



**HAL**  
open science

## Dépollution des sols : étude expérimentale du traitement par venting

Gabriela-Alina Brusturean, Jean Carre, Delia Perju, Jacques Bourgois

### ► To cite this version:

Gabriela-Alina Brusturean, Jean Carre, Delia Perju, Jacques Bourgois. Dépollution des sols : étude expérimentale du traitement par venting. Environnement, Ingénierie & Développement, 2005, N°37 - 1er trimestre 2005, pp.4-11. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1874 . emse-00411028

**HAL Id: emse-00411028**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00411028>**

Submitted on 8 Apr 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# DÉPOLLUTION DES SOLS ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU TRAITEMENT PAR VENTING

Gabriela-Alina Brusturean\*, Jean Carré\*\*, Delia Perju\*\*\*, Jacques Bourgois\*\*\*\*

\* Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement - Villeurbanne

Département de génie chimique, Faculté de chimie industrielle et génie de l'environnement - Timisoara, Roumanie

\*\* Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement - Villeurbanne

\*\*\* Département de génie chimique, Faculté de chimie industrielle et génie de l'environnement - Timisoara, Roumanie

\*\*\*\* Centre Site, École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne - Saint-Étienne

Les hydrocarbures aromatiques (BTEX) et les alcanes sont les constituants majoritaires des carburants légers. La période de temps passée dans le sol leur induit des comportements différents au moment d'une dépollution. Le but de cet étude a été d'abord de mettre au point une technique expérimentale simple et une exploitation fiable des résultats obtenus. Nous avons, en particulier, étudié l'influence du temps de vieillissement du toluène (BTEX) et de l'heptane (alcanes) sur le processus de dépollution par venting et construit un modèle mathématique simple basé seulement sur les processus physiques qui ont lieu pendant la période de vieillissement et pendant la dépollution.

The aromatic hydrocarbons (BTEX) and the alkanes are the majority components of the fuels. The period of time passed in the ground induced them different behaviors in the moment of depollution. The goal of this study was initially to develop a simple experimental technique and a reliable exploitation of the obtained results. In particular, we studied the effect of ageing of toluene (BTEX) and heptane (alcanes) on the depollution process by venting. In the mean time, we built a simple mathematical model based only on the physical processes which take place during the ageing and depollution period. From an assumption of homogeneity of the soil and equilibrium between the existence phases of pollutants, the model enabled us to evaluate the output of the current systems and to give the forecast of the progress of venting process.

## INTRODUCTION

Les composés organiques volatils (COV) provenant des hydrocarbures pétroliers constituent une source importante de contamination des sols. Ils peuvent arriver dans

la zone insaturée du sol à cause de fissures dans les réservoirs souterrains de stockage, dans les conduites de transport ou à cause des déversements accidentels ou délibérés. Le venting est une technique fréquemment

### Nomenclature :

Les unités ont été choisies pour leur aspect pratique en relation directe avec l'expérience		
	Symbole	Unité
Concentration en phase gazeuse du polluant i	$C_i$	mg.l <sup>-1</sup>
Coefficient directeur d'étalement	$k_i$	mg.l <sup>-1</sup> .μV <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Ordonnée à l'origine d'étalement	$p_i$	mg.l <sup>-1</sup>
Surface du pic chromatographique du polluant i	$S_i$	μV.s
Constante de Henry pour le composé i	$H_i$	atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur saturante du composé i	$P_i^v$	atm
Solubilité du composé i dans l'eau	$S_w^i$	mole.m <sup>-3</sup>
Coefficient de partage entre la solution et le sol	$K_s^i$	sans unité
Coef. de partage entre la phase gazeuse et le sol	$K_s^g$	sans unité
Volume de l'élément de sol considéré	$V^s$	cm <sup>3</sup>
Concentration molaire globale apparente du composé i dans le sol	$C_t^i$	mol.cm <sup>-3</sup>
Fraction molaire de composé i dans la phase organique libre	$Z_i$	sans unité
Fraction de la porosité du sol remplie par la phase gazeuse	$\epsilon_g$	%
Constante des gaz parfaits	R	atm.cm <sup>3</sup> .(mol.K) <sup>-1</sup>
Température absolue	T	K
Coefficient d'activité du composé i dans l'eau	$\alpha^i$	mole eau.mole composé i <sup>-1</sup>
Masse volumique du sol	$\rho^s$	g.cm <sup>-3</sup>
Humidité du sol	$\varphi$	g eau.g.sol <sup>-1</sup>
Débit molaire d'azote	F	mole.h <sup>-1</sup>
Variation en fonction du temps de la concentration du polluant i	$\frac{dC_i(t)}{dt}$	g.(cm <sup>3</sup> .s) <sup>-1</sup>
Variation en fonction du temps de la fraction molaire de polluant i dans la phase gazeuse	$y^i(t)$	sans unité

**Tableau 1 : Composition granulométrique du sol utilisé**

Types de particules		Diamètre des particules [mm]	Pourcentage massique [%]
Sables	Grossiers	2 – 0,2	25,6
	Fins	0,2 – 0,05	17,6
Limons	Grossiers	0,05 – 0,02	16,9
	Fins	0,02 – 0,002	22,9
Argiles		< 0,002	17,0

**Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des composés étudiés<sup>[3]</sup>**

Paramètre	Valeur	
	Toluène	Heptane
Masse moléculaire, [g.mol <sup>-1</sup> ]	92,15	100,20
Température d'ébullition, [°C]	111	98
Densité à 25 °C, [g.cm <sup>-3</sup> ]	0,8647	0,6816
Pression de vapeur saturante à 25 °C, [Pa]	3800	6100
Enthalpie de vaporisation à 25 °C, [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	38	36,5
Solubilité dans l'eau à 25 °C, [g.L <sup>-1</sup> ]	0,53	0,0023
Coefficient de partage octanol – eau	10 <sup>2,45</sup>	10 <sup>4,70</sup>
Constante d'Henry, [Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	673	23.10 <sup>3</sup>
Viscosité dynamique à 20 °C [Pa.s]	0,59.10 <sup>-3</sup>	0,409.10 <sup>-3</sup>
Koc, [L.kg <sup>-1</sup> ]	100	1300
Coefficient de diffusion dans l'air à 25 °C, [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	8,7.10 <sup>-2</sup>	6,2.10 <sup>-2</sup>
Coefficient de diffusion dans l'eau à 25 °C, [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	8,6.10 <sup>-6</sup>	

La sélection du sol a été effectuée de manière à travailler sur une matrice naturelle pour mieux simuler les conditions sur site. Le sol choisi provient du lycée agricole de la Côte Saint André (Isère) et est utilisé pour les cultures intensives céréalières. Il s'agit d'un sol brun lessivé limoneux, d'origine fluvio-glaçaire qui peut être considéré comme représentatif pour une grande partie des sols européens. Le contenu en matière organique de ces sol est de 2,2 % et la porosité de 52,2 %. L'humidité a été conservée à 12 % grâce à un stockage dans des containers étanches. Les résultats d'analyse granulométrique de ce sol sont présentés dans le tableau 1.

Comme polluants nous avons choisi un mélange équimoléculaire de deux produits pour représenter les deux grandes classes d'hydrocarbures: heptane pour les alcanes et toluène pour les hydrocarbures aromatiques.

Leurs propriétés physico-chimiques (importantes pour un processus de dépollution par venting) sont présentées dans le tableau 2.

La pollution a été réalisée en phase liquide pour simuler les accidents de pollution les plus courants. La colonne de sol polluée par cette méthode présente un taux de pollution de 6 g polluant/kg sol, valeur choisie pour s'assurer de l'existence des quatre états d'une pollution dans le sol:

vaporisé dans la porosité du sol (phase gazeuse), solubilisé dans l'eau (phase aqueuse), sorbé sur les particules du sol (sur phase solide) et le liquide lui même (phase liquide non aqueuse, PLNA).

À partir des dimensions des containers, nous avons décidé de mettre le sol dans les colonnes en 4 couches et de compacter chaque couche par pilonnage régulière à l'aide d'un récipient métallique à fond plat.

Avant commencer le remplissage des colonnes, nous avons effectué des essais préliminaires pour déterminer la masse maximale de sol qui peut entrer dans la colonne dans les conditions de travail et qui permet que le compactage d'une couche n'influence pas les autres. La quantité établie a été de 1000 g terre humide ou 250 g/couche.

Les étapes suivies pendant le remplissage des colonnes et la réalisation de la pollution sont:

- Mise en place au fond du pilote d'une grille métallique (maillage: 1,5 mm) recouverte d'une couche de 20 mm de gravier tamisé entre 5 et 8 mm. Cette couche permet d'homogénéiser le flux d'azote à l'entrée du pilote. Une seconde grille est mise au-dessus du gravier.
- Introduction de la première couche de terre, suivi de compactage.

utilisée pour extraire les COV des zones insaturées du sol. Dans le venting, un flux d'air est envoyé dans le sol par l'intermédiaire de forages crépinés, localisés en bordure de la zone à traiter. L'air se charge des gaz polluants et est pompé à la surface du sol.

Il existe plusieurs facteurs qui dépendent de la nature et des propriétés physico-chimiques du sol et du polluant et qui jouent un rôle décisif sur le succès du processus de dépollution<sup>[1]</sup>. L'un des facteurs importants est l'âge de la pollution. Le comportement des polluants change dans le temps. Ils peuvent subir des processus d'altération en allant jusqu'à une minéralisation complète ou ils peuvent être sorbés très fortement sur les particules de sol limitant donc la dépollution<sup>[2]</sup>.

## MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Pour l'étude paramétrique de la dépollution des sols à l'échelle du laboratoire, des petits récipients cylindriques en acier fabriqués spécifiquement pour l'étude (diamètre intérieur/hauteur/épaisseur = 98,4/150/13,5 mm) ont été utilisés.

Le remplissage de ces récipients et la réalisation de la pollution ont été effectués de façon que la perméabilité et la porosité du sol, de même que la pollution soient homogènes. Nous avons pris des précautions spéciales (voir ci-après) pour ces paramètres, parce qu'ils ont une grande influence sur le processus de venting.

