



**HAL**  
open science

# Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression

Frédéric Gressier

## ► To cite this version:

Frédéric Gressier. Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1587 . pastel-00004851

**HAL Id: pastel-00004851**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00004851>**

Submitted on 4 Mar 2009

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

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



ED n°398 : Géosciences et Ressources Naturelles

*N° attribué par la bibliothèque*  
|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

# **T H E S E**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'École des Mines de Paris**  
Spécialité “ Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives ”

présentée et soutenue publiquement par

**Frédéric GRESSIER**

le 13 novembre 2008

**Etude de la rétention des radionucléides dans les résines  
échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire  
à eau sous pression**

Jury

M. Wolfgang Höll	Président
M. Michel Sardin	Rapporteur
M. Michel Fédoroff	Rapporteur
M. Hubert Catalette	Examineur
M. Martin Bachet	Examineur
Mme. Hélène Schneider	Examinatrice
M. Jan van der Lee	Examineur



## Avant propos

*A Grand-père qui aurait été fier de son petit-fils*

*Une thèse ne saurait débiter sans les classiques remerciements... alors je cède moi aussi à cette tradition. C'est un Merci avec un grand M que j'adresse à Hubert Catalette et à Jan van der Lee. Et aussi bravo. Car il a fallu me convaincre de faire cette thèse à la suite de mon stage de fin d'étude... Mais comme on dit « non rien de rien, non je ne regrette rien », car ces trois années et quelques mois ont été l'occasion de découvrir et de cultiver mon attrait pour la science et la technique. Il aura également fallu jongler entre deux bureaux, deux équipes et des disponibilités pas toujours compatibles. J'espère avoir été à la hauteur et je les remercie donc de m'avoir offert l'opportunité de m'épanouir dans mon travail et de m'avoir ouvert ma voie vers des horizons qui concilient ma sympathie pour la production avec mon goût de la recherche.*

*Merci aussi à Hélène Schneider pour ses relectures attentives et ses conseils tout au long de ces trois années et à Martin Bachet pour toutes nos discussions passionnantes sur les mystères (qui n'en sont (presque) plus) de l'échange ionique. Merci aussi pour tout le reste et ton attention soutenue au cours de ces trois ans.*

*J'adresse aussi un chaleureux merci à Perrine Carrer pour l'apport très important de son travail à la réalisation de cette thèse et pour son dévouement, sa pugnacité et son intérêt à remplir les objectifs élevés que nous lui avons fixés. Je te souhaite bonne chance dans ta carrière qui débute.*

*Je voudrais remercier Michel Sardin, Michel Fédoroff et Wolfgang Höll d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de juger mon travail.*

*Mais cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans le concours du labo chimie d'EDF, et notamment Patricia Vigne, Laurent Mercier, Claire Lemarchand et Cécile Bourriaux. Merci à Régis Michel de son écoute et de sa compréhension des priorités. Plus généralement, j'adresse ma profonde gratitude à tout le groupe T29 car je pense que chacun m'a, une fois au moins, renseigné et conseillé. Merci à Pascal Mialon puis Christophe Varé de m'avoir accueilli à EDF, et à Emmanuel Ledoux puis Damien Goetz de m'avoir accueilli au CIG puis au Centre de Géosciences.*

*De même, j'ai particulièrement apprécié la disponibilité et la qualité des réponses de Vincent Lagneau et de Laurent De Windt concernant la modélisation.*

*Il va m'être difficile de remercier toutes celles et ceux que j'ai côtoyés pendant ces trois ans et demi autour d'un café, d'un thé, d'un muffin, d'un bon repas... Merci à Sylvain, Hadrien, Sanae, Stéphanie, Raoul, Carine, Zhao, Laure, Anaïs, Pär, Jorgen, Gilles, Amadou, Lucie, Diane, Romain, Sabine, Olivier, David, Stéphanie, Noëlia, Raphaël... (à ceux que j'oublie ici : merci aussi)*

*Enfin, un immense merci à celle qui partage mon cœur et ma vie pour m'avoir soutenu, aidé, corrigé, supporté, écouté, enduré pendant ces trois ans. A moi maintenant de faire pareil...*



## Résumé

Le maintien des qualités physico-chimiques des fluides en mouvement dans les circuits des centrales nucléaires est essentiel afin de limiter la contamination de ces circuits et de diminuer les débits de doses associés aux arrêts de tranche. Cependant, un optimum doit être trouvé entre limitation des rejets liquides et diminution des volumes de déchets solides générés, tout en conservant des coûts d'exploitation maîtrisés. Pour assurer ce rôle, les circuits de purification font appel à des résines échangeuses d'ions. Au cours de cette thèse, différents types de résines ont été caractérisés (capacité d'échange, rétention d'eau et d'électrolytes) et leurs sélectivités vis-à-vis des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Li}^+$  ont été étudiées. Il a ainsi été montré que la sélectivité de deux résines échangeuses de cations varie en fonction de la nature et de la concentration des contre-ions qu'elles contiennent. De plus, l'impact du débit de traitement, donc de l'hydrocinétique, sur la rétention des espèces en colonne a été caractérisé : plus le débit est élevé et plus la fuite ionique (concentration de sortie rapportée à la concentration de la solution influente) est précoce et s'accompagne d'un étalement du front de sortie des éléments de la colonne.

Une revue de la littérature a permis de mettre en évidence les avantages et limitations des principaux modèles d'intérêt pour la simulation du fonctionnement des résines. Ainsi, le modèle par mélange de pôles purs associé à une description de la non-idéalité de la phase résine par un modèle de solutions régulières est retenu pour la modélisation de l'équilibre de l'échange d'ions. La cinétique de l'échange d'ions est décrite par une approche via des coefficients de transfert de masse.

Grâce à l'acquisition expérimentale des paramètres des modèles, ces derniers ont pu être implémentés dans le code de spéciation chimique CHESS, lui-même couplé à un module hydrodynamique au sein de HYTEC. Ceci a rendu possible la simulation des expériences de rétention des éléments, d'une part à l'équilibre thermodynamique et, d'autre part, lors des tests de rétention en colonne. Enfin, l'impact prévisionnel de la variation des sélectivités des résines échangeuses d'ions ainsi que de l'hydrocinétique a été étudié sur plusieurs cas tests afin de montrer l'importance de cette prise en compte lors de la simulation du fonctionnement des résines échangeuses d'ions.

## Abstract

Physico-chemical quality of fluids in nuclear power plant circuits must be maintained in order to limit contamination and dose rate especially when the shutdown takes place. Nevertheless, an optimum between diminishing liquid waste and limiting solid waste production has to be reached, but at affordable costs. Ion-exchange resins of purification circuits are used to fulfil this goal. In this work, different resin types have been characterized (exchange capacity, water and electrolyte sorption) and their selectivity towards  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Li}^+$  cations have been studied. We have shown that the two cation-exchange resins selectivity varies according to the nature and concentrations of their counter-ions. Moreover, flow rate (and thus hydrokinetics) impact on species retention in a column has been characterized: the more the flow rate, the more the ionic leakage (output concentration divided by input concentration) is fast and the more the output concentration front is spread.

A literature revue has enabled to put in light advantages and drawbacks of the models of interest to simulate operations of ion-exchange resins. Thus, the pure end-members mixing model associated to a non-ideality description of the resin phase based on the regular solutions model has been retained for modelling ion-exchange equilibrium. Ion-exchange kinetics has been described by mass transfer coefficients.

Using the experimental results to determine model parameters, these last ones have been implemented in a speciation code CHESS, coupled with a hydrodynamic code in HYTEC. On the one hand, equilibrium experiments of ion retention have been simulated and, on the other hand, column retention tests have been modelled. Finally, selectivity variations and hydrokinetics impacts have been simulated on some test cases so as to demonstrate the importance of taking these into account when simulating ion-exchange resins operations.

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
I.1. LES DIFFERENTES PHASES DE FONCTIONNEMENT .....	2
I.1.1. <i>Fonctionnement en puissance</i> .....	2
I.1.2. <i>Mise en arrêt à froid</i> .....	3
I.2. LE CIRCUIT RCV .....	4
I.3. LE CIRCUIT TEU .....	6
I.4. OBJECTIFS DE LA THESE .....	7
<b>II. CARACTERISATION DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS.....</b>	<b>11</b>
II.1. QU'EST-CE QU'UN ECHANGEUR IONIQUE ? .....	11
II.2. ABSORPTION D'EAU ET D'ELECTROLYTES .....	13
II.2.1. <i>Mise en évidence de la sorption d'eau et mesure du taux d'humidité</i> .....	13
II.2.2. <i>Le potentiel de Donnan</i> .....	15
II.2.3. <i>Sorption d'électrolyte</i> .....	16
II.2.3.1. Régénération .....	16
II.2.3.2. Relargage de chlorures.....	17
Evolution du pH .....	17
Dosage des anions relargués.....	18
II.3. LA CAPACITE D'ECHANGE .....	21
II.3.1. <i>Protocole par dosage en retour</i> .....	22
II.3.1.1. Résultats obtenus .....	23
II.3.1.2. Origine et quantification des incertitudes.....	23
II.3.2. <i>Protocole « Rohm&amp;Haas »</i> .....	25
II.3.2.1. Description du protocole.....	25
II.3.2.2. Résultats obtenus .....	25
II.3.2.3. Origine et quantification des incertitudes.....	25
II.3.3. <i>Comparaison des deux protocoles</i> .....	26
II.4. SYNTHESE.....	28
<b>III. PRESENTATION DES DIFFERENTS MODELES D'ECHANGE IONIQUE.....</b>	<b>29</b>
III.1. ORIGINE DE LA SELECTIVITE.....	29
III.2. LES MODELES DE L'ECHANGE D'IONS .....	30
III.2.1. <i>Modèle de mélange de pôles purs</i> .....	30
III.2.2. <i>Différents formalismes d'écriture de l'échange ionique</i> .....	32
III.2.2.1. Formalisme de Vanselow.....	32
III.2.2.2. Formalisme de Gaines-Thomas .....	34
III.2.2.3. Formalisme de Gapon.....	35
III.2.2.4. Choix du formalisme d'étude de l'échange ionique.....	36
III.2.3. <i>Les différents modèles de prise en compte de l'activité des espèces sorbées : état de l'art</i> .....	37
III.2.3.1. Description directe de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de l'état de saturation des résines.....	38
Modèle à trois paramètres .....	38
Modèle de Soldatov.....	40
III.2.3.2. Calcul des activités des espèces sorbées .....	41
Modèle d'Argersinger .....	41
Expression de l'énergie libre de Gibbs en excès .....	43
Modèle de Wilson .....	44
Modèle des solutions régulières .....	46
Modèle des solutions subrégulières.....	48
Modèles basés sur la complexation de surface .....	48
Modèle de Stern .....	49
Modèle à sites multiples.....	51
III.2.4. <i>Les différents modèles de prise en compte de la cinétique d'échange ionique : état de l'art</i> .....	53
III.2.4.1. Mécanisme de l'échange ionique.....	53
III.2.4.2. Etape limitante .....	54
III.2.4.3. Approche par coefficient de transfert de masse .....	56
III.2.4.4. Les équations de Nernst-Planck appliquées à la diffusion dans le film .....	58
III.2.5. <i>Présentation de CHESS : modélisation de l'échange d'ions</i> .....	61
III.3. LES MODELES DE PRISE EN COMPTE DE L'HYDRODYNAMIQUE .....	63
III.3.1. <i>Présentation du code couplé chimie-transport HYTEC</i> .....	64
III.3.2. <i>Présentation de l'outil d'aide à la gestion des REI : OPTIPUR</i> .....	66
III.4. SYNTHESE .....	68

<b>IV. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ECHANGE D'IONS.....</b>	<b>69</b>
IV.1. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE L'EQUILIBRE D'ECHANGE D'IONS PAR LES REI .....	69
IV.1.1. Etude de la cinétique d'échange du cobalt sur la résine IRN 97H .....	70
IV.1.2. Etude de la cinétique d'échange du césium sur IRN 97H.....	72
IV.1.3. Etude de la cinétique d'échange du lithium sur IRN 97H : impact de la neutralisation des H <sup>+</sup> libérés par la réaction d'échange d'ions.....	73
IV.2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES SELECTIVITES DES RESINES : ETUDE DE LA VARIATION DU COEFFICIENT DE SELECTIVITE DES RESINES IRN 97H ET ARC 9654 .....	74
IV.2.1. Etude des échanges binaires sur les résines ARC 9654 et IRN 97H.....	75
IV.2.1.1. Etude de l'échange du chlorure de nickel.....	75
IV.2.1.2. Etude de l'échange du chlorure / nitrate de cobalt.....	79
IV.2.1.3. Etude de l'échange du chlorure de césium .....	81
IV.2.1.4. Etude de l'échange de l'hydroxyde de lithium .....	83
Représentation des isothermes de sorption.....	87
IV.2.2. Etude des échanges ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654 .....	88
IV.2.2.1. Etude de l'échange chlorure de nickel / nitrate de cobalt sur ARC 9654.....	89
IV.2.2.2. Etude de l'échange chlorure de césium / hydroxyde de lithium sur IRN 97H.....	91
IV.2.3. Conclusions intermédiaires sur les variations des sélectivités des résines.....	93
IV.3. ETUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE .....	95
IV.3.1. Rétention du cobalt par une colonne garnie de résine échangeuse de cations IRN 97H.....	96
IV.3.2. Etude de la rétention du nickel dans des solutions contenant du cobalt et de l'argent dans un milieu primaire (acide borique – lithine) par la résine ARC 9654.....	103
IV.3.3. Conclusions sur la rétention des espèces ioniques par des colonnes de résines échangeuses d'ions .....	107
IV.4. SYNTHESE .....	109
<b>V. MODELISATION DES ECHANGES.....</b>	<b>111</b>
V.1. MODELISATION DE LA CINETIQUE EN BATCH .....	111
V.2. MODELISATION DES EXPERIENCES D'EQUILIBRE BINAIRE EN BATCH : CHOIX DU MODELE .....	114
V.2.1. Choix du formalisme d'étude .....	114
V.2.2. Modélisation de la variation du coefficient de sélectivité .....	115
V.2.2.1. Modèle TPM.....	115
V.2.2.2. Modèle de Soldatov .....	117
V.2.2.3. Modèle de Melis .....	118
V.2.2.4. Modèle de Wilson.....	119
V.2.2.5. Modèles des solutions régulières et subrégulières .....	119
V.2.3. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés .....	122
V.2.4. Conclusions.....	123
V.3. MODELISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION .....	124
V.3.1. Echange du nickel et de l'hydrogène sur la résine ARC 9654 .....	125
V.3.2. Echange du césium et de l'hydrogène sur la résine IRN 97H.....	128
V.4. IMPACT DE LA VARIATION DU COEFFICIENT DE SELECTIVITE SUR LA RETENTION EN COLONNE LORS D'ECHANGES BINAIRES.....	130
V.4.1. Modélisation à l'équilibre de la rétention du cobalt par la résine IRN 97H .....	130
V.4.2. Simulation à l'équilibre de la rétention du nickel et du césium sur la résine ARC 9654 : cas tests .....	131
V.4.2.1. Simulation à l'équilibre de la rétention du nickel par la résine ARC 9654 à un pH = 2 .....	131
V.4.2.2. Simulation à l'équilibre de la rétention du césium par la résine IRN 97H.....	133
V.5. MODELISATION DES EXPERIENCES D'ECHANGES TERNAIRES EN BATCH .....	134
V.5.1. Modélisation de la variation du coefficient de sélectivité .....	135
V.5.1.1. Expérience d'échange ternaire H/Co/Ni sur la résine ARC 9654 .....	135
V.5.1.2. Expérience d'échange ternaire H/Cs/Li sur la résine IRN 97H.....	136
V.5.2. Modélisation de l'isotherme de sorption de l'échange ternaire du nickel, du cobalt et de l'hydrogène sur la résine ARC 9654.....	137
V.5.3. Simulations à l'équilibre de la rétention des éléments dans un mélange ternaire : exemple de la rétention du nickel et du cobalt par la résine ARC 9654.....	140
V.6. MODELISATION DE L'HYDROCINETIQUE ET DE L'IMPACT DU DEBIT DE TRAITEMENT.....	141
V.6.1. Modélisation des expériences de sorption du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H à trois débits différents.....	142
V.7. SYNTHESE .....	145
<b>VI. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>147</b>

<b>ANNEXES .....</b>	<b>153</b>
ANNEXE I. CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES IONS SORBES ET DE LA CONSTANTE THERMODYNAMIQUE D'ECHANGE SELON LA METHODE D'ARGERSINGER.....	155
ANNEXE II. TABLEAUX DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES D'ECHANGE DE BONNER ET COLL.....	161
ANNEXE III. PRINCIPE DE LA DETECTION DES METAUX PAR ANALYSE ICP-AES OU ICP-MS .....	163
ANNEXE IV. PROTOCOLES D'ETUDE DES REI.....	167
ANNEXE V. CALCUL DES INCERTITUDES EXPERIMENTALES LORS DES EXPERIENCES DE SORPTION EN BATCH : EXEMPLE DE L'ECHANGE DU NICKEL SUR LA RESINE MACROPOREUSE ARC 9654.....	173
ANNEXE VI. CALCUL DU VOLUME EQUIVALENT POUR LES TESTS DE RETENTION DU COBALT PAR UNE COLONNE DE RESINE IRN 97H .....	177
ANNEXE VII. POINTS EXPERIMENTAUX DES ECHANGES BINAIRES ET TERNAIRES SUR LES RESINES IRN 97H ET ARC 9654.....	179
ANNEXE VIII. FICHE TECHNIQUE DE LA RESINE ECHANGEUSE DE CATIONS DE TYPE GEL IRN 97H .....	185
ANNEXE IX. FICHE TECHNIQUE DE LA RESINE ECHANGEUSE DE CATIONS MACROPOREUSE ARC 9654 (IDENTIQUE A 252 RF) .....	187
ANNEXE X. FICHE TECHNIQUE DE LA RESINE MACROPOREUSE A LITS MELANGES IRN 9882 .....	189
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>191</b>
<b>LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....</b>	<b>197</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>199</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>203</b>



### I. Introduction

L'énergie a toujours constitué un des facteurs clés du développement économique mondial. Elle représente en ce sens un enjeu politique important car il en va de l'indépendance et de la souveraineté d'un pays. C'est ainsi que dans les années 1970, face au premier choc pétrolier, la France a décidé de se doter de moyens de production d'électricité d'origine nucléaire. Un effort considérable a été entrepris afin de construire les 58 tranches nucléaires du parc de production d'électricité français géré par EDF (de 1977 à Fessenheim jusqu'en 1999 et la mise en service de la tranche 2 de Civaux). A l'heure de la reprise des constructions de nouvelles centrales comme le réacteur EPR de Flammanville, il ne faut cependant pas oublier que les tranches en fonctionnement sont dans une optique de prolongement de leur durée de vie. Pour cela, le maintien des qualités physico-chimiques des fluides en mouvement dans les différents circuits des CNPE (Centre Nucléaire de Production d'Electricité) se pose comme une problématique majeure afin de :

- maintenir le niveau de sûreté ;
- limiter au maximum la contamination des circuits dans un souci de diminution des débits de dose associés aux arrêts de tranche ;
- limiter au maximum les rejets de radionucléides sous forme liquide ;
- diminuer le volume de déchets solides produits par tranche ;
- limiter les coûts d'exploitation liés à la purification des circuits.

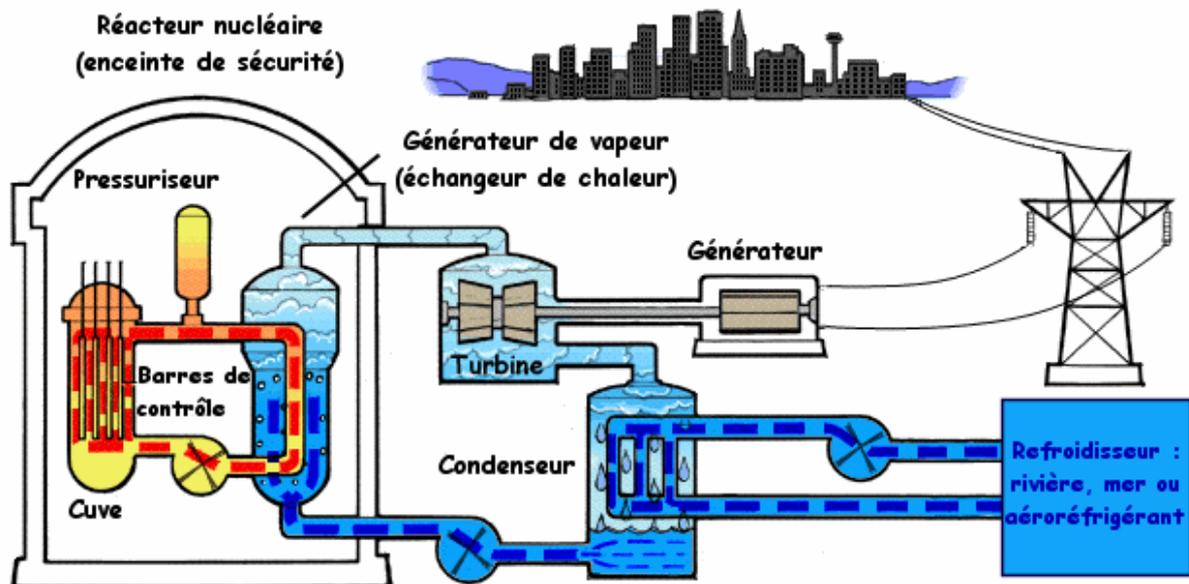


Figure 1. Schéma succinct des trois circuits principaux d'une centrale nucléaire à eau sous pression.

## **I.1. Les différentes phases de fonctionnement**

---

La contamination du circuit primaire des CNPE provient principalement de la corrosion des parois métalliques (cuve de réacteur, tuyaux, pompes, bâches de récupération...). La conséquence est qu'une fraction des éléments constitutifs des aciers va se solubiliser et ainsi progressivement charger en ions métalliques le fluide primaire en s'y accumulant, car il circule en circuit fermé. Lors de leur passage dans le cœur nucléaire, lieu de la réaction en chaîne, une fraction de ces ions s'active en absorbant une partie du rayonnement neutronique et forment des radioisotopes qui sont appelés les produits d'activation. Par ailleurs, dans le cas d'une rupture de gaine, une partie des produits de fission se répandra dans le circuit primaire (notamment du césium-137) pour s'y accumuler.

### **I.1. Les différentes phases de fonctionnement**

#### **I.1.1. Fonctionnement en puissance**

La description exhaustive du fonctionnement des réacteurs REP et de l'impact des conditions d'exploitation sur la physico-chimie du fluide primaire a été effectuée par Lannick Elain dans sa thèse [Elain, 2004]. Nous reprenons ici les principales conclusions qui seront utiles à notre étude.

Dans le but de limiter la production et le transport des produits de corrosion dans le fluide primaire, le pH de ce dernier est ajusté à une valeur de  $\text{pH}_{300^\circ\text{C}} = 7,2$ . En effet, le pH de neutralité de l'eau évolue de 7 à une valeur de 5,7 lorsque la température passe de  $25^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Comme la réaction neutronique est modérée par de l'acide borique, l'acidité du fluide primaire est encore renforcée (même si l'acide borique est un acide faible de  $\text{p}K_A = 9,2$ ). C'est pourquoi le pH est tamponné à l'aide de lithine (LiOH) enrichie à 99,9 % en  $^7\text{Li}$  pour des raisons de sections efficaces de capture très faible par rapport à l'isotope  $^6\text{Li}$  qui s'active en tritium selon la réaction suivante :



De plus, le potentiel d'oxydo-réduction du fluide primaire est maintenu à des valeurs faibles par ajout d'hydrogène afin de limiter les phénomènes de corrosion. En effet, sous l'action des rayonnements ionisants dans le cœur nucléaire, l'eau est partiellement décomposée par radiolyse, ce qui engendre la formation de radicaux. Ces derniers sont recombinaés par l'agent réducteur introduit.

Les calculs de spéciation effectués par Elain sont résumés dans la suite et ont pu être partiellement validés par les analyses effectuées lors d'une campagne de mesure sur le réacteur 1 de la centrale de Penly en 1995. Les éléments nickel, fer, cobalt, manganèse et zinc seraient majoritairement sous leur forme libre  $\text{M}^{2+}$ , le chrome se répartirait entre plusieurs formes hydrolysées solubles et une phase insoluble de chromite de zinc. En revanche, l'argent et le cuivre devraient être fortement insolubilisés en conditions réductrices. Le retour d'expériences montre que ces éléments possèdent une solubilité apparente qui peut être attribuée à la présence de particules colloïdales dans le circuit primaire. Ces colloïdes peuvent être soit constitués de l'élément en question, soit constitués de fer et nickel (les deux principaux cations du fluide primaire) avec les autres éléments sorbés à leur surface.

## I Introduction

L'apparente solubilité de ces composés provient du fait qu'ils ne sont ni retenus par les filtres en entrée de traitement (car leur taille est inférieure à un micromètre) ni retenus par les REI (car ils sont peu ou pas chargés).

### I.1.2. Mise en arrêt à froid

Il existe plusieurs autres phases de fonctionnement en puissance qui ont une faible influence sur la physico-chimie du fluide primaire : lors du démarrage, la teneur en acide borique est élevée donc le pH est plus acide que 7,2. A l'inverse, en phase de prolongation de cycle, le pH augmente légèrement. Ceci ne possède qu'une faible influence sur le comportement des espèces.

En revanche, en moyenne tous les 18 mois, le réacteur nécessite d'être arrêté afin d'effectuer les opérations de maintenance et le rechargement en combustible du cœur nucléaire. Les conditions physico-chimiques du fluide primaire s'en trouvent totalement bouleversés car d'un milieu réducteur à légèrement basique, ce fluide passe à des conditions acides et oxydantes. En effet, la convergence du réacteur est obtenue par addition d'une forte concentration en acide borique neutrophage, ce qui a pour conséquence la diminution du pH. De plus, le ballon RCV est mis en balayage à l'air après avoir injecté du peroxyde d'hydrogène dans le circuit primaire afin d'atteindre une valeur en oxygène dissous correspondant à celle en équilibre avec l'air.

**Tableau 1. Teneurs en cations métalliques du fluide primaire de la centrale de Fessenheim 1 lors de la campagne de mesures de 2002. Concentrations avant et après l'oxygénation [Elain, 2004].**

Eléments	Avant oxygénation		Après oxygénation	
	$t_{\text{oxy}} = -150 \text{ min}$ $E_{\text{mes},25} = -80 \text{ mV/ENH}$ $\text{pH}_{\text{calc},25} = 5,24$	$t_{\text{oxy}} = +20 \text{ min}$ $E_{\text{mes},25} = +430 \text{ mV/ENH}$ $\text{pH}_{\text{calc},25} = 5,66$	$t_{\text{oxy}} = +930 \text{ min}$ $E_{\text{mes},25} = +640 \text{ mV/ENH}$ $\text{pH}_{\text{calc},25} = 5,25$	
	Concentration mesurée mol/kg	Concentration mesurée mol/kg	Concentration mesurée mol/kg	
B	0,2064	0,2064	0,2045	
Li	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	
Ni	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	
Fe	$7,36 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$7,16 \cdot 10^{-8}$	
Cr	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	
Mn <sup>(a)</sup>	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$1,54 \cdot 10^{-7}$	$6,13 \cdot 10^{-8}$	
Sb <sup>(a)</sup>	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$9,53 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-8}$	
Ag <sup>(a)</sup>	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$9,67 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-7}$	
Co <sup>(b)</sup>	$8,65 \cdot 10^{-11}$	$1,76 \cdot 10^{-9}$	$6,11 \cdot 10^{-10}$	

<sup>(a)</sup> Eléments dont les teneurs ont été mesurées sur des échantillons filtrés (filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ).

<sup>(b)</sup> Concentrations du cobalt déduites des activités mesurées en  $^{58}\text{Co}$  et en  $^{60}\text{Co}$ .

## **I.2. Le circuit RCV**

---

Les résultats présentés dans le tableau 1 sont issus de la campagne de mesure menée sur le réacteur de Fessenheim 1 en 2002 [Elain, 2004]. Les changements drastiques des conditions physico-chimiques ont pour conséquence une solubilisation massive du nickel, du cobalt, du manganèse et de l'argent sous la forme majoritairement d'ions libres  $M^{n+}$ . Le fer serait quant à lui partiellement insolubilisé selon le potentiel redox de la solution et les phases minérales qui précipitent. Enfin, le chrome resterait majoritairement sous forme d'oxyde.

En conclusion, nous pouvons constater qu'il y a une solubilisation massive de nickel lors de la phase de mise en arrêt à froid, dont l'épuration constitue l'un des défis du redémarrage du réacteur. En effet, l'élément nickel est le principal cation de la solution après le lithium, voire même l'élément le plus concentré lors du pic de concentration obtenu juste après l'oxygénation.

Après ce bref aperçu des conditions physico-chimiques du fluide primaire selon l'état de fonctionnement de la tranche nucléaire, nous pouvons constater qu'il y a un besoin d'épurer ce fluide afin de maintenir au plus bas la dosimétrie du circuit primaire afin de protéger les travailleurs, et également de retenir les produits activateurs de la corrosion afin de protéger l'intégrité du circuit. C'est pourquoi le circuit primaire, mais aussi le circuit secondaire ou la piscine de désactivation, sont équipés de circuits de purification. Ils sont, en général, situés en dérivation des circuits principaux afin de traiter tout ou partie du fluide en question. Nous allons exposer brièvement le rôle et le fonctionnement du circuit de Contrôle Volumétrique et Chimique (RCV) ainsi que du circuit de Traitement des Effluents Usés (TEU).

### **I.2. Le circuit RCV**

La purification du fluide contenu dans le circuit primaire est effectuée de manière continue pendant le fonctionnement de la centrale ainsi que pendant les arrêts de tranche. Environ 3,5 % du fluide total est dévié par heure (soit un débit de traitement de l'ordre de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ) vers le circuit de contrôle volumétrique et chimique (circuit RCV) dont le rôle est de retenir les impuretés et de maintenir les conditions physico-chimiques ainsi que le volume total du circuit primaire. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2, le fluide primaire est refroidi jusqu'à une température comprise entre 25 et 45°C et dépressurisé jusqu'à la pression atmosphérique à l'aide d'échangeurs thermiques. Puis, le fluide subit une première filtration (indice RCV 01 FI) sur des cartouches filtrantes qualifiées pour retenir plus de 99,8 % des particules en suspension dont le diamètre est supérieur à un micromètre. A la suite de ce premier traitement, le fluide percole dans deux bidons successifs (dits « déminéraliseurs ») garnis de résines échangeuses d'ions (REI). Le premier bidon est en réalité doublé pour des raisons liées à la sûreté, c'est le principe de la redondance. En effet, il faut pouvoir assurer une continuité de fonctionnement de ce circuit donc l'un des deux déminéraliseurs (RCV 01 ou 02 DE) est en fonctionnement tandis que l'autre est chargé de la même résine. Ainsi, chaque ligne de traitement est dimensionnée afin de pouvoir traiter la totalité du débit RCV, l'autre étant mise en route en cas de défaillance ou d'atteinte du critère de changement des REI. Ces bidons sont garnis de résines à lits mélangés obtenus par mélange intime d'une résine échangeuse d'anions avec le même nombre d'équivalents de résine échangeuse de cations. Ces lits mélangés sont lithiés, c'est-à-dire que la résine échangeuse de cations est

## I Introduction

convertie sous la forme  ${}^7\text{Li}^+$  tandis que la résine échangeuse d'anions est sous la forme hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Le lithium est utilisé afin de ne pas modifier le pH du circuit primaire (conditionné sous forme acide borique – lithine) et il est utilisé sous son isotope  ${}^7\text{Li}$  qui ne produit pas de radio-isotope par réaction nucléaire. De plus, c'est le produit de la réaction de capture neutronique du bore utilisé comme modérateur (afin de ralentir les neutrons et de permettre la réaction en chaîne) :



Après cette opération, le fluide percole à travers un deuxième bidon de déminéralisation garnie de résine échangeuse de cations dont le rôle est de retenir les cations qui auraient fuités des bidons précédents, ainsi que le lithium, le cas échéant, afin de maintenir le pH du circuit primaire à son optimum. Ce bidon peut être court-circuité s'il n'est pas nécessaire de l'utiliser. Enfin, le fluide est filtré en sortie de traitement afin de retenir d'éventuelles fines de résines qui ne doivent pas se retrouver dans le cœur nucléaire (risques de dégradation des squelettes organiques trop importants). Le circuit RCV dispose également d'un ballon (réservoir de contrôle volumétrique) qui peut être balayé à l'hydrogène ou bien oxygéné selon les conditions de fonctionnement. De même, il permet de réguler le volume du circuit primaire. Enfin, différents circuits d'appoint d'eau, de bore ou de produits chimiques comme la lithine (utilisée pour tamponner l'acidité de l'acide borique) sont également présents. Après tout ce processus, le fluide est réchauffé grâce aux échangeurs thermiques et repressurisé avant d'être réinjecté dans la boucle primaire. Les concentrations et la spéciation des éléments présents dans le circuit RCV sont identiques à ceux du circuit primaire (cf I.1.2).

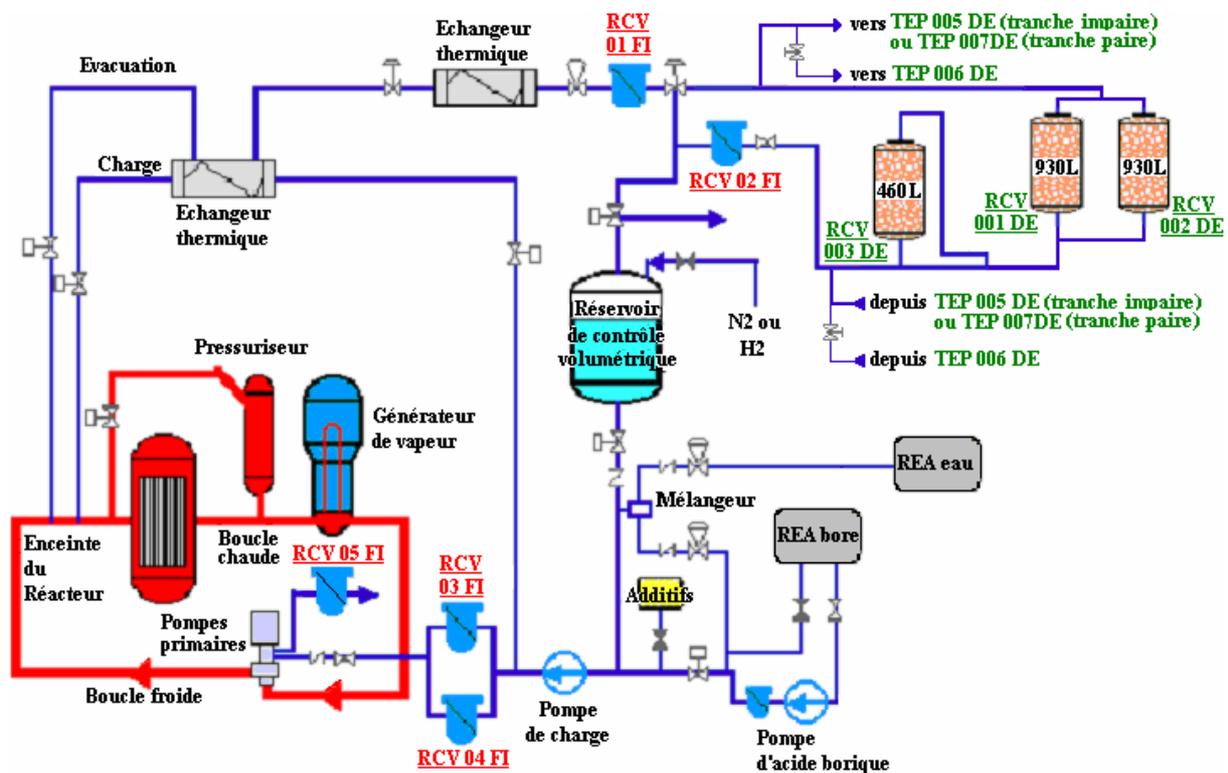


Figure 2. Schéma de principe du circuit RCV sur le palier 900 Mwe [Bellue, 2007].

### ***I.3. Le circuit TEU***

Ce circuit est composé de quatre sous-circuits drainant la totalité des effluents liquides générés dans le bâtiment réacteur et dans le bâtiment des annexes nucléaires (BAN), afin de ne pas rejeter de radioactivité vers l'extérieur (principe du confinement). Le rôle de ce circuit de purification est donc la rétention des radioisotopes contenus dans les effluents avant le rejet de ces derniers. Les effluents usés sont collectés sélectivement en fonction de leur activité et de leurs caractéristiques chimiques pour être stockés puis traités.

- Sous l'effet de la forte pression du circuit primaire (155 bars), il existe des points de "fuites", notamment les joints de pompes primaires (le bilan de fuites primaires est de l'ordre de 10 à 20 L/h). Ces fuites, mais aussi les vidanges des circuits, sont récupérées dans le circuit TEU résiduaire. Ainsi, les « drains résiduaires » ont une qualité « eau primaire ». Ils sont, de plus, oxygénés et non pollués chimiquement. Ces drains sont traités sur un ensemble filtration - déminéralisation avant rejet, pour réduction de l'activité. Leur production est de l'ordre de 1000 m<sup>3</sup>/an et par tranche pour le palier 900 MWe.
- Les effluents chimiques correspondent à de l'eau du circuit primaire qui est polluée chimiquement par d'autres éléments que le bore et le lithium. Ils sont notamment générés par les laboratoires d'analyses situés dans la centrale nucléaire, mais aussi lors de la décontamination des circuits. Ils sont traités par évaporation. Les distillats sont rejetés après contrôle tandis que les concentrats contiennent le bore et l'activité. Ces derniers sont enfûtés dans des coques en béton et stockés pendant 30 ans au centre de stockage de Soulaïnes. La radioactivité est ainsi concentrée au sein d'un déchet solide.
- Les drains de plancher et de servitudes (laveries, lavabos, douches...) sont généralement non actifs, ce qui autorise leur rejet, après filtration réglementaire et contrôle.

