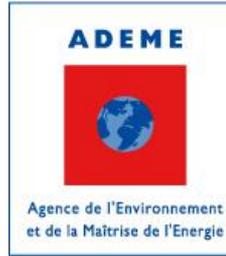


Journées techniques  
28 et 29 mai 2013

Gestion des sites et sols  
pollués



# Les substances volatiles : caractérisation, modélisation des transferts, surveillance

*Retour d'expérience des projets CITYCHLOR, FLUXOBAT et ATTENA*

## Détermination des paramètres de transfert du TCE à travers le béton

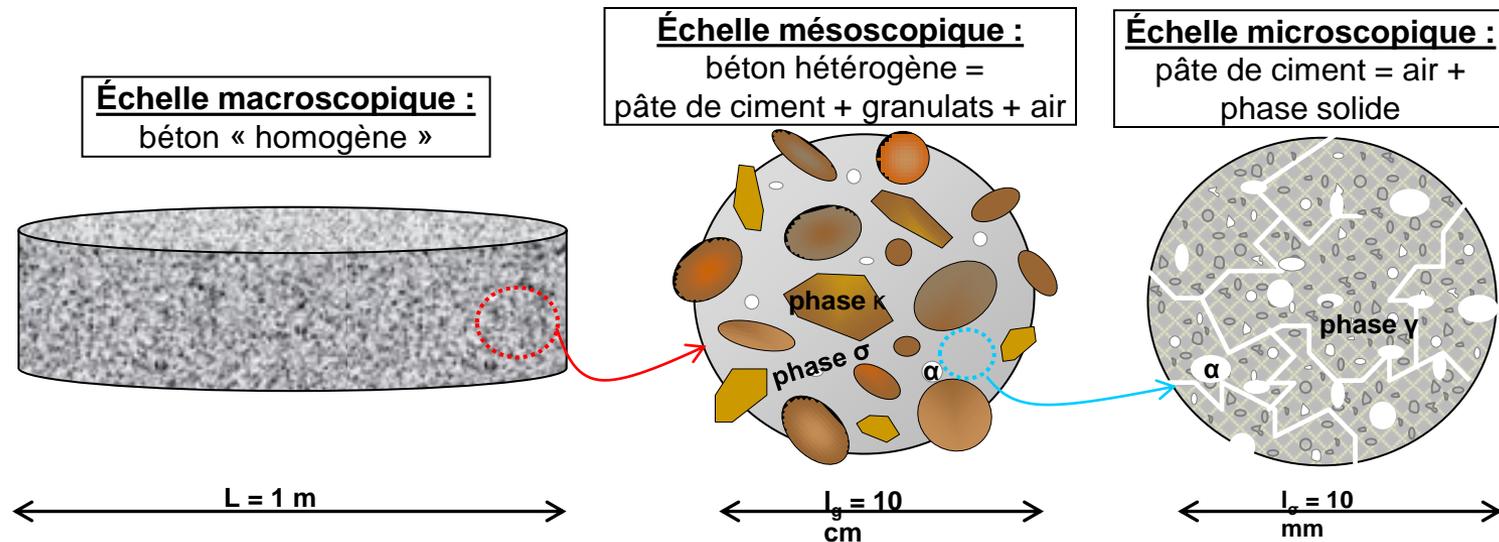
*Marion Musielak, Manuel Marcoux, Michel Quintard*

*Thèse soutenue le 19/10/2012*



# Problématique des transferts du TCE dans le béton

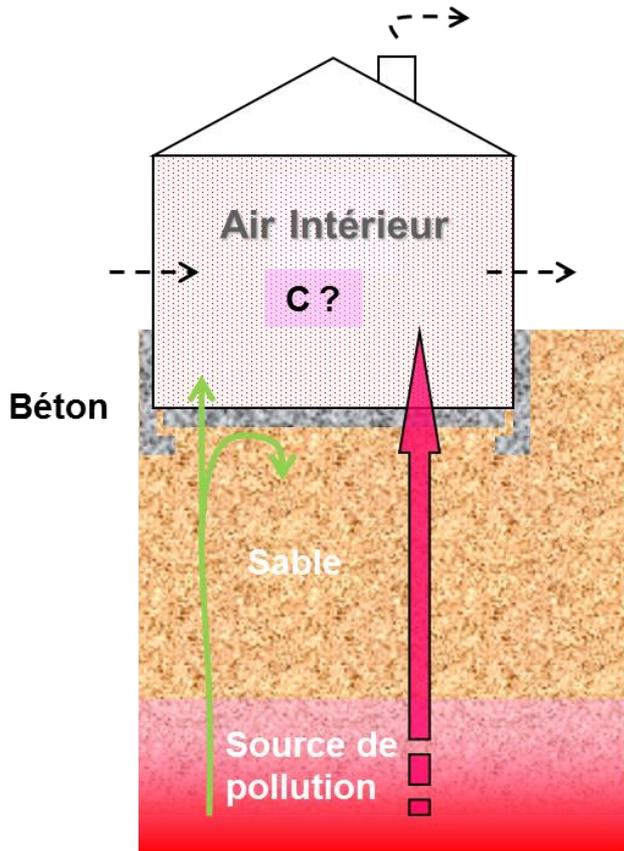
- Difficultés liées au milieu
  - Matériau hétérogène : pâte de ciment, granulats, pores
  - Échelles multiples
  - Fissuration (formation, vieillissement) ...



- Matériau évolutif : hydratation, carbonatation, altération...
- Difficultés liées au polluant, le TCE, interaction avec la matrice solide
  - Diffusion-dispersion, sorption, agression chimique, dégradation

> Description , modélisation ?

