

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique
et de Génie des procédés



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Génie des Procédés industrielles

Spécialité : Génie Chimique

Par : KHITER Abd Elaziz

Thème

Modélisation du transport réactif dans les aquifères.
Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaires.

Soutenu publiquement le 16/03/2013, devant le jury composé de :

Mr D.NIBOU:
Mme N. LALAOUI
Mr D.E. AMEZIANI
Mme L.TOUMI

Professeur à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB

Président
Directeur de mémoire
Examineur
Examineur

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique
et de Génie des procédés



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Génie des Procédés industrielles

Spécialité : Génie Chimique

Par : KHITER Abd Elaziz

Thème

Modélisation du transport réactif dans les aquifères.
Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaires.

Soutenu publiquement le 16/03/2013, devant le jury composé de :

Mr D.NIBOU:
Mme N. LALAOUI
Mr D.E. AMEZIANI
Mme L.TOUMI

Professeur à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB

Président
Directeur de mémoire
Examineur
Examineur

Remerciements

Ce travail étant terminé, j'ai l'agréable tâche de témoigner ma reconnaissance aux nombreuses personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réussite.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur NIBOU D., Professeur à l'U.S.T.H.B, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi, qu'à Monsieur AMEZIANI D.E., et Madame TOUMI L., Maitres de conférences (A) à l'U.S.T.H.B, pour avoir acceptés de juger mon travail.

Enfin, je voudrais manifester toute ma gratitude à mes parents qui m'ont transmis la soif du savoir, de même que la discipline nécessaire pour atteindre mes objectifs.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

*À Mes très chers parents, les êtres les plus chers
dans ma vie, leur encouragement et leur sacrifice
étaient le seul motivant durant mon cursus.*

*À mes très chers frères : Karim, Mohamed et le petit
Hamza.*

*À mes très chers sœurs : Sabrina, Khalida, Nassima et
la petite Mounira.*

*Mes meilleurs amis : GROUPE ZAWAHIF (NACER,
KAMEL, SAMIR, Fatah, AVOUAZOUN), Alilou, Djamel,
AZIZ, HOCINE, MOH, SOFIANE.....*

*À celle qui ma soutenue dans tout les moments difficile
ma très chère femme Mima.*

A MES AMIS DE MAGISTER PROMOTION 2009

*À tous ceux qui me sont très chers, qui m'ont été
d'un grand apport et que je ne saurais jamais
oublier.*

Aziz.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre du lancement de la thématique « Séparation et Transport dans les Milieu Poreux » développé au sein du laboratoire Technologies des Matériaux à l'USTHB. L'objectif de ce présent travail est de résoudre numériquement l'équation de transport de réactif à travers un milieu physiquement hétérogène dans le cas d'adsorption non-linéaire, et d'étudier l'influence de l'hétérogénéité physique sur la dispersion globale d'un soluté non-linéairement interactif.

Nos résultats montrent l'importance déterminante de l'hétérogénéité physique du milieu poreux. En effet, Dans le cas d'une sorption non linéaire et dans un milieu poreux homogène, la cinétique affecte le comportement de soluté dans le milieu poreux, les fronts de concentration seront plus dispersifs et retardés par rapport au cas d'une cinétique de sorption linéaire. Tandis que dans un milieu physiquement hétérogène, lorsque la sorption est linéaire, la dispersion du panache augmente fortement alors que l'hétérogénéité a un effet négligeable sur l'étalement du panache lorsque la sorption est non-linéaire.

Mots clés : Modélisation, transport réactif, milieu poreux saturé, hétérogénéité physique.

Summary:

This study is part of the launch of the theme "Separation and Transport in Porous Media" developed in the Laboratory Materials Technologies (LTM) at USTHB. The objective of this work is to numerically solve the transport equation of reagent through a chemically heterogeneous medium in the case of nonlinear adsorption, and to study the influence of physical heterogeneity on the overall dispersion of a non-linear interactive solute.

Our results demonstrate the critical importance of the physical heterogeneity of the porous medium. Indeed, In the case of a nonlinear sorption and in a homogeneous porous medium; the kinetics affects the behavior of aqueous solution in the porous medium, the faces of concentration more dispersive and will be delayed by contribution with the case of linear kinetics of sorption. While in a physically heterogeneous medium, when sorption is linear, the dispersion of the plume strongly increases whereas heterogeneity has a negligible effect on spreading out of the plume when sorption is non-linear.

Keywords: Modeling, reactive transport, saturated porous medium, physical heterogeneity.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 01: Généralités sur les milieux poreux : Notions d'hétérogénéités.	
introduction.....	4
1.1. Ecoulement d'eau dans les milieux poreux.....	4
1.2. Théorie de la continuité : le volume élémentaire représentatif(VER).....	5
1.3. Propriétés géométriques de la porosité.....	6
1.3.1. Deux types de porosité.....	6
1.3.2. Surface spécifique.....	6
1.4. La porosité et la circulation de fluide.....	7
1.4.1. Porosité cinématique.....	7
1.4.2. Loi de Darcy.....	7
1.4.3. Conductivité hydraulique.....	8
1.4.4. Champ de vitesse.....	9
1.5. Hétérogénéité des milieux poreux.....	10
1.6. Description de l'hétérogénéité.....	11
1.7. Changement d'échelle et homogénéisation.....	11
1.8. Conclusion.....	12
Chapitre 02 : Transport dans les milieux poreux.	
introduction.....	13
2.1. Principaux processus de transport.....	13
2.1.1. Advection (ou convection).....	13
2.1.2. Dispersion cinématique.....	14
2.1.3. Diffusion moléculaire.....	16
2.1.4. Dispersion hydrodynamique.....	17
2.2. Equation d'advection-dispersion.....	17
2.3. Quantification des processus de transport.....	18
2.3.1. Méthodes de résolution de l'équation d'advection-dispersion.....	18
2.4. Effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport de soluté.....	20
2.4.1. Effet d'échelle et dispersion.....	20
2.5. Le transport de solutés réactifs dans les milieux poreux.....	21
2.5.1. Devenir des contaminants.....	21
2.5.2. Effet des processus physico-chimiques sur le transport.....	22

2.5.3. Classification et Description des Réaction Chimiques.....	23
2.5.4. Méthodes numériques du couplage Chimie-Transport.....	24
2.6. Généralités concernant le phénomène de sorption.....	25
2.7. Conclusion.....	29
Chapitre 03 : Modèles mathématiques du transport et sorption.	
3.1. Introduction.....	30
3.2. Détermination expérimentale de la sorption.....	30
3.3. Modèles mathématiques (Réaction instantanée, équilibre local).....	31
3.3.1. Isotherme linéaire, réaction réversible.....	31
3.3.2. Isotherme non linéaire de Langmuir.....	31
3.3.3. Isotherme non linéaire de Freundlich.....	32
3.4. Sorption et transport.....	34
3.4.1. Sorption linéaire instantanée.....	34
3.4.1.1. Equation régissant le transport.....	34
3.4.1.2. Transport en milieu homogène.....	35
3.4.1.3. Transport en milieu physiquement hétérogène :.....	35
3.4.2. Méthodes développées pour l'étude du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu et brefs résultats.....	36
3.4.2.1. Sorption non linéaire à l'équilibre.....	36
3.4.2.2. Cinétique linéaire.....	40
3.4.2.3. Cinétique non linéaire.....	41
3.5. Conclusion.....	45
Chapitre 04 : Modélisation numérique du transport en milieux poreux.	
introduction.....	46
4.1. De la modélisation à la simulation numérique.....	46
4.2. Classification et propriétés des schémas numériques.....	47
4.2.1. La discrétisation spatiale.....	47
4.2.1.1. La méthode des volumes finis.....	48
4.2.1.2. Volumes Finis pour une loi de conservation ou un bilan.....	48
4.2.1.3. Les différentes étapes de la méthode des volumes finis mise en œuvre.....	49
4.2.2. Discrétisation temporelle.....	50
4.2.3. Transport du soluté interagissant linéairement avec le milieu poreux.....	51
4.2.3.1. Modèle mathématique du transport de l'eau : Equation d'Advection –	

Dispersion Fickienne (EADF).....	51
4.2.3.2 Solution analytique de l'EADF.....	53
4.2.3.3. Ecoulement advectif-dispersif d'un soluté dans un milieu poreux homogène.....	53
4.3. Ecoulement advectif dispersif dans un milieu poreux physiquement hétérogène.....	55
4.3.1. Introduction de l'hétérogénéité physique dans l'équation du transport.....	55
4.3.2. Résolution numérique de l'équation de transport en milieu hétérogène.....	57
4.3.3. Adimensionnement des paramètres de l'équation différentielle.....	57
4.3.4. Discrétisation de domaine.....	59
4.3.5. Discrétisation de l'équation différentielle.....	60
4.3.6. Discrétisation des conditions aux limites et initiale.....	63
4.4. Algorithme de Thomas.....	64
4.5. Algorithme de résolution.....	65
Chapitre 05: Résultats numériques et interprétation.	
Introduction.....	66
5.1. Validation du modèle numérique	67
5.2. Résultats expérimentaux utilisés.....	67
a- Milieux modèles.....	67
b- Montage expérimental.....	68
c- Détermination expérimentale des courbes de percée.....	69
d- Exploitation des courbes de percés.....	70
• Calcul des moments statiques.....	70
• Les méthodes graphiques.....	72
✚ Méthode de la tangente.....	72
✚ La méthode du $t_{0,5}$	72
5.3. Caractéristiques des milieux utilisés.....	74
5.4. Résultats de la simulation.....	77
5.4.1. Etude de l'hydrodynamique.....	77
a- Milieu physiquement homogène.....	77
➤ Effet du débit sur les DTS.....	80
b- Milieu physiquement hétérogène.....	82
➤ Effet du débit sur les DTS hétérogène.....	87
5.4.2. Etude du transport de soluté linéairement interactif	88
a-Cas du Milieu physiquement homogène.....	88

b- Milieu physiquement hétérogène.....	93
5.4.3. Etude du transport de soluté dans le cas d'une interaction non linéaire (isotherme de type Freundlich).....	96
a- Milieu physiquement homogène.....	96
b-Milieu physiquement hétérogène.....	101
5.5 Conclusion.....	104
Conclusion générale et perspectives.....	105
Références bibliographiques.....	108
Annexes.....	115

Liste des figures

Fig. I.1- Les deux types de porosité.....	06
Fig. II.1- Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'un panache à un temps donné ($U=1\text{m/j}$, $D=0,5\text{m}^2/\text{j}$)(Marsily 1994).	13
Fig. II.2- Facteurs influençant une dispersion longitudinale à l'échelle du pore (Fetter 2001).....	14
Fig. II.3- Effet du processus d'advection-dispersion sur le comportement d'un panache.....	18
Fig. II.4 – Synthèse des mesures de dispersivité effectuées sur le terrain en fonction de la longueur de transport (Brusseau 1994) d'après (Gelhar et al. 1992).....	20
Fig. II.5- Absorption versus Adsorption [THIERRY BLONDEL, 2001].	26
Fig. II.6- adsorption-désorption [THIERRY BLONDEL, 2001]	28
Fig. III.1 – Concentration adsorbée vs la concentration en solution en fonction de la valeur des paramètres pour l'isotherme de Langmuir (a) et l'isotherme de Freundlich (b) (Katia Besnard, 2003).....	33
Fig. III.2 – Evolution du coefficient de retard local en fonction de la concentration en solution pour trois types d'isothermes (Katia Besnard.2003).	36
Fig. III.3 – couplage lois de transport – processus chimiques (Katia Besnard, 2003).....	41
Fig. IV.1. Organigramme explicatif du principe du calcul numérique.....	47
Fig. IV.2. Organigramme de classification des schémas numériques (A.MAHER, 2005).....	47
Fig. IV.3 Volume de contrôle.....	48
Fig. IV.4. Répartition d'un milieu poreux suivant l'approche continue (Semra 2003).....	51
Fig. IV.5 : Dissolution des amas piégés de NAPL (Adrienne Yra.2006).....	56
Fig. IV.6- milieu hétérogène modèle (Adrienne Yra.2006).....	56
Fig. IV.7. Organigramme de la résolution numérique d'une équation différentielle	58
Fig. IV.8. Discrétisation de domaine.....	59
Fig. IV.9. Discrétisation de temps.....	60
Fig. V.1. Schéma général du montage expérimental utilisé par [V. Gujisaite, 2008].....	69
Fig. V.2. La représentation graphique de moment d'ordres 1 et 2.....	71
Fig. V.3. Réponses en sortie de colonne à une injection échelon d'un traceur : détermination graphique du moment d'ordre 1 et du moment centré d'ordre 2.....	72

Figure V.4. Détermination des temps $t_{0,16}$; $t_{0,5}$; $t_{0,84}$ pour le calcul de U et α_L	73
Fig. V.5. Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu SKA par le modèle numérique, à 2.1ml/min	78
Fig. V.6. Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu CHE par le modèle numérique, à 4ml/min	78
Fig. V.7. Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu sable de Gue par le modèle numérique, à 1ml/min	79
Fig. V.8. Effet du débit sur les DTS numériques en milieu SKA.....	80
Fig. V.9. Effet du débit sur les DTS numériques en milieu CHE.....	81
Fig. V.10. Variation de la dispersion du milieu SKA en fonction de la vitesse des pores	82
Fig. V.11. Ajustement numérique de la DTS en milieu hétérogène A à 2ml/mn	83
Fig. V.12. Ajustement numérique de la DTS en milieu hétérogène B à 2ml/mn	83
Fig. V.13. Comparaison entre la DTS en milieu homogène SKA et la DTS en milieu hétérogène A à 2ml/mn.....	84
Fig. V.14. Comparaison entre la DTS en milieu homogène S.G et la DTS en milieu hétérogène B à 2ml/mn.....	84
Fig. V.15. Comparaison entre la DTS en milieu homogène SKA et en milieu hétérogène A, en temps réduit au moment d'ordre un, à 2mL/min	85
Fig. V.16. Comparaison entre la DTS en milieu homogène S.G et en milieu hétérogène B, en temps réduit au moment d'ordre un, à 1mL/min.....	85
Fig. V.17. Effet du débit sur les DTS numériques en milieu hétérogène A.....	87
Fig. V.18. Variation de la dispersion du milieu hétérogène A en fonction de la vitesse des pores	88
Fig. V.19. Ajustement de la DTR de (9-ACA) sur le milieu CHE par le modèle numérique, à 3,9ml/min	89
Fig. V.20. Ajustement de la DTR de Naphtalène sur le milieu sable de Gue par le modèle numérique, à 1ml/min	89
Fig. V.21. Ajustement de la DTR de Naphtalène sur le milieu sable d'Entraigues par le modèle numérique, à 1ml/min	90
Fig. V.22. Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu CHE à 3,9ml/min	91
Fig. V.23. Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable de Gue à 1ml/min	92

Fig. V.24. Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable d'Entraigues à 1ml/min	92
Fig. V.25. Ajustement numérique de la DTR hétérogène A à 3,9ml/mn	93
Fig. V.26. Ajustement numérique de la DTR du naphtalène en milieu hétérogène B à 1ml/mn	93
Fig. V.27. Comparaison entre la DTS homogène et les DTR homogène et hétérogène A à 3,9ml/mn	95
Fig. V.28. Comparaison entre la DTS homogène et les DTR homogène et hétérogène B à 1ml/mn	95
Fig. V.29 : Ajustement numérique de la percée de naphtalène en milieu S.G+HMN à 1ml/mn	97
Fig. V.30 : Ajustement numérique de la percée de toluène en milieu S.G+HMN à 1ml/mn	97
Fig. V.31 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.....	98
Fig. V.32 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.....	99
Fig. V.33: Comparaison entre la DTR linéaire et non linéaire simulées en milieu S.G et en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.....	100
Fig. V.34 : ajustement numérique de la percée de naphtalène dans le milieu hétérogène à 1ml/mn.....	101
Fig. V.35 : ajustement numérique de la percée de toluène dans le milieu hétérogène à 1ml/mn.....	102
Fig. V.36: Comparaison entre les DTR non linéaire de naphtalène homogène et hétérogène, à 1ml/mn.....	103
Fig. V.37 : Comparaison entre les DTR non linéaire de toluène homogène et hétérogène, à 1ml/min.....	103

Liste des tableaux

Tableau I.1- Ordre de grandeur des principaux paramètres hydrodynamiques	9
Tableau II.1- Aperçus des méthodes utilisées pour la résolution de l'équation d'advection-dispersion.....	19
Tableau 11.2- Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les contaminants dans les milieux souterrains	21
Tableau 11.3- Impact sur le devenir des contaminants des principaux processus physico-chimiques auxquels ils sont soumis.....	22
Tableau 11.4- Classification des réactions chimiques et exemples (d'après Rubin,(1983) ...	24
Tableau 11.5 — Les mécanismes de sorption au niveau moléculaire	28
Tableau III. 1 — Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre	39
Tableau 111.2 — Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique linéaire	43
Tableau 111.3 — Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire	44
Tableau IV.1. Les différents schémas numériques (A.MAHER, 2005)	50
Tableau V.1 — Caractéristiques des colonnes et des milieux utilisés par Gujisaite [V.Gujisaite, 2008].....	74
Tableau V.2. Caractéristiques de la colonne et composition des milieux poreux homogène, utilisés par (J. Appert-Collin, 1999).....	75
Tableau V.3. Résultats de la modélisation des DTS du milieu SKA	79
Tableau V.4. Résultats de la modélisation des DTS du milieu CHE.....	80
Tableau V.S. Résultats de la modélisation des DTS du milieu sable de Gue	80
Tableau V.6. Comparaison entre les résultats des DTS homogènes et DTS hétérogènes A.....	86
Tableau V.7. Comparaison entre les résultats des DTS homogènes et DTS hétérogènes B	86
Tableau V.8. Coefficient de retard des milieux hétérogènes	86

Tableau V.9. Résultats de la modélisation des DTR du milieu CHE.....	90
Tableau V.10. Résultats de la modélisation des DTR du milieu sable de Gue	90
Tableau V.11. Résultats de la modélisation des DTR du milieu sable d'Entraigues	90
Tableau V.12. Temps de séjour et de rétention moyens des différents milieux	91
Tableau V.13. Comparaison entre les résultats des DTR homogènes et DTR hétérogènes A	94
Tableau V.14. Comparaison entre les résultats des DTR homogènes et DTR hétérogènes B	94
Tableau V.15. Coefficient de retard des DTR dans les milieux homogènes et hétérogènes.....	96
Tableau V.16 : résultats de la simulation sur le sable de Gue+HMN à 1 ml/min.....	98
Tableau V.17 : temps de séjour et de rétention moyens à 1 ml/min	98
Tableau V.18 : Comparaison entre les résultats des DTR linéaire et DTR non linéaire.....	100
Tableau V.19 : résultats de la simulation sur le sable de Gue+HMN hétérogène à 1 ml/min	102
Tableau V.20 : comparaison entre les DTR non linéaire homogène et hétérogènes	104

Nomenclatures

I. Lettres grecques

α	coefficient de distribution entre la phase mobile et la phase particule.	
ε	porosité du milieu externe aux grains.	
μ_1	moment d'ordre un de la DTS (ou DTR).	[T]
μ_i	moment d'ordre i d'une distribution quelconque.	[T]
ρ	masse volumique réelle du solide.	[M.L ⁻³]
ρ_s	masse volumique du solide.	[M.L ⁻³]
σ^2	variance temporelle du traceur de l'eau.	[T ²]
σ'^2	variance temporelle réduite du traceur de l'eau.	
σ_r^2	variance temporelle du traceur réactif.	[T ²]
$\sigma_r'^2$	variance temporelle réduite du traceur réactif.	
μ	viscosité dynamique du fluide.	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
τ_e	tortuosité de la porosité externe.	

Lettres latines

A	section transversale du milieu poreux.	[L ²]
b	constante Langmuir qui décrit l'énergie d'adsorption.	[L ⁻³ .MOL ⁻¹]
C	concentration du soluté en phase liquide.	[M.L ⁻³]
C ₀	concentration initiale en phase fluide.	[M.L ⁻³]
C _p	concentration de sortie maximale tolérée (perçage).	[M.L ⁻³]
C*	concentration adimensionnelle	
D	diamètre de la colonne.	[L]
D _L	coefficient de dispersion longitudinal de l'eau.	[L ² .T ⁻¹]
D _{Lh}	coefficient de dispersion longitudinal en milieux chimiquement hétérogènes.	[L ² .T ⁻¹]
d _p	diamètre moyen des grains.	[L]

il	nombre de nœuds suivant la hauteur de lit fix.	
K_f	constante de Freundlich.	
K_L	constante d'équilibre de Langmuir.	
L	longueur de la colonne.	[L]
m_s	la masse de solide	[M]
m	la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant	[M.M ⁻¹]
nc	le nombre de volume élémentaire	
n	exposant de Freundlich.	
Pe	nombre de pécelet de colonne pour l'eau.	
P	la pression partielle de soluté	
P_∞	la tension de vapeur du soluté	
Q	débit d'écoulement.	[L ³ .T ⁻¹]
q_e	la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en	[M.M ⁻¹
$l]$		
q_{max}	la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide	
S	concentration en phase solide.	[M.M ⁻¹]
t^*	temps adimensionnelle	
U_D	vitesse Darcienne	[L.T ⁻¹]
U	vitesse d'écoulement de l'eau.	[L.T ⁻¹]
V	volume total du milieu poreux.	[L ³]
x	longueur en ligne droite entre ces deux points	[L]

Introduction générale

Introduction générale

Par le passé, l'aspect essentiel des études hydrogéologiques consistait à estimer le potentiel d'alimentation en eau des aquifères. Cependant ces vingt dernières années, l'attention est passée des problèmes de ressource aux problèmes de qualité des eaux. Ceci a induit le besoin de mieux connaître le déplacement des contaminants dans l'environnement de sub-surface. Avant, l'objectif était de développer des méthodes pour évaluer et mesurer les propriétés hydrodynamiques des aquifères à fortes perméabilités.

L'objectif est maintenant clairement axé sur les processus de transport et de dispersion, de retard et de dégradation des contaminants chimiques, les effets de l'hétérogénéité (du milieu) sur les trajectoires d'écoulement et les temps de parcours, et les phénomènes de rétention d'eaux contaminées dans les matériaux à faibles perméabilités.

Au fur et à mesure que l'eau migre à travers le milieu, les solutés qu'elle transporte sont soumis à un certain nombre de processus : processus de transport, réactions chimiques en phase liquide, interaction avec la matrice solide ou avec des êtres vivants. Le transfert de masse en milieux poreux est ainsi influencé par une grande variété de processus physiques, chimiques, voire biologiques, complexes et interdépendants. La prédiction du comportement d'un panache de contaminants dans le temps et l'espace est obtenue en résolvant l'équation de conservation de la masse complétée des conditions initiales et aux limites.

Initialement, le modèle utilisé pour décrire le transport des contaminants dans les milieux poreux était basé sur les hypothèses suivantes : le milieu était considéré comme homogène et les réactions chimiques essentiellement instantanées et linéaires (**Brusseau 1994**). Un transport qui suit ces hypothèses est considéré comme idéal.

En pratique, le modèle idéal ne donne pas de résultats satisfaisants : les contaminants arrivent souvent plus tôt que prévu et montrent des courbes de temps d'arrivée non symétriques avec longues queues de restitution. D'une part, dans les milieux souterrains l'eau s'écoule au sein de formations géologiques poreuses caractérisées par une forte hétérogénéité.

L'hétérogénéité physique entraîne localement une large distribution des vitesses et globalement une grande dispersion des temps de transferts et des positions des contaminants dans le milieu. D'autre part les processus chimiques sont rarement instantanés et linéaires. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les processus de sorption car ce sont des

processus majeurs dans les eaux souterraines, fréquemment cités et discutés dans les études de terrain qui, de surcroît affectent le transport des métaux lourds et de nombreux composés organiques tels que les pesticides (**Fetter 1993**).

Les processus de sorption mettent en jeu un certain nombre de phénomènes qui peuvent altérer la distribution des contaminants entre la phase minérale et la phase fluide. Il a été montré que ces processus sont les plus souvent non linéaire et/ou cinétiquement contrôlés. La non linéarité comme la cinétique peuvent être à l'origine de la non idéalité observée sur le terrain.

La question centrale de ce travail est l'impact du couplage hétérogénéité physique du milieu-réactivité chimique sur le transport de solutés soumis à des processus de sorption dans les nappes d'eau souterraines.

L'objectif est la détermination des lois macroscopiques du transport réactif. Du fait de l'hétérogénéité du milieu, de la cinétique et de la non linéarité de la réaction, l'équation gouvernant le transport de contaminant ne peut pas être résolue analytiquement. C'est pourquoi nous avons abordé ce problème par des approches de modélisations numériques.

Le mémoire se présente ainsi en deux parties:

La première partie de ce travail est consacrée à une étude bibliographique qui elle-même subdivisée en trois chapitres.

- Dans le premier chapitre on revient d'abord sur la description du milieu poreux et sur les méthodes quantitatives utilisées pour le décrire.
- Le deuxième chapitre est ensuite consacré à la définition du transport inerte et réactif dans les milieux poreux et à sa quantification.
- Dans le troisième chapitre l'effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport d'éléments non réactifs est rappelé et les différents modèles mathématiques régissant les processus de transport et de sorption sont présentés. Ces différents rappels nous permettent finalement de définir plus précisément les grandes questions de ce travail.

La deuxième partie de ce manuscrit présente l'approche numérique que nous avons développée pour étudier le transport de soluté soumis à une sorption non linéaire cinétique dans les milieux poreux hétérogènes elle se présente en deux chapitre:

- Dans le quatrième chapitre nous exposons d'abord les équations de transport d'un traceur inerte et d'un traceur interactif avec un milieu poreux homogène. Ensuite nous exposons l'équation de transport de soluté interactif avec un milieu poreux physiquement hétérogène. Enfin nous décrivons la méthode de résolution numérique de l'équation de transport advectif-dispersif, la méthode adoptée est celle des volumes finis.
- Le dernier chapitre rassemble les résultats de la résolution numérique des équations de transport relatifs à chaque milieux poreux: milieu poreux homogène et milieu poreux physiquement hétérogène.

Chapitre 1

*Généralités sur les milieux poreux : Notions
d'hétérogénéités*

1.Introduction

Le transport en milieux poreux est un processus rencontré dans la vie courante et peut aller de l'eau ruisselant à travers un lit de café jusqu'aux eaux s'infiltrant dans le sol. Les études qui lui sont consacrées se regroupent en deux catégories selon la dimension du milieu : les études à l'échelle chromatographique, dans un objectif d'une technique de mesure ou d'un procédé dans un réacteur à lit fixe, et celles à l'échelle de l'aquifère avec un but de travaux publics ou environnemental. Il est cependant fréquent dans ce dernier cas que l'étude passe d'abord par une expérimentation en laboratoire.

On s'intéresse particulièrement à la contamination des sols en zones à forte activité industrielle ou agricole, où des quantités importantes de métaux lourds, d'hydrocarbures et de déchets radioactifs atteignent les milieux naturels par déposition d'aérosols de l'atmosphère, par déversement accidentel de produits, ou encore par décharge volontaire de déchets. Une fois dans les zones inférieures, les polluants sont transportés par le mouvement de l'eau et affectent par conséquent la qualité des eaux souterraines ainsi que celle des produits agricoles. Le mouvement de ces polluants est cependant souvent retardé par rapport à celui de l'eau en raison d'interactions physiques et/ou (bio) chimiques avec la matrice solide.

1.1.Ecoulement d'eau dans les milieux poreux:

Un milieu poreux est un matériel constitué par une matrice solide est des vides, appelés pores. Le découpage de vide d'une roche définit sa porosité totale. Ces vides peuvent être occupés par de l'eau, de l'air ou autres fluides. Dans notre étude nous nous intéressons aux milieux saturés en eau c'est à dire dans lesquels tous les vides sont remplis d'eau.

En hydrogéologie, l'analyse de la porosité n'est pas exclusivement géométrique mais se réfère également à l'eau contenue dans le milieu poreux, à ses liaisons physiques avec la matrice solide et à ses mouvement possibles.

En effet, la porosité totale d'une roche n'est pas une condition suffisante à l'écoulement d'eau. C'est l'interconnexion des pores ainsi que les relations fluides-solide qui définiront la circulation du fluide, (**Katia Besnard.2003**).

1.2. Théorie de la continuité : le volume élémentaire représentatif (VER)

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une extrême complexité de la distribution des pores, irrégulière aussi bien en forme qu'en taille. Si en théorie il est possible de décrire ce système à l'échelle du pore, une telle description se révèle utopiste lorsque la taille du système augmente. Par conséquent, il est nécessaire de passer de l'échelle microscopique où les lois fondamentales de la physique s'appliquent mais où les variables sont inaccessibles à la mesure, à l'échelle macroscopique où les phénomènes sont observés. Les propriétés physiques caractéristiques du milieu poreux peuvent être définies à l'aide de la notion volume élémentaire représentatif (VER) ou théorie de la continuité. Dans cette théorie le système physique réel discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continuellement dans l'espace.

Les équations qui gouvernent l'évolution des grandeurs macroscopiques ne sont pas nécessairement de la même forme que celles s'appliquant au niveau microscopique. Afin de pouvoir établir de telles équations, nous introduisons la notion du volume élémentaire représentatif (VER) à partir duquel le milieu poreux peut être considéré comme un milieu continu (**Bear, 1979**). Dans cette théorie, le système physique réel discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continuellement dans l'espace. La théorie de la continuité repose sur l'hypothèse qu'un système physique réel peut être approximé par un système dans lequel les variations dans l'espace des propriétés étudiées sont suffisamment lisses pour permettre l'utilisation de calculs différentiels. L'intérêt est donc de pouvoir formuler les changements dans le système en terme d'équations différentielles décrivant les processus qui ont lieu.

Dans la présentation continue d'un milieu poreux, les variables physiques décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues à l'échelle macroscopique. La valeur de chaque variable physique affectée à un point mathématique dans l'espace continu est obtenue en moyennant la propriété physique sur un volume élémentaire représentatif (VER). Les dimensions du VER sont généralement suffisamment grandes par rapport à la taille du grain, pour contenir un grand nombre de pores et pouvoir ainsi définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre ; mais suffisamment petites pour que les variations du paramètre d'un domaine au domaine voisin puissent être approchées par des fonctions continues (**De Marsily, 1981**).

Nous nous placerons dans des conditions de continuité dans la suite de ce travail.

1.3. Propriétés géométriques de la porosité:

1.3.1. Deux types de porosité

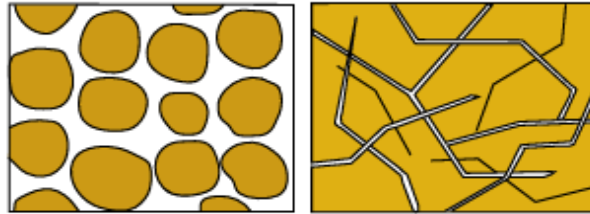


Fig. I.1-Les deux types de porosité

La porosité peut être de deux formes. La porosité d'interstice (à gauche sur la figure I.1) représente les vides subsistant autour de particules minérales solides, plus au moins cimentées alors que la porosité de fissure (à droite sur la figure I.1) correspond aux fissures, fractures ou diaclase non colmatées présentes dans les roches. Généralement, dans les roches naturelles, ces deux types de porosité cohabitent. Des valeurs moyennes de porosité totale des roches sont indiquées dans le tableau I.1.

1.3.2. Surface spécifique

Comme la porosité, la surface spécifique est une propriété géométrique du milieu poreux. Elle est définie comme le rapport entre surface totale des vides et le volume total de roche.

Considérons un volume V dans lequel sont entassées N sphères de rayon R tel qu'un volume b^3 puisse être associé à chaque sphère, espace poral compris.

La porosité est définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_{pores}}{V} = \frac{b^3 - \frac{4}{3}\pi R^3}{b^3} = 1 - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{b}\right)^3 \quad (1.1)$$

La surface spécifique peut alors être écrite en fonction de la porosité :

$$S_{sp} = \frac{S_{pores}}{V} = \frac{4\pi R^2}{b^3} = \frac{3}{R}(1 - \varepsilon) \quad (1.2)$$

Par exemple, pour un réseau cubique $b^3=8R^3$ et la surface spécifique vaut : $S_{SP}=\frac{\pi}{2R}$.

La surface spécifique est un paramètre important pour les modèles de transport réactif, notamment pour la quantification des réactions eau-roche. La surface spécifique par unité de volume de fluide correspond à la surface réactive.

1.4. La porosité et la circulation de fluide

1.4.1. Porosité cinématique

Le volume poreux dans lequel l'eau peut circuler est inférieur au volume vide total. La porosité cinématique est la fraction de la porosité totale contenant l'eau qui peut circuler.

Sont donc exclus de la porosité cinématique :

- Les espaces poreux occupés par l'eau liée, i.e. l'eau attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaire, qui peut donc être considérée comme faisant partie du solide ;
- Les pores non connectés, l'importance de la porosité cinématique est en effet liée à la notion d'interconnexion ;
- Les pores en culs-de-sac dans lesquels l'eau est quasi immobile.

Des ordres de grandeur de la valeur de la porosité cinématique des roches sont indiqués dans le tableau I.1.

1.4.2. Loi de Darcy

L'écoulement de l'eau à travers les formations perméables a été étudié par Darcy en 1856 (**Darcy 1856**). Les vitesses de circulation de l'eau dans les milieux poreux sont très variables. Elles dépendent d'un certain nombre de facteurs, dont évidemment la perméabilité de l'aquifère, mais aussi le gradient hydraulique qui est défini par la différence d'élévation entre deux points de la surface de la nappe, divisée par la distance entre ces deux points, et la viscosité de l'eau.

La loi de darcy est une loi empirique, obtenue pour un flux monodimensionnel à travers une colonne de sable homogène et s'écrit :

$$Q = -KA \frac{dh}{dl} \quad (1.3)$$

Avec Q : débit,

K : constante appelée conductivité hydraulique ou perméabilité,

A : aire de la section perpendiculaire à l'écoulement,

dh/dl : gradient de charge hydraulique.

Si on divise le débit par la section A , on obtient une vitesse, v , dite vitesse de Darcy ou vitesse de filtration correspondant à une vitesse fictive puisqu'elle suppose que toute la surface, y compris la matrice, participe à l'écoulement. La vitesse réelle du courant, u , vitesse de pore, est égale à la vitesse de Darcy divisée par la porosité cinématique.

La charge hydraulique est fonction de trois dimensions de l'espace. Pour un fluide incompressible et isotherme, la généralisation en trois dimensions de la loi de Darcy nous permet d'écrire la vitesse d'écoulement de l'eau sous la forme vectorielle suivante :

$$\vec{U} = - \frac{\bar{K}}{\varepsilon} \cdot \overrightarrow{\text{grad } h} \quad (1.4)$$

Où \bar{K} est le tenseur de conductivité hydraulique et h la charge hydraulique.

1.4.3. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique est une mesure de la capacité du milieu à laisser circuler l'eau ; en général, elle dépend du sens de l'écoulement de l'eau ; dans ce cas, anisotrope, elle s'exprime sous la forme d'un tenseur symétrique de second ordre.

$$\bar{K} = \begin{vmatrix} K_x & 0 & 0 \\ 0 & K_y & 0 \\ 0 & 0 & K_z \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

La conductivité hydraulique dépend des caractéristiques du milieu, via la perméabilité intrinsèque, k , ainsi que des caractéristiques du fluide.

$$\bar{K} = \frac{\rho g}{\mu} \bar{k} \quad (1.6)$$

Avec g , accélération de la pesanteur, ρ masse volumique du fluide, μ viscosité dynamique du fluide. Des ordres de grandeur de la valeur de la perméabilité des roches sont indiqués dans le tableau I.1.

Roches	Porosité totale (interstice)	Porosité cinématique	Conductivité hydraulique (m/s)
Graviers, galets	25 – 40%	20 - 40%	$3.10^{-2} - 10^{-6}$
Sables	~ 40%	5 - 15%	$2.10^{-4} - 10^{-6}$
Argiles	40 - 45%		$5.10^{-9} - 10^{-11}$
Craie	30 - 45%	5%	$6.10^{-6} - 10^{-9}$
Calcaires lithographiques	5%	ϵ	
Calcaires karstifiés	< 30%	30%	$2.10^{-2} - 10^{-4}$
Dolomies secondaires	30%	5 - 30%	$6.10^{-6} - 10^{-9}$
Grès	5 - 30%	$\epsilon - 10\%$	$6.10^{-6} - 3.10^{-10}$
Basaltes	5 - 20%	$\epsilon - 20\%$	$4.10^{-7} - 2.10^{-11}$
Granites, gneiss	0.1 - 1%	ϵ	$2.10^{-10} - 3.10^{-12}$
sel	0.1%	ϵ	

Tableau I.1- Ordre de grandeur des principaux paramètres hydrodynamiques (Katia Besnard.2003).

1.4.4. Champ de vitesse

Les conditions aux limites, en imposant un gradient de pression, vont entraîner des mouvements d'eau dans le milieu poreux. La dynamique d'écoulement est simplement gouvernée par une équation de continuité exprimant la conservation de la masse en régime permanent :

$$\text{div}(\phi \vec{U}) = 0 \quad (1.7)$$

Et par l'équation de la conservation de la quantité de mouvement qui s'exprime par la loi de Darcy. Comme la vitesse est directement proportionnelle à la perméabilité et que le champ de perméabilité est fortement hétérogène dans les milieux poreux, il en résulte que le champ de vitesse est également fortement hétérogène, **(Katia Besnard.2003).**

1.5. Hétérogénéité des milieux poreux :

Bien que l'hétérogénéité concerne de nombreux paramètres physiques des milieux géologiques, nous nous intéressons ici plus particulièrement à l'hétérogénéité de la conductivité hydraulique, voire de la porosité.

La conductivité hydraulique est communément le paramètre qui intéresse le plus les hydrogéologues de part de l'ampleur des variations de sa valeur dans la plupart des systèmes naturels et de son importance fondamentale dans le contrôle du champ de vitesse du fluide et de la migration des éléments (**Adrienne Yra.2006**).

De nombreuses expériences, sur site ou en laboratoire, ont montré que cette hétérogénéité structurale du milieu peut influencer le flux d'eau et le transport de soluté. Dans le reste de l'étude, nous négligerons cette hétérogénéité à l'échelle du pore et considérons le fluide et les solutés comme des continus.

Ces variations sont irrégulières spatialement et concernent des distances bien supérieures à l'échelle du laboratoire. Ainsi, le long d'un transect d'environ 70 mètres dans l'Illinois, (**Bakr et al. 1978**) trouvent une conductivité hydraulique variant de quatre ordres de grandeur et une porosité variant de 1 à 20%. De nombreuses autres études (e.g Borden tracer test site, (**Sudicky 1986**)) montrent une variabilité du même ordre.

1.6. Description de l'hétérogénéité

Les milieux sont donc caractérisés par une forte hétérogénéité spatiale, en particulier de la conductivité hydraulique. Cette hétérogénéité ne peut pas être mesurée en détails (accès indirects ou ponctuels au milieu souterrain) pourtant son impact sur les écoulements d'eau est important est il l'est probablement autant sur le transport des éléments. Dans la perspective d'une modélisation du comportement des contaminants dans le milieu, il faut décrire cette hétérogénéité de la façon la plus représentative possible du milieu naturel.

Trois approches sont généralement utilisées pour décrire l'hétérogénéité du milieu : approche stochastique, approche "milieu stratifié" et approche "double porosité".

Dans un milieu stratifié, on fait l'hypothèse que l'aquifère est composé d'un certain nombre de couches horizontales dont les propriétés différents (**e.g. Pickens et Grisak 1981**), (**Yra Adrienne.2006**).

Dans l'approche "double porosité", le milieu consiste conceptuellement en deux domaines : un domaine "advectif" dans lequel advection et dispersion se déroulent et un domaine non advectif dans lequel l'advection est négligée. Un transfert de masse diffusif entre les deux domaines est parfois pris en compte. Cette approche est le plus souvent utilisée pour décrire l'hétérogénéité locale du milieu mais peut être utilisée pour représenter la variabilité de la conductivité hydraulique (**Brusseau 1994**).

1.7. Changement d'échelle et homogénéisation

Comme nous l'avons vu, la grande complexité du milieu poreux rend sa caractérisation impossible et nécessite l'introduction de modèles stochastiques afin de décrire les propriétés du milieu par des variables aléatoires. Le changement d'échelle pose le problème du calcul des perméabilités à plus grande échelle (et par la suite des paramètres descriptifs du transport), sachant que la perméabilité n'est pas un paramètre additif.

Le concept d'homogénéisation consiste à trouver un moyen de décrire et prédire le comportement global à grande échelle de systèmes hétérogènes en termes de propriétés "effectives" fonction de la structure et du degré d'hétérogénéité. Il s'agit en fait de remplacer le milieu poreux hétérogène par un milieu homogène équivalent de sorte que le comportement global du milieu hétérogène soit équivalent au comportement du milieu homogène à l'échelle macroscopique. Cela constitue l'approche de changement d'échelle la plus simple.

1.8. Conclusion

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une forte hétérogénéité. En termes d'écoulements d'eau, une forte variabilité spatiale de la conductivité hydraulique entraîne une forte variabilité spatiale des vitesses d'écoulements et la création de chemins préférentiels. Etant donnée l'ampleur de l'hétérogénéité, il semble logique de supposer que le transport de contaminants, inertes ou réactifs, ne peut pas être compris sans considérer les écoulements et leurs relations avec l'hétérogénéité du milieu.

Du fait de la grande complexité de la structure du milieu et de sa difficulté d'accès, l'hétérogénéité ne peut pas être mesurée précisément dans les milieux naturels et une caractérisation complète est impossible. Dans la perspective d'une modélisation du transport d'éléments dans les milieux poreux, nous nous sommes intéressés à une description quantitative représentative de cette hétérogénéité. L'approche que nous utiliserons dans ce travail est une approche géostatistique dans laquelle le champ de vitesse et de dispersion est considéré comme variable.

La description complexe de l'hétérogénéité du milieu n'est pas facile à gérer dans la pratique. Le changement d'échelle pose le problème des paramètres représentatifs du transport à plus grande échelle. Ainsi, la prise en compte de l'hétérogénéité implique souvent la recherche d'un milieu physique homogène équivalent ; il s'agit de rechercher une description continue macroscopiquement équivalente.