Le fonctionnement du circuit TEU n'est pas continu car les effluents à traiter sont stockés dans des bâches de 30 m<sup>3</sup>. De plus, le fluide est déjà à température ambiante et à la pression atmosphérique. Avant leur traitement, les effluents sont mis en brassage dans la bêche grâce à la mise en recirculation du fluide en court-circuitant la chaîne de traitement. Ceci permet d'homogénéiser le fluide à traiter et de remettre en suspension les particules qui auraient pu se déposer au fond des bâches lors de la collecte des effluents. Le fluide est alors filtré (TEU 04 FI) à un micromètre puis il percole à travers deux déminéraliseurs successifs. Le premier est garni de REI en lits superposés (et non pas en lits mélangés), c'est-à-dire qu'une résine cationique et une résine anionique s'y trouvent mais elles ne sont pas intimement mélangées. Le deuxième déminéraliseur est garni de résines à lits mélangés afin d'assurer une « finition » et d'éviter une fuite en activité en cas de « claquage » du premier déminéraliseur. Enfin, le débit de traitement peut varier de 1 à 10 m<sup>3</sup>/h selon les sites. Il faut d'ailleurs noter que les pratiques d'exploitation du circuit TEU sont très diverses tant en termes de débit et de recirculation des effluents traités dans la bêche de collecte que dans l'arrangement des lits de résines. Enfin, après le traitement, les effluents sont contrôlés (KER) avant leur rejet.

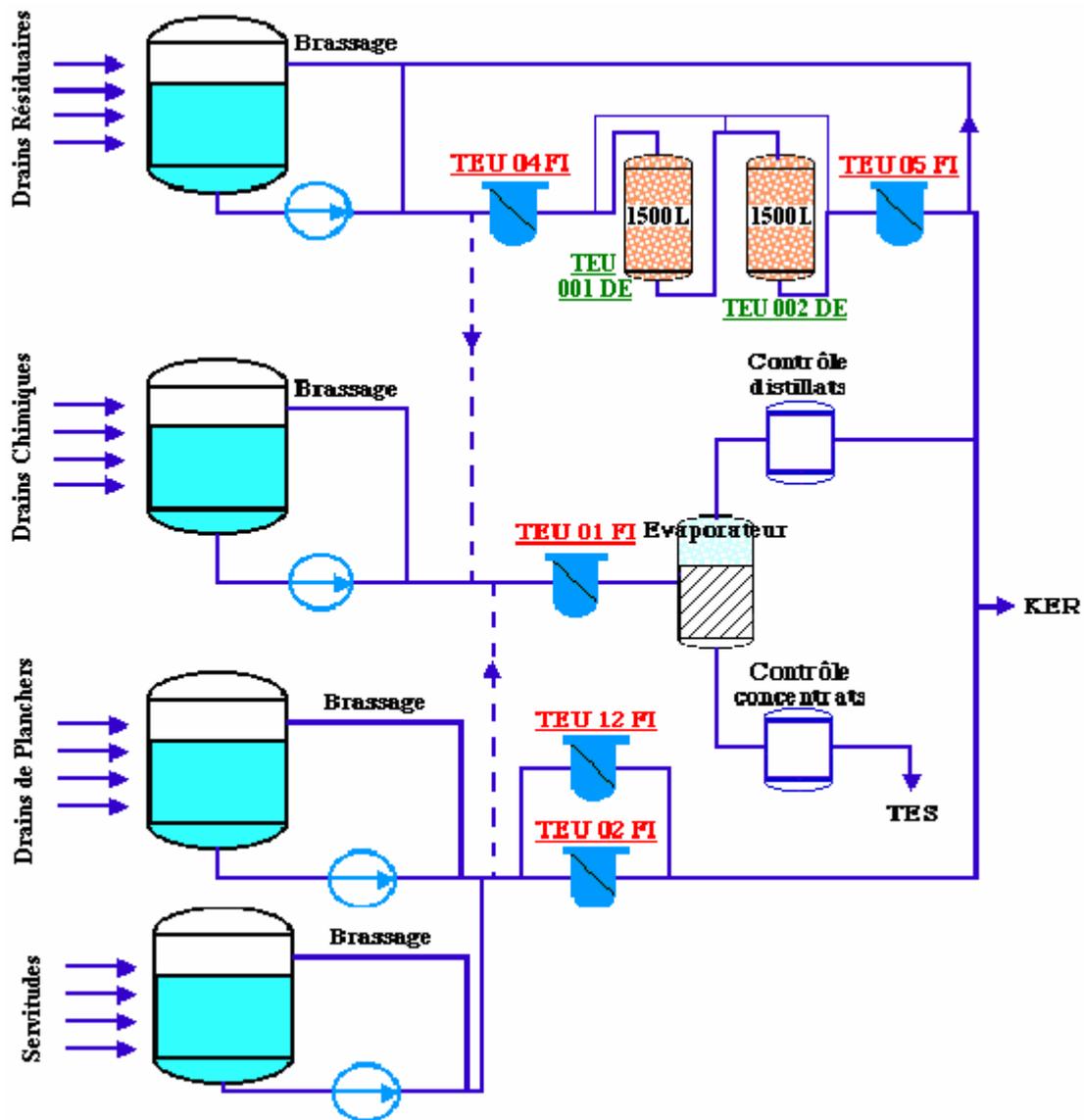


Figure 3. Schéma de principe du circuit TEU sur le palier 900 Mwe [Bellue, 2007].

La spéciation des éléments chimiques dans ce circuit est considérée identique à celle du fluide primaire après l'oxygénation. Cependant, comme la bache de récupération n'est pas brassée en permanence, il est fort probable que le fluide ne soit pas totalement à l'équilibre avec l'atmosphère. Des données détaillées des différents constituants de ce fluide ne sont pas disponibles car l'exploitation du circuit TEU ne nécessite que la connaissance du sodium, du calcium et de l'activité totale du fluide à traiter. Ainsi, nous ferons l'hypothèse que la spéciation est identique à celle présentée par Elain lors de la mise en arrêt à froid et résumée ci-dessus.

### 1.4. Objectifs de la thèse

Des efforts importants ont été effectués par les CNPE afin de diminuer leurs rejets de radionucléides et leur production de déchets solides. Ceci est passé par une optimisation empirique des méthodes de mise en œuvre des circuits de purification adaptée à la

## I.4. Objectifs de la thèse

---

particularité de chaque site. Dans un souci d'harmonisation des pratiques et afin d'aller maintenant plus loin dans la compréhension des phénomènes qui limitent l'efficacité de la purification des circuits des CNPE, un projet de R&D concernant l'optimisation des rejets et des déchets des CNPE a été mis en place.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux résines échangeuses d'ions car elles constituent le cœur du processus d'épuration. Ainsi, le facteur de décontamination visé (c'est-à-dire la concentration en entrée de traitement divisée par la concentration en sortie) dépend très majoritairement de l'efficacité de la rétention des espèces solubles par les REI. L'épuration vise tout à la fois à protéger le circuit des espèces induisant la corrosion des structures, à limiter la dosimétrie du fluide primaire afin de diminuer le débit de dose du circuit primaire mais aussi à limiter les effluents liquides avant leur rejet. De plus, l'exploitation de ces circuits réside dans la recherche de l'optimum entre quantité de résines utilisées (qui doivent être évacuées en tant que déchets nucléaires moyennement actifs) et activité des effluents en sortie des chaînes de traitement. Cet optimum doit prendre en compte le cadre réglementaire des arrêtés de rejets mais aussi la composante économique liée à l'évacuation et au stockage des résines usées (qui s'avère être très supérieur au prix d'achat des REI).

A l'heure actuelle, les REI contenues dans les circuits RCV et TEU sont changées en moyenne tous les trois ans. Si elles étaient utilisées de manière optimale, elles pourraient être maintenues en service plus longtemps (de l'ordre de quelques mois à un an supplémentaire), à conditions de connaître et de maîtriser leur comportement. Pour cela, il faudrait une meilleure caractérisation des fluides qui sont traités par ces circuits, ce qui est une des actions engagées par EDF sur l'ensemble de son parc de réacteurs nucléaires. Par ailleurs, il est nécessaire d'approfondir la connaissance du fonctionnement des résines échangeuses d'ions afin de mettre en avant les mécanismes pertinents qui limitent l'efficacité de la purification, ce qui est entrepris dans cette thèse.

En parallèle, un outil de simulation du fonctionnement des résines des centrales REP exploitées par EDF est développé par l'Ecole des Mines de Paris. Une étude préliminaire [Gressier, 2005] a démontré la faisabilité de la modélisation du fonctionnement de ces circuits à l'aide d'un code de calcul couplant chimie et transport. Ainsi, les résultats de la thèse viennent en appui scientifique au développement de cet outil. Le but est de fournir à cet outil de simulation les modèles à y implémenter ainsi que les paramètres des lois utilisées.

Après une définition et une détermination expérimentale des principales caractéristiques des résines échangeuses d'ions (leur capacité d'échange d'ions, leur humidité), nous nous intéresserons plus particulièrement à l'échange ionique proprement dit. Nous répertorierons et nous analyserons les modèles de la littérature qui permettent de décrire la sélectivité variable des résines échangeuses d'ions ainsi que la cinétique d'équilibre de l'échange. Puis nous mettrons en lumière le rôle de l'hydrocinétique sur la rétention des ions par une colonne de REI et nous présenterons les outils de simulation dont nous disposons. Ensuite, nous exposerons les résultats de l'étude expérimentale de la rétention en batch à l'équilibre du nickel, du cobalt, du césium et du lithium par deux résines échangeuses de cations utilisées par les CNPE. De même, l'influence du débit de traitement sur la rétention des éléments métalliques par une colonne de REI sera étudiée et analysée. Enfin, la démonstration

## **I Introduction**

---

expérimentale de la variation de la sélectivité ainsi que l'impact du débit servira de support à la modélisation des échanges d'ions entre une résine et une solution à épurer. La confrontation entre simulations et résultats expérimentaux servira à valider les développements des nouveaux modèles ainsi que leur implémentation dans les codes de calculs dont nous disposons. Puis, l'impact prévisionnel des phénomènes mis en lumière sera exposé sur quelques cas tests.



## II. Caractérisation des résines échangeuses d'ions

### II.1. Qu'est-ce qu'un échangeur ionique ?

Un matériau échangeur ionique possède la faculté d'échanger des ions contenus en son sein avec les ions contenus dans la solution aqueuse qui est mise en contact avec lui. Le phénomène d'échange d'ions a été mis en évidence en 1845 par deux chimistes anglais (H.S.M Thompson et J.Spence) qui ont constaté qu'en faisant percoler une solution de sulfate d'ammonium à travers une colonne en verre garnie de terre, la solution obtenue en sortie de colonne était du sulfate de calcium. L'échange d'ions a été beaucoup étudié par les minéralogistes à propos des argiles [Appelo, 1993]. Dans ces matériaux constitués de feuillets superposés les uns sur les autres, des cations se trouvent dans l'espace interfoliaire afin de compenser les charges négatives issues de la substitution des ions de structure par des ions de moindre charge. C'est ce phénomène d'échange d'ions qui explique par exemple la sodification des sols des polders aux Pays-Bas : par la suite du pompage des nappes d'eau des aquifères, des infiltrations d'eau de mer salée par le sous-sol traversent les couches d'argiles encadrant l'aquifère. Les ions calcium de ces dernières sont alors échangés pour des ions sodium. En conséquence, les sols deviennent plus sodiques (ce qui est moins favorable à leur utilisation en agriculture) jusqu'à ce que les argiles aient échangé la totalité de leurs ions calcium ce qui fait tendre les aquifères à devenir salés et impropres à la consommation.

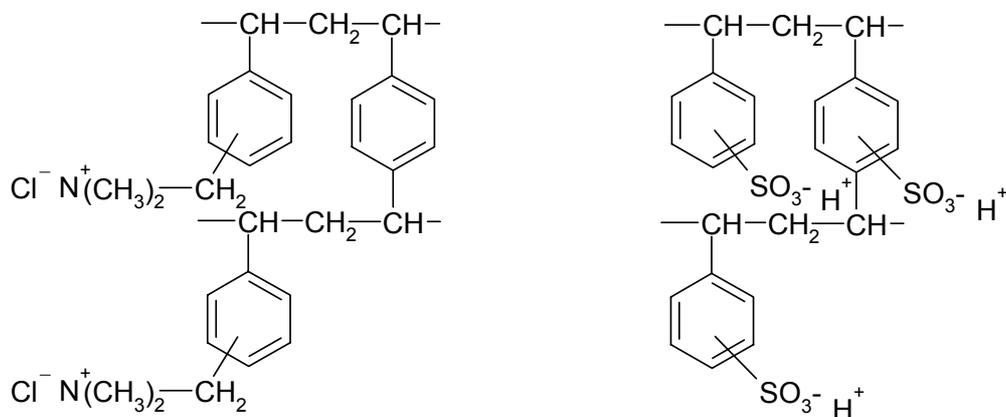


Figure 4. Structure d'une résine anionique forte sous forme  $\text{Cl}^-$  (gauche) et d'une résine cationique forte sous forme  $\text{H}^+$  (droite).

Dans les années 1950, des analogues synthétiques des argiles échangeuses de cations ont vu le jour sous la forme de « résines échangeuses d'ions ». Ces matériaux sont constitués de chaînes polymères qui sont réticulées entre elles par des agents spécifiques. Par la suite, des groupements échangeurs, qui sont partiellement ou totalement ionisés dans l'eau, sont greffés sur le squelette polymère afin de rendre le matériau échangeur d'ions. Ces groupements sont des acides ou des bases, faibles ou forts. Les résines échangeuses d'ions utilisées actuellement pour l'épuration des fluides des différents circuits des centrales nucléaires sont constituées

## II.1. Qu'est-ce qu'un échangeur ionique ?

d'un squelette polystyrénique dont les chaînes de polymères sont réticulées par du divinylbenzène (DVB). Les noyaux benzéniques sont fonctionnalisés par des acides sulfoniques dans le cas des résines échangeuses de cations ou bien par des ammoniums quaternaires dans le cas des résines échangeuses d'anions. Il faut noter que seules les résines échangeuses de cations possèdent des groupements fonctionnels sur le DVB, l'encombrement stérique des ammoniums quaternaires étant trop important [Soldatov, 2003].

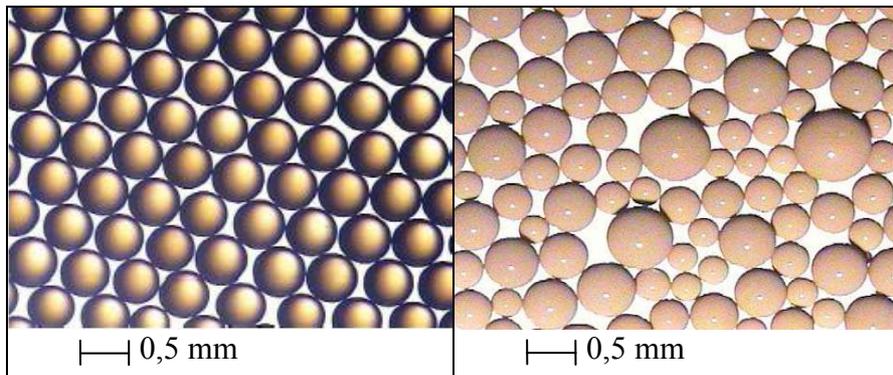


Figure 5. Photographie d'une coupe d'un lit de billes de résine de type gel calibré IRN 97H (à gauche) et de résine de type macroporeuse ARC 9654 (au milieu).

Les résines échangeuses de cations (encore appelées résines « cationiques ») portent donc des charges négatives dans leur squelette qui sont compensées par des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ , qui sont appelés « contre-ions » (ions de charge contraire aux charges fixées sur la résine). De même, les résines échangeuses d'anions (ou « résines anioniques ») portent des charges positives sur leur squelette qui sont compensées par des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{OH}^-$ . Les REI utilisées dans les réacteurs nucléaires exploités par EDF sont livrées sous forme  $\text{H}^+$  ou bien  $\text{OH}^-$  afin de ne pas incorporer d'ions qui vont soit s'activer dans le cœur nucléaire, soit contribuer à augmenter la corrosion globale des circuits (à l'exception des résines lithiées enrichies en  $^7\text{Li}$  utilisées dans le circuit primaire afin de maintenir la teneur en lithium qui contrôle le pH).

Tableau 2. Principales caractéristiques des résines étudiées.

	IRN 97H	ARC 9654
Rétention d'eau <sup>1</sup>	45 – 49 %	52 – 58 %
% DVB <sup>1</sup>	10 %	12 %
Capacité d'échange <sup>3</sup>	2,74 meq/g - 2,16 eq/L	2,27 meq/g - 1,68 eq/L
Diamètre des billes <sup>1</sup>	525 ± 25 µm	600 – 800 µm
« densité » <sup>2</sup>	0,9 g/mL	0,85 g/mL

<sup>1</sup>valeur donnée par le fabricant

<sup>2</sup>masse de résine hydratée par mL du système « résine + eau »

<sup>3</sup>déterminée selon le protocole « Rohm&Haas [Elain, 2004] »

Enfin, pour un même taux de réticulation, une résine peut être soit de type « gel » soit « macroporeuse ». Dans le cas d'une résine « gel », les pores de cette dernière sont très petits,

généralement de l'ordre de 1 à quelques dizaines de nanomètres. Pour une résine macroporeuse, un agent « porogène » est incorporé lors de la synthèse du polymère puis détruit à la fin de la réticulation, ce qui crée des vides dans la structure amenant à une distribution de taille des pores située entre 10 et 100 nm. Il existe également des résines « supermacroporeuses » possédant des pores dont la taille peut aller jusqu'à quelques micromètres. Les résines étudiées au cours de cette thèse sont la résine échangeuse de cations de type gel IRN 97H et la résine échangeuse de cations de type macroporeuse ARC 9654. Les fiches techniques de ces résines sont présentées en annexe et leurs principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau 2.

### **II.2. Absorption d'eau et d'électrolytes**

Les résines échangeuses d'ions utilisées ici sont constituées d'un squelette en polystyrène réticulé qui peut s'apparenter à une pelote de laine. Cette structure macroscopique présente donc un pourcentage de vide élevé (volume des « trous » de la structure rapporté au volume total de la bille). C'est dans cet espace dit « poral » que vont se trouver l'eau de constitution de la résine, les contre-ions et le cas échéant, les co-ions ainsi que le solvant dans lequel la bille de résine est plongée. En effet, lors de la polymérisation de la structure, de l'eau de structure est « emprisonnée » au contact des groupements fonctionnels dissociés. De plus, l'espace poral se remplit d'eau provenant du milieu externe, ce qui permet aux ions de pénétrer dans la résine. Enfin, les solutés de la solution aqueuse pourront également pénétrer à l'intérieur du réseau macromoléculaire par un phénomène de diffusion.

#### **II.2.1. Mise en évidence de la sorption d'eau et mesure du taux d'humidité**

Lorsque la résine est plongée dans une solution aqueuse, le solvant eau pénètre à l'intérieur des billes de résine et les fait gonfler. Cette sorption d'eau est d'autant plus favorisée que les groupements fonctionnels de la résine sont très hydrophiles car ils sont ionisés. Helfferich [Helfferich, 1962] présente une étude de l'équilibre résine - vapeur d'eau pour des humidités relatives variant de 0 à 100 % et pour des résines échangeuses de cations de type gel possédant des taux de réticulation s'étalant de 0,25 à 24 % de DVB. Il représente la sorption d'eau, en millimoles par gramme de résine sèche, en fonction de l'humidité relative de la vapeur et montre que la quantité d'eau sorbée dépend fortement de la pression partielle de l'eau dans la vapeur ainsi que du taux de réticulation de la résine (figure 6). En effet, plus la résine est réticulée et plus elle est rigide donc plus elle oppose de résistance à la déformation de son squelette. Par ailleurs, plus la quantité d'eau dans le milieu extérieur est importante et plus la force motrice de la sorption s'accroît. L'équilibre est atteint lorsque les forces supplémentaires de déformation du réseau tridimensionnel exercées par l'eau sorbée égalent la tension de rappel des chaînes polymères qui se déforment comme un ressort. Cet équilibre se traduit par une pression osmotique due à la sorption d'eau. Par extension de ces conclusions, nous pouvons intuitivement que l'eau n'est pas le seul composant de la solution à pénétrer dans le réseau macromoléculaire de résine : tout composé neutre (nous verrons au paragraphe II.2.2

## II.2. Absorption d'eau et d'électrolytes

l'impact de la charge d'une espèce sur sa sorption) est donc susceptible de pénétrer dans la résine par équilibre osmotique.

La détermination précise du taux d'humidité de la résine est très importante afin de pouvoir caractériser finement l'état de référence de la résine utilisé au cours de ce travail. De plus, la mise au point d'un protocole de mesure de la quantité de résine introduite dans chacune des expériences le plus précis possible est essentielle afin de diminuer les incertitudes expérimentales inhérentes à tout travail de laboratoire. Comme nous venons de le voir, une résine peut sorber une grande quantité d'eau dans son réseau macromoléculaire. Ainsi, certains auteurs font référence à des résines dites « sèches », qui ont en réalité été séchées à l'étuve aux alentours de 100°C pendant quelques heures. Cette méthode permet une mesure de résine très reproductible mais c'est surtout celle qui permet une comparaison sans équivoque des propriétés de différentes résines entre elles. Cependant, la résine est partiellement ou totalement détériorée à cette température et ses propriétés tant mécaniques que chimiques sont fortement dégradées.

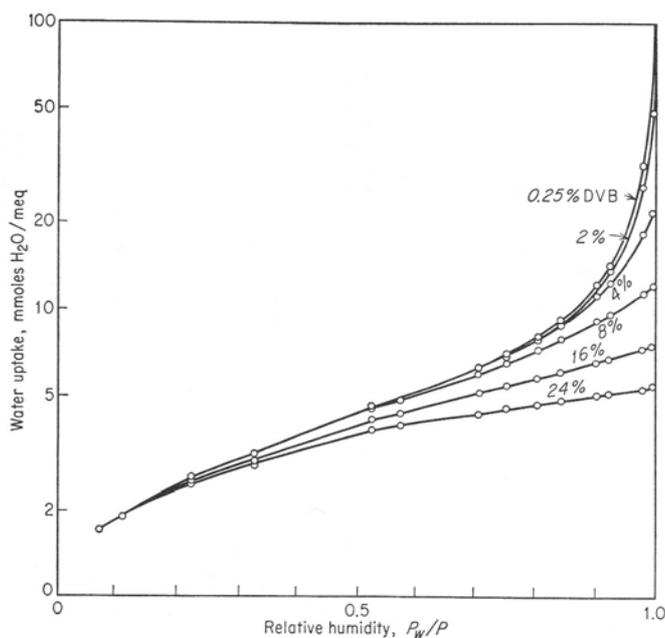


Figure 6. Isotherme de sorption de l'eau vapeur pour des résines échangeuses de cations de type polystyrène sulfonate gel. Représentation de la quantité d'eau sorbée en fonction de l'humidité relative ( $P_w/P$ ) pour différents taux de réticulation [Helfferich, 1962].

Ainsi, il est beaucoup plus intéressant de mesurer la quantité de résine sous forme humide, partiellement ou totalement hydratée. Pour ce faire, une fois les résines conditionnées et stockées en eau ultrapure (cf II.2.3.1), elles sont séchées à l'aide d'une centrifugeuse avant leur pesée et leur introduction dans les béciers expérimentaux. La pesée de la quantité de résine utilisée est une méthode plus précise que la détermination du volume de cette dernière, en particulier sur des volumes de l'ordre de 0,5 mL utilisés pour ce travail. L'utilisation d'une technique standard comme la centrifugation permet, d'une part, d'avoir une bonne répétabilité

## II Caractérisation des résines échangeuses d'ions

des masses de résines pesées et, d'autre part, permettra l'extension future des protocoles expérimentaux à d'autres opérateurs dans d'autres laboratoires.

Le protocole de pesée consiste à mettre une masse approximativement égale à 0,5 gramme de résine humide, préalablement débarrassée de l'eau adhérente aux billes grâce à un séchage sur un entonnoir de Büchner, dans un godet pourvu d'un filtre et d'un récipient. Le tout est passé dans une centrifugeuse à 5000 tr/min pendant 5 minutes (soit l'équivalent de 2500 g). La résine est alors pesée dans les instants qui suivent l'arrêt de la centrifugeuse afin d'éviter qu'elle ne sorbe ou qu'elle ne perde de l'eau selon les conditions atmosphériques ambiantes.

Sur la base de huit expériences différentes, le taux d'humidité (pourcentage en masse d'eau d'une bille de résine) de la résine ARC 9654 est déterminé égal à 0,576. L'écart type sur sa mesure est de 0,002. Nous voyons ici que **ce protocole de conditionnement de la résine** avant sa pesée est **très précis dans la détermination du taux d'humidité** et que nous retrouvons une valeur conforme à la spécification du fabricant. De plus, **la répétabilité des pesées** a été étudiée en pesant un même échantillon de résine réhydraté et centrifugé neuf fois de suite. Cette étude a permis de déterminer que **la mesure de masse est réalisée avec une précision supérieure à 99,5 %**.

### II.2.2. Le potentiel de Donnan

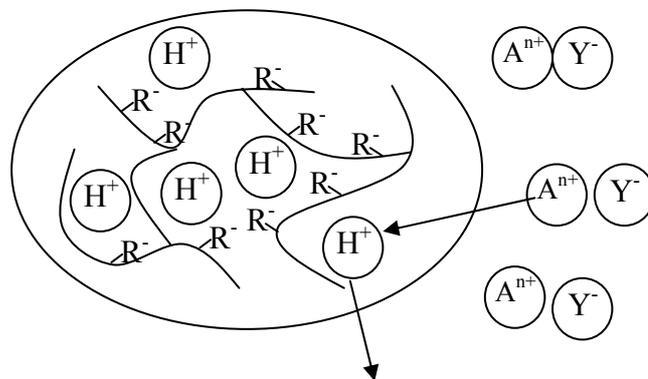


Figure 7. Représentation d'une bille de résine sous forme  $H^+$  et échange de  $H^+$  pour le contre-ion  $A^{n+}$ .

Considérons une résine échangeuse de cations sous la forme  $H^+$ , donc qui possède des charges fixes négatives  $R^-$  et des cations échangeables  $H^+$ . Supposons que cette résine est placée dans une solution aqueuse d'un électrolyte  $A^{n+} - nY^-$ . Il peut y avoir un échange, dit « échange ionique », entre les contre-ions  $H^+$  et  $A^{n+}$  (cf figure 7). La particularité de cet échange réside dans le fait qu'il est contrôlé en partie par des forces électrostatiques et non pas uniquement par la diffusion à cause du gradient de concentration.

En effet, selon les lois de Fick, le gradient de concentration implique une diffusion des ions  $A^{n+}$  et  $Y^-$  vers les grains de résine et des ions  $H^+$  et  $R^-$  vers la solution. Cependant, les ions  $R^-$  sont fixés sur le squelette de la résine et ne peuvent donc pas passer dans la solution aqueuse.

## II.2. Absorption d'eau et d'électrolytes

---

Ainsi, lorsque le premier ion  $Y^-$  quitte la solution, il se crée un déficit de charges négatives dans la solution. Ceci se traduit par l'apparition d'un potentiel très intense entre la résine et la solution car l'électroneutralité doit être toujours respectée en solution. Ce potentiel empêche par là même un autre ion  $Y^-$  de quitter la solution. Ce potentiel est nommé potentiel de Donnan et il résulte en l'exclusion des co-ions (ions de même charge que les charges fixées sur la résine) de la phase résine [Helfferich, 1962]. Cette exclusion peut être considérée comme complète lorsque l'on place la résine dans une solution diluée et lorsque l'on utilise des résines fortement réticulées. Dans le cadre de la mise en œuvre des REI dans les circuits de purification des REP, ces deux conditions sont remplies. En revanche, pour les besoins de notre étude expérimentale, nous placerons les résines étudiées dans des solutions ne pouvant pas être considérées comme des solutions diluées (les concentrations étudiées pourront atteindre jusqu'à 1 mol/L).

Ainsi, le phénomène de sorption des co-ions, et donc des contre-ions qui les accompagnent, sera à prendre en compte dans l'analyse des résultats expérimentaux. De plus, le potentiel de Donnan n'influe en rien sur les espèces neutres en solution. Donc, les électrolytes non dissociés en solution aqueuse vont pénétrer très facilement au sein du réseau macromoléculaire des résines. Le seul frein à leur accumulation dans cette phase est la pression de gonflement de la résine (cf II.2).

**La sorption des co-ions dans la résine amène à considérer un deuxième mécanisme d'échange d'ions.** En effet, les contre-ions qui complètent la paire d'ions sorbée peuvent à leur tour s'échanger pour des autres ions de la solution aqueuse. Cependant, **ce mécanisme ne sera pas pris en compte** dans les modèles développés dans la suite de ce document car il est extrêmement **mineur par rapport au mécanisme principal d'échange d'ions** et qu'il n'est pas apparu comme perturbant l'échange ionique (à l'exception de la détermination des capacités d'échange, cf II.3.1).

### II.2.3. Sorption d'électrolyte

#### II.2.3.1. Régénération

Les résines provenant du fournisseur sont rincées et régénérées avant leur utilisation afin de les débarrasser d'éventuels produits de dégradation qui se forment lors du stockage ainsi que des produits issus du relargage des composants préalablement retenus par la résine. Pour ce faire, la résine est placée dans une colonne de verre de diamètre interne égal à 1,5 cm et d'une hauteur d'environ 15 centimètres (soit un volume hydraté de l'ordre de 26,5 mL). Les extrémités réglables de la colonne permettent de diminuer le volume mort au maximum et ces dernières sont reliées à une pompe péristaltique qui impose un débit constant de 200 mL/h, soit 7,5 volumes de lit par heure. Après un rinçage par 200 mL d'eau ultrapure, la résine est régénérée afin de garantir son état initial (groupements échangeurs sous forme  $H^+$ ) par passage de 200 mL d'acide chlorhydrique Suprapur de concentration 1 mol/L. Enfin, une grande quantité d'eau ultrapure (en général au moins 1 litre) est percolée à travers le lit de résine afin de débarrasser cette dernière des traces d'acide résiduel. Cette résine est alors stockée en eau dans la colonne et toujours rincée par une centaine de millilitres d'eau ultrapure avant utilisation.

### II.2.3.2. Relargage de chlorures

Afin d'étudier la sorption d'acide chlorhydrique lors de la régénération de la résine, nous avons effectué des tests en fonction du volume d'eau de rinçage. Pour cela, une colonne de résine de 10 mL a été conditionnée comme indiquée ci-dessus puis des prélèvements de 100 mg de résine à différents stades du rinçage ont été effectués. Ils ont été placés dans 50 mL d'eau ultrapure puis l'évolution du pH de cette solution (caractéristique du relargage de l'acide sorbé) a été suivie en fonction du temps. Une fois ce pH stabilisé, la concentration en anions de la solution a été déterminée par analyse en chromatographie ionique (figure 8).

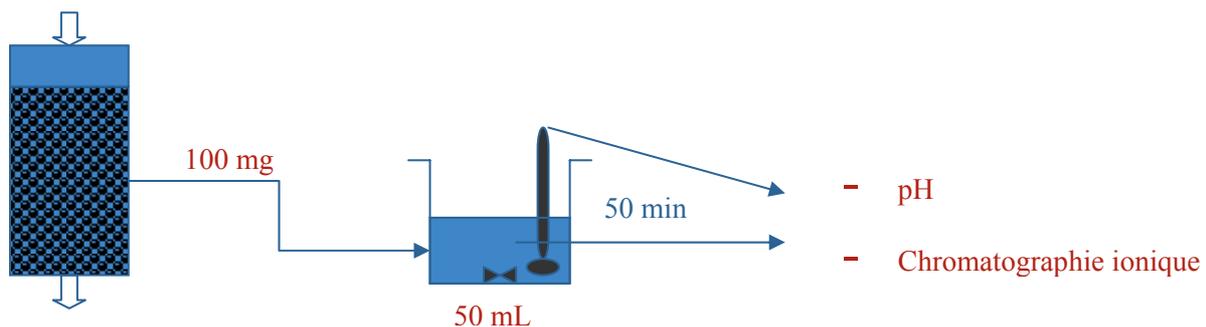


Figure 8. Schéma de principe du suivi du rinçage de la résine.

#### *Evolution du pH*

Avant l'introduction de la résine, l'eau ultrapure est agitée pendant environ 5 minutes jusqu'à ce que son pH se stabilise aux alentours de 5,6 (correspondant à l'équilibre de la solution avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique). La conductivité très faible de la solution aqueuse rend les mesures de pH délicates et peu précises, ce qui peut expliquer les différences des valeurs absolues des pH initiaux mesurés. L'introduction de la résine (à  $t = 0$  s) est systématiquement suivie d'une chute du pH qui se stabilise à des valeurs proches de pH = 3.

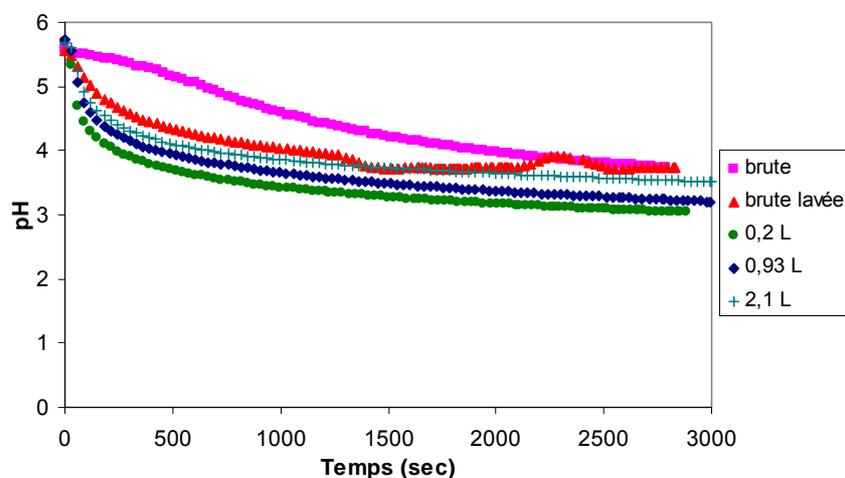


Figure 9. Evolution du pH d'une solution de 50 mL contenant 100 mg de résine IRN 97H selon son état de conditionnement.

## II.2. Absorption d'eau et d'électrolytes

La figure 9 présente les résultats des suivis du pH. La résine « brute » correspond à l'état de la résine dans les containers de livraisons. La mention « brute lavée » indique que cette résine a été lavée à réception par 200 mL d'eau ultrapure. Les trois mentions « 0,2 L », « 0,93 L » et « 2,1 L » indiquent les volumes de rinçage de la résine après sa régénération.

Quel que soit l'état de conditionnement de la résine, cette dernière relargue de l'acide. Ceci valide l'hypothèse de sorption de HCl dans son réseau macromoléculaire lors de la conversion des sites d'échange sous forme  $H^+$ . L'expérience montre que plus la résine est rincée et plus la quantité d'acide relargué en solution est faible, ce qui semblerait indiquer une diminution du stock de HCl contenu dans les billes de REI. Afin de confirmer cela, une même masse de résine a été placée dans deux batch successifs d'eau ultrapure. La figure 10 montre la diminution de la quantité d'acide relargué, ce qui prouve une désorption de cet acide lors du rinçage de la résine. Cependant, le pH final reste bas donc le stock d'HCl sorbé reste important. Enfin, les résines PMUC (Produits et Matériaux Utilisés en Centrale) fournies par les fabricants sont bien rincées (cette opération est effectuée pendant plusieurs heures avec de l'eau déminéralisée chauffée à 50°C). Cependant, elles ne peuvent pas être utilisées en l'état car le taux de conversion des sites d'échanges sous forme  $H^+$  n'est a priori pas de 100 %, ce qui rend nécessaire la régénération des résines en colonne avant leur utilisation.

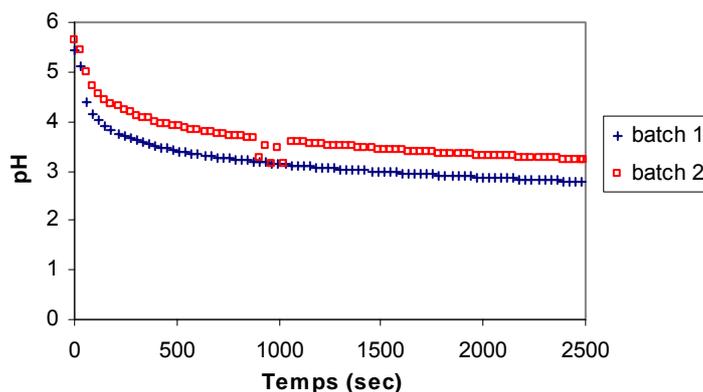


Figure 10. Evolution du rinçage de la résine IRN 97H par lavage dans deux batch successifs.

