

Modéliser pour prévoir les flux de polluants émis par un dispositif contenant des déchets

Modeling to assess the pollutant release from a waste containing device

P. MOSZKOWICZ *, L. TIRUTA-BARNA, R. BARNA

SUMMARY

The reuse of wastes and industrial residues should only be considered if we can assure that the environmental risks related to the planned use remain acceptable. The assessment and development of methodologies and tools used in evaluating the long-term release of pollutants from materials containing wastes is an area of research that is expanding. These methods depend on not only the characteristics of the materials (especially physical structure and composition) but also contact with both water and the reactive atmosphere.

The methodological standard ENV 12 920 is fundamental in the definition of the European approach, which involves the intrinsic and dynamic characterisation of the material/scenario couple in order to model the time-dependent source term. The main steps of the methodology are:

- definition of the problem and the solution sought;
- description of the scenario;
- description of the waste;
- determination of the influence of parameters on leaching behaviour;
- modelling of leaching behaviour;
- behavioural model validation.

The reuse scenario considered in the paper was a storage tank open to the atmosphere including material leaching, carbonation and contact with air. The reservoir content was composed of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from a Municipal Solid Waste Incinerator. Modelling of the source term (the reservoir material) was performed in several steps ranging from the physico-chemical characterisation of the material to the validation of the proposed model by field simulation devices.

INSA de Lyon, LAEPSI, 9 rue de la Physique, bât. Sadi Carnot, 69621 Villeurbanne, France. ...

* Correspondance. E-mail : Pierre.Moszkowicz@insa-lyon.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2003.

An experimental “toolbox” consisting of equilibrium dissolution tests and a dynamic leaching test was used. The experimental data supplied by the tests are the necessary input parameters for the behavioural model and give information about the release mechanisms. Identification of the main transfer mechanisms indicates that the release of soluble pollutants is the combined result of diffusional transfer of pollutants in the solution and the physico-chemical specificity of the species.

A physico-chemical and transport model has been developed for the long-term prediction of environmental leaching behaviour of porous materials containing inorganic waste solidified with hydraulic binders and placed in a reuse scenario. The model includes the source term, the leachate and the gas/liquid interface. The source term considers the main chemical equilibria (a simplified system) occurring in the interstitial water of the porous material. The consideration of the base content of the material, and the experimental determination of the solubility of heavy metals in the pore water, ensure a good representation of the metal release. The source term also includes diffusion in the porous system, which is considered the main transport phenomenon.

The leachate component considers chemical reactions that occur in the leachate. Many competitive dynamic processes (fluxes of mobile species coming from or penetrating into the material, gas absorption) take place in the leachate. Mass transport by convection of the leachate is also considered. Finally, the gas/liquid interface includes absorption with chemical reactions of carbon dioxide.

The physico-chemical parameters (initial element content, lead solubility and diffusion coefficient) of the model with respect to the source term were estimated using laboratory leaching tests. The gas/liquid mass transfer coefficient was estimated for each pilot. The simulation results agree with the two scales of experimental data: laboratory scale (volume of reservoir 80 L) and field tests (20 m³). No scale effect was observed as the intensity of the absorption phenomenon was virtually the same.

Experimental data and simulations show the main trends for the release of elements contained in the material:

1. The results obtained show that air carbonation of the leachate does not fundamentally change mass transfer mechanisms of easily soluble species (especially for alkaline metals). For these species, the use of the apparent diffusional model is a satisfactory solution for the prediction of long-term leaching behaviour;
2. The release of Ca and Pb was governed by chemical equilibria in pore water and diffusion whereas their speciation in the leachate was determined by pH and the presence of carbonate ions;
3. A carbonation front appears at the leachate/material interface and progresses into the material;
4. The target metal (lead) has a weak release (non-detectable by the analytical method used) for the study period;
5. Simulations of similar scenarios but without carbonation (a closed reservoir) predicts a higher concentration of lead than in the studied scenario.

Model estimations may be enhanced by a better knowledge of the source term (particularly the mineralogy and chemistry) and by an exhaustive listing of external factors acting in each scenario. In this study, factors such as the biological activity or temperature fluctuations were not taken into account. The general methodology used is based on several indispensable steps that lead to an environmental assessment of materials containing wastes destined for reuse scenarios. The necessary tools (experimental tests and

mathematical models) are however specific for categories of materials (wastes) and types of scenarios.

A new generation of decision-making tools, based on modelling and simulation results, can complete, or even replace, the normalised procedures that mainly focus on laboratory experimental data.

Key-words: *environmental assessment methodology, leaching, model, test, carbonation, stabilized waste, pollutant release, reuse scenario.*

RÉSUMÉ

Une méthodologie d'étude du comportement en scénario de valorisation de déchets minéraux solidifiés/stabilisés est présentée. La méthodologie est basée sur des outils expérimentaux (des tests paramétriques et des essais de simulation du scénario) et des modèles de comportement. Le cas d'un bassin de stockage d'eau construit avec un matériau contenant des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères est présenté. L'influence de la carbonatation du lixiviat par le CO₂ atmosphérique sur le relargage des éléments de constitution du matériau est étudiée. Un modèle de comportement est mis en place pour le cas étudié ; il comporte trois niveaux :

- le matériau (chimie et diffusion) ;
- le lixiviat (chimie et convection) ;
- l'absorption du CO₂ dans le lixiviat.

