

ECOLE NATIONALE DES INGENIEURS
DES TRAVAUX RURAUX
ET DES TECHNIQUES SANITAIRES
1, Quai Koch
STRASBOURG

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
INSTITUT DE
MECANIQUE DES FLUIDES
2, Rue Boussingault
STRASBOURG

MEMOIRE

présenté par

Jean Donné RASOLOFONIAINA

en vue de l'obtention du Diplôme
D'INGENIEUR DES TECHNIQUES DE L'EQUIPEMENT RURAL



TRANSFERT D'HYDROCARBURES SOLUBLES DANS L'EAU EN MILIEU POREUX SATURE

- Cas des produits pétroliers de marée noire.
- Application à l'aménagement d'une zone de stockage de déchets de marée noire.

Promotion TOULOUSE : 1979-1982

R E S U M E

=====

En termes de pollution, les produits pétroliers peuvent se présenter sous deux formes : une phase huile et une phase dissoute dans l'eau. Le transfert d'hydrocarbures solubles dans l'eau constitue la principale source de contamination d'une nappe phréatique par les hydrocarbures. Il vient à la suite d'une migration de produit pétrolier dans le sous-sol, soit par contact direct entre le corps d'huile et la nappe d'eaux souterraines, soit par simple percolation d'eau à travers le corps d'huile dans la zone aérée. Il s'agit donc d'un échange entre deux fluides non miscibles (eau - huile). Pour caractériser cette source de pollution, il faut évaluer le débit massique d'échange.

Pour étudier ce phénomène, nous utilisons une méthode d'étude systématique du transfert d'hydrocarbures solubles en milieu poreux saturé, mise au point au Laboratoire d'Hydrodynamique des Milieux Poreux (L.H.M.P.) de l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg (I.M.F.S.). Cette méthode consiste à mettre en place un produit pétrolier, à une teneur inférieure à la saturation résiduelle, dans une matrice poreuse (sable) contenue dans une colonne de verre, puis à faire couler l'eau de façon permanente et à une certaine vitesse à travers cette colonne imprégnée d'hydrocarbures. L'écoulement de l'eau à travers la colonne, placée verticalement, se fait de haut en bas ; les échantillons d'eau sont prélevés à la sortie, des précautions sont prises pour éviter les pertes par évaporation ; les hydrocarbures dissous sont extraits au tétrachlorure de carbone (CCl_4) et la concentration dans ce CCl_4 est déterminée par spectrophotométrie infrarouge.

Nos essais sont réalisés avec des produits pétroliers type déchets de marée noire afin d'étudier, par la suite, l'aménagement d'une zone de stockage de déchets de marée noire. Le but de ces essais est, dans un premier temps, de voir s'il y a possibilité de solubilisation des trois produits pétroliers qui ont été fournis par le Centre de Documentation, de Recherches et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (C.E.D.R.E.), à savoir :

- une émulsion inverse du pétrole AMOCO vieilli en deux ans de stockage,
- un pétrole brut type BRUT ARABIAN LIGHT (BAL), étêté à 150° (BAL 150),
- une émulsion inverse du BAL 150.

Dans le cas affirmatif, on étudiera qualitativement et quantitativement l'évolution du transfert d'hydrocarbures solubles en milieu poreux saturé pour ces trois types de produits.

Pour tous les essais en colonne, nous avons utilisé du sable reconstitué, selon la courbe granulométrique fournie par le C.E.D.R.E., à partir des sables industriels "quartz d'Alsace". Sa granulométrie est caractérisée par $d_{10} = 0,20$ mm, $d_{50} = 0,45$ mm, $d_{60} = 0,50$ mm. Le produit pétrolier est mis en place en plusieurs fractions égales, allant de 4 à 9 selon les essais, lors de la constitution en colonne. Sa quantité correspond à une saturation moyenne inférieure à la saturation résiduelle. Pour évaluer la concentration en hydrocarbures dissous dans les échantillons d'eau prélevés, nous avons utilisé la courbe d'étalonnage établie avec le BAL 150 pour les saturés, et celle établie avec le Toluène pour les aromatiques.