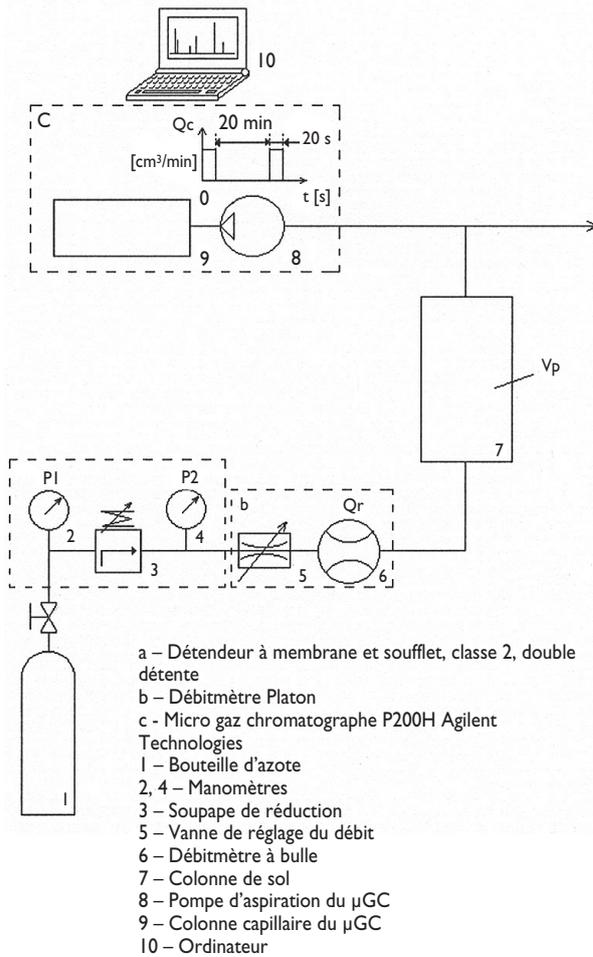


Figure 1 : Montage expérimental pour l'application de la technique de venting

- Pollution de cette couche. Un volume de polluant correspondant au taux de pollution visé est déversé à la pipette en six points de la surface de la couche, régulièrement disposés grâce à l'utilisation d'un gabarit.
- Introduction de la deuxième couche de terre, compactage puis pollution de celle-ci après avoir tourné le gabarit de 45° par rapport à la couche précédente afin d'obtenir une bonne répartition de la pollution.
- Répétition de l'opération pour les deux autres couches de terre.
- Mise en place d'une nouvelle grille sur la quatrième couche après l'avoir polluée, puis d'une deuxième couche de gravier de 20 mm d'épaisseur.
- Fermeture hermétique du pilote.

La pollution est réalisée le plus rapidement possible afin qu'il y ait le moins d'évaporation du polluant.

Le montage expérimental utilisé pour le traitement par venting des colonnes artificiellement polluées est présenté dans la figure 1.

Toutes les canalisations sont les plus courtes possibles et sont en acier inoxydable pour éviter les phénomènes

Tableau 3 : Paramètres d'analyse du micro GC utilisés

Paramètres	Module A – Colonne OVI	Module B – Colonne Poraplot U
Température	130 °C	60 °C
Temps de prélèvement	20 s	20 s
Temps d'injection	10 ms	20 ms
Temps d'analyse	160 s	160 s
Sensibilité du détecteur	Low	High
Temps entre 2 injections	20 min	10 min

d'adsorption et limiter le régime transitoire correspondant à la purge des canalisations.

Pour réaliser la circulation à travers la colonne de sol (7), le bas du pilote est relié à une bouteille d'azote technique (1) et un détendeur (a). Ce système provoque la circulation du flux en créant une légère surpression dans la colonne. Cette surpression a été mesurée dans une étude parallèle grâce à des capteurs de pression adaptés sur les trous filetés de la surface latérale du pilote. Un autre avantage de ce système est la possibilité de régler facilement le débit d'azote traversant le réacteur et de maintenir constant le taux d'humidité du flux (taux d'humidité de la bouteille d'azote). En effet, l'humidité du flux gazeux influe sur les phénomènes d'évaporation de la phase aqueuse et du polluant.

En passant par le sol, le flux d'azote se charge en vapeurs de polluant. Le suivi analytique est réalisé en sortie de la colonne à l'aide d'un chromatographe (c), monté en dérivation sur le circuit d'écoulement du gaz. Cet analyseur aspire périodiquement des échantillons gazeux grâce à une vanne et à une pompe (8) intégrées. L'information issue du détecteur du chromatographe est traitée par un micro-ordinateur portable (10), qui permet d'exploiter les résultats des analyses en temps réel grâce au logiciel EZ-Chrom.

Le suivi de la quantité des polluants extraite du pilote a nécessité la mise au point des paramètres d'analyse du chromatographe. Les valeurs utilisées sont présentées dans le tableau 3.

L'étalonnage du micro GC a été effectué pour chaque composé à analyser (toluène, heptane) et pour le CO<sub>2</sub> (produit issu du processus de biodégradation).

Des sacs Tedlar d'un volume de 3 litres ont été utilisés pour l'étalonnage de toluène et heptane. La technique de remplissage consiste à gonfler légèrement le sac avec de l'azote, à injecter à travers le septum des quantités connues de COV et puis de gonfler au maximum le sac. L'introduction de l'azote après l'injection du produit augmente la vitesse de vaporisation du composé et homogénéise la phase gazeuse.

Les quantités injectées ont été choisies de façon que les pressions partielles soient inférieures aux pressions de vapeur saturante (pour être sûr que la quantité entière

**Tableau 4. Les équations d'étalonnage pour les composés étudiés**

Nom du composé	Equation obtenue	Coefficient de corrélation
Heptane	$C = 6.10^{-6}.S + 0,0101$	$R^2 = 0,9999$
Toluène	$C = 7.10^{-6}.S - 0,073$	$R^2 = 0,9991$
CO <sub>2</sub>	$C = 1.10^{-11}.S + 2.10^{-5}$	$R^2 = 1,0000$

se vaporise) et de se situer dans l'intervalle des aires obtenues lors des essais de traitement. La connexion entre le microchromatographe et le sac Tedlar a été réalisée par l'intermédiaire d'un raccord muni d'une aiguille. En ce qui concerne l'étalonnage de CO<sub>2</sub>, nous l'avons réalisé à l'aide de deux bouteilles de mélanges étalons gazeux Messer avec les concentrations suivantes en CO<sub>2</sub>: 0,001998 mol.L<sup>-1</sup> et 0,0102 mol.L<sup>-1</sup>.