# Mise en équation du problème – approche macroscopique



Transfert du TCE gouverné par :

Equilibre local,  
pas de dispersion ( $Pe$  petit),  
milieu sec,  
temps courts,  
pas de dégradation

**Diffusion**  
Fick

**Sorption**

**Advection**  
Darcy

$$R \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho V C - \rho \left( \frac{\epsilon}{\tau} D^0 \right) \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0$$

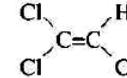
$$\frac{dP}{dz} = \frac{\mu}{k} V - \rho g h$$

$$\text{avec } \rho = C \left( 1 - \frac{M_{air}}{M_{TCE}} \right) + \rho_{air}$$

→ Besoin de valeurs des paramètres entrant en jeu :

- Liés au polluant : masse volumique, diffusion moléculaire, viscosité...
- liés aux milieux traversés : Perméabilité, porosité, tortuosité, retard ...

# Valeurs dans la littérature



Trichloréthylène : formule développée / n° CAS 79-01-6 / n° EINECS 201-167-4			
Propriété chimique	Notation	Intervalle de valeurs trouvées dans la bibliographie	Origine et choix de la valeur retenue
Masse molaire	$M_{TCE}$	131,39 g.mol <sup>-1</sup>	Valeur unanimement trouvée dans la bibliographie
Masse volumique du mélange air/TCE à saturation	$\rho$	1,52 – 1,58 kg.m <sup>-3</sup> Jellali et al., 2003 – Falta et al., 1989	Calcul à partir de la formule de Thomson et al. (1997), valeur intermédiaire et utilisée par S. Cotel.
Concentration en TCE dans l'air saturé	$C_{sat}$	0,325 – 0,520 kg.m <sup>-3</sup> Laor et al., 2003 - Falta et al., 1989	Calcul à partir de $P_{sat}$ , Loi d'Antoine, et gaz parfaits. Valeur intermédiaire, utilisée par S. Cotel.
Viscosité dynamique du mélange air/TCE à saturation	$\mu$	1,65.10 <sup>-5</sup> Pa.s Cotel, 2008.	Calcul à partir de la formule de Wilke (1950)
Coefficient de diffusion à l'air libre	$D^0$	7,6.10 <sup>-6</sup> – 8,3.10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> Mendoza et al., 1990 – Petersen et al., 1994	Valeur intermédiaire, utilisée par S.Cotel, calculée à partir de la formule de Lyman.
Coefficient de diffusion effectif dans le sable sec	$D_s^*$	1,33.10 <sup>-6</sup> – 2,91.10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> Bartelt-Hunt et al., 2002 – Batterman et al., 1996	Moyenne des valeurs mesurées, trouvées dans la bibliographie, pour un milieu poreux de porosité proche de 40%.
Constante de Henry (sans unité)	$H$	0,236 – 0,40 Sleep et al., 1989 – Laor et al., 2003	Equation de Munz et Roberts (1987), valeur souvent retrouvée dans la bibliographie.
Coefficient de partage carbone organique/eau	$K_{oc}$	0,105 – 0,15 Wang et al., 2003 - Falta et al., 1989	Valeur moyenne

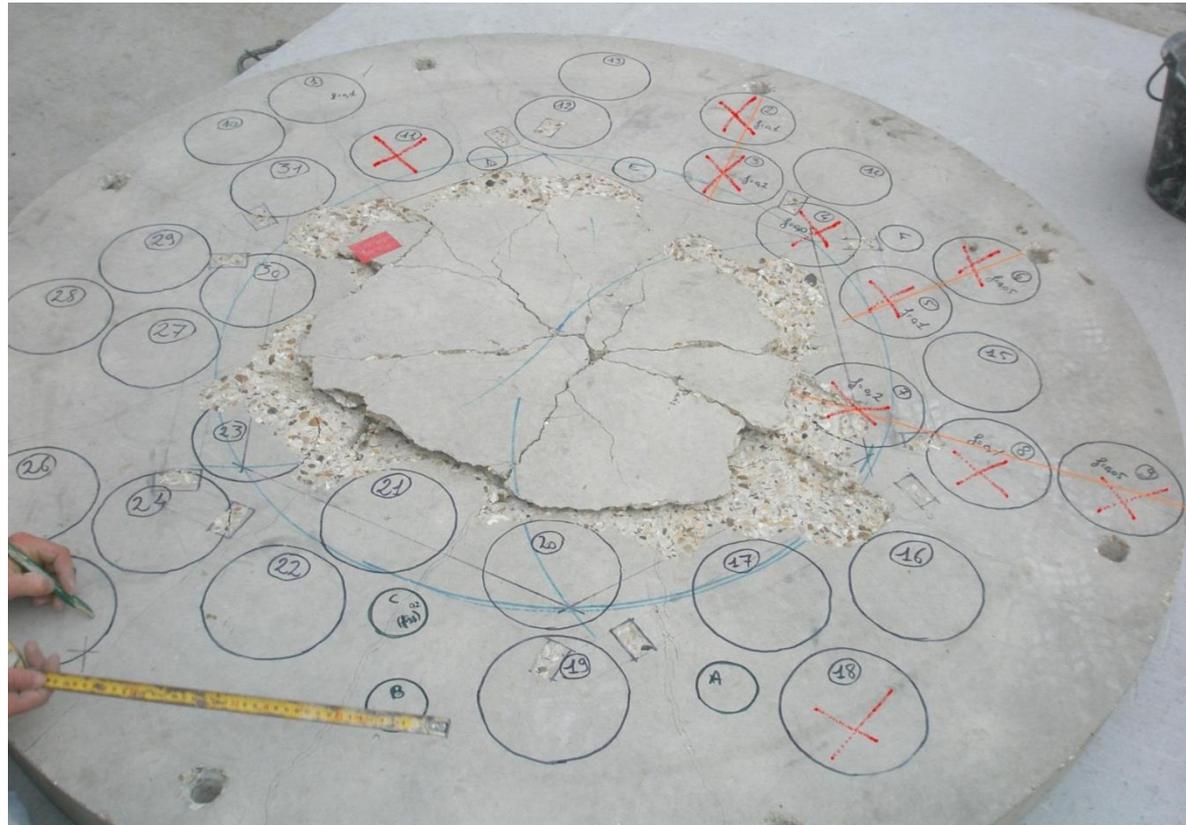
## Propriétés du TCE, en milieu libre – multiplicité des bétons