Chapitre 2

Transport dans les milieux poreux

2. Introduction

La compréhension des processus qui régissent les phénomènes d'écoulement et de transport en milieux poreux a toujours constitué un centre majeur d'intérêt pour la communauté scientifique, l'attachement général pour le développement durable justifie certainement l'intensification des démarches de modélisation dans ce domaine. Dans cette partie, nous présentons les différents processus qui affectent le transport des éléments en solution, leurs conséquences sur le transport et leur description mathématique. Nous décrivons également les outils quantitatifs disponibles pour décrire le transport des éléments.

2.1. Principaux processus de transport

Comme nous l'avons vu précédemment, trois mécanismes principaux de premier ordre régissent la migration des éléments en solution (De Marsily 1994) : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

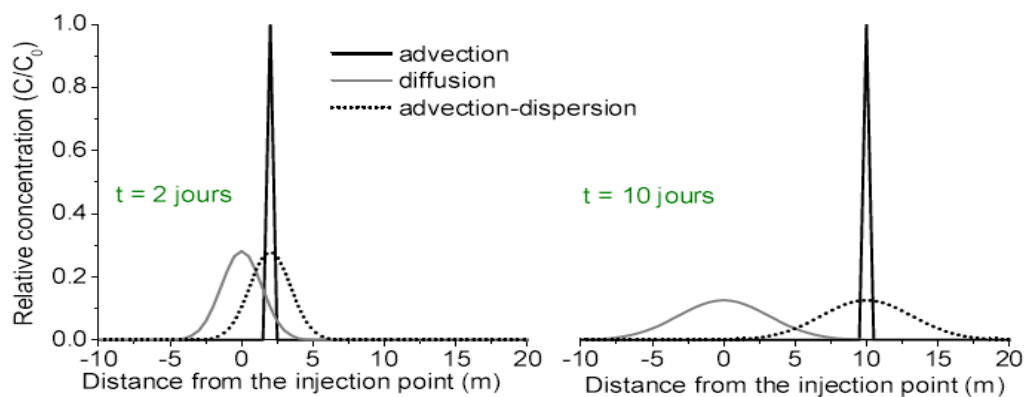


Fig. II.1- Effet des principaux processus de transport sur la répartition spatiale d'une panache à un temps donné ($U=1m/j$, $D=0,5m^2/j$)(Marsily 1994).

2.1.1. Advection (ou convection)

L'entraînement des éléments en solution par le fluide qui se déplace est le phénomène le plus intuitif de déplacement. L'équation de transport par advection pure dans un milieu monodimensionnel est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

Avec U_x , vitesse moyenne linéaire du fluide. Sur la figure II.1, la courbe en noir représente l'effet de l'advection pure sur la répartition spatiale du panache. La forme du panache n'est pas modifiée et le soluté avance à la même vitesse que celle du fluide.

2.1.2. Dispersion cinématique

Du fait de la microstructure du milieu, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction au sein du milieu poreux. Cette variation des vitesses entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique.

La figure II.2 résume les principaux facteurs entraînant une dispersion du panache à l'échelle du pore. Premièrement, la friction due à la viscosité du fluide entraîne une hétérogénéité intrinsèque des vitesses à l'intérieur d'un pore : la vitesse est maximale au milieu du pore et minimale le long des parois. Une molécule se déplaçant près des parois du pore sera ralentie par friction, alors qu'une autre se trouvant au centre du pore rencontrera moins de résistance. Deuxièmement, à cause de la grande variation des dimensions et longueurs de pores, la vitesse moyenne de propagation varie d'un pore à l'autre. De plus, le véritable mouvement des particules de fluide est un chemin en zigzag, à cause de la résistance des matrices solides. Par conséquent certaines particules de fluide vont parcourir un plus long chemin pour une même distance linéaire. Enfin, s'ajoutent à cela les effets des fluctuations des lignes de courants autour de la direction moyenne d'écoulement.

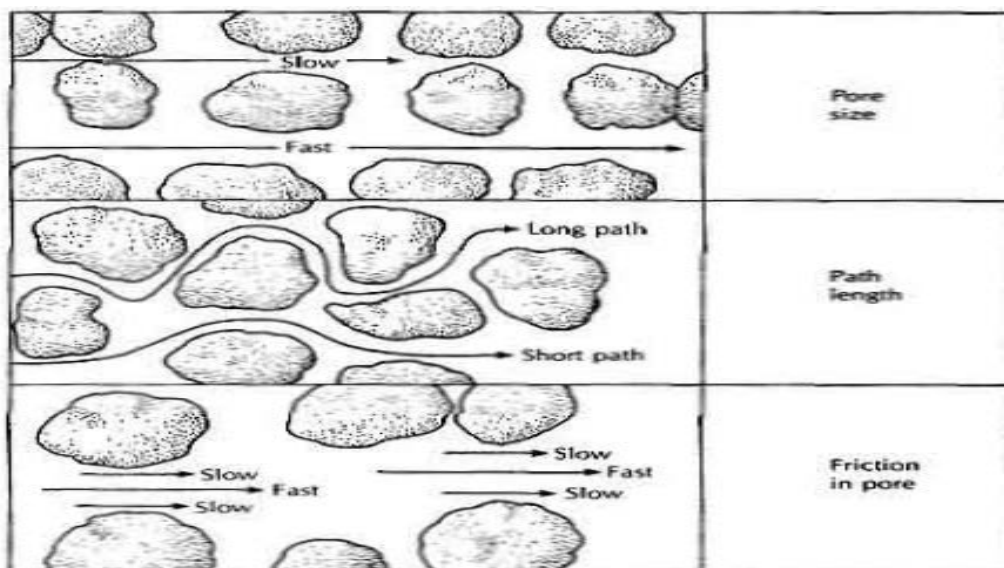


Fig. II.2- Facteurs influençant une dispersion longitudinale à l'échelle du pore (Fetter 2001).

Ainsi, du fait du mélange causé par la variabilité associée au mouvement de l'eau dans le milieu, les groupes de particules sont continûment séparés pendant la circulation du fluide. Il en résulte qu'un traceur s'étale longitudinalement et transversalement autour du front convectif pur. Des études en laboratoire ont montré que ces mécanismes peuvent également être décrits par une loi de Fick. Le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle, symétrique, de second ordre $\overline{D'}$.

$$\overline{D'} = \begin{vmatrix} D'_L & 0 & 0 \\ 0 & D'_T & 0 \\ 0 & 0 & D'_T \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Les directions principales du tenseur sont liées à l'écoulement. On définit ainsi D'_L le coefficient de dispersion longitudinal, dans le sens de l'écoulement. (**Scheidegger, 1961**) a établi que la dispersion cinématique est proportionnelle au module de la vitesse linéaire de Darcy, $|V|$. Nous pouvons alors expliciter les coefficients de dispersion :

$$D'_L = \alpha_L |V| \quad (2.3)$$

$$D'_T = \alpha_T |V| \quad (2.4)$$

Où α_T et α_L représentent la dispersivité, respectivement longitudinale et transversale.

La dispersivité, comme la conductivité hydraulique est propriété caractéristique du milieu poreux mais également du champ de vitesse. Le rapport (α_L / α_T) contrôle la forme du panache : plus ce rapport est petit, plus le panache résultant sera large. Les très rares données disponibles dans la littérature sur les relations entre α_T et α_L montrent que le rapport (α_L / α_T) varie entre 6 et 20 (**Klotz et al. 1980**). Les dispersivités sont supposées constantes car caractéristiques du milieu. Pourtant, des études (e.g. (**Smith et Schwartz 1980**)) ont montré que la dispersivité dépend de la distribution des hétérogénéités du milieu ainsi que de l'échelle d'observation. Estimer les valeurs de la dispersivité est un problème complexe, ayant fait l'objet de nombreuses études sur le terrain (traçages et essais de pompages) ou de modélisations statistiques ou déterministes (**Gelhar et Axness 1983, Freyberg 1986, Neuman et al 1987, Dagan 1988**). A plus grande échelle, l'hétérogénéité du champ de vitesse entraîne une dispersion, dite macrodispersion.

2.1.3. Diffusion moléculaire

Contrairement à la dispersion cinématique, la diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de l'advection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules dans toutes les directions de l'espace.

Si la concentration n'est pas homogène, c'est à dire s'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée enverra en moyenne plus de particules dans toutes les directions que l'autre point. La résultante sera donc un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible selon une loi de Fick classique ou le coefficient de diffusion moléculaire D^* traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration.

Le coefficient de diffusion moléculaire D^* s'écrit :

$$D^* = \frac{D_{mol}}{\tau_e} \quad (2.5)$$

Avec :

τ_e : Tortuosité du milieu.

D_{mol} : coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau en absence de solide (dans l'eau libre).

Dans les milieux poreux, la présence des grains ralentit la diffusion car les ions doivent alors suivre des chemins plus longs que dans de l'eau libre. Le coefficient de diffusion moléculaire, dit effectif, D^* tient compte de ce phénomène et est associé au coefficient en eau libre D_{mol} . En outre, le coefficient dépend de la nature de l'ion, de la température (selon une loi d'Arrhénius), de la pression et de la composition du fluide.

Les valeurs de D_{mol} en eau libre sont bien connues et varient, les espèces, de 10^{-9} à $2 \cdot 10^{-9}$ à 25°C (**Katia Besnard 2003**). Etant donné ces valeurs la diffusion est généralement négligeable par rapport à la dispersion cinématique, sauf lorsque les vitesses d'écoulement sont très faibles.

2.1.4. Dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent pas être dissociées. C'est pourquoi elles sont généralement décrites par une équation unique, loi de diffusion de Fick, avec un coefficient de diffusion commun, \bar{D} regroupant le coefficient de diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, appelé coefficient de dispersion hydrodynamique :

$$D_L = \alpha_L |V| + D^* \quad (2.6)$$

$$D_T = \alpha_T |V| + D^* \quad (2.7)$$

La variation de la concentration dans le temps et l'espace due uniquement à la dispersion (au sens large) dans un milieu poreux s'écrit alors :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{dispersion} = div(\bar{D} \overrightarrow{grad} C) \quad (2.8)$$

2.2. Equation d'advection-dispersion

La dérivation de l'équation du transport d'éléments en solution, basée sur la conservation de la matière et tenant compte à la fois des phénomènes d'advection et de dispersion, a été dérivée antérieurement (**Ogata 1970, Bear 1972, Freeze et Cherry 1979**) avec les hypothèses suivantes : milieu saturé, isotrope, homogène, dans lequel la loi de Darcy est valide. Elle s'écrit :

$$3D : L(C) = div(\bar{D} \overrightarrow{grad} C - C\vec{u}) \quad (2.9)$$

$$1D : L(C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (u_x C) \quad (2.10)$$

D : coefficient de dispersion (tenseur en 3D)

C : concentration en solution de l'espèce considérée

u : vitesse moyenne du fluide (dans les pores)

Cette équation aux dérivées partielles, communément appelée ADE (pour "advection-dispersion equation") est la base du traitement du transport. Sous cette forme, des formes voisines ou des formes dérivées, l'ADE est largement utilisée. Sur la figure I.4, la courbe en

pointillés représente l'effet de l'advection-dispersion sur le transport d'un panache en deux dimensions. Le centre de masse du panache se déplace à la vitesse du fluide et le panache s'étale au cours du temps.

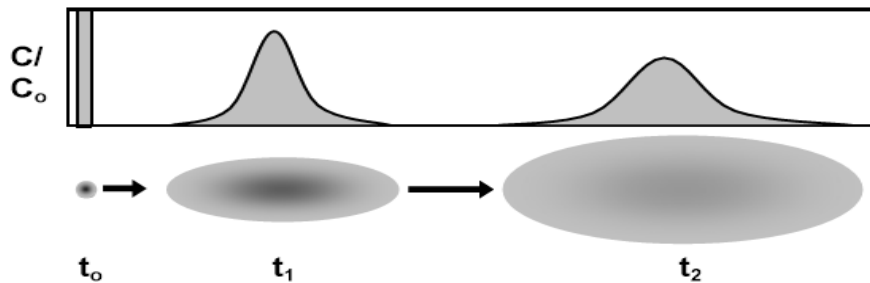


Fig. II.3-Effet du processus d'advection-dispersion sur le comportement d'un panache

2.3. Quantification des processus de transport

2.3.1. Méthodes de résolution de l'équation d'advection-dispersion

L'équation d'advection-dispersion peut être résolue soit par des méthodes analytiques voire quasi-analytiques, soit par des méthodes numériques. Pour obtenir une solution unique de l'équation, il est nécessaire de spécifier les conditions initiales (valeurs des variables étudiées à l'instant $t = 0$) et conditions aux limites (interaction entre le domaine d'étude et son environnement).

Les méthodes analytiques nécessitent la résolution de l'équation aux dérivées partielles avec des conditions initiales et limites précises. Ces méthodes sont limitées à des systèmes géométriques simples et généralement à un milieu homogène. **(Ogata 1964)**, **(Sauty 1980)** et **(van Genuchten 1981)**, entre autres, ont fourni des solutions analytiques pour des transports monodimensionnels avec des conditions aux limites de 1^{er} type (Dirichlet), second-type Neumann et 3^e type (Cauchy) respectivement. **(Fried 1975)**, **(Bear 1979)**, **(Wilson 1978)**, **(Batu 1993)**, par exemple, ont présenté des solutions analytiques du transport bidimensionnel.

Lorsque les méthodes précédentes ont échoué, l'équation d'advection-dispersion doit être résolue numériquement. Le caractère mixte de l'équation avec une dérivée seconde, terme parabolique, exprimant la dispersion et une dérivée première, terme hyperbolique, exprimant l'advection rend sa résolution numérique difficile. Il existe trois grandes techniques numériques :

- **schéma numérique eulérien** : le système d'équation est résolu à l'aide d'un maillage fixe. Les deux principales méthodes numériques correspondantes sont les différences finies et les éléments finis. Ces méthodes sont simples, conservent la masse et sont faciles à mettre en œuvre. Néanmoins, lorsque le transport par advection est le processus de transport dominant, comme c'est le cas dans la majorité des transports de soluté dans les eaux souterraines, ces méthodes entraînent une dispersion numérique excessive et/ou des oscillations. Ces erreurs peuvent être réduites en diminuant les discrétisations spatiale et temporelle (pas de temps et taille des mailles de la grille) mais l'effort de calcul engendré peut être trop important.

- **approche Lagrangienne** : cette méthode emploie une grille mobile ou des coordonnées mobiles dans une grille fixe pour résoudre le système d'équations. La méthode lagrangienne de base est le particle tracking.

- **approche mixte eulérienne-lagrangienne** : l'advection est abordée par une approche lagrangienne alors que la dispersion est résolue par une approche eulérienne. La méthode des caractéristiques (MOC) est une méthode classique correspondant à cette approche.

Le tableau II.1 donne une idée de la multitude des approches utilisées dans la littérature pour résoudre l'équation d'advection-dispersion.

Méthode	Framework	Références
finite element method (FEM)	Eulerian	(e.g. Huyakorn and Pinder 1983, Sun 1996)
mixed finite element method (MFE)	Eulerian	(Mosé et al. 1994)
finite-difference method (FDM)	Eulerian	(Thais PARIS ANGUELA 2004)
finite cell method	Lagrangian	(Sun 1999)
particle tracking method (PTM)	Lagrangian	(Katia BESNARD 2003)
Total variation diminishing (TVD) 3er order	Lagrangian	(Liu et al. 1994)
method of characteristics (MOC) (ex: MOC+FEM / MOC+FDM)	Eulerian- Lagrangian	(Konikow and Bredehoeft 1978)
modified method of characteristics (MMOC)	Eulerian- Lagrangian	(e.g. Russel and Wheeler 1983, Cheng et al. 1984)

Tableau II.1- Aperçus des méthodes utilisées pour la résolution de l'équation d'advection-dispersion

2.4. Effet de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport de soluté

2.4.1. Effet d'échelle et dispersion

Les dispersivité définissent la longueur caractéristique de mélange du soluté et sont une mesure de l'étalement du panache. Elles sont souvent supposées constantes à travers le milieu. Pourtant, des études ont montré que la dispersivité dépend de l'échelle d'observation. Pour un même site, (**Pickens et Grisak 1981**) obtiennent des valeurs de dispersivité variant selon l'échelle d'observation (cf. tableau II.2).

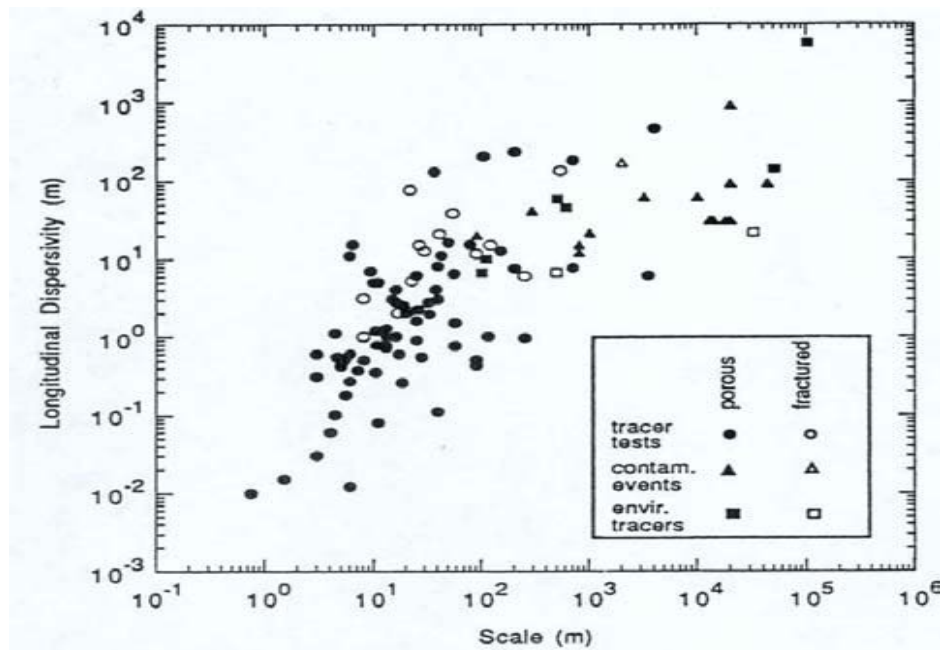


Fig. II.4 – Synthèse des mesures de dispersivité effectuées sur le terrain en fonction de la longueur de transport (Brusseu 1994) d'après (Gelhar et al. 1992)

Comme nous l'avons vu, la dispersion cinématique peut être due aux petites différences de la vitesse du fluide à l'échelle des pores. Mais la variation de la conductivité hydraulique et de la porosité et donc l'hétérogénéité du champ de vitesse à l'échelle de l'aquifère entraîne également un étalement du panache dû à la dispersion. Il s'agit alors de macrodispersion. L'hétérogénéité du milieu joue donc un rôle important dans l'effet d'échelle de la dispersion. Au fur et à mesure que l'eau souterraine se déplace dans le milieu elle rencontre de plus en plus de variations de la conductivité et porosité. Ainsi, même si la vitesse moyenne linéaire reste constante, les déviations par rapport à la moyenne, et donc la dispersion cinématique, augmentent. En toute logique, pour de longues distances ou de longs temps de transport, toute l'hétérogénéité du milieu peut avoir été échantillonnée et par conséquent la dispersivité

apparente peut atteindre un maximum. Ceci a effectivement été vérifié théoriquement pour une distribution statistique de conductivité hydraulique donnée (**Matheron et de Marsily 1980, Dagan 1988**). Lorsque la distance de transport est beaucoup plus grande que la longueur de corrélation de l'hétérogénéité, le panache de soluté continue à s'étaler mais la macrodispersion tend vers une constante.

2.5. Le transport de solutés réactifs dans les milieux poreux

2.5.1. Devenir des contaminants

Processus physiques	Processus (bio) chimiques
Advection	Décroissance radioactive
Dispersion	Dissolution/Précipitation
Diffusion moléculaire	Co-précipitation
Filtration	Oxydo-réduction
Transport facilité	Complexation
Volatilisation	Sorption
Transport en phase gazeuse	Biodégradation
Décomposition physique	Biotransformation
Conduction thermique, électrique	Décomposition chimique

Tableau II.2- Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les contaminants dans les milieux souterrains.

La migration d'un contaminant en solution est généralement le résultat de l'interaction de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Le tableau II.3 donne un aperçu des processus susceptibles de se produire dans les eaux souterraines.

Les quatre principaux processus contrôlant le mouvement des contaminants en subsurface sont l'advection, la dispersion, le transfert de masse entre différentes phases et la réaction au sens large. Les transferts de phase tels que les phénomènes de sorption, les partitions liquide-liquide ou la volatilisation, correspondent à un transfert de matière en réponse à un gradient chimique. La réaction correspond à tous les processus modifiant la nature physico-chimique du contaminant. Il s'agit, par exemple, de la décroissance radioactive, des bio-transformations ou de l'hydrolyse

Processus	Impact sur le transport
Advection	C'est le moyen le plus efficace de transporter un soluté loin de la source
Diffusion	Etalement du panache mais généralement négligeable
Dispersion	Diminue la concentration du pic, augmente la taille du panache et diminue le premier temps d'arrivée
Transformations biologiques	Diminue la concentration en solution
Décroissance radioactive	Diminue la concentration en solution, mais pour être efficace la demi-vie doit être inférieure au temps de résistance dans le système
Sorption	Réduit la vitesse apparente du soluté (retardation) et rend la remédiation d'un site plus difficile
Dissolution/précipitation	Retard du soluté, changement de la porosité du milieu donc du champ de vitesse
Réaction acide – base	Contrôle le pH de la solution
Complexation	Augmentation de la mobilité des métaux car formation d'espèces chargées négativement ou augmentation de leur solubilité
Hydrolyse /échange d'ions	Rend souvent les composés organiques plus solubles ou plus biodégradables
Oxydo - réductions	Effet important sur la solubilité des métaux et sur la dégradation des composés organiques

Tableau II.3- Impact sur le devenir des contaminants des principaux processus physico-chimiques auxquels ils sont soumis.

2.5.2. Effet des processus physico-chimiques sur le transport

Comme nous venons de le voir, les solutés dissous dans les eaux souterraines sont sujet à un certain nombre de processus physico-chimiques. En plus des simples processus de migration (sur lesquels nous reviendrons dans le prochain chapitre), ils peuvent être (ad)sorbés sur des grains minéraux de l'aquifère, ou sur de carbone organique éventuellement présent, précipiter, participer à des réactions d'oxydo-réductions, être dégradés de manière abiotique voire être biodégradés ou même disparaître de la solution. Suite aux processus de

sorption, par exemple, certains solutés avancent à travers l'aquifère beaucoup moins vite que le flux d'eau qui les transporte. Par contre, la décroissance radioactive, la biodégradation et la précipitation vont provoquer une diminution de la concentration mais ne vont pas nécessairement ralentir la vitesse de déplacement. Enfin, il peut arriver que la vitesse de l'élément soit accélérée. En bref, au cours de leur trajet, les solutés peuvent subir trois sortes de phénomènes :

- **retard** via une immobilisation, souvent réversible (sorption, échange d'ions, filtration, précipitation) ;
- **atténuation** c'est-à-dire une disparition irréversible ou transformation (oxydo-réductions chimiques, oxydo-réductions biologiques i.e. biodégradation, volatilisation, hydrolyse) ;
- **augmentation de la mobilité** : vitesse accélérée (dissolution, ionisation complexation-chélation

Le tableau I.4 résume l'impact sur le transport des solutés des principaux processus physico-chimiques qui le gouvernent. Nous reviendrons plus en détails sur certains d'entre eux.

2.5.3. Classification et description des réactions chimiques :

La nature des processus chimiques affectant le transport des solutés dans les eaux souterraines peut avoir un effet important sur la formulation mathématique de l'équation du transport. La diversité des formulations mathématiques est principalement rattachée aux propriétés des réactions chimiques qui déterminent :

- (1) si la réaction est lente ou rapide ;
- (2) si la réaction est homogène ou hétérogène.

D'autres niveaux de distinction sont parfois définis (**Rubin 1983**) mais les deux précédents permettent déjà de classer les réactions chimiques entre elles et d'y associer des types de formulations mathématiques.

Le tableau II.5 récapitule la classification des réactions chimiques ainsi que les lois utilisées (en italique) pour les décrire et donne des exemples de réactions pour chaque type.

	Rapide ⇒ approximation de l'équilibre locale	Lente ⇒ approche cinétique
Homogène	<p style="text-align: center;"><i>Loi d'action de masse</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - réaction acide /base - complexation - oxydo-réductions abiotiques, en phase aqueuse 	<p style="text-align: center;"><i>Loi cinétique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - décroissance radioactive (1^{er} ordre) - hydrolyse (1^{er} ordre) - biodégradation
Hétérogène	<p style="text-align: center;"><i>Isotherme</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Sorption instantanée 	<p style="text-align: center;"><i>Loi cinétique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - précipitation/dissolution - sorption

Tableau II.4- Classification des réactions chimiques et exemples (d'après Rubin,(1983)

2.5.4. Méthodes numériques du couplage Chimie-Transport

La plupart des modèles de transport réactif effectue le couplage chimie-transport à l'aide de l'une des trois approches suivantes :

- **Méthode à un pas (global implicit approach)**

Cette méthode consiste à résoudre simultanément les équations de transport et les équations chimiques. Le système d'équations algébriques et aux dérivées partielles est résolu globalement. Cette approche s'applique à des systèmes simples (un composant, pas de réaction chimiques entre les différentes espèces, système monodimensionnel...).

- **Méthodes à deux pas**

-**approche séquentielle non-itérative (sequential non iterative approach –SIA)**

Dans cette méthode, un pas de temps consiste en une phase de transport suivie par une phase de réactions utilisant les concentrations du flux transporté. Quand les processus physiques sont terminés, les réactions se produisent et modifient la composition chimique de la solution.

-**approche séquentielle itérative (sequential iterative approach –SIA)**

L'idée de base est d'arriver au pas de temps $n+1$ à une solution entièrement couplée entre les termes de transport et les réactions chimiques. Mais plutôt que de résoudre l'ensemble du

système comme dans la méthode à un pas, la méthode SIA conduit au couplage par itérations entre les termes de transport et de réaction. La figure II.6 présente son principe.

2.6. Généralités concernant le phénomène de sorption :

La sorption inclut différents processus entraînant une fixation des substances de la phase liquide sur la matrice ou les particules solides du milieu poreux considéré.

Les phénomènes liés à la sorption sont du type de la chimisorption, les échanges ioniques, l'adsorption et l'absorption (**Katia Besnard, 2003**).

La chimisorption :

Elle décrit le phénomène de fixation des substances dissoutes par des interactions chimiques avec la matrice solide.

Les échanges ioniques :

Dans le cas des particules ionisées chargées positivement, comme les composés métalliques dissous (cations principalement), des échanges d'ions peuvent s'établir entre ces dernières et les particules de la matière organique naturellement présente dans les sols qui sont, elles, chargées négativement.

L'adsorption :

C'est le phénomène par lequel a lieu la fixation de particules de solutés (polluant) appelé adsorbât à la surface d'un solide, appelé adsorbant (substrat). ce type de sorption est en général considéré comme un phénomène quasi-instantané et linéaire. Dans le cas d'aquifère contaminé, les particules potentiellement adsorbantes sont principalement constituées par les particules de matière organique présentes naturellement dans les sols (acide humique et fluviq), ainsi que par les particules argileuses (**Thierry Blondel, 2001**).

L'absorption :

L'absorption considère le phénomène de pénétration de la particule de soluté (polluant) à l'intérieur des particules du milieu poreux (Fig II.7). Ce phénomène est en général beaucoup plus lent, en termes de cinétique, que le phénomène d'adsorption. (**Stéphanie Szenknect, 2003**).

La différence entre le phénomène de l'absorption et l'adsorption réside dans le fait que l'adsorption est un phénomène régit par l'attraction et le piégeage (réversible) d'une substance dissoute sur la surface des particules ou des grains constituant le milieu récepteur (matrice solide de l'aquifère considéré), alors que l'absorption est le phénomène qui régit la pénétration de cette substance même de la structure physique de la matrice solide (Fig II.7).

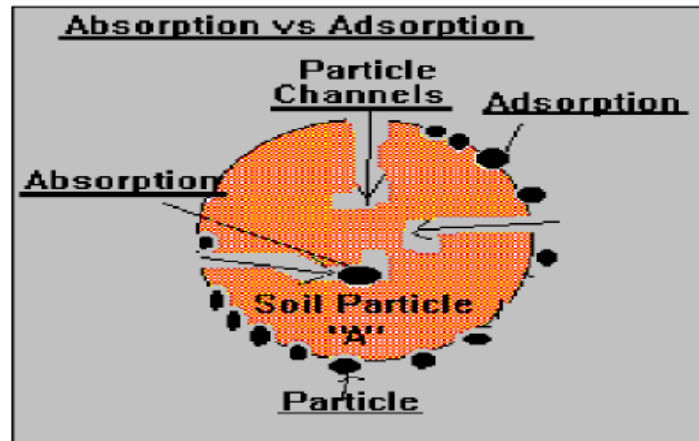


Figure II.5- Absorption versus Adsorption [THIERRY BLONDEL, 2001].

Tout phénomène de sorption d'une substance dissoute est aussi lié à des phénomènes de désorption en rapport au substrat considéré (figure II.8).

Toute fois, le phénomène de désorption présente est en général une cinétique beaucoup plus lente que les cinétiques de sorption ; ceci explique le fait que, dans la plus part des modèles en écoulement et en transport de polluants utilisés pour les évaluations de risques sur des sites ou des sols contaminés, ou pour la caractérisation de pollution de nappe souterraine et de leur devenir, le paramètre de désorption est en général négligé.

Dans le cas de la pollution souterraine, les phénomènes d'adsorption sur la matrice de milieu aquifère récepteur, ou des particules solides de ce milieu, sont les plus importants (Thierry Blondel, 2001).

- **Les mécanismes de l'adsorption :**

L'adsorption de soluté (substances polluantes dissoutes) en milieu poreux est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux mécanismes physico-chimiques au niveau des liaisons entre les molécules dissoutes et la phase solide du milieu récepteur.

Les principales liaisons physico-chimiques intervient dans les phénomènes de sorption sont :

- Les forces de VAN DER WAALS et de COULOMB ;
- Les liaisons hydrogènes ;
- Les liaisons covalentes ;
- Les interactions dipôle- dipôle induit dipôle ;
- Et les liaisons hydrophobes.

Bien précisément, la sorption met en jeu différents mécanismes au niveau moléculaire (**Katia Besnard, 2003**) :

Interaction chimique: Ce processus met en jeu une énergie de l'ordre de 40kJ/mole au maximum. Il existe des sites préférentiels avec formation de liaisons fortes.

La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est lent, nécessitant donc une énergie d'activation et est favorisé par une énergie d'activation.

Interaction physique: Ce type d'adsorption est caractérisé par la mise en jeu d'une énergie inférieure à 20kJ/mole. Les éléments chimiques sont liés à la surface du minéral par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites privilégiés d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas de franchissement d'une barrière d'activation. On distingue différents types d'interactions :

- Forces associées aux interactions entre les moments dipolaires (molécule polaire orientée- molécule polaire orientée ; molécule polaire – molécule polaire ; molécule polaire - molécule non-polaire).

-Forces de dispersion de London: L'interaction tire son origine des fluctuations de densité électroniques au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule liaisons hydrophobes. La force de liaison est amplifiée dans ce cas là.

Interaction électrostatique : Ces interactions reposent sur des attractions entre charges électriques et suivent la loi de Coulomb. Ces forces ont une intensité supérieure à celles des interactions physiques et une plus grande portée.

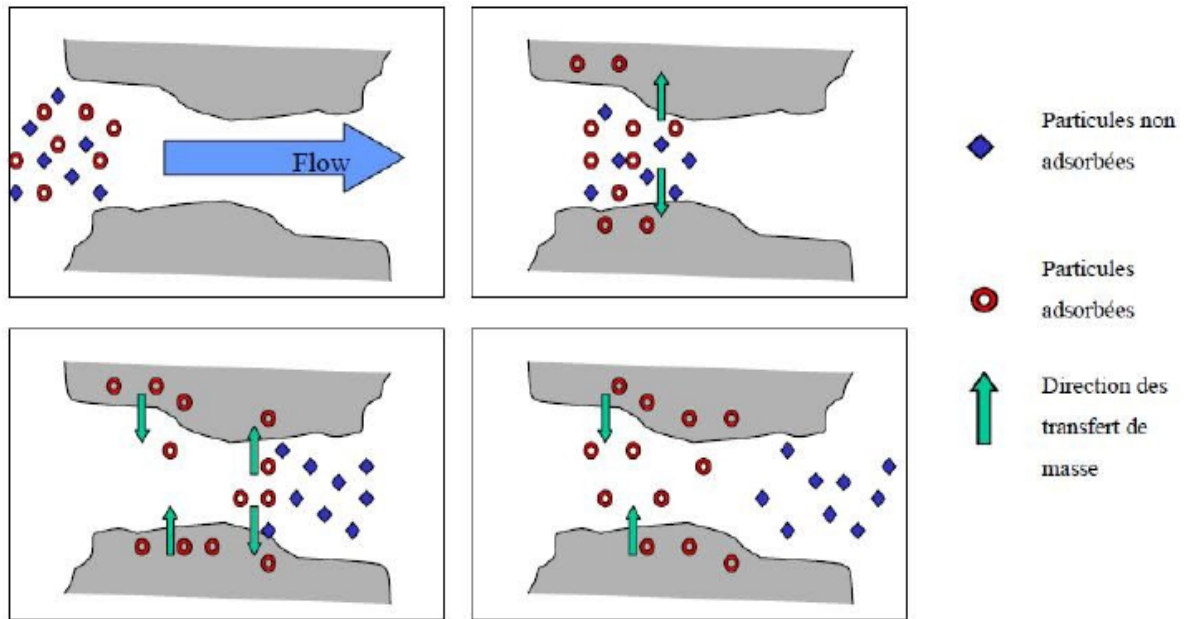


Figure II.6- adsorption-désorption [THIERRY BLONDEL, 2001].

Tableau II.5 – Les mécanismes de sorption au niveau moléculaire

Type d'interaction	Force	Fonction énergie - distance
CHIMIQUE		
Liaison covalente	Très forte	Complexe, mais relativement longue portée
Liaison hydrogène	Très forte	
ELECTROSTATIQUE		
Liaison ionique	Très forte	$1/r$, portée relativement longue
Ion –dipôle	Forte	$1/r^2$, courte portée
PHYSIQUE		
Dipôle permanent - dipôle permanent Force de Keesom	Modérément forte	$1/r^3$, courte portée
Dipôle permanent – dipôle induit Force d'induction de Debye	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte
Dipôle instantané - dipôle induit Force de dispersion de London	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte

2.7. Conclusion :

Dans les milieux souterrains les éléments inertes sont principalement transportés sous l'effet de deux forces : une force liée au gradient moléculaire –diffusion moléculaire- et une force liée au gradient de charge hydraulique -advection. Si la diffusion moléculaire est un phénomène important dans les milieux dans lesquels l'eau stagne ou dans les milieux à faible perméabilité, elle est le plus généralement négligeable. Dans les milieux hétérogènes, les éléments transportés par le flux d'eau subissent une dispersion due à l'hétérogénéité du champ de vitesse à l'échelle du pore (dispersion locale) mais une dispersion encore plus forte due à l'hétérogénéité du champ de vitesse (dispersion macroscopique). L'hétérogénéité physique du milieu influence donc fortement le transport des éléments inertes.

L'équation d'advection-dispersion utilisée pour décrire le transport inerte ne se résout analytiquement que dans de très rares cas. De nombreuses méthodes numériques ont été développées pour modéliser ce transport. D'autre part, les caractéristiques du transport macroscopique inerte en milieu hétérogène ont été étudiées par des méthodes stochastiques. Les modèles stochastiques fournissent notamment des expressions analytiques des moments spatiaux asymptotiques du panache inerte. Ces résultats constituent un des cas limites de notre étude.

Le comportement des éléments en solution est également et surtout le résultat de l'interaction des processus couplés physico-chimiques avec l'hétérogénéité du milieu. Dans ce cas la recherche du comportement macroscopique est compliquée par le couplage physique-chimie et ce, d'autant plus que la réaction chimique est complexe.

Chapitre 3

Modèles mathématiques du transport et sorption

3.1. Introduction :

Tous les modèles précédents reposaient sur l'hypothèse que la vitesse de changement de concentration due au processus de sorption était beaucoup plus importante que les variations dues à une autre cause et que la vitesse du flux était suffisamment lente pour que l'équilibre puisse être atteint. Quand ce n'est pas le cas, un modèle cinétique est plus approprié. Nous considérons uniquement les modèles réversibles dans lesquels la vitesse de réaction dépend de la quantité déjà adsorbée, et la concentration de soluté sorbée S et la concentration en solution C sont toujours en équilibre et reliées par une isotherme, déterminée à une température fixée.

3.2. Détermination expérimentale de la sorption

Expérimentalement, la sorption est déterminée en mesurant quelle quantité de soluté peut être adsorbée par un sédiment, un sol ou une roche donnée. Si le processus de sorption est rapide en comparaison de la vitesse du flux, le soluté va atteindre un équilibre avec la phase sorbée. Dans ce cas, ce processus est évalué dans un système à température fixée et peut être décrit par une **isotherme d'adsorption à l'équilibre**. C'est alors une réaction hétérogène rapide. Au contraire, si le processus de sorption est lent par rapport à la vitesse du flux dans le milieu, le soluté et la phase adsorbée ne peuvent pas atteindre un équilibre ; dans ce cas, la réaction, hétérogène et lente, est décrite à l'aide d'un **modèle cinétique**.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques (**Yang 1987**). Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des processus d'adsorption.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Ici, nous présentons uniquement les modèles les plus courants.

3.3. Modèles mathématiques (Réaction instantanée, équilibre local)

Lorsque la réaction de sorption est considérée comme étant instantanée, la concentration de soluté sorbée S et la concentration en solution C sont toujours en équilibre et reliées par une isotherme, déterminée à une température fixée.

3.3.1. Isotherme linéaire, réaction réversible

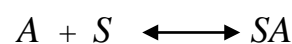
Le modèle le plus simple permettant de décrire un phénomène de sorption à l'équilibre est l'isotherme linéaire. Elle dérive d'une analyse simple de l'équation de transport : si on considère l'ensemble des éléments en solution, on montre alors que la relation entre C et S est une isotherme linéaire, dans le cas des très faibles concentrations :

$$S = K_d C \quad (3.1)$$

Le coefficient K_d est un coefficient de distribution. Cette isotherme est appropriée pour les phénomènes dans lesquels les énergies de sorption sont uniformes quand la concentration augmente et la charge du sorbant est faible. Cette isotherme suffit à décrire l'absorption de manière approchée voire, dans certains cas, précisément, notamment pour de très faibles concentrations de soluté et pour des solides aux faibles potentiels de sorption.

3.3.2. Isotherme non linéaire de Langmuir

Ce modèle a été développé avec l'hypothèse que la surface solide possède un nombre fini de sites d'adsorption, identiques et possédant la même énergie d'adsorption. Quand tous les sites sont remplis, la surface ne peut plus absorber de solutés. Considérons la réaction de sorption suivante :



D'après la loi d'action de masse, la constante thermodynamique de réaction, à une température donnée, s'écrit :

$$K_L = \frac{[SA]}{[A][S]} \quad (3.2)$$

La quantité d'adsorption maximale en monocouche s'écrit :

$$S_{max} = [SA] + [S] \quad (3.3)$$

La même valeur s'écrit en fonction de $[SA]$ et $[A]$:

$$S_{max} = [SA] \left(1 + \frac{1}{K_L + [A]} \right) \quad (3.4)$$

Nous en déduisons la relation suivante entre la masse sur la phase solide et la masse en solution :

$$[SA] = \frac{S_{max}}{1 + \frac{1}{K_L \cdot [A]}} \quad (3.5)$$

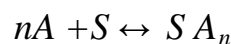
La forme de l'isotherme de Langmuir est donc la suivante :

$$S = S_{max} \frac{K_L C}{(1 + K_L C)} \quad (3.6)$$

Nous voyons que la sorption est directement proportionnelle à S_{max} . La figure III.1 montre l'effet de la valeur de K_L sur la sorption. Plus K_L est grand, plus la sorption est forte. Comme la surface ne peut plus absorber de solutés lorsque tous les sites sont remplis, l'adsorption augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de concentration du soluté aux faibles concentrations et approche une valeur constante aux fortes concentrations.

3.3.3. Isotherme non linéaire de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est probablement le plus utilisé des modèles d'isotherme non linéaire en hydrogéologie. Bien qu'à la fois son origine et ses applications soient pour la plus grande partie empiriques, il a été montré que ce modèle est rigoureux thermodynamiquement pour certains cas de sorption sur des surfaces hétérogènes. La principale hypothèse sous-jacente à ce modèle est que le nombre de sites d'adsorption est largement supérieur à la quantité de soluté. Considérons la réaction de sorption suivante :



D'après la loi d'action de masse, la constante thermodynamique de réaction, à une température donnée, s'écrit :

$$K'_L = \frac{[SA_n]}{[A]^n [S]} \quad (3.7)$$

Comme précédemment, nous pouvons écrire la quantité d'adsorption maximale :

$$S_{max} = [SA_n] \left(1 + \frac{1}{K'_L \cdot [A]^n} \right) \quad (3.8)$$

Soit la relation

$$[SA_n] = \frac{S_{max} \cdot K'_L \cdot [A]^n}{(1 + K'_L \cdot [A]^n)} \quad (3.9)$$

Si $[A]^n \cdot K_L' \ll 1$, nous pouvons simplifier l'équation (I.54) :

$$[SA_n] = S_{max} \cdot K_L' \cdot [A]^n = K_F [A]^n \quad (3.10)$$

La relation non linéaire entre C et S s'écrit alors :

$$S = K_F C^n \quad (3.11)$$

avec K_F constante positive qui se rapporte à la capacité de la sorption, et n , coefficient de Freundlich se rapportant lui à l'intensité de la sorption. La sorption est directement proportionnelle à K_F et décroît non linéairement avec la concentration en solution. La figure I.9(b) reporte l'effet de la valeur de n sur l'intensité de la sorption. Cet effet dépend de la valeur de la concentration. Cette isotherme a été appliquée pour décrire la sorption sur des sols de nombreux métaux (Adhikari et Singh 2003) et composés organiques, notamment les pesticides (Xue et al. 1995). Des valeurs de n proches de 1 sont valides pour la plupart des contaminants organiques alors que de plus faibles valeurs (0,4-0,6) sont utilisées pour les métaux lourds et le phosphore. Ce modèle est utilisé souvent avec des valeurs de n inférieur à 1 (Farting et al., 2004).