Cette expérience permet de confirmer une bonne pratique mise en application dans les CNPE. **Lors du remplacement d'une charge de résine, il est préconisé de faire tremper la résine neuve dans de l'eau déminéralisée pendant une nuit avant de la rincer** avec l'eau du circuit puis de la mettre en service. Il a été constaté que le rinçage s'effectuait plus rapidement et permettait d'atteindre une conductivité plus basse en sortie des bidons de résine. Notre expérience confirme ces observations empiriques car la résine « brute lavée » se stabilise beaucoup plus rapidement en pH que la résine « brute ». En effet, à l'instar du relargage de HCl, le **contact prolongé entre la résine et l'eau déminéralisée permet le relargage des électrolytes sorbés, des résidus de polymérisation ainsi que des produits de dégradation** formés au cours du stockage et du transport des résines.

### *Dosage des anions relargués*

## II Caractérisation des résines échangeuses d'ions

Les anions présents en solution à la fin de l'expérience sont dosés en chromatographie ionique. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

La présence de sulfates dans tous les échantillons prouve qu'il y a une perte de capacité d'échange qui provient soit d'une déréticulation de la résine, soit d'une perte de groupements sulfonates. La résine se dissout en permanence mais les concentrations en sulfates sont minimales (moins de 0,02 % de la quantité de sulfonates introduits) donc nous pouvons affirmer que ce mécanisme est très lent et qu'il n'a aucun impact à l'échelle de temps de quelques heures concernant les expériences menées dans ce travail. Les concentrations en chlorures représentent la quasi-totalité de la fraction anionique en solution. Ceci confirme que l'acide désorbé est bien du HCl.

**Tableau 3. Concentrations en anions et pH des solutions contenant 100 milligrammes de résine à différents stades de rinçage, mesurés après 2500 secondes de contact avec 50 millilitres d'eau ultrapure.**

	V rinçage (L)	C Cl <sup>-</sup> (ppm)	C SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	pH final
eau ultrapure	-	0,07	<0,06	5,61
brute	-	7,77	0,11	3,74
brute lavée	-	6,45	0,09	3,75
régénération	0,2	22	0,18	3,04
	0,93	20,4	0,12	3,23
	2,1	11,7	0,11	3,53

Afin de s'assurer de la cohérence des résultats, la comparaison du nombre d'équivalents cationiques et anioniques contenus dans la solution finale (figure 11) a été effectuée : la mesure du pH donne la valeur de concentration des ions H<sup>+</sup>, seuls cations de la phase aqueuse, tandis que les concentrations en anions sont déterminées par chromatographie ionique. Les barres d'incertitudes proviennent des mesures de pH (à ± 0,1 unité pH près car la température n'est pas contrôlée) et des incertitudes sur les mesures de Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (respectivement 0,244 ppm et 0,056 ppm). L'électroneutralité étant respectée en solution, les nombres d'équivalents devraient être identiques. Ceci est bien observé (excepté pour le volume de rinçage de 0,2 L, ce qui est probablement dû à une mesure de pH erronée), donc la résine sorbe de l'acide chlorhydrique lors de la régénération et ce dernier est relargué en solution lorsque la résine est plongée dans l'eau ultrapure.

Nous avons mis en évidence le **phénomène de sorption d'acide chlorhydrique** (sous forme de paires d'ions H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) dans le réseau macromoléculaire des billes de résines échangeuses d'ions. D'une part, il faut alors **considérer un deuxième mécanisme d'échange d'ions potentiel** qui proviendrait de l'échange de ce H<sup>+</sup> par un cation A<sup>n+</sup> de la solution. Ceci pourrait augmenter la capacité d'échange « effective » de la résine. D'autre part, le **relargage des paires d'ions** lors des opérations en batch et en colonne pourra avoir un impact sur les expériences menées au cours de ce travail. Pour les cas des expériences en batch, le pH d'équilibre des expériences se situera toujours en deçà de 2,6 donc les ions H<sup>+</sup> relargués par

## II.2. Absorption d'eau et d'électrolytes

ce phénomène seront toujours largement minoritaires dans la solution aqueuse d'équilibre. En revanche, nous verrons que l'impact sur la détermination des capacités d'échange sera potentiellement important.

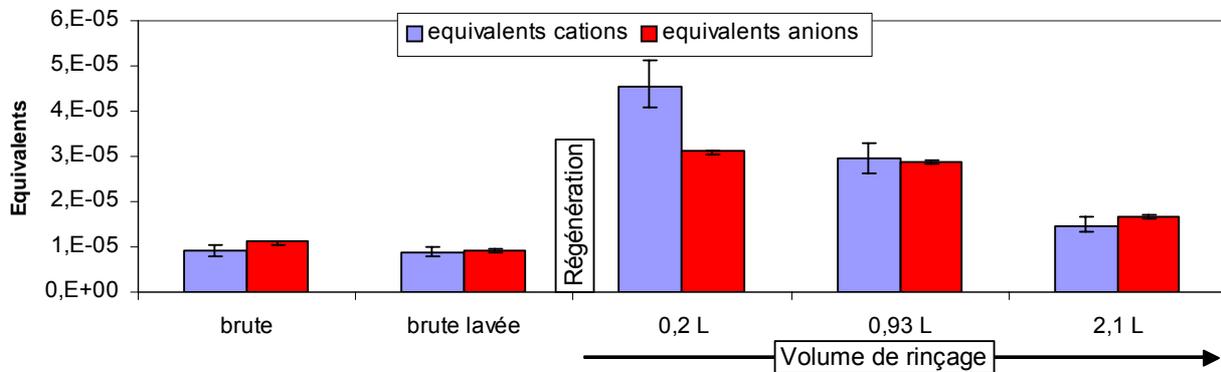


Figure 11. Correspondance pH de la solution – quantité d'anions relarguée (les barres d'erreurs sur les mesures sont indiquées en trait noir). La comparaison se fait en nombre d'équivalents dans la solution, un équivalent étant égal à la charge de l'ion multiplié par sa quantité de matière en moles.

Le phénomène de pénétration d'acide chlorhydrique en fonction de la concentration en HCl de la solution aqueuse a été étudié pour une résine échangeuse d'anions de type gel réticulée à 8 % [Soldatov, 2004]. Ces auteurs montrent une forte sorption des paires d'ions  $H^+Cl^-$  dans les billes de résines, qui augmente avec la concentration en acide dans la solution. Pour une solution de concentration environ 1 mol/L en HCl, les auteurs ont déterminé une sorption d'environ  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol d'acide par gramme de résine humide. Or, les quantités de HCl relarguées après 1 litre et 2 litres de rinçage sont respectivement égales à  $2,9 \cdot 10^{-4}$  mol<sub>HCl</sub>/g<sub>res</sub> et  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol<sub>HCl</sub>/g<sub>res</sub>, valeurs correspondant à 11,6 et 6 % de la capacité d'échange de la résine. L'ordre de grandeur de la sorption de HCl mise en évidence dans ce travail est cohérent avec l'étude précédemment citée. L'expérience « brute lavée » permet de faire l'hypothèse d'une sorption de HCl égale à  $10^{-4}$  mol<sub>HCl</sub>/g<sub>res</sub> pour les résines PMUC livrées aux CNPE. Sachant que le volume de résines cationiques du circuit RCV est de  $1,5 \text{ m}^3$  et que le volume du circuit primaire d'une tranche à 900 MWe est de  $280 \text{ m}^3$ , alors la quantité de  $Cl^-$  potentiellement relargués dans le circuit primaire serait (dans l'hypothèse supplémentaire de la libération totale et simultanée de tout l'acide sorbé) :

$$d = 0,9 \text{ kg} / L$$

$$m_{\text{résine}} = 1500 \times 0,9 = 1350 \text{ kg}$$

$$C_{Cl^-} = \frac{10^{-4} \times 1,35 \cdot 10^6}{280000} = 17 \text{ ppm}$$

Cette valeur n'est bien évidemment jamais atteinte dans le circuit primaire (dont la teneur maximale limite en  $Cl^-$  est de 0,15 ppm) car l'acide est potentiellement relargué au fur et à mesure du passage du fluide primaire sur les colonnes de résine. **Cependant, les 135 moles d'acide présentes dans les billes de résine seraient captées par les résines échangeuses d'anions ce qui contribuerait à les saturer**, et ce uniquement à cause d'un mauvais rinçage initial de la résine. Les stocks réels en HCl sorbé par les résines n'ont pas été déterminés avec

précision mais l'ordre de grandeur de la dizaine à la centaine de mol de chlorures relargués dans le circuit primaire par les résines échangeuses de cations du RCV semblerait correct. Ces valeurs n'ont toutefois pas été confirmées par le fabricant après des tests en propre donc il conviendrait de refaire ces manipulations sur un lot de résine différent afin de s'assurer de nos conclusions.

### II.3. La capacité d'échange

Une résine échangeuse d'ions peut être vue comme un réservoir de contre-ions prêts à être échangés. La capacité de ce réservoir, c'est-à-dire le nombre total de contre-ions qui peuvent être échangés, est une donnée essentielle à connaître. Dans le cas des résines fortes, les groupes échangeurs sont complètement dissociés en solution aqueuse et la capacité d'échange est donc fortement corrélée aux nombres de groupes fonctionnels greffés sur les chaînes polystyréniques de la résine. En réalité, la seule donnée du nombre de contre-ions échangeables ne suffit pas car il faut toujours spécifier la quantité de résine et les conditions de mise en œuvre de la mesure.

Ainsi, plusieurs définitions de la capacité peuvent être valides et ont été utilisées dans la littérature jusqu'à ce jour [Helfferich, 1962].

- La « capacité maximale » correspond au nombre de groupes échangeurs ionisés pour une quantité spécifique de résine. Elle peut être une « capacité massique scientifique » exprimée en  $\text{meq/g}_{\text{sec}}$  ou  $\text{meq/g}_{\text{humide}}$  sous forme  $\text{H}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ . Cette donnée permet la comparaison la plus rigoureuse entre des résines différentes. Généralement, l'état dit « sec » correspond à une déshydratation à l'étuve à une température d'environ  $100^\circ\text{C}$  pendant une dizaine d'heures. L'état humide doit être précisé par le taux d'humidité de la résine. Par ailleurs, la « capacité technique volumique », exprimée en  $\text{eq/L}$  de lit tassé, est généralement donnée par les fabricants de résine car elle correspond à une donnée utile pour les exploitants. Un litre tassé correspond au volume global occupé par les billes de résine et l'eau interstitielle, une fois que la résine a décanté au fond du réservoir.
- La « capacité apparente » (ou effective) est égale au nombre de contre-ions échangeables pour une quantité donnée de résine (en  $\text{meq/g}_{\text{sec}}$  ou  $\text{meq/g}_{\text{humide}}$  ou  $\text{eq/L}$  sous forme  $\text{H}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ). Sa valeur est confondue avec la valeur de capacité maximale dans les cas des résines fortes dont les groupes échangeurs sont entièrement dissociés.
- La « capacité de sorption » correspond à la quantité de soluté qui peut pénétrer dans le réseau tridimensionnel par sorption et non par échange ionique (du fait qu'un soluté n'est pas chargé donc ne subit pas l'effet du potentiel de Donnan).
- La « capacité utile » est celle utilisée lorsque l'on se place dans des conditions opératoires telles que l'équilibre n'est pas atteint. Elle est donc obligatoirement inférieure à la capacité maximale.
- La « capacité de percement » est celle utilisée lors des opérations en colonne et correspond à la capacité utilisée jusqu'à ce qu'un critère sur la concentration des ions en sortie soit atteint

## II.3. La capacité d'échange

---

(par exemple jusqu'à ce qu'un pour cent de la concentration initiale se retrouve en sortie de colonne).

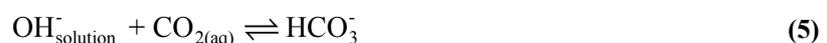
La détermination expérimentale de la valeur de la capacité d'échange maximale d'une résine forte peut s'obtenir de deux manières. La première consiste à déplacer complètement les ions  $H^+$  initialement contenus dans la résine par une base forte. Ainsi, les ions hydronium relargués en solution sont neutralisés par les ions hydroxyles. Le dosage de l'excès d'ions  $OH^-$  restant dans la solution aqueuse à l'équilibre permet en retour de connaître la quantité de  $H^+$  déplacés donc la capacité d'échange. La deuxième méthode consiste à déplacer une grande partie des ions  $H^+$  de la résine par une solution saline fortement concentrée. Les ions  $H^+$  relargués en solution sont alors dosés par une base forte, ce qui permet de compléter le déplacement des ions  $H^+$  restant dans la résine au fur et à mesure de la consommation des ions hydronium de la solution.

Les capacités d'échange des deux résines IRN 97H et ARC 9654 ont été acquises par le protocole « Rohm&Haas » issu des recommandations d'EDF [Fourcroy, 1995] et par un protocole dérivé du protocole utilisé par Elain [Elain, 2004]. Nous avons amélioré les conditions opératoires de ce dernier afin de diminuer sensiblement la sorption d'électrolyte qui fausse les résultats (cf Annexe IV).

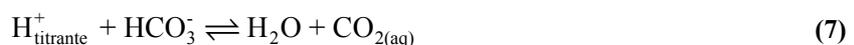
### II.3.1. Protocole par dosage en retour

Une masse connue de 0,5 gramme de résine humide centrifugée à 2500 g pendant cinq minutes est introduite dans un bécher contenant 100 millilitres d'une solution de NaOH à 0,025 mol/L. Après 2 heures d'agitation, 50 millilitres de solution sont titrés par HCl 0,1 mol/L afin de doser la soude en excès.

Lors de cette expérience, les ions  $H^+$  contenus dans la résine sont échangés avec les ions  $Na^+$  provenant de la soude. Puis, les ions hydronium relargués en solution sont consommés par les ions hydroxyles de la soude. Pour toute la suite du document, les espèces surlignées appartiennent à la phase résine.



La soude est introduite initialement en excès (la quantité de sodium est égale à environ deux fois la CE de la résine) afin que le dosage des  $OH^-$  restants en solution à l'équilibre permette en retour d'accéder à la quantité d'ions  $H^+$  relargués par la résine.



Il faut également prendre en compte l'influence des carbonates dissous dans la solution de soude initiale (équation (5)). En effet, les béchers réactionnels sont bouchés grâce à un bouchon vissant mais ce dernier n'assure pas une étanchéité totale au  $CO_2$  gazeux. Cependant,

## II Caractérisation des résines échangeuses d'ions

aucun volume équivalent correspondant au dosage des carbonates n'a pu être identifié sur la courbe donc la quantité incorporée dans la solution de soude est faible. Cela génère cependant une incertitude sur le résultat final qui sera quantifiée au paragraphe II.3.1.2. La détermination du volume à l'équivalence  $V_{eq}$  permet d'obtenir la valeur de la capacité d'échange CE comme suit :

$$CE \text{ (eq/g)} = \frac{(n_{H^+})_{\text{relargués}}}{m_{\text{résine humide}}}$$

$$(n_{H^+})_{\text{relargués}} = (n_{OH^-})_{\text{initial}} - (n_{OH^-})_{\text{restant en solution}} - 2(n_{OH^-})_{\text{consommés par carbonatation}}$$

$$CE \text{ (eq/g)} = \frac{(C_{OH^-})_{\text{initial}} (V_{OH^-})_{\text{initial}} - \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{dosé}}} C_{HCl} V_{eq} - 2 \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{dosé}}} C_{HCl} V_{eq, \text{carbonates}}}{m_{\text{résine humide}}} \quad (8)$$

$$CE \text{ (eq/g)} = \frac{(C_{OH^-})_{\text{initial}} (V_{OH^-})_{\text{initial}} - \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{dosé}}} C_{HCl} (V_{eq} + 2V_{eq, \text{carbonates}})}{m_{\text{résine humide}}}$$

### II.3.1.1. Résultats obtenus

Cette expérience a été effectuée 4 fois sur la résine ARC 9654 et 5 fois sur la résine IRN 97H. La précision sur la détermination des capacités d'échange est de 0,01 meq/g. Les capacités d'échange ainsi que l'écart moyen sont reportés dans le tableau 4.

**Tableau 4. Capacités d'échange des résines ARC 9654 et IRN 97H selon le protocole par dosage en retour.**

	CE moyenne meq/g <sub>humide</sub>	Ecart moyen meq/g <sub>humide</sub>
IRN 97H	2,74	0,010
ARC 9654	2,23	0,009

### II.3.1.2. Origine et quantification des incertitudes

Chaque opération nécessaire à la détermination de la capacité d'échange apporte une incertitude sur le résultat final obtenu.

La solution de soude à 0,1 mol/L est préparée à l'aide d'une ampoule Normadose à diluer dans une fiole jaugée de 1 litre. L'incertitude sur le titre de cette solution est de 0,5 % (donnée fournisseur) à laquelle il faut rajouter 0,3 % d'indétermination due à la précision sur le volume de la fiole jaugée. Cette solution est alors diluée par 4 afin d'obtenir la concentration de 0,025 mol/L souhaitée. Comme cette dilution est contrôlée par pesée et que la balance est précise au milligramme près, elle n'apporte de source d'incertitude supplémentaire que par la précision sur le volume de la fiole. L'incertitude globale sur  $C_{OH^-}$  est donc de 0,86 %. Ceci nous sert à calculer l'incertitude résultante sur la détermination de la capacité d'échange en injectant cette valeur dans l'équation (8). La solution titrante d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L est préparée à partir d'une ampoule Normadose à diluer dans une fiole jaugée de 1 litre. Son titre est ainsi donné à 0,8 % près. Le volume de soude initialement introduit dans

### II.3. La capacité d'échange

le bécher ainsi que le volume prélevé pour le dosage sont mesurés par pesée donc n'apportent pas d'indétermination supplémentaire. La masse de résine utilisée pour chaque expérience dans le bécher réactionnel possède une humidité (pourcentage d'eau dans la résine) déterminée à 0,002 point près. De plus, le volume équivalent est mesuré à 0,05 millilitre près. Enfin, l'effet des carbonates est pris en compte à l'aide du logiciel CHESS [van der Lee, 1998]. Ce dernier a permis de mettre en évidence que pour des concentrations en carbonates dissous inférieures à  $10^{-4}$  mol/L dans la solution de soude initiale, l'impact sur la courbe de dosage est invisible. Ainsi, si nous considérons comme hypothèse conservatrice qu'il y a effectivement  $10^{-4}$  mol/L de carbonates dans la solution, alors la valeur de capacité d'échange déterminée serait surestimée de 0,02 meq/g.

La contribution de chacune de ces sources d'incertitudes à l'indétermination totale sur la valeur de la capacité d'échange est donnée dans le tableau 5. Nous pouvons ainsi en conclure que la valeur de CE de la résine IRN 97H dont le taux d'humidité correspond à une centrifugation à 2500 g pendant 5 minutes est de  $2,74 \pm 0,13$  meq/g et que la valeur de CE de la résine ARC 9654 prise dans les mêmes conditions est de  $2,21 \pm 0,13$  meq/g.

**Tableau 5. Contribution des différentes sources d'incertitude à l'indétermination globale sur la CE.**

Sources d'incertitudes	Impact sur CE (meq/g)
$C_{OH^-} \pm 0,86 \%$	0,05
$C_{HCl} \pm 0,8 \%$	0,024
$\%_{\text{humidité}} \pm 0,002$ point	0,0204
$V_{\text{eq}} \pm 0,05$ mL	0,02
$C_{\text{carbonates}} < 10^{-4}$ mol/L	0,02
$CE_{\text{IRN97H}} = 2,74 \pm 0,134$ meq/g	
$CE_{\text{ARC9654}} = 2,23 \pm 0,134$ meq/g	

L'impact de la sorption de HCl lors de la régénération de la résine est également faible sur la valeur de CE déterminée selon ce protocole. En effet, en reprenant les hypothèses d'une sorption de  $10^{-4}$  mol<sub>HCl</sub>/g<sub>résine</sub> et en supposant la libération totale de l'acide dans la solution aqueuse basique, nous pouvons montrer que cela entraîne une surestimation de la CE de 0,005 meq/g.

Enfin, pour les mêmes raisons que précédemment expliquées pour la sorption d'HCl lors de la régénération de la résine, lors du contact prolongé entre la solution de soude à 0,1 mol/L et la résine, des paires d'ions  $Na^+OH^-$  vont pénétrer dans le réseau de la résine. Ce mécanisme, décrit par la réaction (9), conduirait à une surestimation de la quantité de NaOH consommé par la réaction d'échange d'ions (3).



Ce phénomène n'est cependant pas quantifiable pour le moment car aucune étude dans la littérature portant sur ce sujet n'a pu être mise en évidence. Nous n'avons pas mesuré

## II Caractérisation des résines échangeuses d'ions

expérimentalement ce phénomène non plus. Nous pouvons juste comparer le résultat issu de ce protocole avec le résultat trouvé par un autre protocole fourni par le fabricant et présenté ci-après. Les deux protocoles sont concordants donc nous supposons que ce phénomène, s'il a lieu, porte sur des quantités de matière du même ordre de grandeur que la sorption d'acide, soit  $10^{-4}$  mol<sub>NaOH</sub>/g au maximum.

### II.3.2. Protocole « Rohm&Haas »

#### II.3.2.1. Description du protocole

Environ 8 grammes de résine centrifugée sont introduits dans un bécher contenant 50 millilitres d'une solution de NaCl de concentration environ 1,7 mol/L. Après 5 minutes de contact, l'acide relargué en solution par la réaction d'échange d'ions est dosé par NaOH 0,1 mol/L. Le protocole expérimental est donné en annexe et les réactions mises en jeu sont décrites par les équations chimiques (3) et (4). La détermination du volume à l'équivalence  $V_{eq}$  permet de remonter à la valeur de la capacité d'échange CE comme suit :

$$CE \text{ (eq/g)} = \frac{(n_{H^+})_{\text{relargués}}}{m_{\text{résine humide}}} = \frac{(n_{OH^-})_{\text{versés à l'équivalence}}}{m_{\text{résine humide}}} = \frac{(C_{OH^-})_{\text{titrante}} V_{eq}}{m_{\text{résine humide}}} \quad (10)$$

#### II.3.2.2. Résultats obtenus

Cette expérience a été effectuée une fois pour chacune des deux résines cationiques. Pour chaque expérience, après avoir déterminé comme précédemment la quantité de résine par pesée, les volumes hydratés des résines sous forme  $H^+$  et  $Na^+$  ont été mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée après décantation (le volume correspond au trait de graduation affleurant la couche supérieure de billes). Les valeurs des capacités d'échange ainsi déterminées sont en accord avec celles données dans les spécifications de Rohm&Haas et conformes aux valeurs déterminées par le protocole par dosage en retour. Elles sont présentées dans le tableau 6.

Tableau 6. Capacités d'échange selon le protocole « Rohm&Haas ».

	IRN 97H	ARC 9654
CE (meq/g)	2,74	2,27
CE (eq/L <sub>Na</sub> )	2,30	/
CE (eq/L <sub>H</sub> )	2,15	1,68
Spécification (eq/L <sub>H</sub> )	2,25	1,75

#### II.3.2.3. Origine et quantification des incertitudes

Dans ce protocole, la solution de soude à 0,1 mol/L est préparée juste avant son utilisation à partir d'une ampoule Normadose à diluer dans une fiole jaugée de 1 litre. Ainsi, nous émettons l'hypothèse que son titre ne varie pas au cours de l'expérience. A l'instar de ce qui a été présenté pour le protocole par dosage en retour, l'incertitude globale sur la solution titrante  $C_{OH^-}$  est de 0,8 %. La masse de résine utilisée pour chaque expérience dans le bécher

### II.3. La capacité d'échange

réactionnel possède une humidité déterminée à 0,002 point près. Enfin, le volume équivalent est mesuré à 0,05 millilitre près.

La contribution de chacune de ces sources d'incertitudes à l'indétermination totale sur la valeur de la capacité d'échange est donnée dans le tableau 7. Nous pouvons ainsi en conclure que la valeur de CE de la résine IRN 97H dont le taux d'humidité correspond à une centrifugation à 2500 g pendant 5 minutes est de  $2,74 \pm 0,03$  meq/g et que la valeur de CE de la résine ARC 9654 prise dans les mêmes conditions est de  $2,27 \pm 0,03$  meq/g.

Tableau 7. Contribution des différentes sources d'incertitude à l'indétermination globale sur la CE.

Sources d'incertitudes	Impact sur CE (meq/g) IRN 97H	Impact sur CE (meq/g) ARC 9654
$C_{OH^-} \pm 0,8 \%$	0,022	0,018
$\%_{humidité} \pm 0,002$ point	0,0116	0,006
$V_{eq} \pm 0,05$ mL	0,0007	0,0006
Incertitude totale	$\pm 0,034$ meq/g	$\pm 0,029$ meq/g

L'impact de la sorption du HCl lors de la régénération de la résine est ici négligeable car la résine est plongée dans un environnement très concentré en ions chlorures ce qui implique une faible pression osmotique des  $Cl^-$  sorbés dans la résine donc un faible relargage. Nous pouvons en revanche envisager un deuxième mécanisme d'échange entre les ions  $H^+$  et  $Na^+$  dans la résine par l'intermédiaire des  $Cl^-$  sorbés et cantonnés dans la résine. Cet effet n'a jamais été rapporté dans la littérature et ne semble pas avoir d'impact sur la sorption. Il sera donc négligé dans ce travail.

Dans ce protocole, il n'y a pas de conditions favorables à une sorption de NaOH comme lors du protocole par dosage en retour. Cependant, les valeurs de CE déterminées par les deux protocoles sont cohérentes entre elles ce qui tend à corroborer l'hypothèse que la sorption de NaOH, si elle a lieu, concerne une quantité de matière négligeable devant celle mise en jeu lors du dosage. Ainsi, l'hypothèse formulée au paragraphe II.3.1.2 est *a priori* un bon ordre de grandeur de la sorption maximale de NaOH par le protocole par dosage en retour.

#### II.3.3. Comparaison des deux protocoles

Le protocole par dosage en retour tiré des travaux d'Elain se place dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans la suite de notre travail sur l'étude de l'équilibre de l'échange ionique. Cependant, **le protocole par dosage en retour présente des sources d'incertitudes** plus nombreuses qui résultent en une **indétermination totale sur la valeur de la capacité d'échange de 0,13 meq/g**.

Le protocole « Rohm&Haas » se place dans une optique opérationnelle avec un temps de contact réduit et privilégie une mesure du volume de résine introduit et non de la masse. En revanche, **les sources d'incertitudes sont peu nombreuses** et résultent en une

## II Caractérisation des résines échangeuses d'ions

---

**indétermination d'environ 0,035 meq/g.** Ce protocole présente l'avantage de pouvoir comparer nos valeurs avec celles fournies par le fabricant pour le même lot de résine (la procédure d'accréditation spécifique aux résines PMUC oblige les fabricants à contrôler tous les lots de résine portant ce label). Nous pouvons voir dans le tableau 6 que les valeurs des fabricants sont un peu supérieures à celles déterminées dans notre travail (de l'ordre de 4 %). Ceci pourrait être dû au fait que ces résines ont été produites deux ans avant la détermination de CE effectuée ici. En effet, les résines sont des composés non stables qui se dégradent avec le temps [Moleiro, 2003]. Bien que les résines échangeuses de cations ne soient pas aussi fragiles que les résines échangeuses d'anions, il est très probable qu'elles aient perdues une petite partie de leur capacité d'échange avec le temps. De plus, nous avons mis en évidence au paragraphe II.2.3.2 qu'il y avait une déréticulation permanente, bien que faible, de la résine échangeuse de cations de type gel IRN 97H, résultat transposable à l'échangeur de cations macroporeux ARC 9654.

Enfin, la détermination de la valeur de la capacité d'échange est très importante car cette valeur entre en compte dans le calcul de la fraction molaire (cf chapitre III) et est l'un des contributeurs majoritaires à l'incertitude expérimentale des expériences d'échange ionique à l'équilibre. C'est pourquoi **la valeur retenue** est celle déterminée grâce au **protocole « Rohm&Haas » qui présente la plus faible incertitude globale**. Cependant, les valeurs des CE déterminées selon les deux protocoles sont très cohérentes pour la résine de type gel et ne diffèrent que de moins de 2 % pour la résine macroporeuse. De plus, il faut garder à l'esprit qu'une valeur de CE est toujours définie par rapport à un état spécifique de la résine, qui est ici une résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes. Ainsi, la capacité d'échange de la résine IRN 97H prise dans cet état est de  $CE_{\text{IRN97H}} = 2,74 \pm 0,03 \text{ meq/g}$  tandis que celle de la résine ARC 9654 est de  $CE_{\text{ARC9654}} = 2,27 \pm 0,03 \text{ meq/g}$ .

### II.4. Synthèse

Les résines échangeuses de cations sont constituées de chaînes polystyréniques réticulées grâce à du divinylbenzène. La porosité de la structure ainsi formée induit une capacité de sorption d'eau et d'électrolytes dans les « vides » de la structure, une résine étant composée d'environ 50 % d'eau en poids. Le taux d'humidité de la résine avant sa pesée est donc une donnée essentielle qui a été fixée dans ce travail par une centrifugation à 2500 g pendant 5 minutes. La résine macroporeuse ARC 9654 prise dans cet état possède un taux d'humidité égal à  $0,576 \pm 0,002$ . Le potentiel de Donnan exclut les co-ions de la résine mais n'influe pas sur les électrolytes neutres qui s'absorbent dans le réseau macromoléculaire. Ainsi, l'acide chlorhydrique utilisé pour la régénération de la résine est en partie retenu dans ce réseau et progressivement relargué en solution par contact avec de l'eau peu chargée en ions chlorures. Enfin, les capacités d'échange des deux résines prises dans cet état d'humidité sont respectivement égales à  $2,74 \pm 0,03 \text{ meq/g}_{97\text{H}}$  et  $2,27 \pm 0,029 \text{ meq/g}_{9654}$ .

## III. Présentation des différents modèles d'échange ionique

Après avoir présenté les principales caractéristiques des résines échangeuses d'ions, nous allons nous intéresser au phénomène d'échange d'ions proprement dit. L'échange d'ions se caractérise par une cinétique d'équilibre ainsi que par un équilibre thermodynamique. Ce dernier peut prendre appui sur différents formalismes et la variation de la sélectivité des résines échangeuses d'ions a également fait l'objet de plusieurs descriptions différentes dans la littérature. Nous nous efforcerons d'analyser les points forts et les limitations de chacun des modèles mis en lumière. Dans un deuxième temps, l'échange ionique prenant souvent place en colonne, la description de l'hydrodynamique et de l'hydrocinétique des colonnes de REI selon les deux principales approches de la littérature seront analysées. Enfin, les codes de modélisations que nous utiliserons seront présentés.

### III.1. Origine de la sélectivité

De manière générale, un échangeur ionique, lorsqu'il est mis au contact d'une solution de deux électrolytes, révèle une « préférence » pour l'un des ions de cette solution. De même, l'échangeur présente une hiérarchie de ses préférences qui sont nommées sélectivités. Considérons une résine échangeuse d'ions comme une sorte de pelote de laine possédant des charges fixées. Une fois plongée dans une solution d'électrolyte, les contre-ions quitteront l'échangeur à condition que l'électroneutralité soit respectée et que l'échange soit « favorable ». Ils seront donc remplacés par les contre-ions de la solution si la sélectivité de la résine pour ces ions est plus grande (en s'affranchissant des effets de concentration pour le moment). Ce sera le cas si le contre-ion permet une stabilisation énergétique de la résine, c'est-à-dire s'il relâche les contraintes. Ainsi, les principales causes de la sélectivité sont exposées ci-dessous.

- Les interactions électrostatiques : plus l'ion échangé est chargé et mieux il permet l'écrantage des charges fixées sur la résine. Par ailleurs, plus il est petit et meilleur est cet écrantage car les charges du contre-ion sont mieux localisées. Ce phénomène est appelé l'électrosélectivité et résulte en une meilleure rétention des ions divalents par rapport aux ions monovalents.
- L'encombrement stérique : plus l'ion échangé est gros (macro-ion ou ion possédant une grande sphère d'hydratation) et plus il fait gonfler la résine. Cette dernière réagit à ce gonflement en appliquant une force de rappel à son réseau tridimensionnel, appelée pression de gonflement, qui peut être visualisée comme la tension de rappel d'un ressort étiré. En l'occurrence, le ressort est composé du squelette polystyrénique de la résine. De plus, certains ions trop « gros » ne peuvent pas entrer dans l'espace poral de la résine sans déformer fortement l'arrangement local des chaînes de polystyrène. Ils présentent donc une sélectivité très faible par rapport à des ions plus petits.

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

---

- Enfin, s'il existe des interactions spécifiques de l'ion échangé avec le polymère de structure, alors la stabilité de la résine est accrue ce qui se traduit par une sélectivité importante pour cet ion. C'est le cas des résines chélatantes spécifiques d'un ion.

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions

L'échange d'ions contenus dans une REI par des ions d'une solution aqueuse peut être vu soit sous l'angle d'une réaction chimique classique entre deux espèces, soit sous l'angle des équilibres osmotiques entre deux phases (résine et solution aqueuse) [Helfferich, 1962]. Nous ferons, dans cette thèse, l'hypothèse fondamentale d'assimiler l'échange d'ions à une réaction chimique classique qui se caractérise par une loi d'action de masse. Ainsi, la résine est considérée macroscopiquement comme le mélange de « pôles purs » constitués de chacun des contre-ions liés à la matrice de la résine. Ceci est expliqué dans ce qui suit pour l'exemple d'une réaction d'échange binaire entre deux cations hétérovalents.

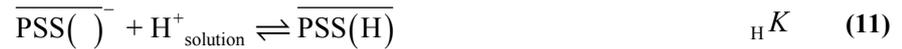
#### III.2.1. Modèle de mélange de pôles purs

Dans ce modèle, la résine est décrite comme le résultat du mélange de  $n$  « composés terminaux » (ou pôles purs) qui forment un nouveau solide comportant  $n$  composants dans des proportions  $p_i$ , telles que  $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ . Les hypothèses suivantes sont émises :

- l'énergie interne totale du système est égale à la somme des énergies d'interactions entre les groupes de particules le constituant ;
- les ions sorbés sont de même taille et sont distribués uniformément sur la résine, sans changement de volume du site d'échange ;
- seuls les plus proches voisins sont susceptibles d'entrer en interaction. Les interactions à longue distance sont ignorées ;
- chaque site d'échange est entouré par  $z$  autres sites. Par exemple, pour le cas d'un empilement compact, la valeur de  $z$  est 12 ;
- les résines sont utilisées à température ambiante et à pression atmosphérique ;
- leur volume ne varie pas au cours de l'échange (cette hypothèse n'est cependant pas en accord avec l'expérience).

Selon les hypothèses émises plus haut, la variation d'énergie libre  $\Delta F$  peut être assimilée à la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ . La résine est décrite comme un mélange intime des deux pôles purs, l'un sous forme « pure H (h) » et l'autre sous forme « pure A (a) ». Ces pôles purs sont eux-mêmes formés à partir du squelette de la résine, le polystyrène sulfonate (PSS), dont les charges négatives doivent être compensées par des contre-ions répartis de manière homogène au sein de la bille. Les réactions de formation, avec les constantes de formation associées de ces deux pôles s'expriment comme suit (les espèces surlignées appartiennent à la phase résine) :

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique



Les constantes de formation des deux pôles sont excessivement grandes car si les réactions (11) et (12) ne sont pas totales, alors l'électroneutralité n'est pas respectée au sein de la bille de résine. A partir de ces deux pôles, la réaction de formation de la phase solide composée de PSS et des deux contre-ions A et B s'exprime :



Dans cette réaction,  $x$  correspond à la fraction molaire de A dans la résine échangeuse d'ions, définie par :

$$x_{\text{A}} = \frac{\overline{C}_{\text{A}}}{\sum_j \overline{C}_j} \quad (14)$$

Avec  $\overline{C}_j$  = concentration du contre-ion  $j$  dans la résine (mol/g)

Cette réaction montre que la formation de la phase résine résulte de la combinaison des deux pôles purs dans des proportions égales à leur fraction molaire dans la phase résine après leur combinaison. Une hypothèse communément faite est de considérer que la résine ainsi constituée se comporte comme une solution solide [Argersinger 1950; Boyd, 1947].

En effet, en supposant que le mélange des phases est idéal, l'énergie de réaction de la résine  $\Delta G_{\text{résine}}$  selon l'équation (13) ne dépend que de la fraction molaire  $x_{\text{A}}$  dans la résine et varie linéairement entre la valeur de l'énergie de réaction de chacun des pôles purs  $\Delta G_{\text{H}}$  et  $\Delta G_{\text{A}}$ , comme dans le cas d'une solution solide idéale. Ces énergies de formation sont reliées aux constantes de formation des pôles purs  ${}_{\text{H}}K$  et  ${}_{\text{A}}K$  selon la relation (15) :

$${}_iK = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right) \quad (15)$$

La représentation de l'énergie de formation de la phase solide est donnée sur la figure 12.

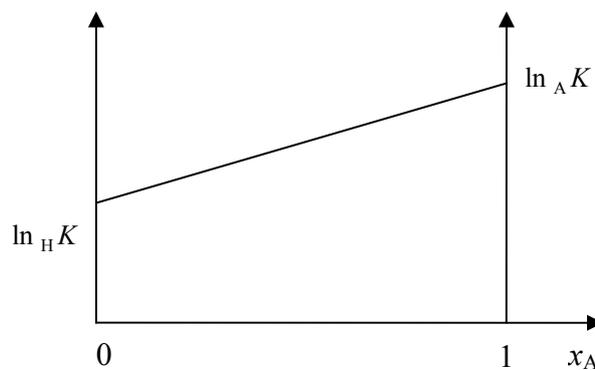
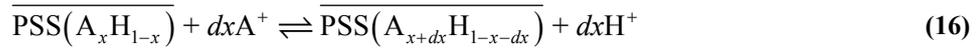


Figure 12. Représentation schématique de la variation de la constante de formation d'une phase solide de résine à partir du mélange de deux pôles purs des deux contre-ions  $\text{H}^+$  et  $\text{A}^+$ .