- ➔ Manque de valeurs des paramètres propres au milieux poreux traversés, et des transferts associés, en particulier pour le béton :  $k$ ,  $\varepsilon$ ,  $R$ ,  $\tau$
- ➔ Nécessité de caractérisation directe sur échantillons représentatifs

# Echantillons

- Prélèvement sur site ou sur dalle éprouvette

Béton de type B40  
Dalle vieillie  
artificiellement  
CSTB



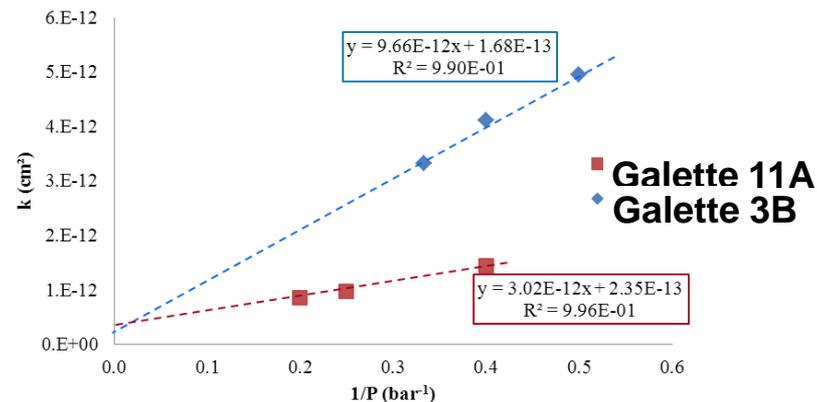
> carottes prélevées de  $\varnothing$  15 cm (~VER)



# Caractérisations « standards »

## Perméabilité

- Méthode normalisée : Appareil Cembureau®
- Simple, assez rapide (quelques heures par galette)
- A adapter pour les milieux fissurés



➤ Perméabilité intrinsèque des galettes de béton =  $3 \cdot 10^{-18}$  à  $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  (selon fissuration)

## • Porosité

### Porosité “à l’eau”

→ Porosité “globale”, macroscopique  
Pesées à sec et saturé en eau

→ Volumes accessibles à l’eau  $\varepsilon = \frac{V_{po}}{V_t}$



→ porosité du béton : 16,5%

### Intrusion de Mercure

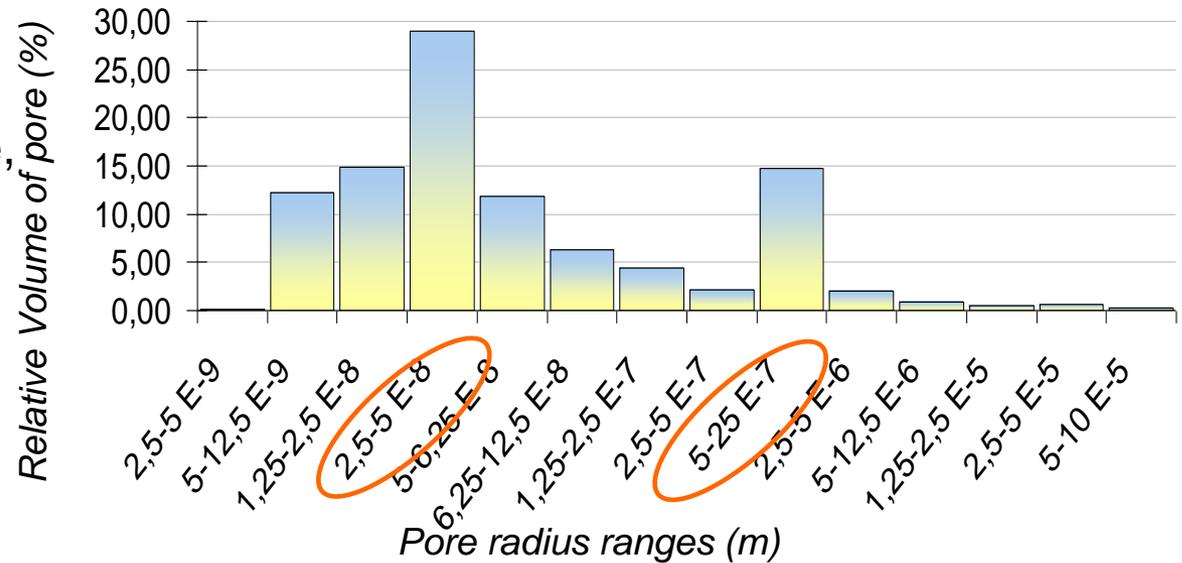
→ microporosité de la pâte de ciment  
(échantillon d’environ 1 cm<sup>3</sup>)

Mesure du volume de Hg injecté à des pressions croissantes



→ porosité de la pâte de ciment : 9,8%

→ Distribution des pores,  
surface spécifique totale,  
rayon moyen des pores.