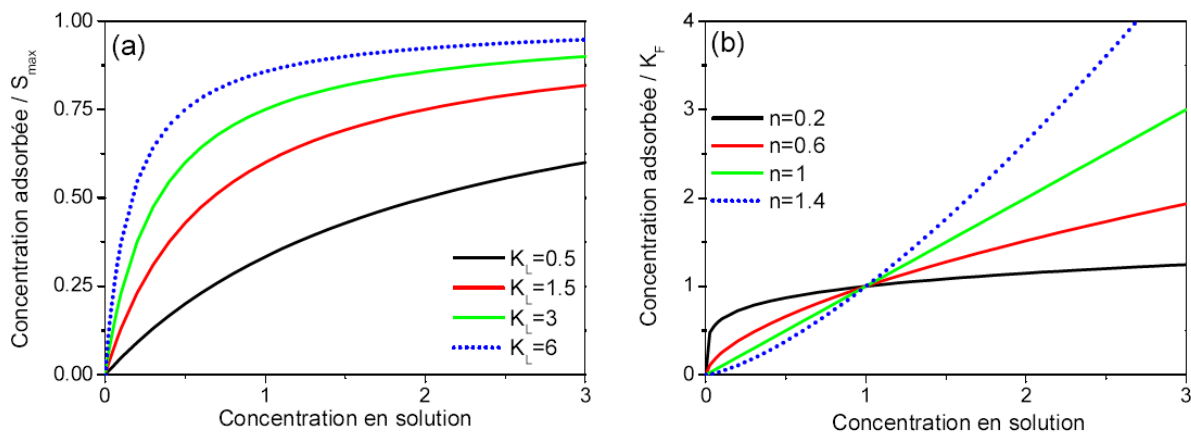


Fig. III.1 – Concentration adsorbée vs la concentration en solution en fonction de la valeur des paramètres pour l'isotherme de Langmuir (a) et l'isotherme de Freundlich (b)

(Katia Besnard, 2003).

3.4. Sorption et transport

Dans l'équation de transport des éléments, les phénomènes de sorption rajoutent un terme source et nous pouvons donc écrire la variation de la concentration en solution sous la forme suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) - \frac{\rho_S}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.12)$$

avec ici S , la masse d'éléments sorbés par unité de masse du solide (g/kg), C , la concentration en solution (g/m³), ρ_S , la masse volumique du milieu poreux et φ , la porosité.

Dans le cas d'une sorption instantanée, l'échange de soluté entre la phase mobile (fluide) et la phase immobile (solide) est rapide par rapport au transport. Dans ce cas, la variation de la concentration adsorbée est uniquement due à la variation de la concentration en solution.

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.13)$$

L'équation gouvernant le transport (III.12) peut donc être modifiée sous la forme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho_S}{\varepsilon} \frac{dS}{dC} \right) = L(C) \quad (3.14)$$

$$S = f(C) \quad (3.15)$$

On introduit alors un facteur R dit facteur de retard tel que :

$$R = 1 + \frac{dS}{dC} \frac{\rho_S}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

3.4.1. Sorption linéaire instantanée

3.4.1.1. Equation régissant le transport

L'isotherme linéaire est particulièrement attrayante pour la modélisation du devenir et du transport des contaminants : en effet, elle réduit considérablement la complexité mathématique du modèle. Dans l'hypothèse de l'équilibre local, dans le cas particulier de réactions instantanées, réversibles pour lesquelles l'utilisation d'une telle isotherme linéaire est cohérente, l'équation d'advection-dispersion est simplement modifiée en incorporant un facteur de retard constant, coefficient multiplicateur de la porosité qui modifie la vitesse

apparente du déplacement. Elle devient simplement dans le cas d'un milieu 1D homogène

$$\text{saturé à porosité constante : } R_0 \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.17)$$

Avec D_0 : coefficient dispersion locale, U : vitesse de pore du fluide et le coefficient de retard

$$R_0 \text{ constant: } R_0 = 1 + K_d \frac{\rho_s}{\varepsilon} \quad (3.18)$$

3.4.1.2. Transport en milieu homogène

Dans un milieu homogène, le transport d'un élément soumis à une sorption linéaire à l'équilibre, appelé cas idéal précédemment, est dominé par l'advection et la forme initiale du panache n'est pas modifiée. Les caractéristiques du transport d'un tel soluté réactif peuvent être simplement dérivées de celles d'un soluté inerte, en y intégrant un retard uniforme.

3.4.1.3. Transport en milieu physiquement hétérogène

Bien que l'hétérogénéité concerne de nombreux paramètres physiques des milieux géologiques, nous nous intéressons ici plus particulièrement à l'hétérogénéité liée à la porosité des milieux poreux. Ces hétérogénéités peuvent prendre différentes formes : porosité interne d'agrégats (sols agrégats), fractures dans le milieu poreux etc. Les milieux présentant ces hétérogénéités sont appelés milieux à double porosité.

Le concept de milieu à double porosité fut introduit par **Barenblatt en 1960** dans le contexte de la modélisation des réservoirs pétroliers fracturés. Un milieu poreux est dit à double porosité lorsqu'il comprend deux systèmes poreux de caractéristiques très différentes (tailles de pore, perméabilités, porosités...). On suppose que le milieu peut être séparé en deux systèmes poreux différents, chacun d'entre eux étant considéré comme un système homogène avec des propriétés hydrauliques et de transport de solutés spécifiques.

Le système à double porosité est considéré comme une superposition de ces deux systèmes sur le même volume (**Dykhuisen, 1987**). Les deux systèmes poreux agissent réciproquement en échangeant eau et solutés en fonction de la pression et des gradients de concentration. Macroscopiquement, le milieu poreux est donc caractérisé en chaque point (en temps et en espace) par deux vitesses d'écoulement, deux pressions, deux teneurs en eau et deux concentrations différentes de solutés (**Gerke and Van Genuchten, 1993**).

Dans tous les cas, cette variabilité se traduit, du point de vue de l'écoulement, par une distribution non uniforme des vitesses de pores au sein du volume poral. On peut ainsi découper le volume poral en régions de caractéristiques hydrodynamiques différentes. Des cas extrêmes peuvent se distinguer selon les modalités de ce découpage et les interférences existantes ou non entre les régions. Ainsi, (Flury et al, 1998) distinguent les phénomènes de régionalisation de l'écoulement des phénomènes d'écoulement dans les macropores.

En outre, les conséquences de cette variabilité sur le phénomène de transport de solutés sont fonction de la teneur en eau, du débit auquel s'opère l'écoulement.

3.4.2. Méthodes développées pour l'étude du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu et brefs résultats

3.4.2.1. Sorption non linéaire à l'équilibre

Dans le cas d'une sorption non linéaire le coefficient de retard local dépend de la concentration en solution. Pour une sorption de type Langmuir, il s'écrit :

$$R_L(C) = 1 + \frac{S_{max} \cdot K_L}{(1 + K_L C)^2} \frac{\rho_S}{\varepsilon} \quad (3.19)$$

Et dans le cas d'une sorption de type Freundlich :

$$R_F(C) = 1 + \frac{\rho_S}{\varepsilon} n K_F C^{n-1} \quad (3.20)$$

La figure III.2 montre l'évolution du coefficient de retard en fonction de la concentration en solution.

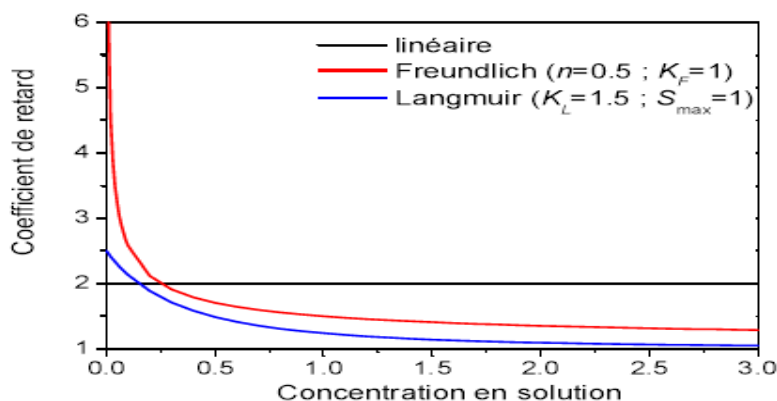


Fig. III.2 – Evolution du coefficient de retard local en fonction de la concentration en solution pour trois types d'isothermes (Katia Besnard.2003).

De nombreuses études de terrain et de laboratoires ont suggéré que l'adsorption de nombreux solutés est non linéaire (**Ball et Roberts 1991, Weber et al. 1991**).

Un nombre assez considérable de publications est consacré au transport des solutés obéissant à des isothermes de sorption non linéaires (cf. tableau III.1). Dans les études antérieures, des solutions analytiques et semi-analytiques des moments et courbes de restitution (**Vereecken et al. 2002**) ou des ondes progressives (**Bosma et van der Zee 1993b, Grundy et al. 1994**) ont été dérivées pour des milieux simplifiés. Ces solutions ne peuvent être appliquées que pour un nombre restreint de cas car elles sont contraintes par leurs conditions aux limites et des hypothèses limitées sur l'hétérogénéité du champ et les conditions de réaction. Les approches numériques sont plus rares.

(**Abulaban et Nieber 2000**), ont modélisé le transport de soluté obéissant à des isothermes de sorption non linéaires en utilisant une méthode lagrangienne de suivi de particules modifiée.

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'isotherme de Freundlich, plus communément adoptée pour décrire les processus de sorptions non linéaires.

Nous reviendrons sur les résultats publiés dans la littérature concernant l'effet de la non linéarité sur le transport. Globalement, il a été montré que les isothermes non linéaires donnent généralement de meilleurs résultats pour la représentation des effets des processus de sorption sur le transport de contaminant. Du fait de la non linéarité, les courbes de restitution ont des fronts plus abrupts, de plus longues queues de restitution et le retard du centre de masse est variable (**Weber et al. 1991**)

	Transport	dim.	hétérogénéité physique	isotherme	hétérogénéité chimique	CI	méthode	caractérisation du transport
(Abulaban et al. 1998)	Advection dispersion	2D	Homogène	Freundlich (0,5<n<1)	homogène	pulse	RWPT	BTC et moments spatiaux
(Abulaban et Nieber 2000)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (0,5<n<1)	k lognormal corrélation K-k	pulse	RWPT	BTC + moments spatiaux
(Berglund et Cvetkovic 1996)	advection	3D	K lognormale, corrél. exponentielle anisotrope	Langmuir, Freundlich, Toth....	homogène	C en solution	solution (semi) analytique	déplacement du panache, temps "d'épuration"
(Bosma et al. 1996)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n<1)	k lognormal corrélation K-k	C en solution	homogène:analyse asymptotique / hétérogène: RWPT	1 ^{er} & 2 nd moments spatiaux
(Bosma et van der Zee 1992)	advection dispersion	1D	Stratifié	Freundlich (n<1)	?	?	Ondes progressives	?
(Bosma et van der Zee 1993a)	advection dispersion	1D	Homogène	Freundlich (n<1)	k normal, corrél. exponentielle isotrope	continu	FD Crank-Nich.+Newton-Raph. iteration+ méthode des moments	effet de l'hétérogénéité sur la forme du front, sa vitesse et sa variance
(Bosma et van der Zee 1993b)	advection dispersion	1D	Homogène	Freundlich n<1, cinét. 1 ^{er} ordre	homogène	continu	solution analytique "ondes progressives s"	approximation des fronts et BTC
(Bosma et van der Zee 1995)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n<1)	k lognormal, corrél. exponentielle isotrope	continu	méthode Eulérienelagrangienne, Monte-Carlo	moments spatiaux
(Grundy et al. 1994)	advection dispersion	1D	Homogène	Freundlich (n<2) Langmuir	homogène	pulse	Approche asymptotique self similaire	Comportement à long terme
(Jaekel et al. 1996)	advection dispersion	1D	Homogène	Freundlich (n<1)	homogène	pulse	analyse asymptotique	BTC, comportement asymptotique

(Severino et al. 2000)	advection	3D	K lognormale, corrél. anisotrope	Freundlich (n<1)	homogène	Heaviside	solution analytique en 1D + approche lagrangienne	moments temporels (-> R et dispersivité équivalents) et BTC moyenne
(Sheng et Smith 1999)	advection	1D	Homogène	Freundlich Langmuir	homogène	continu / Heaviside	analyse analytique	solutions analytiques pour les équations hyperboliques de 1 ^{er} ordre
(Tompson 1993)	advection dispersion	3D	K lognormale, corrél. exponentielle isotrope	Freundlich (n=0,5) Langmuir	k (log)normal corrélation K-k	pulse	RWPT	BTC, moments spatiaux, retards
(van der Zee 1990)	advection dispersion	?	Homogène	equ.linéaire cinét. non linéaire	Deux sites	continu	solution analytique "ondes progressives s"	Solutions analytiques d'ondes progressives
(Van der Zee et Van Riemsdijk 1987)	?	?	hétérogène	non linéaire	k lognormal corrélation K-k	?	?	Formes des fronts non-fickiens front de concentration moyen
(Vereecken et al. 2002)	advection dispersion	1D	Homogène	Freundlich (n<1)	homogène	pulse	analyse asymptotique	Comportement asymptotique de la BTC et des moments temporels
(Thais paris anguela 2004)	advection dispersion	2D	Homogène	Freundlich Langmuir	homogène	pulse	RWPT	BTC et moments spatiaux
(Katia besnard 2003)	advection dispersion	1D	hétérogène	Freundlich (0,5<n<1)	k (log)normal corrélation K-k	pulse	méthode Eulériennelagrangienne, Monte-Carlo	BTC et moments spatiaux

Tableau III.1 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre

3.4.2.2. Cinétique linéaire

Des études de terrain et de laboratoire ont également suggéré que les processus de sorption étaient cinétiquement contrôlés (**Ptacek et Gillham 1992, Vereecken et al. 1999**).

De nombreux modèles mathématiques ont été développés pour étudier les processus de sorption linéaire cinétiquement contrôlés. Le tableau III.2 donne une idée des travaux effectués sur l'effet d'une sorption cinétique linéaire sur le transport de soluté. Des solutions analytiques et semi-analytiques avec des applications limitées ont été dérivées : (**Cvetkovic et Dagan 1994**), (**Rubin et al. 1997**) ont utilisé une approche lagrangienne ; (**Huang et Hu 2001**) et (**Reichle et al. 1998**) ont appliqué une approche par perturbations. (**Vereecken et al. 2002**) ont analysé le comportement asymptotique du panache de soluté et (**Liu et al. 2000**) ont appliqué la technique "generalized integral transform". L'algorithme du suivi de particules a été modifié pour traiter des réactions cinétiques de sorption. De nombreuses méthodes ont été développées pour incorporer analytiquement les effets de la cinétique de sorption dans les modèles de suivi de particules. Pour formuler les cinétiques de sorption, (**Selroos et Cvetkovic 1992**) ont résolu l'équation de conservation de la masse et l'équation cinétique appropriées à une ligne de courant donnée dans le domaine de Laplace alors que (**Michalak et Kitadinis 2000**), ont modélisé le processus de sorption par un processus stochastique dans lequel les particules sont alternativement en phase liquide et sur la phase solide. Dans ce cas, (**Parzen 1962**) a en effet montré que le processus stochastique de sorption est équivalent à une chaîne de Markov, homogène continue dans le temps, à deux états d'espaces. Cette chaîne est totalement définie par les probabilités de transition entre toute combinaison de deux états. (**Van Kooten 1996**) a également utilisé la nature stochastique du processus cinétique d'ordre 1 pour déterminer une solution analytique de la sorption cinétique, incorporée ensuite dans un code numérique de transport. Ces méthodes ne peuvent pas être combinées avec les méthodes tenant compte de la non linéarité de la sorption décrites précédemment car l'hypothèse sous-jacente des méthodes traitant de la cinétique est la linéarité du processus de sorption.

3.4.2.3. Cinétique non linéaire

Le nombre d'études consacrées au transport de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire sont beaucoup plus rares. Le tableau III.3 répertorie les études que nous avons trouvées dans la littérature.

Les solutions approximatives analytiques s'intéressent principalement à la vitesse du front et à la forme des ondes progressives (Simon et al. 1997). (Serrano 2003) présente des solutions analytiques approximatives de la distribution spatio-temporelle par une méthode de décomposition en séries et (Jaekel et Vereecken 2002) ont analysé le comportement du panache de soluté par une méthode asymptotique. Les approches numériques sont uniquement eulériennes. Seule l'étude de (Strivastava et Brusseau 1996) associe l'effet de l'hétérogénéité du milieu à celui de la réaction de sorption mais elle ne présente pas de paramètres effectifs.

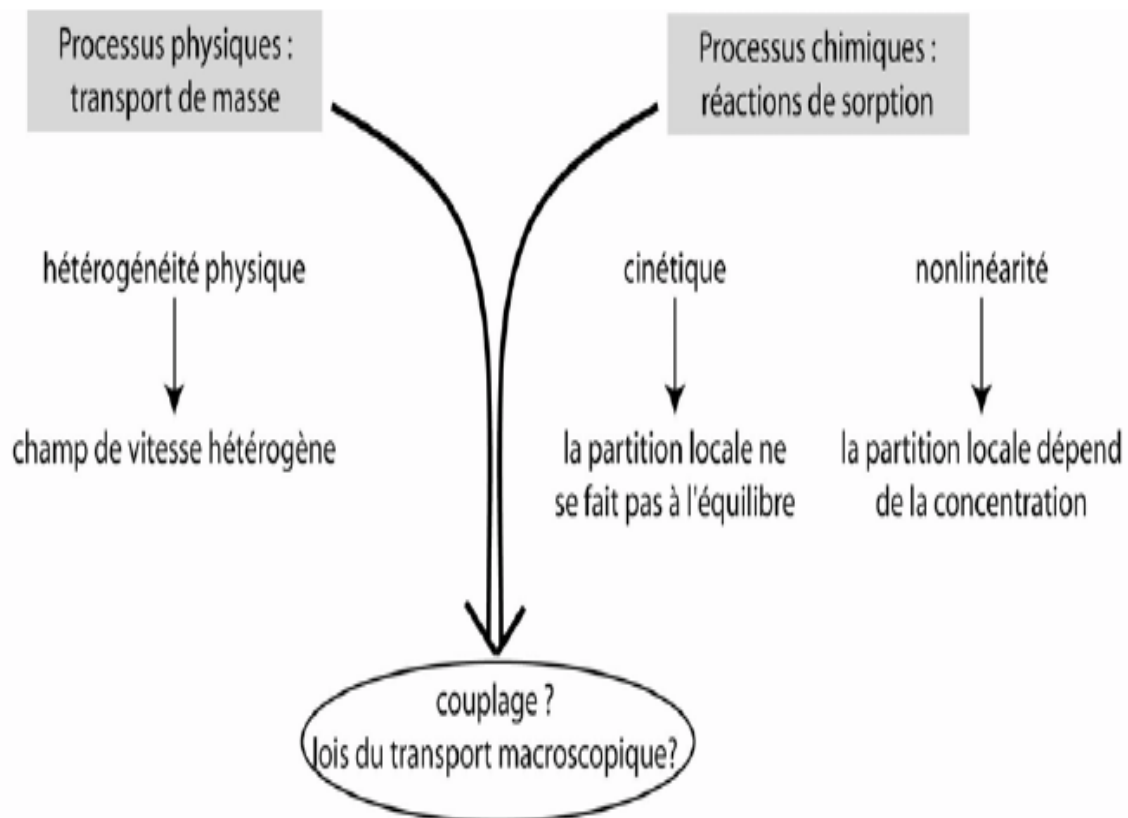


Fig. III.3– couplage lois de transport – processus chimiques(Katia Besnard, 2003)

	processus de transport	dim.	hétérogénéité physique	hétérogénéité chimique	Conditions initiales	Méthode de résolution	caractérisation du transport
(Valocchi 1989)	advection	1D	homogène	homogène	pulse / continu	RWPT sorption = stochastique	BTC
(Cvetkovic et Shapiro 1990)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope / stratifié	α , k aléatoires, corrélés avec K	pulse	analyse stochastique, approche lagrangienne, domaine de Laplace	BTC, expressions analytiques du flux de masse à x donné
Selroos et Cvetkovic 1992)	advection	2D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope	homogène	pulse	RWPT ; Lagrangian (streamline + Laplace)	BTC, temps d'arrivée
(Dagan et Cvetkovic 1993)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope		pulse	approche lagrangienne	expression analytique des 3ers moments spatiaux + qqes résultats asymptotiques
(Quinodoz et Valocchi 1993)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	RWPT (sorption = stochastique)	expression analytiques des trois premiers moments spatiaux
(Burr et al. 1994)	advection dispersion	3D	K lognormale, corrélation exponentielle anisotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse	algorithme LTG	1 ^{er} et 2 nd moments spatiaux, retard en vitesse, retard en temps d'arrivée
(Cvetkovic et Dagan 1994)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	approche lagrangienne	moments spatiaux et temporels
(Hu et al. 1995)	advection dispersion	3D/2D	K lognormale, corrélation isotrope, dispers. anisotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse + S initial	approche stochastique eulérienne	distribution spatiale + 1 ^{er} , 2 nd et 3 ^e moments spatiaux
(Xu et Brusseau 1996)	advection dispersion	1D	homogène	aléatoire	Cinit et S init non nuls	semi-analytique : transformation Laplace, petites perturbations	distributions spatiale et temporelle
(van Kooten 1996)	advection dispersion	3D	K hétérogène, dispersivité hétérogène	homogène	Cinit et S init non nuls / continue	analyse stochastique	expressions analytiques de C et S
(Espinoza et Valocchi 1997)	advection dispersion	1D	homogène	distribution des sites réactifs selon Bernouilli	pulse	approche par petites perturbations aléatoires	expressions analytiques des moments spatiaux
(Hassan et al. 1997)	advection dispersion	2D	fractal	k fractal, corrélation K-k	pulse	FD + RWPT	distribution spatiale + 1 ^{er} , 2 nd et 4 ^e moments spatiaux
(Rubin et al. 1997)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope	homogène	pulse	semi-analytique : transformation	moments temporels

						Laplace, approche lagrangienne	
(Reichle et al. 1998)	advection dispersion	?	double porosité, coeff. variable, vitesse homogène	α et k variables, corrélations	pulse	approche par perturbation	paramètres effectifs: vitesse, dispersion, skewness
(Hassan et al. 1998)	advection dispersion	2D	K fractal, porosité fractale corrélée à K	k fractal, corrélation K-k	pulse	RWPT	moments spatiaux
(Fiori et Bellin 1999)	advection	3D	K lognormale, corrélation exponentielle ou gaussienne, anisotrope	homogène	pulse	analyse non-ergodique de 1er ordre ; approche lagrangienne	
(Mishra et al. 1999)	advection	1D	homogène	alpha et k variables, corrélations	pulse	"recursion formulation"	BTC
(Vereecken et al. 1999b)	advection dispersion	1D	homogène	1 site / 2 sites	pulse	analyse asymptotique	relations analytiques entre la pente de log(BTC) et paramètres du milieu
(Liu et al. 2000)	advection dispersion	1D	U, D fonctions de x et t	paramètres chimiques variables dans l'espace	?	technique généralisée de transformation d'intégrale	BTC
(Michalak et Kitanidis 2000)	advection dispersion	2D	homogène	homogène	pulse avec ou sans soluté déjà adsorbé	RWPT	1 ^{er} et 2 nd moments spatiaux
(Huang et Hu 2001)	advection dispersion	2D	double porosité / K lognormale, corrélation gaussienne isotrope	k aléatoire, corrélation K-k	pulse	approche eulérienne par perturbation, de 1 ^{er} ordre, non locale	distribution spatiale, moments spatiaux
(Sanchez-Vila et Rubin 2003)	advection dispersion	2D/3D	K lognormale, corrélation exponentielle isotrope / fluxradial ou longitudinal	k aléatoire, corrélation K-k		approches déterministe et stochastique	moments temporels, moments conditionnels

Tableau III.2 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique linéaire

	transport	dim.	hétérogénéité physique	Chimie	CI	méthode	caractérisation du transport
(Bajracharya et Barry 1993)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique S-shape / Cinétique Freundlich / 2 sites	continu	mixing cell	C(x,t)
(Brusseau 1995)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique Freundlich + transformation + deux sites		Différence finies Crank Nicholson	Courbes de restitution
(Jaekel et Vereecken 2002)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique Freundlich, désorption non linéaire	pulse	Analyse asymptotique	Vitesse, queue BTC...
(Serrano 2003)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique Freundlich non réversible / équilibre Freundlich / équilibre Langmuir / cinétique linéaire / cinétique non linéaire	pulse	Décomposition analytique	C(x,t)
(Simon et al. 1997)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique Freundlich ($0 < n < 1$) / Cinétique Langmuir	continu	solution analytique des ondes progressives	vitesse asymptotique du front et forme des ondes progressives
(Srivastava et Brusseau 1996)	advection dispersion	2D	K lognormale, corrél. exponentielle anisotrope + double porosité	Equilibre linéaire / Cinétique linéaire / équilibre Freundlich / cinétique Freundlich + 2 sites	fini	MMC + technique de Galerkin	moments spatiaux, moments temporels, BTC
(van der Zee 1990)	advection dispersion	1D	Homogène	Cinétique Freundlich ($0 < n < 1$) / cinétique Langmuir + 2 sites	continu	solution analytique des ondes progressives	Position du front, épaisseur du front

Tableau III.3 – Synthèse des travaux traitant du transport de soluté soumis à une sorption cinétique non linéaire

3.5. Conclusion:

Les processus de sorption représentent une grande variété de mécanismes au niveau moléculaire. Nous avons présenté les principales relations exprimant la masse de soluté sur la phase solide en fonction de la masse en solution généralement utilisées dans la modélisation du transport d'éléments s'adsorbant sur le milieu.

Un terme de variation de la masse adsorbée sur la phase solide peut être ajouté dans l'équation d'advection- dispersion pour prendre en compte les processus de sorption. Si les relations linéaires entre la masse sur la phase solide et la masse en solution facilitent le traitement mathématique, il a été montré qu'elles ne permettent pas de décrire de façon satisfaisante le transport des contaminants. Des études ont montré que les processus de sorption sont plutôt non linéaires et/ou cinétiquement contrôlés.

Le transport de contaminants dans les milieux souterrains résulte donc de l'interaction de processus physico-chimiques avec l'hétérogénéité du milieu. Lorsque l'on tient compte de l'hétérogénéité, les équations macroscopiques du transport doivent être déduites en appliquant les méthodes de changement d'échelle.

Le transport de soluté linéairement interactif avec le milieu est décrit par une superposition du mouvement d'entraînement par l'eau et de l'interaction proprement dite. Le panache de molécule du traceur réactif suit exactement les mêmes chemins que ceux du panache du traceur de l'eau, mais il est plus étalé dans le temps et retardé en une position donnée de l'espace, en raison de l'interaction.

Dans ce type de transport réactif, la complexité vient de l'interaction entre l'hétérogénéité du milieu, la non linéarité et la non instantanéité de la réaction chimique.

Chapitre 4

*Modélisation numérique du transport en milieux
poreux*

4. Introduction :

Le principe d'un modèle est de remplacer un système complexe par un objet ou opérateur simple reproduisant les aspects ou comportements principaux de l'original (ex : modèle réduit, maquette, modèle mathématique ou numérique, modèle de pensée ou raisonnement). Dans la nature, les systèmes et phénomènes physiques les plus intéressants sont aussi les plus complexes à étudier. Ils sont souvent régis par un grand nombre de paramètres non-linéaires interagissant entre eux (la météorologie, la turbulence des fluides...).

L'objectif de ce chapitre est de présenter la modélisation de transport d'un soluté inerte et /ou réactif en phase aqueuse suivant l'approche continue, dans une colonne à lit fixe. Cette modélisation se fait d'abord en milieu poreux homogène en suite en milieu poreux hétérogène.

On distingue deux types de solutés : le premier inerte vis-à-vis du milieu, il suit uniquement le chemin des molécules de l'eau, on dit c'est un traceur de l'eau ou un traceur inerte. L'autre type de soluté est interactif avec le milieu. Il est transporté par le mouvement global de l'eau mais il est retardé en raison de la rétention par le solide et par les transferts éventuels.

4.1. De la modélisation à la simulation numérique

Les différentes étapes pour modéliser un système complexe :

- Recherche d'un modèle mathématique représentant la physique. Mise en équation ;
- Elaboration d'un maillage. Discrétisation des équations de la physique ;
- Résolution des équations discrètes (souvent systèmes linéaires à résoudre) ;
- Transcription informatique et programmation des relations discrètes ;
- Simulation numérique et exploitation des résultats.

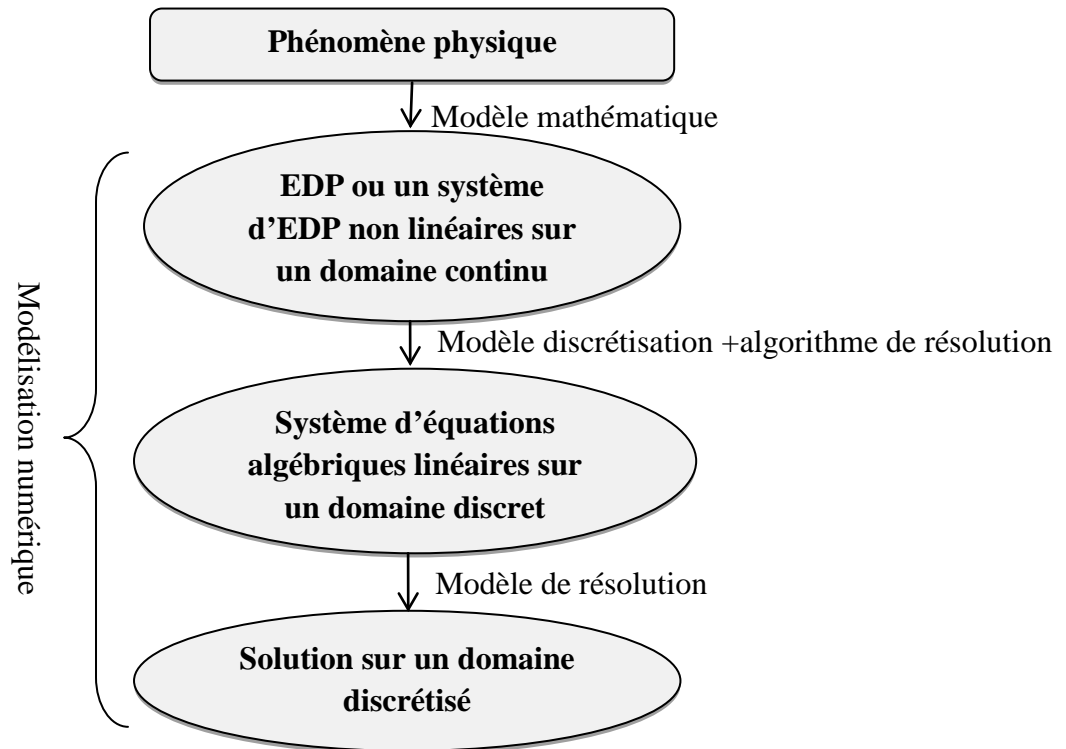


Figure.IV.1. Organigramme explicatif du principe du calcul numérique.

Le chercheur peut être amené à intervenir sur l'une ou plusieurs de ces différentes étapes.

4.2. Classification et propriétés des schémas numériques

4.2.1. La discrétisation spatiale

Les différences finies, les volumes finis et les éléments finis, sont les différentes classes de méthodes numériques de résolution du système EDP. Ces méthodes permettent de calculer des concentrations, des températures ainsi que les fonctions d'états dans des milieux bien définis (Wiley, Chiche.1990).

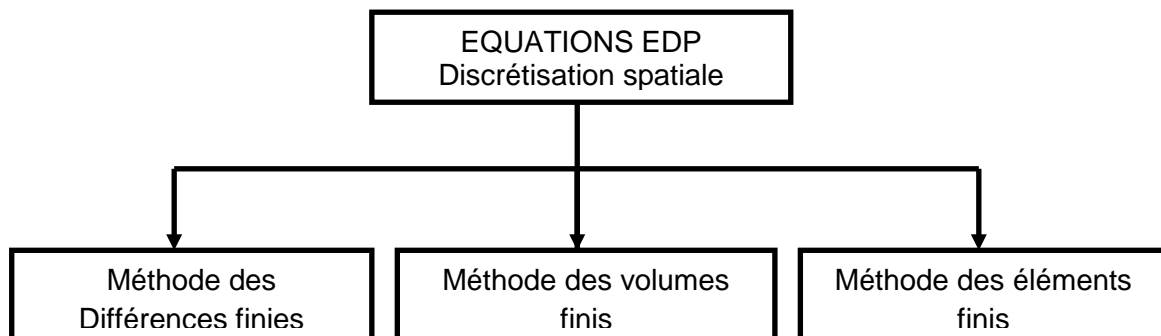


Figure. IV.2. Organigramme de classification des schémas numériques (A.MAHER,2005)

Les équations de transport dans les milieux poreux sont des équations différentielles partielles de second ordre. Les équations différentielles peuvent être résolues soit par des méthodes analytiques, soit par des méthodes numériques. Pour notre cas, nous avons adopté la méthode numérique des volumes finis.

4.2.1.1. La méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis est, de nos jours, la méthode la plus utilisée pour résoudre numériquement les différents systèmes d'équation aux dérivées partielles. Cette méthode est basée sur la discrétisation intégrale des équations et nécessite la subdivision du domaine en un nombre de volumes finis. L'intégrale est applicable localement sur chaque volume et conserve la même valeur dans chaque cellule de calcul. Dans ce qui suit nous citons le principe de cette méthode.

Sa mise en œuvre est simple si les volumes élémentaires ou "volumes de contrôle" (Figure.IV. 3) ont des rectangles en 2D ou des parallélépipèdes en 3D. Cependant, la méthode des Eléments Finis permet d'utiliser des volumes de forme quelconque et donc de traiter des géométries complexes, contrairement aux différences finies (Vivek V. Renarde, 2002).

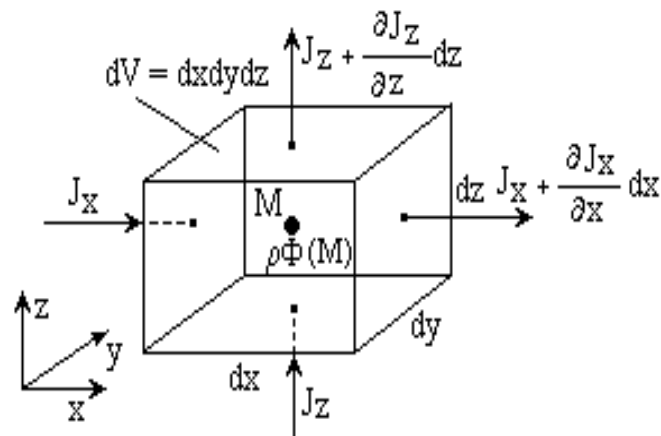


Figure. IV.3 Volume de contrôle

4.2.1.2. Volumes Finis pour une loi de conservation ou un bilan

Considérons une loi de conservation d'une grandeur physique w dans une maille de volume de contrôle faisant intervenir un flux $F(w)$ et un terme source $S(w)$. Son expression sous forme intégrale :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \omega d\Omega + \int_{\Omega} \operatorname{div} F(\omega) d\Omega = \int_{\Omega} S(\omega) d\Omega \quad (4.1)$$

Appelons (A) la surface de la maille, de normale extérieure η . Le théorème d'Ostrogradski conduit à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \omega d\Omega + \oint_A F \cdot n dA = \int_{\Omega} S d\Omega \quad (4.2)$$

4.2.1.3. Les différentes étapes de la méthode des volumes finis mise en œuvre

- Le domaine de calcul est discrétisé en un nombre fini de points (les nœuds du maillage), autour desquels on définit des volumes élémentaires (Figure.IV.3) ;
- Les équations modèles, sous forme conservative, sont intégrées sur chaque volume de contrôle (VC) ;
- Les intégrales sur un volume de contrôle en un nœud donné sont évaluées en approchant la variation de F par des profils ou des lois d'interpolation entre les nœuds voisins du point considéré ;
- Écriture des équations algébriques en fonction des valeurs de F aux nœuds du maillage ;
- Résolution du système algébrique linéaire obtenu.

L'intégrale $\oint_A \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dA$ représente la somme des flux à travers chaque face de la maille. Le flux est supposé constant sur chaque face, l'intégrale se ramène à une somme discrète sur chaque face de la maille.

La discrétisation spatiale revient à calculer le bilan des flux sur une maille élémentaire. Ce bilan comprend la somme des contributions évaluées sur chaque face de la maille. La manière dont on approche les flux numériques en fonction de l'inconnue discrète détermine le schéma numérique.

Explicitons maintenant le terme de dérivée temporelle. Un élément fondamental de la discrétisation en volumes finis est de supposer que la grandeur w est constante dans chaque maille et égale à une valeur approchée de sa moyenne sur la maille ou bien à sa valeur au centre de la maille (**Vivek V. Renarde, 2002**).

4.2.2. Discrétisation temporelle

Le terme de dérivation en temps est évalué au moyen d'une méthode numérique d'intégration d'équation différentielle (Runge-Kutta, Euler explicite ou implicite, Adams Bashforth ...) et fait intervenir un pas de temps d'intégration Δt . Ce dernier peut être constant ou variable. Pour fixer les idées, on écrira la formulation avec une méthode d'Euler explicite. Notons Δw l'incrément de la grandeur w entre deux itérations temporelles successives

La dérivée partielle par rapport au temps s'exprime sous la forme (**Kovacs Y.1988**):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nu \frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} + (1 - \nu) \frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i+1}^n}{\Delta t} \quad (4.3)$$

ν étant un paramètre appartenant à l'intervalle $[0 ; 1]$. L'expression la plus générale de la dérivée de f par rapport à x est donnée par (**Kovacs 1988**) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial X} = & \alpha_3 \frac{\alpha_1 [f_{i+1}^{n+1} - f_i^{n+1}] + (1 - \alpha_1) [f_i^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}]}{\Delta X} \\ & + (1 - \alpha_3) \frac{\alpha_2 [f_{i+1}^n - f_i^n] + (1 - \alpha_2) [f_i^n - f_{i-1}^n]}{\Delta X} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Les schémas numériques existant dépendent essentiellement des valeurs des coefficients α_1 , α_2 et α_3 qui sont classés dans le tableau ci-dessous (**A.MAHER, 2005**):

Pondération		Schéma
$\alpha_3 = 0$		Explicite
$\alpha_3 = 0.5$		Implicite centré dans le temps
$\alpha_3 = 1$		Totalement implicite
$\alpha_1 = 1$	$\alpha_2 = 1$	Progressif
$\alpha_1 = 0.5$	$\alpha_2 = 0.5$	Centré
$\alpha_1 = 0$	$\alpha_2 = 0$	Régressif
$\alpha_1 = 1$	$\alpha_2 = 0$	Mixte décentré

Tableau IV.1. Les différents schémas numériques (A.MAHER, 2005)

4.2.3. Transport du soluté interagissant linéairement avec le milieu poreux :

Le transport de substances réactives en milieux poreux est décrit classiquement par l'équation d'écoulement advectif-dispersif de l'eau, à laquelle est ajouté un terme représentant l'échange de matière avec la matrice solide. Qu'il s'agisse d'études réalisées à l'échelle du terrain ou à l'échelle chromatographique, le tenseur de dispersion utilisé dans l'équation de transport pour une espèce réactive est supposé identique à celui de l'eau.

On expose ci-dessous la description du transport de substances réactives à partir du transport de l'eau. Nous nous limiterons au cas d'équilibre d'adsorption linéaire, et nous distinguerons deux types de modélisation de l'écoulement unidirectionnel : le modèle multidimensionnel et le modèle unidirectionnel.

4.2.3.1. Modèle mathématique du transport de l'eau : Equation d'Advection – Dispersion Fickienne (EADF)

On néglige le terme de diffusion moléculaire dans l'expression du coefficient de dispersion. On considère également que la diffusion moléculaire est négligeable devant la dispersion mécanique.

Suivant l'approche des milieux continus, le lit fixe est réparti en deux phases distinctes : la phase mobile occupant l'espace externe aux grains, de la fraction volumique ε , et la phase stationnaire de la fraction volumique $(1-\varepsilon)$.

Le transport de l'eau est décrit par le bilan de transport d'un traceur inerte. C'est la résultante de deux composantes, le premier est l'advection (écoulement piston idéal), la seconde est la dispersion qui écarte les molécules du soluté du mouvement piston.

Le mouvement global d'un traceur inerte est alors décrit par un modèle dit piston avec dispersion axiale, où l'écoulement est décrit par un flux advectif auquel est ajouté un flux de dispersion suivant la loi de FICK.

L'équation de transport s'obtient à partir du bilan de matière dans une tranche de milieu d'épaisseur dx et de section droite A , l'écoulement est unidimensionnel suivant la direction x (directions longitudinales) comme le montre la fig.IV.4.