Plusieurs échelles d'expérimentation (tests de laboratoire, pilote de laboratoire, pilote de terrain) ont été mises en place pour l'étude du scénario et pour la validation du modèle de comportement. Le rôle de la modélisation est mis en avant par les résultats prévisionnels des simulations. Ainsi, pour le cas étudié, la carbonatation du système diminue la concentration du plomb dans l'eau du bassin par rapport à un scénario « bassin couvert ». La carbonatation ne modifie pas le relargage des éléments solubles (Na, K, Cl) et détermine la spéciation du Ca dans le bassin et à la surface du matériau.

Mots clés : *méthodologie d'évaluation environnementale, lixiviation, modèle, test, carbonatation, déchet stabilisé, relargage de polluant, scénario d'utilisation.*

1 – PROBLÉMATIQUE ET ENJEUX DE LA MODÉLISATION

De nombreux dispositifs sont susceptibles d'émettre des polluants qui seront transférés dans l'environnement : les sites pollués, les décharges « héritées » du passé sont par exemple des sources potentielles de pollution qui menacent les milieux naturels et en particulier les nappes phréatiques. Des valorisations de déchets solides sont envisagées en tant que matériaux dans les techniques du bâtiment et des travaux publics. Là aussi, on doit envisager le risque potentiel de dissémination de polluants dans les milieux, lorsque ces matériaux seront mis en œuvre et exposés aux conditions météorologiques, sans précaution particulière. Dans tous les cas, une démarche méthodologique d'évaluation des risques doit permettre de prévoir l'impact environnemental. L'émission des polluants mobilisés et leur transfert dans les milieux régissent l'exposition des différentes cibles à ces polluants. On quantifie ainsi les débits « sources » de polluants et les propriétés de « transfert » vers les cibles, qui

seront déterminants pour la prévision de l'impact environnemental du système étudié. La modélisation est alors un outil indispensable pour permettre la prévision des impacts futurs du système réel. Cette prévision doit être suffisamment fiable pour que les décisions et les dispositifs mis en œuvre puissent garantir un risque environnemental acceptable.

1.1 Modéliser pour prévoir

Les sciences exactes sont réputées prédictives. On distingue les modèles déterministes des modèles stochastiques. Si la description des phénomènes est suffisamment précise, l'évolution future d'un système physique est effectivement « calculable » à travers un modèle déterministe. Une modélisation stochastique basée sur des lois statistiques ne peut avoir un pouvoir prédictif qu'après une validation basée sur un très grand nombre de données expérimentales répétées. Le développement des sciences dites exactes a été largement lié à la possibilité de modéliser les processus et de prévoir exactement leur comportement. Modéliser le comportement d'une source potentielle de pollution doit permettre de prévoir les flux émis par un matériau contenant des substances réputées polluantes. Ces flux sont régis par un ensemble de réactions biophysicochimiques qui vont se dérouler inéluctablement, dans un contexte imposé par le scénario réel. C'est donc une modélisation déterministe qui peut être envisagée pour prévoir les émissions des flux de polluants, à condition d'élucider les mécanismes réactionnels qui les régiront.

La qualité de la prévision est limitée par la complexité du système : les nombreux phénomènes mis en jeu, les couplages entre eux, leur non linéarité et les incertitudes attachées aux conditions actuelles et futures du scénario, introduisent des limitations inévitables quant aux résultats des simulations obtenues par la modélisation. La première question méthodologique doit donc être le choix du modèle qui permettra d'obtenir la meilleure prévision possible des flux de polluants, ou en tout cas, une prévision suffisamment précise et fiable pour les besoins de l'évaluation du risque environnemental.

La démarche proposée ici repose sur un compromis entre :

- la meilleure connaissance possible des phénomènes biophysicochimiques mis en jeu pour construire un modèle robuste et sûr, c'est-à-dire qui permettra de garantir la qualité des prévisions ;
- une nécessaire simplification du système modélisé et une hiérarchisation sélective des phénomènes pris en compte pour obtenir un outil de simulation « opérationnel ».

2 – OUTILS DE MODÉLISATION DU « TERME SOURCE »

Il existe en France et en Europe une « histoire » des outils développés pour l'évaluation du comportement environnemental des matériaux contenant des polluants : c'est celle de l'évaluation du comportement à long terme des déchets stabilisés. Il existe même une « préhistoire », avec le test de lixiviation

X31-210 (Afnor, 1992), qui est toujours utilisé en France pour juger la stabilité de déchets ultimes, avant leur admission en centre de stockage. La lixiviation du matériau sous forme granulaire est mise en œuvre dans des conditions définies par la norme et la mesure des quantités de polluants solubilisés dans les lixiviats permet de porter le jugement attendu, par comparaison avec des seuils réglementaires.