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

En suivant ce formalisme calqué sur celui de la représentation des solutions solides, la réaction d'échange d'ions s'écrit :



Ainsi, le coefficient de sélectivité de l'échange de  $\text{H}^+$  pour  $\text{A}^+$  correspond à une variation  $dx$  de la fraction molaire de A et H dans la résine. La variation d'énergie libre associée est donc égale à la dérivée partielle de l'énergie de Gibbs de formation de la résine par rapport à  $dx$ . Ce coefficient de sélectivité est alors égal à la pente de la droite qui relie les deux énergies de formation des pôles purs  ${}_{\text{H}}K$  et  ${}_{\text{A}}K$ . En conséquence, dans le cas d'un échange idéal, ce coefficient de sélectivité possède une valeur constante tout au long de l'échange égale à la valeur de la constante thermodynamique de l'échange. Par ailleurs, le coefficient de sélectivité est une donnée accessible par l'expérience contrairement aux énergies de formation des pôles purs. En effet, c'est une donnée relative qui correspond à un changement d'état de la résine entre deux états limites expérimentalement atteignables. C'est donc pour cela qu'il est utilisé dans la littérature.

### III.2.2. Différents formalismes d'écriture de l'échange ionique

A partir de la description ci-dessus, plusieurs auteurs ont proposés des formalismes différents permettant de décrire la réaction d'échange, qui s'expriment en fonction de différentes variables et qui n'amènent pas aux mêmes valeurs des paramètres comme la constante thermodynamique de l'échange ou encore les activités des ions sorbés dans la résine [Grant, 1993]. Ces descriptions sont des descriptions macroscopiques du phénomène d'échange d'ions et ont été appliquées par leurs auteurs en premier lieu à un échange idéal entre deux contre-ions.

#### III.2.2.1. Formalisme de Vanselow

Nous partons donc de l'hypothèse fondamentale que l'échange d'ions peut se traduire par une réaction chimique classique. La réaction étudiée ici se fait entre une résine contenant initialement un ion  $\text{A}^{z_A}$  et une solution contenant le contre-ion  $\text{B}^{z_B}$  :



L'application de la loi d'action de masse à cette équation permet d'écrire, en faisant les hypothèses que la sorption d'électrolyte et le gonflement de la résine peuvent être négligés :

$${}_{\text{A}}^{\text{B}}K_V = \frac{\overline{a_{\text{B}}^{z_A}} a_{\text{A}}^{z_B}}{a_{\text{A}}^{z_B} \overline{a_{\text{B}}^{z_A}}} = \text{cste}(T) \quad (18)$$

L'indice « V » accolé à la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction indique que le formalisme de Vanselow est utilisé. Cette constante d'équilibre est, comme toute constante thermodynamique, uniquement fonction de la température donc ne varie pas au cours des réactions d'échanges qui sont conduites à température ambiante constante.

Les activités des ions en solution sont calculables, dans le cas des solutions aqueuses diluées rencontrées au cours de cette étude, grâce aux modèles classiques comme par exemple celui

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

de Debye-Hückel, de Pitzer ou encore le modèle du « B-dot ». Ce dernier modèle est retenu car il est bien adapté aux solutions diluées et il permet également de bien rendre compte des activités des ions jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1 mol/L, qui seront parfois rencontrées au cours des expérimentations [Helgeson, 1969]. Il dérive de l'expression proposée par Debye et Hückel en conservant les deux paramètres empiriques  $A$  et  $B$ , mais en rajoutant un troisième terme  $\dot{B}$  qui est utile pour corriger l'activité des solutions plus fortement concentrées. Ces trois paramètres sont tabulés en fonction de la température et ils sont égaux, à 25°C, respectivement à 0,5114, 0,3288 Å<sup>-1</sup> et 0,0410. De plus, le rayon ionique de l'ion considéré ( $r_i$  en Å) est également à renseigner. Enfin, il faut au préalable calculer la force ionique  $I$  de la solution aqueuse selon la formule (19). Ce modèle s'exprime donc comme suit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (19)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br_i \sqrt{I}} + \dot{B}I \quad (20)$$

Avec  $z_i$  = charge de l'ion  $i$  et la sommation conduite sur les  $i$  ions de la solution aqueuse.

En revanche, l'activité des ions au sein de la phase résine n'est, à l'heure actuelle, toujours pas définie de manière consensuelle. Nous verrons dans la suite de ce document plusieurs modèles en permettant le calcul. Vanselow [Vanselow, 1932] proposa d'exprimer le potentiel chimique  $\overline{\mu}_j$  des espèces sorbées dans la résine par l'intermédiaire des fractions molaires  $\overline{x}_j$  (équation (14)) et d'un coefficient d'activité  $\overline{\gamma}_{j,V}$  :

$$\overline{\mu}_{j,V} = \overline{\mu}_{j,V}^0 + RT \ln \overline{x}_j + RT \ln \overline{\gamma}_{j,V} \quad (21)$$

Avec  $\overline{\mu}_j^0$ , le potentiel chimique standard du contre-ion  $j$  dans la résine

Les états standard (activité égale à 1) et de référence (coefficient d'activité égal à 1) de chacun des composés sont identiques et sont respectivement pris comme les formes monoioniques pures de la résine sous forme  $i$  en équilibre avec une solution infiniment diluée de  $i$ .

Dans la suite de cette partie, sauf indication contraire, nous décrirons les propriétés de la phase résine donc nous abandonnons les notations avec les barres. Elles seront présentes uniquement lorsque nécessaire à la compréhension des équations.

De (18), (21) et (14) vient l'expression du coefficient de sélectivité (encore appelé coefficient de sélectivité corrigé)  ${}^B K_V^a$  qui prend en compte l'activité des espèces en solution et la fraction molaire des espèces sorbées :

$${}^B K_V^a = \frac{x_B^{z_A} C_A^{z_B} \gamma_A^{z_B}}{x_A^{z_B} C_B^{z_A} \gamma_B^{z_A}} \quad (22)$$

Ce coefficient de sélectivité est relié à la constante thermodynamique de l'échange par l'intermédiaire des coefficients d'activité des espèces sorbées :

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

$${}^B K_V = {}^B K_V^a \times \frac{\overline{\gamma_{B,V}}^{z_A}}{\overline{\gamma_{A,V}}^{z_B}} \quad (23)$$

En utilisant l'équation (23), la définition du potentiel chimique (21) et l'équation de Gibbs-Duhem appliquée à la résine (24), la constante thermodynamique de l'échange dans le formalisme de Vanselow peut être calculée par intégration graphique de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction équivalente en l'ion qui s'échange  $E_B$  (cf équation (29), le détail du calcul est présenté en Annexe I). Cette méthode a été proposée en premier par Argersinger [Argersinger 1950] et utilisée à de nombreuses reprises dans la littérature.

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_w d\mu_w = 0 \quad (24)$$

$$\ln {}^B K_V = \int_0^1 \ln {}^B K_V^a dE_B \quad (25)$$

La constante d'équilibre obtenue en utilisant les fractions molaires et les états standard et de référence définis ci-avant est appelée constante d'équilibre rationnelle. La sélectivité de l'échangeur ionique  $y$  est reflétée et les coefficients d'activités des espèces sorbées agissent comme des termes correctifs prenant en compte les variations de sélectivité en fonction de l'état de saturation de la résine échangeuse d'ions.

### III.2.2.2. Formalisme de Gaines-Thomas

Dans ce formalisme, la réaction de définition est la même que pour le formalisme de Vanselow :



L'indice « GT » sera accolé à toutes les grandeurs définies dans ce formalisme de Gaines-Thomas. L'application de la loi d'action de masse à la réaction (2) donne :

$${}^B K_{GT} = \frac{a_A^{z_B} E_B^{z_A} \overline{\gamma_{B,GT}}^{z_A}}{a_B^{z_A} E_A^{z_B} \overline{\gamma_{A,GT}}^{z_B}} = {}^B K_{GT}^a \times \frac{\overline{\gamma_{B,GT}}^{z_A}}{\overline{\gamma_{A,GT}}^{z_B}} = cste \quad (26)$$

$${}^B K_{GT}^a = \frac{a_A^{z_B} E_B^{z_A}}{a_B^{z_A} E_A^{z_B}} \quad (27)$$

Avec  ${}^B K_{GT}^a$  le coefficient de sélectivité dans le formalisme de Gaines-Thomas [Gaines, 1953]. Ce dernier correspond au coefficient de sélectivité dans le formalisme de Vanselow mais en utilisant des fractions équivalentes (cf équation (29)) à la place des fractions molaires. En effet, dans ce formalisme, le potentiel chimique des espèces sorbées s'exprime comme suit :

$$\mu_{j,GT} = \mu_{j,GT}^0 + RT \ln E_j + RT \ln \gamma_{j,GT} \quad (28)$$

Les états standard et de référence sont les mêmes que pour la définition du potentiel chimique des ions sorbés dans le formalisme de Vanselow.

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

Les fractions équivalentes sont calculées selon la relation (29) et représentent la fraction de la capacité d'échange de la résine qui est occupée par l'ion en question.

$$\overline{E}_A = \frac{z_A \overline{C}_A}{\sum_j z_j \overline{C}_j} = \frac{z_A \overline{C}_A}{CE} \quad (29)$$

Avec CE = capacité d'échange de la résine exprimée en équivalents par gramme de résine humide.

L'activité des ions en solution aqueuse est prise en compte par le modèle du « B-dot » comme il a été décrit au paragraphe III.2.2.1.

En utilisant l'équation de Gibbs-Duhem (24), la relation (26) et la définition du potentiel chimique (28), la constante thermodynamique de l'échange peut être calculée par intégration graphique de sa variation en fonction de la fraction équivalente en l'ion B selon la formule suivante (cf Annexe I) :

$$\ln {}^B K_{GT} = (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln {}^B K_{GT}^a dE_B \quad (30)$$

#### III.2.2.3. Formalisme de Gapon

L'équation de définition est la suivante :

$$\frac{1}{z_B} B^{\bar{z}_B} + \overline{A}_{1/z_A} \rightleftharpoons \overline{B}_{1/z_B} + \frac{1}{z_A} A^{z_A} \quad (31)$$

La particularité du modèle de Gapon est de ramener les échanges à un seul site d'échange fixé sur le squelette de la résine et de considérer la fraction molaire d'un site lié à  $1/z_A$  ion  $A^{z_A}$  [Gapon, 1933]. Cette fraction molaire de sites sous la forme  $A(x_{A_{1/z_A}})$  est numériquement égale à la fraction équivalente de A dans la résine ( $E_A$ ). Par exemple pour un ion divalent, un site échangeur de la résine n'est « lié » qu'à un demi-ion  $A^{2+}$ .

L'application de la loi d'action de masse donne (avec l'indice « G » pour Gapon) :

$${}^B K_G = \frac{a_A^{1/z_A} x_{B_{1/z_B}} \overline{\gamma}_{B,G}}{a_B^{1/z_B} x_{A_{1/z_A}} \overline{\gamma}_{A,G}} = {}^B K_G^a \times \frac{\overline{\gamma}_{B,G}}{\overline{\gamma}_{A,G}} \quad (32)$$

$${}^B K_G^a = \frac{a_A^{1/z_A} x_{B_{1/z_B}}}{a_B^{1/z_B} x_{A_{1/z_A}}} = \frac{a_A^{1/z_A} E_B}{a_B^{1/z_B} E_A} \quad (33)$$

Ce modèle utilise des fractions équivalentes mais, à la différence du formalisme de Gaines-Thomas, il n'y a pas de puissances sur les fractions équivalentes des ions sorbés dans le calcul de la constante d'équilibre. Il y en a uniquement sur l'activité des ions en solution.

L'activité des ions en solution aqueuse est prise en compte par le modèle du « B-dot » comme il a été décrit au paragraphe III.2.2.1.

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

---

Le potentiel chimique est défini comme suit, avec les états standard et de référence identiques à ceux définis dans le formalisme de Vanselow :

$$\mu_{j,G} = \mu_{j,G}^0 + RT \ln x_{j/z_j} + RT \ln \gamma_{j,G} \quad (34)$$

En utilisant l'équation de Gibbs-Duhem (24), la relation (32) et la définition du potentiel chimique (28), la constante thermodynamique de l'échange peut être calculée par intégration graphique de sa variation en fonction de la fraction équivalente en l'ion B selon la formule suivante (cf Annexe I) :

$$\ln {}^B K_G = \int_0^1 \ln {}^B K_G^a dE_B \quad (35)$$

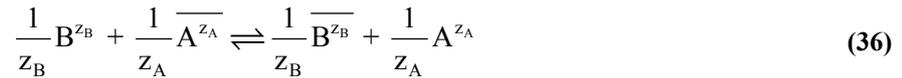
### III.2.2.4. Choix du formalisme d'étude de l'échange ionique

L'utilisation des fractions équivalentes pour décrire l'état de saturation de la résine est intéressante pour deux raisons principales. Premièrement, sa valeur numérique est directement intelligible (une fraction équivalente de 0,3 signifie que 30 % des sites sont occupés par cet ion). Deuxièmement, le tracé de la variation du coefficient de sélectivité en fonction des fractions équivalentes permet la détermination, par intégration graphique, de la constante d'équilibre thermodynamique de l'échange.

En revanche, les modèles d'échange d'ions par les REI disponibles dans la littérature se basent tous sur les fractions molaires, c'est pourquoi nous adopterons le formalisme de Vanselow pour la suite de notre étude. De plus, les relations thermodynamiques fondamentales comme l'équation de Gibbs-Duhem font « naturellement » apparaître les fractions molaires et non les fractions équivalentes. Cependant, il faut garder en mémoire que les valeurs des coefficients de sélectivité et des coefficients d'activité des ions sorbés dépendent du formalisme d'étude. Le choix d'un formalisme est plus profond qu'une simple différence d'écriture. En effet, prenons l'exemple de l'échange d'un ion  $A^{2+}$  pour deux ions  $B^+$ . Le carré dans la loi d'action de masse de Vanselow ou de Gaines-Thomas reflète la nécessité de mettre en contact deux moles de B avec une mole de A dans un espace restreint pour que la réaction se fasse. Or, les sites d'échanges sont fixés sur le squelette de la résine donc la probabilité de rencontre entre un A libre et deux B fixés n'est pas la même qu'en solution aqueuse où les espèces sont aléatoirement réparties. C'est pourquoi le formalisme de Gapon qui ne considère l'échange qu'avec un seul site d'échange semble le plus proche de la réalité. En revanche l'échange d'un demi-ion divalent n'est pas réaliste car il est légitime de se demander à quoi correspondent deux demi-ions différents situés sur deux sites adjacents et que deviennent les demi-ions non fixés sur la résine.

Les travaux de Bonner *et coll.* sur la sélectivité des résines échangeuses de cations polystyrène-sulfonates de type gel [Bonner, 1954a; Bonner, 1957] font encore référence aujourd'hui. Les tables de constantes thermodynamiques pour de nombreux échanges binaires sur des résines réticulées à 4, 8 ou 16 % de DVB sont encore utilisées et données en Annexe II. Ces auteurs se placent dans le formalisme de Vanselow mais en se rapportant toujours à une mole d'ions échangés. La réaction de définition de l'échange d'ions est alors la suivante :

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique



La loi d'action de masse appliquée à la réaction (36) donne :

$${}^B K_{\text{Bonner}} = \frac{a_A^{1/z_A} a_B^{-1/z_B}}{a_B^{1/z_B} a_A^{-1/z_A}} = \left( {}^B K_V \right)^{z_A z_B} \quad (37)$$

Ainsi, les valeurs numériques trouvées dans la littérature ne sont pas directement applicables en l'état aux réactions d'échange telles que décrites dans notre travail. Il faut enfin noter qu'il existe un autre tableau de valeurs de sélectivité en fonction de la réticulation de la résine considérée émis par la société Dow Chemicals [The Dow Chemical Company]. Cependant, les conditions expérimentales n'y étant pas détaillées, il n'est pas possible de savoir à quel formalisme et à quelle stœchiométrie correspondent ces valeurs. C'est pourquoi nous ferons référence par la suite aux valeurs publiées par Bonner *et coll.*

#### III.2.3. Les différents modèles de prise en compte de l'activité des espèces sorbées : état de l'art

Comme nous l'avons déjà souligné, nous nous placerons dans le formalisme de Vanselow car c'est celui communément utilisé lors de développement de modèles de description de l'équilibre thermodynamique de l'échange ionique. Dans la suite de cette partie, l'indice « V » sera omis des notations afin de les alléger. Le coefficient de sélectivité est donné par l'équation (22) et est relié à la constante thermodynamique de l'échange par l'équation (23) qui est rappelée ci-après :

$${}^B K = {}^B K^a \times \frac{(\overline{\gamma_B})^{z_A}}{(\overline{\gamma_A})^{z_B}} \quad (23)$$

Les coefficients d'activités des ions sorbés dans la phase résine  $\overline{\gamma_A}$  et  $\overline{\gamma_B}$  ne sont pas constants car l'échange ionique n'est pas idéal. En conséquence, le coefficient de sélectivité corrigé  ${}^B K^a$  varie lorsque la résine change de composition (nature et concentration des contre-ions). Cette justification théorique de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de l'état de saturation de la résine rejoint la description expérimentale qui en a été faite depuis longtemps et rapportée dans la littérature dès le début des années 1950 [Argersinger 1950]. Ces études ont également montré que la variation de la sélectivité est grandement influencée par le taux de réticulation de la résine, ce qui a aussi été relaté par d'autres auteurs (cf figure 13).

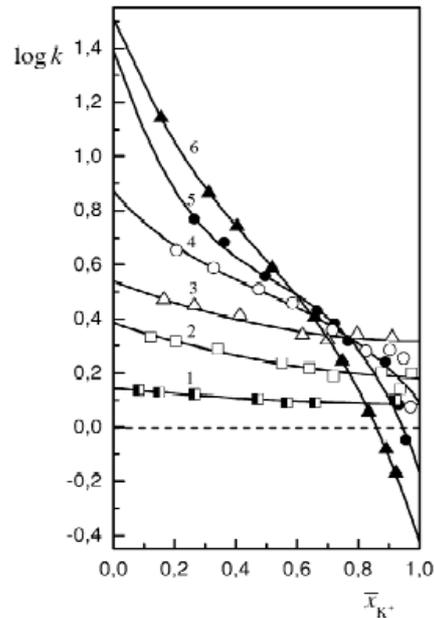


Figure 13. Variation du logarithme du coefficient de sélectivité de l'échange  $H^+/K^+$  sur une résine échangeuse de cations dont le taux de réticulation est 1% (1), 5% (2), 8% (3), 12% (4), 16% (5) et 25% (6) [Soldatov, 2003].

Nous allons présenter dans la suite de ce paragraphe les différentes manières de prendre en compte la variation de la sélectivité, en insistant sur les moyens de calculer les activités des ions qui se trouvent dans la résine. Il existe deux grandes voies possibles de modélisation des échanges ioniques dans la littérature. Soit la variation du coefficient de sélectivité est calculée en fonction des paramètres de la solution et de la résine, soit les coefficients d'activités des espèces sorbées sont calculés explicitement. Au sein de ces deux groupes de modèles, plusieurs approches sont déclinées et nous en proposons ici une synthèse.

Avant de détailler ces modèles, il est intéressant de noter que les constantes d'échanges sont des propriétés additives car ce sont des grandeurs thermodynamiques d'équilibre. Ainsi, par exemple, à partir de la constante d'échange de l'ion  $H^+$  pour  $Z^{n+}$  et de celle de  $H^+$  pour  $X^+$ , sur une même résine, nous pouvons calculer la constante d'échange de  $X^+$  pour  $Z^{n+}$ , selon la « règle des triangles » (équation (38)) :

$${}^z_x K = \frac{{}^z_H K}{\left({}^x_H K\right)^n} \quad (38)$$

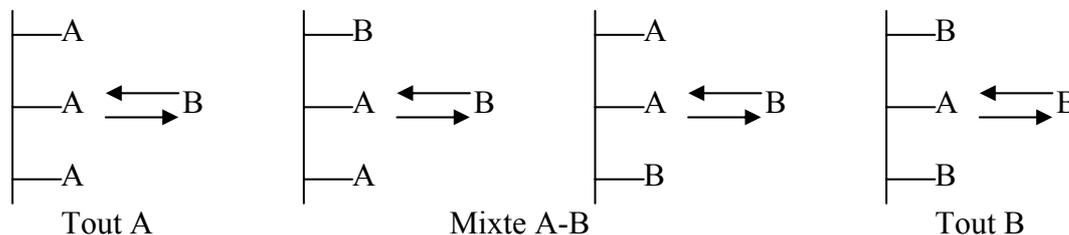
### III.2.3.1. Description directe de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de l'état de saturation des résines

#### *Modèle à trois paramètres*

Le modèle TPM (pour *Three Parameters Model*) a été proposé conjointement par Högfeltdt et Soldatov [Högfeltdt, 1979a;1993;Högfeltdt, 1979b] en premier lieu pour des échangeurs ioniques liquides sous forme de micelles. L'idée fondamentale est de considérer les interactions entre les contre-ions présents sur les sites directement voisins du site qui subit l'échange ionique. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 14, un ion B qui

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

approche un site d'échange sous forme A (représenté ici en une dimension avec ses deux plus proches voisins) peut voir autour de celui-ci un environnement soit totalement sous forme A, soit totalement sous forme B, soit partiellement sous forme A et B.



**Figure 14. Représentation monodimensionnelle des différentes configurations du site d'échange lors de l'échange A-B : environnement « tout A », « mixte A-B » ou « tout B ».**

Si l'environnement proche du site central sous forme A n'influe pas sur l'échange, ces quatre situations sont identiques. En revanche, en considérant l'action des contre-ions plus proches voisins, le paramètre d'interaction entre l'ion A fixé et l'ion B qui s'échange prend des valeurs différentes selon que les sites adjacents sont sous forme A ou B. Dans ce modèle, l'interaction entre les ions voisins A et B fixés à la résine est symétrique. Il y a alors trois situations extrêmes, à savoir les deux sites adjacents sont sous forme « tout A », sous forme « tout B » ou bien sous forme « mixte A-B ». Chacune de ces formes possède une probabilité de présence qui dépend de la proportion de chaque ion dans la résine, ce qui peut se traduire par l'équation suivante :

$$\log {}^B K^a = \log {}^B K_1^a x_A^2 + \log {}^B K_2^a (1-x_A)^2 + 2 \log {}^B K_3^a x_A (1-x_A) \quad (39)$$

Les auteurs démontrent qu'à chaque équation homogène (39) correspond une équation du type (40) :

$$\log {}^B K^a = \log {}^B K_1^a x_A + \log {}^B K_2^a (1-x_A) + B x_A (1-x_A) \quad (40)$$

Avec  $\log {}^B K_3^a = \frac{1}{2} (\log {}^B K_1^a + \log {}^B K_2^a + B)$ .

Ainsi, ce modèle peut être réécrit de manière plus intelligible pour un échange binaire :

$$\log {}^B K^a = x_B \log {}^B K^a (x_B \rightarrow 1) + (1-x_B) \log {}^B K^a (x_B \rightarrow 0) + B x_B (1-x_B) \quad (41)$$

Le modèle TPM a été largement utilisé dans la littérature et a prouvé son efficacité à ajuster des courbes expérimentales de variation de la sélectivité en fonction de la saturation de la résine. En effet, cette variation est décrite par un polynôme du second degré qui possède une grande souplesse pour ajuster les courbes. Ce dernier point et la justification théorique de l'écriture de l'équation (41) représentent les avantages majeurs de ce modèle.

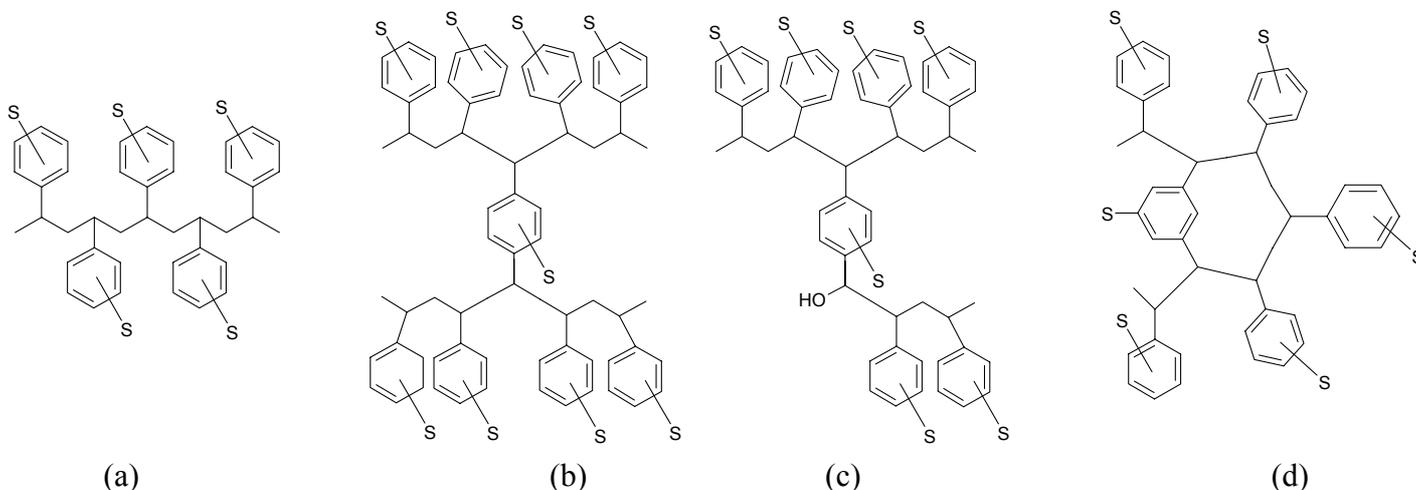
En revanche, son utilisation est limitée à l'étude d'échanges binaires. Pour pouvoir modéliser des échanges dont le nombre de contre-ions en présence est supérieur à 2, il faut complexifier le modèle et ajouter des termes supplémentaires d'interactions entre les ions qui s'échangent. Ainsi, pour un échange ternaire A-B-C, il faut rajouter des termes « tout C », « mixte A-C » et mixte « B-C ». Nous devons alors déterminer 6 paramètres pour le modèle, dont 3 nouveaux. Pour un échange quaternaire, il faut rajouter quatre termes supplémentaires (« tout D », « tout C », « mixte A-D », « mixte B-D »).

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

« mixte A-D », mixte « B-D » et « mixte C-D »). Ainsi, le nombre de paramètres d'ajustement croît très vite au fur et à mesure que le nombre de contre-ions en présence augmente. Par ailleurs, **les paramètres** déterminés à partir des expériences de laboratoire **sont empiriques** et il n'est **aucunement garanti qu'ils puissent être utilisés pour modéliser un échange ionique** dans les colonnes de déminéralisation des centrales REP. En effet, **l'activité des ions sorbés est masquée dans la variation d'un coefficient global** qu'est le coefficient de sélectivité.

### *Modèle de Soldatov*

En 2003 [Soldatov, 2003], Soldatov a apporté une amélioration importante à ce modèle à l'aide d'une étude de l'arrangement spatial des sites d'échange dans une résine échangeuse d'ions. L'auteur a décrit la résine, grâce à la mécanique moléculaire, comme un assemblage de fragments de base composés de 8 à 10 unités monomères. Ces fragments sont de 4 types : chaîne linéaire, forme en H, forme en T et boucle, permettant ainsi de décrire des assemblages monomères plus ou moins réticulés (cf figure 15). Le processus de polymérisation est modélisé par l'assemblage statistique de ces quatre structures de base. Les simulations de mécanique moléculaire permettent ensuite de déterminer les énergies des structures (elles sont de l'ordre de 200) et d'identifier de la sorte les plus probables car possédant les énergies les plus faibles.



**Figure 15. Représentations schématiques d'un fragment linéaire (a), d'une forme en H (b), d'un fragment en T possible (c) et de la boucle (d) [Soldatov, 2003].**

Le principe du calcul de la sélectivité repose sur la détermination du nombre de groupements échangeurs qui se trouvent dans la « sphère d'interaction » située autour d'un groupement échangeur central. Le rayon d'interaction est déterminé au préalable par l'auteur (10 Å) et la probabilité de trouver 0, 1, 2, 3 ou 4 voisins dans la sphère est calculée pour chaque conformation retenue. En pondérant par la stabilité énergétique de la structure, la probabilité globale de trouver  $i$  voisins dans la sphère d'interaction selon le degré de réticulation de la résine est calculée. Ainsi, le degré du polynôme qui décrit la variation de la constante de sélectivité apparente en fonction du chargement de la résine est égal au plus grand nombre de

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

---

voisins dont la probabilité de présence est non nulle. La variation du coefficient de sélectivité est donnée par l'une des relations (42), selon le degré du polynôme retenu :

$$\log {}_A^B K^a = cste \quad (a)$$

$$\log {}_A^B K^a = y(0,0)(1-x_B) + y(0,1)x_B \quad (b)$$

$$\log {}_A^B K^a = y(2,0)(1-x_B)^2 + 2y(1,1)(1-x_B)x_B + y(0,2)x_B^2 \quad (c) \quad (42)$$

$$\log {}_A^B K^a = y(3,0)(1-x_B)^3 + 3y(2,1)(1-x_B)^2 x_B + 3y(1,2)(1-x_B)x_B^2 + y(0,3)x_B^3 \quad (d)$$

$$\log {}_A^B K^a = y(4,0)(1-x_B)^4 + 4y(3,1)(1-x_B)^3 x_B + 6y(2,2)(1-x_B)^2 x_B^2 + 4y(1,3)(1-x_B)x_B^3 + y(0,4)x_B^4 \quad (e)$$

Les coefficients du polynôme  $y(i,j)$  sont déterminés par ajustement de la courbe qui décrit la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de la résine. Le choix du degré du polynôme à utiliser pour ajuster cette courbe se base sur des considérations structurales de la résine et dépend fortement de son taux de réticulation. Ainsi, la dépendance de l'activité de l'ion qui s'échange à la présence des autres ions dans une sphère d'interaction autour du groupement échangeur central est mieux prise en compte dans ce modèle. La signification physique des paramètres déterminés est renforcée par rapport au TPM.

Les avantages que présente cette approche par rapport au modèle à trois paramètres sont que l'origine physique de la variation du coefficient de sélectivité est explicite et que le degré du polynôme à prendre en compte est fonction du taux de réticulation de la résine.

En revanche, ce modèle n'a pour le moment été appliqué qu'à des échanges d'ions monovalents. De plus, à l'instar du modèle TPM, **l'activité des ions sorbés est masquée dans le polynôme** et les mêmes critiques concernant la **multiplication des paramètres à déterminer lors des échanges multicomposants** s'applique.

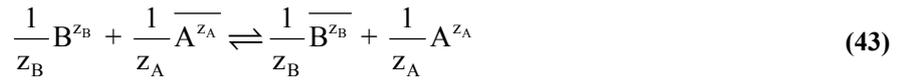
#### III.2.3.2. Calcul des activités des espèces sorbées

Comme nous venons de le voir, la principale limitation des modèles présentés ci-dessus résulte dans l'absence de prise en compte explicite des coefficients d'activité des espèces sorbées. Les modèles présentés dans la suite proposent des méthodes permettant d'évaluer séparément les coefficients d'activités des ions sorbés, ce qui permettra de modéliser des échanges multicomposants.

##### *Modèle d'Argersinger*

Dès le début des années 1950, plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude des résines échangeuses d'ions et de leurs caractéristiques, notamment leurs sélectivités. Le groupe d'Argersinger [Argersinger 1950] a proposé un traitement des données d'échanges binaires permettant de calculer les coefficients d'activités des espèces sorbées ainsi que la constante thermodynamique de l'échange. La technique vise à combiner l'équation de Gibbs-Duhem (équation (45)) avec la loi d'action de masse (équation (44)) et d'utiliser l'intégration graphique de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de la résine. Pour un échange entre un ion A et un ion B (équation (43)), les auteurs se placent dans le formalisme de Vanselow et utilisent une réaction de définition comme suit :

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions



De cette équation bilan, nous pouvons tirer la loi d'action de masse suivante :

$${}^B K_A = \frac{a_A^{1/z_A} x_B^{1/z_B} \gamma_B^{1/z_B}}{a_B^{1/z_B} x_A^{1/z_A} \gamma_A^{1/z_A}} = {}^B K^a \times \frac{\overline{\gamma_B^{1/z_B}}}{\overline{\gamma_A^{1/z_A}}} = cste \quad (44)$$

Par ailleurs, l'équation de Gibbs-Duhem ainsi que les potentiels chimiques des ions sorbés s'expriment comme suit :

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_w d\mu_w = 0 \quad (45)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (46)$$

Ces auteurs en déduisent les expressions des coefficients d'activité des espèces sorbées, en faisant l'hypothèse supplémentaire que l'activité de l'eau sorbée reste constante tout au long du processus de l'échange d'ions. Le calcul de ces coefficients d'activité nécessite d'intégrer graphiquement la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction équivalente même si nous utilisons des fractions molaires dans le formalisme de Vanselow.

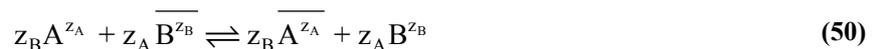
$$\ln \overline{\gamma_A} = z_A E_B \ln {}^B K^a - z_A \int_0^{E_B} \ln {}^B K^a dE_B \quad (47)$$

$$\ln \overline{\gamma_B} = -z_B E_A \ln {}^B K^a + z_B \int_0^{E_A} \ln {}^B K^a dE_A \quad (48)$$

De même, la combinaison des équations (47) et (48) permet de calculer la constante thermodynamique de l'échange :

$$\ln {}^B K_A = \int_0^1 \ln {}^B K^a dE_B \quad (49)$$

Ce modèle a été proposé pour les échanges binaires en se basant sur le minimum d'hypothèses simplificatrices donc il possède une solide base théorique. En revanche, il faut avoir au préalable déterminé la variation de la sélectivité sur la totalité de la plage de saturation de la résine ce qui n'est pas aisé (cf chapitre IV). De plus, lors de la généralisation de cette approche à des échanges multicomposants, il se pose le problème du calcul d'intégrales entre le point de composition Q, correspondant à un état quelconque de la résine dont les fractions molaires sont  $(x_A, x_B, \dots, x_M)$  et l'un des pôles purs de la résine, dénommés « a », « b », ... « m » (à chaque pôle j,  $x_j = 1, x_{j \neq k} = 0$ ). En effet, pour le cas d'un échange ternaire entre les ions A, B et C, décrit par les réactions (50) à (52),



nous pouvons démontrer que [Zuyi, 1995] :

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

$$\ln \overline{\gamma_A^{-z_B z_C}} = z_B E_C \ln {}^C K_A^a - z_C E_B \ln {}^A K_B^a + z_B \int_Q^a \ln {}^C K_A^a dE_C - z_C \int_Q^a \ln {}^A K_B^a dE_B \quad (53)$$

$$\ln \overline{\gamma_B^{-z_A z_C}} = z_C E_A \ln {}^A K_B^a - z_A E_C \ln {}^B K_C^a + z_C \int_Q^b \ln {}^A K_B^a dE_A - z_A \int_Q^b \ln {}^B K_C^a dE_C \quad (54)$$

$$\ln \overline{\gamma_C^{-z_A z_B}} = z_A E_B \ln {}^B K_C^a - z_B E_A \ln {}^C K_A^a + z_A \int_Q^c \ln {}^B K_C^a dE_B - z_B \int_Q^c \ln {}^C K_A^a dE_A \quad (55)$$

Soldatov [Soldatov, 1980] arrive à la même conclusion et montre que la valeur de l'intégrale ne dépend pas du chemin d'intégration. En revanche, le calcul analytique des intégrales est fastidieux. Il est certes possible d'effectuer cette intégration numériquement mais il nous faut alors étudier l'ensemble du domaine de variation de la sélectivité pour le mélange ternaire afin d'en exploiter les résultats, c'est-à-dire décrire sur l'ensemble des domaines de saturations de la résine la variation des coefficients de sélectivité. **Cette approche devient rapidement prohibitive en termes de temps, de nombre d'expériences à mener et de difficulté d'acquisition des sélectivités pour les saturations extrêmes** (cf IV.2.1.1). Ceci représente la vraie limite de cette approche.