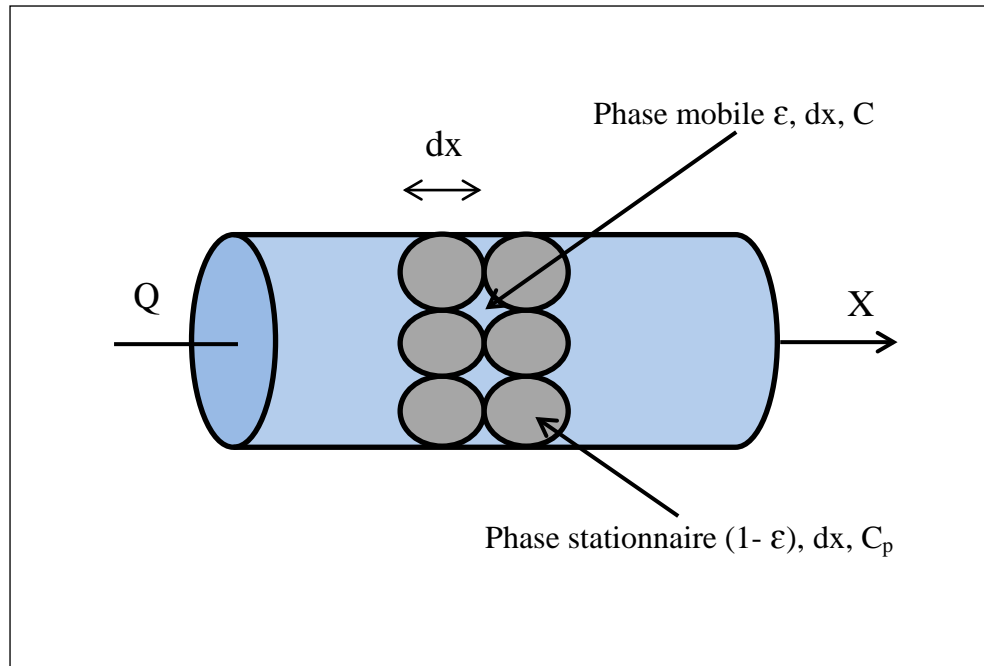


Figure.IV.4. Répartition d'un milieu poreux suivant l'approche continue (Semra 2003).

Le bilan s'écrit:

$$\begin{pmatrix} \text{Flux} \\ \text{Entrant} \\ \text{(E)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Flux} \\ \text{Sortant} \\ \text{(S)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{Accumulation} \\ \text{en phase fluide} \\ \text{(ACC)} \end{pmatrix}$$

Flux advectif : $UA\varepsilon C$

Flux dispersif : $-D_L \frac{\partial C}{\partial x} A\varepsilon$

Où ;

U : vitesse d'écoulement en (m/s) ; A : section d'écoulement (m²)

C : concentration de soluté dans la phase mobile (mol/L)

ε : porosité du milieu

D_L : le coefficient de diffusion (m²/s)

$$\begin{array}{l} \text{Flux entrant (E)} = \text{flux sortant (S)} + \text{accumulation en phase fluide (Acc)} \\ \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\ UA\varepsilon C|_x - D_L A\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x}|_x = UA\varepsilon C|_{x+dx} - D_L A\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+dx} + \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon A C dx) \end{array} \quad (4.5)$$

$$UA\varepsilon C|_x - UA\varepsilon C|_{x+dx} = D_L \frac{\partial C}{\partial x} \varepsilon A|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \varepsilon A|_{x+dx} + \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon A C dx)$$

$$UC|_x - UC|_{x+dx} = D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+dx} + \frac{\partial}{\partial t} (C dx)$$

$$\text{Sachant que : } C|_{x+dx} = C|_x + \frac{\partial C}{\partial x} dx$$

On remplace dans l'équation précédente après réarrangement on obtient le bilan :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.6)$$

L'équation différentielle (4.6) représente l'équation d'advection dispersion fickienne pour un traceur inerte (EADF), sa solution est de la forme $C=f(x, t)$.

4.2.3.2 Solution analytique de l'EADF:

Parmi les nombreux auteurs ayant travaillé sur la solution de l'EADF, on cite Otaga et Banks (**Ogata et Banks, 1961**). Van Genuchten et Alves (**Van Genuchten et Alves, 1981**) offrent une large liste de modèles mathématiques (différents types de conditions initiales et aux limites) avec les programmes informatiques permettant le calcul de la solution à l'équation de transport unidimensionnel.

On présente l'exemple du cas simple d'un milieu semi illimité en rappelant les conditions initiales et aux limites (**Zheng et Bennett, 1990**) :

$$C(x,0) = 0 ; \quad C(0,t) = C_0$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(\infty, t) = 0$$

La distribution de concentration s'écrit :

$$\frac{C(X, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{X - Ut}{\sqrt{4D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{XU}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{X + Ut}{\sqrt{4D_L t}} \right) \right] \quad (4.7)$$

4.2.3.3. Ecoulement advectif-dispersif d'un soluté dans un milieu poreux homogène

Le mouvement d'un adsorbat dans un milieu poreux est représenté par équation advectif-dispersif. De même manière que pour le traceur de l'eau l'équation de l'adsorption est obtenue à partir de bilan de matière sur une tranche de milieu d'épaisseur dx .

L'accumulation dans ce transport à travers un milieu poreux présent dans les deux phases, dans la phase stationnaire (sur la surface de grain C_p) et la phase mobile (entraîné par le fluide C) suivant cette expression.

$$\text{Acc} = \frac{\partial}{\partial t}(CA\epsilon dx) + \frac{\partial}{\partial t}[(1-\epsilon)AC_p dx] \quad (4.8)$$

Donc le bilan de matière de soluté s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{array}{ccccccc} \mathbf{E} & = & \mathbf{S} & + & \mathbf{Acc} & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ UA\epsilon C|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \epsilon A|_x & = & UA\epsilon C|_{x+dx} - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \epsilon A|_{x+dx} & + & \frac{\partial}{\partial t}(CA\epsilon dx) + \frac{\partial}{\partial t}[(1-\epsilon)AC_p dx] & & \end{array} \quad (4.9)$$

Où ;

C_p est la concentration en phase stationnaire à la surface de grain en mol/mL.

$$UA\epsilon C|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \epsilon A|_x = UA\epsilon C|_{x+dx} - D_L \frac{\partial C}{\partial x} \epsilon A|_{x+dx} + \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon AC|_x) + \frac{\partial}{\partial t}[(1-\epsilon)AC_p dx]$$

$$UC|_x - D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_x = UC|_{x+dx} - D_L \frac{\partial C}{\partial x}|_{x+dx} + \frac{\partial C}{\partial t} dx + \frac{\partial (1-\epsilon)}{\partial t} C_p dx \quad (4.10)$$

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C_p}{\partial t} \left[\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right] = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.11)$$

L'équation (4.11) représente le bilan général d'équation advection dispersion du transport réactif.

Dans le cas d'équilibre local et d'adsorption non linéaire en milieu homogène nous considérons que la concentration à la surface de grain C_p varie selon le modèle de Freundlich.

$$C_p = \rho.S = \rho.k_f.C^n \quad (4.12)$$

S Concentration en phase solide, (masse de soluté / masse de solide).

ρ Masse volumique du solide, (masse de solide / volume apparent du solide).

K_f Coefficient de distribution entre la concentration en phase solide et la concentration en phase fluide, (volume de fluide /masse de solide).

n Coefficient de freundlich.

L'équation (4.11) devient :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C^n}{\partial t} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho k_f = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.13)$$

Sachant que $df^n = n f^{n-1} \cdot f'$ donc $\frac{\partial C^n}{\partial t}$ peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C^n}{\partial t} = n \cdot C^{n-1} \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$

k_f est appelé coefficient de distribution de Freundlich.

D'où l'équation différentielle 4.13 devient comme suit :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \left[1 + n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_f \rho C^{(n-1)} \right] = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.14)$$

L'équation (4.14) représente l'équation de transport d'un soluté réactif dans un milieu poreux homogène.

4.3. Ecoulement advectif dispersif dans un milieu poreux physiquement hétérogène :

4.3.1. Introduction de l'hétérogénéité physique dans l'équation du transport :

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une forte hétérogénéité. En termes d'écoulements d'eau, une forte variabilité spatiale de la conductivité hydraulique entraîne une forte variabilité spatiale des vitesses d'écoulements et la création de chemins préférentiels. Etant donnée l'ampleur de l'hétérogénéité, il semble logique de supposer que le transport de contaminants, inertes ou réactifs, ne peut pas être compris sans considérer les écoulements et leurs relations avec l'hétérogénéité du milieu.

L'une des principales conséquences de l'hétérogénéité physique est qu'elle peut conduire à des variations significatives des vitesses du fluide sur de courtes distances et créer des chemins préférentiels (**Katia Besnard, 2003**). Comme nous l'avons vu, le gradient hydraulique est le principal moteur du mouvement d'eau souterraine (loi de Darcy) et la vitesse du fluide est directement proportionnelle à la perméabilité.

Si la valeur de la perméabilité varie d'un ordre de grandeur entre deux endroits très proches, alors, pour un même gradient hydraulique, les vitesses varieront du même ordre de grandeur. Ainsi l'existence d'une variabilité spatiale des conductivités hydrauliques entraîne une variabilité spatiale du champ de vitesse (**Adrienne Yra.2006**).

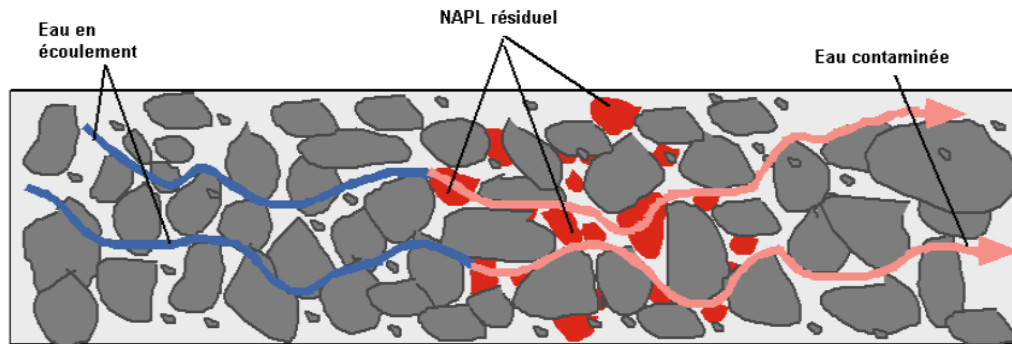


Figure IV.5 : Dissolution des amas piégés de NAPL (Adrienne Yra.2006).

Trois approches sont généralement utilisées pour décrire l'hétérogénéité du milieu : approche stochastique, approche "milieu stratifié" et approche "double porosité".

Dans un milieu stratifié, on fait l'hypothèse que le milieu poreux est composé d'un certain nombre de couches horizontales dont les propriétés physiques tel que la perméabilité, la conductivité hydraulique, le champ de vitesse et la dispersion sont différents. (**Katia Besnard.2003 ; Adrienne Yra.2006**).



Figure IV.6- milieu hétérogène modèle (Adrienne Yra.2006).

Le bilan de matière de l'adsorbat est obtenu à partir du bilan général dans le cas homogène est le même dans le cas hétérogène, en introduisant seulement la notion de l'hétérogénéité physique et on prenant en compte la variabilité spatiale du champ de vitesse et de dispersion dans l'élément de volume considéré :

$$U = U(x) \quad (4.15)$$

$$D_L = D_L(x) \quad (4.16)$$

On remplace l'équation (4.15) et (4.16) dans l'équation générale de transport de réactif (4.14) on obtient :

$$U(x) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \left[1 + n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) k_f \rho C^{(n-1)} \right] = D_L(x) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.17)$$

L'équation (4.17) c'est l'équation de transport d'un soluté dans un milieu physiquement hétérogène.

4.3.2. Résolution numérique de l'équation de transport en milieu hétérogène :

L'équation différentielle (4.17) est une équation différentielle partielle de second ordre, qui peut être résolue soit par des méthodes analytiques, soit par des méthodes numériques. Pour notre cas, nous avons adopté la méthode numérique des volumes finis.

$$U(x) \frac{\partial C}{\partial x} + \left[1 + n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho k_f C^{n-1} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = D_L(x) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.18)$$

Il est fréquent lors de résolution numérique d'équations différentielles partielles d'utiliser les grandeurs adimensionnelles. Il s'agit de choisir pour chaque variable son dimensionnement. On obtient alors une équation aux variables réduites ou adimensionnelles.

Nous dirons que l'équation est mise sous forme adimensionnelle. Nous définissons ainsi les paramètres adimensionnels suivants que nous avons choisis pour notre résolution :

4.3.3. Adimensionnement des paramètres de l'équation différentielle

1. Un temps adimensionnel

$$t^* = \frac{t}{L/U} \implies t = \frac{L}{U} t^* \implies \partial t = \frac{L}{U} \partial t^* \quad (4.19)$$

2. Une coordonnée adimensionnelle

$$\begin{aligned} X = \frac{x}{d_p} &\implies x = X d_p \implies \partial x = d_p \partial X \implies \partial x^2 = \partial (d_p X)^2 \\ &\implies \partial x^2 = d_p^2 \partial X^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

3. Des concentrations adimensionnelles

$$\begin{aligned}
 C^* = \frac{C}{C_0} &\implies C = C^* C_0 \implies \frac{\partial C}{\partial X} = C_0 \frac{\partial C^*}{\partial X} \implies \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = C_0 \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \\
 \frac{\partial C}{\partial t} &= C_0 \frac{\partial C^*}{\partial t} \\
 \implies \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} &= C_0 \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \tag{4.21}
 \end{aligned}$$

Avec ces définitions, l'équation (4.18) peut être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{1}{dP} \frac{\partial C^*}{\partial X} + \frac{1}{L} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} \left[1 + n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho K_f C_0^{n-1} C^{*n-1} \right] = \frac{D_L}{dp^2 U} \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \tag{4.22}$$

$$\frac{1}{dP} \frac{\partial C^*}{\partial X} + \frac{1}{L} \frac{\partial C^*}{\partial t^*} [1 + K_d C^{*n-1}] = \frac{D_L}{dp^2 U} \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \tag{4.23}$$

Avec

$$K_d = n \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho K_f C_0^{n-1} \tag{4.24}$$

Dans cette partie on résout l'équation du transport dans le cas hétérogène, on prend en compte l'hétérogénéité de la diffusion, de la porosité et de la vitesse d'écoulement. Pour la discrétisation en espace on va utiliser la méthode des volumes finis.

Dans la suite, reprenons la notation des variables dimensionnelles uniquement pour éviter un encombrement de l'écriture des équations. Nous nous rappellerons à tout instant qu'il s'agit des grandeurs réduites. La modélisation numérique de l'équation différentielle adimensionnelle suit les étapes suivant l'organigramme :

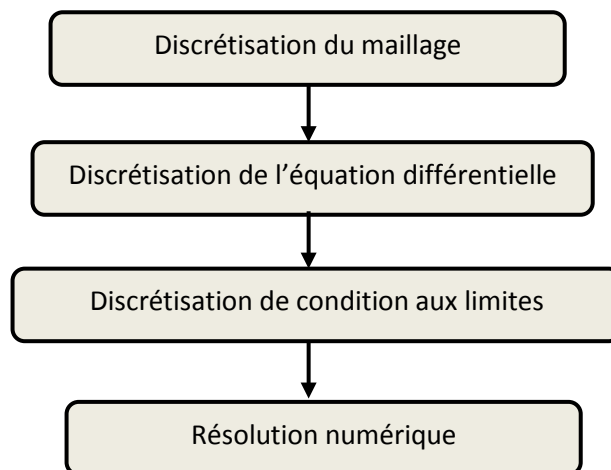


Figure. IV.7. Organigramme de la résolution numérique d'une équation différentielle

4.3.4. Discrétisation de domaine

On se basant sur l'approche milieu stratifié (Katia Besnard.2003 ; Adrienne Yra.2006) on prend un milieu poreux hétérogène composé de deux milieux (A) et (B) dont les propriétés physique différents (diffusion, vitesse d'écoulement). On choisit d'évaluer la diffusion au point de contact (i) entre les deux milieux en faisant une moyenne harmonique, tandis que pour la vitesse en faisant une moyenne mathématique (Leila Amir, 2008).

$$D(i) = \frac{2 D(i+1) D(i-1)}{D(i+1) + D(i-1)} \quad (4.25)$$

$$U(i) = \frac{U(i+1) + U(i-1)}{2} \quad (4.26)$$

A) Suivant X

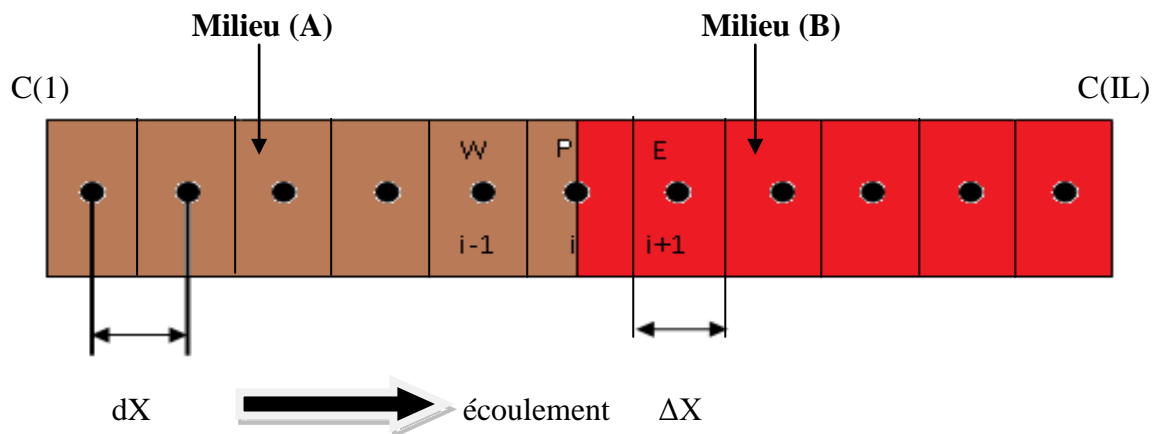


Figure.IV.8. Discrétisation de domaine

- 1) $X = 0$ on pose $i = 1$
 $X = 1$ on pose $i = IL$

- 2) $\Delta X(1) = 0$

$$2 \leq i \leq IL-1 \quad \Delta X(i) = \frac{1}{IL-2}$$

- 3) $dX(1)$: distance entre le point 1 et 2 suivant X;
 $dX(2)$: distance entre les points 2 et 3 suivant X.

$$1 \leq i \leq IL-1 \quad dX(i) = \frac{\Delta X(i) - \Delta X(i-1)}{2}$$

$dX(IL-1)$: distance entre le point IL-1 et IL suivant X

4) Coordonné du point P

$$X_p(1) = 0$$

$$2 \leq i \leq IL: X_p(i) = X_p(i-1) + dX(i-1)$$

B) Suivant le temps

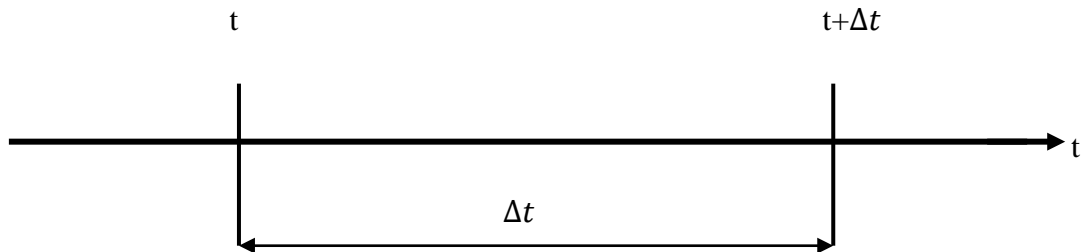


Figure. IV.9. Discrétisation de temps

4.3.5. Discrétisation de l'équation différentielle

Pour discrétiser l'équation différentielle il faut calculer les trois intégrales séparément

$$\underbrace{\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} dX}_{\text{terme I}} + \underbrace{\int_w^e \frac{1}{L} [1 + K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} dX}_{\text{terme II}} = \underbrace{\int_w^e \frac{D_L}{dp^2 U} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} dX}_{\text{terme III}} \quad (4.27)$$

Terme I

$$\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t+\Delta t} dX \quad (4.28)$$

Suivant l'algorithme d'ADAMS-BASHFORTH (L .Lapidus and J.Seinfeld, 1971)

$$C^{t+\Delta t} = 2C^t - C^{t-\Delta t} \quad (4.29)$$

$$\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t+\Delta t} dX = 2 \int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^t dX - \int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t-\Delta t} dX \quad (4.30)$$

$$\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t+\Delta t} dX = \frac{1}{dP} [2(C_e^t - C_w^t) - (C_e^{t-\Delta t} - C_w^{t-\Delta t})] \quad (4.31)$$

Avec :

$$C_e = \frac{C_E + C_P}{2} \quad (4.32)$$

$$C_w = \frac{C_P + C_W}{2} \quad (4.33)$$

$$\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t+\Delta t} dX = \frac{1}{dP} \left[2 \left(\left(\frac{C_E^t + C_P^t}{2} \right) - \left(\frac{C_P^t + C_W^t}{2} \right) \right) - \left(\left(\frac{C_E^{t-\Delta t} + C_P^{t-\Delta t}}{2} \right) - \left(\frac{C_P^{t-\Delta t} + C_W^{t-\Delta t}}{2} \right) \right) \right] \quad (4.34)$$

$$\int_w^e \frac{1}{dP} \frac{\partial C}{\partial X} \Big|^{t+\Delta t} dX = \frac{1}{dP} \left[C_E^t - C_W^t - \frac{C_E^{t-\Delta t} - C_W^{t-\Delta t}}{2} \right] \quad (4.35)$$

Terme II

$$\int_w^e \frac{1}{L} [1 + K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX \quad (4.36)$$

Suivant l'algorithme EULER BACKWARD Second ordre (Joe d. Hoffman, 2001)

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} = \frac{3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t}}{2\Delta t} + 0(\Delta t)^2 \quad (4.37)$$

$$\int_w^e \frac{1}{L} [1 + K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX = \int_w^e \frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX + \int_w^e \frac{1}{L} [K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX \quad (4.38)$$

Avec :

$$\int_w^e \frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX = \frac{1}{L} \left[\frac{3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \Delta X \right] \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned} \int_w^e \frac{1}{L} [K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX &= \int_w^e \frac{1}{L} K_d C^{n-1} \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX \\ &= K_d \frac{1}{L} \left[C_p^{(n-1)t} \left(\frac{3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \Delta X \right) \right] \end{aligned} \quad (4.40)$$

Donc :

$$\begin{aligned} \int_w^e \frac{1}{L} [1 + K_d C^{n-1}] \frac{\partial C}{\partial t} \Big|^{t+\Delta t} dX &= \\ \frac{1}{L} \frac{\Delta X}{2\Delta t} [3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t} + K_d C_p^{(n-1)t} (3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t})] \end{aligned} \quad (4.41)$$

Terme III

$$\begin{aligned} \int_w^e \frac{D_L}{dp^2 U} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \Big|^{t+\Delta t} dX &= \frac{D_L}{dp^2 U} \left[\frac{\partial C}{\partial X} \Big|_e^{t+\Delta t} - \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_w^{t+\Delta t} \right] \\ &= \frac{D_L}{dp^2 U} \left[\frac{C_E^{t+\Delta t} - C_P^{t+\Delta t}}{dX_e} - \frac{C_P^{t+\Delta t} - C_W^{t+\Delta t}}{dX_w} \right] \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\int_w^e \frac{D_L}{dp^2 U} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \Big|^{t+\Delta t} dX = \frac{D_L}{dp^2 U} \left[\frac{C_E^{t+\Delta t}}{dX_e} + \frac{C_W^{t+\Delta t}}{dX_w} - C_P^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{dX_e} + \frac{1}{dX_w} \right) \right] \quad (4.43)$$

Nous remplaçons IV.35, 4.41 et 4.43 dans l'équation IV.27 nous trouvons :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{dp} \left[C_E^t - C_W^t - \frac{C_E^{t-\Delta t} - C_W^{t-\Delta t}}{2} \right] \\ &+ \frac{1}{L} \frac{\Delta X}{2\Delta t} \left[3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t} + K_d C_p^{(n-1)t} (3C_p^{t+\Delta t} - 4C_p^t + C_p^{t-\Delta t}) \right] \\ &= \frac{D_L}{dp^2 U} \left[\frac{C_E^{t+\Delta t}}{dX_e} + \frac{C_W^{t+\Delta t}}{dX_w} - C_P^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{dX_e} + \frac{1}{dX_w} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Après réarrangement l'équation IV.44 devient comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{dp} \left[C_E^t - C_W^t - \frac{C_E^{t-\Delta t} - C_W^{t-\Delta t}}{2} \right] + \frac{3}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + K_d C_P^{(n-1)t} \right) C_P^{t+\Delta t} - \frac{4}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + \right. \\ \left. K_d C_P^{(n-1)t} \right) C_P^t + \frac{1}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + K_d C_P^{(n-1)t} \right) C_P^{t-\Delta t} = - \frac{D_L}{dp^2 U} \left(\frac{1}{dX_e} + \right. \\ \left. \frac{1}{dX_w} \right) C_P^{t+\Delta t} + \frac{D_L}{dp^2 U dX_e} C_E^{t+\Delta t} + \frac{D_L}{dp^2 U dX_w} C_W^{t+\Delta t} \end{aligned} \quad (4.45)$$

L'équation IV.45 est sous la forme :

$$A_P C_P^{t+\Delta t} = A_E C_E^{t+\Delta t} + A_W C_W^{t+\Delta t} + S \quad (4.46)$$

Avec :

$$A_P = \frac{3}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + K_d C_P^{(n-1)t} \right) + \frac{D_L}{dp^2 U} \left(\frac{1}{dX_e} + \frac{1}{dX_w} \right) \quad (4.47)$$

$$A_E = \frac{D_L}{dp^2 U dX_e} \quad (4.48)$$

$$A_W = \frac{D_L}{dp^2 U dX_w} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} S = \frac{4}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + K_d C_P^{(n-1)t} \right) C_P^t - \frac{1}{2} \frac{\Delta X}{L\Delta t} \left(1 + K_d C_P^{(n-1)t} \right) C_P^{t-\Delta t} \\ - \frac{1}{dp} \left[C_E^t - C_W^t - \frac{C_E^{t-\Delta t} - C_W^{t-\Delta t}}{2} \right] \end{aligned} \quad (4.50)$$

4.3.6. Discrétisation des conditions aux limites et initiales

Pour obtenir une solution unique de l'équation différentielle, il est nécessaire de spécifier les conditions initiales et les conditions aux limites.

Dans notre cas nous opter pour des conditions de type Dirichlet:

$$\text{Condition initiale : à } t=0 \quad C(X, 0) = 0, \quad X > 0$$

$$\text{Conditions aux limites : à } \begin{cases} X=0 \\ X=L \end{cases} \quad \begin{cases} C(0, t) = C_0 \\ \left(\frac{dC}{dx} \right) = 0 \end{cases}$$

4.4. Algorithme de Thomas

Cet algorithme est utilisé pour la résolution d'un système avec une matrice tri diagonale par bloc faisant intervenir un vecteur d'inconnues discrètes X_i , de la forme:

$$a_i X_{i-1} + C_i X_i + b_i X_{i+1} = d_i \quad (4.51)$$

Où i variant de 1 à $N-1$, a_i, b_i, C_i sont des matrices et d_i un vecteur.

$$\begin{bmatrix} b_1 & C_1 & 0 & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & C_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & a_{N-2} & b_{N-1} & C_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & a_{N-1} & C_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_{N-2} \\ X_{N-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 - a_1 X_0 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{N-2} \\ d_{N-1} C_{N-1} X_n \end{bmatrix} \quad (4.52)$$

On introduit la matrice P_i et le vecteur Q_i évalués par les relations de récurrence suivantes :

$$P_i = b_i / (a_i + C_i P_{i-1}) \quad (4.53)$$

$$Q_i = (d_i - C_i Q_{i-1}) / (a_i - C_i P_{i-1}) \quad (4.54)$$

Pour i variant de $N-1$ à 1 avec $P_N = 0$ et $Q_N = X_N$ où (X_N exprime une condition aux limites).

La deuxième étape détermine les inconnues, pour i variant de 1 à $N-1$

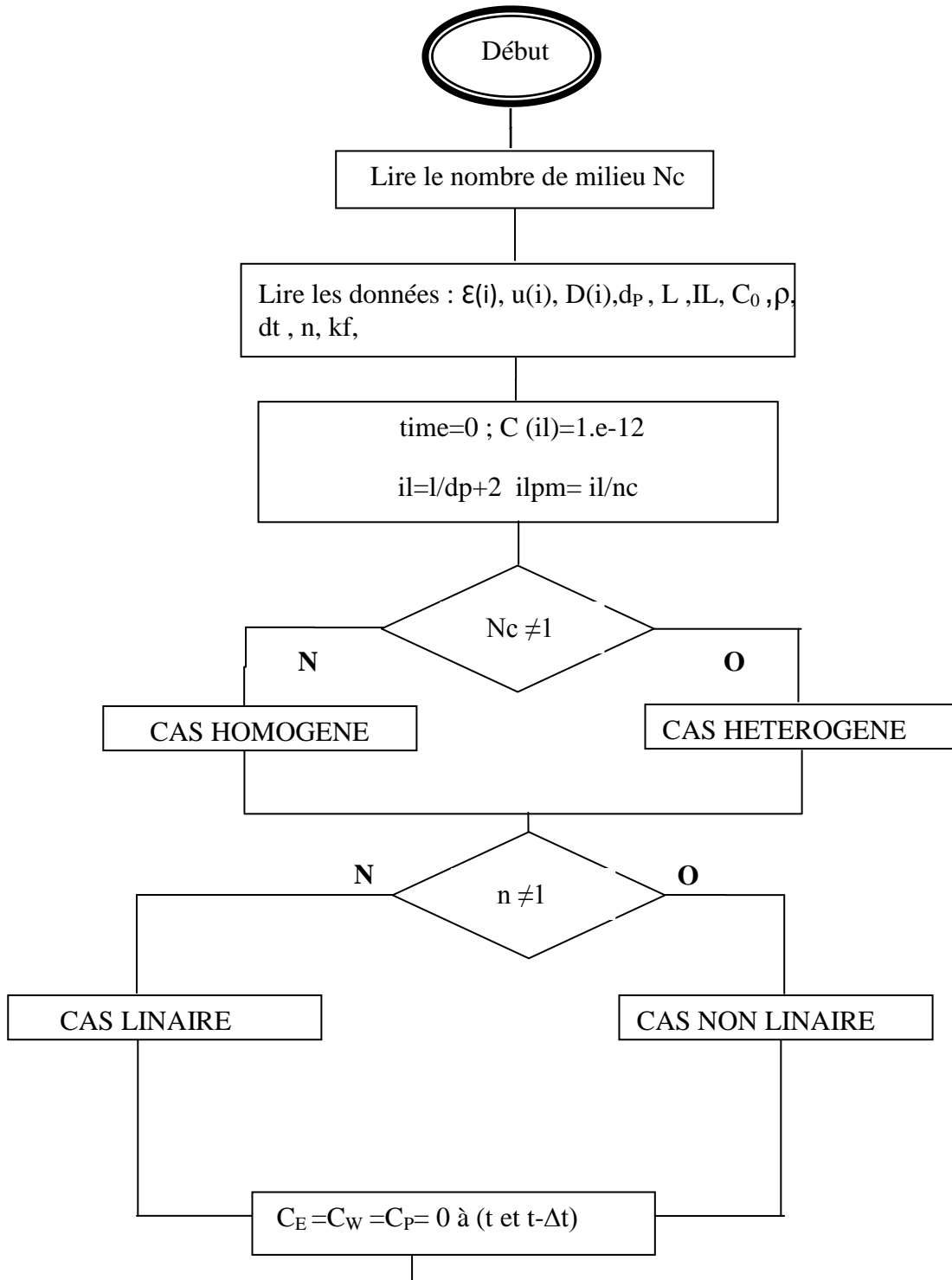
$$X_i = P_i X_{i+1} + Q_i \quad (4.55)$$

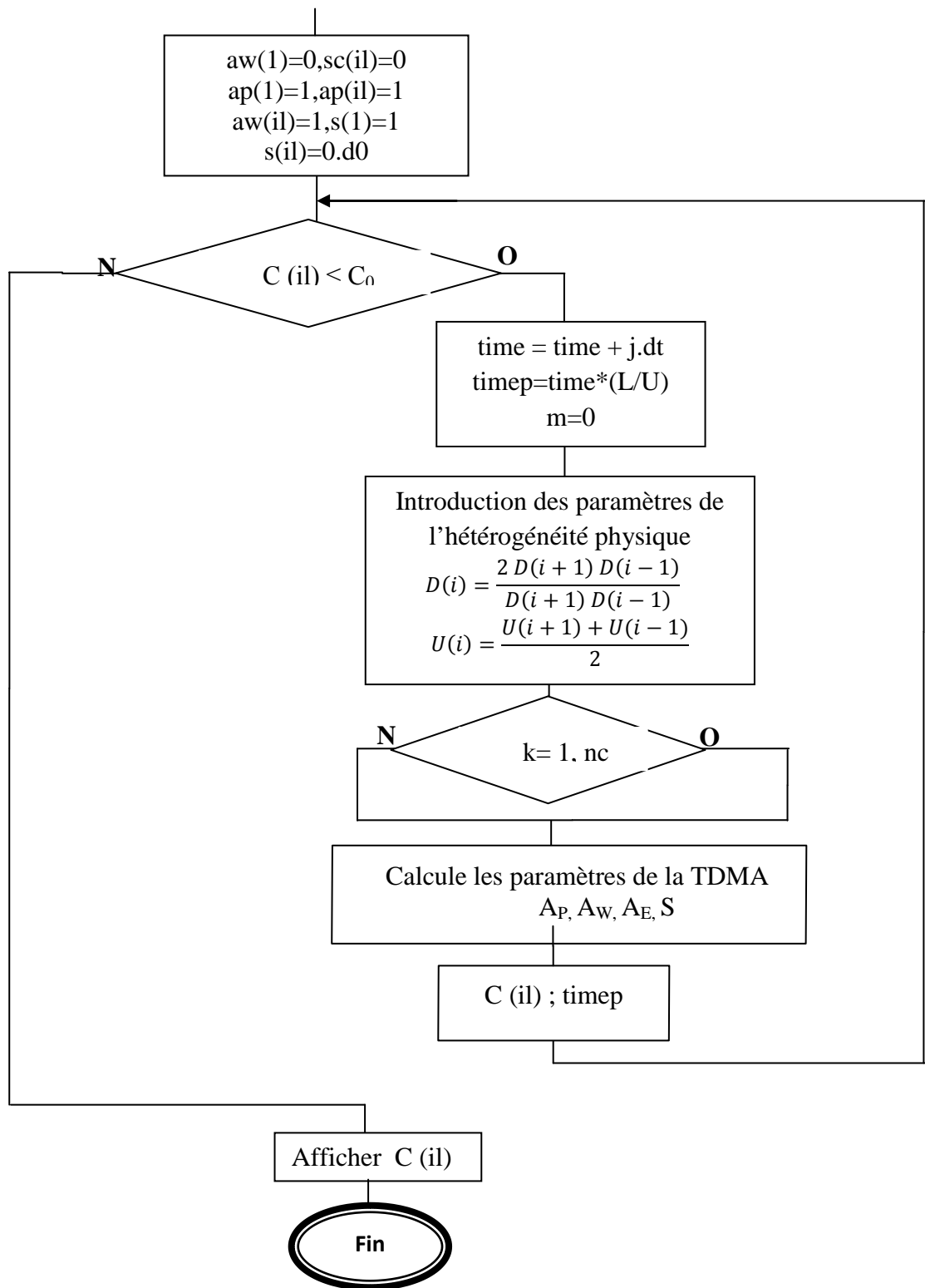
L'algorithme de Thomas se résume comme suit :

- On calcule P_i et Q_i suivant les conditions aux limites ;
- On calcule P_i et Q_i avec récurrence $2 \leq i \leq n-1$;
- On utilise $Q_n = X_n$ et la relation de récurrence $X_i = P_i X_{i+1} + Q_i$ pour déterminer tous les X_i .

Pour obtenir les X_i pour chaque temps il suffit d'avancer dans le pas $t=t+\Delta t$ et à chaque fois on utilise l'algorithme de Thomas pour trouver les $X(i)$.

4.5. Algorithme de résolution :





Chapitre 5

Résultats numériques et interprétations

Introduction :

La compréhension et la prévision du devenir des contaminants dans les sols passent par une modélisation efficace des phénomènes de transport et de rétention. Le contaminant dans le sol est transporté par l'écoulement convectif moyen de l'eau. A ce mécanisme majeur s'ajoute la dispersion cinématique qui résulte de l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans le milieu. Des phénomènes diffusifs dus aux gradients de concentration des solutés dans le milieu s'ajoutent aux mécanismes précédents. Ces phénomènes purement hydrodynamiques qui déterminent la distribution des solutés dans le milieu poreux, sont en compétition avec des phénomènes de rétention (l'adsorption sur la matrice solide) qui tendent à freiner la propagation du contaminant. Certains résultats de la littérature (**Katia Besnard, 2003 ; Yra Adrienne, 2006 ; Leila Amir, 2008**) montrent que la dispersion du traceur réactif est la même que celle du traceur de l'eau dans le cas homogène, mais différente dans le cas hétérogène.

Ce qui explique lorsque le milieu est physiquement hétérogène, le coefficient de dispersion utilisé dans l'équation de transport de réactif devient plus important que celui utilisé dans le cas d'un milieu poreux physiquement homogène, ce que nous tentons de vérifier dans ce chapitre à partir des résultats numériques issus de la validation des courbes simulées par des résultats expérimentaux issus de la littérature et ceci par l'exécution du programme développé au chapitre précédent, un récapitulatif des conditions opératoires ainsi que celui des différents milieux utilisés dans la partie expérimental est présenté dans le paragraphe suivant. Notre étude sera subdivisée en trois parties :

- La première partie est consacrée à la simulation des courbes de percés de l'eau (DTS) dans le cas d'un milieu physiquement homogène, les résultats obtenus seront comparés avec ceux de la simulation dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène.
- Dans la seconde partie nous étudions le transport du soluté linéairement interactif dans le cas d'un milieu physiquement homogène et hétérogène, puis une comparaison est faite afin de déduire l'effet de l'hétérogénéité sur ce type de transport.
- Dans la dernière partie nous tentons de vérifier l'effet du couplage non-linéarité des processus de sorption et de l'hétérogénéité physique du milieu sur le transport de soluté.

5.1. Validation du modèle numérique :

Cette étude est basée sur des expériences réalisées dans le cadre d'une autre recherche menées sur des colonnes de laboratoire constituées de milieux poreux saturés, les résultats expérimentales utilisées sont ceux de Gujisaite (**V. Gujisaite, 2008**) et Appert Collin (**J. Appert-Collin 1999**). L'échelle d'observation est ainsi réduite par rapport au terrain et l'isolement des différents phénomènes est possible, ce qui permet une investigation approfondie des mécanismes fondamentaux.

Nous présentons tout d'abord les milieux poreux étudiés, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés lors de ces études.

5.2. Résultats expérimentaux utilisés :

a- Milieux modèles :

Les expériences utilisées pour valider les différents modèles étudiés sont celles réalisées par Gujisaite (**V. Gujisaite, 2008**) et Appert Collin (**J. Appert-Collin 1999**).

Appert-Collin (**J. Appert-Collin 1999**) a travaillé avec quatre milieux poreux différents non contaminés : deux sables naturels ne contenant pas de matière organique, un sable organique et un sable naturel imprégné d'une phase organique non aqueuse. Ces milieux ont déjà été utilisés et caractérisés dans le cadre d'autres recherches menées au sein de laboratoire. Dans notre étude nous allons s'intéresser aux résultats trouvés sur les sables naturels et le sable naturel imprégné d'une phase organique non aqueuse, Il s'agit :

- ❖ Du sable d'Entraigues (Vaucluse). Ce sable a été choisi pour ces propriétés de pureté et la bonne connaissance de ces caractéristiques principales. Ce sable est essentiellement quartzueux avec une faible teneur en argile (0,2 à 0,3%).
- ❖ Du sable argilo-calcaire de Güe (Haute-Marne), affleurement du gisement pétrolier de "Chateaufrenard". Ce sable est également essentiellement quartzueux ; cependant, il contient d'avantage d'argile (2-3%) et également près de 1% de calcite.
- ❖ Du sable de Güe imprégné d'une phase non aqueuse, le 2,2,4,4,6,8,8 heptaméthylnonane (noté HMN), un hydrocarbure lourd en C₁₆, qui permet de simuler la présence de matière organique type huile ou goudron dans les sols. La quantité du HMN ajouté peut se traduire par une certaine fraction de carbone organique (ici 0,5% en masse).

Gujisaite (V. Gujisaite, 2008) a travaillé avec deux matériaux non pollués. Le premier milieu est un mélange de sable et d'argile. Afin d'avoir des durées d'expérience raisonnables, le pourcentage massique d'argile est de 5% dans le mélange. Ce dernier a été préparé par voie humide ; les constituants secs ont été introduits et pesés successivement dans un flacon, humidifié par la suite par une solution de chlorure de calcium, agité mécaniquement et/ou manuellement, puis séché à l'étuve à une température inférieure à 50°C pour ne pas modifier la structure des minéraux. Le milieu obtenu présente une couleur uniforme. Des essais de tamisage du mélange à sec ont aussi permis de montrer que l'argile était liée aux grains de sable à plus de 90% et que le sable et le mélange avaient une granulométrie semblable. Dans la suite du texte, ce mélange sera noté SKA.

Le deuxième milieu est une terre argicole sablo-limoneuse, prélevée dans l'horizon supérieur d'une parcelle cultivée sur un sol brun acide. La terre prélevée a été préalablement séchée à l'air et tamisée entre 50µm et 2 mm ; elle donne lieu à un système modèle destiné à étudier l'adsorption linéaire en milieu saturé. L'échantillon considéré sera noté CHE, dans la suite du texte.

Les traceurs choisis sont un traceur ionique, CaCl_2 comme traceur inerte et du 9-anthracène acide carboxylique (9-ACA) de propriétés proches de celles des HAP, comme traceur réactif. Le coefficient de partage de (9-ACA) est $K_d=0.5 \text{ L kg}^{-1}$.

b- Montage expérimental :

Les deux chercheurs, V. Gujisaite et J.Appert-Collin, utilisent un protocole expérimental de chromatographie éluuto-frontale illustré sur la figure V.1. Il se compose d'une pompe HPLC, d'une colonne en verre ou en inox à hauteur de lit ajustable grâce à deux pistons, d'un court-circuit aux extrémités de la colonne, d'un conductimètre et d'un détecteur U.V en ligne. Le corps de la pompe (pistons et frittés) est en acier inoxydable afin d'éviter l'adsorption du traceur organique. Les tuyaux et les vannes sont en téflon, mais leur faible surface d'échange permet de négliger le phénomène d'adsorption

L'hydrodynamique est connue grâce à la mesure en ligne de la conductivité électrique de la solution du traceur utilisé. La concentration du naphthalène et de toluène à la sortie de la colonne est suivies en continu par détection U.V. à 261nm et les fractions du (9-ACA) sont collectées en sortie de l'installation puis analysées.