Propriété	Valeur	Mesure
Perméabilité intrinsèque, $k$ (m <sup>2</sup> )	$3,15 \cdot 10^{-18} - 3,5 \cdot 10^{-15}$	Cembureau®
Porosité globale, $\varepsilon$ (%)	16.5	Mesure à l'eau
Porosité de la pâte de ciment, $\varepsilon_y$ (%)	9.861	Intrusion de Mercure (pâte de ciment seulement)
Surface spécifique totale, $a$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	3.266	
Rayon moyen des pores ( $\mu\text{m}$ )	0.057	
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	2391.22	

Propriétés liées aux transferts :  $Deff$  ou  $\tau$ ,  $R$  ?

# Caractérisation des transferts à l'échelle macroscopique

## Principe :

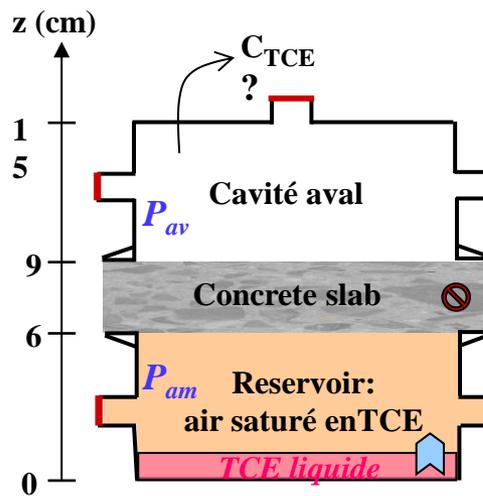
- Expériences de convection-diffusion sur une galette complète
- Suivi de la réponse à un « pulse » de concentration avec un gaz inerte, puis avec le TCE
- Méthode de « fitting » sur les modèles mathématiques pour obtenir les grandeurs caractéristiques

## Echantillon

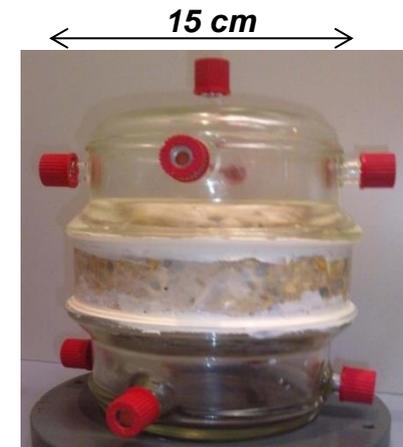


Découpe, polissage, résine ...

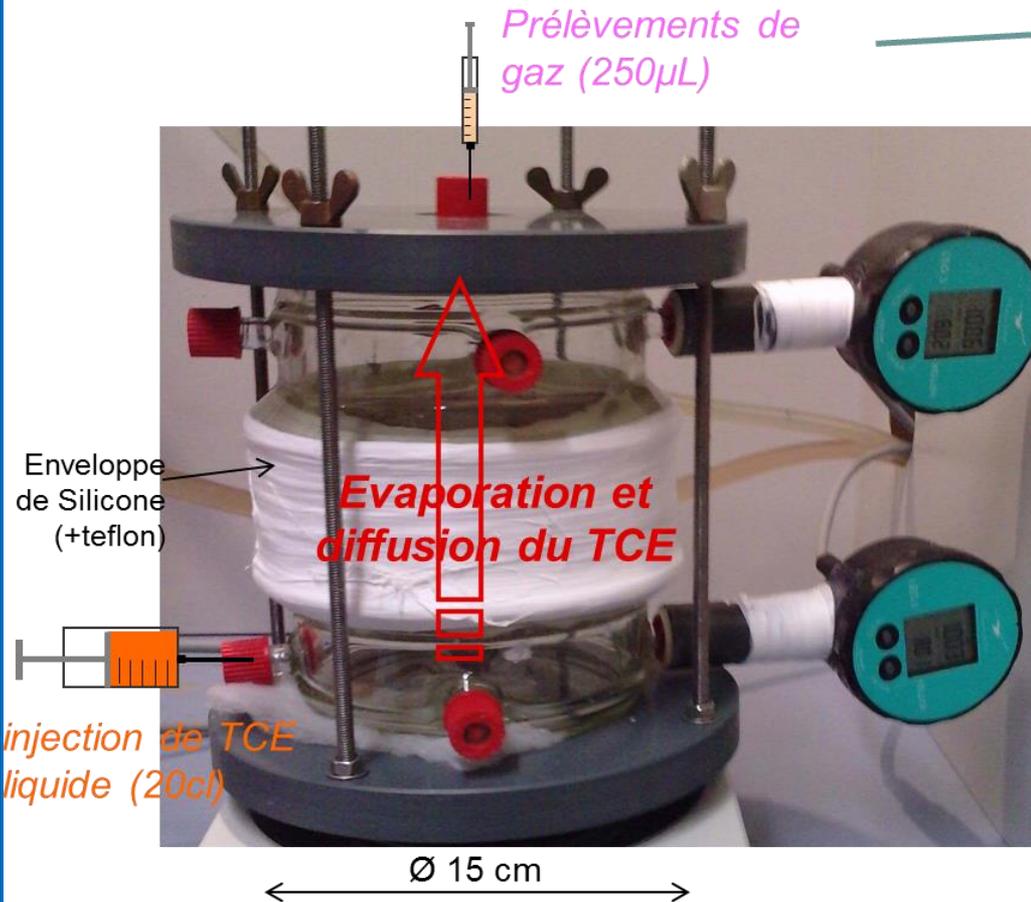
## Dispositif spécifique



C.L. :  $C_{sat}$ ,  $P_{atm}$   
 $\mu\text{g/L}$ .