Une seconde génération d'outils d'évaluation est apparue il y a environ dix ans en Europe : en particulier, le test néerlandais NEN 7345 (1995) est un test de lixiviations séquentielles, dont l'interprétation passe par une modélisation qui vise à prévoir la cinétique du relargage des polluants contenus dans le matériau lixivié. Le modèle proposé est basé sur une approche diffusionnelle, c'est-à-dire que le seul mécanisme supposé régir la cinétique de l'émission des polluants est leur diffusion dans la porosité interne du matériau. Deux paramètres sont identifiés (un contenu lixiviable et un coefficient de diffusion), qui permettraient alors de prévoir les flux de polluants pour le cas où le matériau resterait en contact avec une solution aqueuse (MOSZKOWICZ *et al.*, 1996 ; SANCHEZ *et al.*, 1999).

Les limites de cette approche ont été mises en évidence et de nouveaux outils méthodologiques ont été développés pour mieux tenir compte de l'influence des conditions du scénario de mise en œuvre et de la véritable complexité du système réel. Le dispositif susceptible d'émettre des polluants, que nous appellerons « terme source », est un système ouvert et les flux de matière émis sont les réponses de ce système aux sollicitations du scénario. C'est l'objet de la norme méthodologique ENV 12920 (ECS, 1997) et des tests associés, qui visent à caractériser le comportement des déchets et matériaux en scénarios d'utilisation ou de stockage. Dans ce cadre, apparaît un nouveau positionnement de l'outil de modélisation. L'analyse détaillée du scénario doit faire apparaître les phénomènes dont l'influence sera prépondérante sur le comportement du matériau et l'émission des polluants (facteurs d'influence) et le modèle doit être construit pour prendre en compte ces phénomènes. On obtient ainsi une image nécessairement simplifiée de la réalité mais proche de celle-ci. La bonne représentativité du modèle doit être validée soigneusement avant de proposer des conclusions déduites des simulations pour prévoir les comportements à long terme.

La méthodologie de caractérisation du terme source commence alors par la description la plus précise possible du scénario de mise en œuvre du matériau qui contient les polluants. Cette étape doit permettre de définir les facteurs qui influenceront la dispersion de ceux-ci. Pour la plupart des cas étudiés, le vecteur de transport des polluants est l'eau susceptible d'entrer en contact avec le matériau. Les facteurs d'influence peuvent alors être reliés au matériau lui-même (massif, granulaire, poreux, vitreux, composition chimique, etc.) et au type de contact avec l'eau (percolation, lessivage de surface, immersion, alternances de périodes d'humidification et de séchage, etc.). Le contenu des solutions lixiviantes peut jouer un rôle important (pouvoir acidobasique, pouvoir oxydoréducteur, contenu en gaz carbonique, etc.). L'influence des réactions biochimiques sur la mobilisation des polluants, doit aussi être prise en compte.

Cette énumération des facteurs d'influence constitue la base de la modélisation du terme source. Il est alors possible de mettre en œuvre au laboratoire des tests expérimentaux pour l'identification et la quantification des para-

mètres du modèle. Un modèle ainsi obtenu doit être validé par des expérimentations à l'échelle pilote intégrant la complexité du système. Une validation à l'échelle du terrain est généralement nécessaire, surtout pour le cas de situations inédites ou encore mal connues.

La qualité du modèle finalement obtenu dépend essentiellement de la rigueur et de la pertinence des hypothèses constitutives, de la qualité des validations aux différentes échelles et des retours d'expériences. Une forte expertise reste toujours nécessaire pour garantir la fiabilité des prévisions du modèle, qui doivent être considérées avec un regard critique.

3 – ÉTUDE DE CAS

Un des premiers cas démonstratifs d'application de la méthodologie, réalisé avec un outil modélisation développé à tous les niveaux est présenté ici. Il s'agit d'un réservoir de stockage d'eau (sécurité incendie) réalisé avec un béton contenant des REFIOM (résidus d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères) solidifiés avec un liant hydraulique. L'évolution du contenu de la solution aqueuse contenue dans le réservoir doit être prévue pour garantir la sécurité environnementale du système en cas de fuite accidentelle du réservoir ou lors de l'utilisation de l'eau stockée. De nombreuses études ont déjà porté sur ce type de matériau. L'élimination en centre de stockage de REFIOM solidifiés à l'aide de liants hydrauliques est en effet une technique largement industrialisée. L'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) propose une Procédure d'évaluation approfondie (PEA) des procédés de solidification dont plusieurs applications ont déjà été réalisées. Une démarche « éprouvée » est alors ici possible, basée principalement sur l'application de tests de laboratoire prévus par cette PEA. Le matériau a donc été soumis à une batterie de tests de laboratoire (décrits par IMYIM *et al.*, 2000) :

- analyse de la composition élémentaire ;
- mesure de la porosité et de la capacité en eau ;
- pouvoir basique ;
- solubilisation des polluants en fonction du pH ;
- tests de lixiviation de type dynamique.

Sur la base de l'expertise déjà acquise sur ce type de matériaux et par l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, il est alors possible d'identifier les mécanismes qui régissent la libération des polluants et de proposer un modèle dont les paramètres peuvent être identifiés :

- le matériau a un contenu basique quantifiable ;
- ce contenu basique est dû principalement à la présence des hydroxydes de calcium, de potassium et de sodium ;
- lors d'un contact avec de l'eau, ces hydroxydes sont solubilisés et le mécanisme qui contrôle la dynamique du relargage peut être considéré comme diffusionnel (les paramètres caractéristiques sont identifiables) ;

- les autres polluants présents dans le matériau (plomb, zinc, cadmium, etc.) sont très peu solubles pour les pH correspondant au scénario envisagé. Leur éventuel relargage est contrôlé par l'influence du pH sur leur solubilité.