La colonne garnie d'un milieu poreux donné est insérée dans le montage et purgée au CO_2 afin de chasser l'air qui s'y trouve, puis alimentée en solution de fond (solution de $\text{CaCl}_2 10^{-3}\text{M}$) dans laquelle le CO_2 est dissous. Le milieu est alors parfaitement saturé en liquide.

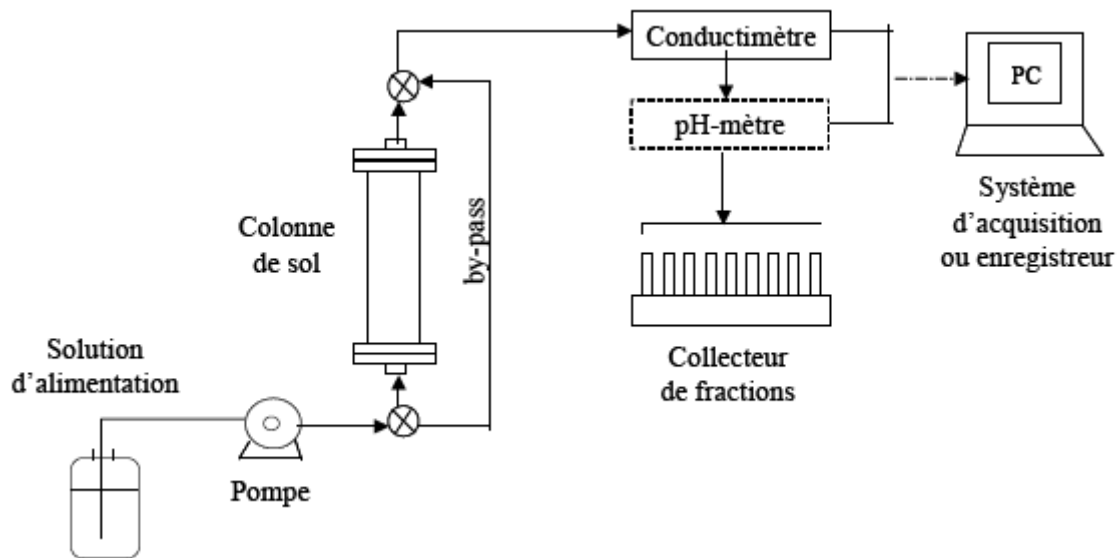


Figure V.1 : Schéma général du montage expérimental utilisé par [V. Gujisaite, 2008].

c- Détermination expérimentale des courbes de percée :

La méthode expérimentale consiste à injecter une solution du traceur (réactif ou non) dans le milieu poreux, sujet à une percolation permanente par la solution de fond et à suivre la concentration du traceur dans le fluide à la sortie par une propriété physique caractéristique. Pour avoir directement accès à la capacité de fixation du milieu, l'injection choisie est du type échelon. Ce type d'injection est utile en cas de sensibilité limitée des détecteurs. L'injection est réalisée en faisant passer instantanément, à l'entrée de la colonne, la concentration du traceur d'une valeur nulle à une valeur C_0 . La courbe obtenue en fonction du temps est la courbe $F(t) = C(t)/C_0$. Lorsque le traceur est réactif avec le milieu, la courbe $F(t)$ représente son front d'adsorption (désorption en cas de purge).

L'exploitation des résultats expérimentaux suit la méthode de la distribution des temps de séjour. Le concept est généralement utilisé pour la description du comportement global des réacteurs à lit fixe. Il est aussi bien appliqué à l'étude de l'hydrodynamique qu'au déplacement d'un soluté interagissant avec le milieu poreux. Ainsi, dans le cas de

l'hydrodynamique, la distribution est dite Distribution des Temps de Séjours (DTS), dans le second cas, elle est dite Distribution des Temps de Rétention (DTR). La méthode repose, pour un fluide incompressible, sur les hypothèses suivantes :

- Le système étudié est un milieu poreux possédant une seule entrée et une seule sortie (sans fuite).
- Le fluide est en régime d'écoulement permanent et est uniformément réparti à l'entrée sur la section de l'écoulement, selon un profil de vitesse plat.
- L'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée sans mélange en retour ni diffusion (hypothèse généralement vérifiée en colonne de laboratoire de faible dimensions de tuyaux d'entrée et de sortie).
- Le milieu ne doit pas évoluer au cours du temps (reproductibilité des résultats).

d- Exploitation des courbes de percés :

On définit la distribution des temps de séjours, $E(t)$, (signal de sortie en cas d'injection-impulsion), comme la fraction de débit de sortie contenant les molécules ayant séjourné durant un temps compris entre t et $t+dt$ dans le milieu. $E(t)$ peut aussi être assimilé à la densité de probabilité du temps de séjour dans le débit de sortie (**Villermans, 1985**), puisqu'elle vérifie la condition :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (5.1)$$

- **Calcul des moments statiques :**

Comme pour chaque distribution statistique, on définit les moments d'ordre i , μ_i , de la DTS par :

$$\mu_i = \int_0^{\infty} t^i E(t) dt \quad (5.2)$$

En particulier, μ_1 , la moyenne de la distribution, appelée temps de séjour moyen des molécules dans le réacteur. Et les moments centrés d'ordre i , μ'_i , par :

$$\mu'_i = \int_0^{\infty} (t - \mu_1)^i E(t) dt \quad (5.3)$$

En particulier, $\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$, la variance de la distribution. Elle caractérise sa dispersion autour de la moyenne μ_1 .

Le mode d'injection choisi donne accès à la distribution $F(t)$ qui n'est rien d'autre que l'intégrale de la fonction $E(t)$:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \tag{5.4}$$

Les relations précédentes permettent d'écrire μ_1 et σ^2 en fonction de $F(t)$:

$$\mu_1 = \int_0^\infty (1 - F(t)) dt \tag{5.5}$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty 2t(1 - F(t))dt - \mu_1^2 \tag{5.6}$$

Pour notre étude $F(t) = C(t)/C_0$, pour chaque traceur (inerte et réactif), nous évaluons μ_1 et σ^2 par la méthode statistique à différents débits.

$$\mu_1 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \tag{5.7}$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty 2 \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) t dt - \mu_1^2 \tag{5.8}$$

Ces deux intégrales se représentent graphiquement comme suit :

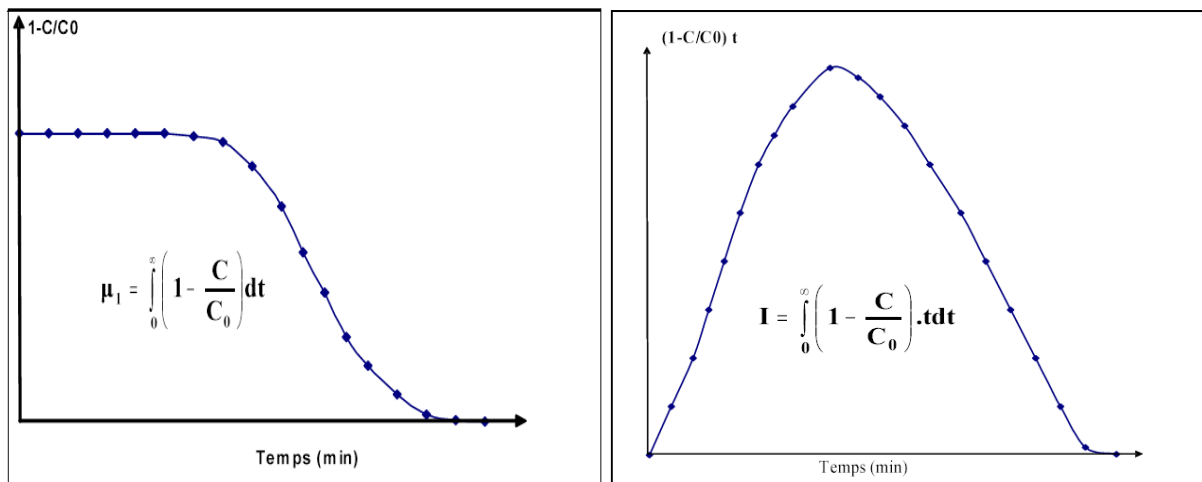


Figure. V.2 : la représentation graphique de moment d'ordres 1 et 2

Par la suite, on calcule les variances réduites de deux traceurs σ^2 et σ_r^2 par la relation générale

$$\sigma_i^2 = \frac{\sigma_i^2}{\mu_{1i}^2} \tag{5.9}$$

i : indice représentent le traceur (inerte ou réactif).

- **Les méthodes graphiques :**
 - **Méthode de la tangente :**

Lorsque la distribution est symétrique, les moments sont obtenus graphiquement selon les équations:

$$\mu_1 = t_s \quad (5.10)$$

$$\sigma^2 = \frac{(\Delta t)^2}{2\pi} \quad (5.11)$$

Où Δt est obtenu en traçant la tangente à la courbe de percée ; il est donné par :

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

(5.12)

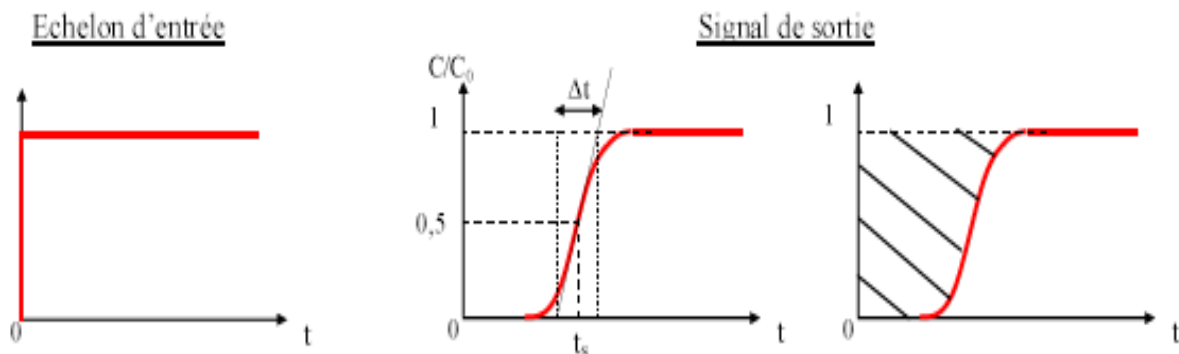


Figure V.3 : Réponses en sortie de colonne à une injection échelon d'un traceur :
détermination graphique du moment d'ordre 1 et du moment centré d'ordre 2

- **La méthode du $t_{0,5}$:**

Pour un écoulement unidirectionnel à vitesse constante, l'équation de transport devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.13)$$

avec C, la concentration, D_L , la dispersion longitudinale et U, la vitesse de pore.

Dans le cas d'une injection continue d'un traceur et pour les conditions initiales et aux limites suivantes, la solution analytique de cette équation est donnée par (**Ogata et Banks, 1961**) :

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0; C(0, t) = C_0; C(\infty, t) = 0 \\ \frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-Ut}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left(\frac{Ux}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x+Ut}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \end{cases} \quad (5.14)$$

avec $\operatorname{erfc}(u)$ fonction d'erreur complémentaire :

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv \quad (5.15)$$

A t donné, en négligeant le second terme, cette solution est une distribution normale de moyenne $m = Ut$ et d'écart-type. $\sigma^2 = \sqrt{2D_L t}$.

(**Fried et Combarous, 1971**) proposent d'utiliser les termes d'une telle loi pour déterminer la vitesse moyenne de pore U et le coefficient de dispersion longitudinale D_L qui sont liés par la relation :

$$D_L = \frac{1}{8} \left[\frac{x-U.t_{0,16}}{\sqrt{t_{0,16}}} - \frac{x-U.t_{0,84}}{\sqrt{t_{0,84}}} \right]^2 \quad (5.16)$$

avec t_r ($r \in \{0,16 ; 0,5 ; 0,84\}$) le temps pour lequel la concentration réduite atteint la valeur r (cf. Figure V.4).

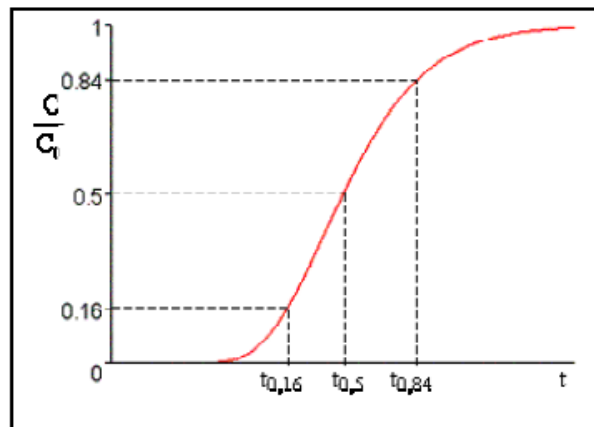


Figure V.4: Détermination des temps $t_{0,16}$; $t_{0,5}$; $t_{0,84}$ pour le calcul de U et α_L .

Si la zone de transition est petite par rapport à la distance entre les points d'injection et d'observation, $t_{0,16}$ et $t_{0,84}$ peuvent être approchés par $t_{0,5}$. La relation (V.16) devient :

$$D_L = \frac{U^2(t_{0,84}-t_{0,16})^2}{8t_{0,5}} \quad (5.17)$$

Par conséquent, pour déterminer la vitesse, U , et la dispersivité, α_L ($D_L = \alpha_L U$), il suffit de connaître trois points d'observations, qui sont $t_{0,16}$, $t_{0,5}$, et $t_{0,84}$. Pour une distance parcourue d , les formulations sont les suivantes (Charles, D. 2003) :

$$U = \frac{d}{t_{0,5}} \quad (5.18)$$

$$\alpha_L = \frac{d T^2}{2t_{0,5}^2} \quad \text{avec} \quad T = \frac{t_{0,84}-t_{0,16}}{2} \quad (5.19)$$

La pente de la droite ainsi obtenue est le coefficient de dispersion. Cette méthode graphique est fort utile pour vérifier que la distribution des concentrations est normale et observer les variations du coefficient de dispersion et les effets d'échelle.

5.3. Caractéristiques des milieux utilisés :

Les caractéristiques des milieux homogènes utilisés pour réaliser cette étude sont présentées dans les tableaux V.1 et V.2 (plus de détails sur les protocoles expérimentales sont données en annexe1).

Tableau V.1: Caractéristiques des colonnes et des milieux utilisés par Gujisaite (V.Gujisaite, 2008)

Milieu	D (cm)	L (cm)	M (Kg)	V ₀ (ml)	ε	ρ (Kg/m ³)	d _p (m)
SKA	9,4	21	2,3	460	0,32	1500	25 10 ⁻⁶
CHE	9,4	21	2,1	624	0,41	1400	41,6 10 ⁻⁶

Le coefficient de distribution du (9-ACA), est déterminé expérimentalement par Gujisaite [V. Gujisaite, 2008] et égal à : $K_d=0.5 \text{ L kg}^{-1}$. Les débits d'écoulement sont choisis faibles de telle sorte à vérifier les conditions d'équilibre local.

Tableau V.2: caractéristiques de la colonne et composition des milieux poreux homogène, utilisés par (J. Appert-Collin, 1999).

a- Cas d'une interaction linéaire (sables naturels) :

Expériences	conditions opératoires	C ₀ des Solutés	Modèles	Paramètres du modèle
Transport du naphthalène et du phénanthrène sur le sable de Gue et d'Entraigues	<p>Sable de gue : Masse volumique (kg/m³) : $\rho=2,65 \text{ E}3 \text{ (Kg/m}^3\text{)}$ Diamètre moyen (m) : $d_p=165 \text{ E-}6 \text{ m}$ Porosité : $\varepsilon = 0,55$ $D_L= 9,15\text{E-}5 \text{ m}^2/\text{s}$</p>	<p>Naphtalène : $C_0=80\%S=1.9\text{E-}4 \text{ mol/l}$ $M= 128.2 \text{ g/mole}$</p>	$q= K_d C$ $n=1$	$K_d =1.7 \text{ E-}4 \text{ m}^3/\text{Kg}$
	<p>Colonne : Hauteur (m) : $H=0,1 \text{ m}$ Diamètre (m) : $D=0,008\text{m}$ Débit Q (ml/min) : $Q=1\text{ml/min}=1,66\text{E-}8(\text{m}^3/\text{s})$ $U= 6 \text{ E-}4\text{m/s}$</p>	<p>Phénantrène : $C_0=80\%S=4.94\text{E-}6 \text{ mol/l}$ $M=178.2 \text{ g/mole}$</p>		$K_d =1.2 \text{ E-}3 \text{ m}^3/\text{Kg}$
	<p>Sable de d'entraigue : Masse volumique (Kg/m³) : $\rho=2,63 \text{ E}3 \text{ Kg/m}^3$ Diamètre moyen (m) : $d_p=159 \text{ E-}6 \text{ m}$ Porosité : $\varepsilon =0,57$ $D_L=4,81\text{E-}4 \text{ m}^2/\text{s}$</p>	<p>Naphtalène : $C_0=80\%S=1.9\text{E-}4 \text{ mol/l}$ $M= 128.2 \text{ g/mole}$</p>	$q= K_d C$ $n=1$	$K_d =8.2 \text{ E-}5 \text{ m}^3/\text{Kg}$
	<p>Colonne : Hauteur (m) : $H=0,1 \text{ m}$ Diamètre (m) : $D=0,008\text{m}$ Débit Q (m/S) : $Q=1\text{ml/min}=1,66 \text{ E-}8(\text{m}^3/\text{s})$ $U=5,8 \text{ E-}4 \text{ m/s}$</p>	<p>Phénantrène : $C_0=80\%S=4.94\text{E-}6 \text{ mol/l}$ $M=178.2 \text{ g/mole}$</p>		$K_d =1.1 \text{ E-}3 \text{ m}^3/\text{Kg}$

b- Cas d'une interaction non linéaire (sables naturels imprégnés du HMN) :

Expériences	conditions opératoires	C ₀ des Solutés	Modèles	Paramètres du modèle
Transport des HAP sur le sable de gue imprégné HMN :	<p><u>Sable de gue+0,5%HMN :</u> Masse volumique (kg/m³) : $\rho=2,65 \text{ E}3 \text{ (Kg/m}^3\text{)}$ Diamètre moyen (m) : $d_p=165 \text{ E-}6 \text{ m}$ Porosité : $\epsilon = 0.57$ $D_L= 8,5\text{E-}4 \text{ m}^2/\text{s}$</p>	<p><u>Naphtalène :</u> $C_0=80\%S=1.9\text{E-}4$ mol/l M= 128.2 g/mole</p>	$q= K_f C^n$ $n > 1$	<p>n=1.1 $K_f=5.73$ (mol/gHMN)/(mol/l)ⁿ</p>
	<p><u>Colonne :</u> Hauteur (m) : H=0,1 m Diamètre (m) : D=0,008m Débit Q (ml/min) : $Q=1\text{ml}/\text{min}=1,66\text{E-}8(\text{m} /\text{s})$ $U= 6,11 \text{ E-}4\text{m/s}$</p>	<p><u>Phénantrène :</u> $C_0=80\%S=4.94\text{E-}6$ mol/l M=178.2 g/mole</p>		<p>n=1.08 $K_f=62.3$ (mol/gHMN)/(mol/l)ⁿ</p>
	<p><u>Sable de gue+0,5%HMN :</u> Masse volumique (kg/m³) : $\rho=2,65 \text{ E}3 \text{ (Kg/m}^3\text{)}$ Diamètre moyen (m) : $d_p=165 \text{ E-}6 \text{ m}$ Porosité : $\epsilon = 0.41$ $D_L= 2 \text{ E-}4 \text{ m}^2/\text{s}$</p>	<p><u>Toluène :</u> $C_0= 40\%S=2,24\text{-}3$ mol/l M=92,14 g/mole</p>	$q= K_f C^n$ $n > 1$	<p>n=1.15 $K_f=2.1$ (mol/gHMN)/(mol/l)ⁿ</p>
<p><u>Colonne :</u> Hauteur (m) : H=0,08 m Diamètre (m) : D=0,013m Débit Q (ml/min) : $Q=1\text{ml}/\text{min}=1,66\text{E-}8(\text{m} /\text{s})$ $U= 3,05 \text{ E-}4\text{m/s}$</p>				

5.4. Résultats de la simulation :

Nous étudions dans cette partie le transport de l'eau et de quelques HAP dans un milieu poreux physiquement homogène et/ou hétérogène. Premièrement, on trace les courbes de percée, obtenues par la modélisation numérique de l'équation EADF pour le traceur inerte (DTS) à différents débits. Ces tracés seront confrontés aux courbes expérimentales obtenues par (V. Gujisaite, 2008) et (J. Appert-Collin, 1999) afin de valider le programme que nous avons élaboré, l'exploitation de ces courbes numériques est basée sur le calcul des différents moments statiques (μ_1 , σ^2), les résultats obtenus dans un milieu physiquement homogène seront comparés à ceux obtenus dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène.

En deuxième lieu, nous validons la théorie du transport de soluté linéairement interactif avec un milieu physiquement homogène. Cette dernière est illustrée par la superposition des deux tracés (DTS et DTR) en temps réduit au moment d'ordre un, comme dans le premier cas, une comparaison entre les résultats obtenus dans le cas d'un milieu physiquement homogène et hétérogène sera faite.

La dernière partie sera consacrée à la simulation du transport de soluté interactif dans le cas d'une cinétique non-linéaire de type Freundlich dans un milieu physiquement homogène et hétérogène, afin de déduire l'effet de la non linéarité des réactions de sorption vis-à-vis l'hétérogénéité du milieu sur le transport de soluté.

5.4.1. Etude de l'hydrodynamique :

L'exploitation des résultats expérimentaux suit la méthode de la distribution des temps de séjour ; le concept est généralement utilisé pour la description du comportement global des réacteurs à lit fixe. Ainsi, elle est basée sur le calcul des moments statistiques, en l'occurrence le moment d'ordre 1 et le moment d'ordre 2 centré.

a-Milieu physiquement homogène :

La validation de ce modèle se fait par le code de calcul élaboré au chapitre précédent, on trace les courbes de percée, obtenues par la modélisation numérique de l'équation EADF pour le traceur inerte (DTS). Ces tracés seront confrontés aux courbes expérimentales obtenues par (V. Gujisaite, 2008) et (J. Appert-Collin, 1999) afin de valider le programme que nous avons élaboré.

L'ajustement des courbes expérimentales par le modèle numérique est représenté, pour le milieu SKA à un débit de 2.1 ml/min et le milieu CHE à un débit de 3.9 ml/min, et pour les milieux sable de Gue et d'Entraigues à un débit de 1ml/mn sur les figures V.5 à V.7, respectivement (les autres débits sont donnés en Annexe).

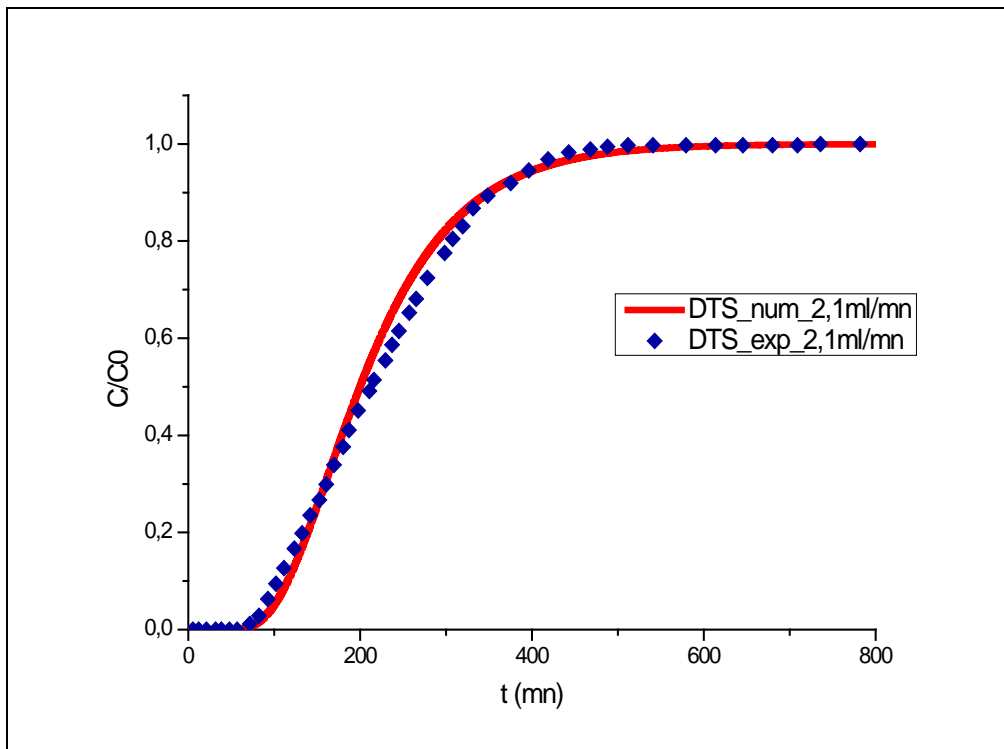


Figure V.5: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu SKA par le modèle numérique, à 2.1ml/min.

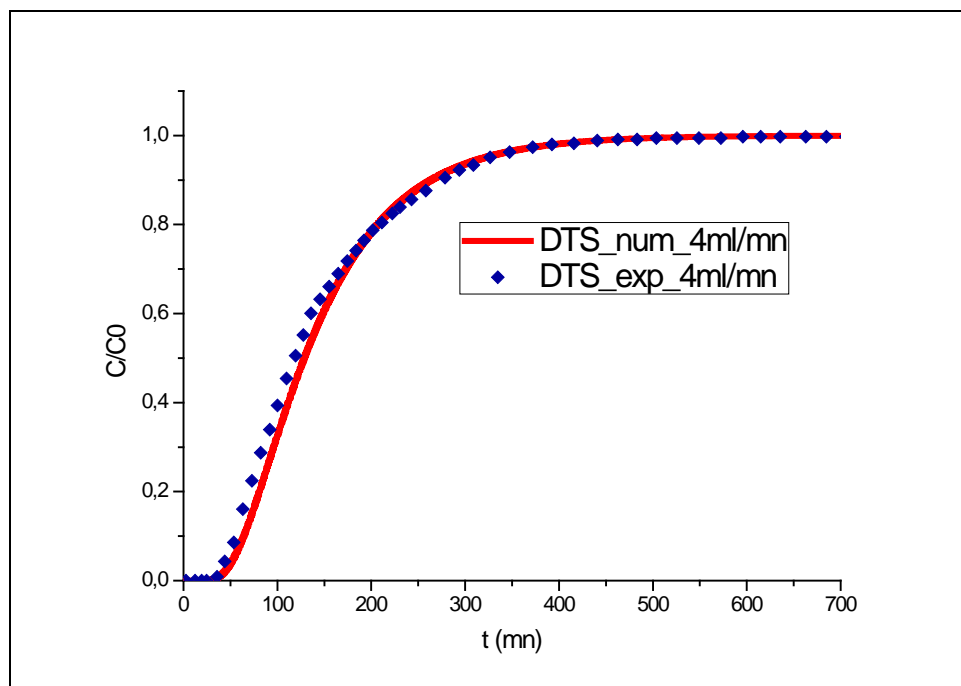


Figure V.6: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu CHE par le modèle numérique, à 4ml/min.

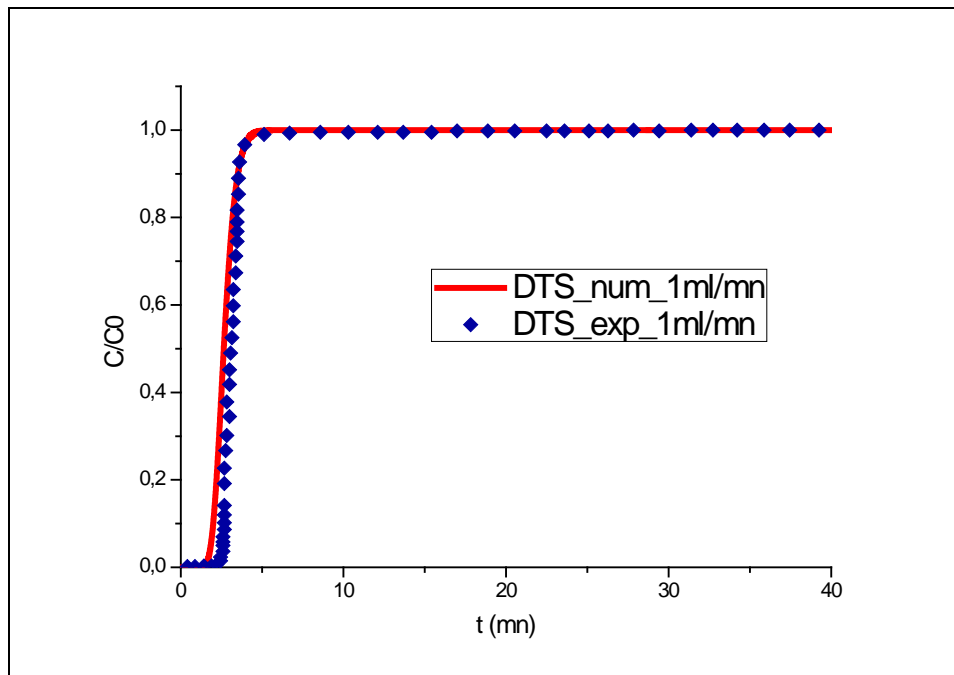


Figure V.7: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu sable de Gue par le modèle numérique, à 1ml/min.

Les résultats de simulation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues par (V. Gujisaite, 2008) et (J. Appert-Collin 1999), une bonne superposition entre la courbe numérique et la percée expérimentale est obtenue. Des allures similaires obtenues pour les autres débits étudiés, sont regroupées en annexe.

Les résultats de la modélisation comparés aux résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux V.3 à V.5.

Tableau V. 3 : Résultats de la modélisation des DTS du milieu SKA

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
2,1	3,26	219.047	219.8163	0.2081	0.2013
3,1	2,24	143.870	142.9328	0.2139	0.2091
4,1	1,12	112.195	112.4263	0.2137	0.2113

Tableau V.4 : Résultats de la modélisation des DTS du milieu CHE

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
2	1,29	308	306.0656	0.3318	0.3361
4	3,51	150	150.0700	0.3495	0.3372

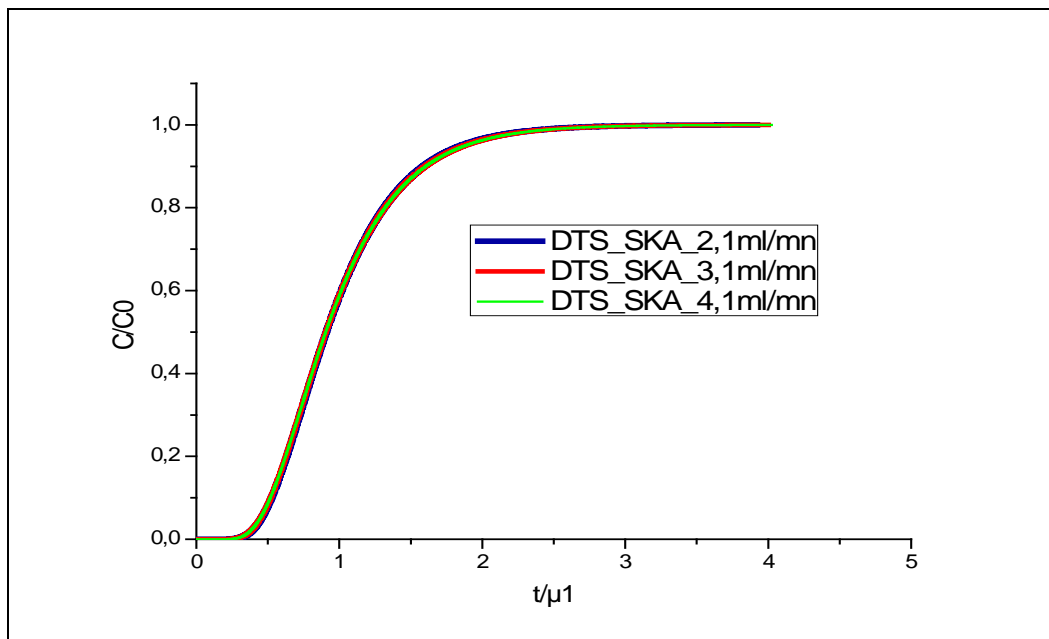
Tableau V.5 : Résultats de la modélisation des DTS du milieu sable de Gue

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
1	1,37	2.77	2.7094	0.05101	0.05003

Les simulations approchent les points expérimentaux, Le calcul d'erreur sur l'ensemble des valeurs montre que l'erreur moyenne maximale ne dépasse pas 2,5%.

➤ **Effet du débit sur les DTS:**

L'hydrodynamique en milieu SKA et CHE a été étudiée en fonction du débit à 2,1 ; 3,1 ; 4,1 mL/min et 2 et 4 mL/min respectivement. Les DTS sont illustrées par la figure V.8. et V.9.

**Figure V.8 :** Effet du débit sur les DTS numériques en milieu SKA.

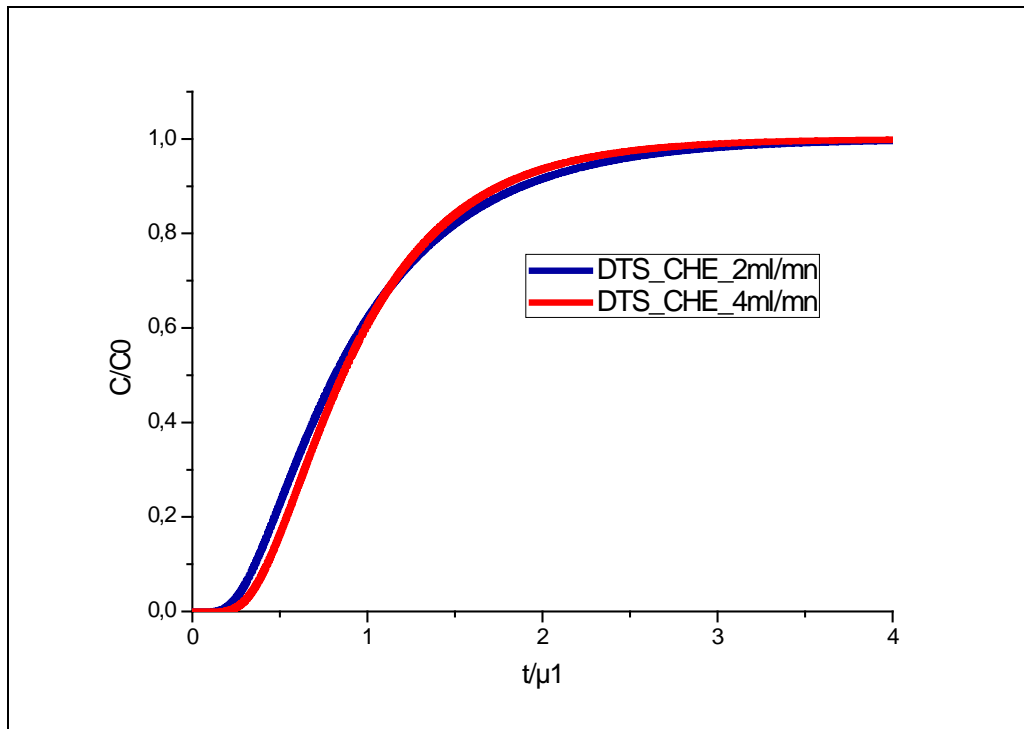


Figure V.9: Effet du débit sur les DTS numériques en milieu CHE.

Pour le milieu SKA, la valeur de la variance réduite est constante ce qui nous donne un nombre de Pe constant pour les trois débits, la dispersivité est indépendante du débit, ce qui montre que la dispersion croît d'une manière linéaire avec l'augmentation du débit selon ($D_L = \alpha_L U$).

Avec : $D_L \approx 0,02246 U$

Dans ce cas, la représentation des courbes de percée à différents débits en fonction du temps, rapportée au moment d'ordre un de chaque courbe, donne lieu à des courbes parfaitement superposées (figures V.8).

Pour le milieu CHE Les DTS présentent une légère augmentation de la dispersion avec le débit 4mL/min. D'après Tevissen (Tevissen, 1993), cela peut être expliqué par la présence d'une fraction d'eau immobile qui échange du soluté avec la phase mobile.

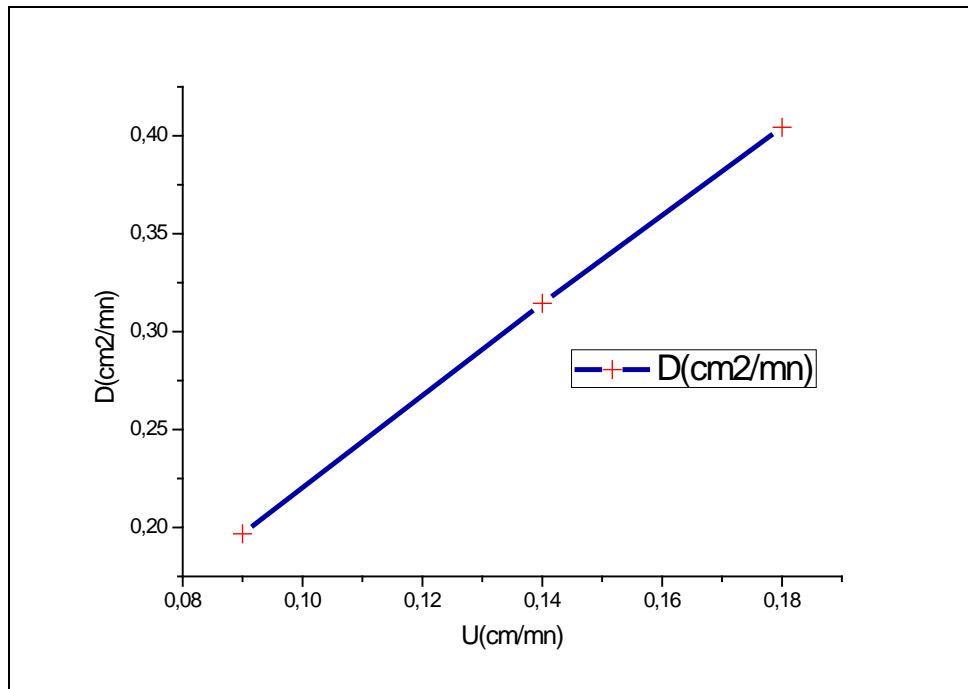


Figure V. 10 : Variation de la dispersion du milieu SKA en fonction de la vitesse des pores

b-Milieu physiquement hétérogène :

L'une des principales conséquences de l'hétérogénéité physique est qu'elle peut conduire à des variations significatives des vitesses du fluide sur de courtes distances et créer des chemins préférentiels (**Katia Besnard.2003**). Comme nous l'avons vu, le gradient hydraulique est le principal moteur du mouvement d'eau souterraine (loi de Darcy) et la vitesse du fluide est directement proportionnelle à la perméabilité.

Dans cette partie nous allons simuler les percés du traceur inerte en se basant sur l'hypothèse d'un milieu physiquement hétérogène composé de deux milieux poreux dont les porosités sont différentes c.à.d. (vitesse et dispersion différente), les milieux hétérogènes utilisés sont, **milieu hétérogène A** composé de (milieu SKA+milieu CHE) et **milieu hétérogène B** (sable de Gue+sable d'Entraigues).

Les DTS simulées par le modèle numérique sont représentées sur les figures V.11 et V.12, pour le milieu hétérogène (SKA+CHE) à un débit de 2 ml/min et le milieu hétérogène (sable de Gue+sable d'Entraigues) à un débit de 1 ml/min, (les autres débits sont donnés en Annexe).