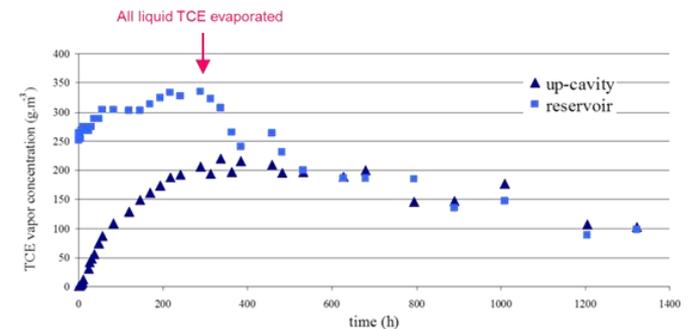
# Système de caractérisation



Mesure de la concentration en TCE des prélèvements par chromatographie



## Essais de diffusion

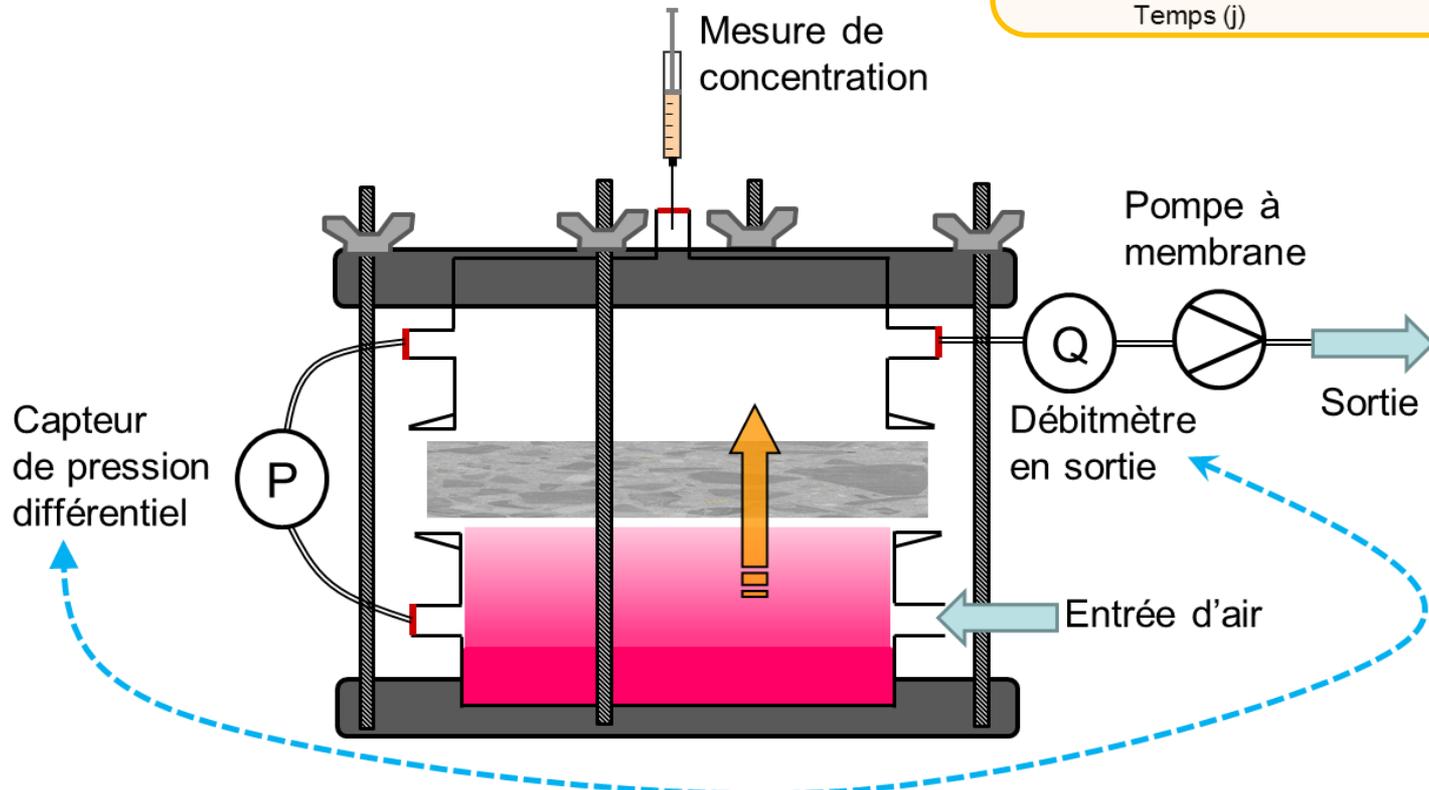
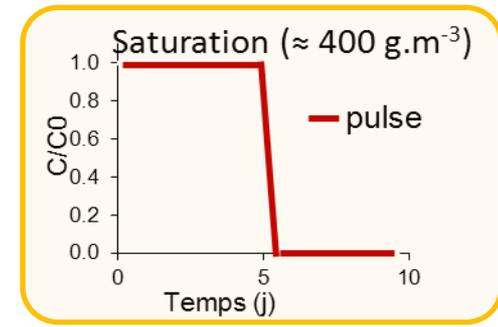