La réponse du détecteur chromatographique (catharomètre ou TCD) est linéaire dans tout le domaine de concentration et par conséquent un nombre limité d'analyses suffit pour déterminer l'équation de dépendance de la concentration en fonction de la surface du pic.

Les équations obtenues relient la concentration gazeuse du produit dans le flux d'azote (C<sub>i</sub>) à l'aire du pic (S<sub>i</sub>) délivré par l'intégration de pic du chromatogramme.

$$C_i = k_i \cdot S_i + p_i$$

où :

C<sub>i</sub> : concentration du polluant i dans le flux gazeux à la sortie de la colonne de sol, [mg.l<sup>-1</sup>];

k<sub>i</sub> : coefficient directeur d'étalonnage, [mg.l<sup>-1</sup>.µV<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>];

p<sub>i</sub> : ordonnée à l'origine d'étalonnage, [mg.l<sup>-1</sup>]; (prise en compte des imperfections d'intégration dues aux petites fluctuations de la ligne de base du signal chromatographique)

S<sub>i</sub> : surface du pic chromatographique du polluant i, [µV.s].

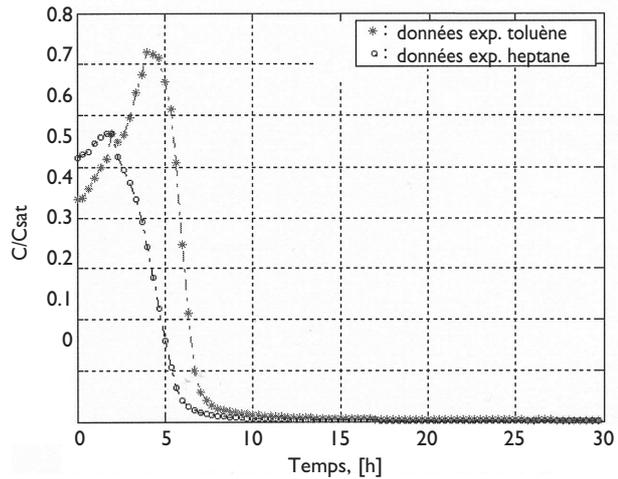
Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 4.

## RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

Un paramètre important étant le temps de vieillissement des polluants dans le sol, nous avons d'abord essayé d'effectuer un bilan de matière pour expliquer le devenir des polluants durant cette période. Dans ce but, une colonne de sol a été polluée et laissée pendant un temps

**Tableau 5 : Bilan de matière pour un temps de vieillissement de 105 jours**

État d'existence	Polluants			
	Heptane [mg]	Heptane [%]	Toluène [mg]	Toluène [%]
<b>Quantité introduite dans le sol</b>	<b>3 096,40</b>	<b>100</b>	<b>2 864,30</b>	<b>100</b>
Quantité extraite par venting	2 311,25	74,64	2 043,02	71,33
Quantité biodégradée	480,96	15,53	442,32	15,44
Quantité restante dans le sol après venting	2,15	0,07	3,79	0,13
<b>Quantité totale retrouvée</b>	<b>2 794,36</b>	<b>90,24</b>	<b>2 489,13</b>	<b>86,90</b>
<b>Pertes de polluant</b>	<b>302,04</b>	<b>9,76</b>	<b>375,17</b>	<b>13,10</b>



**Figure 2 : Évolution du rapport C/Csat dans le cas de la dépollution d'une colonne polluée avec un mélange équimoléculaire de toluène et heptane**

de vieillissement de 105 jours. Au cours de la dépollution, nous avons également mesuré la quantité de CO<sub>2</sub> dans le flux d'azote en sortie de colonne de sol pour déterminer si le polluant est minéralisé (biodégradation totale) pendant cette période. Les polluants ont été analysés sur le module A du chromatographe et le CO<sub>2</sub> sur le module B.

A l'aide de ces deux mesures on a pu calculer la quantité des polluants qui est enlevée du sol par venting et la quantité qui est biodégradée pendant la période de vieillissement. Il restait à déterminer la quantité rémanente dans le sol à cause des processus de sorption. Pour ceci, nous avons effectué des extractions par CS<sub>2</sub> sur le sol dépollué. La solution obtenue a été ensuite analysée par un couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse: GC 5890/MS 5973 Agilent Technologie.

Le bilan de matière obtenu est présenté dans le tableau 5.

À la suite de ce bilan nous avons pu énoncer les conclusions suivantes :

- Au cours de la période de vieillissement une partie assez importante des polluants est minéralisée jusqu'à CO<sub>2</sub> et donc H<sub>2</sub>O. Ce processus a été possible étant données le type de sol utilisé (sol brun lessivé limoneux, d'origine fluvio-glaçaire sur lequel sont réalisées des cultures intensives céréalières) et sa porosité. Ainsi les conditions environnementales ont permis le développement des populations microbiennes<sup>[4]</sup> et l'existence d'une concentration suffisante en O<sub>2</sub> dans la phase gazeuse du sol.
- Une quantité presque négligeable reste dans le sol après le processus de dépollution. L'idée qui se dégage

d'ici est que, au débit de dépollution choisi ( $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) la quasi totalité de la quantité sorbée sur les particules de sol a la possibilité de se désorber et de passer dans le flux gazeux de dépollution.