#### *Expression de l'énergie libre de Gibbs en excès*

Nous nous plaçons ici dans le modèle de mélange de pôles purs. Afin de décrire la non-idéalité de la phase résine, nous allons utiliser le concept de l'énergie libre de Gibbs en excès. La description qui suit s'inspire des travaux de Grant et Fletcher [Grant, 1993] auxquels le lecteur se rapportera pour une démonstration plus exhaustive des différents résultats exposés. L'approche développée se base sur un échange multicomposants entre ions pouvant être hétérovalents. L'énergie de Gibbs d'un mélange des composants de la phase résine ( $G_m$ ) s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned} G_m &= \frac{G}{N} = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i^\diamond + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \overline{\gamma_i^\diamond} \\ &= \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^* + \Delta G_m^{mix,ideal} + \Delta G_m^{xs} \end{aligned} \quad (56)$$

Avec  $x_i^\diamond$  une fonction de la composition de la phase solide telle que  $x_i^\diamond \leq 1$  et  $x_i^\diamond = x_i$  aux compositions terminales ( $x_i^\diamond = 0$  pour la forme pure j, et  $x_i^\diamond = 1$  pour la forme pure i), c'est-à-dire la fraction molaire ou la fraction équivalente des contre-ions.  $\overline{\gamma_i^\diamond}$  est le coefficient d'activité qui se rapporte à  $x_i^\diamond$ ,  $\mu_i^*$  le potentiel chimique standard de l'ion i et  $\overline{N}$  la somme des concentrations des contre-ions. L'état standard peut être défini de plusieurs manières et nous suivrons la convention la plus répandue qui le définit comme un échangeur homoionique (sous la forme pure i) en équilibre avec une solution de l'électrolyte  $i^{n+} - nX^-$  infiniment diluée. Ainsi, le potentiel chimique d'un tel composé s'exprime :

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^*(P, T, x_i) + RT \ln \left( x_i^\diamond \overline{\gamma_i^\diamond} \right) \quad (57)$$

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

---

$\Delta G_m^{mix, idéal}$  représente la variation d'énergie libre de Gibbs due au mélange si ce dernier se comportait comme un mélange idéal et  $\Delta G_m^{xs}$  correspond à l'énergie libre en excès qui provient de la non idéalité de l'échange. Par définition, cette énergie libre en excès est reliée aux coefficients d'activité des espèces sorbées comme suit :

$$\Delta G_m^{xs} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \overline{\gamma}_i^{\diamond} \quad (58)$$

Dans le traitement ci-dessus, les fractions molaires se rapportent à des fractions ioniques dans la résine. Le même traitement peut être envisagé en considérant des « composés moléculaires » qui résultent de l'association d'un ion avec un groupement échangeur. Si nous suivions cette convention, il faudrait également traiter les électrolytes ainsi que l'eau sorbée par le réseau macromoléculaire. Or, nous émettons l'hypothèse qu'il n'y a pas de sorption / désorption d'électrolyte ou d'eau dans la résine au cours de l'échange. Cette approximation est grossière (cf II.2.1) mais couramment utilisée dans les modèles de l'échange d'ions. Nous considérons ainsi que l'eau portée par la résine correspond au « support » de l'échange ionique, au même titre que le réseau de polystyrène et de DVB.

L'énergie de Gibbs en excès doit être exprimée selon une formulation simple dépendant de la composition de la phase solide, c'est-à-dire des fractions molaires  $x_i$ . L'idéal serait de pouvoir donner une telle expression en fonction des lois physiques qui régissent l'échange ionique mais de telles lois ne sont, à ce jour, pas encore connues. C'est pourquoi tous les modèles existants sont des formulations empiriques qui rendent plus ou moins compte de la réalité observée tout en apportant une justification théorique des paramètres obtenus (parfois reliés à des grandeurs thermodynamiques, mesurables ou non). Les modèles proposés doivent, d'une part, respecter les contraintes de la thermodynamique (l'énergie libre en excès est une fonction de la composition de la phase solide et cette énergie en excès s'annule aux compositions terminales) et, d'autre part, respecter les contraintes dues aux interactions physiques (mais comme ces interactions sont peu ou pas connues, cette contrainte n'est pas discriminante). Plusieurs formulations différentes ont été proposées dans la littérature et nous allons en exposer deux grands types : les formulations logarithmiques et les formulations polynomiales.

### Modèle de Wilson

Wilson [Wilson, 1964] a initialement proposé un modèle étendant la théorie de Flory-Huggins qui décrit l'entropie de mélange des solutions de macromolécules à l'aide d'un modèle de réseau. Prenons l'exemple du mélange de A et B, possédant chacun un nombre  $N_A$  et  $N_B$  de places sur leur réseau respectif. Lors du mélange de ces deux composés, l'hypothèse d'un mélange idéal (il n'y a pas de variation de volume ni d'effets énergétiques ni d'autres effets entropiques que ceux dus au mélange) est formulée. Ainsi, il est possible de calculer le gain d'entropie dû au mélange des deux composés en supposant qu'ils sont intervertibles sur le réseau. Le modèle de Wilson permet de prendre en compte un mélange de particules qui diffèrent non plus seulement par leur taille mais aussi par leurs propriétés énergétiques. Alors que Flory et Huggins utilisent des fractions de sites occupés, Wilson utilise la notion de « fraction volumique locale » autour d'un site d'échange. Cette dernière est la probabilité

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

relative de trouver deux ions j et k autour d'un ion i central en prenant en compte les énergies d'interaction entre les paires d'ions i-i, i-j, i-k et j-k. L'énergie libre de Gibbs en excès s'exprime alors de la manière suivante.

$$\frac{\Delta G_m^{xs}}{RT} = -\sum_{i=1}^m x_i \ln \left( 1 - \sum_{j>i}^m \lambda_{ij} x_j \right) \quad (59)$$

Par définition des coefficients d'activités des espèces sorbées, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$RT \ln \bar{\gamma}_i = \left( \frac{\partial \Delta G_m^{xs}}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{k \neq i}} \quad (60)$$

Après quelques manipulations, les coefficients d'activité des ions sorbés s'expriment de la manière suivante :

$$\ln \bar{\gamma}_j = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m x_j \lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \lambda_{kj}} \quad (61)$$

Les paramètres de Wilson  $\lambda_{ij}$  représentent les interactions binaires entre les ions i et j. Ces paramètres sont définis de telle sorte que  $\lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}$  (c'est-à-dire qu'un ion i qui se fixe sur le site contenant l'ion j ne subit les mêmes interactions si les sites adjacents sont sous forme i ou j) et ils sont déterminés expérimentalement par ajustement des courbes décrivant la variation de la sélectivité en fonction de la saturation de la résine. Lors de cet ajustement, la constante de l'échange peut également être déterminée de manière concomitante ou bien être calculée d'après la formule (25). Cette approche a été testée sur une résine échangeuse de cations de type gel pour les éléments nickel, cuivre, zinc, cadmium et fer [Borge, 1997;1998]. Les auteurs préconisent une détermination de la constante thermodynamique en utilisant le modèle TPM et la formule (25), puis d'utiliser cette valeur dans la régression permettant la détermination des paramètres de Wilson.

Ce modèle permet d'envisager la modélisation des échanges multicomposants qui ne nécessitent que la connaissance des paramètres d'interactions binaires entre les différents contre-ions en présence dans la solution aqueuse en contact de la résine. En effet, les paramètres  $\lambda_{ij}$  sont théoriquement indépendants des conditions expérimentales dans lesquelles ils sont déterminés. Plusieurs équipes ont décrit la non-idéalité de la phase résine à l'aide du modèle de Wilson [Allen, 1989;Borge, 1997;1998;Valverde, 2001;2002;Vo, 2005b]

En revanche, **plusieurs limitations** apparaissent à son utilisation. Tout d'abord, **les fractions volumiques locales n'ont pas toujours leur somme égale à 1** ce qui implique une non justification théorique rigoureuse dans l'utilisation de ces fractions volumiques locales en lieu et place des fractions de sites occupés (qui elles ont leur somme strictement égale à 1). De plus, Wilson lui-même pointe le fait que son modèle **ne permet pas de rendre compte d'une démixtion de la phase solide** (ce qui ne sera jamais le cas pour une résine composée des contre-ions i et j). Enfin, ce modèle est **sensible à l'étendue du domaine expérimental d'étude** (cf V.2.2.4) et les **paramètres binaires** qui en sont déduits présentent une

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

**incertitude importante sur leur détermination.** En effet, dans le cas d'un échange multicomposants, les paramètres de Wilson doivent théoriquement être liés entre eux par la « contrainte de Hála » [Hála, 1972]. Or, l'application d'un algorithme d'optimisation pour déterminer ces paramètres donnent des valeurs optimales qui sont comprises dans une ellipse de résultats relativement large [Ioannidis, 2000]. Ainsi, cette contrainte n'est, en pratique, pas respectée et les paramètres de Wilson sont considérés indépendants les uns des autres.

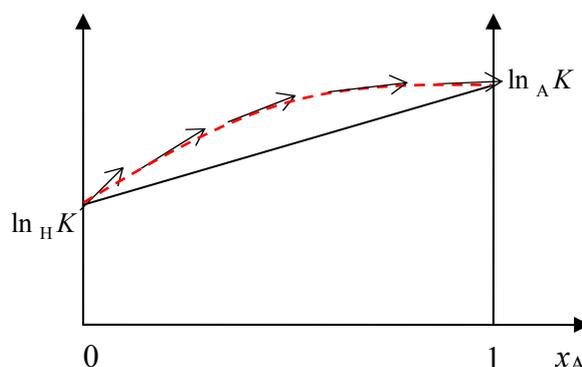
Ceci se voit également au travers de la littérature où les paramètres de Wilson pour des contre-ions identiques sur des résines similaires (c'est-à-dire même taux de DVB, même forme initiale) sont déterminés avec des variations importantes d'un auteur à l'autre.

### Modèle des solutions régulières

Cette formulation polynomiale a été développée par Hildebrand [Hildebrand, 1929] puis complétée par Guggenheim [Guggenheim, 1937]. Ce modèle permet de prendre en compte un faible écart à l'idéalité et l'énergie de Gibbs en excès est symétrique par rapport à la composition de la phase solide. Pour un échange multicomposants, ce modèle s'exprime :

$$\Delta G_m^{xs} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n W_{ij}^G x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n W_{ijk}^G x_i x_j x_k \quad (62)$$

La fonction décrivant la variation de  $\Delta G_m^{xs}$  s'exprime en fonction d'un seul paramètre d'interaction binaire  $W_{ij}^G$  pour chaque couple de contre-ions  $i$  et  $j$  portés par la résine. En plus de la combinaison linéaire des interactions de chaque paires d'ions, un paramètre d'interaction ternaire  $W_{ijk}^G$ , est ajouté à l'expression de l'énergie de Gibbs en excès.



**Figure 16. Représentation schématique de la variation de la constante de mélange de deux pôles purs des deux contre-ions  $H^+$  et  $A^+$  dans le cas idéal (trait plein) et dans le modèle des solutions régulières (tirets). Les flèches représentent les tangentes à la courbe dont la pente est égale au coefficient de sélectivité  $\frac{A}{H} K$ .**

En reprenant notre exemple d'un échange entre les deux ions monovalents  $H^+$  et  $A^+$ , la représentation graphique de la variation de la constante de réaction de la phase solide est effectuée sur la figure 16 pour une valeur du paramètre  $W_{AH}^G$  négative. Comme nous l'avons déjà précisé, le coefficient de sélectivité est égal à la dérivée partielle de la constante de mélange de la phase solide par rapport à la fraction molaire en A. Graphiquement, cela se

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

visualise par les pentes des tangentes à la courbe décrivant la variation de l'énergie de mélange de la phase solide. Ainsi, il est clair que le coefficient de sélectivité décrit dans ce modèle n'est pas constant et qu'il devient de plus en plus faible à mesure que la fraction molaire de A dans la résine augmente. Ceci est conforme aux données de la littérature ainsi qu'à nos expériences (cf chapitre IV).

Cette formulation a d'abord été proposée de manière totalement empirique avec les termes  $W_{ij}^G$  comme paramètres d'ajustement par rapport aux résultats expérimentaux. Une étude plus récente [Kakuda, 1994] a permis de faire le lien entre le paramètre  $W_{ijk}^G$  et le changement d'énergie d'interaction entre les contre-ions i, j et k associé à la formation du triplet [ijk]. Dans le modèle des solutions régulières, les termes  $W_{ij}$  et  $W_{ijj}$  sont égaux entre eux et correspondent au terme binaire  $W_{ij}^G$ . En revanche, le terme  $W_{ijk}^G$  des solutions régulières est relié au terme énergétique de formation du triplet [ijk] par la relation suivante :

$$W_{ijk}^G = 2W_{ijk} \quad (63)$$

Ainsi, ce qui était à la base un pur modèle empirique peut être relié à des changements d'énergies d'interactions entre les ions plus proches voisins sur la résine. Cette explicitation des termes  $W_{ij}^G$  repose néanmoins sur la connaissance du nombre z de plus proches voisins autour d'un site central. Cependant, nous avons déjà évoqué des travaux de modélisation moléculaire [Soldatov, 2003] qui ont abouti à une description structurale fine de la résine permettant d'envisager le nombre de sites d'échange voisins d'un site central. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'entrer dans ces considérations lors de ce travail mais il existe ici une piste d'amélioration de la compréhension des phénomènes déterminant l'activité des ions sorbés par la résine.

En appliquant la relation (60) et après quelques manipulations [Hillert, 2007], nous aboutissons à l'expression (64) qui permet de calculer le coefficient d'activité de chaque contre-ion présent dans la résine en fonction de l'énergie de Gibbs en excès et donc en fonction des fractions molaires des contre-ions et des paramètres  $W_{ij}^G$  et  $W_{ijk}^G$  (équation (65)).

(64)

$$RT \ln \bar{\gamma}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left\{ W_{ij}^G x_j (1 - x_i) - \sum_{k=j+1}^n W_{jk}^G x_j x_k \right\} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^n \left\{ W_{ijk}^G x_j x_k (1 - 2x_i) - \sum_{\substack{l=k+1 \\ l \neq i}}^n W_{jkl}^G x_j x_k x_l \right\} \quad (65)$$

L'avantage principal du modèle des solutions régulières réside dans **l'équation utilisée qui est facile à ajuster aux points expérimentaux**. Par ailleurs, les **paramètres du modèle sont directement utilisables pour le calcul des coefficients d'activités des espèces sorbées**, ce qui est très intéressant dans l'optique de la modélisation des échanges à l'équilibre thermodynamique. En revanche, l'origine de cette formulation se trouve en minéralogie pour la description des solutions solides, ainsi **son application à l'échange ionique de cations, notamment hétérovalents reste à être prouvée**.

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

### Modèle des solutions subrégulières

Afin de décrire des écarts plus grands par rapport à l'idéalité, le modèle des solutions subrégulières peut être utilisé. Dans ce modèle, les paramètres d'interactions binaires ne sont plus symétriques, ce qui se traduit par l'inégalité (66).

$$W_{ij}^G \neq W_{ji}^G \quad (66)$$

Nous pouvons interpréter ces paramètres à la lumière de l'explication de Kakuda, en ceci que l'énergie de formation d'une paire [112] est différente de l'énergie de formation d'une paire [122]. L'énergie de Gibbs en excès pour un échange multicomposants dans ce modèle s'exprime :

$$\Delta G_m^{xs} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n x_i x_j \left\{ W_{ij}^G \left[ x_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}}^n x_k \right] + W_{ji}^G \left[ x_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}}^n x_k \right] \right\} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n x_i x_j x_k W_{ijk}^G \quad (67)$$

L'application de la relation (60) permet de déterminer l'expression analytique des coefficients d'activités des espèces sorbées en fonction des paramètres du modèle [Helffrich, 1989] :

$$\begin{aligned} RT \ln \bar{\gamma}_i &= \sum_{j>i}^n \frac{x_j}{2} \left\{ W_{ij}^G \left[ 1 - x_i + x_j + 2x_i (x_i - x_j - 1) \right] + W_{ji}^G \left[ 1 - x_i - x_j - 2x_i (x_i - x_j - 1) \right] \right\} \\ &+ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^n x_j x_k \left\{ W_{jk}^G (x_j - x_k - \frac{1}{2}) + W_{kj}^G (x_k - x_j - \frac{1}{2}) + W_{ijk}^G (1 - 2x_i) \right\} \\ &- 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^n \sum_{\substack{l=k+1 \\ l \neq i}}^n W_{jkl}^G x_j x_k x_l \end{aligned} \quad (68)$$

Enfin, ces polynômes peuvent être étendus à l'infini selon la série de puissance de Margules.

$$\Delta G_m^{xs} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left( x_i x_j \sum_{p=0}^{\infty} W_{ij}^{p,p} x_i^p \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j}^n \left( x_i x_j x_k \sum_{q=0}^{\infty} W_{ijk}^q x_i^q \right) \quad (69)$$

Les coefficients d'activités des espèces de la phase résine qui en découle sont calculés à partir de l'équation (60). Cette dérivation a été proposée pour un échange binaire par Redlich et Kister [Redlich, 1948], ce qui amène dans la littérature certains auteurs à présenter la relation (69) comme le « polynôme de Redlich-Kister ». Nous retrouvons le modèle des solutions régulières en tronquant l'équation de Margules à l'ordre 0 (ce qui est appelé dans la littérature l'approximation de Guggenheim à l'ordre 0), soit en considérant  $p = 0$  dans la somme de gauche et  $q = 0$  dans la somme de droite. Le modèle des solutions subrégulières est obtenu en tronquant cette relation à l'ordre 1. **Les avantages du modèle des solutions subrégulières sont les mêmes que ceux du modèle régulier, ses limitations également.**

Nous n'utiliserons pas de modèle dont le degré de troncature est supérieur à 1 dans la suite dans ce document car il faudrait de grands écarts par rapport à l'idéalité et, par ailleurs, l'équation de Margules est une pure équation d'ajustement des points expérimentaux, sans explication de l'origine physique des paramètres.

### Modèles basés sur la complexation de surface

#### Modèle de Stern

La description de la résine et le formalisme d'écriture de l'échange d'ions s'inscrivent ici dans le modèle de la complexation de surface [Höll, 1993]. La grandeur  $z_R$  représente la valence du groupe fonctionnel de la résine, négative pour un échangeur de cations et positive pour un échangeur d'anions. Contrairement aux conventions habituelles,  $z_R$  est égale au plus petit dénominateur commun des valences  $z_i$  des contre-ions impliqués dans l'échange (c'est-à-dire 1 pour les échanges 1 : 1, 2 pour les échanges 1 : 2 et 6 pour les échanges 1 : 3). L'équation bilan correspondant à l'échange de A pour B s'écrit alors :



Avec  $w_i = -z_R/z_i$

Une hypothèse supplémentaire consiste à approximer la résine par une surface plane où les sites d'échange sont uniformément répartis.

Nous nous plaçons dans le modèle des couches de Stern et de la description de Gouy-Chapman (cf figure 17). Les contre-ions A et B s'organisent en couches parallèles à la surface de la résine. Le condensateur ainsi formé possède une capacitance  $C(R,A)$  caractéristique de l'ion A et la couche des ions A possède un potentiel électrique de Stern fixe  $\Psi_{A,St}$ . Plus la couche des ions A est proche de la surface de la résine et plus cette dernière possède une grande affinité pour cet ion. De plus, les coefficients d'activité des ions fixés dans la résine sont considérés constants égaux à 1.

Dans ce modèle, le facteur de séparation généralisé  ${}^B_A Q$  défini comme suit est utilisé :

$${}^B_A Q = \frac{[A]^{w_A} [B^{z_B}]^{w_B}}{[B]^{w_B} [A^{z_A}]^{w_A}} \quad (71)$$

Après un développement théorique de l'effet électrostatique qui n'est pas décrit ici [Höll, 1993], nous obtenons l'expression permettant le calcul de ce facteur :

$$\log({}^B_A Q) = \log({}^B_A K) - \frac{z_R}{\ln 10} \frac{F^2 \cdot CE}{A_0 \cdot C(A,B) \cdot RT} E_B \quad (72)$$

Avec  $A_0$  = surface spécifique de l'échangeur (en  $m^2/kg$ ).

CE = capacité d'échange de la résine (en mol/kg de résine sèche).

$C(A,B)$  = capacitance du condensateur formé par les couches de Stern des ions A et B (en  $F/m^2$ ).

$E_B$  = fraction ionique équivalente de l'ion situé dans la couche de Stern la plus éloignée de la résine.

La détermination des paramètres est effectuée par ajustement de la courbe de variation du facteur de séparation généralisé en fonction du chargement de la résine en ion B. Cette courbe est en réalité une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées est la valeur logarithmique de la constante d'équilibre. La pente permet de déterminer la capacitance du condensateur formé par les couches de Stern des ions A et B.

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions

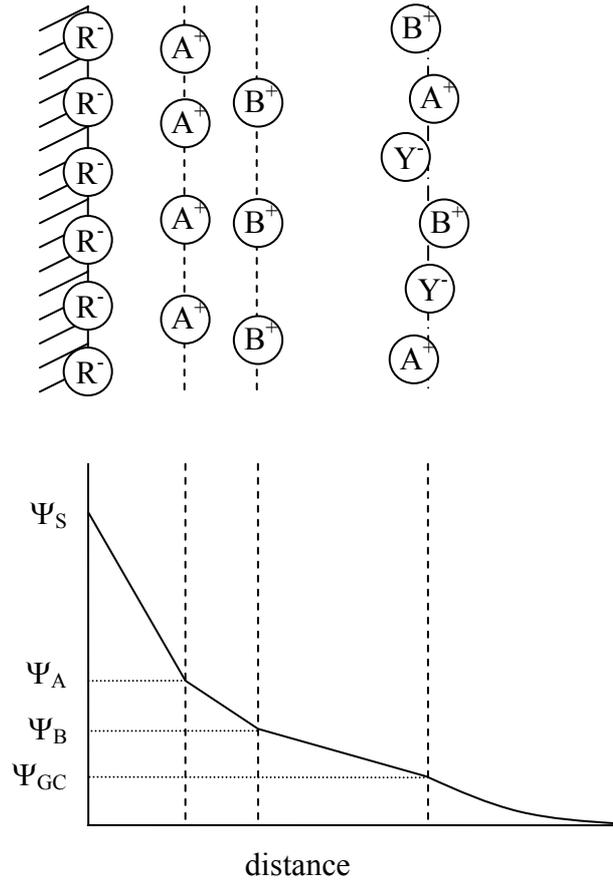


Figure 17. Couches de Stern et de Gouy-Chapman pour une résine cationique forte. Evolution du potentiel électrique.

L'avantage incontestable de ce modèle est sa simplicité de mise en œuvre. En effet, il prend en compte la correction d'activité au sein de la résine de manière très simple et en s'appuyant sur le théorie de la complexation de surface qui est largement documentée dans la littérature. Ainsi, il est toujours possible de déterminer une constante d'échange à l'aide de ce modèle. En revanche, dans **le cas d'un échange ternaire A/B/C**, il faut **connaître a priori l'ordre des sélectivités** car l'équation (72) fait intervenir la somme des fractions équivalentes des contre-ions situés dans les couches de Stern les plus éloignées de la surface de la résine (cf figure 18) :

$$\log\left(\frac{B}{A}Q\right) = \log\left(\frac{B}{A}K\right) - \frac{z_R}{\ln 10} \frac{F^2 \cdot CE}{A_0 \cdot C(A,B) \cdot RT} (E_B + E_C) \quad (73)$$

$$\log\left(\frac{C}{B}Q\right) = \log\left(\frac{C}{B}K\right) - \frac{z_R}{\ln 10} \frac{F^2 \cdot CE}{A_0 \cdot C(B,C) \cdot RT} E_C \quad (74)$$

De plus, le coefficient de sélectivité ne peut varier que selon une droite, ce qui n'est généralement pas le cas dans les études expérimentales de la bibliographie. Ainsi, la variation de la sélectivité n'est pas très bien ajustée [Borge, 1997;1998].

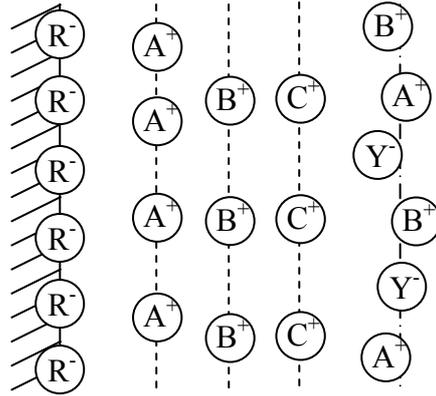


Figure 18. Couches de Stern dans le cas d'un échange ternaire.

#### Modèle à sites multiples

Afin de prendre en compte l'activité des ions sorbés par la résine, l'équipe de Melis a proposé le modèle HMAM (*Heterogeneous Mass Action Model*) [Melis, 1995; Melis, 1996]. Cette prise en compte se fait de manière détournée, à savoir que les auteurs considèrent une distribution des sites d'échange dont chacun possède une constante d'échange spécifique. En effet, tous les modèles déjà présentés possèdent une seule densité de sites dont la non-idéalité est prise en compte par l'intermédiaire des coefficients d'activité des ions sorbés. En revanche, dans le modèle de Melis, chaque site est décrit dans le formalisme de Stern et se comporte de manière idéale mais tous les sites de la résine ne sont pas identiques. Ainsi, il y a une distribution des sites d'échange au sein de la résine. A chaque site d'échange est attachée une loi d'action de masse caractérisée par une constante d'échange  ${}^A K_j$  (les fractions équivalentes  $\bar{E}_i$  et  $E_i$  sont utilisées respectivement pour les ions dans la résine et dans la solution) :

$${}^A K_j = \frac{\bar{E}_{A,j} E_H^n}{E_{H,j}^n E_A} \left( \frac{q_{0j}}{N} \right)^{1-n} \quad (75)$$

Avec  $q_0$  = capacité d'échange de la résine (eq/L)

$q_{0j}$  = capacité d'échange du site  $j$  telle que  $q_0 = q_{01} + q_{02}$ .

$N$  = normalité de la solution (concentration ionique équivalente totale en solution, en eq/L)

Prenons l'exemple d'un échange binaire entre deux ions A et B et considérons deux sites d'échanges 1 et 2 répartis dans les proportions  $p_1$  et  $p_2$ . Les deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  sont reliées par les équations (76) et (77), où  $\bar{K}$  est la constante d'échange moyenne et  $\gamma$  est le paramètre d'hétérogénéité énergétique de la résine. Les paramètres à ajuster à l'aide des courbes expérimentales sont les constantes de chaque site  $K_j$  et les proportions de sites  $p_j$ .

$$\bar{K} = (K_1)^{p_1} (K_2)^{p_2} \quad (76)$$

$$\gamma = \left( \frac{K_1}{K_2} \right)^{(p_1 p_2)^{1/2}} \quad (77)$$

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions

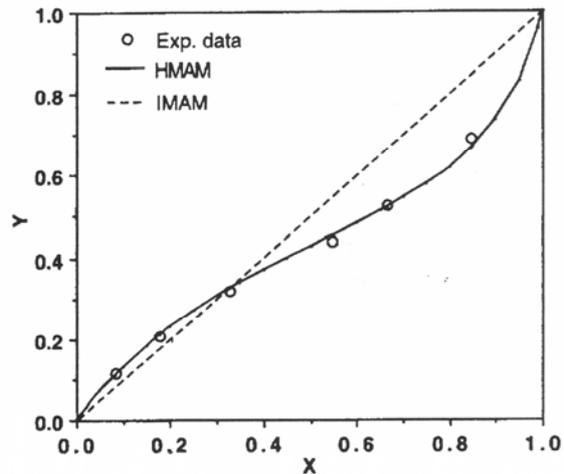


Figure 19. Isotherme de sorption pour l'échange Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>, ajustée grâce au modèle HMAM. (Le modèle IMAM correspond à la loi d'action de masse idéale) [Melis, 1995]

Les avantages de cette approche sont la simplicité des calculs et le fait qu'elle s'appuie sur une certaine base physique. En effet, il est raisonnable de penser que tous les sites d'échange ne sont pas uniformément répartis dans le volume de la résine et que certains se trouvent dans des pores très petits formés par le réseau tridimensionnel des chaînes de polystyrène. Ainsi, nous nous affranchissons dans ce modèle du problème de calcul des activités des espèces sorbées, mais il se pose alors la question du **choix du nombre de sites à considérer**, de la **constante d'échange associée** ainsi que de leur **distribution en nombre sur la résine**. Le problème est donc déplacé, à savoir qu'il y a des paramètres à déterminer mais que ce ne sont plus les mêmes. Les auteurs ont développé une théorie qui aboutit à définir une proportion  $p_1$  des sites de type « 1 » égale à 0,5. Cette valeur a, par la suite, été confirmée de manière statistique par d'autres auteurs ayant appliqué le modèle HMAM à une série d'échanges binaires et ternaires [Valverde, 1999].

D'autres auteurs utilisent également cette approche avec un certain succès [Ly, 2007] mais se heurtent au problème du nombre de sites à utiliser et des constantes associées lorsqu'ils modélisent des échanges multicomposants : là où un seul site suffit pour modéliser l'échange du lithium sur une résine macroporeuse échangeuse de cations, il est nécessaire de déterminer trois sites différents afin de pouvoir modéliser l'échange du lithium et du césium sur cette même résine. **Le choix du nombre de sites est donc un paramètre important mais ne peut être déterminé qu'après avoir étudié tous les échanges à modéliser.** Ceci est donc une limitation importante de ce modèle.

L'équilibre de l'échange d'ions a été modélisé selon plusieurs approches différentes dans la littérature, qui diffèrent de part le formalisme d'écriture mais aussi de part la prise en compte de la non-idéalité de la phase résine. Il est clairement mis en évidence dans la littérature la variation du coefficient de sélectivité des REI en fonction de leur état de saturation. Ainsi, la prise en compte de cette non-idéalité est essentielle. Les approches de description directe de cette non-idéalité sont trop dépendantes des conditions expérimentales d'acquisition des

paramètres. Les méthodes se basant sur la complexation de surface sont trop imprécises (elles donnent une droite) ou alors nécessite une connaissance de tous les échanges possible afin d'effectuer la modélisation (choix du nombre et de la répartition des sites dans le modèle HMAM). En revanche, les descriptions se basant sur l'énergie libre de Gibbs en excès permettent d'obtenir des paramètres plus fondamentaux donc qui devraient pouvoir être utilisés lors d'extrapolation de ces modèles à des conditions expérimentales plus proches de la réalité des circuits de traitement des fluides des CNPE. Le modèle des solutions régulières, qui se base sur une description de la résine comme un mélange de pôles purs, semble être le mieux adapté aux REI dans les conditions opératoires des centrales nucléaires. En effet, les deux paramètres qui caractérisent chaque couple de contre-ions sont suffisants (d'où la facilité d'utilisation) et les activités des espèces sorbées sont calculables indépendamment les unes des autres, ce qui permet d'envisager la modélisation d'échanges multicomposants.

Enfin, pour essayer d'être le plus exhaustif possible dans la compilation des données de la littérature, il faut mentionner les différents modèles proposés par Shallcross qui sont progressivement passés de trois à un seul paramètre par échange binaire [Mehablia, 1994; Provis, 2004; 2005].

#### III.2.4. Les différents modèles de prise en compte de la cinétique d'échange ionique : état de l'art

Nous venons de décrire l'équilibre de l'échange ionique mais comme pour tout phénomène chimique, la cinétique a également une grande importance sur la répartition des espèces entre la résine échangeuse d'ions et la solution en contact avec celle-ci. Nous allons maintenant nous intéresser à la description de la cinétique de l'échange ionique en nous basant sur le traitement exhaustif effectué par Helfferich [Helfferich, 1962]. Comme nous l'avons déjà expliqué en introduction, la cinétique du phénomène d'échange d'ions est à différencier de « l'hydrocinétique » qui résulte du passage d'un fluide à travers un lit de résine contenu dans une colonne.

##### III.2.4.1. Mécanisme de l'échange ionique

Plusieurs hypothèses sont émises afin de simplifier le traitement de la cinétique de l'échange. Les billes de résine sont considérées sphériques et de taille uniforme. Elles contiennent initialement le contre-ion A et sont placées au sein d'une solution d'un électrolyte BY vigoureusement agité (B étant un autre contre-ion).

La modélisation de la cinétique de l'échange ionique sera effectuée dans le cadre du concept de la couche limite de diffusion de Nernst. Cette couche limite est une zone d'épaisseur  $\delta$ , adhérente à la bille de résine, au sein de laquelle il n'y a aucune agitation. Ainsi, seule la diffusion des espèces s'y trouvant permet leur transfert de la solution agitée vers l'intérieur de la bille de résine, et vice-versa.

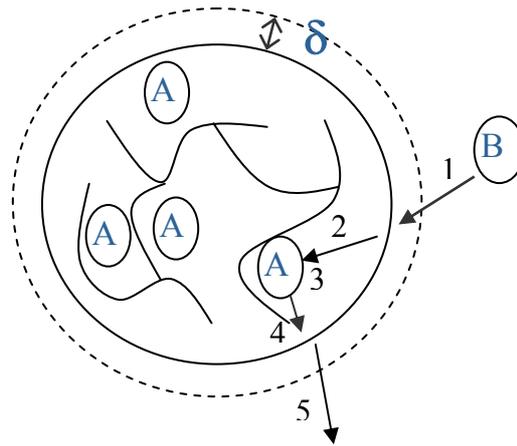


Figure 20. Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine pour l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$ .

Le mécanisme de l'échange d'ions se décompose en plusieurs étapes :

1. diffusion du contre-ion B vers la surface de la particule échangeuse d'ions à travers la couche limite ;
2. diffusion du contre-ion B à l'intérieur de la résine jusqu'au site d'échange ;
3. réaction d'échange d'ions entre B et A ;
4. diffusion du contre-ion A vers la surface de la particule échangeuse d'ions, à l'intérieur de la résine ;
5. diffusion du contre-ion A de la surface vers la solution externe à travers la couche limite.

De manière générale, le processus limitant est la diffusion des contre-ions à l'intérieur des billes de résine (étape 2 et 4) ou bien au sein du film de Nernst (étape 1 et 5) [Helfferich, 1962]. Une exception notable est le cas des résines chélatantes, que nous n'étudierons pas, pour lesquelles l'étape limitante semble être la réaction chimique au niveau du site d'échange même (l'étape 3). Ainsi, dans la plupart des cas, l'échange ionique est un phénomène purement diffusif.

### III.2.4.2. Etape limitante

Dans le cadre de l'approximation de Nernst, deux étapes cinétiquement limitantes peuvent être dégagées. Tout d'abord, si la cinétique est limitée par l'interdiffusion des contre-ions au sein des billes de résine, alors la diffusion dans le film est considérée rapide par rapport à la diffusion dans la bille, ce qui implique que les concentrations dans le film sont considérées égales aux concentrations dans la solution externe. Le gradient de concentration ne se trouve que dans la bille (figure 21 (a)).

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

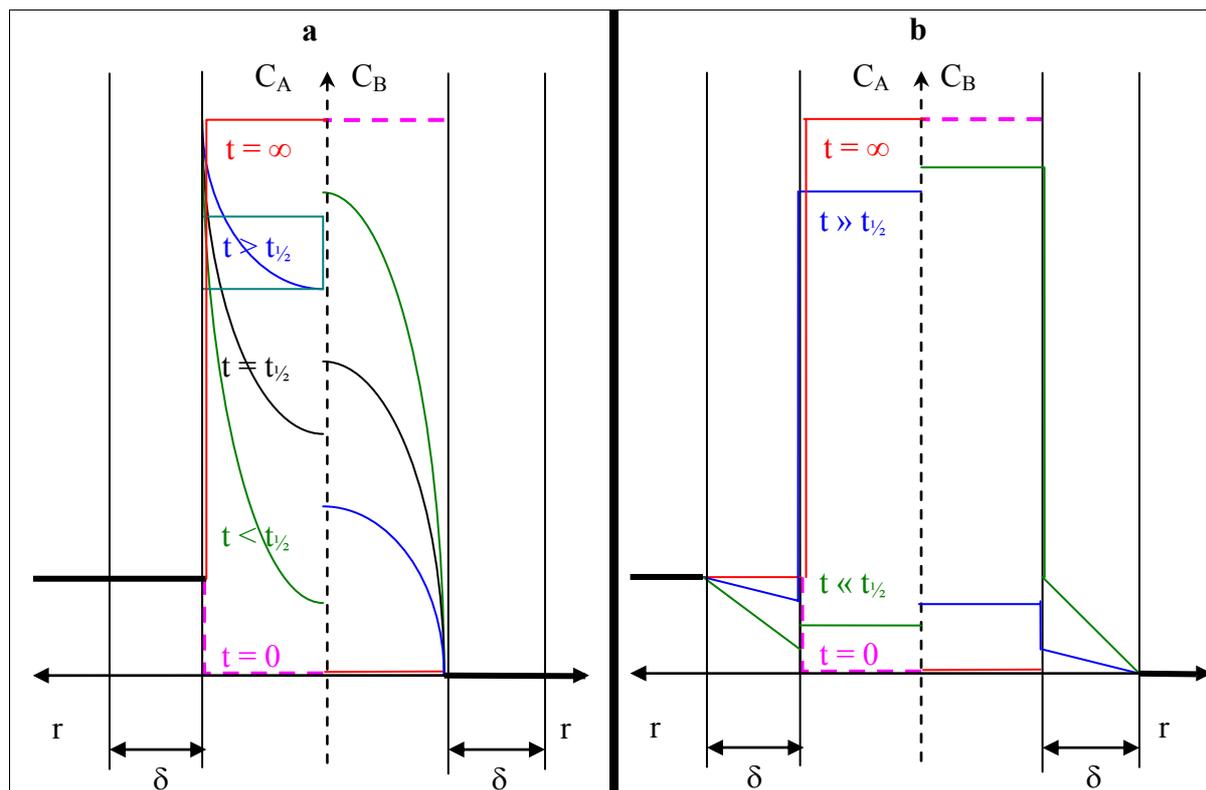


Figure 21. Profils de concentrations radiales pour la diffusion particulaire idéale (a) et pour la diffusion idéale dans le film (b). La résine est initialement sous la forme du contre-ion A (côté droit du graphique) et se charge en B (côté gauche).  $t_{1/2}$  correspond au temps nécessaire pour saturer la moitié des sites d'échange avec l'ion B. [Helfferich, 1962]

Dans le cas d'une cinétique limitée par la diffusion dans le film de Nernst, la cinétique est limitée par l'interdiffusion des contre-ions à travers ce film. Les concentrations dans la bille de résine sont considérées égales aux concentrations à la surface de celles-ci. Le gradient de concentration se trouve dans le film d'épaisseur  $\delta$  (figure 21 (b)).

