.

Modélisation de la lixiviation

Les courbes de percée des 3 HAP dont les paramètres d'équilibre sont connus ont été calculés avec le modèle d'écoulement des mélangeurs en cascade et à l'équilibre local (code IMPACT). Deux hypothèses ont été envisagées : soit la matière organique s'apparente à la matière organique naturelle, soit à la matière organique non polaire utilisée pour l'imprégnation du sable. L'exemple relatif au phénanthrène est présenté sur la figure 7. C'est pour la seconde hypothèse que les points expérimentaux coïncident le mieux avec la courbe calculée. Ce résultat semble correct car dans les milieux fortement anthropisés tels que les friches industrielles, le carbone organique provient plus des produits contaminants que de la matière organique naturelle. Il ne faut donc pas employer abusivement la loi de Karickhoff pour prévoir la lixiviation, car dans ce type de milieu elle conduit à une forte sous-estimation de la rétention.

On ne peut guère faire d'autres comparaisons actuellement que sur ce tout début de courbe, car les temps de lixiviation prévus sont de plusieurs dizaines de milliers de volumes poreux, ce qui représente des temps caractéristiques de plusieurs dizaines voire centaines d'années.

Ces premiers résultats sont prometteurs, mais pour augmenter le pouvoir prédictif des modèles, il serait nécessaire de prendre en compte d'autres processus, en particulier :

- l'entraînement colloïdal qui se manifeste au début de la percée,
- les limitations cinétiques qui s'ajoutent aux équilibres,
- les cinétiques de dégradation biochimique des HAP qui entrent en compétition avec les processus de partage entre phases, étant donné les temps caractéristiques.

CONCLUSIONS

La méthode de la chromatographie éluoto-frontale constitue un moyen d'investigation sûr et précis quant à l'étude des propriétés de sorption de chacun des polluants dans un milieu poreux donné. Elle permet également une évaluation de temps caractéristiques de transfert dans les agrégats. Elle peut toutefois être difficile à mettre en œuvre lorsque les constituants sont retenus extrêmement fortement, comme c'est le cas pour les plus lourds des HAP, mais cela est vraie quelle que soit la méthode de mesure.

La modélisation de résultats de lixiviation d'échantillons de sols de cokerie a montré que :

- le relargage des HAP était principalement contrôlé par leur par-

Figure 6 - Percée des HAP au cours de la lixiviation en colonne de laboratoire. (a) : comportement global des 9 plus légers et des 7 plus lourds; (b) percée du naphthalène et du phénanthrène.

Figure 6 - PAH breakthrough during the laboratory column lixiviation experiment. (a) : global behavior of the 9 lowest molecular weight PAH and the 7 highest ones; (b) naphtalene and phenanthrene breakthrough.

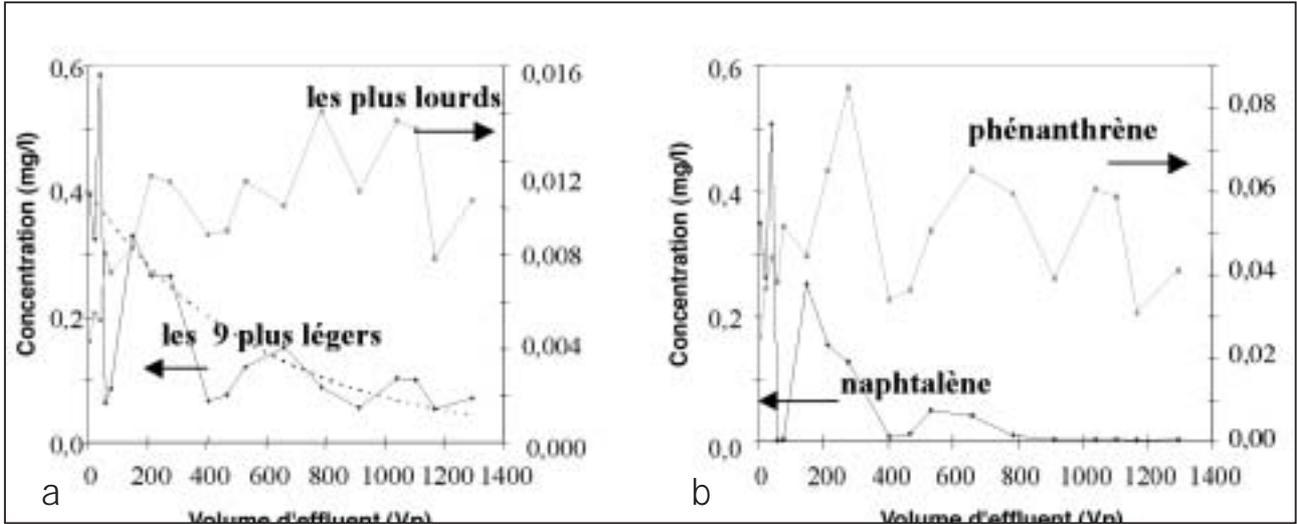
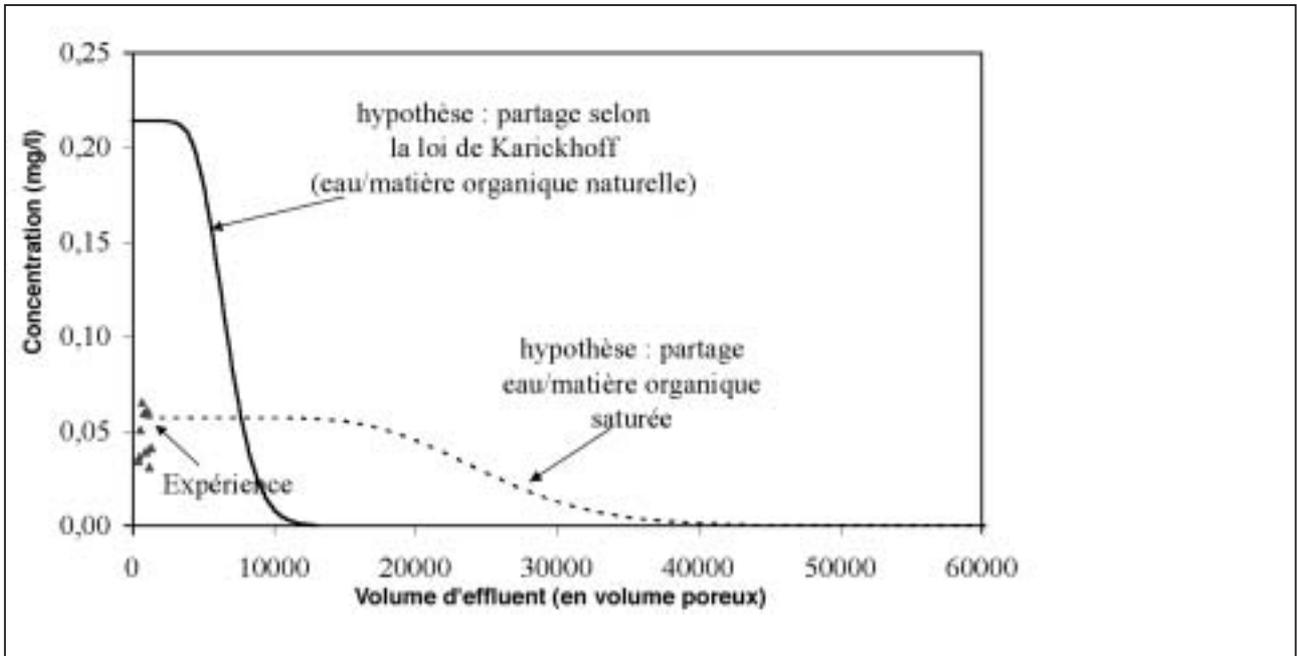