Ces résultats permettent alors de développer une modélisation et la simulation numérique permet de prévoir l'évolution des concentrations des différentes espèces chimiques dans l'eau contenue dans un réservoir, tel que prévu dans le scénario défini ou des scénarios voisins.

Des travaux récents (JOHNSON *et al.*, 1998, 1999, 2001 ; LUDWIG *et al.*, 2000) portant sur le comportement de déchets (mâchefers et REFIOM stabilisés) en centres d'enfouissement, ont montré toute la complexité d'une démarche d'évaluation et prévision des flux polluants émis par ces systèmes. Une connaissance approfondie de la géochimie des systèmes est nécessaire ainsi que le type de contact avec l'eau et les facteurs météorologiques. Une condition essentielle pour la mise au point d'un modèle global de comportement (restant encore utopique) est la parfaite maîtrise de tous ces facteurs.

Nous avons étudié un facteur qu'il n'avait pas été nécessaire de prendre en compte lors de précédents travaux, où les scénarios concernaient l'élimination des déchets stabilisés (COTE *et al.*, 1986 ; LUDWIG *et al.*, 2000). Il s'agit ici de la **carbonatation de la solution de lixiviation**, qui est en contact permanent avec le matériau et l'atmosphère. Le gaz carbonique va être fortement absorbé par la solution chargée en alcalins ; le pH va être « régulé » par deux processus dynamiques : le relargage des éléments et l'absorption du CO₂. Ce mécanisme doit alors être « ajouté » au modèle pour prendre en compte l'absorption du gaz carbonique par la solution contenue dans le réservoir. Les résultats obtenus sur le pilote mis en place sur site ont permis de valider le modèle proposé, malgré de nombreuses difficultés expérimentales rencontrées. À l'issue de cette étude, il doit être possible de prévoir avec un bon « indice de confiance », ce que seront les émissions de polluants, dans le scénario envisagé, ou dans un scénario analogue.

4 – MODÉLISATION

4.1 Formalisation du modèle

Le scénario de mise en œuvre du matériau étudié est décrit en mettant en évidence les facteurs qui influenceront la dispersion des polluants : compositions chimiques des matériaux, conditions des contacts gaz/liquide/solide, etc. Le matériau solide poreux est mis en contact avec une solution aqueuse, elle-même en contact avec l'atmosphère (*figure 1*). Les processus physicochimiques pris en compte sont la dissolution des composés dans l'eau contenue dans la porosité du matériau, leur transport vers la solution aqueuse, l'absorption du gaz carbonique par cette solution et les diverses réactions chimiques en phase aqueuse. Cette description conduit au modèle qui permettra de simuler et prévoir les émissions de polluants par le dispositif mis en œuvre. Les hypothèses du modèle sont alors les suivantes :

- le matériau poreux est homogène et saturé en eau ;
- les transferts dans la solution contenue dans la porosité ont lieu par diffusion moléculaire, sous l'effet des gradients de concentrations ;
- la solution aqueuse (le lixiviant) est homogène ;
- les transferts gaz-liquide ont lieu à l'interface du lixiviant avec l'atmosphère, sous l'effet des écarts à l'équilibre thermodynamique entre ces phases ;
- les équilibres chimiques dans les solutions aqueuses sont atteints instantanément (équilibre thermodynamique local).

Ce schéma conduit à un ensemble d'équations algébriques et différentielles qui concernent les concentrations des différentes espèces chimiques dans les différents compartiments du système.

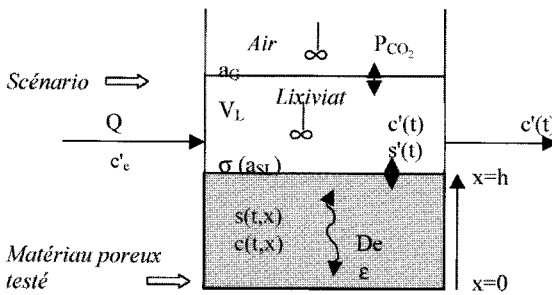


Figure 1 Schéma du modèle correspondant au scénario étudié.
Model scheme for the studied scenario.

4.2 Modèle chimique

Pour chaque cas étudié, on doit définir une base limitée des éléments et espèces chimiques qui joueront un rôle dans le scénario étudié :

- I éléments dont les concentrations sous forme mobile dans la porosité sont c_i ($i = 1$ à I) ;
- J espèces dont les concentrations sous forme mobile dans la porosité sont q_j ($j = 1$ à J) ;
- N phases immobiles, sous forme solide, de concentrations s_n ($n = 1$ à N).

Les concentrations dans le matériau poreux (c , q , s) sont exprimées en mol/m³ de volume poreux. Les concentrations correspondantes dans le lixiviant (c' , q' , s') sont exprimées en mol/m³ de solution.