Il est important de pouvoir connaître le mécanisme limitant car cela permet de simplifier le traitement de la cinétique en ne considérant que celui-ci. L'autre mécanisme diffusif sera considéré comme immédiat car plus rapide. Le nombre d'Helfferich est utilisé afin de connaître, en fonction des conditions opératoires d'utilisation des résines, laquelle des deux cinétiques est limitante (équation (78)). Ce nombre compare les temps de demi-résidence hypothétiques des contre-ions dans un processus de diffusion particulaire et dans un processus de diffusion dans le film. Il est dérivé pour le cas d'un échange d'ions de même mobilité (c'est-à-dire ayant le même coefficient de diffusion) et pour un volume de solution infini. Lorsque ce nombre est inférieur à 1, la diffusion dans la particule de résine est limitante. Inversement, lorsqu'il est supérieur à 1, la diffusion dans le film devient l'étape limitante. Enfin, pour des valeurs proches de l'unité, aucun des deux phénomènes ne domine vraiment.

$$He = \frac{CED\bar{\delta}}{CDr_0} (5 + 2\alpha_B^A) \quad (78)$$

Avec  $C$  = concentration de la solution (eq/L)

$\bar{D}$  = coefficient d'interdiffusion dans la bille de résine (une évaluation grossière est la moyenne algébrique des coefficients d'autodiffusion de chaque ion, de l'ordre de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s)

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

$D$  = coefficient d'interdiffusion dans le film (environ  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s)

$r_0$  = rayon de la bille (rayon moyen = 0,5 mm)

$\delta$  = épaisseur du film (de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  m selon l'agitation)

$\alpha_B^A$  = facteur de séparation =  $\bar{C}_A C_B / \bar{C}_B C_A$

L'application du nombre d'Helfferich pour des solutions diluées ( $C = 10^{-3}$  eq/L), avec des résines fortes de capacités d'échange élevées ( $X = 2,4$  eq/L), en prenant pour valeur du facteur de séparation celle de la moyenne du coefficient de sélectivité du césium par rapport à l'hydrogène (de l'ordre de 2 à 3), la limite cinétique est imposée par la diffusion dans le film. Ceci représente la majorité des expériences de notre étude.

$$He = \frac{2,4 \times 10^{-12} \times 10^{-3}}{10^{-3} \times 10^{-10} \times 5 \cdot 10^{-2}} (5 + 2\alpha_B^A) = 0,48 \times (5 + 2\alpha_B^A) \approx 5$$

Pour les solutions de traces rencontrées dans les circuits des CNPE (les concentrations sont inférieures à  $10^{-8}$  mol/L), la cinétique sera purement limitée par la diffusion dans le film

### III.2.4.3. Approche par coefficient de transfert de masse

La cinétique de l'échange d'ions peut être modélisée selon deux approches différentes. Soit tous les phénomènes à l'origine de l'échange ainsi que ceux qui y sont afférents sont pris en compte (c'est la démarche de résolution des équations de Nernst-Planck). Soit, comme la cinétique de l'échange d'ions est bornée à l'étude de l'interdiffusion des contre-ions dans le film de Nernst entourant la particule, une approche simplifiée basée sur la première loi de diffusion de Fick peut être envisagée (c'est l'approche par coefficient de transfert de masse, *MTC : Mass Transfert Coefficient*).

La force motrice de l'échange est due à la différence de concentrations entre la bille de résine échangeuse d'ions et la solution aqueuse. Afin de simplifier les équations, la concentration à l'interface solide / solution  $C_i^*$  (non mesurable expérimentalement) est considérée en équilibre total et instantané avec la bille de résine. De plus, les concentrations dans la solution externe sont homogènes car cette dernière est considérée comme vigoureusement agitée. Ceci permet de décrire la variation de cette concentration à l'aide de la loi d'action de masse ainsi que des coefficients de sélectivité. En appliquant la première loi de Fick à la diffusion de l'ion  $i$  dans le film de Nernst entourant la particule, nous obtenons [Hussey, 2004] :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{f,i} a_s (C_i - C_i^*) \quad (79)$$

Avec  $K_{f,i} = D_i / \delta$  = coefficient de transfert de masse dans le film pour l'ion  $i$  (en m/s)

$a_s$  = surface spécifique de l'échangeur (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de résine)

$q_i$  = concentration de l'ion  $i$  sorbé (en mol/L)

$C_i$  = concentration de l'ion  $i$  en solution (en mol/L)

Le coefficient de transfert de masse est un paramètre global qui tient compte de plusieurs phénomènes et qui permet de caractériser la cinétique d'échange d'une résine échangeuse d'ions. Il dépend de la quantité de résine par rapport à la quantité de fluide (surface développée de la résine offerte au contact de la solution par unité de masse de résine) et de l'agitation de la solution (plus la solution est agitée et plus la couche limite est faiblement

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

---

étendue). La signification physique de la couche limite soulève plusieurs interrogations. En effet, bien qu'observée expérimentalement, l'introduction de ce concept est nécessaire afin de décrire une zone où seule la diffusion des ions permet leur transport, comme il est représenté sur la figure 21 (b). Ainsi, l'étendue de la couche limite est une donnée d'ajustement du modèle utilisé et non une donnée expérimentale. En conséquence, d'un ion à un autre, la taille de couche limite donnée par le modèle peut varier et il devient difficile de déterminer la valeur moyenne à utiliser dans le cas d'un échange multicomposants.

Une deuxième limitation de ce type de modèle provient du fait que  $K_{f,i}$  est, par définition, un paramètre empirique qui ne peut être déterminé que par l'expérience [Lee, 1997] ou bien à l'aide de corrélations publiées dans la littérature [Chowdiah, 2003]. La plus appropriée au domaine de production d'eau ultrapure (domaine proche de la rétention des espèces traces radioactives) est la relation de Dwivedi & Upadhyay (équation (80)) [Dwivedi, 1977]:

$$K_{f,i} = \frac{D_i}{d_p} Sc^{1/3} Re \left[ \frac{0,765}{(\varepsilon Re)^{0,82}} + \frac{0,365}{(\varepsilon Re)^{0,386}} \right] \quad (80)$$

Avec Sc = nombre de Schmidt

Re = nombre de Reynolds

$$Sc = \frac{\mu}{D_i} \quad (81)$$

$$Re = \frac{d_p \cdot u \cdot \rho}{\mu \cdot \varepsilon} \quad (82)$$

Avec  $\rho$  = densité du fluide

$d_p$  = diamètre de la particule (m)

$\mu$  = viscosité cinématique du fluide (m<sup>2</sup>/s)

$\varepsilon$  = fraction de vide du lit de résine

$u$  = vitesse de filtre du fluide dans la colonne = débit du fluide divisé par la surface de la colonne (m/s).

Cependant, ces corrélations ont été développées pour des écoulements en colonne, donc font appel à des paramètres uniquement définis pour cette configuration. Ainsi, pour une étude de la cinétique en batch, le seul moyen de déterminer le coefficient de transfert de masse est l'expérience et l'ajustement de l'équation (79) aux résultats expérimentaux.

Cette méthode est donc **aisée à mettre en place pour un échange binaire** en batch et peut également s'appliquer aux **cas des échanges multicomposants** à condition de considérer **un coefficient de diffusion identique pour toutes les espèces de la phase aqueuse**. En revanche, les valeurs déterminées à l'équilibre thermodynamique en batch ne sont pas directement utilisables pour modéliser la cinétique de l'échange ionique en colonne car les rapports « surface de résine sur volume de fluide » sont très différents pour ces deux configurations.

## III.2. Les modèles de l'échange d'ions

### III.2.4.4. Les équations de Nernst-Planck appliquées à la diffusion dans le film

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie sur l'équilibre de l'échange ionique, le nombre total d'équivalents portés par la résine est constant dans les conditions expérimentales qui sont rencontrées (pas de sorption / désorption d'électrolyte). Le processus de l'échange ionique étant stœchiométrique, les flux des contre-ions A et B sont égaux en termes d'équivalents. Ainsi, l'ion dont la diffusion est la plus rapide est freiné tandis que celui qui est le plus lent est accéléré. Ce couplage se fait par l'apparition d'un gradient de potentiel électrostatique au sein de la couche limite et les flux des ions sont alors couplés électriquement, comme dans le cas d'un électrolyte en solution aqueuse. Les flux des ions à travers la couche de Nernst sont dus à la différence de concentrations entre la surface de la résine et la solution, ce qui se traduit par la loi phénoménologique de Fick :

$$(J_i)_{diff} = -D_i grad C_i \quad (83)$$

Avec  $J_i$  = flux de l'ion  $i$  (en moles par unité de temps et de surface)

$C_i$  = concentration de l'espèce diffusante  $i$  (en moles par unité de volume)

$D_i$  = coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  (en  $m^2/s$ )

Cependant, les ions qui sont transférés à travers la couche limite sont à l'origine de l'apparition d'un potentiel électrostatique comme n'importe quelle charge en mouvement. Il y a donc création d'un flux d'origine électrostatique qui est décrit par les équations de Nernst-Einstein :

$$(J_i)_{el} = -u_i z_i C_i grad \phi \quad (84)$$

Avec  $u_i$  = électromobilité de l'ion  $i$  définie par la relation (85)

$\phi$  = potentiel électrostatique (en volts)

$$u_i = \frac{D_i F}{RT} \quad (85)$$

Avec  $F$  = constante de Faraday = 96500 C

$R$  = constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

$T$  = température absolue (en K)

La relation (85) a été définie pour les cas idéaux. Cependant, l'expérience montre qu'elle est encore valide pour les échangeurs ioniques [Helfferich, 1962]. De (83) et (84) vient la relation de Nernst-Planck (86), théoriquement valable pour les systèmes idéaux, pour toutes les espèces mobiles.

$$J_i = -D_i \left( grad C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} grad \phi \right) \quad (86)$$

Ainsi, à chaque espèce correspond une équation de Nernst-Planck et le système formé par toutes ces équations doit être résolu afin d'obtenir le flux de chaque ion à travers le film d'épaisseur  $\delta$ . Franzreb [Franzreb, 1993] a proposé une méthode de résolution quasi exacte de ce système d'équations sous plusieurs hypothèses complémentaires.

- Les interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels et les ions transférés sont négligées.

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

- L'hydratation de la résine, donc la pression de gonflement, est négligée.
- Les coefficients d'activité des ions sont égaux à 1.
- Les coefficients de sélectivité sont considérés constants quelles que soient les conditions du milieu.
- Les coefficients de diffusion sont considérés constants et égaux aux valeurs des coefficients d'autodiffusion. Cependant, il existe dans la littérature des tables de variations de ces coefficients avec différents paramètres du milieu.
- La présence de co-ions dans la résine est négligée.

Afin d'atteindre une expression analytique des flux des ions à travers le film de Nernst, plusieurs conditions sont à respecter. Premièrement, l'électroneutralité de la solution liquide (adhérente à la surface de la bille ou non) impose qu'il y ait présence de co-ions au sein du film. Cette condition s'exprime comme suit :

$$\sum_{j=\text{contre-ions}} z_j C_j = \sum_{i=\text{co-ions}} z_i C_i \quad (87)$$

Avec  $z_i$  = charge de l'ion  $i$

$C_i$  = concentration de l'ion  $i$  (mol/L)

De plus, la condition d'électroneutralité impose la condition de courant nul :

$$\sum_{i=1}^m z_i J_i = 0 \quad (88)$$

Avec  $m$  = nombre total d'ions du système

Par ailleurs le flux net des co-ions est considéré comme nul (équation (89)), c'est-à-dire que nous faisons l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

$$\sum_{i=\text{co-ions}} z_i C_i = 0 \quad (89)$$

Ainsi, il y a un flux de co-ions au tout début de l'échange mais, très vite, l'état devient stationnaire. Cette hypothèse est assez restrictive car lors d'un échange  $H^+/Na^+$  en milieu NaOH concentré, les  $H^+$  libérés par la résine sont consommés au sein du film de Nernst, créant ainsi un flux de co-ion  $OH^-$ . Pour ce cas spécifique et sous des hypothèses encore plus restrictives, Franzreb a aussi proposé une résolution analytique des flux ioniques [Franzreb, 1995].

La résolution proposée nécessite la définition de plusieurs paramètres de calcul qui sont la concentration totale équivalente  $C_g$  (équation (90)), la valence moyenne du co-ion  $z_Y$  et la valence relative  $n_i$  (équation (91)). Ce dernier paramètre permet de simplifier les calculs mais introduit une erreur sur le résultat. Selon l'auteur, la valence du co-ion influe très peu sur le calcul du flux et il justifie son approximation en donnant les résultats de deux cas tests.

$$C_g = \omega \sum_{j=\text{co-ions}} z_j C_j = \omega \sum_{j=\text{contre-ions}} z_j C_j \quad (90)$$

Avec  $\omega = +1$  pour les cations et  $-1$  pour les anions.

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions

$$z_Y = \frac{\sum_{i=co-ions} z_i^2 C_i}{\sum_{i=co-ions} z_i C_i} \text{ et } n_i = -\frac{z_i}{z_Y} \quad (91)$$

En une dimension et sous ces hypothèses, l'équation (86) devient :

$$J_i = -D_i \left( \frac{dC_i}{dz} + n_i \frac{C_i}{C_g} \frac{dC_g}{dz} \right) \quad (92)$$

Après un traitement mathématique non trivial [Franzreb, 1993] de différenciation de l'équation (92) afin d'obtenir une équation différentielle du deuxième ordre en  $C_i$  par rapport à  $C_g$ , les flux ioniques peuvent être calculés avec l'équation (93) :

$$J_i = \frac{D_i}{\delta} \left[ \left( 1 - \frac{n_i}{P} \right) (C_i^* - C_i) + n_i \frac{a_i}{z_i} \left( 1 + \frac{1}{P} \right) (C_g^* - C_g) \right] \quad (93)$$

Avec  $\delta$  = épaisseur de la couche limite (m)

$P, a_i$  = deux paramètres calculés comme suit :

$$P = \frac{\sum_{j=contre-ions} n_j D_j (x_j^* - x_j)}{\sum_{j=contre-ions} D_j (x_j^* - x_j)} \quad (94)$$

$$a_i = \frac{1}{C_g} \left( z_i C_i - b_i (C_g)^{-P} \right) \quad (95)$$

Avec  $x_i$  = fraction molaire de l'ion  $i$  en solution

$b_i$  = un paramètre calculé comme suit :

$$b_i = \omega \frac{x_i^* - x_i}{(C_g^*)^{-P-1} - (C_g)^{-P-1}} \quad (96)$$

La méthode de résolution proposée par l'auteur est un processus itératif selon un algorithme de résolution complexe. Il ne reste alors qu'à déterminer l'étendue de la couche limite, connaissant la relation entre son épaisseur et le coefficient de transfert de masse :

$$\delta = \frac{D_r}{k} \quad (97)$$

Avec  $D_r$  = diffusivité représentative définie par :

$$D_r = \frac{\sum_{j=contre-ions} |J_j \delta|}{\sum_{j=contre-ions} |C_j^* - C_j|} \quad (98)$$

Ici réside le **point faible de la méthode** qui ne peut pas se passer du **recours à des corrélations** précédemment citées pour **déterminer l'étendue de la couche limite** (équation (80)). De plus, les **hypothèses** qui sous-tendent le modèle considèrent une **sélectivité constante** avec des coefficients d'activités en phase aqueuse et résine constants et égaux à un.

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

Or, les résultats de la thèse montrent clairement que ceci n'est pas vrai (cf IV.2). Enfin, les équations de Nernst-Planck sont théoriquement **valables uniquement pour les systèmes idéaux**. Cependant, cette approche permet de prendre en compte l'effet d'électromigration des ions grâce à un calcul quasi exact.

Ce modèle de cinétique a été utilisé avec succès dans un code d'écoulement dans les résines à lits mélangés, OSUMBIE (*Oklahoma State University Mixed Bed Ion Exchange*) [Jia, 2004]. Les équations sont dérivées avec des variables réduites de temps et de concentration alors que les flux ioniques, les concentrations à l'interface ainsi que les équations d'équilibres sont résolues simultanément. A partir de la connaissance de l'état de saturation de la résine en ses différents contre-ions et de la composition ionique de la solution injectée en entrée de colonne, la fuite ionique cinétique en sortie de ces colonnes est modélisable. De même, le modèle permet de prévoir l'état de saturation de la colonne de résine au fur et à mesure du temps.

#### III.2.5. Présentation de CHESS : modélisation de l'échange d'ions

La modélisation des réactions chimiques au niveau de la bille de résine en contact avec la solution aqueuse est effectuée à l'aide du code de calcul CHESS [van der Lee, 1998] (CHEMical Equilibrium of Species and Surfaces) développé à l'Ecole des Mines de Paris. Ce code permet le calcul de la spéciation en phase aqueuse en considérant les réactions de précipitation / dissolution, complexation, oxydation / réduction ainsi que l'impact de la température jusqu'à 300°C. A l'équilibre thermodynamique, la concentration de chaque espèce  $S_j$  est décrite en fonction de la constante de formation de cette espèce  $K_j$  et de la concentration des  $N_p$  espèces de bases (dont la concentration est donnée par  $C_i$ ). Les espèces de bases sont les briques élémentaires à partir desquelles toutes les espèces sont formées. Ainsi, il y a une espèce de base par élément chimique introduit dans la solution. Par exemple pour le cobalt, toutes les espèces présentes en solution ( $\text{CoCl}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{CoCl}^+$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ...) sont exprimées à partir de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  qui représente la « brique élémentaire » de cet élément. Le principe du calcul de la spéciation globale de la solution repose sur la combinaison des espèces de bases avec les lois thermodynamiques de formation et disparition des espèces, exprimées par rapport aux espèces de base.

$$S_j = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{i=1}^{N_p} (\gamma_i C_i)^{\alpha_{ji}} \quad (99)$$

Cette loi est une loi d'action de masse avec les coefficients stœchiométriques  $\alpha_{ji}$  et les coefficients d'activités en solution aqueuse  $\gamma$ . La *concentration totale* de l'élément  $i$ , c'est-à-dire la concentration totale de l'espèce de base  $C_i$  est donnée par :

$$T_i = \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{ji} S_j \quad (100)$$

Avec  $N_s$  = nombre total d'espèces

Ainsi, le bilan de masse de la  $i^{\text{ème}}$  espèce de base impose la relation (101).

### III.2. Les modèles de l'échange d'ions

$$T_i - \sum_{j=1}^{N_s} \alpha_{ji} S_j = 0 \quad (101)$$

A chaque espèce de base correspond une équation (101) et le système formé par toutes ces équations est résolu numériquement afin d'en déterminer les racines simultanément. L'algorithme utilisé dans CHESS est basé sur la méthode de Newton-Raphson qui a été modifiée afin d'améliorer les temps de convergence des calculs [van der Lee, 1998].

Ce code de calcul possède également un module cinétique permettant de modéliser la plupart des réactions cinétiques chimiques ainsi que microbiologiques. L'approche cinétique utilisée (WYME) est constituée de 4 termes indépendants que l'utilisateur peut appeler afin de modifier la constante cinétique  $k$ . La formulation générale est une combinaison des différents termes  $W$ ,  $Y$ ,  $M$  et  $E$  sur toutes les espèces concernées :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i k_i W_i Y_i M_i E_i \quad (102)$$

Le terme  $W$  est un terme de concentration qui donne une dépendance de la loi cinétique aux concentrations des réactifs et / ou des produits de la réaction, élevées à une puissance arbitraire.

$$W_j = \prod_j S_j^{w_j} \quad (103)$$

Avec  $S_j$  = concentration de l'espèce  $j$   
 $w_j$  = puissance d'élévation de la concentration

Le terme  $Y$  est relié à la saturation en solide de la solution. Il permet de lier la cinétique à la formation ou bien à la dissolution d'un solide (par exemple, la cinétique ralentit lorsque le solide se dissout car la surface réactive diminue).

$$Y_j = \prod_j |\Omega_j^{y_{1j}} - 1|^{y_{2j}} \quad (104)$$

Avec  $\Omega_j$  = indice de saturation du solide considéré défini, par exemple, pour la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) par :

$$\Omega = K_{\text{Calcite}} [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (105)$$

Le terme  $M$  est un terme de Monod largement utilisé pour les réactions microbiologiques.

$$M_j = \prod_j \left( \frac{S_j^{m_{1j}}}{\kappa_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}} \quad (106)$$

Enfin, le terme  $E$  est lié à la dépendance énergétique de la réaction étudiée par rapport à l'énergie libre totale d'une espèce du système (qui est souvent l'espèce réagissant cinétiquement). Ce terme permet notamment de rendre compte du ralentissement de la cinétique lorsque la réaction s'approche de l'équilibre et inversement.

$$E_j = |\Omega_j^{e_{1j}} - 1|^{e_{2j}} \quad (107)$$

Par ailleurs, le développement d'une base de données étendue et unifiée dans le cadre du projet CTDP (*Common Thermodynamic Database Project*)<sup>1</sup> est en cours de réalisation. En effet, les concepts mathématiques et physiques sont bien validés dans CHESS et l'amélioration de la base de données est l'un des points clés permettant l'optimisation de la modélisation. En plus du travail de compilation des données de la littérature, nous enrichirons cette base avec les données expérimentales obtenues au cours de la thèse.

#### **III.3. Les modèles de prise en compte de l'hydrodynamique**

L'hydrodynamique requiert une importance de tout premier ordre dès lors que l'échange ionique s'effectue dans des colonnes placées dans un fluide circulant. Comme nous l'avons déjà souligné, l'hydrocinétique est un phénomène ayant potentiellement une grande influence sur la rétention des éléments par la résine. Il faut donc décrire, en plus de la réaction d'échange proprement dite, le transport des différents ions et solutés à travers le lit de résine échangeuse d'ions. Nous nous plaçons dans un cadre un peu plus restreint que le cas général en émettant plusieurs hypothèses simplificatrices. Tout d'abord, nous considérons un lit fixe de résine à travers lequel le flux du liquide est considéré comme homogène, c'est-à-dire sans chemin préférentiel. Ceci, combiné à la symétrie de révolution autour de l'axe du bidon de résine, nous permet de modéliser la rétention des ions en une seule dimension. Une hypothèse supplémentaire est que la porosité de la résine est considérée comme constante : nous ne considérerons pas de phénomène de bouchage dû au relargage d'impuretés ou bien à la rétention de grosses particules par la résine car le fluide primaire est préalablement filtré avant son passage dans les bidons de résine sur les CNPE. L'équation de transport peut s'écrire en une dimension :

$$\omega \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial x} - (1 - \omega) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} \quad (108)$$

Avec  $\omega$  = porosité du lit de résine (environ 0,35 pour une résine calibrée de type gel ou macroporeuse).

$u$  = vitesse de Darcy ou vitesse de filtre du fluide (m/s) = débit du fluide divisé par la surface de la colonne.

Ce bilan décrit le lien entre la variation temporelle de concentration de l'ion  $i$  dans la solution et dans la résine et la variation spatiale de la quantité de  $i$  dans la résine. Pour cela, le terme d'accumulation de l'ion  $i$  dans la résine  $\partial \bar{C}_i / \partial t$  est calculé par les approches à l'équilibre décrites précédemment ou bien par des approches purement cinétiques (coefficient de transfert de masse ou résolution des équations de Nernst-Planck), ce qui a été proposé dans le MBIE.

Des modèles permettant la résolution analytique de cette équation de transport par des approches à l'équilibre ont été proposés dans le cadre de la modélisation des écoulements dans le sous-sol, plus spécifiquement dans les aquifères profonds [Dou, 1996; Jin, 1999; Valocchi, 1980]. Dans ces modèles, l'hypothèse d'un équilibre local est émise : la distribution des solutés entre l'échangeur d'ions et la solution est instantanée et répond à la loi

---

<sup>1</sup> <http://www.ctdp.org>

### III.3. Les modèles de prise en compte de l'hydrodynamique

d'action de masse. De même, les coefficients de sélectivité sont considérés constants, ce qui apporte une erreur supplémentaire. De plus, la quantité totale d'ions échangeables dans la solution est considérée constante (c'est-à-dire que la concentration injectée en entrée de la zone d'étude est égale à la concentration dans l'aquifère). Cette étude porte également sur un échange binaire entre deux ions monovalents et qui est dit « favorable », c'est-à-dire que l'ion 2 introduit en entrée de la zone s'échange est retenu préférentiellement à l'ion 1 initialement dans l'échangeur et dans l'aquifère. Sous toutes ces hypothèses, la relation entre une variable  $\eta$  (reliant la position dans la colonne, la vitesse d'avancée du front de sorption et le temps) et les concentrations en entrée et en sortie de colonne est donnée par :

$$\eta = x - Ut \quad (109)$$

$$\eta = \frac{DT}{\alpha \nu M (c_f - c_n)} \ln \frac{(c_f - c)^{1+\alpha c_f}}{(c - c_n)^{1+\alpha c_n}} \quad (110)$$

$$T = (1 + \alpha c_f)(1 + \alpha c_n) + M \quad (111)$$

$$M = \frac{\rho CE}{\omega c_T} {}_1^2 K \quad (112)$$

Avec  $D$  = Coefficient de dispersion hydrodynamique ( $\text{m}^2/\text{h}$ )

$$\alpha = {}_1^2 K - 1$$

$\nu$  = vitesse de filtre de la solution ( $\text{m}/\text{h}$ )

$c_f$  = concentration influente

$c_n$  = concentration initiale dans la colonne

$\rho$  = densité du sol ( $\text{g}/\text{L}$ )

$CE$  = capacité d'échange ( $\text{eq}/\text{L}$ )

$c_T$  = concentration totale en solution ( $\text{eq}/\text{L}$ )

$x$  = position dans la colonne

$U$  = vitesse de translation du front

Nous obtenons alors une solution analytique du type onde de choc qui se propage dans la colonne au fur et à mesure de la saturation par l'ion influent. Cette forme de solution est encore bien adaptée à l'étude d'un échange monovalent / divalent, ce qui a été montré ultérieurement [Jin, 1999].

#### III.3.1. Présentation du code couplé chimie-transport HYTEC

Afin de pouvoir résoudre l'équation de l'écoulement (108) dans le cas général, la simulation numérique présente de nombreux atouts, parmi lesquels le fait de pouvoir résoudre cette équation sans hypothèse supplémentaire à celles permettant l'établissement de l'équation (108). Pour ce faire, le domaine d'étude est maillé et l'équation de l'écoulement est résolue au sein de chaque maille en prenant comme conditions aux limites les résultats des calculs effectués dans les mailles adjacentes. En parallèle, les réactions chimiques au sein de chaque maille sont simulées grâce au code CHESS. Ainsi, le transport et les réactions chimiques sont couplés au sein d'un code de transport réactif HYTEC [van der Lee, 2003]. HYTEC est

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

développé au sein d'un consortium, le Pôle Géochimie Transport<sup>2</sup>, regroupant EDF, CEA, TOTAL, LAFARGE, l'IRSN et l'Ecole des Mines de Paris et a été initialement développé pour des applications hydrogéochimiques. Ce code permet de chercher une solution à l'équation de transport généralisée des espèces mobiles (aqueuses, colloïdales ou gazeuses) au sein d'un milieu poreux à l'aide d'une approche itérative :

$$\frac{\partial(\omega T_j)}{\partial t} = L(\tilde{T}_j) \quad (113)$$

Avec  $\tilde{T}_j$  = concentration mobile de l'espèce j

$T_j = \bar{T}_j + \tilde{T}_j$  = concentration totale de l'espèce j

$\bar{T}_j$  = concentration fixe de l'espèce j

$L$  = opérateur de transport

L'opérateur de transport peut être écrit de manière générale pour un écoulement multicomposants en prenant en compte l'advection, la diffusion et la dispersion de la façon suivante :

$$L(\tilde{T}_j) = \nabla \cdot (\omega D_j \nabla \tilde{T}_j - u \tilde{T}_j) \quad (114)$$

Avec  $D_j$  = coefficient de diffusion-dispersion de l'espèce j

La vitesse de Darcy (ou vitesse de filtre) est calculée dans ce code selon la loi de Darcy :

$$\mathbf{u} = -\frac{\mathbf{k}}{\mu} \nabla (p + \rho g z) \quad (115)$$

Avec  $\mathbf{u}$  = champ de vitesses dans les 3 dimensions de l'espace

$\mathbf{k}$  = champ des perméabilités

$\rho$  = masse volumique du matériau poreux

$p$  = pression en entrée de la colonne de résine

$z$  = profondeur du lit de résine

$\mu$  = viscosité dynamique du fluide

Enfin, CHESS permet de calculer les concentrations mobiles en fonction des stocks totaux des différents éléments en présence dans le fluide à traiter et dans les résines comme expliqué au paragraphe III.2.5.

$$\tilde{T} = CHESS(T) \quad (116)$$

La partie transport des espèces mobiles est assurée par le code de calcul R2D2 [Lagneau, 2000] utilisant un maillage flexible basé sur les polygones de Thiesen. Le module coupleur HYTEC sert alors à calculer le transport et la chimie en même temps et à permettre le calcul du transport réactif (figure 23). Le schéma de discrétisation spatiale est basé sur un calcul aux volumes finis qui présente l'avantage de faire superposer exactement les lieux sur lesquels sont définies les espèces pour le transport et pour la chimie.

---

<sup>2</sup> <http://pgt.ensmp.fr>

### III.3. Les modèles de prise en compte de l'hydrodynamique

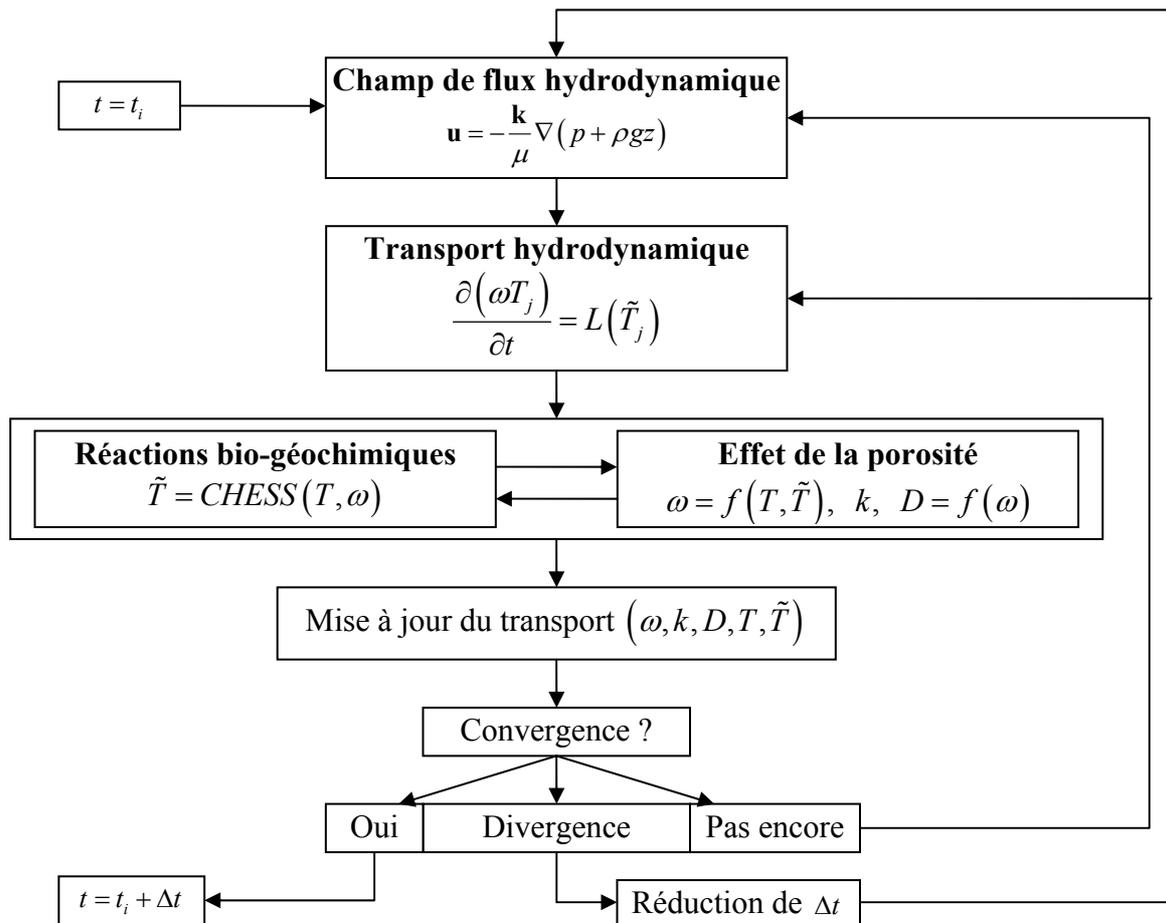


Figure 22. Synoptique de résolution des équations de transport et de chimie par le code HYTEC.

Le synoptique de résolution des différentes équations est présenté à la figure 22. Les points importants de ce code couplé résident dans la rétroaction de la chimie sur le transport des espèces et dans l'approche itérative de résolution des équations.

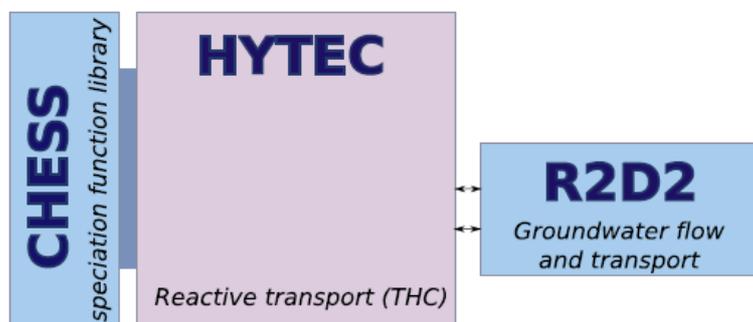


Figure 23. Couplage entre CHESS et R2D2 au sein du code couplé chimie-transport HYTEC.

#### III.3.2. Présentation de l'outil d'aide à la gestion des REI : OPTIPUR

Dans le cadre des recherches en cours menées par EDF sur la modélisation des circuits d'épuration des CNPE, un outil informatique est en cours de développement en partenariat

### III Présentation des différents modèles d'échange ionique

avec l'Ecole des Mines de Paris. L'outil OPTIPUR (OPTImisation de la PUrification par les Résines) a pour base le code couplé chimie-transport HYTEC. Toutefois, l'approche retenue est orientée objet, c'est-à-dire que chaque composant du circuit (bâche, tuyau, filtre, colonne...) peut être modélisé et est décrit indépendamment des autres. Il possède des propriétés et des méthodes de résolution des équations chimiques et de transport spécifiques. L'avantage de cette approche orientée objet est la souplesse sur la maintenance et sur l'implémentation des nouvelles lois de l'échange d'ions développées dans ce travail car un objet peut être modifié indépendamment des autres. Les modélisations qui seront conduites dans la suite de la thèse seront effectuées avec HYTEC et serviront de base à l'implémentation des nouvelles lois de l'échange d'ions dans cet outil.

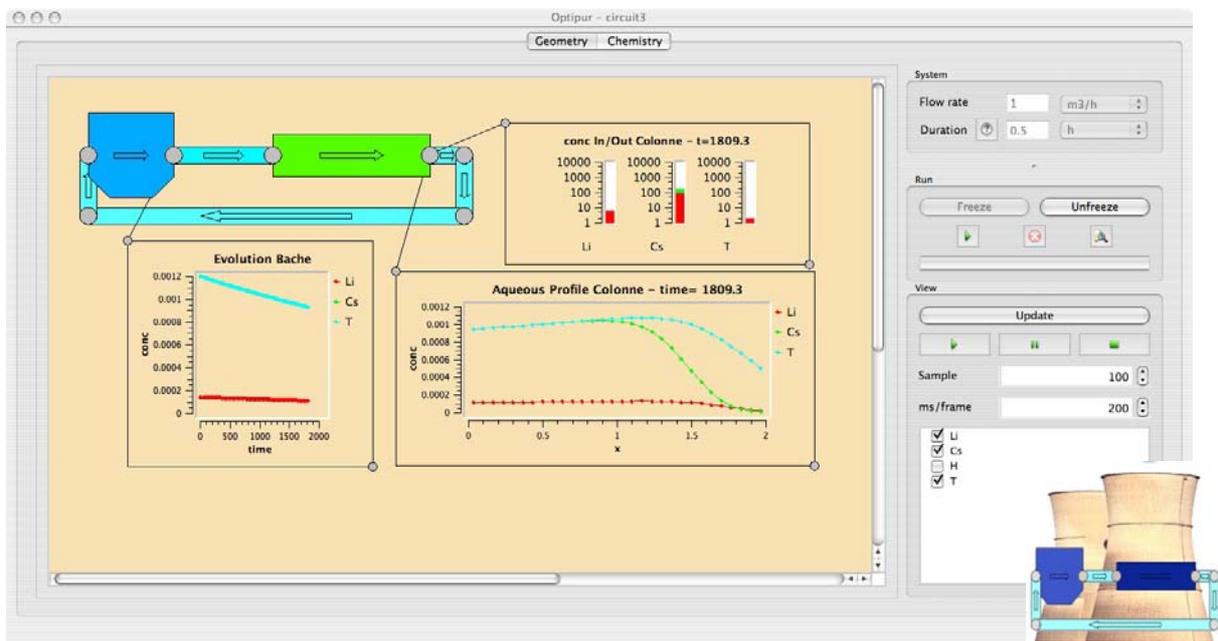


Figure 24. Copie d'écran du code de calcul OPTIPUR. La partie gauche regroupe le circuit avec les pointeurs permettant de suivre l'évolution des concentrations des ions et la partie droite permet le contrôle des paramètres essentiels de la simulation.