- Les pertes de polluants (environ 10 % pour l'heptane et 13 % pour le toluène) nous suggèrent plusieurs causes vraisemblablement complémentaires: l'adsorption sur les particules de sol a été très forte et l'extraction avec  $\text{CS}_2$  n'a pas été totale; le  $\text{CO}_2$  résultant du processus de minéralisation a subi des interactions avec la matrice de sol, ce qui a fait que la quantité entraînée avec le flux d'azote a été plus faible que la quantité réelle. Nous sommes enfin obligés d'ajouter les pertes de polluant dues aux manipulations pendant la réalisation de la pollution et pendant la mise en place de la dépollution.

Nous considérerons donc, à ces incertitudes expérimentales près, difficiles à éliminer, que notre bilan est correct et donc que la dépollution est totale sur la quantité de polluant restant dans le sol au moment de la mise en œuvre de la dépollution

Pour l'étude de l'influence de temps de vieillissement des polluants sur le processus de dépollution par venting nous avons testé 5 temps de vieillissement: 10, 30, 54, 112, 166 jours. Tous les autres paramètres ont été gardés constants. Le débit de dépollution a été choisi à une valeur assez faible de  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pour assurer la réalisation de l'équilibre entre les phases d'existence d'un polluant dans le sol.

Comme la température a été un paramètre que nous n'avons pas eu la possibilité de contrôler (laboratoire imparfaitement climatisé) et ayant en vue son importance sur le processus de dépollution par venting, les résultats obtenus ont été exprimés par le rapport entre la valeur de la concentration dans le flux d'azote à la température de travail et la valeur de la concentration de saturation à cette température. Ainsi cette influence indésirable est éliminée.

À titre d'exemple, l'évolution de la concentration des polluants dans le flux d'azote est présentée dans la figure 2. L'exemple est donné pour le cas d'un temps de vieillissement de 10 jours.

L'allure générale des courbes est identique pour tous les temps de contact (10, 30, 54, 112, 166 jours). Les commentaires présentés ci-dessous, sur l'allure générale des courbes restent donc valables pour toutes les mesures effectuées:

- L'heptane apparaît en premier, fait qui est en accord avec sa pression de vapeur saturante qui est 1,6 fois plus grande que celle du toluène. Son rendement d'extraction est très légèrement supérieur par rapport à celui du toluène, ce qui est logique, car étant plus volatil, il peut être plus facilement extrait, même dans des conditions difficiles.

- Dès que dans la phase gazeuse et la phase liquide non aqueuse (PLNA), la concentration en heptane diminue,

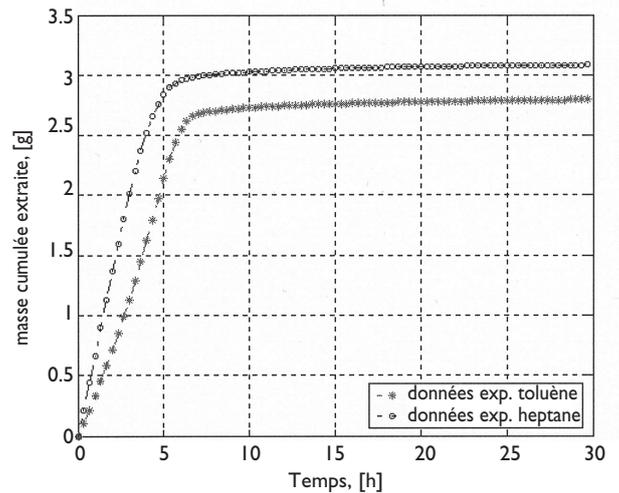


Figure 3. Évolution de la masse cumulée extraite de polluant au cours du temps de dépollution

du fait de son élimination, le flux d'azote commence à s'enrichir en toluène. La concentration de toluène arrive à un maximum qui correspond à l'évacuation maximale du toluène de la phase gazeuse et de la PLNA.

- Les parties décroissantes des deux courbes correspondent à l'extraction des fractions des polluants dissous dans l'eau. Pour ces deux parties des courbes, les mécanismes de transfert mis en jeu sont l'advection et la dispersion<sup>[5]</sup>.

La dernière partie est la plus longue est s'appelle « la traînée » de la courbe. Dans cette partie, la diffusion devient le mécanisme limitant du transfert des polluants. Un autre façon de présenter les résultats a été de calculer la masse cumulée extraite en fonction du temps de dépollution. Un tel graphique pour une période de vieillissement de 10 jours est montré dans la figure 3.

Sur la figure on peut observer que la plus grande partie de polluant est extraite dans les premières 5 heures pour l'heptane et 6 heures pour le toluène. Avant de commencer un processus de dépollution par venting il faut donc faire une étude de rentabilité et établir un compromis entre le coût de dépollution et le rendement de dépollution. La détermination de la période de temps pendant laquelle a lieu le traitement doit être en liaison étroite avec le rendement de dépollution réalisé. Pour représenter les cinq séries de résultats obtenus en variant le temps de vieillissement, nous n'avons retenu que les premières 8 heures de dépollution, période pour laquelle on observe des différences. Le graphique ainsi obtenu est présenté dans la figure 4.