Parallèlement à ces essais de circulation en colonne, nous avons effectué un essai de saturation en bouteille, en milieu continu

avec le BAL 150 ; la valeur moyenne de concentration de saturation obtenue est de 3,34 mg/l (saturés : 1,71 mg/l - aromatiques : 1,63 mg/l).

En ce qui concerne les résultats des essais en colonne :

* du point de vue évolution qualitative des concentrations :

On constate, pour les trois produits étudiés, une atténuation importante après un certain volume d'eau écoulé. Puis la concentration demeure sur un palier ou chute lentement.

Pour l'AMOCO, qui ne comporte plus d'aromatiques, cette atténuation apparaît au début de l'essai, après un volume d'eau écoulé d'environ 20 fois le volume de pore, pour une saturation en huile de la colonne de 5,5 %. La valeur du palier de concentration est de 0,13 mg/l, soit une chute de 80 % par rapport à la concentration maximale atteinte au cours de l'essai.

Pour le BAL 150, elle apparaît après un volume d'eau écoulé de l'ordre de 160 fois le volume de pore, pour une saturation moyenne en huile de la colonne de 5,5 %, ce qui correspond à la disparition des parties très solubles, comme les aromatiques. La valeur moyenne du palier de concentration est de 0,12 mg/l, soit une chute de 95 % par rapport à la concentration maximale atteinte.

Pour le BAL 150 émulsionné, elle apparaît après un volume d'eau écoulé de l'ordre de 250 fois le volume de pore, pour une saturation moyenne en huile de la colonne de 9 %. La valeur moyenne du palier de concentration est de 0,60 mg/l, ce qui correspond à une chute de 80 % par rapport à la concentration maximale atteinte.

* Du point de vue quantitatif :

On constate, d'après les résultats obtenus, que les produits vieillis, comme l'AMOCO, présentent un minimum de risque de relargage par rapport aux autres produits, comme le BAL 150 et le BAL 150 émulsionné. Les teneurs maximales atteintes se situent aux environs de 1 mg/l pour l'AMOCO et de 3 mg/l pour les deux autres produits. (Pour le BAL 150, cette valeur représente à peu près 90 % de la concentration de saturation obtenue avec l'essai en bouteille). Pour l'AMOCO, le fait d'avoir augmenté la quantité de produit mise en place n'a pas modifié les valeurs de concentrations, alors que pour le BAL 150, on a constaté un accroissement de la concentration maximale mesurée. Par ailleurs, des passages sur FLORISIL d'extraits d'échantillons, permettant de retenir les composés organiques d'origines végétales, ont montré une rétention de 80 % pour l'AMOCO et de 40 à 50 % pour les deux autres produits. Cela peut affirmer la présence de dégradation des hydrocarbures d'origines pétrolières dans ces types de produits.

Une application directe de ces essais est l'étude de l'aménagement d'une zone de stockage de déchets de marée noire. L'implantation d'un tel site est soumise à des contraintes d'hygiène, d'écologie et d'économie : il s'agit de ne pas polluer les ressources en eau locales, de ne pas nuire à la qualité de l'environnement et de limiter le coût de l'opération. Cela nécessite une connaissance complète des caractéristiques hydrogéologiques du terrain, de la nature et de la quantité de produits à stocker. L'élimination d'une pollution n'est jamais complète et même si elle a lieu, elle est très onéreuse, d'où la priorité absolue donnée à la prévention.

L'établissement d'un modèle prévisionnel permettra alors d'éviter le risque de pollution des nappes d'eaux souterraines situées à proximité du site de stockage. Une confrontation des résultats obtenus avec les conséquences d'une pollution étudiées sur terrain permettra de tester la validité des conclusions émises.