### **III.4. Synthèse**

La sélectivité des REI pour les différents ions de la solution la traversant ne peut être considérée constante et dépend des concentrations des différents contre-ions présents au sein de la résine. Ceci se traduit par des coefficients d'activités des ions sorbés qui sont variables en fonction de la saturation de la résine. De plus, les valeurs numériques sont dépendantes du formalisme d'écriture de la réaction d'échange. A défaut de pouvoir identifier les phénomènes à l'origine de cette variation, plusieurs modèles permettent de rendre plus ou moins compte de la réalité expérimentale. Parmi tous ceux renseignés dans la littérature, le modèle des solutions régulières semble être le plus à même de modéliser les courbes décrivant l'évolution du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de la résine tout en restant simple à mettre en oeuvre.

Par ailleurs, les phénomènes qui sont à l'origine de la cinétique de l'échange d'ions sont en partie identifiés et modélisables. Parmi les modèles de la littérature, une approche simplifiée de l'hydrocinétique en colonne via la prise en compte d'un coefficient de transfert de masse (MTC) est envisagée.

Enfin, les codes de calcul CHESS et HYTEC seront utilisés afin de modéliser les résultats expérimentaux à l'aide des nouvelles lois et des paramètres déterminés expérimentalement.

### IV. Etude expérimentale de l'échange d'ions

Trois équipes différentes ont accumulé des résultats d'échanges de cations sur les résines échangeuses de cations fortes Amberlite IR-120, Amberjet 1200H, Dowex C650 et Dowex CM15. Les trois premières résines possèdent un squelette polystyrène sulfonate réticulé à 8 %, 8 % et 10 % de DVB respectivement et sont livrées soit sous la forme  $H^+$ , soit sous la forme  $Na^+$ . La résine Dowex CM15 est de type macroporeuse et est réticulée à 15 % de DVB. Les éléments étudiés sur ces résines sont l'hydrogène, le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium sur l'amberjet 1200H [Vo, 2005a], le cuivre, le zinc, le cadmium, le sodium, le calcium, le magnésium et le potassium sur l'Amberlite IR-120 [De Lucas, 1992;Valverde, 2001;2002], le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium et le fer [Borge, 1997;1998]. De plus, certains auteurs ont comparé plusieurs modèles de prise en compte de l'activité des ions dans la phase résine [Borge, 1997;1998;Valverde, 1999], mais aucune de ces comparaisons n'a permis de clairement mettre en avant un modèle par rapport à un autre. Cependant, les résines utilisées ne sont pas celles présentes sur le parc nucléaire d'EDF et les éléments étudiés ne sont pas ceux qui sont intéressants pour la chimie des CNPE.

C'est pourquoi des mesures expérimentales de la cinétique d'échange en batch, de la variation de la sélectivité des résines et de la rétention des espèces par une colonne de REI ont été menées afin d'acquérir les paramètres nécessaires à la modélisation de l'échange ionique et au choix des modèles de variation de la sélectivité. Les éléments cobalt, nickel, lithium et césium ont été échangés sur deux résines différentes (IRN 97H et ARC 9654). Afin de mettre au point un protocole d'étude générique qui puisse être mis en œuvre dans des laboratoires autres que celui de l'étude, la reproductibilité ainsi que la répétabilité des résultats ont été étudiées en détail et optimisées. Ceci a été validé au cours d'un stage de master recherche de deuxième année, au cours duquel une partie des résultats présentés dans cette partie ont été obtenus [Carrer, 2008]. Les protocoles d'études détaillés sont présentés en Annexe IV et les points expérimentaux sont compilés en Annexe VII.

#### ***IV.1. Etude expérimentale de la cinétique de l'équilibre d'échange d'ions par les REI***

Dans une première étape, la cinétique de l'équilibre de l'échange ionique a été étudiée à l'aide d'une méthodologie en batch. Des solutions de 50 millilitres de l'élément à étudier à concentration initiale constante sont mises en contact d'une masse de résine constante. Après des temps de contact s'étalant de 1 minute à 5 heures, la résine est séparée de la solution par filtration afin d'arrêter la réaction et la concentration en ions  $A^{n+}$  dans la solution est détectée par ICP-AES (dont le principe de fonctionnement est présenté en Annexe III) tandis que le pH est mesuré dans un bain thermostaté. Chaque point des courbes présentées correspond donc à un batch.

Cependant, les valeurs des paramètres déterminés selon cette méthodologie ne sont pas directement utilisables à des fins de modélisation d'expériences en colonne car les rapports « masse de résine sur volume de solution » sont très différents dans un batch et dans une

## IV.1. Etude expérimentale de la cinétique de l'équilibre d'échange d'ions par les REI

colonne. Ainsi, cette étude cinétique a pour but de vérifier les lois utilisables pour modéliser ces échanges d'ions et également de fixer le temps de contact pour les expériences de sorption qui nécessitent d'avoir atteint l'équilibre.

### IV.1.1. Etude de la cinétique d'échange du cobalt sur la résine IRN 97H

L'échange du cobalt sur la résine IRN 97H répond à la réaction :



Selon la loi cinétique (79) proposée dans le chapitre III, la vitesse de la réaction est plus rapide lorsque l'état initial est loin de l'équilibre, lorsque la surface spécifique d'échange est plus importante et lorsque le coefficient de transfert de masse est plus grand. Ce dernier paramètre dépend principalement de l'agitation de la solution qui contrôle l'épaisseur de la couche limite. Nous nous plaçons dans un batch vigoureusement agité dans tous les cas étudiés donc seule la masse de résine (variable de 0,05 à 0,5 gramme) influencera ce paramètre.

Nous avons étudié les deux saturations extrêmes de la résine. En effet, à forte saturation, la vitesse instantanée de la réaction d'échange (117) est très grande car l'état initial est loin de l'équilibre mais la quantité de cobalt à incorporer dans la résine est aussi beaucoup plus importante donc nécessite du temps. Pour une saturation faible, la vitesse instantanée est plus lente mais l'état initial est déjà très proche de l'équilibre. D'une part, une saturation très faible ( $E_{Co} = 0,002$ ) est obtenue avec une faible concentration initiale (1,3 ppm<sub>Co</sub>) et une masse de résine intermédiaire (0,5 g). D'autre part, une saturation forte de la résine ( $E_{Co} \approx 1$ ) est obtenue avec une forte concentration initiale (140 ppm<sub>Co</sub>) et une faible masse de résine (0,05 g).

Sur la figure 25 (a), la concentration minimale reportée pour le cobalt correspond à la limite de détection (LD) de l'appareil ICP-AES utilisé pour la mesure de concentration (soit 0,03 ppm). A cette concentration, l'incertitude sur la valeur est de 10 % soit environ 0,003 ppm. En réalité, la concentration est inférieure à cette borne mais n'a pas été quantifiée. Les variations de concentration observées lors de l'atteinte du plateau sur la figure 25 (b) sont la conséquence de la faible masse de résine utilisée. En effet, le nombre de sites d'échange varie en fonction des batch car le protocole de centrifugation de la résine n'avait pas encore été mis en place donc la reproductibilité sur la pesée n'avait pas encore été optimisée. Comme la résine est totalement saturée dans cette expérience, la concentration du cobalt en solution est uniquement fonction de la capacité d'échange introduite dans le système. Ainsi, l'indétermination de plus ou moins 6 % sur la valeur de la capacité d'échange induit une sorption de cobalt de plus ou moins 8,9 ppm. De plus, 0,05 gramme de résine humide correspond à moins de 100 billes. Or, le processus de fabrication des billes (polymérisation et sulfonation) est tel que leurs propriétés ne sont pas homogènes mais qu'un lit de résine constitué d'un grand nombre de billes présente des caractéristiques homogènes. Ainsi, ce faible nombre de billes de résine laisse supposer des problèmes d'hétérogénéité des propriétés pouvant expliquer des différences de capacité totale donc de concentrations obtenues à l'équilibre.

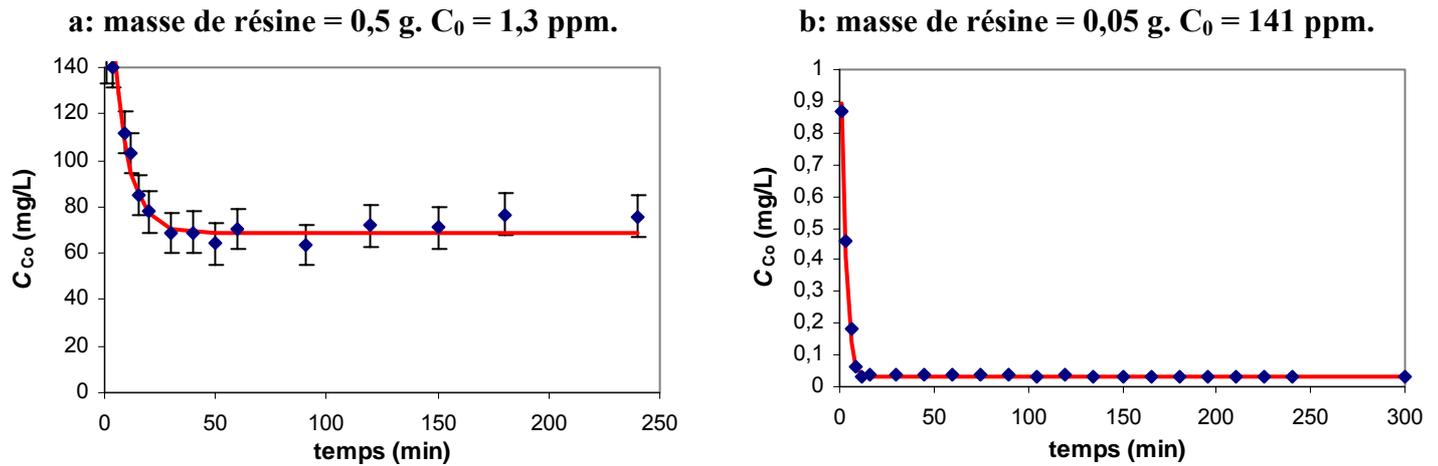


Figure 25. Cinétique de sorption du cobalt sur IRN 97H en fonction de l'état de saturation de la résine. Evolution de la concentration du cobalt en solution ( $C_{Co}$ ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % de la valeur détecté (a) et à une indétermination de  $\pm 6$  % sur la valeur de la capacité d'échange (b).

Plusieurs modèles de cinétique de l'échange d'ions ont été présentés dans le chapitre III. Pour les deux expériences ci-dessus, le système obéit finalement à une loi cinétique du premier ordre qui s'exprime sous sa forme intégrée :

$$C = C_{eq} + (C_0 - C_{eq})e^{-kt} \quad (118)$$

Avec  $C_0$  = concentration initiale dans le bécher (mol/L)

$C_{eq}$  = concentration de la solution à l'équilibre (mol/L)

$k$  = constante cinétique apparente ( $s^{-1}$ )

Cette loi suppose que la force motrice de l'échange est l'écart à l'équilibre. La cinétique dépend donc à la fois de la concentration initiale et de la concentration d'équilibre. La constante cinétique apparente de l'échange  $k$  est déduite des expériences en reportant la quantité  $\ln(C - C_{eq})$  en fonction du temps exprimé en minutes. En effet, en passant au logarithme dans l'équation (118), nous obtenons :

$$\ln(C - C_{eq}) = \ln(C_0 - C_{eq}) - kt \quad (119)$$

La constante cinétique apparente est reliée au coefficient de transfert de masse par l'intermédiaire de la surface spécifique de la résine  $a_s$ . Cette dernière est égale, dans le cas de billes de résine sphériques, à  $6/d_p$ , où  $d_p$  représente le diamètre moyen des billes de résine. Les valeurs de MTC et  $C_{eq}$  permettant la meilleure estimation des concentrations réellement mesurées sont  $C_{eq} \leq 0,03$  ppm et  $k = 5,69 \cdot 10^{-7}$  m/s pour la saturation faible et  $C_{eq} = 68,7$  ppm et  $k = 1,94 \cdot 10^{-7}$  m/s pour la saturation forte. D'une part, la détermination de ces paramètres n'est pas très précise car les temps de contact sont donnés à plus ou moins 1 minute (du fait du protocole de séparation de la résine et de la solution à l'aide d'un filtre seringue). D'autre part, la pesée des 0,05 gramme n'est pas très précise expérimentalement et les propriétés de la résine ne sont pas bien homogènes donc nous utiliserons par la suite des masses de résine toujours de l'ordre de 0,5 gramme.

## IV.1. Etude expérimentale de la cinétique de l'équilibre d'échange d'ions par les REI

En conclusion, nous avons montré que l'équilibre est atteint au bout de 15 minutes pour les saturations faibles et 30-40 minutes pour les saturations fortes. Lors des expériences de l'étude de l'équilibre, nous balayerons une large gamme de saturation de la résine dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles utilisées ici. Nous nous placerons à un temps de contact de 3 heures.

### IV.1.2. Etude de la cinétique d'échange du césium sur IRN 97H

L'échange du césium sur la résine IRN 97H répond à l'équation :



L'étude des deux saturations extrêmes pour l'échange du césium sur la résine IRN 97H a été entreprise. D'une part, une saturation faible ( $E_{\text{Cs}} = 0,048$ ) a été obtenue avec 0,5 gramme de résine et une concentration initiale de 168 ppm<sub>Cs</sub>. D'autre part, une saturation élevée a été obtenue avec 0,5 gramme de résine et une concentration initiale de 5400 ppm<sub>Cs</sub>.

Dans le cas de la faible saturation, la concentration résiduelle en césium a été mesurée à différents temps de contact entre la résine et la solution s'étalant de 10 minutes à 5 heures. Pour chaque temps de contact trois répétitions ont été effectuées. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la figure 26.

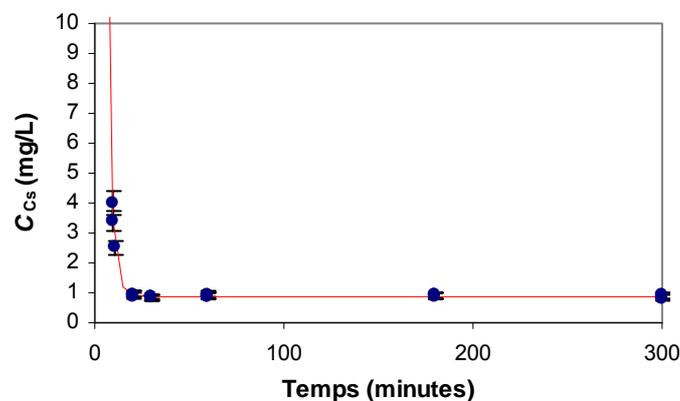


Figure 26. Cinétique de l'équilibre du césium sur IRN 97H. Masse de résine = 0,5 g.  $C_0 = 168$  ppm. Evolution de la concentration du césium en solution ( $C_{\text{Cs}}$ ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'incertitudes sont fixées à 10 % de la valeur détectée (borne haute).

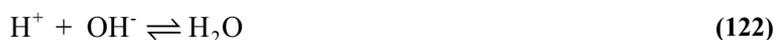
La cinétique suit une loi similaire à celle du cobalt (équation (118)) sur cette même résine IRN 97H. Les valeurs du modèle sont  $C_0 = 168$  ppm,  $C_{\text{eq}} = 0,88$  ppm et  $k = 5,79 \cdot 10^{-7}$  m/s pour la saturation faible. Ces valeurs ne sont pas d'une grande précision car l'équilibre est quasiment atteint dès le deuxième point de mesure. La comparaison des valeurs de MTC déterminées pour le cobalt et pour le césium montre une cinétique sensiblement équivalente. En effet, la diffusion est principalement fonction de la taille de l'ion hydraté, or le césium et le cobalt possèdent un rayon ionique hydraté proche (l'ion  $\text{Cs}^+$  est « gros » en solution aqueuse par rapport à bon nombre d'ion monovalent de masse atomique plus faible, comme le

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

lithium). Le temps nécessaire à la sorption augmente cependant lorsque l'état initial est plus éloigné de l'état d'équilibre. Pour l'étude de la sélectivité du césium sur cette résine, un temps de contact de 3 heures est retenu.

### IV.1.3. Etude de la cinétique d'échange du lithium sur IRN 97H : impact de la neutralisation des H<sup>+</sup> libérés par la réaction d'échange d'ions

La différence dans ce protocole concernant l'échange du lithium est que les co-ions chlorures sont remplacés par des hydroxydes grâce à l'utilisation de lithine LiOH. L'impact de ce changement sur la réaction d'échange est double. Tout d'abord, l'équilibre de la réaction d'échange d'ions (121) est déplacé dans le sens de la libération des H<sup>+</sup> car ces derniers sont consommés par les ions hydroxydes (réaction (122)) présents dans la solution. De plus, cette réaction de neutralisation est totale et immédiate donc nous pouvons nous attendre à voir une sorption du lithium encore plus rapide que celle du césium.



Seule la saturation totale en lithium a été étudiée. Ainsi, un large excès de lithine (218,5 ppm<sub>Li</sub>) a été mis en contact de 0,5 gramme de résine pendant des durées variant de 10 minutes à 24 heures. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la figure 27. Comme dans le cas du cobalt, la résine étant totalement saturée, l'indétermination de 6 % sur la valeur de la capacité d'échange se traduit par une sorption supplémentaire de plus ou moins 10,8 ppm de lithium (ce qui est représenté par les barres d'erreurs sur la figure 27).

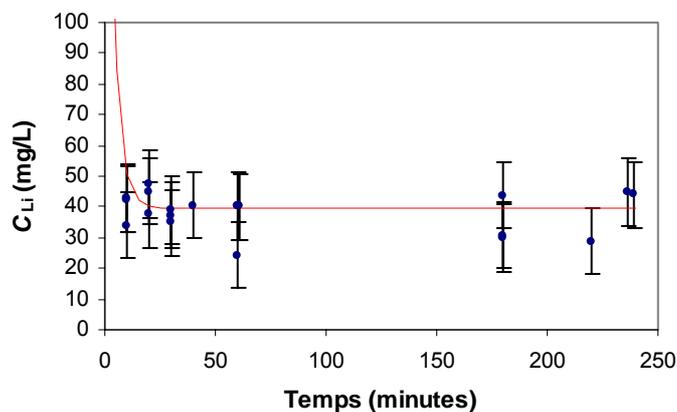


Figure 27. Cinétique de l'équilibre du lithium sur IRN 97H. Masse de résine = 0,5 g.  $C_0 = 218,5$  ppm. Evolution de la concentration du lithium en solution ( $C_{\text{Li}}$ ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'erreurs sont dues à l'indétermination sur la capacité d'échange.

La cinétique suit une loi similaire à celle du cobalt et du césium sur la résine IRN 97H. Les valeurs du modèle sont  $C_0 = 218,4$  ppm,  $C_{\text{eq}} = 39,3$  ppm et  $k \geq 8,50 \cdot 10^{-7}$  m/s. Ces valeurs ne sont pas d'une grande précision car l'équilibre est atteint dès les 10 premières minutes de contact. De plus, les incertitudes sont importantes puisque la résine est totalement saturée en lithium. Cependant, la cinétique de cet échange est substantiellement plus rapide que celle du

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

cobalt et du césium sur la même résine. Premièrement, les ions monovalents diffusent plus vite dans le film de Nernst entourant les grains de résine. Deuxièmement, la réaction de neutralisation des ions  $H^+$  libérés par la réaction est instantanée et totale. Ainsi, pour l'étude des sélectivités en batch, un temps d'agitation de 3 heures a été retenu.

Nous avons donc étudié la cinétique d'échange des ions cobalt, césium et lithium sur la résine IRN 97H. Cela nous a permis de déterminer le temps de contact nécessaire aux études d'équilibre réalisées par la suite. Bien que la cinétique d'échange du nickel n'ait pas été étudiée ici, nous réaliserons des expériences d'équilibre avec cet élément en considérant que son comportement est proche du cobalt car il s'agit également d'un ion divalent.

Aucune étude de cinétique n'a été conduite sur la résine ARC 9654 car **les temps de contact de 3 heures déterminés grâce à l'étude précédente sur la résine IRN 97H sont largement surestimés par rapport aux temps nécessaires à l'atteinte de l'équilibre**. En effet, la résine ARC 9654 est de type macroporeuse, or ce type de résine est vendu comme permettant d'obtenir de meilleures cinétiques d'échange. **Ainsi le temps de contact pour l'ensemble des études de l'équilibre sera de trois heures pour les deux résines.**

Tableau 8. Tableau récapitulatif des cinétiques de sorption.

Système	$E_A$	Cinétique la plus lente	$C_0$ (ppm)	$C_{eq}$ (ppm)	$k \cdot 10^7$ m/s
$Co^{2+}$ - 97H	0,002	40 min	1,3	$\leq 0,03$	5,69
$Co^{2+}$ - 97H	$\approx 1$	15 min	140	68,7	1,94
$Li^+$ - 97H	$\approx 1$	10 min	218,4	39,3	$\geq 8,50$
$Cs^+$ - 97H	0,048	10-20 min	168	0,88	5,79
$Ni^{2+}$ - 97H		idem Co	/	/	/

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

L'étude des sélectivités des deux résines IRN 97H et ARC 9654 pour les quatre éléments cobalt, nickel, césium et lithium a été effectuée en suivant un protocole en batch. 0,5 gramme de résine humide centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes ont été ajoutés à 50 millilitres de solution de concentration variable en ions à échanger. La solution est alors vigoureusement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté pendant 3 heures puis la résine et la solution sont prélevées dans une seringue et filtrées afin d'arrêter l'échange d'ions. Une partie de la solution est alors dosée en ICP-AES ou en ICP-MS, tandis que l'autre partie est placée dans un bain thermostaté à 20°C afin d'en mesurer le pH. Ce protocole a été mis au point progressivement en veillant à diminuer autant que faire se peut les sources d'incertitudes qui sont nombreuses et ont un fort impact sur les résultats obtenus. Les améliorations successives du protocole apportées au cours de ce travail seront présentées au fil de la discussion.

### IV.2.1. Etude des échanges binaires sur les résines ARC 9654 et IRN 97H

Tout d'abord, les sélectivités de ces résines pour les quatre éléments étudiés dans ce travail ont été déterminées à l'aide du protocole présenté ci-dessus et Annexe IV. Les différentes saturations étudiées sont en général reproduites trois fois afin de vérifier la répétabilité des mesures et de pouvoir éliminer, le cas échéant, un point aberrant. Les éléments étudiés sont introduits sous leur forme chlorure excepté le lithium qui est initialement sous forme de lithine. De plus, l'accent est mis sur la recherche d'un maximum de pureté des produits utilisés afin de bien rester dans l'étude d'échanges binaires (cf Annexe IV). La spéciation des éléments est très simple car les ions libres  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Li}^+$  sont les formes majoritaires en solution. La spéciation théorique calculée avec CHESS (pour un pH de la solution égal à 3) montre que moins de 1 % du stock total de cobalt et de césium est présent sous la forme chlorure aqueux  $\text{CsCl}(\text{aq})$  et  $\text{CoCl}^+$ . L'espèce  $\text{NiCl}^+$  ne se forme que dans des proportions inférieures à 0,5 %. Le reste des stocks totaux de ces éléments se trouve sous la forme d'ions libres. Cette répartition entre les deux formes dissoutes est approximée, dans le cadre de l'étude expérimentale, par une spéciation sous la forme 100 % d'ions libres.

#### IV.2.1.1. Etude de l'échange du chlorure de nickel

Des saturations de la résine s'étendant de  $x_{\text{Ni}} = 0,025$  à  $x_{\text{Ni}} = 0,76$  ont été obtenues par mélange d'environ 0,5 gramme de résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes à des solutions de concentrations initiales en chlorure de nickel de plus en plus importantes (de 35 à 640  $\text{ppm}_{\text{Ni}}$ ), obtenues par dilution d'une solution mère ayant une concentration de 1377  $\text{ppm}_{\text{Ni}}$ . Chaque point expérimental a été répété trois fois pour la courbe correspondant à la résine macroporeuse ARC 9654. La courbe correspondant à la résine de type gel IRN 97H a été effectuée avec une seule série de points et a été confirmée en trois saturations différentes par des répétitions d'un même système. Sur la figure 28, le logarithme du coefficient de sélectivité corrigé, calculé selon l'équation (22), est représenté en fonction de la fraction molaire, calculée selon l'équation (14). Nous avons choisi de représenter les échanges dans le formalisme de Vanselow car les modèles qui seront appliqués aux courbes expérimentales se basent sur cette description.

La première conclusion à tirer de la figure 28 est que l'acidification du milieu réactionnel au fur et à mesure de la saturation de la résine implique une plus grande concurrence entre la sorption des  $\text{Ni}^{2+}$  et celle des  $\text{H}^+$ . Ainsi, il devient de plus en plus difficile pour le nickel de pénétrer dans la résine pour la saturer. C'est la raison pour laquelle la saturation maximale pour ces expériences ne dépasse pas 76 %. Cet effet est une conséquence du protocole d'étude en batch choisi.

Deuxièmement, le coefficient de sélectivité corrigé n'est pas constant au fur et à mesure de la saturation de la résine en nickel. Conformément à la plupart des études portant sur ce domaine, la sélectivité diminue lorsque le nickel sature la résine. Qualitativement, cela peut se comprendre par le fait qu'il y a des différences de gonflement de la résine selon le contre-ion majoritaire dans la résine [Helfferich, 1962]. Bien que cet effet soit négligé dans le traitement quantitatif, il explique en partie la sélectivité. De plus, les énergies d'interaction des ions entre eux et avec la matrice vont changer selon le contre-ion et donc vont agir sur la sélectivité. A

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

ces phénomènes se rajoute, pour les ions divalents, l'énergie nécessaire au réarrangement des contre-ions au sein de la résine afin de rendre disponible deux groupements échangeurs sous forme  $H^+$  côte à côte. Ceci pourrait expliquer la tendance à l'inflexion de la courbe pour les plus fortes saturations de la résine. Cet effet est plus marqué pour la résine macroporeuse, qui est un peu plus réticulée. Or, de manière générale, le coefficient de sélectivité varie plus pour des résines plus fortement réticulées. En revanche, la sélectivité de la résine de type gel pour le nickel est presque constante.

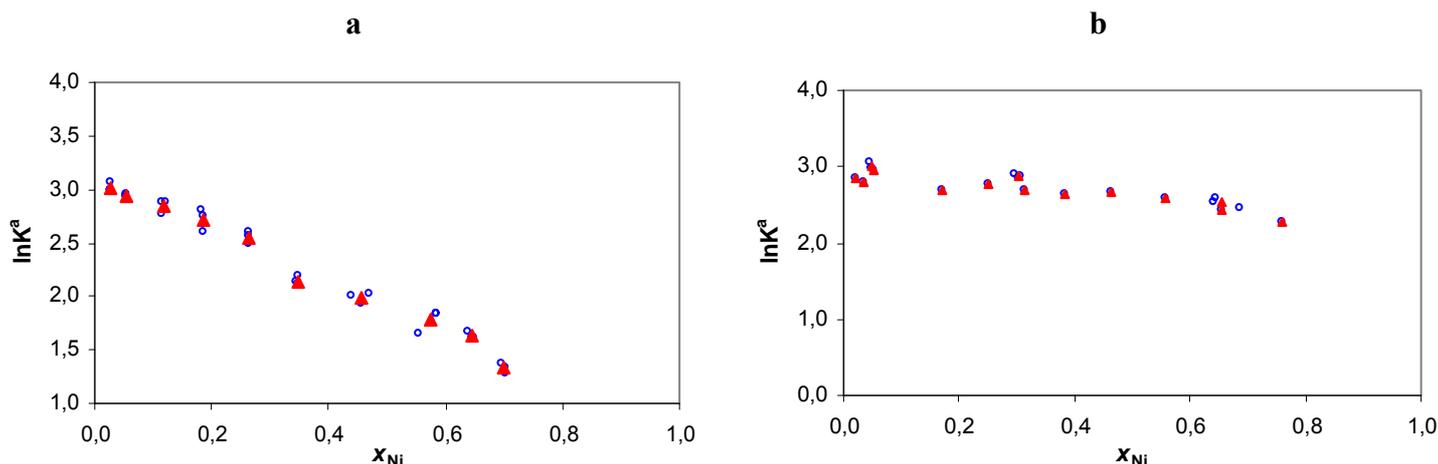


Figure 28. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.

De plus, les points pour lesquels la saturation de la résine est inférieure à 10 % ont été acquis en rajoutant 0,1 millilitre d'acide chlorhydrique à 30 % en volume à la solution initiale (HCl Suprapur pour ne pas perturber l'échange binaire). Ainsi, le pH d'équilibre de la réaction est plus bas que ce qu'il aurait été s'il n'y avait eu que du nickel (environ 1,7 au lieu d'environ 2,3), ce qui entraîne une moindre sorption de nickel. En conséquence, la concentration peut être détectée en ICP-AES sans avoir recours à l'ICP-MS, ce qui évite des problèmes de compatibilité des mesures effectuées avec ces deux techniques. De plus, cela permet de diminuer le rapport entre concentration initiale et concentration d'équilibre  $C_i/C_{eq}$  de 100 000 à 1000 et ainsi d'écartier les problèmes de pollution de la solution finale par la solution initiale. En effet, nous supposons que des fractions de goutte de solution initiale restées fixées au couvercle retombent dans le milieu réactionnel lors de l'ouverture du bécher pour prélever la solution dans la seringue. Il suffit de 0,001 millilitre de solution initiale à 100 ppm diluée dans 50 millilitres d'eau pure pour donner une concentration de 1 ppb, sachant que, sans le protocole d'acidification, les concentrations d'équilibre pour les points à  $x_{Ni} \leq 0,1$  sont inférieures à 20 ppb (cf figure 29).

Enfin, le point de saturation  $x_{Ni} = 0,76$  a été acquis en plongeant la résine dans un batch de 100 millilitres à 350 ppm<sub>Ni</sub>. Ceci permet d'avoir une plus grande quantité de nickel à échanger et de diluer l'acide relargué lors de l'échange.

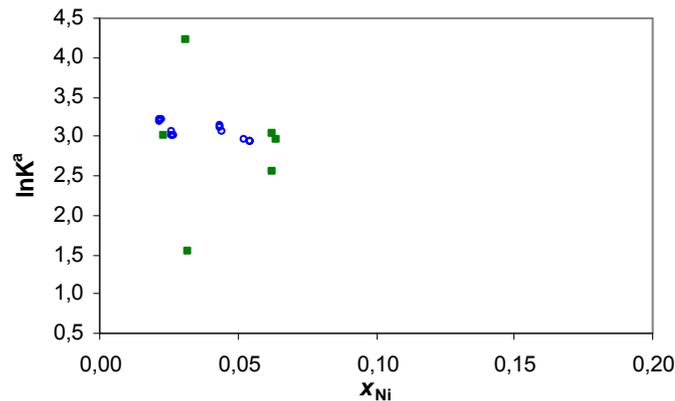


Figure 29. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Zoom sur les faibles saturations. Les ronds sont obtenus avec le protocole d'acidification, les carrés selon le protocole « classique ».

L'application de la formule d'Argersinger (équation (26)) permet de calculer la constante thermodynamique de cet échange. Cependant, il faut au préalable connaître la variation du coefficient de sélectivité sur la totalité de la plage de saturation de la résine par l'élément nickel. Pour ce faire, il est nécessaire d'extrapoler la courbe obtenue expérimentalement jusqu'aux saturations extrêmes  $x_{Ni} = 0$  ou 1. Nous avons pensé, dans un premier temps, à utiliser le modèle TPM qui a été développé afin de bien ajuster les isothermes de sorption, sans forcément avoir de bases physiques très développées (cf III.2.3.1). Cependant, le modèle des solutions régulières permet de déterminer avec plus de précision la valeur de la constante thermodynamique (cf V.2). Dans ce modèle, pour un échange binaire, il y a un paramètre  $W_{ij}^G/RT$  d'interaction entre les deux contre-ions sorbés par la résine et un paramètre correspondant à la valeur de la constante thermodynamique. Ainsi, lors de l'ajustement des courbes de variation de la sélectivité, ces deux valeurs sont déterminées simultanément. Nous n'avons donc plus besoin de la méthode de calcul d'Argersinger, si ce n'est afin de comparer les valeurs de la constante thermodynamique obtenue soit par ajustement des courbes soit par intégration graphique de ces mêmes courbes.

Le modèle des solutions régulières est appliqué aux points expérimentaux grâce à un algorithme de moindres carrés pondérés (encore appelée méthode du « khi-deux »). En effet, les incertitudes expérimentales sont de plus en plus grandes lorsque la résine se sature en nickel. Afin de donner un poids relatif à chaque mesure, c'est-à-dire donner plus de « marge de manœuvre » à l'équation d'ajustement lorsque les incertitudes sont importantes, nous avons utilisé cet algorithme. Pour cela, le logiciel Gnuplot<sup>3</sup> a été utilisé et le poids de chaque point est calculé comme étant l'inverse de l'incertitude totale, selon l'axe des ordonnées, élevée au carré. Ainsi, la différence quadratique entre la valeur mesurée et la valeur estimée selon le modèle est comparée à la valeur quadratique de l'incertitude sur la mesure de la valeur expérimentale. Cette régression non linéaire consiste en réalité à minimiser l'écart quadratique entre courbes théorique  $y_{i,th}$  et expérimentale  $y_{i,exp}$  qui s'exprime ainsi :

<sup>3</sup> <http://www.gnuplot.info>

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{i,exp} - y_{i,th})^2}{\sigma^2} \quad (123)$$

L'incertitude globale sur les points de mesure est obtenue par la somme des incertitudes provenant de chaque paramètre expérimental mesuré (pH, concentration initiale et finale, CE). Le détail du calcul de ces incertitudes est exposé en Annexe V et le résultat global est seul présenté ici. Bien que la répétabilité des points expérimentaux soit bonne (cf figure 29), les incertitudes, qui sont intrinsèquement liées au protocole utilisé, sont importantes. L'illustration graphique de l'application du modèle des solutions régulières est présentée sur la figure 30. La régression non linéaire a été effectuée sur les points expérimentaux mais, dans un souci de clarté, seules les moyennes des trois répétitions et leurs incertitudes sont présentées ainsi que la courbe de variation de la sélectivité selon le modèle des solutions régulières.

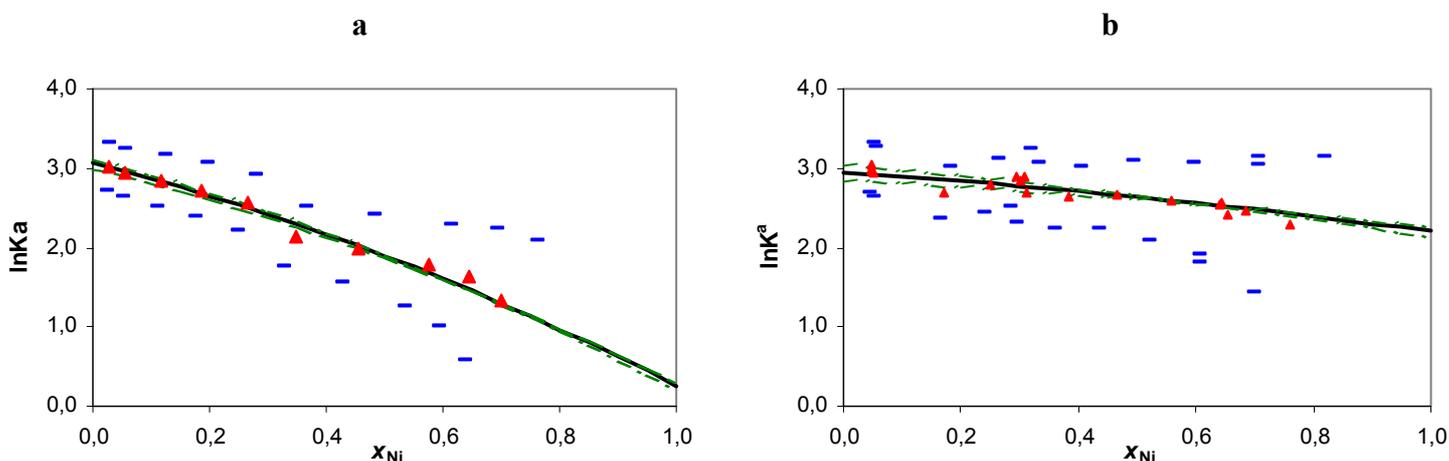


Figure 30. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Application du modèle des solutions régulières et incertitudes globales. Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de  $\ln K$  et  $W^G$  par le modèle des solutions régulières.

Les constantes thermodynamiques ainsi déterminées sont respectivement égales à  $2,13 \pm 0,03$  et  $2,70 \pm 0,04$  pour les résines ARC 9654 et IRN 97H. Les incertitudes liées à la détermination de ces constantes sont données par le logiciel Gnuplot à un  $\sigma$  près. L'indétermination sur la qualité de l'ajustement des points expérimentaux est présentée graphiquement par deux courbes enveloppes tracées en vert. Comme nous l'avons déjà exposé, les seules tables de constantes d'échange publiées sont celles de Bonner *et coll* [Bonner, 1957]. Cependant, les coefficients stœchiométriques utilisés par cette équipe ne correspondent pas à notre étude et ont une influence sur la valeur numérique de la constante d'échange. La stœchiométrie doit être prise en compte comme exposé dans l'équation (38) :

$${}^B_A K_{V/GT} = \left( {}^B_A K_{Bonner} \right)^{z_A z_B} \quad (38)$$

Les valeurs de cette équipe sont données pour une résine polystyrène sulfonate (DOWEX 50) de type gel réticulée à 8 % et 16 % de DVB et sont respectivement égales, après

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

---

transformation selon l'équation (38), à 2,74 et 2,81. La valeur trouvée pour la résine de type gel IRN 97H est proche de la valeur basse de cette fourchette, ce qui semble normal vu que son taux de réticulation est de 10 %. Bien que la résine utilisée par Bonner *et coll.* soit du type polystyrène sulfonate, il y a des petites différences avec la résine IRN 97H (elle-même polystyrène sulfonate). De plus, les valeurs de Bonner ont été acquises dans les années 1950 sans la précision des mesures d'aujourd'hui et avec une connaissance limitée de l'activité des ions en solution aqueuse. Enfin, une grande partie des résultats des constantes thermodynamiques déterminées par cette équipe a été calculée à l'aide de la règle des triangles. Par exemple, la sélectivité du nickel vis-à-vis de l'hydrogène a été étudiée par ces auteurs mais il ressort de leurs résultats que la méthode employée apporte un phénomène d'hystérésis à la courbe de variation de la sélectivité en fonction de la fraction molaire en nickel [Lowen, 1951]. La valeur qui est retenue par ces auteurs provient de la combinaison des échanges  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+$ . Par ailleurs les auteurs assignent une valeur de sélectivité de 1 pour l'échange du lithium sur la résine DOWEX 50 donc les valeurs doivent être transformées par la règle des triangles à l'aide de la valeur de la constante thermodynamique de l'échange  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  [Bonner, 1954b].