Validation ←

# Expériences d'advection-diffusion

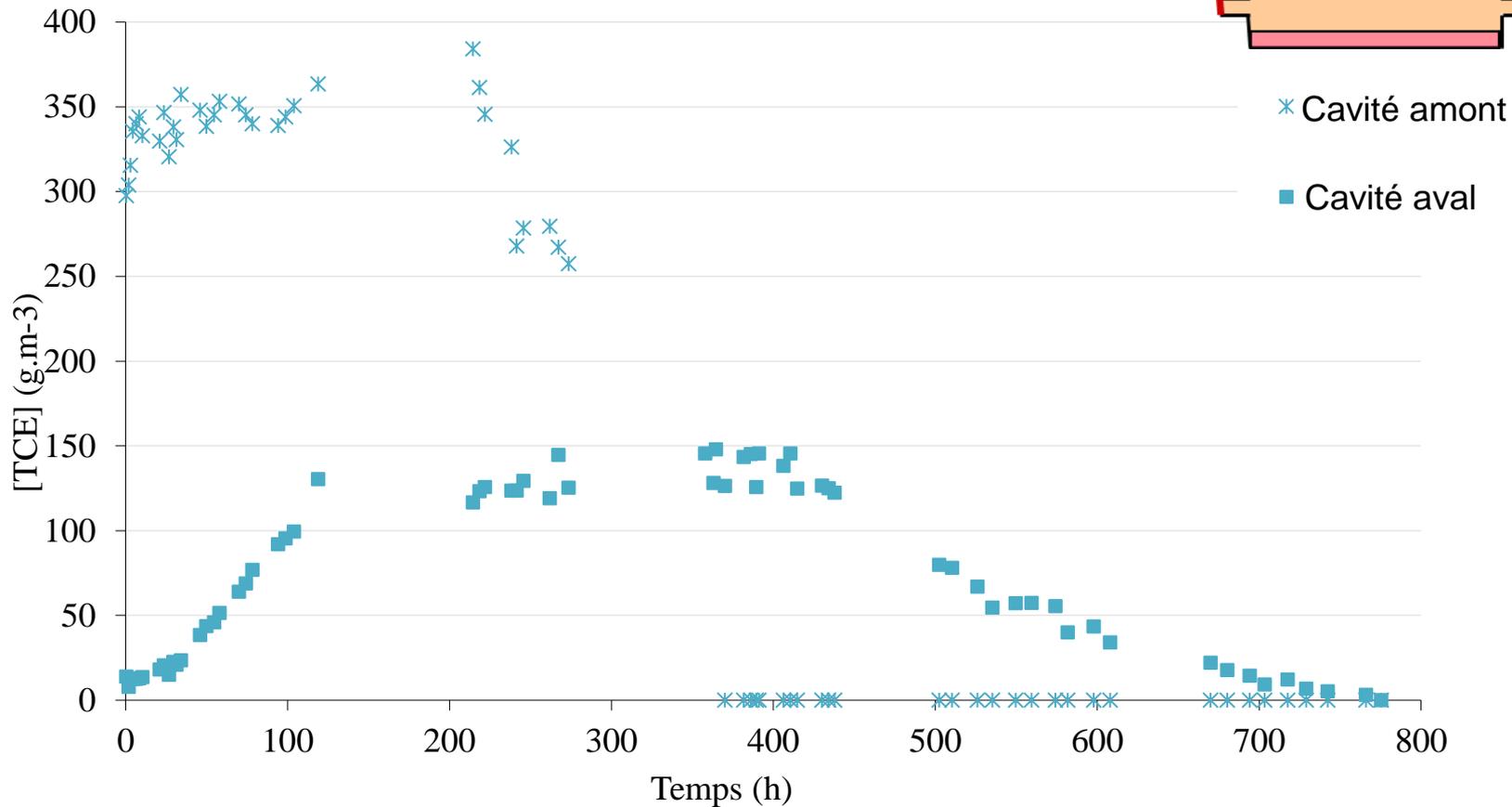
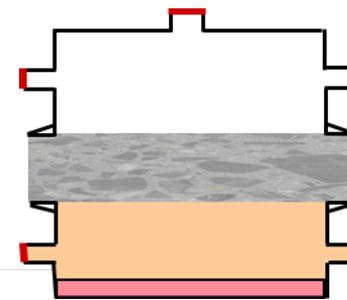
## Application d'un pulse

- Phase 1 : montée en concentration
- Phase 2 : Arrêt du pulse



Auto-régulation du gradient de pression choisi

# Résultats expérimentaux

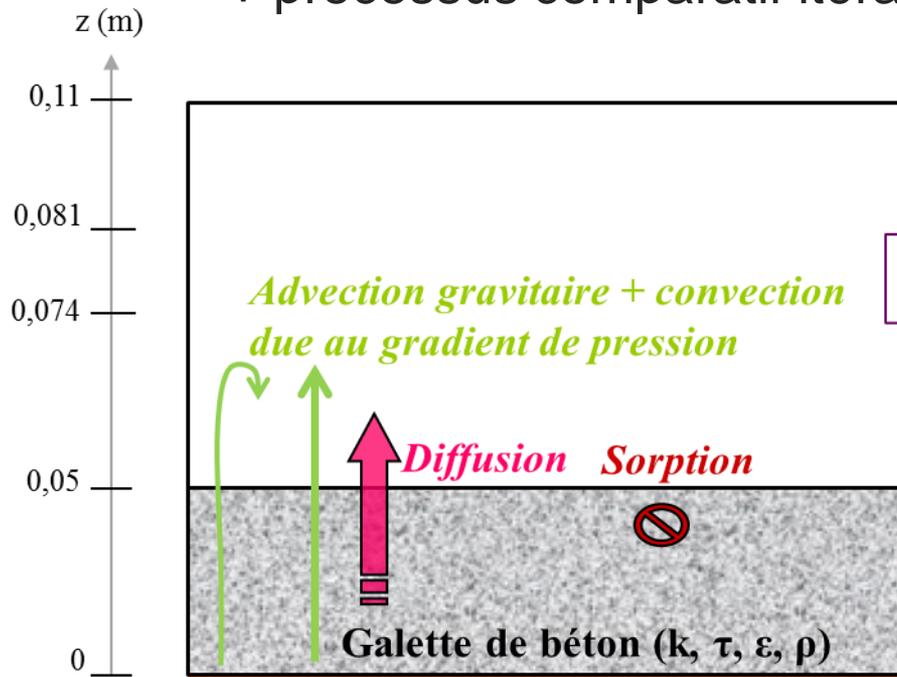


➔ Courbes de percées

# Détermination des paramètres macroscopiques associés

## Détermination par « Fitting »

- Modélisation sous Comsol Multiphysics®  
+ processus comparatif itératif sur  $D_{eff}$  et  $R$