Les réactions chimiques sont considérées comme rapides en phase aqueuse et non-limitantes par rapport aux transferts de matière diffusionnels (hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, FAUCON *et al.*, 1998). Les équations d'équilibre entre espèces ioniques ainsi que l'équation d'électroneutralité constituent alors un ensemble d'équations qui impliquent les concentrations des espèces en solution.

Les réactions de dissolution/précipitation sont modélisées par des lois cinétiques du premier ordre :

$$\begin{aligned} \text{si } (s > 0) \text{ ou } ((s = 0) \text{ et } (\Pi \geq K_s)) \quad \frac{\partial s}{\partial t} &= k \left(\frac{\Pi}{K_s} - 1 \right) \\ \text{si } (s = 0) \text{ et } (\Pi < K_s) \quad \frac{\partial s}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

où Π est le produit des activités a_i des espèces en solution susceptibles de précipiter :

$$\Pi = \prod_{j=1}^J (a_j^{v_j} a_H^{v_H} a_{OH}^{v_{OH}}) \quad (2)$$

v sont les coefficients stœchiométriques, K_s est le produit de solubilité et Π/K_s est le degré de saturation de la solution aqueuse vis-à-vis du précipité. Dans le cas où la cinétique de solubilisation/précipitation n'est pas limitante, la constante cinétique k (mol/m³s) a une valeur très grande arbitraire. L'équation (1) définit le sens de la réaction de dissolution/précipitation : si $\Pi \geq K_s$, la solution est sursaturée et la précipitation a lieu, si $\Pi < K_s$ le solide se dissout s'il est présent.

Les équations d'équilibre chimique doivent aussi être écrites pour le lixiviat.

Les interactions entre le lixiviat et l'atmosphère doivent être intégrées au modèle lorsque certaines espèces présentes dans la solution peuvent être carbonatées. Le processus implique alors le transfert gaz-liquide du dioxyde de carbone et ses réactions avec les espèces en solution. La modélisation de l'absorption gaz-liquide avec réaction chimique est basée sur la théorie du double film (DANCKWERTS, 1970 ; VILLERMAUX, 1993). En milieu alcalin, CO₂ réagit avec OH⁻ selon la réaction :



La cinétique de cette réaction étant du premier ordre, le débit de CO₂ absorbé est donné par :

$$a_{GL} F = a_{GL} k_{GL} \sqrt{q'_{OH^-} \left(\frac{P_{CO_2}}{K_H} - q'_{CO_2} \right)} \quad (4)$$

où F est le flux transféré (mol/m²s) à travers la surface spécifique d'échange a_{GL} (m²/m³ de liquide), q'_{CO_2} est la concentration dans le lixiviat, P_{CO_2} est la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère, K_H est la constante de Henry et k_{GL} est calculé par :

$$k_{GL} = \sqrt{k_{CO_2} D_{CO_2} \left(\frac{1}{Ha^2} + 1 \right)} \quad (5)$$

k_{CO_2} est la constante cinétique de la réaction (m³/s-mol), D_{CO_2} est le coefficient de diffusion moléculaire de CO₂ dans l'eau et Ha est le nombre adimensionnel de Hatta défini par :

$$Ha = \sqrt{\frac{k_{CO_2} D_{CO_2} q'_{OH^-}}{k_L^2}} \quad (6)$$

Pour les régimes de réaction de vitesse « modérée » $0,3 < Ha < 3$ (DANCK-WERTS, 1970), ce qui est le cas de l'absorption du CO_2 dans une solution alcaline.

4.3 Équations de dissolution-diffusion

Dans la solution aqueuse contenue dans la porosité, les espèces diffusent sous l'effet des gradients de concentration et participent à des équilibres en phase liquide et à des réactions de dissolution/précipitation. Le bilan matière est établi par élément chimique.

La variation de la concentration d'un élément est déterminée par le flux de diffusion et par la totalité des réactions de dissolution/précipitation impliquant cet élément :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \sum_{n=1}^N \frac{\partial s_n}{\partial t} \quad (7)$$

où D_o représente le coefficient apparent de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$) moyen pour un élément donné.

Les conditions aux limites sont :

– sur la face inférieure du matériau ($x = 0$) : $\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$

– à l'interface avec le lixiviat ($x = h$) : $D_o \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=h} = k_{SL} (c' - c|_{x=h})$ (8)

où k_{SL} (m/s) est le coefficient de transfert de matière à l'interface avec le lixiviat. Les équations (1) sont couplées à l'équation (7) pour intégrer dans le bilan matière les phénomènes de dissolution/précipitation.

4.4 Dans le lixiviat

Dans le lixiviat, le bilan matière intègre les trois débits (transferts aux interfaces avec le solide poreux et à l'interface avec l'atmosphère et apport par l'alimentation Q :

$$\frac{dc'}{dt} = -a_{SL} k_{SL} (c' - c|_{x=h}) + \frac{Q}{V_L} (c'_e - c') - \sum_{n=1}^N \frac{ds'_n}{dt} \quad (9)$$

avec des équations de type (1) dans le lixiviat. La surface spécifique d'échange a_{SL} est définie par :

$$a_{SL} = \sigma \varepsilon / V_L \quad (10)$$

où σ est la surface du matériau, ε est la porosité ouverte et V_L est le volume de lixiviat.