S O M M A I R E

=====

<u>INTRODUCTION</u>	p. 1
---------------------------	------

PREMIERE PARTIE

CONCEPTS FONDAMENTAUX CONCERNANT LA POLLUTION D'UNE NAPPE PHREATIQUE PAR LES HYDROCARBURES	p. 4
1.1 GENERALITES	p. 5
1.11 Le milieu poreux	p. 5
1.111 Granulométrie	p. 5
1.112 Porosité - Coefficient de saturation Capacité de rétention	p. 6
1.113 La perméabilité intrinsèque	p. 7
1.114 La surface spécifique d'un milieu poreux	p. 7
1.115 Notion d'homogénéité et d'isotropie	p. 7
1.12 Le milieu souterrain : l'aquifère - la nappe	p. 8
1.121 Les types d'eau dans la zone saturée	p. 9
1.122 Répartition des types d'eau dans les terrains aquifères	p. 10
1.2 MIGRATION D'UN PRODUIT PETROLIER DANS LE SOL	p. 13
1.21 Ecoulement polyphasique des fluides non miscibles en milieu poreux	p. 13
1.211 Rappel de la loi de Darcy	p. 13
1.212 Ecoulement polyphasique	p. 14
1.2121 Ecoulement biphasique : huile - eau	p. 15
1.2122 Ecoulement triphasique : huile - air - eau	p. 16
1.22 Formation du corps d'imprégnation	p. 17
1.221 Migration verticale seule	p. 18
1.222 Propagation horizontale de l'huile	p. 19
1.223 Effets d'hétérogénéité des sols	p. 20
1.3 MECANISME DE TRANSFERT D'HYDROCARBURES SOLUBLES DANS L'EAU	p. 27

1.4	EVOLUTION DU TRANSFERT DANS L'ESPACE :	
	Dispersion des parties dissoutes dans la nappe	p. 30
1.41	Convection	p. 30
1.42	Dispersion	p. 30
	1.421 Equation de la dispersion	p. 32
	1.422 Résolution de l'équation de dispersion	p. 33
1.5	EVOLUTION DU TRANSFERT DANS LE TEMPS	p. 36
1.51	Adsorption	p. 36
1.52	Evaporation	p. 37
1.53	Dégradation	p. 38
1.54	Remarques	p. 39

DEUXIEME PARTIE

	ETUDE EXPERIMENTALE	p. 42
2.1	OBJECTIFS DES EXPERIENCES	p. 43
2.2	MONTAGE EXPERIMENTAL	p. 44
2.21	Modèles physiques utilisés	p. 44
	2.211 Description des modèles utilisés	p. 45
	2.212 Matériaux utilisés	p. 46
	2.2121 Milieu poreux	p. 46
	2.2122 Hydrocarbures	p. 47
	2.2123 Eau	p. 48
2.22	Conduite d'essai	p. 48
2.3	ANALYSE CHIMIQUE DES HYDROCARBURES DISSOUS DANS L'EAU ...	p. 52
2.31	Echantillonnage	p. 52
2.32	Extraction	p. 53
2.33	Méthode d'analyse utilisée	p. 53
	2.331 Théorie de la spectroscopie infrarouge	p. 54
	2.332 Spectres des produits étudiés	p. 55
	2.3321 L'AMOCO	p. 56
	2.3322 Le BAL 150	p. 56
	2.3323 Le BAL 150 émulsionné	p. 56
	2.333 Exploitation des valeurs mesurées	p. 57
	2.3331 Courbes d'étalonnage	p. 58
	2.3332 Exploitation du spectre d'absorption	p. 60
	2.334 Passage sur FLORISIL d'extraits d'échantill.	p. 61
	2.335 Précision et limites de la méthode	p. 64

2.4	LES ESSAIS	p.	76
2.41	Essai de saturation en bouteille avec le BAL 150 ...	p.	76
2.42	Essais sur colonne	p.	77
2.421	Essais avec l'AMOCO	p.	77
2.4211	Premier essai	p.	78
2.4212	Deuxième essai	p.	82
2.4213	Troisième essai	p.	85
2.422	Essais avec le BAL 150	p.	88
2.4221	Premier essai	p.	89
2.4222	Deuxième essai	p.	92
2.423	Essai avec le BAL 150 émulsionné	p.	97
2.424	Remarques sur les résultats obtenus	p.	101
2.5	EXPLOITATION DES RESULTATS	p.	107
2.51	Confrontation avec des expériences sur des mélanges d'hydrocarbures	p.	107
2.52	Exploitation des résultats sur le risque de pollution de la nappe phréatique	p.	110