### Sortie

- « Outflow »: Pression (dépression)
- Flux convectif.

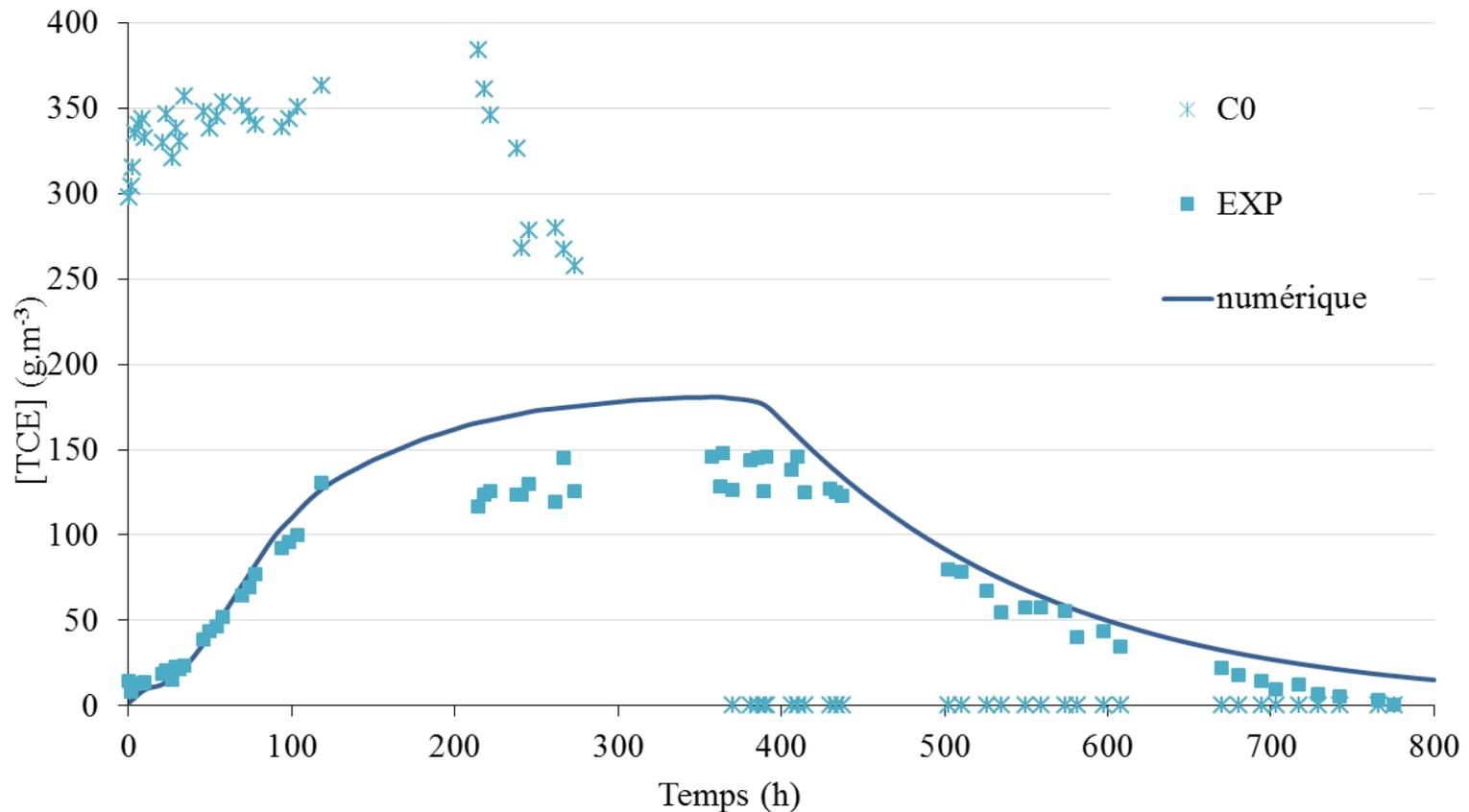
$$R \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho V C - \rho \left( \epsilon \frac{1}{\tau} D^0 \right) \frac{\partial C}{\partial z} \right) = 0$$

$$\frac{dP}{dz} = \mu V - \rho g h$$

$$\text{avec } \rho = C \left( 1 - \frac{M_{air}}{M_{TCE}} \right) + \rho_{air}$$

- « Inflow » : Pression ( $P_{atm} + \rho g h$ ).
- Concentration: mesurée dans la cavité du bas ( $C(t)$ )