Figure 7 - Comparaison entre les courbes de percée du phénanthrène calculées et les points expérimentaux obtenus par lixiviation en colonne de laboratoire.

Figure 7 - Comparison between the computed breakthrough curves of phenanthrene and the experimental points obtained by laboratory column leaching tests.



tage entre l'eau et la matière organique du milieu,

- cette matière organique a des propriétés de partage voisines de celles d'un hydrocarbure saturé lourd,
- la loi de Karickhoff ne s'applique pas dans ce type de terre fortement polluée.

Il s'agit maintenant d'améliorer les modèles par la prise en compte d'autres processus (transport colloïdal, dégradations biochimiques des HAP). Il est important également d'avoir des mesures à l'échelle du terrain. En effet, on a vu que les expériences en colonne pilote n'apportaient pas plus d'information que celles en colonne de laboratoire, mais dans les deux cas il s'agit d'échantillons remaniés. Il faudrait maintenant comparer ces résultats à des mesures sur site.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Ademe et IRH-Environnement pour le financement de ces recherches, le Pr. Jauzein pour sa collaboration, Melle Monzie et M. Rodriguez-Torres pour la traduction du résumé en espagnol.

BIBLIOGRAPHIE

- Appert-Collin J.C., Dridi-Dhaouadi S., Simonnot M. O., Sardin M., 1999 - Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. *Physics and Chemistry of the Earth* (24, 6) : 543-549.
- Appert-Collin J.C., 1999 - Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Thèse de Doctorat INPL. Nancy, 162 p.
- Appert-Collin J.C., Simonnot M.O., Sardin M., 2000 - Étude de la sorption d'hydrocarbures aromatiques polycycliques en milieux poreux naturels saturés par chromatographie éluoto-frontale. *Déchets, Sciences et Techniques* (19, 3ème trimestre) : 40-44.
- Bispo A., 1998 - Contribution à l'élaboration d'une méthodologie pour évaluer les dangers et risques liés aux matériaux solides contaminés. Thèse de Doctorat, INPL. Nancy, 142 p.
- Fesch C., Simon W., Haderlein S.B., Reichert P., Schwarzenbach R.P., 1998 - Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media : experiments, process identification and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* (31) : 373-407.
- Grathwohl P., 1990 - Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons : implications on Koc correlations. *Environmental Science and Technology* (24) : 1687-1693.
- Jauzein M., Andre C., Margrita R., Sardin M., Schweich D., 1989 - A flexible computer code for modelling transport in porous media : Impact. *Geoderma* (44) : 95-113.
- Karickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A., 1979 - Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* (13,3) : 241-248.
- Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, 1997 - Recensement des sites et sols pollués 1996.
- Sardin M., Schweich D., Leij F.J., van Genuchten M.T., 1991 - Modelling non equilibrium transport of linearity interacting solutes in porous media : review. *Water Resources Research* (27, 9) : 2287-2307.
- Schweich D., Sardin M., 1981 - Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns - a review. *Journal of Hydrology* (50) : 1-33.
- Schweich D., 1993 - Transport of linearly reactive solutes in porous media. Basic models and concept. Migration and fate of pollutants in soils and subsoils, NATO ASI, vol G32.
- Villiermaux J., 1993 - Génie de la Réaction Chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Lavoisier Tec & Doc, Paris, France (2^e Ed.).
- Villiermaux J., 1987 - Chemical Engineering approach to dynamic modeling of linear chromatography, a flexible method for representing complex phenomena from simple concepts. *Journal of Chromatography* (406) : 11-26.