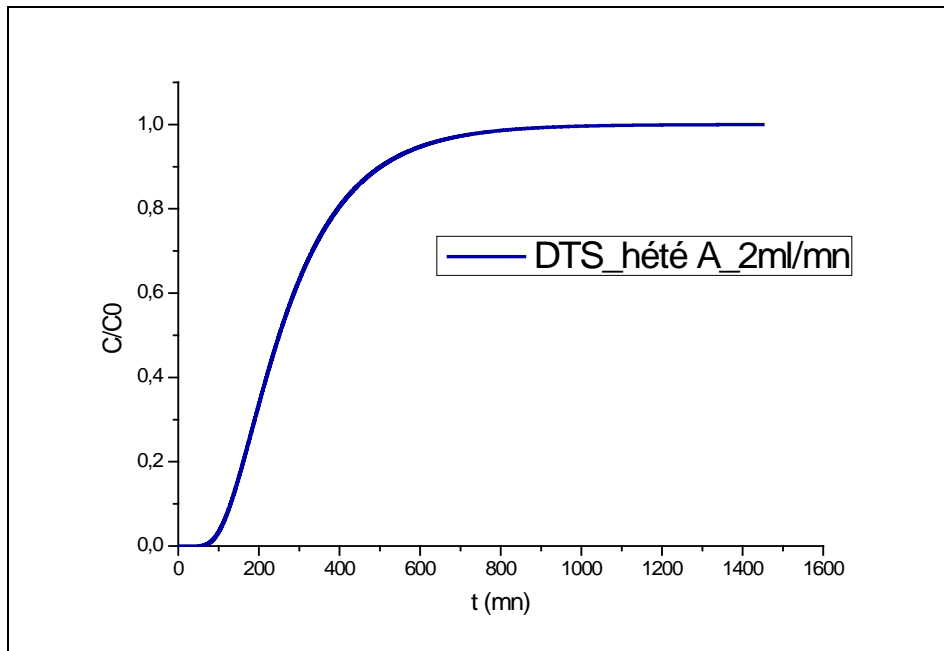


Figure V.11 : ajustement numérique de la DTS en milieu hétérogène A à 2ml/mn

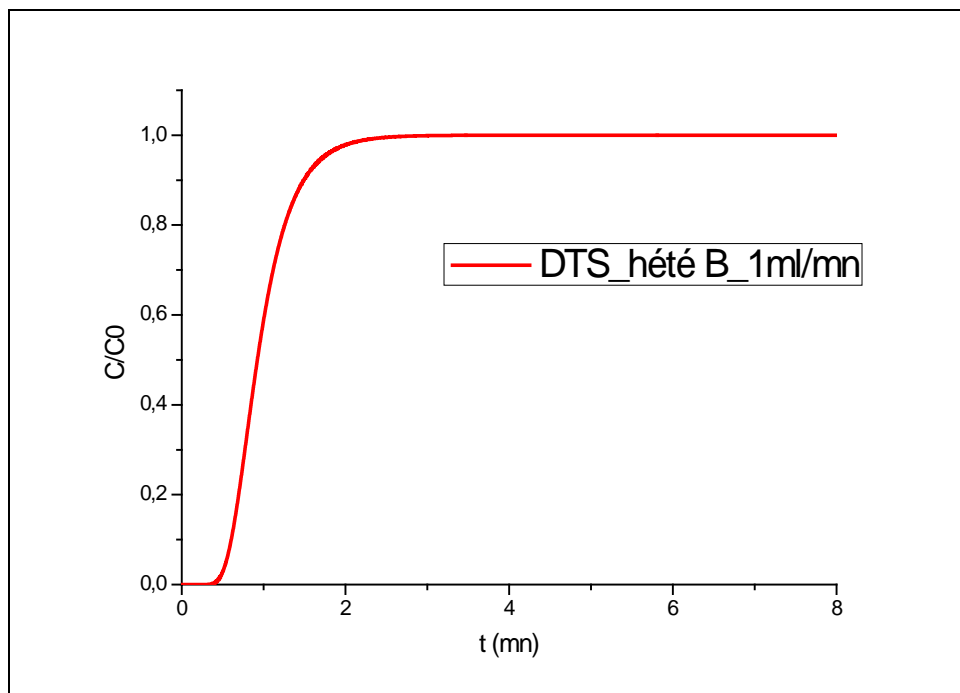


Figure V.12: ajustement numérique de la DTS en milieu hétérogène B à 2ml/mn

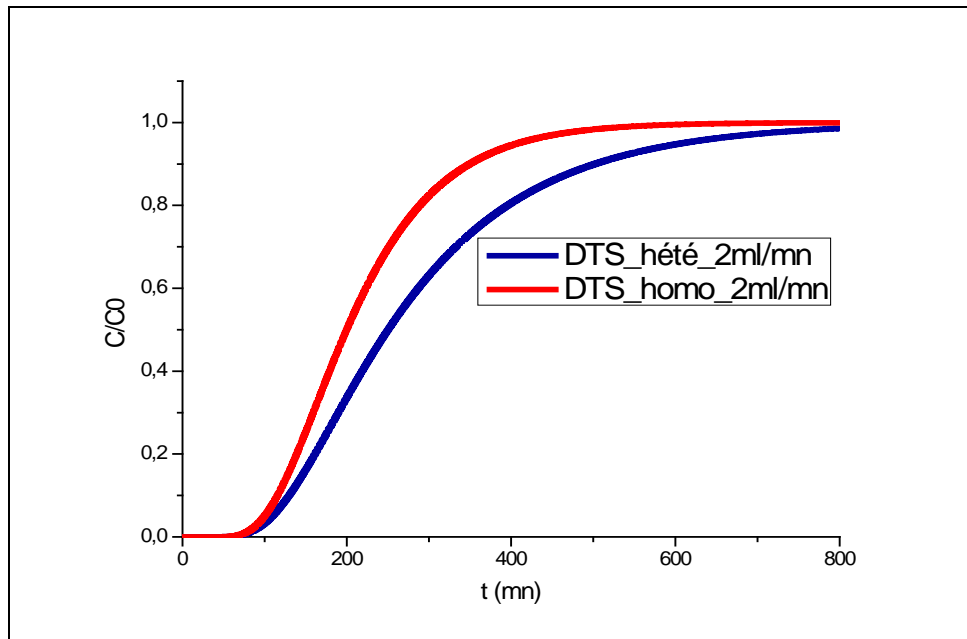


Figure V.13 : comparaison entre la DTS en milieu homogène SKA et la DTS en milieu hétérogène A à 2ml/mn

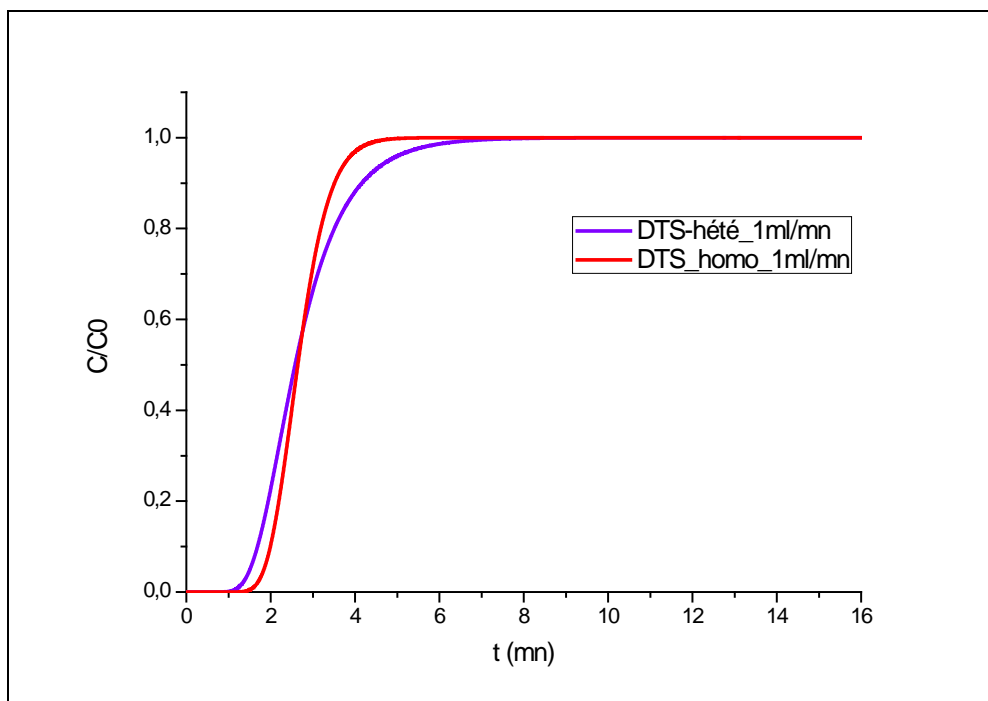


Figure V.14 : comparaison entre la DTS en milieu homogène S.G et la DTS en milieu hétérogène B à 2ml/mn

On constate que, le front de concentration du traceur inerte en temps absolu dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène est retardé par rapport au front de concentration du traceur inerte dans le cas d'un milieu physiquement homogène. Ce qui est bien illustré par les figures précédentes (figures V.13, V.14).

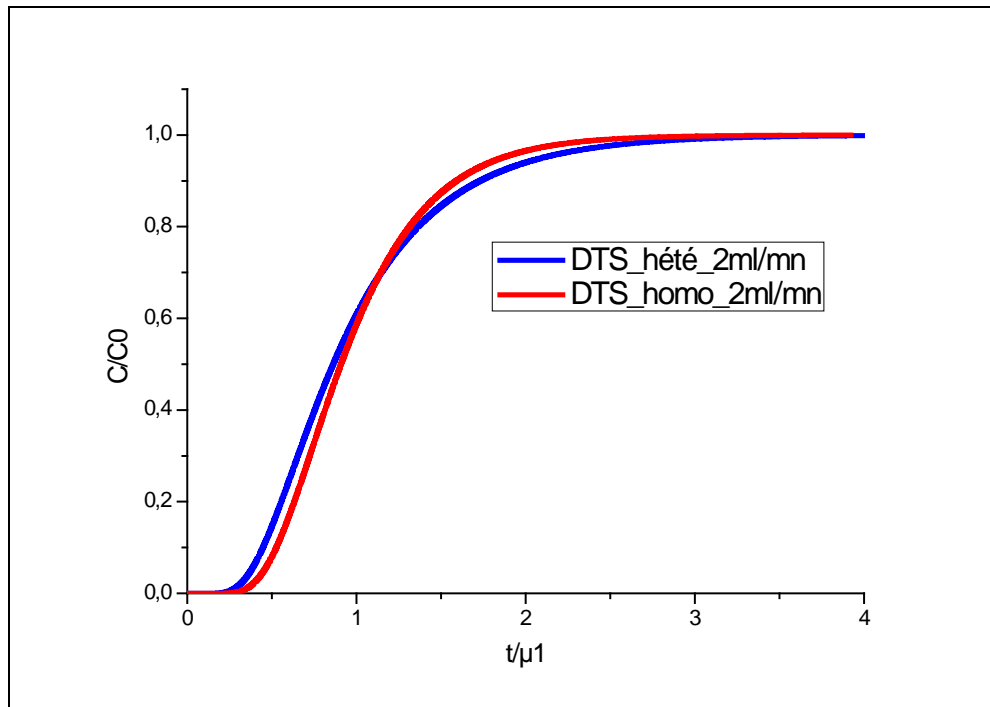


Figure V.15: comparaison entre la DTS en milieu homogène SKA et en milieu hétérogène A, en temps réduit au moment d'ordre un, à 2mL/min.

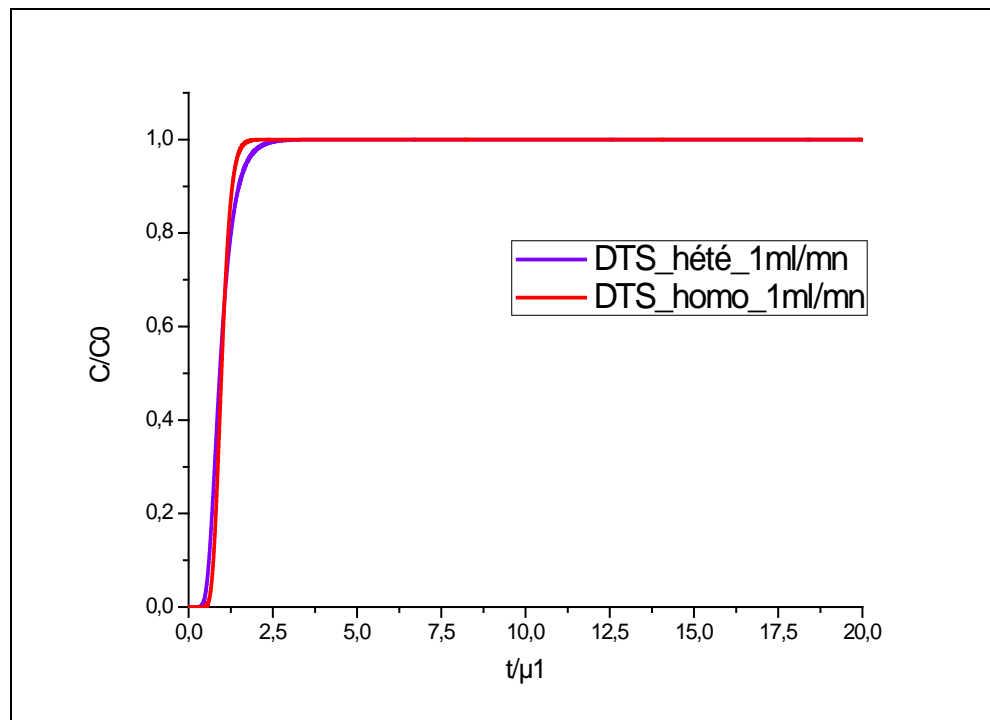


Figure V.16: Comparaison entre la DTS en milieu homogène S.G et en milieu hétérogène B, en temps réduit au moment d'ordre un, à 1mL/min.

Nous regroupons dans les tableaux (V.6 et V.7) les résultats issus de la modélisation numérique des DTS obtenues dans un milieu physiquement homogène comparés à ceux obtenues dans un milieu physiquement hétérogène, à différents débits.

Tableau V.6: Comparaison entre les résultats des DTS homogènes et DTS hétérogènes A.

Débit (ml/min)	milieu homogène (SKA)			milieu hétérogène A (SKA+CHE)		
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D (cm ² /mn)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D _{hét} (cm ² /mn)
2	219,8163	0,2013	0,1903	290,220	1,0697	0,7806
3	142,9328	0,2091	0,3074	193,001	1,1446	1,2619
4	112,4263	0,2113	0,3994	143,9392	0,9742	1,6065

Tableau V.7 : Comparaison entre les résultats des DTS homogènes et DTS hétérogènes B.

Q (ml/min)	milieu homogène (S.G)			milieu hétérogène B (S.G+S.E)		
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D (cm ² /mn)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D _{hét} (cm ² /mn)
1	2,7094	0,05003	0,009	2,7912	0,2104	0,03682

D'après les résultats obtenus dans les tableaux précédents, on remarque une augmentation de la valeur de la variance réduite dans les milieux poreux physiquement hétérogènes, ce qui entraîne une augmentation de la dispersion dans ces derniers par rapport aux milieux poreux physiquement homogènes. On définit dans ce cas un coefficient de retard lié seulement à l'hétérogénéité physique du milieu poreux : $R_{hété} = \frac{D_{Lhété}}{D_L}$ (Pallud, 2000). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. V.8

Tableau V.8 : Coefficient de retard des milieux hétérogènes.

milieux	milieu hétérogène A (SKA+CHE)	milieu hétérogène B (S.G+S.E)
$R_{hété}$	4,105	4,091

➤ **Effet du débit sur les DTS hétérogène :**

L'hydrodynamique en milieu hétérogène A à été étudiée en fonction du débit à 2.3.4 ml/min. Les DTS sont illustrées sur la figure V.17.

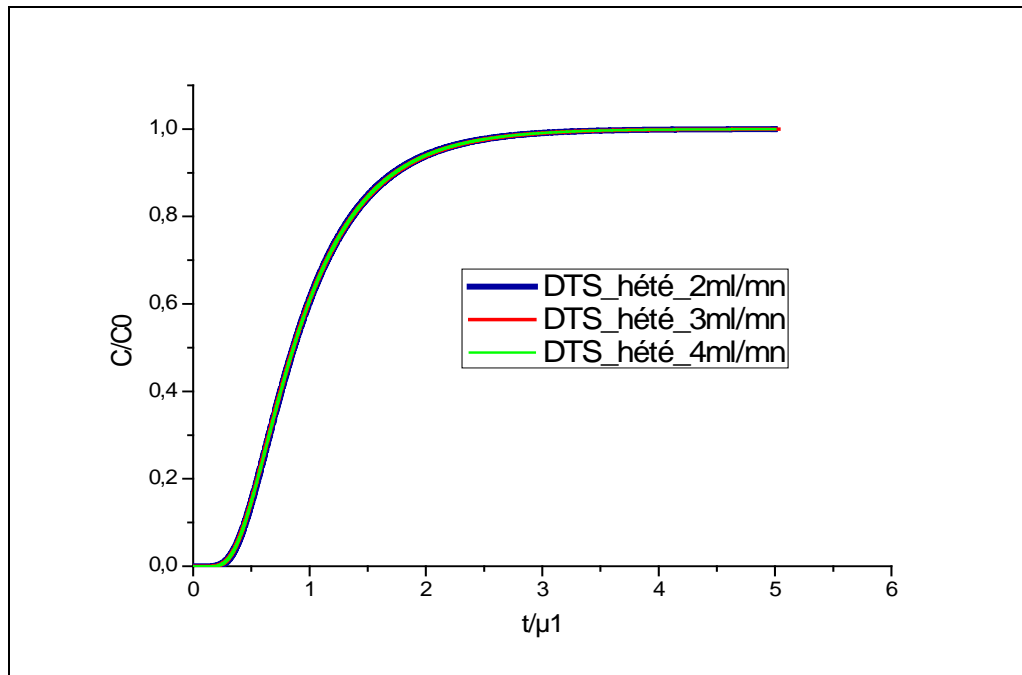


Figure V.17 : Effet du débit sur les DTS numériques en milieu hétérogène A.

Comme pour le milieu homogène, la représentation des courbes de percée à différents débits en fonction du temps, rapportée au moment d'ordre un de chaque courbe, donne lieu à des courbes parfaitement superposées (figures V.17).

Pour le milieu hétérogène A, est pour les trois débits, la dispersivité est indépendante du débit, ce qui montre que la dispersion croît d'une manière linéaire avec l'augmentation du débit selon ($D_L = \alpha_L U$), mais avec un coefficient α_L plus grand que celui utilisé dans le cas d'un milieu homogène. $D_L \approx 0,1168 U$

En effet le calcul d'écart entre le D_{L-homo} et le $D_{L-hété}$ sur l'ensemble des valeurs nous donne un écart de 20%.

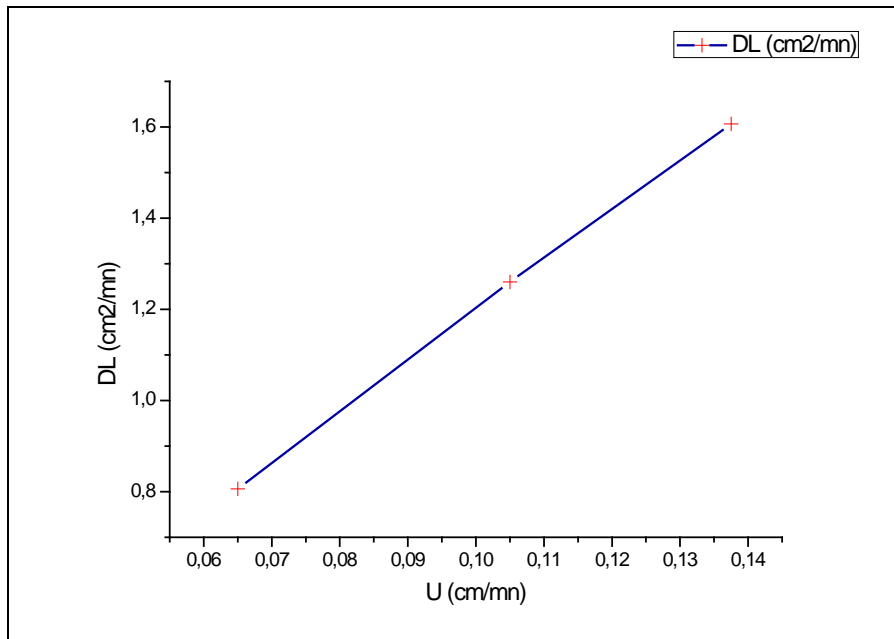


Figure V. 18: Variation de la dispersion du milieu hétérogène A en fonction de la vitesse des pores

5.4.2. Etude du transport de soluté linéairement interactif :

a- Cas du milieu physiquement homogène :

Une fois que le modèle est valide, nous passons à la validation de la théorie du transport de soluté interactif avec un milieu poreux physiquement homogène dans le cas d'une adsorption linéaire et équilibre locale.

L'ajustement des courbes expérimentales par le modèle numérique est présenté pour, le Naphtalène sur le milieu sable de Gue et le milieu sable d'Entraigues à un débit de 1ml/min, et le (9-ACA) sur le milieu CHE à un débit de 3.9ml/min, sur les figures V.19 à V.21 respectivement, (les percées de Phénanthrène sont données en Annexe).

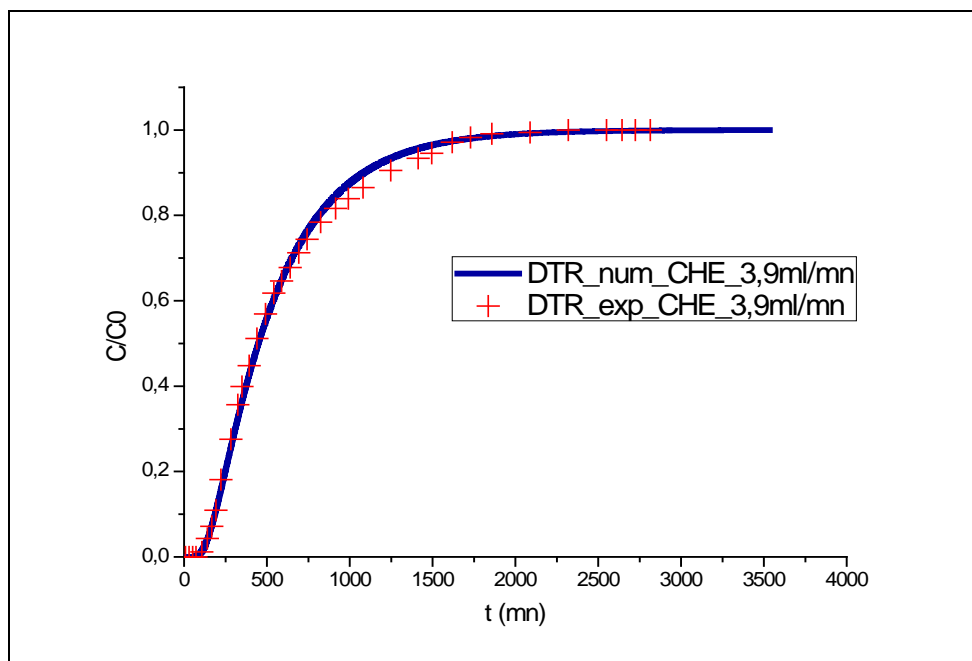


Figure V.19: Ajustement de la DTR de (9-ACA) sur le milieu CHE par le modèle numérique, à 3,9ml/min.

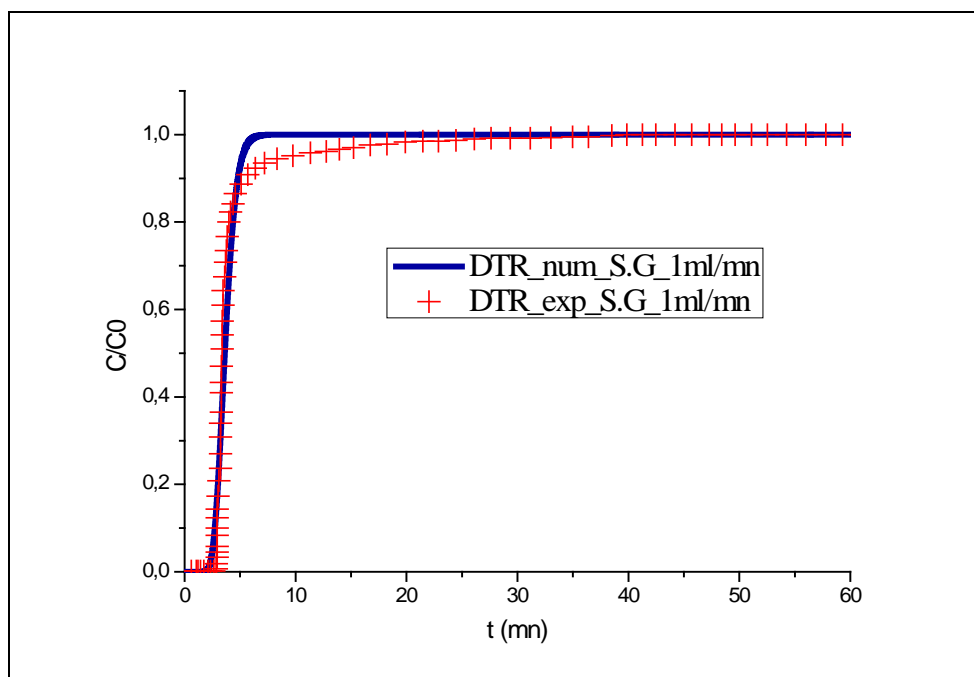


Figure V.20: Ajustement de la DTR de Naphtalène sur le milieu sable de Gue par le modèle numérique, à 1ml/min.

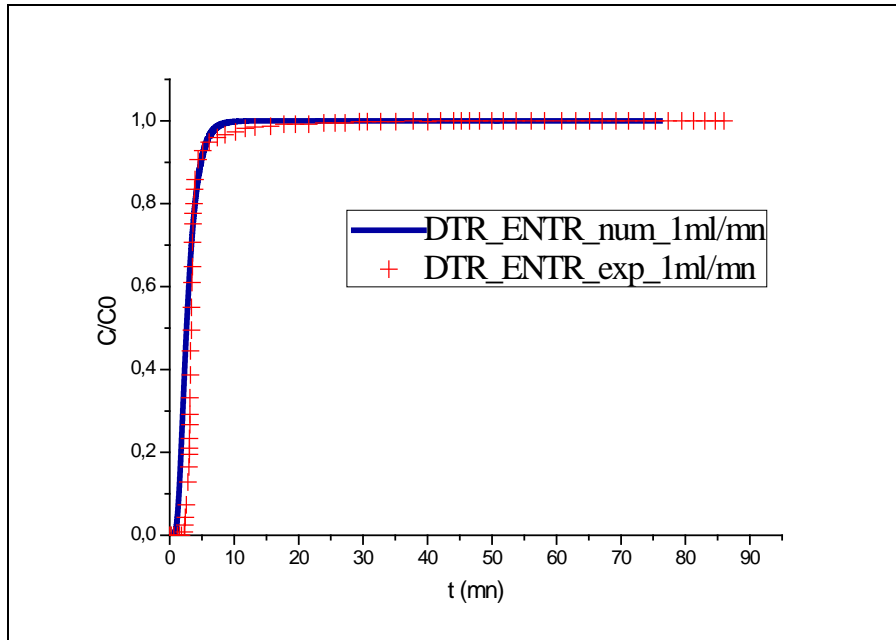


Figure V.21: Ajustement de la DTR de Naphtalène sur le milieu sable d’Entraigues par le modèle numérique, à 1ml/min.

Comme pour le traceur inerte, l’ajustement des DTR expérimentales à notre modèle est très satisfaisant, nous obtenons une bonne superposition entre les courbes numériques et les percées expérimentales.

Tableau V.9 : Résultats de la modélisation des DTR du milieu CHE.

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
3,9	0.03389	435,3864	445,0634	0.4960	0.5134

Tableau V.10 : Résultats de la modélisation des DTR du milieu sable de Gue.

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
1	0.01551	3,377	3,7071	0.050845	0.050056

Tableau V.11: Résultats de la modélisation des DTR du milieu sable d’Entraigues.

Débit (ml/min)	Erreur (%)	$\mu_{1 \text{ exp}}$	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{exp}	σ'^2_{Num}
1	0.05439	3,3824	2.9337	0.2629	0.2486

Les simulations approchent les points expérimentaux avec une erreur inférieure à 5,4% sur la majorité des points, pour les différents milieux.

En comparaison avec les résultats numériques du traceur inerte, nous constatons que le temps de rétention du traceur réactif est très grand devant le temps de séjour moyen du fluide dans le milieu CHE, par contre dans les milieux sable de Gue et sable d'Entraigues le temps de rétention du naphtalène est proche de celui du traceur inerte, ceci est peut être due à la faible quantité de matière organique dans les sables (faible sorption due à la présence de traces de matière organique), les résultats sont regroupés dans le tableau V.12.

Tableau V.12 : temps de séjour et de rétention moyens des différents milieux.

milieux	t_s (mn)	t_R (mn)
CHE	156,410	435,3864
sable de Gue	2,7094	3,3770
sable d'Entraigues	2,5235	3,3824

Rappelons que, selon la théorie du transport le front de concentration du traceur réactif en temps absolu est retardé par rapport au front de concentration du traceur inerte. Ce qui est bien illustré par les figures précédentes.

En revanche, la représentation de la DTS et de la DTR, pour un même débit, en fonction du temps rapporté au moment d'ordre un, nous donne des fronts de concentration parfaitement superposés comme la montre les figures V.22 à V.24

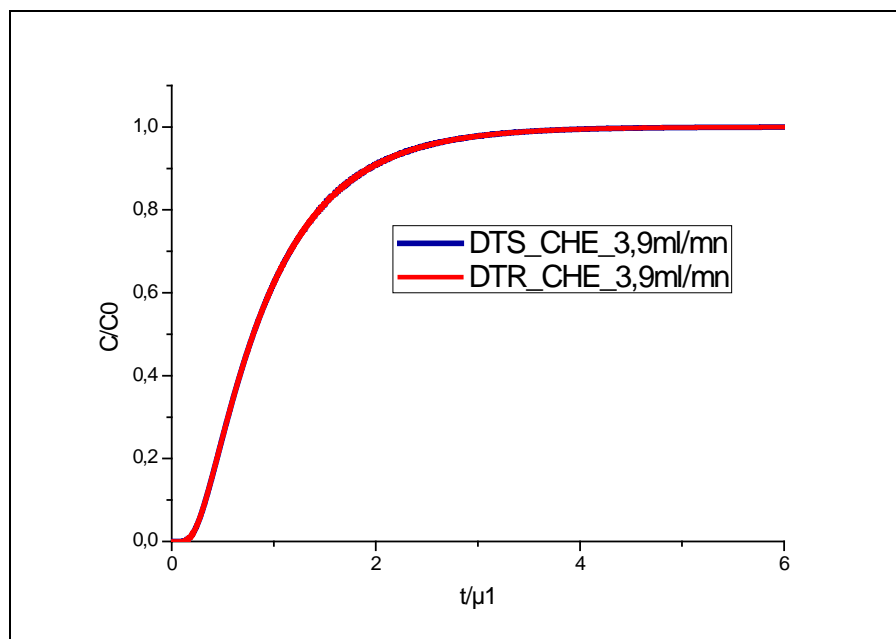


Figure V.22 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu CHE à 3,9ml/min.

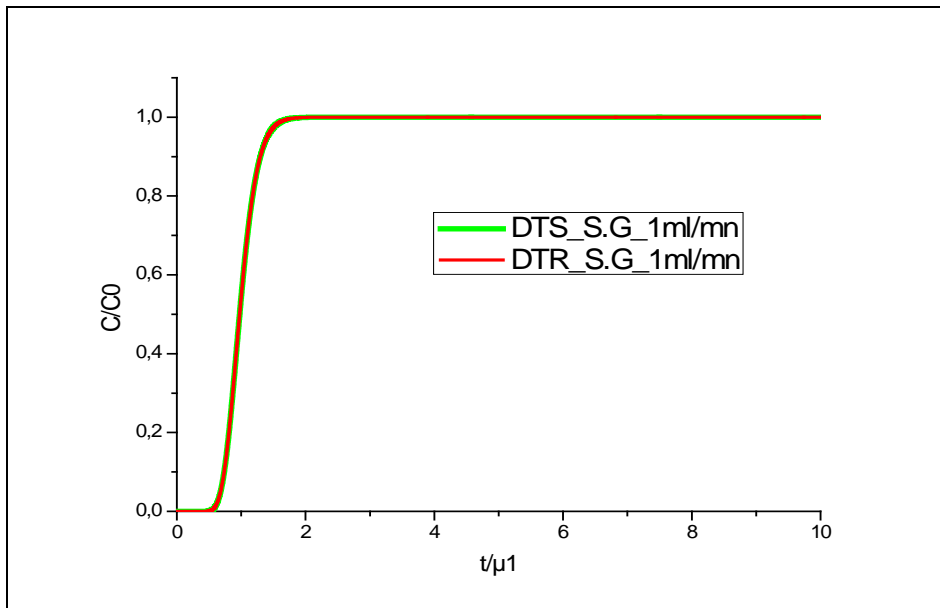


Figure V.23 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable de Gue à 1ml/min.

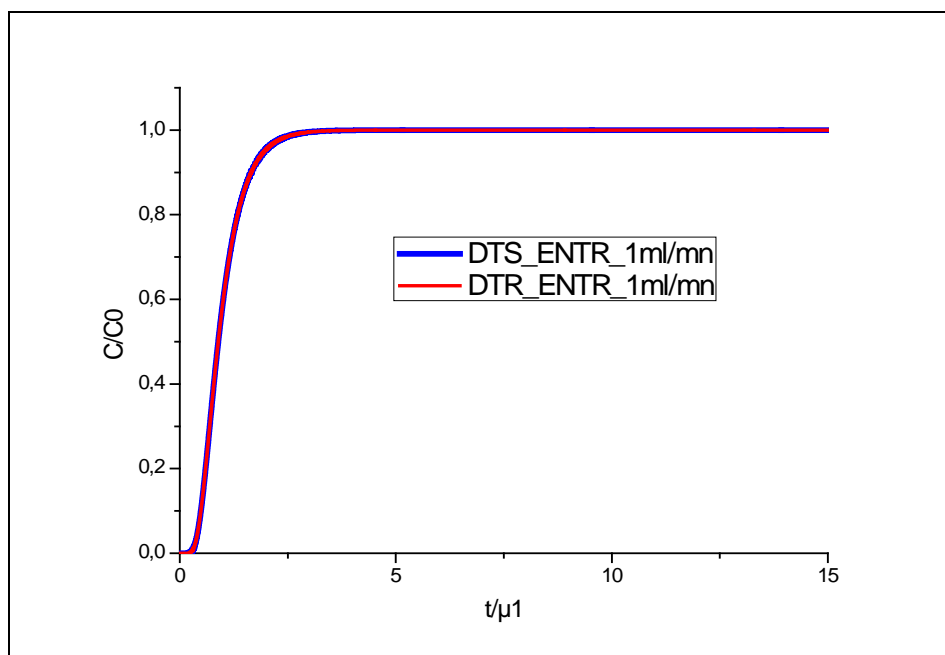


Figure V.24 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable d'Entraigues à 1ml/min.

Par conséquent, nous déduisons que la théorie du transport est valide dans ce cas. Le panache de molécules du traceur réactif suit exactement les mêmes chemins que ceux du panache du traceur de l'eau, mais il est plus étalé dans le temps et retardé en une position donnée de l'espace, en raison de l'interaction de soluté avec la matrice solide.

b- Milieu physiquement hétérogène :

Comme pour le traceur inerte nous allons simulés les percés du traceur réactif dans le cas ou le milieu est physiquement hétérogène, les percées de (9-ACA) sur le milieu hétérogène A et de naphthalène sur le milieu hétérogène B sont illustrées sur les figures V.25 et V.26 respectivement, (ceux du phénanthrène sont données en Annexe).

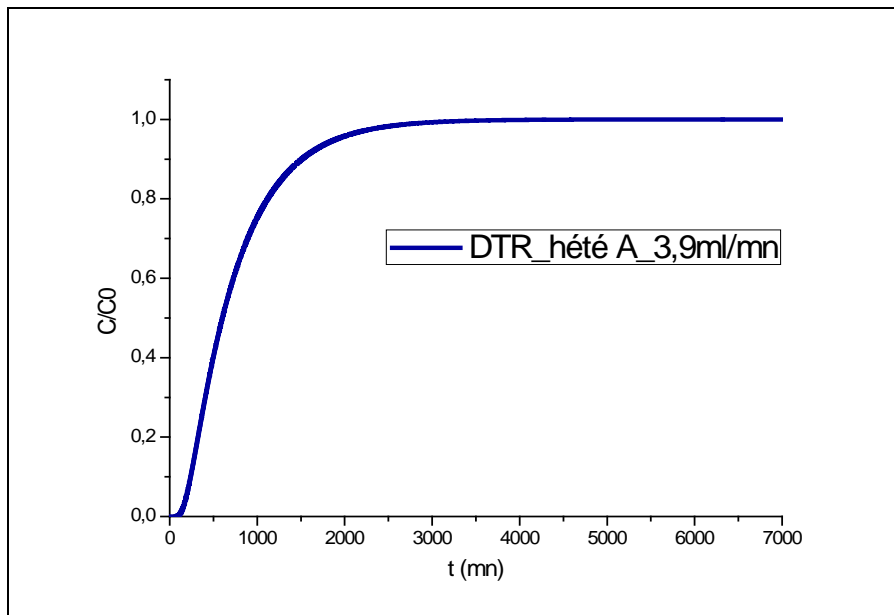


Figure V.25 : ajustement numérique de la DTR hétérogène A à 3,9ml/mn

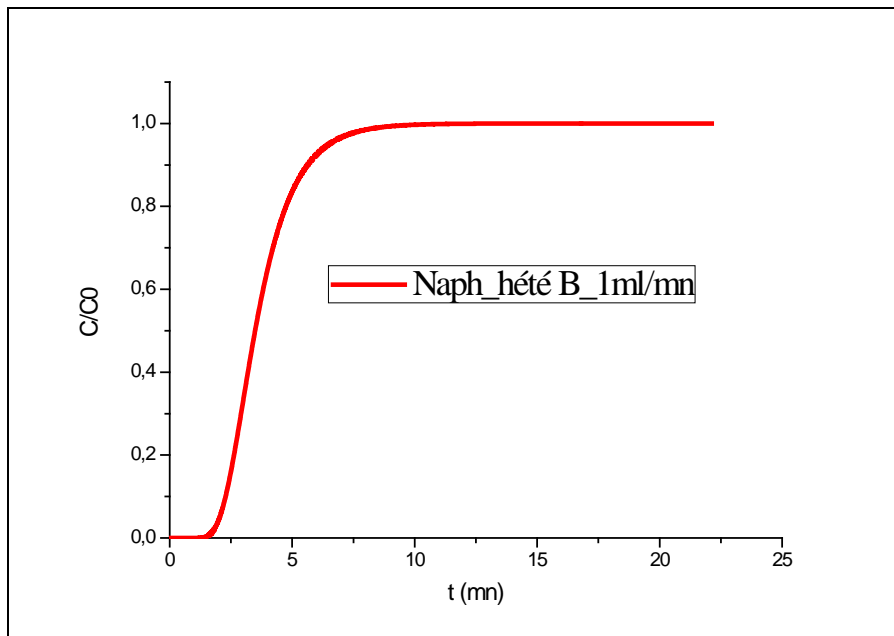


Figure V.26 : ajustement numérique de la DTR du naphthalène en milieu hétérogène B à 1ml/mn

En comparaison avec les résultats numériques du traceur inerte, nous constatons que le temps de rétention du traceur réactif dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène est très grand devant le temps de séjour moyen du fluide dans le milieu,

Nous regroupons dans le tableau (V.13 et V.14) les résultats issus de la simulation numérique des DTR obtenues dans un milieu physiquement homogène comparés à ceux obtenues dans un milieu physiquement hétérogène, à différents débits.

Tableau V.13 : Comparaison entre les résultats des DTR homogènes et DTR hétérogènes A.

Q (ml/min)	milieu homogène (CHE)			milieu hétérogène A (CHE+SKA)		
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D (cm ² /mn)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D _{hét} (cm ² /mn)
3,9	445,0634	0,5134	0,09	765,9897	1,0774	0,3959

Tableau V.14 : Comparaison entre les résultats des DTR homogènes et DTR hétérogènes B.

Q (ml/min)	milieu homogène (S.G)			milieu hétérogène B (S.G+S.E)		
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D (cm ² /mn)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D _{hét} (cm ² /mn)
1	3,7072	0,050056	0,0091	3,7912	0,21054	0,03684

On remarque que, les DTR représentées en temps absolu dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène sont retardé par rapport au DTR dans le cas d'un milieu physiquement homogène. Ce qui est bien illustré par les figures suivantes (figures V.27, V.28).

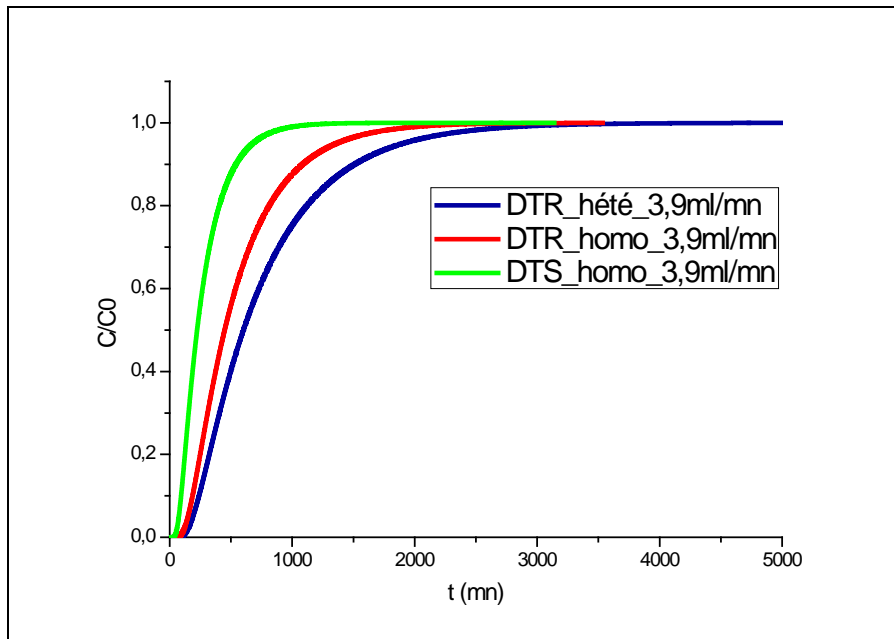


Figure V.27 : comparaison entre la DTS homogène et les DTR homogène et hétérogène A à 3,9ml/mn

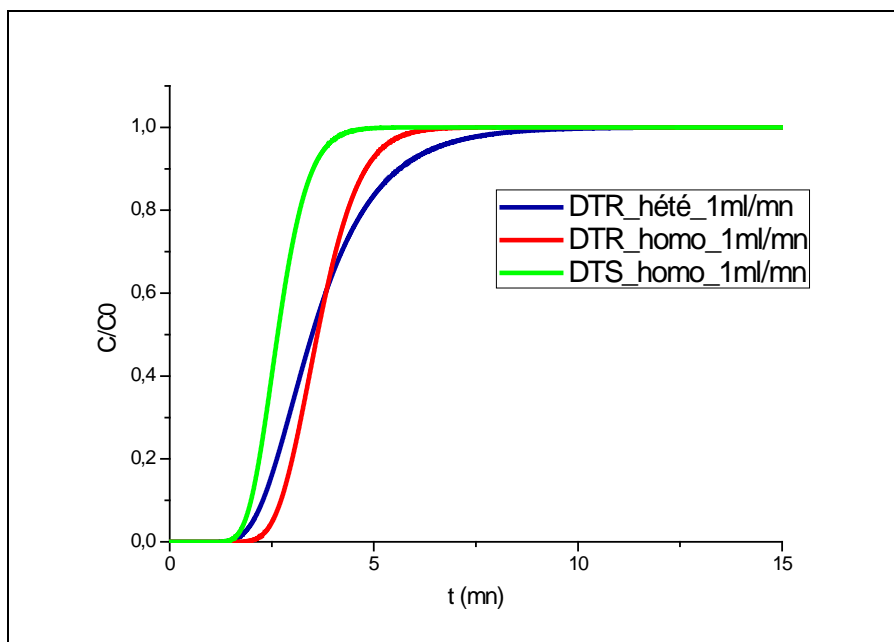


Figure V.28 : comparaison entre la DTS homogène et les DTR homogène et hétérogène B à 1ml/mn

Cette variation peut être attribuée à l'augmentation du facteur de retard R dans le milieu hétérogène qui engendre une augmentation de la dispersion. En effet l'hétérogénéité du milieu poreux entraîne une variabilité spatiale de la vitesse d'écoulement de l'eau, qui crée des chemins préférentiels pour le soluté. Cela entraîne un étalement du soluté qui s'additionne à celui provoqué par la dispersion locale, due à la microstructure du milieu poreux naturel. Cet étalement est appelé macrodispersion (A. Beaudoin et al, 2006).