# Résultats globaux



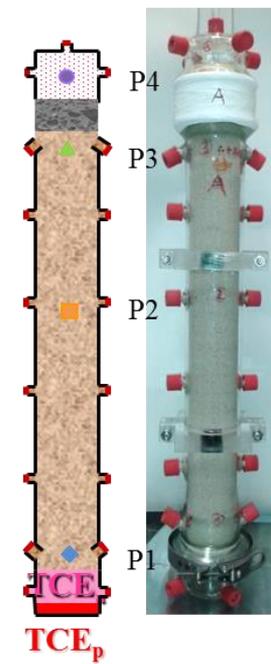
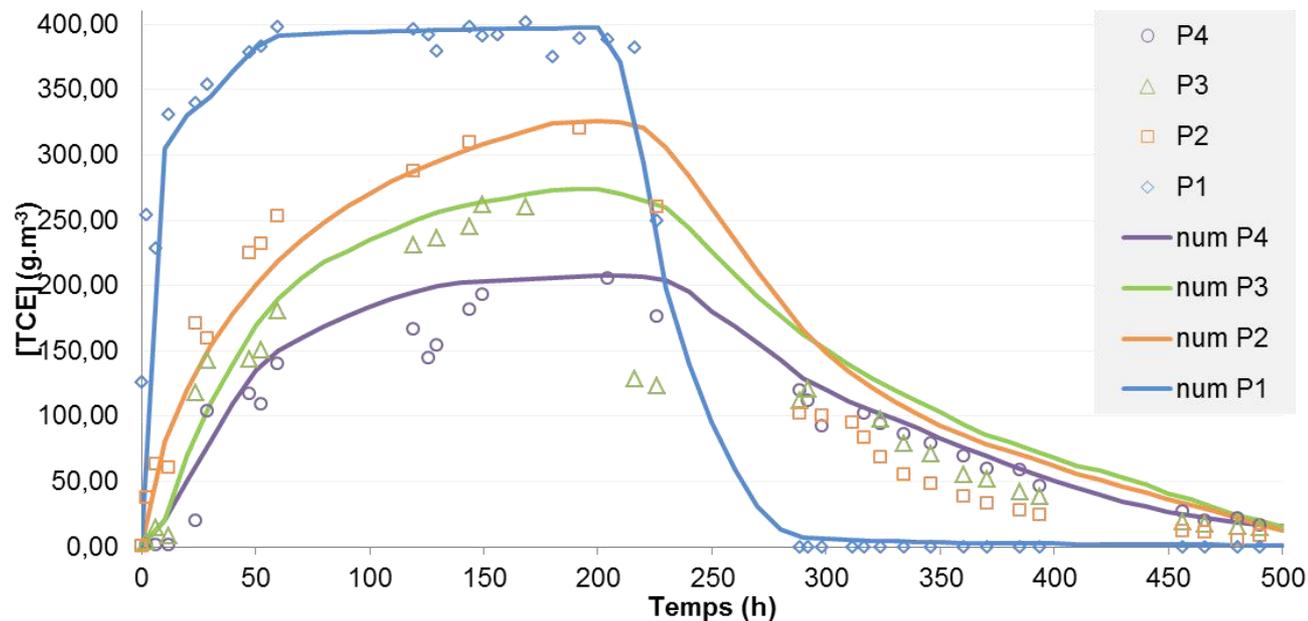
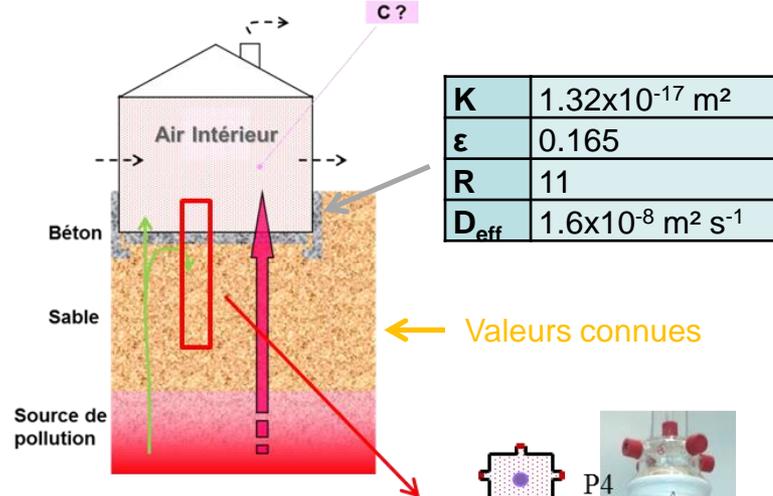
➔ Diffusion effective :  $D_{eff} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (< valeurs issues des modèles)

Tortuosité de l'ordre de 100 (varie de 60 à 120)

➔ Sorption :  $R_{global} = 11$

# Application

- Confrontation des résultats avec des expériences en configuration complète : « sol + béton »



➔ **Bon accord, validation de la caractérisation et de la modélisation**

# Conclusion

- Paramètres caractérisant les transferts de TCE à travers le béton
  - Modèles théoriques insuffisants, non généralisables, données manquantes
  - **Nécessité de caractériser expérimentalement le milieu considéré**
- Développement d'un **dispositif spécifique**
  - Détermination de **tous** les paramètres caractéristiques des transferts macroscopiques de **polluants agressifs** (TCE ou autre) à travers le béton du site réel (existant ou à venir) :  
 $k, \varepsilon, R, \tau$  ou  $D_{\text{eff}}$
  - Système applicable à tout **milieu poreux consolidé** (plâtre, brique, bois ...)
  - **Brevet déposé**, en cours de « maturation »  
Application prévues : prestations par le laboratoire ou transfert de technologie
- Détermination de ces paramètres en laboratoire, sur une carotte
  - Echantillonnage sur une dalle de bâtiment, gamme de valeurs pour la modélisation
    - Possibilité d'une cartographie de la dalle (description 2D, hétérogénéités)
- Limitations : singularités à l'échelle de la dalle (fissuration importantes, ouvertures...)