Pour le dioxyde de carbone CO_2 le bilan matière contient quatre termes : échanges à l'interface avec le solide, avec l'atmosphère, dissolution/précipitation des carbonates et apport convectif :

$$\frac{dc'_{CO_2}}{dt} = -a_{SL} k_{SL} (c'_{CO_2} - c_{CO_2}|_{x=h}) + \frac{Q}{V_L} (c'_{CO_2,e} - c'_{CO_2}) - \sum_{n=1}^N \frac{ds'_{CO_2n}}{dt} + a_{GL} k_{GL} \sqrt{q'_{OH}} \left(\frac{P_{CO_2}}{K_H} - q'_{CO_2} \right) \quad (11)$$

où C_t représente le carbone inorganique dissout et dont la concentration c'_{Ct} est :

$$c'_{Ct} = q'_{CO_2} - q'_{HCO_3^-} + q'_{CO_3^{--}} \quad (12)$$

Le CO_2 dissout est à l'équilibre avec HCO_3^- , CO_3 et les carbonates précipités si la solution est saturée.

5 – RÉSULTATS OBTENUS

Le scénario étudié est schématisé à la *figure 1* : le matériau testé constitue le fond du réservoir. Des tests de laboratoire et des expérimentations à deux échelles pilote ont été menés pour valider le modèle et en identifier les paramètres (BARNA *et al.*, 2000) : l'essai 1 avec un réservoir contenant $0,08 \text{ m}^3$, l'essai 2 avec un réservoir contenant 20 m^3 d'eau.

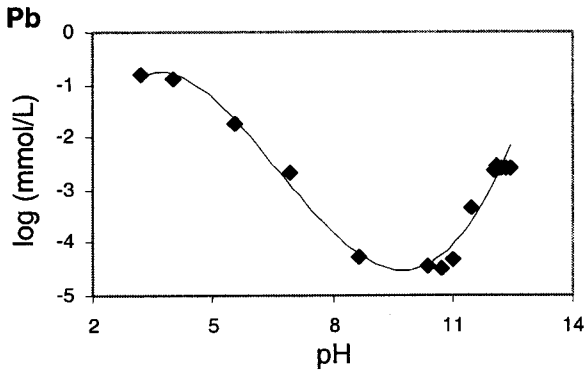


Figure 2 Tests de laboratoire : influence du pH sur la solubilité d'un polluant (plomb).

Laboratory test: pH influence on the pollutant solubility (lead).

Le matériau a été élaboré en mélangeant 59 % en masse de REFION, 12 % d'eau et 29 % de ciment, avec un temps de cure de 90 jours. Parmi les polluants métalliques contenus dans le déchet, seul le plomb a pu être détecté dans les solutions des tests de lixiviation. La solubilité du plomb a été caractérisée par un test spécifique, où le matériau broyé est mis en équilibre avec une phase aqueuse pour une gamme de pH variable. La *figure 2* représente l'influence du pH sur la solubilité du plomb contenu dans le matériau. La corrélation suivante a été obtenue, pour un pH variant entre 4 et 13,4 :

$$\log c_{sat} = -0,00098 pH^4 + 0,0604 pH^3 - 0,935 pH^2 + 4,643 pH - 8,023 \quad (13)$$

Des échantillons sont prélevés périodiquement dans le réservoir pendant 1 et 3 mois respectivement pour les essais 1 et 2, pour mesurer le pH et les concentrations du plomb, le calcium, le sodium, le potassium et le chlore.

Le modèle chimique prend en compte les éléments suivants : Na, K, Ca, Pb et Cl ainsi que le carbone inorganique (C_i) provenant du CO_2 atmosphérique. Les tests de lixiviation ont montré que Na, K et Cl sont totalement dissous dans l'eau des pores et que leur comportement est régi par un transport diffusif. Le calcium en solution provient de la dissolution de la portlandite $Ca(OH)_2$ présente dans le matériau poreux. Les silicates de calcium hydratés aussi présents sont considérés comme insolubles par rapport à la portlandite. Deux espèces existent en solution : Ca^{++} et $CaOH^+$. Deux précipités sont considérés : $Ca(OH)_2$ et le carbonate de calcium $CaCO_3$. Le dioxyde de carbone CO_2 dissout dans le lixiviat participe aux réactions acidobasiques et de précipitation des carbonates. Les spéciations du plomb à l'état solide dans le matériau ne sont pas accessibles. La solubilité du plomb a été déterminée expérimentalement en fonction du pH (équation 13). En solution basique, le plomb existe majoritairement sous la forme $Pb(OH)_3^-$ alors qu'en solution neutre et acide, sous la forme Pb^{++} .

Les paramètres d'entrée du modèle sont les concentrations initiales de Na, K, Cl dans la solution contenue dans la porosité, la concentration en portlandite et celle en plomb précipité. Ces valeurs sont déterminées par l'analyse élémentaire du contenu du matériau.

Les coefficients de diffusion peuvent être estimés à partir de la corrélation de BENTZ et GARBOCZI (1992) :

$$\frac{D_o}{D} = 0,001 + 0,07 \varepsilon^2 + (\varepsilon - 0,18) + 1,8 (\varepsilon - 0,18)^2 \quad (14)$$

où D_o est le coefficient de diffusion apparent de l'espèce considérée, D son coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau et ε la porosité du matériau.