Nous regroupons dans le tableau (V.15) les résultats du coefficient de retard obtenu dans le cas d'un milieu physiquement homogène comparés à ceux obtenus dans le cas d'un milieu hétérogène.

Tableau V.15 : Coefficient de retard des DTR dans les milieux homogènes et hétérogènes.

milieux	CHE	CHE+SKA	S.G	S.G+S.E
R	1,0021	2,3318	1,0011	3,1805

5.4.3. Etude du transport de soluté dans le cas d'une interaction non linéaire (isotherme de type Freundlich) :

Dans cette partie on s'intéressera seulement à la simulation du transport de soluté interactif dans le cas d'une sorption non linéaire (cinétique de Freundlich) et équilibre locale, cette partie sera donc purement numérique à cause de la non disponibilité des valeurs expérimentales qui traitent ce type de transport dans la littérature, une comparaison avec les résultats numériques précédents sera faite afin de déduire l'effet de la non linéarité des réactions de sorptions et de l'hétérogénéité du milieu sur le processus de transport.

a- Milieu physiquement homogène :

Les courbes de percées simulées par le modèle numérique sont représentées, pour le Naphtalène et le toluène sur le sable de Gue imprégné du HMN à un débit de 1ml/min, (les résultats obtenus pour le phénanthrène sont donnés en Annexe).

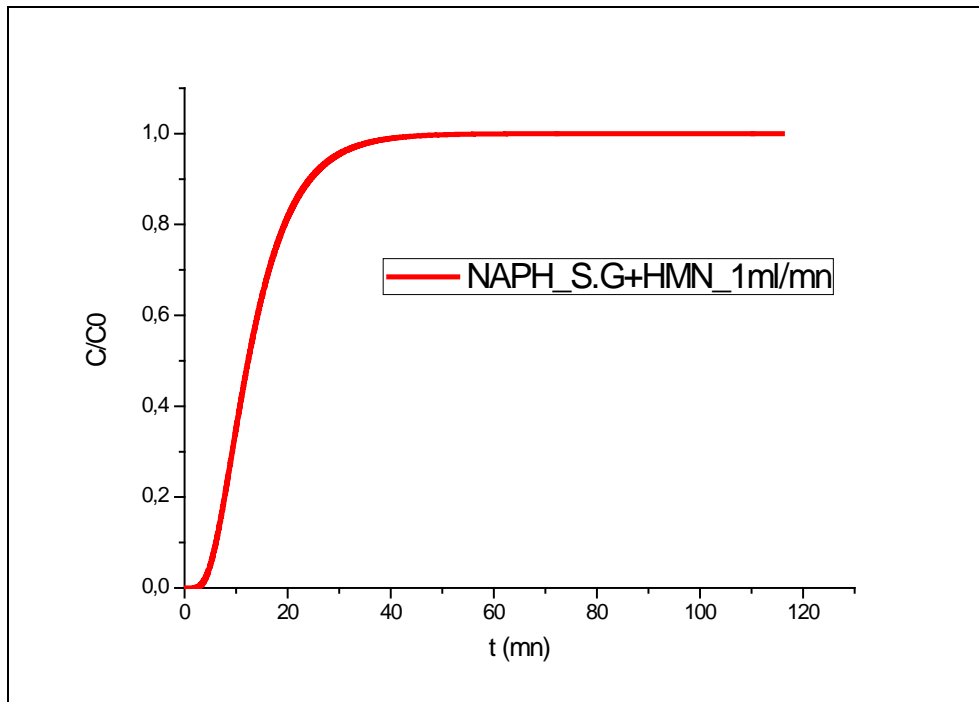


Figure V.29 : ajustement numérique de la percée de naphthalène en milieu S.G+HMN à 1ml/mn

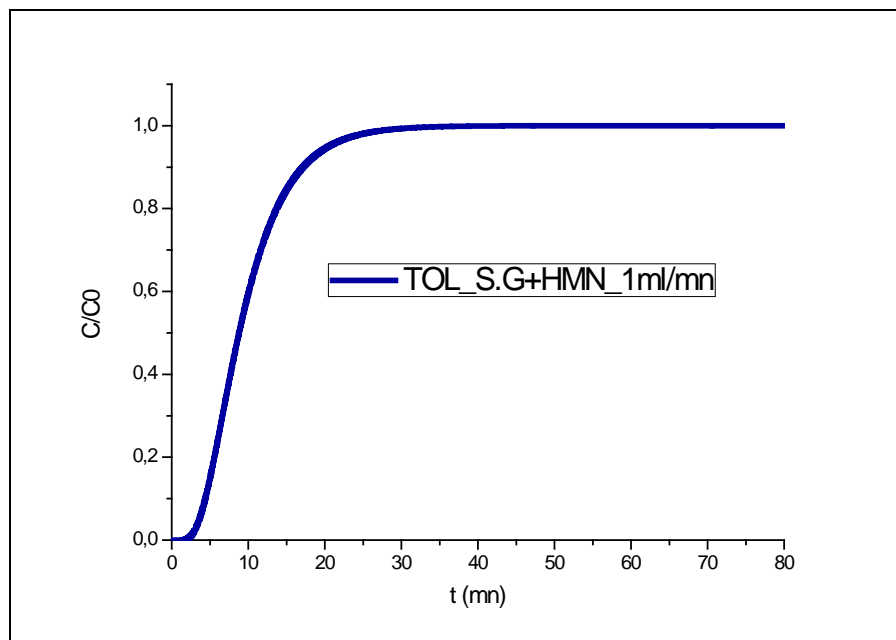


Figure V.30 : ajustement numérique de la percée de toluène en milieu S.G+HMN à 1ml/mn

Contrairement aux résultats obtenus sur le sable de Gue naturel (fig V.20), on observe une forte rétention de naphthalène et de toluène sur le sable de Gue imprégné du HMN, ainsi on remarque bien le fait que la rétention augmente quand la solubilité du composé dans l'eau diminue (ou quand le poids moléculaire augmente) ce qui est bien les cas du phénanthrène. les résultats des simulations ainsi que les résultats des temps de rétentions comparés au temps de séjour moyen de fluide dans le milieu sont regroupés dans les tableaux V.16 et V.17.

Tableau V.16 : résultats de la simulation sur le sable de Gue+HMN à 1 ml/min

Q (ml/mn)	naphthalène		phénanthrène		toluène	
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}
1	14,0958	0,3093	103,9595	0,4178	9,9993	0,2970

Tableau V.17 : temps de séjour et de rétention moyens à 1 ml/min

milieu	t_s (mn)	$t_{R\text{naphthalène}}$ (mn)	$t_{R\text{phénanthrène}}$ (mn)	$t_{R\text{toluène}}$ (mn)
sable de Gue+HMN	2,7094	14,0958	103,9595	9,9993

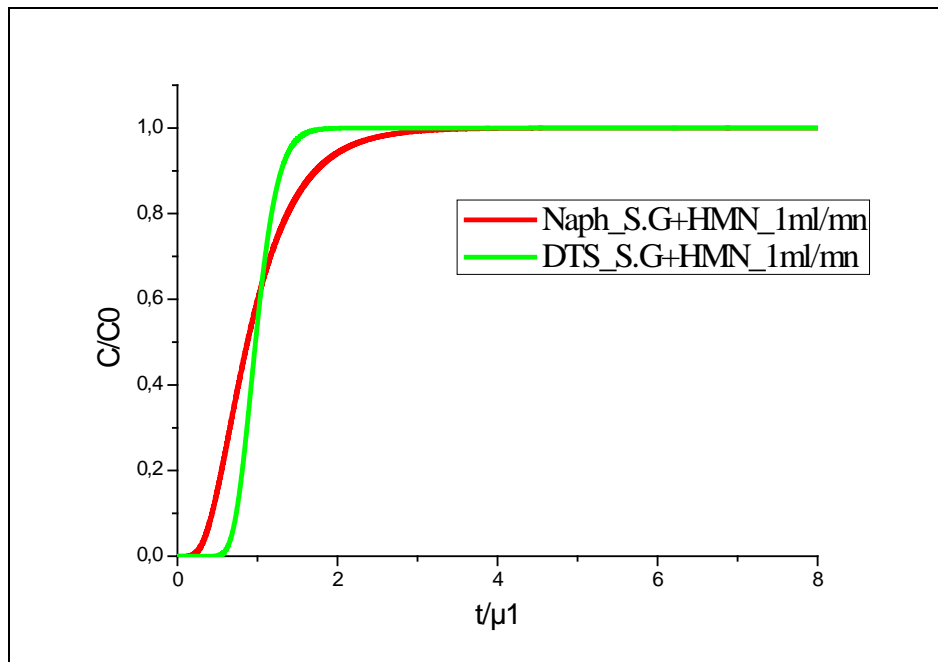


Figure V.31 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.

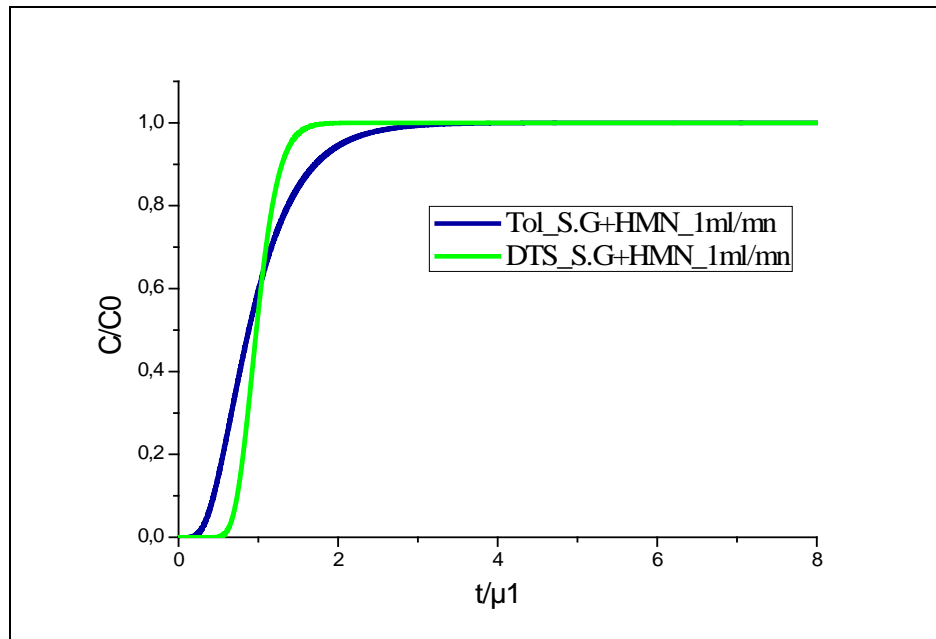


Figure V.32 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.

La représentation des DTS et des DTR, pour un même débit, en fonction du temps rapporté au moment d'ordre un nous donne des fronts de concentration non superposés comme le montre les figures V.31 et V.32, ceci est due à la non linéarité des processus de sorption dans le milieu sable de gne imprégné du HMN.

Les résultats obtenus pour le naphthalène dans le cas d'une sorption non linéaire sont comparés avec ceux obtenus dans le cas d'une cinétique linéaire comme la montre la figure V.33.

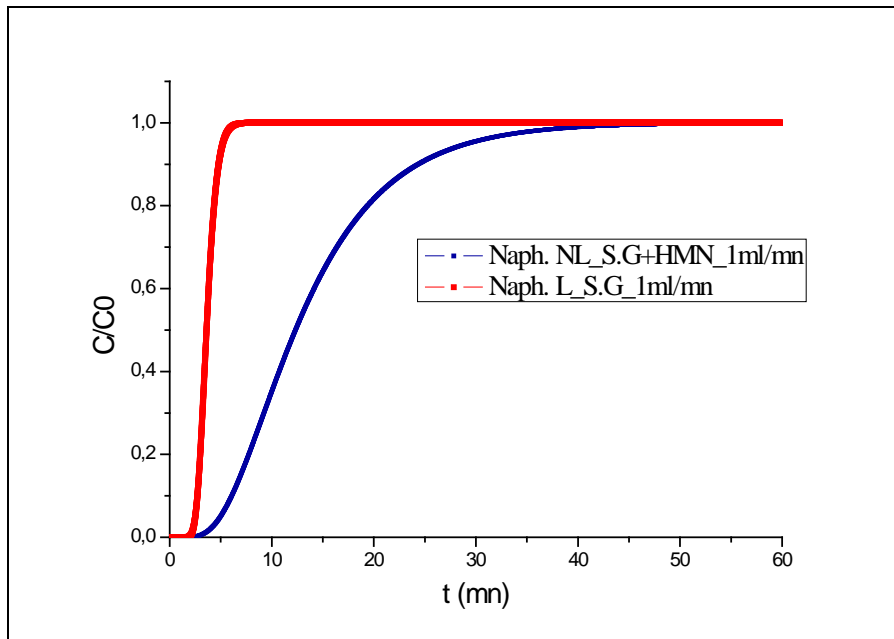


Figure V.33: Comparaison entre la DTR linéaire et non linéaire simulées en milieu S.G et en milieu S.G+HMN, à 1ml/min.

On constate que la cinétique non linéaire affecte le comportement de soluté dans le milieu poreux, les fronts de concentration seront plus dispersifs et retardés par rapport au cas d'une cinétique de sorption linéaire, les résultats de la comparaison sont illustrés dans le tableau V.18.

Tableau V.18 : Comparaison entre les résultats des DTR linéaire et DTR non linéaire.

	sorption linéaire			sorption non linéaire		
Q (ml/min)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D (cm ² /mn)	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	D _{hét} (cm ² /mn)
1	3,7071	0,050056	0,009	14,0958	0,30937	0,05412

b- Milieu physiquement hétérogène :

Par rapport à un milieu homogène, l'hétérogénéité du champ de vitesse ralentit très légèrement la vitesse d'un soluté soumis à une sorption de type Freundlich à l'équilibre (Tompson 1993, Srivastava et Brusseau 1996, Abulaban et Nieber 2000). Ceci est simplement dû au fait que l'hétérogénéité du milieu entraîne une dilution supplémentaire du panache et crée donc plus de zones faiblement concentrées ce qui tend à retarder le processus de transport.

Dans cette partie, nous allons simuler le transport de soluté interactif dans le cas d'une cinétique de sorption non linéaire (cinétique de Freundlich) dans un milieu physiquement hétérogène composé de deux milieux poreux dont les porosités sont différentes (sable de Gue+HMN $\varepsilon = 0,56$; et sable de Gue+HMN $\varepsilon = 0,41$) c.à.d. (vitesse et dispersion différente).

Les courbes de percées simulées par le modèle numérique sont représentées, pour le Naphtalène et le toluène sur le milieu hétérogène à un débit de 1ml/min, (les résultats obtenus pour le phénanthrène sont donnés en Annexe).

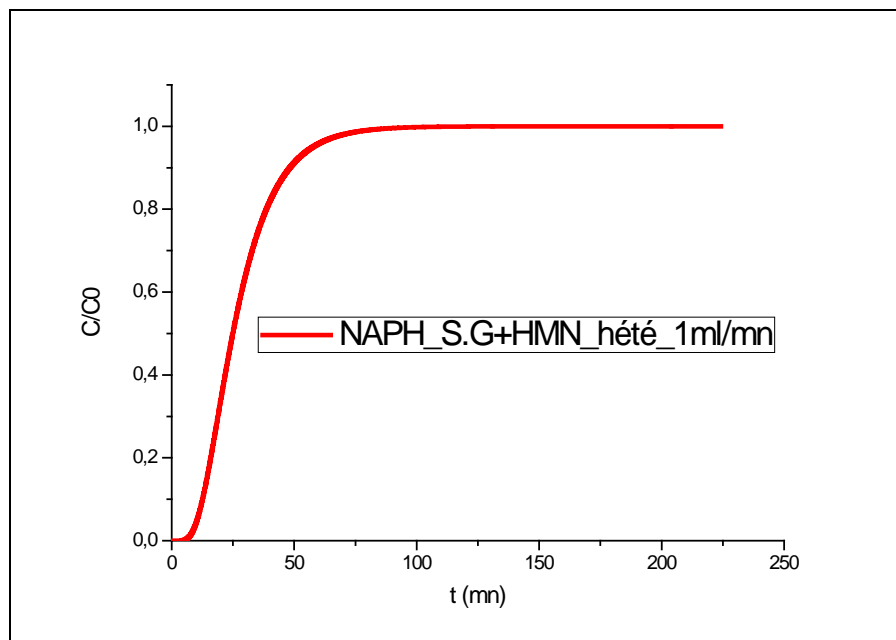


Figure V.34 : ajustement numérique de la percée de naphtalène dans le milieu hétérogène à 1ml/mn

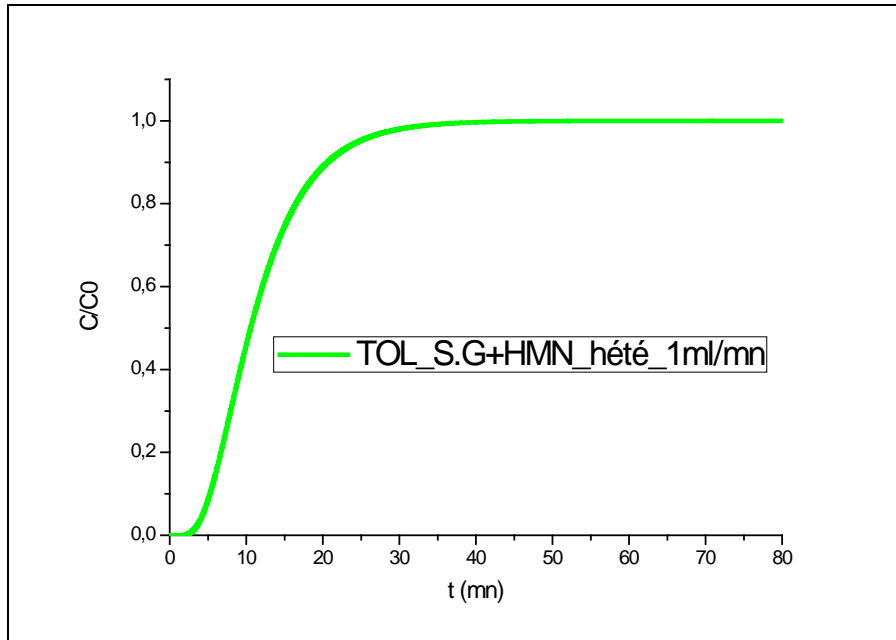


Figure V.35 : ajustement numérique de la percée de toluène dans le milieu hétérogène à 1ml/mn

Les résultats des simulations sont regroupés dans les tableaux V.19.

Tableau V.19 : résultats de la simulation sur le sable de Gue+HMN hétérogène à 1 ml/min

Q (ml/mn)	naphtalène		phénanthrène		toluène	
	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}	$\mu_{1 \text{ Num}}$	σ'^2_{Num}
1	28,2772	1,5088	242,4172	1,4999	12,0172	1,5255

Une comparaison entre les percées obtenues sur un milieu hétérogène et une cinétique non linéaire avec ceux obtenus sur un milieu homogène avec une cinétique non linéaire est réalisée, afin de voir l'effet de l'hétérogénéité physique de milieu devant l'effet de la non-linéarité des processus de sorption sur le comportement des fronts de concentrations de soluté. Comme le montre les figures V.36 et V.37.

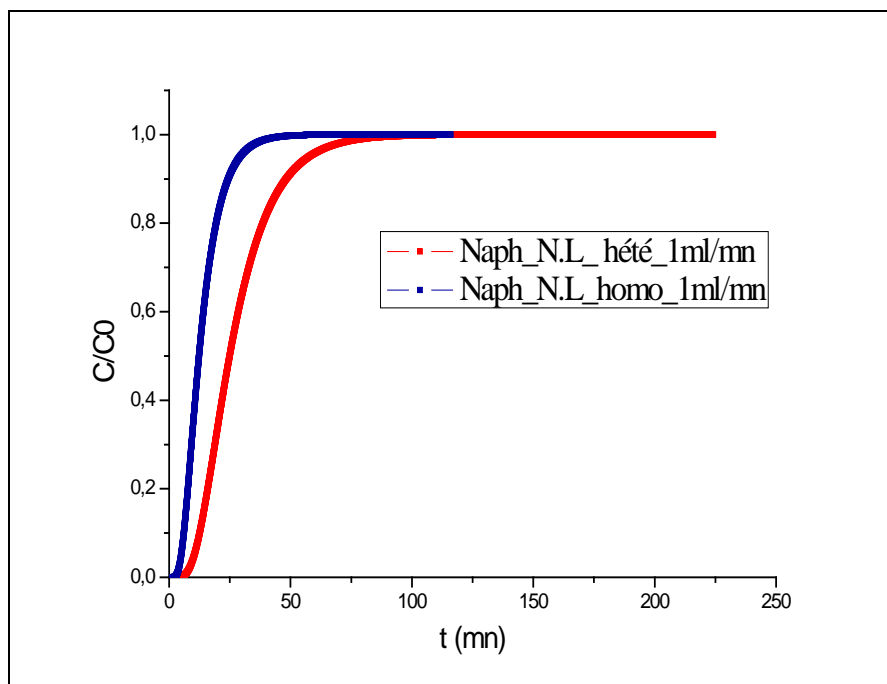


Figure V.36: Comparaison entre les DTR non linéaire de naphthalène homogène et hétérogène, à 1ml/min.

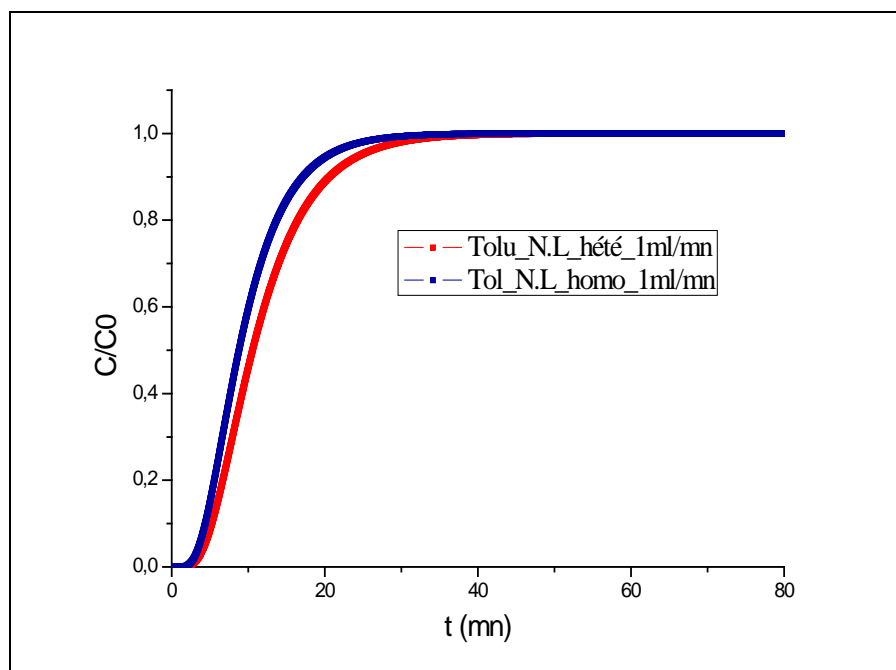


Figure V.37 : Comparaison entre les DTR non linéaire de toluène homogène et hétérogène, à 1ml/min.

Les résultats de la comparaison entre les DTR non linéaire homogène et hétérogènes sont regroupés dans le tableau V.20.

Tableau V.20 : comparaison entre les DTR non linéaire homogène et hétérogènes.

	traceur	naphtalène		phénanthrène		toluène	
Q(ml/mn)	t _s (mn)	t _R (mn)	t _{R-hété} (mn)	t _R (mn)	t _{R-hété} (mn)	t _R (mn)	t _{R-hété} (mn)
1	2,7094	14,0958	28,2772	103,9595	242,4172	9,9993	12,0172

D'après les résultats obtenus dans le tableau V.20 et on les comparants avec ceux trouvés précédemment tableau V.18 dans le cas d'une sorption linéaire, on constate que lorsque l'adsorption est non linéaire, l'hétérogénéité n'a pas beaucoup d'influence sur le comportement asymptotique du panache qui est dominé par la non-linéarité.

Dans un milieu hétérogène, l'effet de la non-linéarité domine sur l'effet de l'hétérogénéité du champ de vitesse, lorsque la sorption est linéaire, la dispersion du panache augmente fortement lorsque l'hétérogénéité du milieu augmente, alors que l'hétérogénéité a un effet négligeable sur l'étalement du front de concentration lorsque la sorption est non-linéaire (Tompson 1993, Bosma et al. 1996, Srivastava et Brusseau 1996, Abulaban et Nieber 2000).

5.5 Conclusion :

Cette partie préliminaire consacrée à l'étude de l'interaction des différents HAP sur des milieux poreux modèles aboutit aux conclusions suivantes :

Le modèle numérique élaboré en se basant sur la méthode des volumes finis est valide pour la résolution de l'équation EADF.

Sur les courbes de restitution DTR linéaire, lorsque le champ de vitesse est hétérogène, le retard du panache par rapport à un panache inerte est encore discernable même s'il est fortement modifié par l'étalement dû à l'hétérogénéité du milieu.

Lorsque la sorption est linéaire, la dispersion du panache augmente fortement lorsque le milieu est physiquement hétérogène alors que l'hétérogénéité a un effet négligeable sur l'étalement du panache lorsque la sorption est non-linéaire.

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusions générales et perspectives

Notre étude a eu pour objectif de mettre en évidence la relation entre l'hétérogénéité physique d'un milieu poreux et la dispersion d'un soluté réactif à travers ce milieu.

L'ensemble du travail présenté ici vise à quantifier les propriétés du transport réactif en milieux poreux physiquement hétérogène, en commençant par les processus de sorption sur la phase solide du milieu. Les réactions d'adsorption sont, en effet, les principales réactions qui contrôlent le transport des solutés dans les milieux poreux.

Rappelons que les conditions opératoires et géométriques de notre étude sont celles de (V. Gujisaite, 2008) et (Appert-Collin, 1999) qui consiste en une colonne chromatographique constituée d'un mélange de sable chargés en huile (capacité d'imprégnation globale constante est égale à 0,5%), à partir de ces milieux sableux physiquement homogènes, l'étude a été menée ensuite sur un milieu poreux physiquement hétérogène on se basant sur l'approche d'un milieu «poreux stratifié» (Pickens et Grisak 1981), ou on fait l'hypothèse que notre milieu poreux est composé d'un certain nombre de couches horizontales dont les propriétés différentes (porosité, dispersion, vitesse d'écoulement).

L'étape de modélisation nous a permis de développer un modèle permettant la simulation du transport réactif en milieu physiquement hétérogène. L'exploitation des résultats a été basée sur la résolution numérique de l'équation de transport appelée EADF par la méthode des volumes finis en utilisant le schéma d'Adam Bashford, puis la résolution numérique du système d'équations obtenu par l'algorithme de Thomas. La résolution de cette équation a abouti à des courbes de percées (DTS pour le soluté inerte et DTR pour le soluté interactif).

L'étude a été menée en premier lieu sur un milieu poreux homogène qui constitue par la suite une référence pour l'étude en milieu physiquement hétérogène. Cette étude préliminaire de l'interaction du soluté inerte et réactif en milieu homogène confirme que le modèle numérique élaboré en se basant sur la méthode des volumes finis est valide pour la résolution de l'équation EADF par la validation de la théorie du transport.

Le modèle numérique élaboré en se basant sur la méthode des volumes finis est valide pour la résolution de l'équation EADF, le calcul d'erreur sur l'ensemble des valeurs montre que l'erreur moyenne maximale ne dépasse pas 2,5%.

La méthode de la distribution des temps de séjours (ou de rétention) adoptée a permis de mener à bien l'étude des différents paramètres pouvant influencer sur l'augmentation de la dispersion due à l'interaction avec le milieu poreux, comme l'influence de débit.

Il s'agit aussi de démontrer, grâce aux calculs de variances réduites, que le coefficient de dispersion utilisé dans l'équation de transport pour le réactif devait être augmenté dans le cas hétérogène, par rapport à celui de l'eau, contrairement au cas d'un milieu physiquement homogène.

Rappelons que selon la théorie de transport, la variance réduite dans un milieu homogène est constante pour les traceurs inerte et réactif. Ainsi, la représentation des distributions temporelles de la concentration en toute position en fonction du temps rapporté au moment d'ordre un pour chaque débit, donne lieu dans ce cas à des courbes parfaitement superposées, donc la théorie du transport est validée dans les différents milieux poreux étudiés (sable de Gue, sable d'Entraigue, milieu SKA et milieu CHE).

Contrairement au cas d'un milieu physiquement homogène, et dans le cas d'une sorption linéaire, les DTR représentées en temps absolu dans le cas d'un milieu physiquement hétérogène sont retardé par rapport au DTR dans le cas d'un milieu physiquement homogène. Cette hétérogénéité engendre une augmentation de la valeur de la variance réduite dans les milieux poreux physiquement hétérogènes, ce qui entraîne une augmentation de la dispersion dans ces derniers, par conséquent une augmentation du facteur de retard. Le milieu poreux hétérogène présente des pores aux interconnexions plus complexes et hétérogènes, ce qui induit une trajectoire moyenne plus grande pour les particules d'eau. Ce phénomène, combiné avec des vitesses d'écoulement plus faible, renforce d'autant la capacité de dispersion et d'étalement d'un front de pollution.

Dans le cas d'une sorption non linéaire et dans un milieu poreux homogène, la cinétique affecte le comportement de soluté dans le milieu poreux, les fronts de concentration seront plus dispersifs et retardés par rapport au cas d'une cinétique de sorption linéaire.

Dans un milieu physiquement hétérogène, lorsque la sorption est linéaire, la dispersion du panache augmente fortement lorsque le milieu est physiquement hétérogène alors que

l'hétérogénéité a un effet négligeable sur l'étalement du panache lorsque la sorption est non-linéaire. Ce résultat est confirmé par de nombreux travaux expérimentaux de la littérature (Bosma et al. 1996, Abulaban et Nieber 2000).

Enfin, on conclut qu'il est imprudent d'ignorer l'hétérogénéité physique des milieux poreux dans la prévision du transport des HAP à travers ces milieux..

Bien que ces conclusions ne constituent qu'une contribution à la compréhension des paramètres pouvant influencer la dispersion d'un soluté interactif en présence d'une hétérogénéité physique à l'échelle du laboratoire, cette étude ouvre les portes à d'intéressantes perspectives:

- Une étude théorique plus étendue dans les domaines simultanément d'échelle d'hétérogénéité physique devrait permettre de d'écrire la loi de variation de la dispersion avec une plus grande amplitude et donc avec plus de précision.
- Une étude de la distribution bidimensionnelle de l'échelle de l'hétérogénéité permet de s'approcher plus au cas réel existant dans les lits fixe.
- La connaissance exacte des relations liantes l'hétérogénéité physique et la dispersion d'un réactif engendre une grande révolution dans la modélisation du transport dans le domaine d'interaction linéaire, en remplaçant le coefficient de dispersion hydrodynamique par sa nouvelle valeur. Il serait cependant très intéressant d'étudier son extrapolation aux cas non linéaire.
- enfin, une étude expérimentale complémentaire à l'étude théorique sera importante afin de pouvoir valider le code de calcul élaboré.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A. Beaudoin, S. Oukfif, H.Q. Wang et A. Benamar, transport réactif dans des milieux saturés hétérogènes, (étude de l'effet de l'adsorption non linéaire) ; LMPG – Université du Havre, AUGC 2006

Abulaban, A., and J. L. Nieber. 2000. Modeling the effects of nonlinear equilibrium sorption on the transport of solute plumes in saturated heterogeneous porous media. *Advances in Water Resources* 23:893-905.

Adhikari, T., and M. V. Singh. 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114:81-92.

A.Maher, Les méthodes de discrétisation numérique de problèmes hyperboliques non linéaires appliquées aux équations de Barré de Saint-Venant pour la modélisation de l'hydraulique en réseau d'assainissement, thèse Sciences de l'Ingénieur, Strasbourg. ENGEES. 2005.

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 en Génie des Procédés, INPL, Nancy.

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 Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere* 24 (6).

Bakr, A. A., L. W. Gelhar, A. L. Gutjahr, and J. R. Macmillan. 1978. Stochastic Analysis of Spatial Variability in Subsurface Flows .1. Comparison of One-Dimensional and 3-Dimensional Flows. *Water Resources Research* 14:263-271.

Batu, V. 1993. A generalized two-dimensional analytical solute transport model in bounded media for flux-type finite multiple sources. *Water Resources Research* 29:2881-2892.

Bear, J. 1972. Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New-York.

Bear, J. 1979. Hydraulics of groundwater. McGraw-Hill, New York.

Bedient, P. B., H. S. Rifai, and C. J. Newell. 1999. Ground Water Contamination: Transport and Remediation (2nd edition). Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Bishop, D. D., L. R. Rice, and C. Webster-Scholten. 1990. Comparison of field-based distribution coefficients (K_d 's) and retardation factors R_s to laboratory and other determinations of K_d 's. UCLR-AR-105002, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1993b. Analytical approximation for nonlinear adsorbing solute transport and first-order degradation. *Transport in Porous Media* 11:33-43.

Bosma, W. J. P., and S. E. A. T. M. van der Zee. 1993a. Transport of Reacting Solute in a One- Dimensional, Chemically Heterogeneous Porous-Medium. *Water Resources Research* 29:117-131.

Bosma, W. J. P., S. E. A. T. M. van der Zee, and C. J. van Duijn. 1996. Plume development of a nonlinearly adsorbing solute in heterogeneous porous formations. *Water Resources Research* 32:1569-1584.

Brusseau, M. L. 1994. Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media. *Reviews of Geophysics* 32:285-313.

Brusseau, M. L., and P. S. C. Rao. 1990. Modeling Solute Transport in Structured Soils: A Review. *Geoderma* 46:169-192.

Charles, D., 2003, étude expérimentale du transport de masse en milieu poreux hétérogènes, Thèse, Mécanique des fluides. STRASBOURG, 2003.

Cvetkovic, V., and G. Dagan. 1994. Transport of Kinetically Sorbing Solute By Steady Random Velocity in Heterogeneous Porous Formations. *Journal of Fluid Mechanics* 265:189-215.

Dagan, G. 1988. Time-Dependent Macrodispersion For Solute Transport in Anisotropic Heterogeneous Aquifers. *Water Resources Research* 24:1491-1500.

Darcy, H. 1856. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Dalmont, Paris. de Haan, F. A. M., S. E. A. T. M. van der Zee, and W. H. van Riemsdejk. 1987. The role of soil chemistry

and soil physics in protecting soil quality and variability of sorption and transport of Cadmium as an example. *Netherland Journal of Agricultural Science* 35:347-359.

De Marsily, G. 1994. Hydrogéologie. Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants. Ecole des Mines de Paris, Paris.

Domenico, P. A., and G. A. Robbins. 1985. A new method of contaminant plume analysis. *Ground Water* 23:476-485.

Dykhuizen, R.C. (1987). Transport of solutes through unsaturated fractured media. *Water Resources Research* 21(12): 1531– 1539.

Flury, M., Yates, M.V., Jury, W.A. and Anderson, D.L. Chapter 5: Variability of solute transport in field lysimeters, American Chemical Society, 1998, p 65-75.

Freyberg, D. L. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer 2. Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. *Water Resources Research* 22:2031-2046.

Gelhar, L. W., and C. L. Axness. 1983. 3-Dimensional Stochastic-Analysis of Macrodispersion in Aquifers. *Water Resources Research* 19:161-180.

Gelhar, L. W. 1986. Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. *Water Resources Research* 22:S135-S145.

Gerke H.H., Van Genuchten M.T. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29(2): 305-319.

Grundy, R. E., C. J. Van Duijn, and C. N. Dawson. 1994. Asymptotic profiles with finite mass in onedimensional contaminant transport through porous media: the fast reaction case. *Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 47:69-106.

Gujisaite, V., 2008, Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse en Génie des Procédés, INPL, Nancy.

Hirsch C, Numerical computation of internal and external flows, in Vol. 2, Computational Methods for in viscid and Viscous Flows, Wiley, Chiche.1990.

Huang, H., and B. X. Hu. 2001. Nonlocal reactive transport in heterogeneous dual-porosity media with rate-limited sorption and interregional mass diffusion. *Water Resources Research* 37:639-647.

Jaekel, U., and H. Vereecken. 2002. Transport of solutes undergoing a Freundlich type nonlinear and nonequilibrium adsorption process. *Physical Review E* 65:041402-041402-041409.

Jankovic, I., A. Fiori, and G. Dagan. 2003. Effective Conductivity of an Isotropic Heterogeneous Medium of Lognormal Conductivity Distribution. *Multiscale Modeling and Simulation* 1:40-56.

Joe d. Hoffman, Numerical methods for engineers and scientists ,Marcel Dekker,new york.2001.

K. Besnard. Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire. Thèse, Sciences de la Terre. RENNES, 2003.

Kovacs Y. Modèles de simulation d'écoulement transitoire en réseau d'assainissement. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 328 p., Thèse de doctorat, Sciences et Techniques de l'Environnement.1988.

L. Amir, Modèles couplés en milieu poreux : Transport réactif et fractures. Thèse, Mathématiques appliquées. Paris, INRIA, 2008.

L .Lapidus and J.Seinfeld, Numerical Solution of Ordinary Differential Equations. Academic, New York.1971.

Liu, C., J. E. Szecsody, J. M. Zachara, and W. P. Ball. 2000. Use of the generalized integral transform method for solving equations of solute transport in porous media. *Advances in Water Resources* 23:483-492.

Matheron, G., and G. de Marsily. 1980. Is transport in porous media always diffusive?: A counter example. *Water Resources Research* 16:901-917.

M. Fahs. Modélisation du transport réactif multicomposant en milieu poreux saturé. Thèse, Mécanique des fluides. ULP, Strasbourg, 2007.

Michalak, A. M., and P. K. Kitanidis. 2000. Macroscopic behavior and random-walk particle tracking of kinetically sorbing solutes. *Water Resources Research* 36:2133-2146.

Neuman, S. P., C. L. Winter, and C. M. Newman. 1987. Stochastic-Theory of Field-Scale Fickian Dispersion in Anisotropic Porous-Media. *Water Resources Research* 23:453-466.

Davidson, and D. R. Nielsen. 1983. Modelling tritium and chloride-36 transport through an aggregated Oxisol. *Water Resources Research* 19:691-700.

Ogata, A. 1970. Theory of dispersion in a granular medium. Professional Paper 411-1, US Geological Survey.

Pallud, C., 2000. Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d un sol soumis a un apport de solutés: application à l’ammonium et au 2,4-D. Thèse Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1.259 p.

Parzen, E. 1962. On estimation of a probability density function and mode. *Annals Mathematical Statistics* 33:1065-1076.

Ptacek, C. J., and R. W. Gillham. 1992. Laboratory and Field-Measurements of Nonequilibrium Transport in the Borden Aquifer, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 10:119-158.

Reichle, R., W. Kinzelbach, and H. Kinzelbach. 1998. Effective parameters in heterogeneous and homogeneous transport models with kinetic sorption. *Water Resources Research* 34:583-594.

Robin, M. J. L., E. A. Sudicky, R. W. Gillham, and R. G. Kachanoski. 1991. Spatial variability of strontium distribution coefficients and their correlation with hydraulic conductivity in the CFB.

Rubin, Y., M. A. Cushey, and A. Wilson. 1997. The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements. *Water Resources Research* 33:2465-2481.

Sauty, J.-P. 1980. An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers. *Water Resources Research* 16:145-158.

Scheidegger, A. E. 1961. General theory of dispersion in porous media. *Journal of Geophysical Research* 66:3273-3278.

Selroos, J. O., and V. Cvetkovic. 1992. Modeling Solute Advection Coupled With Sorption Kinetics in Heterogeneous Formations. *Water Resources Research* 28:1271-1278.

Serrano, S. E. 2003. Propagation of nonlinear reactive contaminants in porous media. *Water Resources Research* 39:1228.

Simon, W., P. Reichert, and C. Hinz. 1997. Properties of exact and approximate traveling wave solutions for transport with nonlinear and nonequilibrium sorption. *Water Resources Research* 33:1139-1147.

Smith, L., and F. W. Schwartz. 1980. Mass transport: 1, A stochastic analysis of macroscopic dispersion. *Water Resources Research* 16:303-313.

Srivastava, R., and M. L. Brusseau. 1996. Nonideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 1. Numerical model development and moments analysis. *Journal of Contaminant Hydrology* 24:117-143.

S. SZENKNECT. Transfert de radioéléments dans une zone non saturée. Thèse, Institut de Sciences de la Terre et de l'Univers. Université de Joseph Fourier, 2003.

Sudicky, E. A. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resources Research* 22:2069-2082.

Tevisen, E., 1993, Méthodologie d'études et modélisation du transport de solutés en milieux poreux naturels : Application à la migration du chrome dans la nappe alluviale du Drac (Isère). Thèse en Génie des Procédés. Nancy, INPL.

Van Genuchten, M. T. 1981. Analytical solutions for chemical transport with simultaneous adsorption, zero-order production and first-order decay. *Journal of Hydrology* 49:213-233.

Van Kooten, J. J. A. 1996. A method to solve the advection-dispersion equation with a kinetic adsorption isotherm. *Advances in Water Resources* 19:193-206.