L'augmentation du temps de vieillissement se traduit par deux conséquences complémentaires:

- les courbes sont de plus en plus décalées dans le temps fait dû à la disparition du polluant par le processus de minéralisation;

- le rendement d'extraction est plus faible par rapport à la quantité introduite dans le sol, mais si on prend en

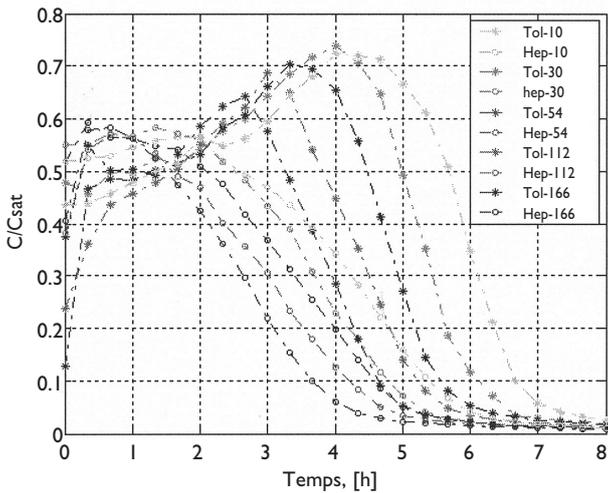


Figure 4. Évolution du rapport C/Csat pour les différents vieillissements

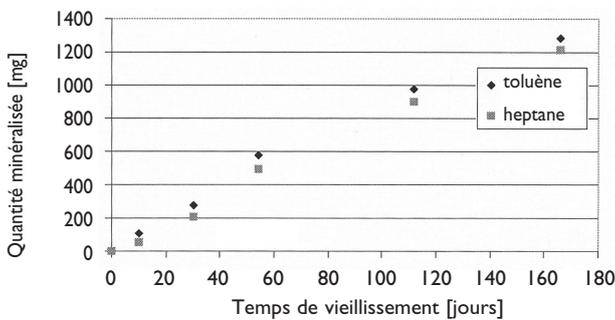


Figure 5. Évolution de la quantité de polluant minéralisée en fonction du vieillissement

considération les processus de minéralisation des produits, par rapport à la quantité existante dans le sol au moment de la dépollution le rendement est de 100 %.

À partir d'un bilan de matière effectué pour chacune des 5 séries de résultats, on peut estimer la quantité des polluants qui sera minéralisée après une certaine période de vieillissement. Les évolutions qui décrivent cette dépendance sont présentées dans la figure 5.

Les deux droites passant par l'origine, sont très proches et la résolution des équations représentatives nous montre que l'heptane sera totalement minéralisé après 410 jours et le toluène après 365 jours.

Pour mieux comprendre les phénomènes subis par les polluants durant leur séjour dans le sol nous avons essayé de réaliser un modèle mathématique simple. Le modèle développé prend en compte l'existence des équilibres locaux entre les quatre phases d'existence d'un polluant dans le sol, il ne prend pas en compte les transformations biochimiques.

Pour une bonne compréhension de ces équilibres, nous avons trouvé nécessaire de présenter la figure 6 adaptée de Malina et al.[6].

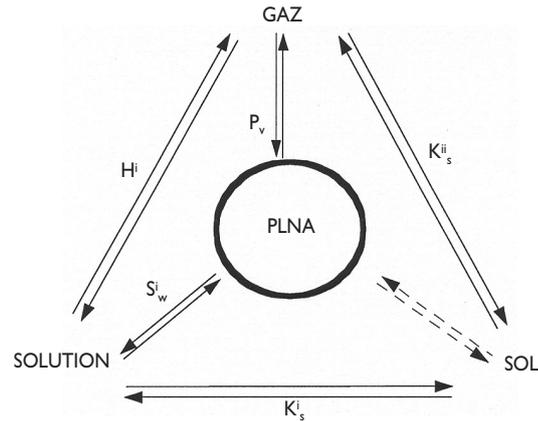


Figure 6 : Les équilibres entre les phases d'existence d'un polluant dans une zone insaturée de sol

Dans cette figure la signification des symboles est la suivante :

- $H^i$  : constante de Henry pour le composé  $i$ , [atm.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>];
- $P_v^i$  : pression de vapeur saturante du composé  $i$ , [atm];
- $S_w^i$  : solubilité du composé  $i$  dans l'eau, [mole.m<sup>-3</sup>];
- $K_s^i$  : coefficient de partage entre la solution et le sol, [adim.];
- $K_s^i$  : coefficient de partage entre la phase gazeuse et le sol, [adim.];

Les hypothèses simplificatrices utilisées pour l'édification du modèle ont été les suivantes :

- la phase gazeuse du sol a été considérée comme ayant un comportement idéal;
- étant données les faibles solubilités des contaminants étudiés, la phase aqueuse du sol a pu être considérée elle aussi comme idéale[7];
- la température et la porosité à l'air du sol à travers le processus de dépollution ont été considérées comme restant constantes;
- la quantité d'eau perdue par évaporation a été négligée.

Ayant en mémoire les processus de biodégradation observés pendant le temps de vieillissement et tenant compte du bilan de matière élaboré, la masse cumulée de polluant obtenue à la fin de la dépollution a été considérée comme quantité de départ dans le modèle mathématique.