Le coefficient de transfert gaz/liquide k_{GL} a été identifié expérimentalement pour chaque essai. Les valeurs des coefficients cinétiques k et k_{SL} doivent prendre des valeurs arbitraires assez élevées pour ne pas introduire de limitation cinétique ($k = 1 \text{ mol/m}^3\text{s}$ et $k_{SL} = 1 \text{ m/s}$).

Le modèle obtenu est résolu numériquement et permet d'obtenir des simulations pour des scénarios ou des expérimentations de laboratoire. Les tests de laboratoire et les simulations obtenues par le modèle peuvent être comparés. Le relargage du calcium, la précipitation sous l'effet de la carbonatation et l'évolution du pH sont ainsi prévus par le modèle (*figure 3*) d'une manière satisfaisante. Cette validation peut être obtenue à l'échelle pilote (*figure 4*).

La *figure 5* illustre le pouvoir prévisionnel de la modélisation proposée : une première simulation de la concentration du plomb dans les conditions du pilote à l'échelle « terrain » montre que les concentrations obtenues restent en-dessous du seuil de détection (trait pointillé, figure de gauche). Sur la figure de droite, trois variantes du scénario sont simulées.

Les concentrations du plomb sont comparées au seuil de détection et à la limite supérieure acceptée pour les eaux destinées à la consommation humaine ($50 \mu\text{L}$, JO, 1989) :

- le trait fin continu représente le scénario étudié, prolongé jusqu'à trois ans. La concentration du plomb se rapproche du seuil de potabilité sans l'atteindre ;

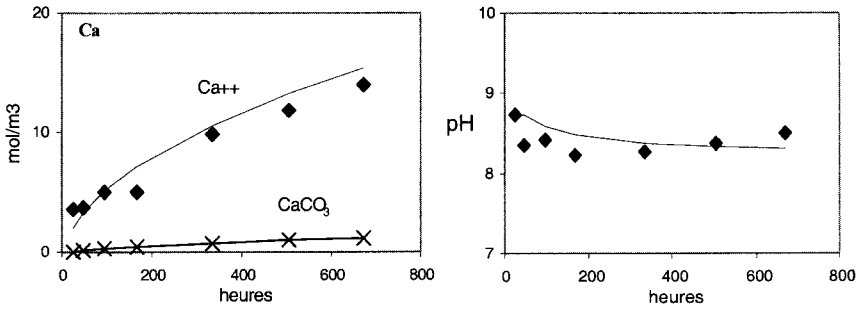


Figure 3 Tests de laboratoire : relargage du calcium, précipitation du carbonate de calcium, évolution du pH (comparaison des données expérimentales et de résultats de simulations).

Laboratory test: calcium release, precipitation of calcium carbonate, pH behavior (comparison between experimental data and simulation results).

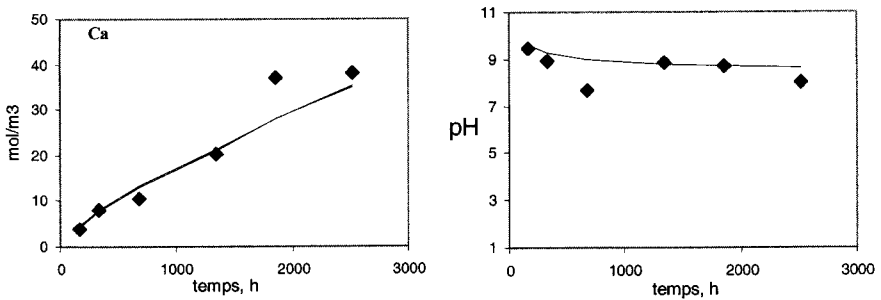


Figure 4 Études sur le pilote : relargage du calcium et évolutions du pH (comparaison des données expérimentales et de résultats de simulations)

Pilot study: calcium release and pH behavior (comparison between experimental data and simulation results).

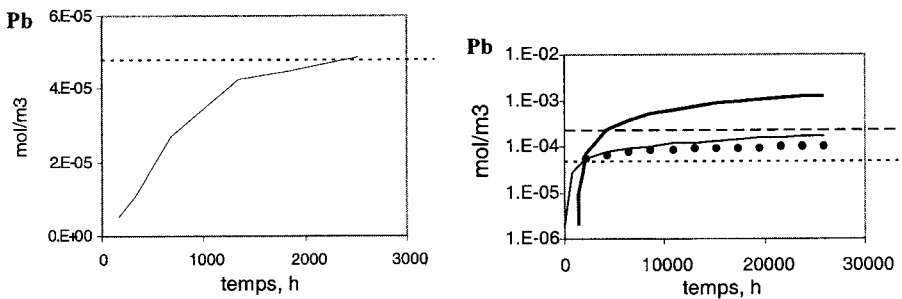


Figure 5 Prévion du relargage du plomb pour différents scénarios.

Lead release assessment for different scenarios.

- le trait continu épais représente le cas où la solution dans le réservoir ne serait pas carbonatée. La concentration du plomb deviendrait supérieure d'un ordre de grandeur et atteindrait le seuil de potabilité après cinq à six mois ;
- la courbe pointillée représente le scénario où le stock d'eau serait renouvelé tous les trois mois : le renouvellement n'a que peu d'influence sur le contenu en plomb.