TROISIEME PARTIE

APPLICATION A L'AMENAGEMENT D'UNE ZONE DE STOCKAGE DES DECHETS DE MAREE NOIRE	p.	113
3.1 UTILITE DES STOCKAGES DE DECHETS DE MAREE NOIRE	p.	114
3.2 CHOIX DU SITE	p.	115
3.3 DISPOSITIONS PROPOSEES POUR LE STOCKAGE DE MAREE NOIRE ...	p.	120
3.4 SURVEILLANCE ET MESURES A PRENDRE EN CAS DE POLLUTION DU MILIEU AQUIFERE	p.	132
3.41 Déblaiements du sous-sol	p.	133
3.42 Lavage des sous-sols	p.	133
3.43 Récupération des hydrocarbures dans les eaux souterraines	p.	134

<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	p.	138
------------------------------------	----	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	p.	140
----------------------------	----	-----

ANNEXES

oooooooooooooooooooo

REMARQUE : Les figures sont en général hors texte et reportées
en fin de grand paragraphe

I N T R O D U C T I O N

Actuellement, le thème de la pollution est devenu l'un des problèmes fondamentaux de l'humanité, surtout dans les pays industrialisés où l'utilisation abondante de nouvelles sources d'énergie entraîne un accroissement considérable de ces pollutions. Ces dernières années, la qualité des eaux est de plus en plus menacée. L'homme doit protéger les eaux souterraines contre toutes sortes de pollution (sulfates, nitrates, chlorures, hydrocarbures, etc....) pour assurer ses besoins en eau potable.

La pollution d'une nappe phréatique par les hydrocarbures est l'un des cas les plus fréquents actuels. Elle peut provenir aussi bien de déversements accidentels sur le sol ou en sous-sol (rupture d'oléoducs, fuite dans les stockages, débordements de cuve, accidents de la circulation) que de rejets non contrôlés. D'une manière générale, elle se décompose en quatre phases successives qui sont :

- la migration du produit pétrolier dans le sol,
- le transfert d'hydrocarbures solubles dans l'eau,
- la dispersion des produits solubles dans la nappe,
- l'évolution du transfert dans le temps.

Le transfert des parties solubles dans l'eau constitue la source de pollution des eaux souterraines. De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués au Laboratoire d'Hydrodynamique des Milieux

Poreux (L.H.M.P.) de l'Institut de Mécanique des Fluides de STRASBOURG (I.M.F.S.) sur cet aspect ; ces travaux nous ont permis de prendre conscience de l'importance et des difficultés du problème. Cette étude est une continuation des recherches effectuées sur ce point, dans le cadre général de protection des eaux souterraines contre la pollution par les hydrocarbures. Elle fait l'objet d'une collaboration de travail entre l'I.M.F.S. et le Centre de Documentation de Recherches et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (C.E.D.R.E.). Ce dernier est une association déclarée, régie par la loi de 1901, placée sous la tutelle du Ministère de l'Environnement et créée le 5 juillet 1978 à la suite de la décision gouvernementale d'améliorer la préparation à la lutte contre les pollutions accidentelles des eaux en tenant compte en particulier de l'expérience acquise lors de l'échouement de l'AMOCO CADIZ sur les côtes bretonnes le 16 mars 1978.

Afin d'étudier l'aménagement des zones de stockage de déchets de marée noire, le C.E.D.R.E. a confié à l'I.M.F.S. la réalisation d'une série d'essais d'échanges eau-huile en milieu poreux saturé avec des produits pétroliers type déchets de marée noire, ce qui constitue la grande partie de notre étude.

Dans ce mémoire, nous essayons donc d'apporter des éléments de réponse à la mise en place de stockage de déchets de marée noire sur le littoral.