- Vereecken, H., U. Jaekel, and H. Schwarze. 2002.** Analysis of the long-term behavior of solute transport with nonlinear equilibrium sorption using breakthrough curves and temporal moments. *Journal of Contaminant Hydrology* 56:271-294.
- Vereecken, H., U. Jaekel, O. Esser, and O. Nitzsche. 1999a.** Solute transport analysis of bromide, uranin and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment. *Journal of Contaminant Hydrology* 39:7-34.
- Vereecken, H., U. Jaekel, and A. Georgescu. 1999b.** Asymptotic analysis of solute transport with linear nonequilibrium sorption in porous media. *Transport in Porous Media* 36:189-210.
- Villiermaux, J., 1985,** Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Lavoisier Tec-Doc, Paris.
- Vivek V. Renarde,** Process Systems Engineering Series, in vol.5, Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering, Academic, India.2002.
- Weber, W. J., P. M. McGinley, and L. E. Katz. 1991.** Sorption Phenomena in Subsurface Systems - Concepts, Models and Effects On Contaminant Fate and Transport. *Water Research* 25:499-528.
- Wilson, J. L., and P. G. Miller. 1978.** Two-dimensional plume in uniform ground-water flow. *ASCE,Journal of the Hydraulics Division* 104:503–514.
- Xue, S. K., I. K. Iskandar, and H. M. Selim. 1995.** Adsorption-desorption of 2,4,6-trinitrotoluene and hexahydro- 1,3,5,-trinitro-1,3,5,-triazine in soils. *Soil Science* 160:317–327.
- Y. ADRIENNE.** Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés par des produits hydrocarbonés. Thèse, MÉCANIQUE ET INGENIERIE, Université Bordeaux 1, 2006.
- Yang, R. T. 1987.** Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, London.
- Zheng, C. 1990.** MT3D: A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. U.S. Environmental Protection Agency, Ada, OK.

Annexes

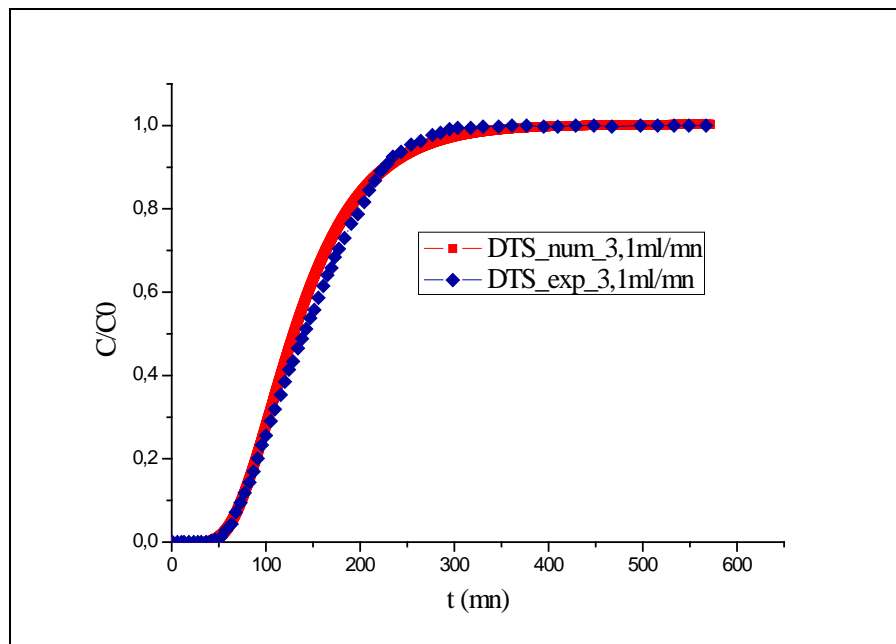
Annexe I

Figure II.1: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu SKA par le modèle numérique, à 3.1ml/min.

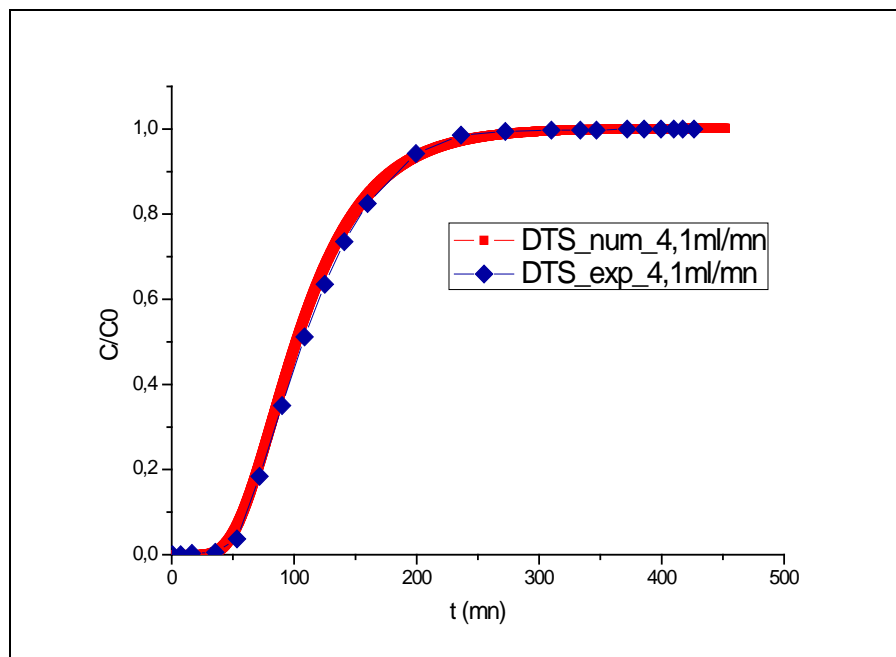


Figure II.2: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu SKA par le modèle numérique, à 4.1ml/min

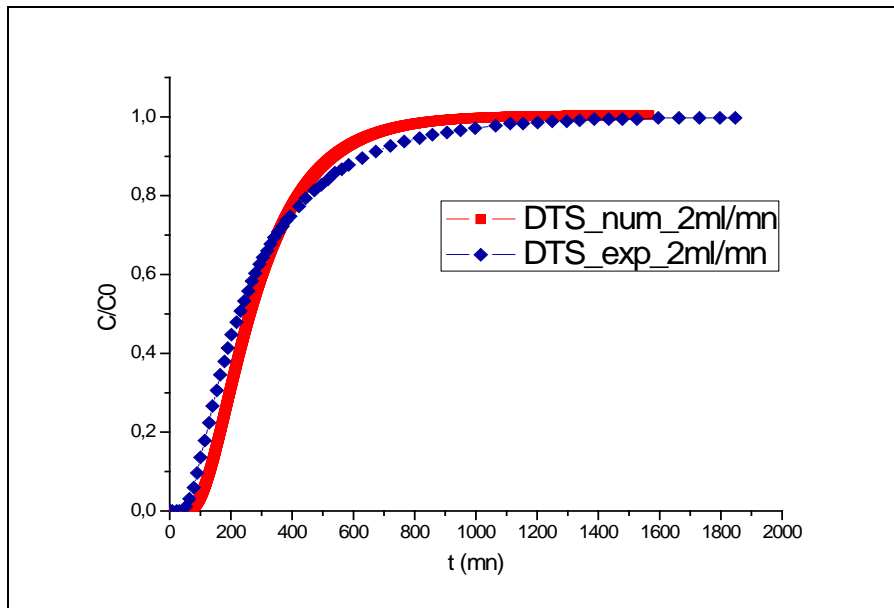


Figure II.3: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu CHE par le modèle numérique, à 2ml/min.

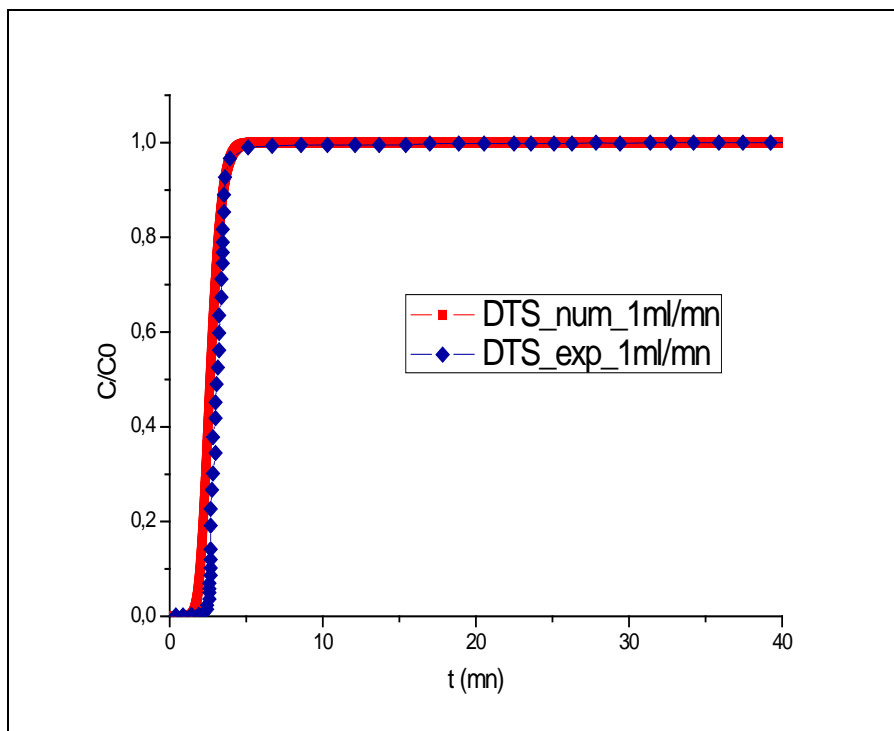


Figure II.4: Ajustement de la percée de l'eau sur le milieu sable d'Entraigues par le modèle numérique, à 1ml/min

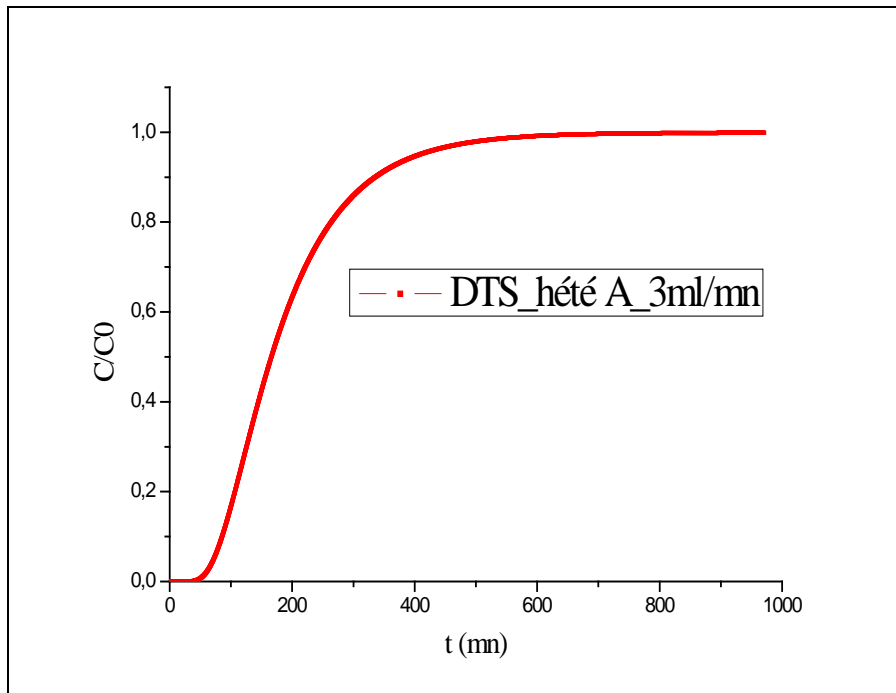


Figure II.5 : ajustement numérique de la DTS hétérogène A à 3ml/mn

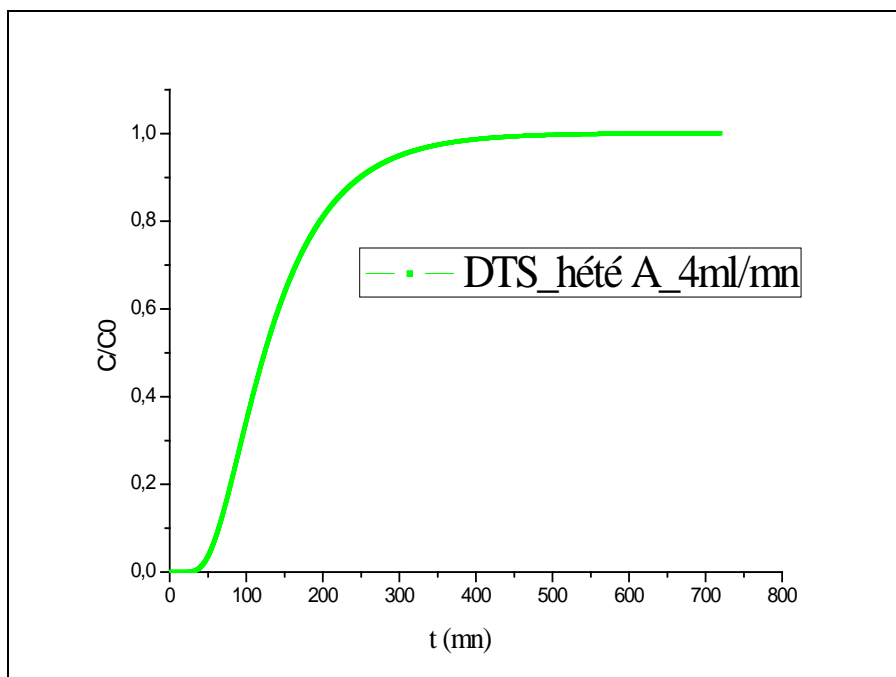


Figure II.6 : ajustement numérique de la DTS hétérogène A à 3ml/mn

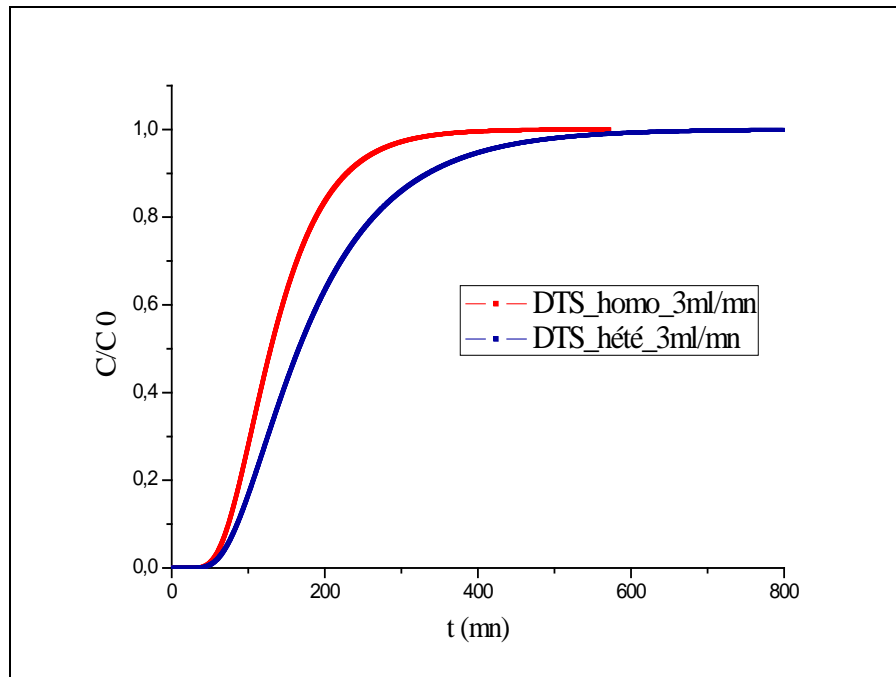


Figure II.7 : comparaison entre la DTS homogène et la DTS hétérogène A à 3ml/mn

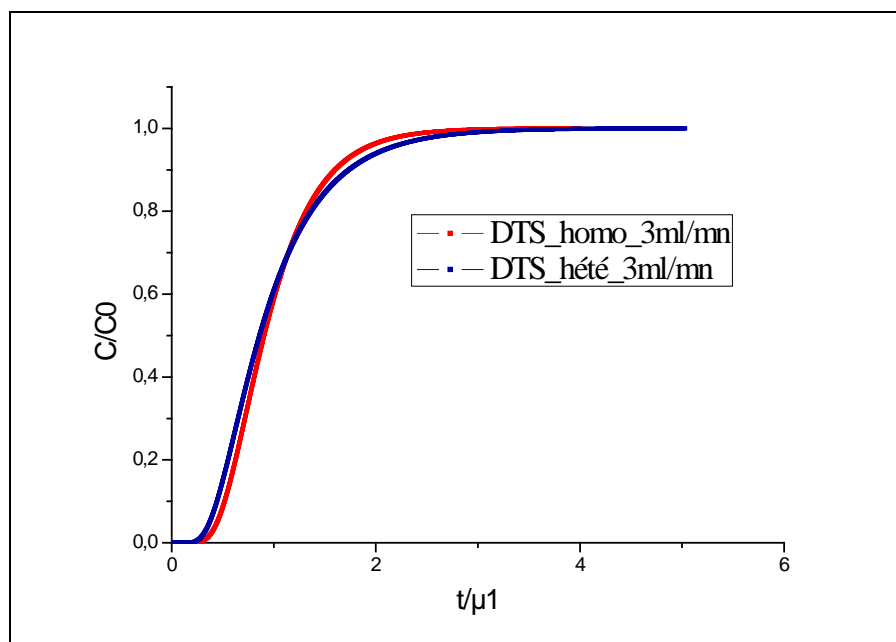


Figure II.8: comparaison entre la DTS homogène et hétérogène A, en temps réduit au moment d'ordre un, à 3mL/min.

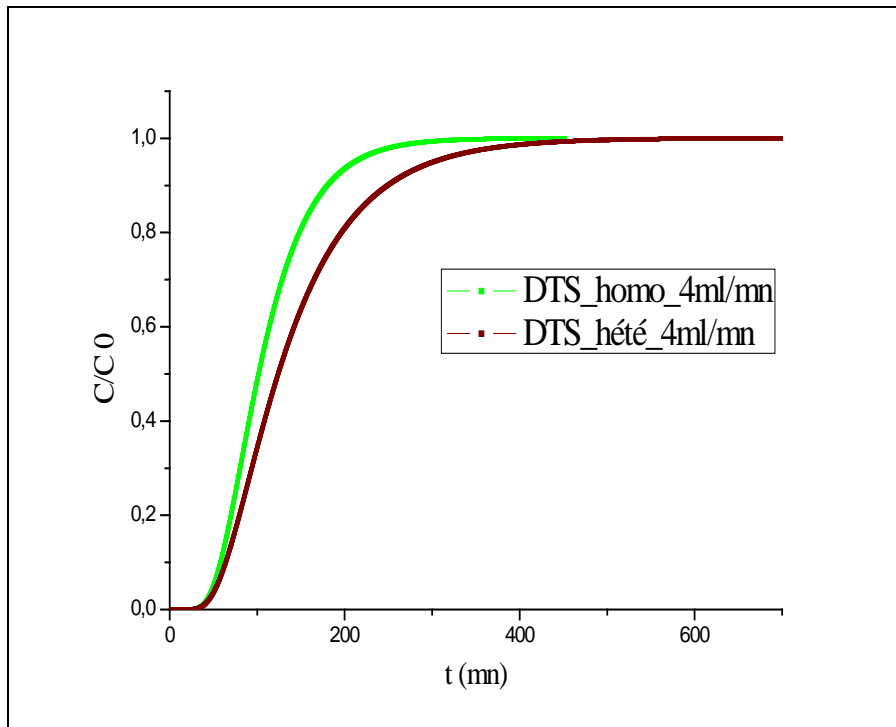


Figure II.9: comparaison entre la DTS homogène et la DTS hétérogène A à 4ml/mn

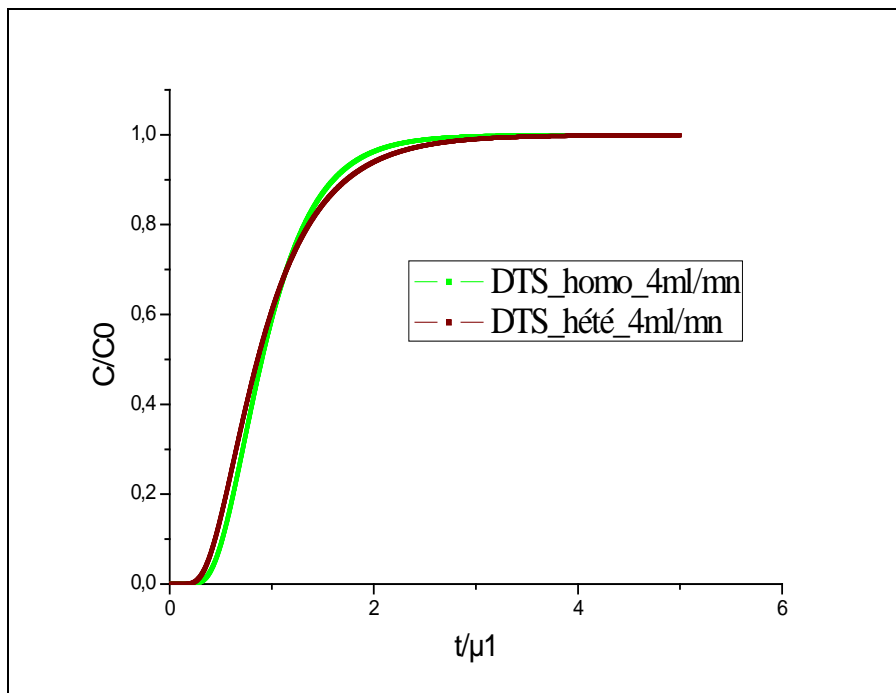


Figure II.10: comparaison entre la DTS homogène et hétérogène A, en temps réduit au moment d'ordre un, à 4mL/min.

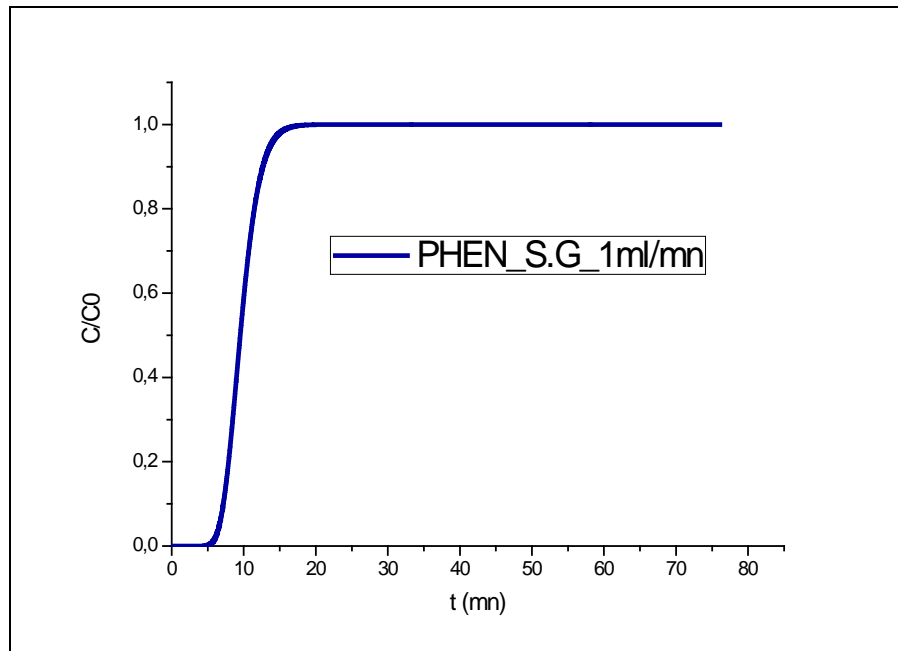


Figure II.11: Ajustement de la DTR de Phénanthrène sur le milieu sable de Gue par le modèle numérique, à 1ml/min.

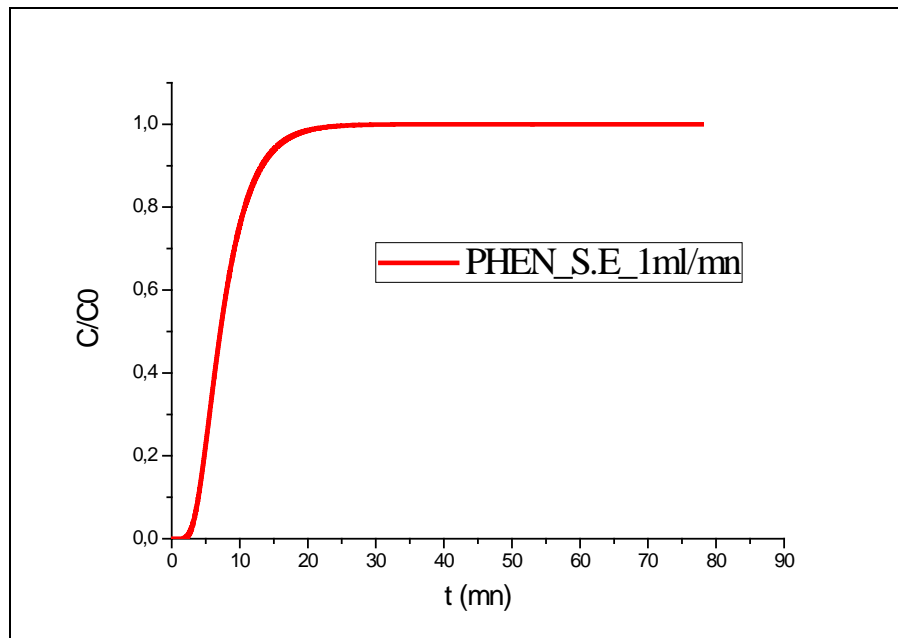


Figure II.12: Ajustement de la DTR de Phénanthrène sur le milieu sable d'Entraigues par le modèle numérique, à 1ml/min.

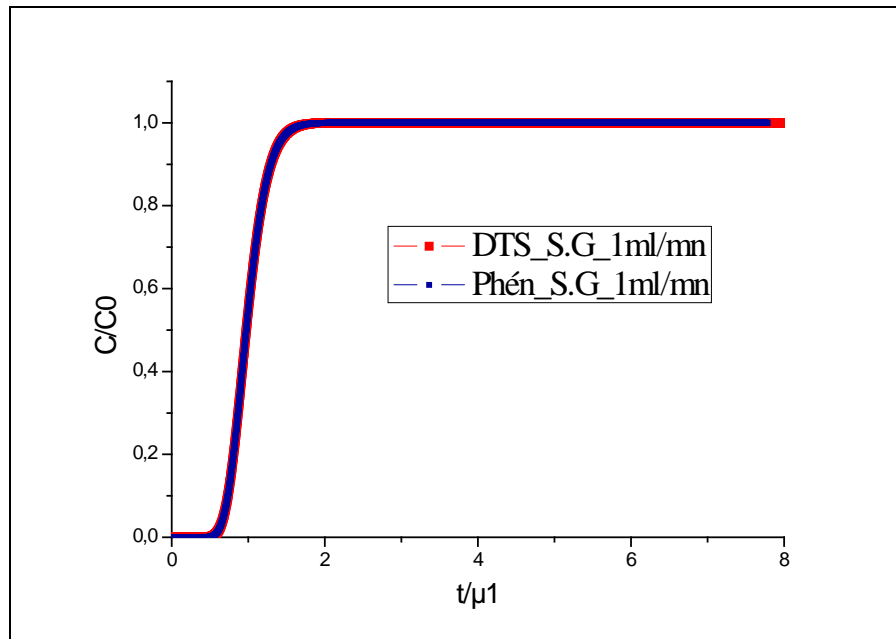


Figure II.13 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable de Gue à 1ml/min.

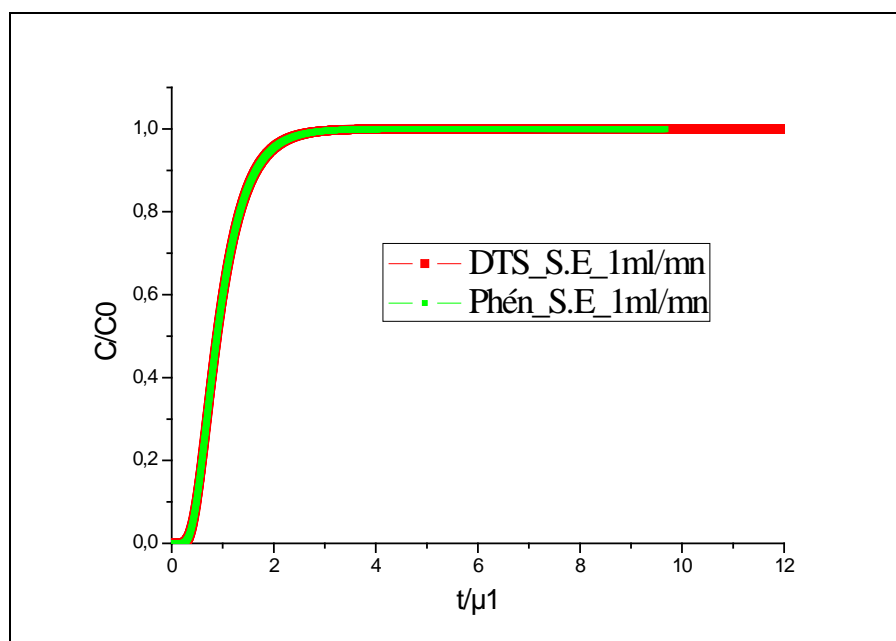


Figure II.14 : Comparaison entre la DTS et la DTR simulées en milieu sable d'Entraigues à 1ml/min.

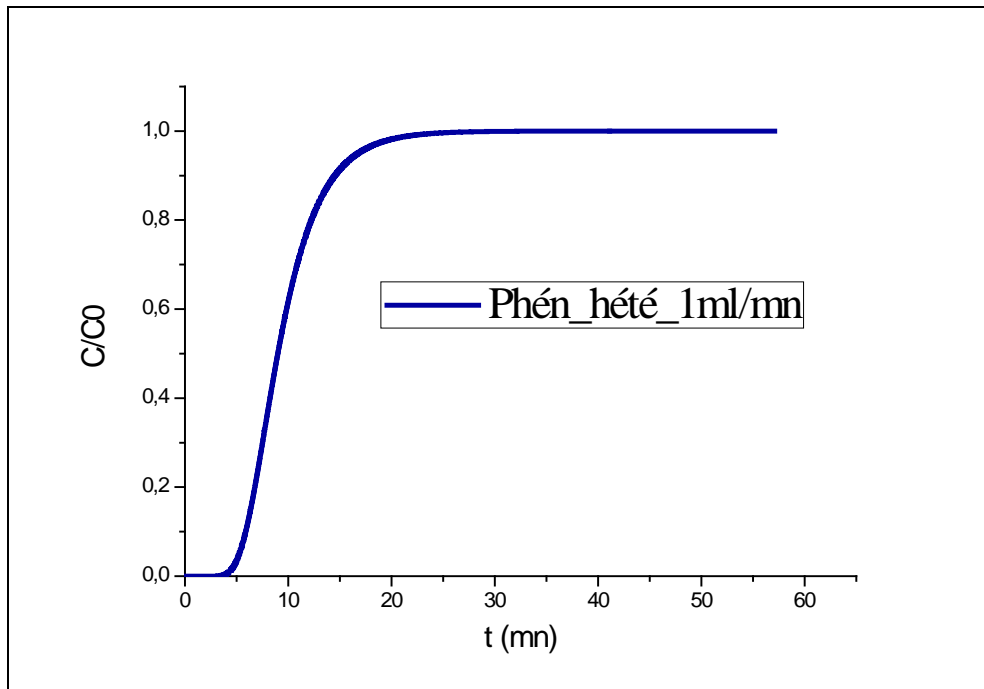


Figure II.15 : ajustement numérique de la DTR du phénanthrène en milieu hétérogène B à 1ml/mn

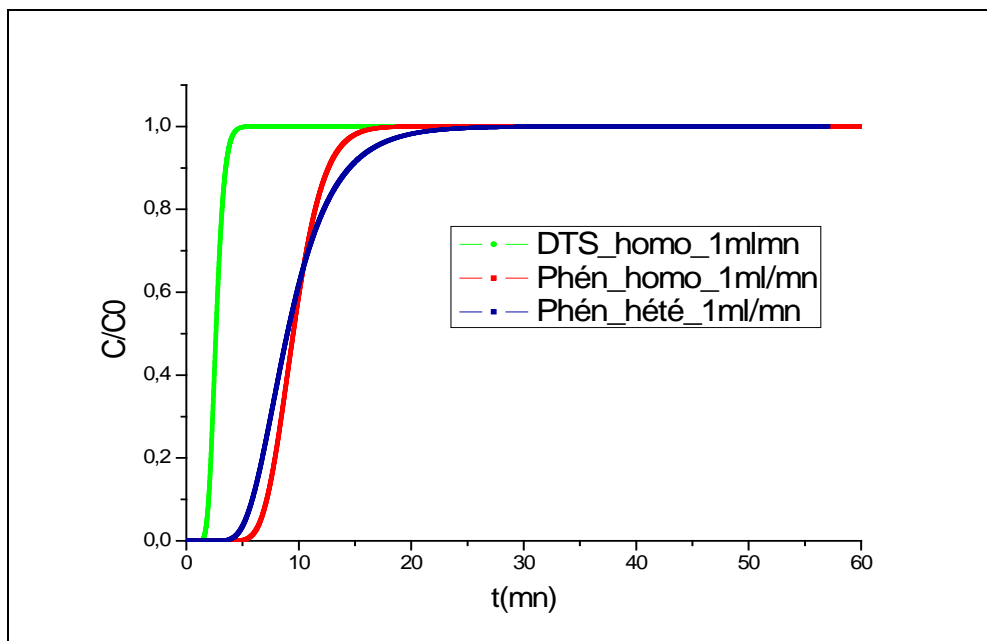


Figure II.16 : comparaison entre la DTS homogène et les DTR homogène et hétérogène B à 1ml/mn

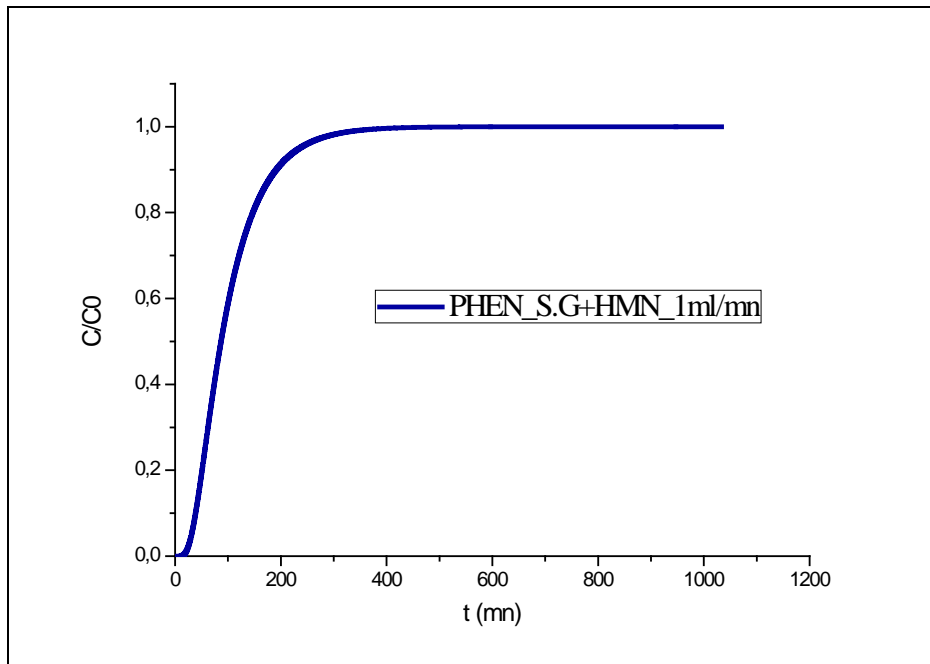


Figure II.17 : ajustement numérique de la percée de Phénanthrène en milieu S.G+HMN à 1ml/mn

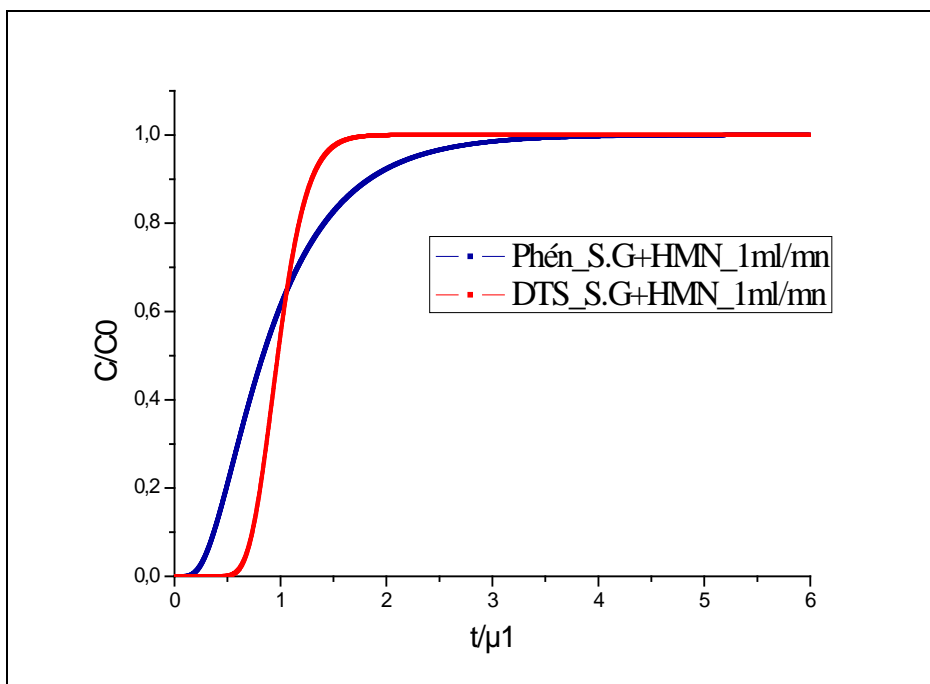


Figure II.18: Comparaison entre la DTR simulées en milieu S.G et S.G+HMN, à 1ml/min.

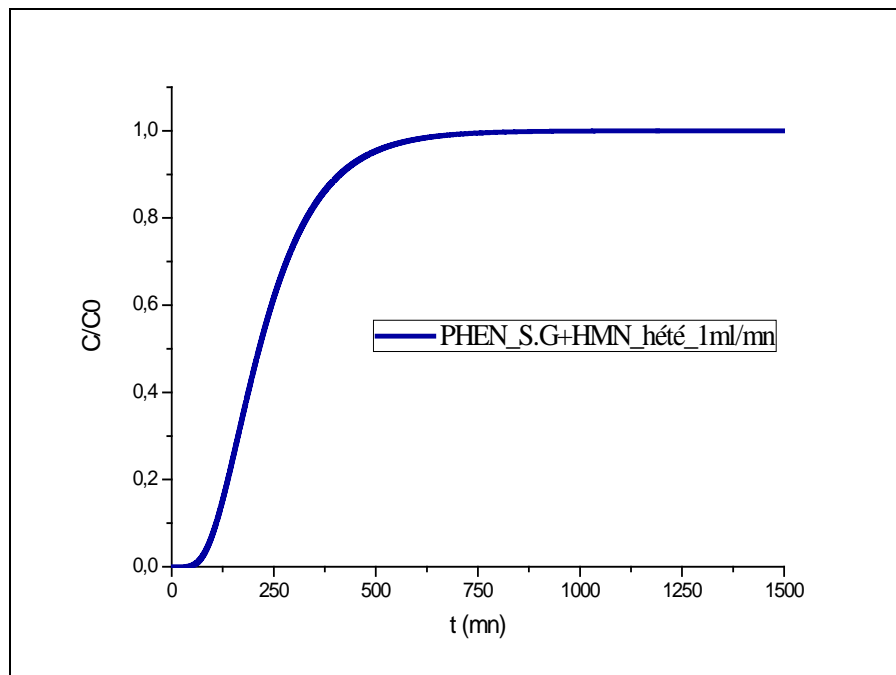


Figure II.19 : ajustement numérique de la percée de Phénanthrène dans le milieu hétérogène à 1ml/mn

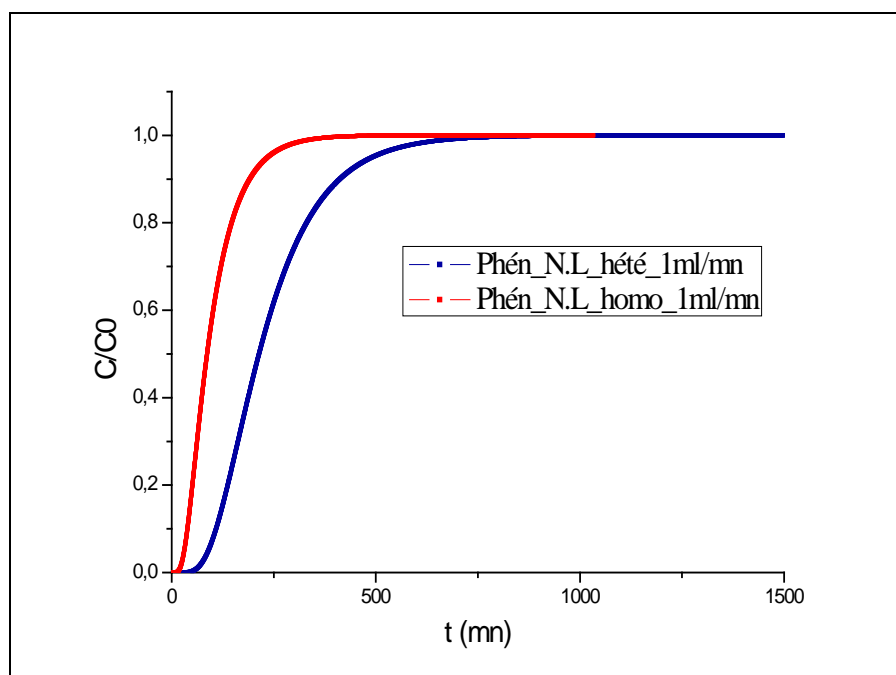


Figure II.20 : Comparaison entre les DTR non linéaire de Phénanthrène homogène et hétérogène, à 1ml/min.