6 – LIMITES ACTUELLES DE LA MÉTHODOLOGIE ET AMÉLIORATIONS POSSIBLES

En généralisant, la méthodologie propose des *étapes indispensables* pour aboutir à l'évaluation des flux émis par le terme source : caractérisation et modélisation du matériau, description des facteurs d'influence externes et modélisation des interactions en scénario. La qualité des prévisions est déterminée par les outils employés dans chacune des étapes, outils expérimentaux permettant une bonne connaissance du système considéré et des modèles mathématiques adéquats. *Les outils sont spécifiques à des catégories de matériaux et à des scénarios type.* Dans tous les cas, la démarche doit être la même : déterminer les mécanismes prépondérants régissant l'émission des polluants pour pouvoir les intégrer dans un modèle prédictif, après validation expérimentale (tests de laboratoire spécifiques et tests à l'échelle pilote). Une des limites importantes est notamment l'étape de validation des prévisions à long terme qui nécessite une véritable expertise du comportement du matériau, en capitalisant les retours d'expérience. Il est évident que cette condition peut être d'autant plus facilement réunie que l'on s'intéresse à un cas « classique », c'est-à-dire dont les principales caractéristiques sont globalement prévisibles par des experts.

L'étude exposée contribue au développement du domaine de l'évaluation du comportement de matériaux et déchets et de la mobilité des polluants par plusieurs aspects :

- la réalisation de plusieurs échelles d'expérimentation et modélisation, en passant par toutes les étapes de la méthodologie évoquée ;
- développement d'un modèle composé, prenant en compte le matériau (chimie et transport) et le scénario (chimie et transport) ;
- proposition des résultats de simulation comme base d'aide à la décision (et non pas des résultats des tests expérimentaux — pratique encore en place).

La qualité des prévisions peut être améliorée, dans le cas exposé, par une meilleure caractérisation et modélisation physicochimique du matériau (prise en compte de la minéralogie complexe) et par une description plus complète du scénario. Divers facteurs tels que l'activité biologique, l'homogénéité du dispositif, l'échantillonnage, les variations de température, etc. sont difficilement contrôlables à l'échelle pilote et du terrain. Leur effet n'a pas été pris en compte.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agence Française de Normalisation, n° X31-210, Afnor, 1992.
- BARNA R., RETHY Z., IMYIM A., PERRODIN Y., MOSZKOWICZ P., TIRUTA-BARNA L., 2000. Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and Air Pollution Control residues from Municipal Waste Incineration. Part I and Part II, *Waste Management*, 20, 741-759.
- BENTZ D.P., GARBOCZI E.J., 1992. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity, *Materials and Structures*, 25, 523-533.
- COTÉ P., BRIDLE T.R., BENEDEK A., 1986. An approach for evaluating long-term leachability from measurement of intrinsic waste properties, In: *Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal : 6 vol*, ASTM, Philadelphia, 63-78.
- DANCKWERTS P.V., 1970. *Gas-liquid reactions*, McGraw-Hill, New York.
- European Committee for Standardisation, EN-12920, Brussels, CEN, 1997.
- FAUCON P., ADENOT F., JACQUINOT J.F., PETIT J.C., CABRILLAC R., JORDA M., 1998. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: review of physico-chemical mechanisms of water degradation, *Cement and Concrete Research*, 28, 847-857.
- IMYIM A., TIRUTA-BARNA L., BARNA R., MÉHU J., 2000. Prediction of inorganic pollutant release from various cement based materials in disposal/utilisation scenario based on the application of a multi-parameter leaching tool box, *Waste Management Series, vol 1*, Pergamon, Amsterdam, 318-324.
- JO du 4 janvier 1989 : décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- JOHNSON C.A., KAEPELI M., BRANDENBERGER S., ULRICH A., BAUMANN W., 1999. Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part II., *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 239-259.
- JOHNSON C.A., RICHNER G.A., VITVAR T., SCHITTLI N., BAUMANN W., 1998. Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part I., *Journal of Contaminant Hydrology*, 33, 361-376.
- JOHNSON C.A., SCHAAP M.G., ABBASPOUR K.C., 2001. Model comparison of flow through a municipal solid waste incinerator ash landfill, *Journal of Hydrology*, 243, 55-72.
- LUDWIG C., JOHNSON C.A., KAEPELI M., ULRICH A., RIEDIKER S., 2000. Hydrological and geochemical factors controlling the leaching of cement MSWI air pollution control residues: a lysimeter field study, *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 253-272.
- MOSZKOWICZ P., POUSIN J., SANCHEZ F., 1996. Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: mathematical modelling and numerical simulations, *J Comp. and Appl. Math.*, 66, 377-389.
- Netherlands Normalisation Institute, NEN 7345, 1995.
- SANCHEZ F., BARNA R., GARRABRANTS A., KOSSON D.S., MOSZKOWICZ P., 1999. Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead, *Chem.Eng.Sci.*, 55, 113-128.
- VILLERMAUX J., 1993. Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs, Tec & Doc Lavoisier, Paris.