La première partie de ce mémoire est consacrée à une étude bibliographique développant les diverses phases de la pollution d'une

nappe phréatique par les hydrocarbures et les concepts fondamentaux qui s'y rattachent.

Dans la deuxième partie, se trouve consigné l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors des essais de laboratoire. C'est ici qu'intervient notre apport personnel. Ces essais sont réalisés sur des modèles physiques de laboratoire (colonne de sable) offrant la possibilité d'étudier des mécanismes élémentaires qui interviennent dans un cas réel de pollution. Ils vont nous permettre de montrer la possibilité de solubilisation des produits pétroliers de marée noire et d'étudier l'évolution du transfert des parties solubles dans l'eau.

La troisième partie est consacrée à une application de l'étude expérimentale. Nous y apportons nos réflexions personnelles, en parallèle avec les travaux réalisés par le C.E.D.R.E. sur l'étude de l'aménagement d'une zone de stockage de déchets de marée noire.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Du point de vue fondamental, l'étude du transfert d'hydrocarbures solubles en milieu poreux saturé fait appel à des notions à la fois hydrodynamiques, physico-chimiques et même biologiques. L'influence de chacun des phénomènes rencontrés est difficile à cerner.

Du point de vue expérimental, l'étude systématique à partir des modèles physiques de laboratoire, tels qu'ils ont été définis dans ce mémoire, n'intègre pas tous les paramètres significatifs ; seuls, les paramètres liés à des notions hydrodynamiques y sont essentiellement pris en compte tels la porosité, la perméabilité, la vitesse d'écoulement

Nos essais constituent une phase exploratoire du phénomène d'échange eau - huile en milieu poreux saturé sur des produits pétroliers type déchets de marée noire. Le principal résultat obtenu est la diminution rapide de la concentration en hydrocarbures dissous dans l'eau après une teneur maximale atteinte au début de l'essai pour chacun des produits étudiés. La détermination quantitative des concentrations se heurte encore au problème du choix des courbes d'étalonnage ; la complexité des mélanges que constituent les produits pétroliers, et surtout la modification importante de leur composition chimique lors du passage à l'état soluble dans l'eau, ne facilitent pas le choix d'un étalon convenable. Malgré cette difficulté, on peut dégager, à travers cette étude, la faible solubilité des produits vieillis, comme l'AMOCO, par rapport aux autres déchets pétroliers liquides qui peuvent présenter

un maximum de risque de relargage. On note également l'importance de l'effet de passage sur FLORISIL d'extraits d'échantillons : la rétention de 80 % observée sur l'AMOCO peut affirmer la présence de dégradation des hydrocarbures d'origines pétrolières dans les produits vieillissants ; seuls des hydrocarbures saturés d'origines végétales restent comme principaux constituants.

Une confrontation des résultats obtenus en laboratoire avec les expérimentations in situ ou avec les conséquences d'un cas réel de pollution étudiées sur terrain est souhaitable afin de faire une approche pratique et de tester la validité des conclusions émises.

En ce qui concerne l'étude de l'aménagement d'une zone de stockage de déchets de marée noire, le manque de données à notre disposition ne nous permet pas de faire une étude complète. Cependant, il est important de noter que l'élimination d'une pollution n'est jamais complète ; on doit alors donner une priorité absolue à la prévention.

Au terme de cette étude, nous pensons qu'il est nécessaire de reprendre les essais avec des mélanges connus d'hydrocarbures en étudiant les autres phénomènes susceptibles d'entrer dans l'étude de transfert d'hydrocarbures solubles en milieu poreux saturé tels l'adsorption et la biodégradation, et en approfondissant l'influence des paramètres hydrodynamiques. Puis on fera une approche successive vers les mélanges complexes en augmentant le nombre de corps présents dans le mélange étudié. La recherche d'une meilleure évaluation des concentrations en hydrocarbures dissous dans l'eau doit se poursuivre tant sur le plan de l'analyse quantitative que sur celui de la connaissance des produits utilisés.