Pour déterminer la répartition d'un composé  $i$  entre les quatre phases d'existence dans un sol, il faut résoudre le système suivant de  $(i + 1)$  équations :

$$\begin{cases} V^s \cdot C_t^i = z^i \cdot (P_v^i \frac{\epsilon_g \cdot V^s}{R \cdot T} + \frac{1}{\alpha^i} \cdot \frac{\rho^s \cdot V^s \cdot \phi}{M_{eau}} + n_o \cdot \frac{1}{\alpha^i} \cdot \frac{K_s^i \cdot \rho^s \cdot V^s}{M_{eau}}) \\ \sum_{i=1}^N z^i = 1 \end{cases}$$

où :

- $V^s$  : volume de l'élément de sol considéré, [cm<sup>3</sup>];
- $C_t^i$  : concentration molaire globale apparente du composé  $i$  dans le sol, [mol.cm<sup>-3</sup>];

$Z^i$  : fraction molaire de composé  $i$  dans la phase organique libre, [adim.] ;  
 $P_v^i$  : pression de vapeur saturante du composé  $i$ , [atm] ;  
 $\varepsilon_g$  : fraction du porosité du sol remplie par la phase gazeuse, [%] ;  
 $R$  : constante des gaz parfaits, [(atm.cm<sup>3</sup>). (mol.K)<sup>-1</sup>] ;  
 $T$  : température absolue, [K] ;  
 $\alpha^i$  : coefficient d'activité du composé  $i$  dans l'eau, [mole eau.mole composé  $i^{-1}$ ] ;  
 $\rho^s$  : masse volumique du sol, [g.cm<sup>-3</sup>] ;  
 $\varphi$  : humidité du sol, [g eau.g sol<sup>-1</sup>] ;  
 $M^{\text{eau}}$  : masse molaire de l'eau, [g.mol<sup>-1</sup>] ;  
 $n_o$  : nombre de moles total de composés organiques dans la phase organique libre, [moles] ;  
 $K_s^i$  : coefficient de partage entre la solution et le sol, [adim.] ;  
 $N$  : nombre de polluants organiques présents dans le sol ;  
 À partir du nombre de Péclet, obtenu par voie expérimentale, le comportement de la colonne de sol utilisée peut être approximé par le comportement de deux réacteurs en série avec agitation parfaite, représentés dans la figure 7.

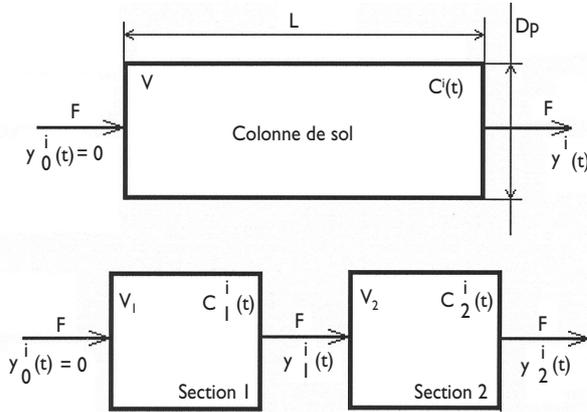


Figure 7 : Approximation de la colonne de sol par deux réacteurs en série avec agitation parfaite

Les équations qui caractérisent le bilan massique de la colonne de sol, en conformité avec ce modèle sont :

$$V_1 \cdot \frac{dC_1^i(t)}{dt} = -F \cdot y_1^i(t)$$

$$V_2 \cdot \frac{dC_2^i(t)}{dt} = F [y_1^i(t) - y_2^i(t)]$$

où :

$V_1$  : volume de la première section, [cm<sup>3</sup>] ;  
 $V_2$  : volume de la deuxième section, [cm<sup>3</sup>] ;  
 $F$  : débit molaire d'azote traversant la colonne, [mole.h<sup>-1</sup>] ;  
 $\frac{dC_1^i(t)}{dt}$  : variation en fonction du temps de la concentration du polluant  $i$  dans la première section, [g.(cm<sup>3</sup>.s)<sup>-1</sup>] ;

$\frac{dC_2^i(t)}{dt}$  : variation en fonction du temps de la concentration du polluant  $i$  dans la deuxième section, [g.(cm<sup>3</sup>.s)<sup>-1</sup>] ;  
 $y_1^i(t)$  : variation en fonction du temps de la fraction molaire de polluant  $i$  dans la phase gazeuse à la sortie du premier réacteur ;  
 $y_2^i(t)$  : variation en fonction du temps de la fraction molaire de polluant  $i$  dans la phase gazeuse à la sortie du deuxième réacteur.

Pour résoudre le système d'équations qui caractérise la répartition des composés entre les quatre phases d'existence dans un sol on a choisi la méthode itérative de Newton – Raphson et pour la résolution des équations qui caractérisent le comportement des polluants en régime dynamique on a choisi la méthode numérique explicite appelée méthode d'Euler. Le calcul a été effectué sous Matlab<sup>[8,9]</sup>.

Le résultat obtenu à la fin d'application de toutes ces procédures est présenté, pour un temps de vieillissement de 10 jours, dans la figure 8. On peut observer visuellement que le modèle mathématique « colle » très bien avec les résultats expérimentaux.

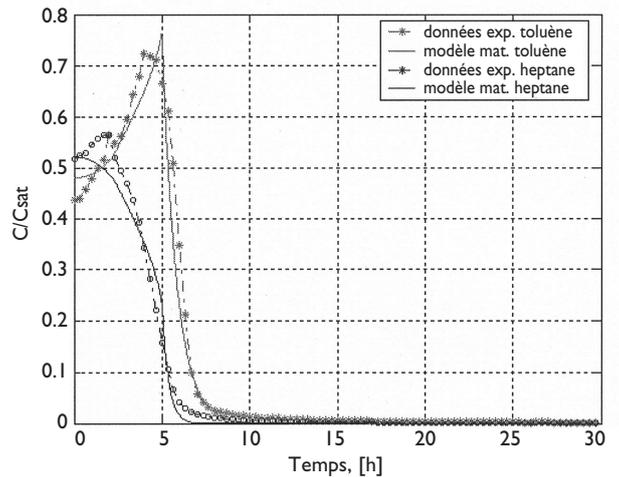


Figure 8 : Représentation du modèle mathématique par rapport aux résultats expérimentaux

Pour faciliter la lisibilité du texte, nous avons renoncé à présenter sur la même figure les 10 courbes obtenues (5 séries de mesures pour toluène et heptane) et les points expérimentaux correspondants. C'est pourquoi nous avons simplement employé des indicateurs de concordance déjà utilisés<sup>[8]</sup> :

- la déviation standard (la déviation moyenne carrée) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{exp}} - y_{i\text{calc}})^2}{n - 1}}$$

- le coefficient de corrélation :

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{exp}} - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{exp}} - \bar{y})^2}}$$

où:

n : nombre des données contenues dans une série de mesures;

$y_{i\text{exp}}$  : valeur expérimentale;

$y_{i\text{calc}}$  : valeur obtenue par l'application du modèle;

$\bar{y}$  : valeur moyenne.

Les valeurs de ces coefficients pour les 5 cas étudiés sont présentées dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Valeurs des indicateurs de corrélation pour les 5 cas étudiés**

Temps de vieillissement	Déviation standard		Coefficient de corrélation	
	Heptane	Toluène	Heptane	Toluène
10	0,0204	0,0313	0,9934	0,9909
30	0,0252	0,0199	0,9899	0,9962
54	0,0201	0,0383	0,9922	0,9824
112	0,0197	0,0248	0,9859	0,9857
166	0,2317	0,0383	0,9870	0,9755

L'examen des valeurs de ces indicateurs montre que le modèle mathématique représente bien les résultats expérimentaux.

### CONCLUSION

Un modèle relativement simple a été développé pour simuler le transport des COV dans la zone non saturée suite aux opérations d'extraction par venting. Dans ce modèle, nous avons supposé que la répartition entre les phases d'existence des polluants dans le sol se fait toujours à l'équilibre.

Nous avons pu, par simple application des lois physico-chimiques (PLNA et phase aqueuse considérées solutions idéales, lois de gaz parfaits et loi de Henry et de Antoine) et en tenant compte de la quantité de polluant dégradée au sein du sol mettre à point un programme de modélisation sous Matlab qui donne des tracés théoriques en accord avec les résultats expérimentaux. Cet accord, obtenu dans le cas simple d'un mélange polluant binaire permet donc d'envisager une extrapolation aux mélanges plus complexes proches des carburants réels et à des conditions expérimentales plus étendues allant des pressions supérieures à la pression atmosphérique aux pressions très inférieures à la pression atmosphérique pour examiner les conditions correspondantes à la dépollution industrielle (surpression au niveau de l'injection du gaz, dépression au niveau de pompage).

**Gabriela-Alina Brusturean**

Doctorante, Université « Politehnica » Timisoara, Faculté de chimie

industrielle et génie de l'environnement, département de génie chimique, 300006, Place Victoriei, n° 2, Timisoara, Roumanie – Mail: brustureanlina@rectorat.utt.ro

**Jean Carré**

Maître de conférences, Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire d'application de la chimie à l'environnement (LACE), 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France – Mail: jean.carre@insa-lyon.fr

**Delia Perju**

Professeur, Université « Politehnica » Timisoara, Faculté de chimie industrielle et génie de l'environnement, département de génie chimique, 300006, Place Victoriei, n° 2, Timisoara, Roumanie – Mail: dmperju@rectorat.utt.ro

**Jacques Bourgois**

Professeur, Centre Site, École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, 158, cours Fauriel - 42023 Saint-Étienne Cedex 2, France – Mail: bourgois@emse.fr

### Références bibliographiques

[1] Di Giulio D. C., 1992, *Evaluation of soil venting application*, Journal of Hazardous Materials, 32, 279-291.

[2] Hatzinger P. B. et Alexander M., 1995, *Effect of aging of chemicals in soil on their degradability and their extractability*, Environmental Science and Technology, 29 (2), 537-549.

[3] Lide D. R., 1993-1994, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74rd Edition, CRC Press, Florida, ISBN 0-8493-0474-1.

[4] Freijer J. I., De Jonge H., Bouten W., Verstraten J. M., 1996, *Assessing mineralization rates of petroleum hydrocarbons in soils in relation to environmental factors and experimental scale*, Biodegradation, 7, 487-500.

[5] Grathwohl P., 1997 *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 225 pages.

[6] Malina G., Grotenhuis J. T. C., Rulkens W. H., Mous S. L. J. et De Witt J. C. M., 1998, *Soil vapour extraction versus bioventing of toluene and decane in bench-scale soil columns*, Environmental Technology, 9 (10), 977-991.

[7] Harper B. M., Stiver W. H., Zytner, R. G., 2003, *Nonequilibrium nonaqueous phase liquid mass transfer model for soil vapour extraction systems*, Journal of Environmental Engineering, 129 (8), 745-754.

[8] Todinca T., Geant? M., 1999, *Modélisation et simulation des procédés chimiques. Applications en MATLAB. (en roumain)*, Ed. Politehnica, Timisoara, 271 pages.

[9] Ghinea M., Fireteanu, V., (1998). *Matlab. Calcul numérique – Graphique – Applications. (en roumain)*, Ed. Teora, Bucure?ti, 302 pages.