En revanche, la valeur de la constante de la résine macroporeuse est nettement en dessous des valeurs de la littérature. En effet, bien que son taux de réticulation soit égal à 12 %, sa forme macroscopique différente pourrait avoir une influence sur la configuration des sites d'échange et la distance entre plus proches voisins au sein du réseau macromoléculaire. A l'heure actuelle, nous ne savons pas si une résine macroporeuse possède la même microstructure qu'une résine de type gel avec plus de « trous » dus aux agents porogènes introduits lors de la fabrication. Si tel est le cas, les résines devraient avoir des comportements similaires pour des taux de réticulation équivalents. Cependant, une deuxième interrogation concernant le taux de réticulation est soulevée : s'agit-il d'un pourcentage en masse de la résine finale ou bien de la composition du mélange de polymérisation ? Selon nos résultats, une résine macroporeuse réticulée à 12 % de DVB ne serait pas similaire à une résine de type gel possédant le même taux de réticulation. Les échanges ne sont donc pas comparables avec une résine de type gel. Il n'y a pas d'études disponibles dans la littérature permettant de comparer notre valeur avec une constante d'échange déjà publiée. D'ailleurs, nous observons que la sélectivité varie nettement plus sur cette résine macroporeuse que sur la résine de type gel, ce qui confirme cette différence de comportement selon la forme physique de la résine.

### IV.2.1.2. Etude de l'échange du chlorure / nitrate de cobalt

Des saturations de la résine s'étendant de  $x_{\text{Co}} = 0,02$  à  $x_{\text{Co}} = 0,81$  ont été obtenues par mélange de masse connue de résine (environ 0,5 gramme centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes) à des concentrations initiales en cobalt de plus en plus importantes (de 30 à 775 ppm<sub>Co</sub>). Le cobalt a été introduit sous forme de chlorure pour l'étude de la sélectivité d'IRN 97H et sous forme de nitrate pour l'étude d'ARC 9654. Les concentrations initiales ont été obtenues par dilution d'une solution mère à 1400 ppm, les systèmes ont été répétés trois fois pour l'étude de la résine ARC 9654 et le protocole d'acidification décrit précédemment pour le nickel a été appliqué pour les saturations inférieures à 10 %. Les deux saturations extrêmes de la résine IRN 97H ont été acquises avec des batch de 100 millilitres de solutions de cobalt à 320 et

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

390 ppm<sub>Co</sub>. Le protocole expérimental détaillé ainsi que les points expérimentaux sont donnés en annexe. Sur la figure 31, le logarithme du coefficient de sélectivité corrigé est représenté en fonction de la fraction molaire.

La différence de co-ions entre les deux expériences n'apporte pas d'indétermination supplémentaire et a été effectuée en raison de commodités expérimentales. En effet, précédemment à ces études, la courbe de sélectivité d'ARC 9654 pour le cobalt a été acquise avec le chlorure et le nitrate de cobalt selon un protocole de pesée de la résine moins fiable que celui exposé au chapitre II. Les résultats ne montraient pas de changement de comportement de la sorption du cobalt. Ceci est cohérent avec les études de spéciation qui nous montrent que le cobalt est presque entièrement sous sa forme ionique libre  $\text{Co}^{2+}$  dans les conditions opératoires rencontrées.

A l'instar de ce qui a déjà été observé pour le nickel, la sélectivité de la résine macroporeuse pour le cobalt décroît à mesure que cette dernière se sature en cobalt et la sélectivité de la résine de type gel IRN 97H est presque constante. Deuxièmement, la compétition entre les ions  $\text{H}^+$  relargués par l'échange et les ions  $\text{Co}^{2+}$  empêche une saturation totale de la résine par le cobalt. Cependant, nous pouvons constater l'extension du domaine de saturation lors de l'échange dans un batch de 100 millilitres. Cette méthode n'a cependant pas été généralisée car elle augmente les incertitudes expérimentales.

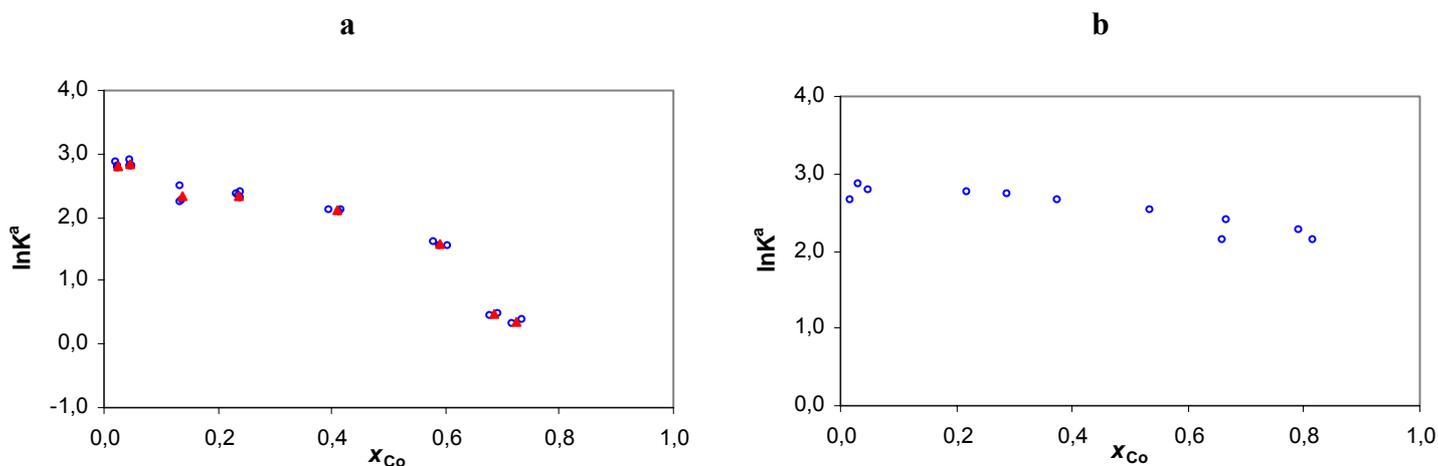


Figure 31. Echange du chlorure / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.

Le modèle des solutions régulières a été appliqué à ces deux courbes afin de déterminer les constantes thermodynamiques d'échange et de les comparer aux valeurs de Bonner corrigées de la stœchiométrie de la réaction de définition. Sur la résine DOWEX 50, les constantes d'équilibres thermodynamiques corrigées sont égales à 2,64 et 2,68 pour des taux de réticulation de 8 et 16 % de DVB. Les constantes thermodynamiques déterminées expérimentalement sont respectivement égales à  $1,88 \pm 0,06$  et  $2,58 \pm 0,04$  pour les résines ARC 9654 et IRN 97H. L'indétermination sur la qualité de l'ajustement des points expérimentaux est présentée graphiquement par deux courbes enveloppes tracées en vert (cf figure 32).

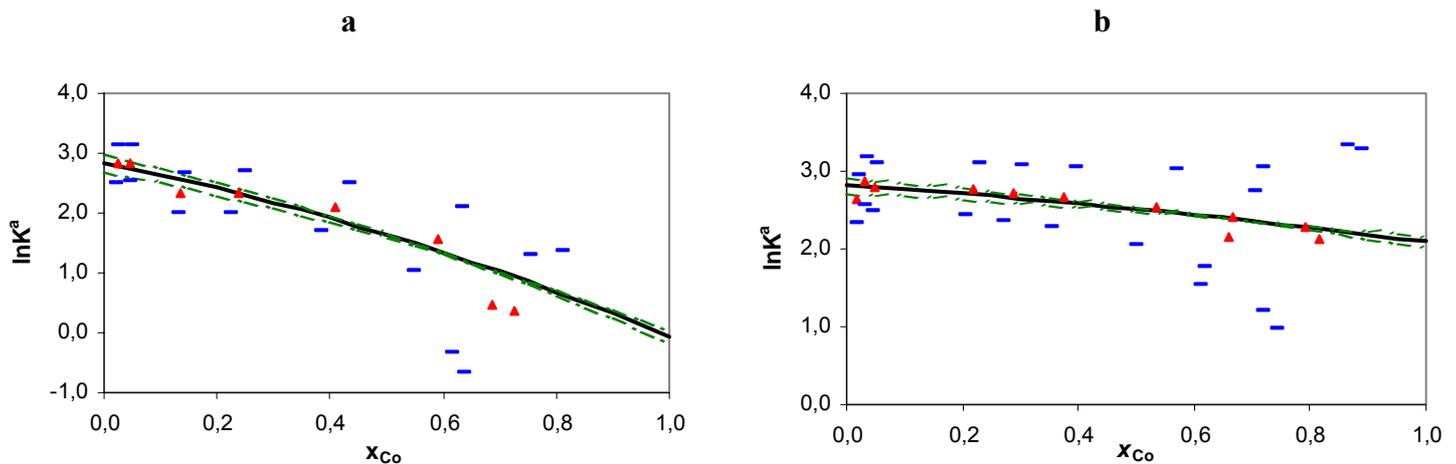


Figure 32. Echange du chlorure / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de  $\ln K$  et  $W^G/RT$  par le modèle des solutions régulières.

La valeur trouvée pour la résine de type gel IRN 97H est en accord, aux incertitudes de mesures près, avec les données de la littérature tandis que la constante thermodynamique de l'échange est nettement plus faible pour la résine macroporeuse. Encore une fois, il n'est pas possible de comparer notre valeur à des données de la littérature qui s'est très majoritairement attachée à l'étude des résines de type gel.

### IV.2.1.3. Etude de l'échange du chlorure de césium

Des saturations de la résine s'étendant de  $x_{Cs} = 0,05$  à  $x_{Cs} = 0,80$  ont été obtenues par mélange de masse connue de résine (environ 0,5 gramme centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes) à des concentrations initiales en chlorure de césium s'étendant de 250 à 3100 ppm<sub>Cs</sub>, obtenues par dilution de solutions mères à 6600 et 6900 ppm. Chaque système est répété trois fois et un protocole de « double batch » a été mis en œuvre afin de saturer le plus possible la résine en césium. Ceci consiste à saturer une première fois la résine jusqu'à des niveaux de l'ordre de  $x_{Cs} = 0,54$  puis à replonger cette résine dans un nouveau batch de césium afin d'aller plus loin dans la saturation de la résine. Ce protocole a été appliqué à l'étude de la résine IRN 97H uniquement. Le protocole expérimental détaillé ainsi que les points expérimentaux sont donnés en annexe. Sur la figure 33, le logarithme du coefficient de sélectivité corrigé est représenté en fonction de la fraction molaire.

Le point d'arrêt concernant la saturation de la résine dû à la compétition avec les ions  $H^+$  relargués lors de l'échange ionique est encore plus marqué pour le césium que pour les ions divalents  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . L'effet d'électrosélectivité déjà exposé (cf III.1) est bien moindre pour les ions monovalents que pour les divalents donc l'équilibre est globalement moins favorable à la sorption des ions monovalents. Le protocole du double batch permet en partie de passer outre cette limitation en étendant le domaine d'étude.

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

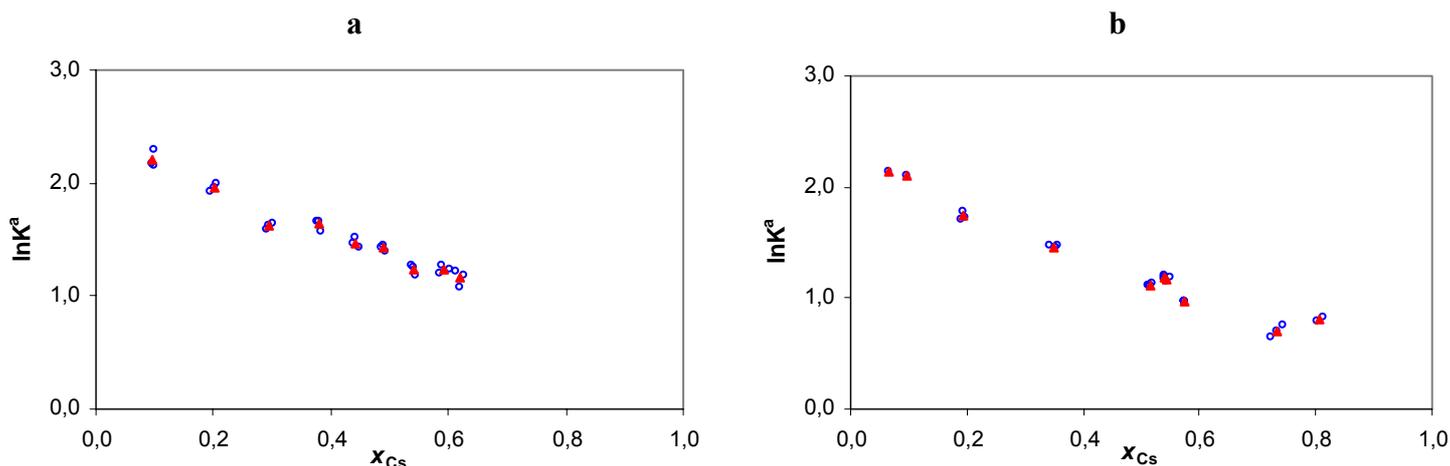


Figure 33. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.

Par ailleurs, la variation de la sélectivité est beaucoup plus importante pour le césium que ce qui a été mis en évidence pour le cobalt et le nickel. En effet le logarithme du coefficient de sélectivité varie d'environ 1,5 unités de logarithme népérien sur une plage de saturation s'étendant de 0 à 80 % pour la résine de type gel et varie d'un peu plus d'une unité pour une plage de saturation allant de 0 à 60 % sur la résine macroporeuse.

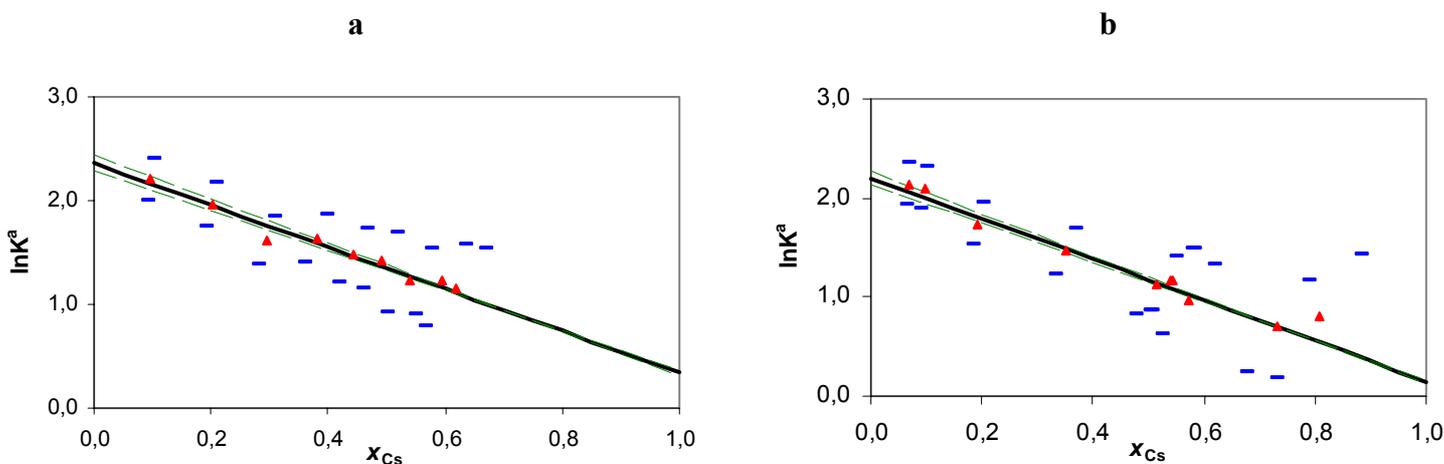


Figure 34. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de  $\ln K^e$  et  $W^G/RT$  par le modèle des solutions régulières.

Afin de déterminer la valeur de la constante thermodynamique de l'échange à partir des données expérimentales, le modèle des solutions régulières a été appliqué (cf figure 34). Dans le cas d'un échange homoivalent (*a fortiori* dans le cas d'un échange monovalent / monovalent), la modélisation se fait à l'aide d'une droite (cf V.2.4). Or, les points expérimentaux présentés à la figure 33 semblent être bien alignés selon une droite de pente négative, ce qui confirme encore plus l'adéquation de ce modèle avec les phénomènes expérimentaux observés. Ceci nous permet également d'avoir une bonne confiance dans les

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

---

paramètres déterminés par régression aux moindres carrés malgré le domaine d'étude restreint pour la résine ARC 9654. En effet, il y a moins de degrés de liberté dans le système donc moins de points expérimentaux sont nécessaires afin d'avoir la même précision sur les paramètres.

Les valeurs des constantes thermodynamiques ainsi déterminées sont de  $1,35 \pm 0,03$  et  $1,18 \pm 0,02$  pour les résines ARC 9654 et IRN 97H respectivement. Elles sont à comparer aux valeurs de Bonner qui se situent entre 1,18 et 1,54 selon que la résine DOWEX 50 est réticulée à 8 % ou 16 % de DVB. Comme nous sommes dans le cas d'un échange 1 : 1, les valeurs de cette équipe sont directement comparables car la stœchiométrie de la réaction de définition est la même. La constante thermodynamique de la résine de type gel se situe dans la borne basse des valeurs de la littérature comme pour les deux autres éléments étudiés ici alors que la valeur de la constante de la résine macroporeuse est plus élevée que celle de la résine gel contrairement à ce qui été observé précédemment.

Que ce soit sur l'une ou l'autre des résines, le césium possède un coefficient de sélectivité fortement dépendant de la quantité de césium déjà incorporée au sein du réseau macromoléculaire. Ainsi, cet élément possède un comportement qui dévie notablement de l'idéalité.

### IV.2.1.4. Etude de l'échange de l'hydroxyde de lithium

L'étude de la sélectivité des résines pour le lithium a été menée avec de l'hydroxyde de lithium (ou lithine) LiOH, ce qui permet d'atteindre des plages de saturation allant de 0 à 100 %. La masse de résine introduite dans le milieu réactionnel est toujours de 0,5 gramme centrifugé à 2500 g pendant 5 minutes et les concentrations initiales (de 17 à 135 ppm<sub>Li</sub>) sont obtenues par dilutions d'une solution mère à 341 ppm. Chaque système est répété trois fois. Le changement de co-ion (des hydroxydes à la place des chlorures) implique un changement des réactions mises en jeu. En effet, les ions H<sup>+</sup> relargués au fur et à mesure de l'échange sont consommés par les ions hydroxydes de la solution selon une réaction de neutralisation. Les réactions sont rappelées ci-dessous :



Par ailleurs, l'utilisation de lithine implique une solution mère et des solutions initiales fortement basiques (le pH de la solution mère calculé à l'aide de CHESS est de 12,6). En conséquence, il y a un phénomène de carbonatation des solutions initiales relativement important. Une étude à l'aide du logiciel CHESS révèle que cette solution mère peut incorporer jusqu'à 0,04 mol/L de carbonates si elle se met à l'équilibre thermodynamique avec l'atmosphère dont la fugacité en CO<sub>2</sub> est fixée à 0,00034 (les ions bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et les ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> étant regroupés sous cette appellation « carbonates »). Cette valeur de carbonates dissous n'est pas réaliste car elle supposerait un équilibre thermodynamique parfait entre l'atmosphère et la solution basique alors que cette dernière est contenue dans une fiole en verre fermée à l'aide d'un bouchon en verre scellé avec du parafilm et placée au réfrigérateur. Ainsi, le contact avec l'atmosphère est fortement réduit même s'il n'est pas nul.

## **IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654**

---

De plus, aucune autre précaution particulière n'est prise afin d'éviter la carbonatation lors des manipulations car les béchers plastiques utilisés pour les expériences en batch sont poreux aux gaz (bien qu'ayant un bouchon vissant) et les opérations du protocole n'ont pas été conduites en boîte à gants. Ce choix implique donc qu'il y ait des carbonates dissous dans la solution initiale de lithine.

En conséquence, les carbonates dissous remplacent partiellement les hydroxydes dans le rôle de co-ions. Cependant, nous avons montré pour le cobalt que les co-ions sont « transparents » vis-à-vis de l'échange ionique (même comportement de la résine vis-à-vis du chlorure et du nitrate de cobalt) à condition qu'ils ne modifient pas la spéciation.

Ainsi, les carbonates dissous dans les solutions initiales en modifient le pH mais n'ont aucune influence sur la spéciation en solution aqueuse. En revanche, les carbonates dissous vont avoir un impact important sur la valeur de pH à l'équilibre comme expliqué ci-après.

Dans un premier temps, le temps de contact entre l'atmosphère et la solution aqueuse basique a été minimisé afin d'éviter une trop forte carbonatation du système. Le bécher réactionnel n'a été ouvert que pour prélever la solution finale et mesurer le pH. Cependant, les résultats obtenus montraient une très forte variabilité des sélectivités pour des systèmes identiques. Afin de comprendre d'où provenait cette variabilité, nous nous sommes intéressés à l'effet des carbonates sur le système étudié. Au fur et à mesure de l'échange, la solution aqueuse s'acidifie car les ions hydronium relargués par la résine consomment les ions hydroxydes apportés par la lithine. Ceci modifie l'équilibre de distribution des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  de la solution aqueuse au profit de la formation des ions bicarbonates  $\text{HCO}_3^-$  ainsi que d'acide carbonique dissous  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui est lui-même en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  gazeux. En supposant que l'enceinte formée par le bécher fermé est hermétique, la pression partielle en  $\text{CO}_2$  dans l'espace gazeux au-dessus de la solution augmente et dépasse donc la valeur de pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Ainsi, il y a plus d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissous et donc le pH de la solution est plus faible. Lors de l'ouverture du bécher, le  $\text{CO}_2$  s'échappe et la solution se remet en équilibre avec la pression partielle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Par le jeu des équilibres, une partie de l'acide carbonique de la solution est libéré, ce qui crée une remontée du pH vers des valeurs plus élevées. Par conséquent, la valeur du pH mesurée expérimentalement est plus grande que la valeur d'équilibre, ce qui amène à une valeur de  $\ln K^a$  plus faible. De plus, lors de la mesure du pH, la solution est en train de s'équilibrer avec l'atmosphère donc cela explique l'éclatement des résultats.

Une étude numérique à l'aide du logiciel CHESS a permis de vérifier ce phénomène. Le système est modélisé en fournissant les valeurs de pH et de concentrations en lithium mesurées expérimentalement. Le calcul est lancé en demandant au logiciel de faire la balance des charges sur les carbonates. On obtient ainsi les concentrations en ions carbonates, ions bicarbonates et acide carbonique ainsi que la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Cette dernière est systématiquement plus élevée que la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère exceptée pour les points où le pH final reste basique. Ce résultat valide qualitativement l'hypothèse de dégazage de dioxyde de carbone émise plus haut.

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

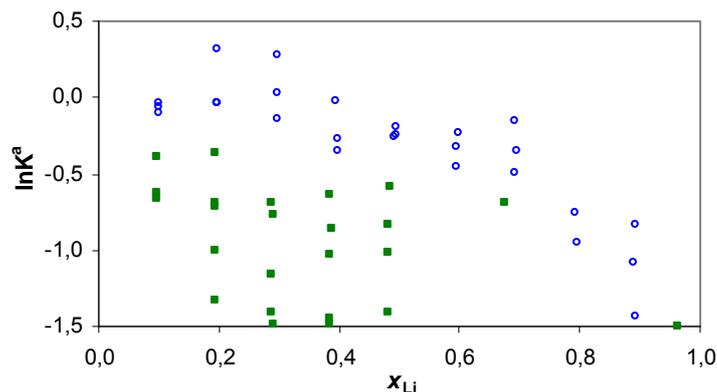


Figure 35. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H. Les carrés représentent l'ancien protocole d'étude, les ronds le protocole amélioré de mise à l'air des batch (les points expérimentaux correspondent à une mesure de masse de résine avant la mise en place de la centrifugation).

A la lumière de l'analyse qui vient d'être faite, un changement a été apporté au protocole d'étude. Afin d'assurer un contact optimal entre la solution aqueuse et l'atmosphère, les béchers sont uniquement recouverts d'un film plastique percé de trous. La solution basique initiale se carbonate donc de manière plus importante mais, lors de l'échange, la fugacité de  $\text{CO}_2$  en équilibre avec la solution aqueuse se maintient à  $3,4 \cdot 10^{-4}$ . Ainsi, le pH mesuré à la fin du temps de contact de 3 heures est égal au pH d'équilibre du milieu réactionnel. La comparaison entre les deux protocoles est tracée sur la figure 35.

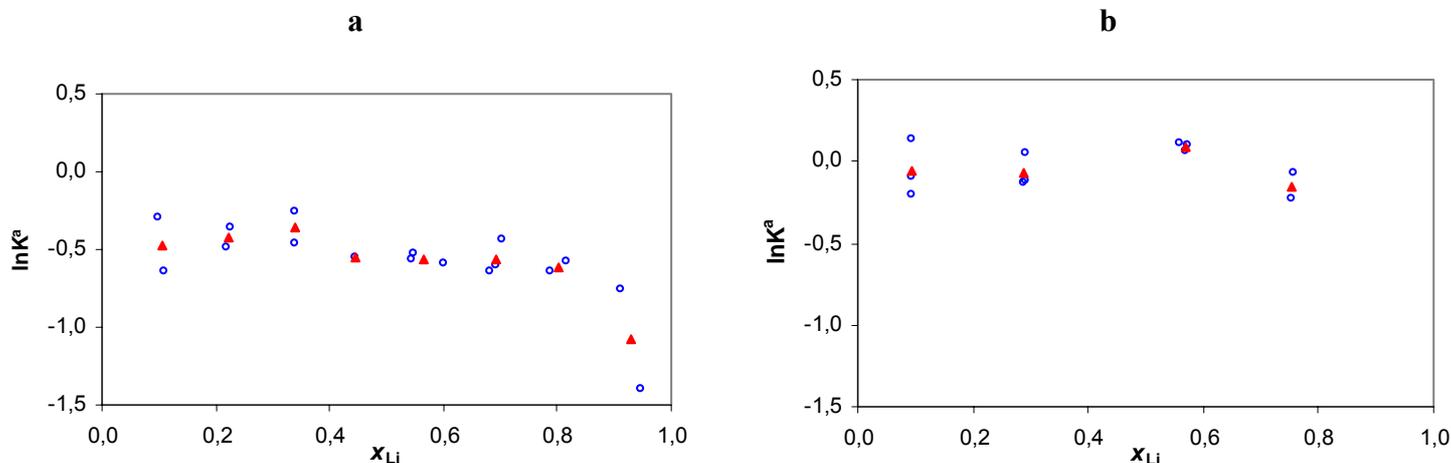


Figure 36. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.

Le nouveau protocole expérimental détaillé ainsi que les points expérimentaux sont donnés en annexe. Sur la figure 36, le logarithme du coefficient de sélectivité corrigé est représenté en fonction de la fraction molaire.

La variation du coefficient de sélectivité est nulle sur la résine de type gel et peu importante sur la résine macroporeuse. En revanche, les points expérimentaux pour lesquels la saturation en lithium est proche de 1 connaissent une très forte variabilité et une mauvaise répétabilité.

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

Ceci s'explique par le fait que le calcul du coefficient de sélectivité fait appel à une division par la fraction molaire de l'hydrogène qui tend vers 0, donc la valeur du coefficient de sélectivité tend vers une valeur infinie lorsque  $x_{Li}$  tend vers 1. Comme les incertitudes expérimentales sont importantes pour ces points expérimentaux, les valeurs numériques sont trop peu précises pour permettre une bonne détermination de la sélectivité. Par ailleurs, nous observons une moindre répétabilité de tous les systèmes étudiés, ceci provenant très probablement du protocole d'étude. En effet, les pH d'équilibre mesurés sont proches de ceux de l'eau ultrapure carbonatée (de l'ordre de 5,6). Or, à ces valeurs, le pH est influencé fortement par de petites variations des concentrations en hydroxydes, hydronium ou encore carbonates. Ainsi, les mesures de pH sont intrinsèquement moins précises et influent sur l'incertitude globale.

Afin de déterminer la valeur de la constante thermodynamique de l'échange à partir des données expérimentales, le modèle des solutions régulières a été appliqué (cf figure 37).

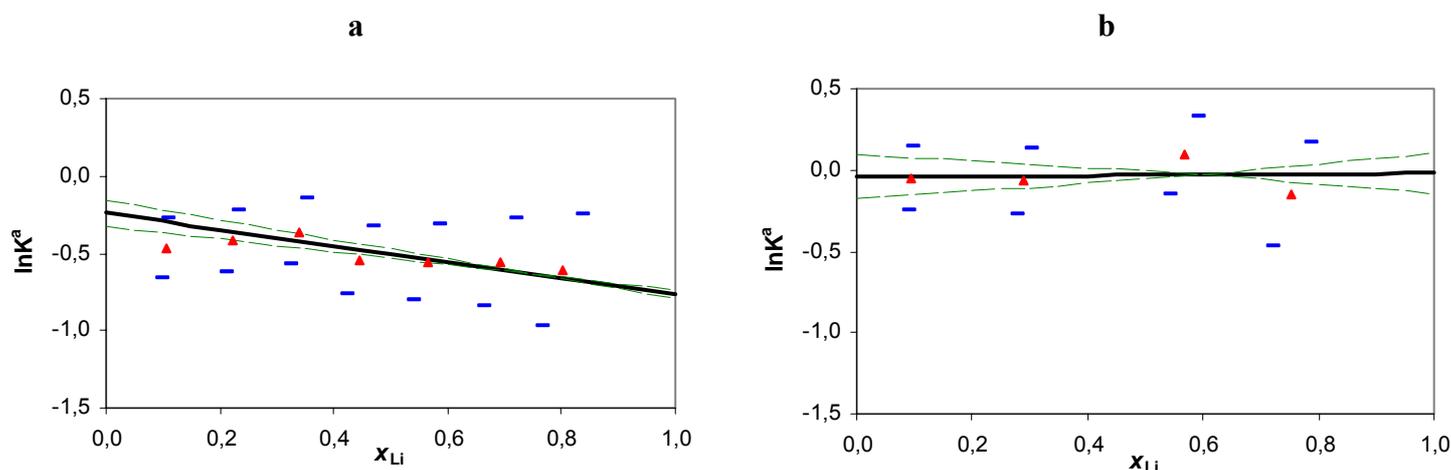


Figure 37. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de  $\ln K$  et  $W^G/RT$  par le modèle des solutions régulières.

Les valeurs des constantes thermodynamiques ainsi déterminées sont de  $-0,50 \pm 0,03$  et  $-0,03 \pm 0,05$  pour les résines ARC 9654 et IRN 97H respectivement. Elles sont à comparer aux valeurs de Bonner qui se situent entre -0,23 et -0,37 selon que la résine DOWEX 50 est réticulée à 8 % ou 16 % de DVB. La sélectivité du lithium est inférieure à 1 ce qui veut dire que, dans l'ordre d'affinité des résines, le lithium est moins bien retenu que l'hydrogène. Ceci est une conclusion classique pour les résines de type polystyrène sulfonate. En revanche, la constante de l'échange de la résine IRN 97H est plus élevée que celles renseignées dans la littérature. Ceci est peut être dû à la faible qualité des points expérimentaux obtenus sur cette résine. En effet, ils présentent une variabilité importante et le point à  $x_{Li} = 0,6$  semble trop élevé par rapport aux tendances générales de décroissance du coefficient de sélectivité avec la saturation de la résine. Par ailleurs, sur cette résine, la régression linéaire s'est effectuée selon un algorithme de moindres carrés simples sinon nous rencontrions des problèmes d'ajustement des points expérimentaux.

### Représentation des isothermes de sorption

Une étude du CEA sur le comportement du lithium vis-à-vis de la résine ARC 9654 a été menée récemment [Ly, 2007]. Dans cette étude, le modèle proposé par Ly est appliqué. Selon cet auteur, le modèle propose une extension/généralisation des modèles proposés par Vanselow, Gaines-Thomas et Gapon. Il consiste à décrire la résine comme une surface électriquement chargée dont le nombre de sites d'adsorption n'est pas connue *a priori*. Ainsi, cet auteur considère une distribution des sites d'échanges se comportant de manière idéale. Dans le cas de l'échange du lithium, il suffit de considérer un seul site d'échange dont le coefficient de sélectivité s'exprime :

$${}_{\text{H}}^{\text{Li}}K^* = \frac{\overline{C_{\text{Li}}}C_{\text{H}}\gamma_{\text{H}}}{C_{\text{H}}C_{\text{Li}}\gamma_{\text{Li}}} \quad (124)$$

En regroupant la somme des concentrations des ions sorbés au sein du terme  $\text{CE} = \overline{C_{\text{Li}}} + \overline{C_{\text{H}}}$ , nous obtenons une équation donnant l'évolution de la concentration de lithium fixé par la résine en fonction des concentrations mesurées en solution à l'équilibre :

$$\overline{C_{\text{Li}}} = \frac{\text{CE}}{1 + \frac{10^{-(pH + \log C_{\text{Li}} + \log \gamma_{\text{Li}})}}{{}_{\text{H}}^{\text{Li}}K^*}} \quad (125)$$

Ainsi, à partir des données expérimentales, la courbe  $\overline{C_{\text{Li}}} = f(X = pH + \log(a_{\text{Li}}))$  est tracée et elle nous permet de déterminer conjointement la valeur de la capacité d'échange CE ainsi que la valeur du coefficient de sélectivité  ${}_{\text{H}}^{\text{Li}}K^*$ , qui est égale ici à la constante thermodynamique car les sites d'échanges se comportent de manière idéale. Nous avons acquis des points expérimentaux additionnels à l'aide de concentrations initiales en lithine allant jusqu'à 1750 ppm<sub>Li</sub>. Ceci n'a été effectué que pour la résine macroporeuse ARC 9654. La représentation graphique des résultats de l'échange du lithium selon ce modèle ainsi que l'ajustement de la courbe obtenue selon l'équation (125) à l'aide d'une régression non linéaire aux moindres carrés sont présentés sur la figure 38. L'ajustement de la courbe expérimentale permet de déterminer la valeur de la constante thermodynamique de cet échange,  $\ln {}_{\text{H}}^{\text{Li}}K^* = -0,43 \pm 0,07$ , ainsi que la capacité d'échange de la résine ARC 9654,  $\text{CE} = 2,16 \pm 0,03$  meq/g. Ces valeurs sont à comparer à celles déterminées par Ly qui sont  $\ln {}_{\text{H}}^{\text{Li}}K^* = -0,29 \pm 0,03$  et  $\text{CE} = 5,45 \pm 0,03$  meq/g<sub>sec</sub>. L'état de référence de la résine choisi par l'auteur est une résine sèche. Cependant, aucune indication sur le taux d'humidité exact n'est disponible dans l'étude donc nous considérons que la résine est totalement sèche. La capacité d'échange peut ainsi être ramenée par gramme humide selon le protocole de centrifugation en considérant un taux d'humidité de la résine de 0,576. La valeur déterminée par Ly *et coll.* serait alors de  $\text{CE} = 2,31 \pm 0,01$  meq/g<sub>humide</sub>. L'ordre de grandeur de valeur de la capacité d'échange est respecté mais elle ne se compare pas très bien avec la valeur déterminée au chapitre II qui nous sert de référence (car l'état de la résine y est bien connu et contrôlé).

La valeur de la constante thermodynamique expérimentale est relativement cohérente avec celle déterminée à l'aide des solutions régulières mais est entachée d'une plus grande incertitude ( $\pm 0,07$  au lieu de  $\pm 0,03$ ). D'autre part, la capacité d'échange déterminée est

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

inférieure à celle obtenue par les autres protocoles présentés au chapitre II (2,16 au lieu de 2,23 meq/g). Nous trouvons donc des valeurs inférieures à celles déterminées précédemment et nous pouvons aussi observer sur la figure 38 que la quantité de lithium sorbée tend à diminuer lorsque la concentration initiale augmente. Cet effet n'a pas pu être clairement expliqué jusqu'à présent. Il ne s'agit pas de sorption de composés moléculaires LiOH aqueux car ceci aurait eu tendance à faire augmenter la quantité de lithium sorbée.

L'un des inconvénients majeurs de cette représentation est que nous ne voyons pas de variation du coefficient de sélectivité alors que cet effet peut être mis en évidence par une représentation « classique » utilisée dans l'ensemble de la thèse. Ce modèle n'est donc pas précis pour décrire les variations de sélectivité, or c'est précisément l'effet que nous voulons étudier. Ainsi, cette représentation n'a pas été retenue pour notre étude. Par ailleurs, elle permet une détermination de la capacité d'échange de la résine mais de manière moins précise que par le protocole de titration potentiométrique nommé « Rohm&Haas » (car les incertitudes sur chaque point de mesure sont importantes et il y a le phénomène de diminution de la sorption lorsque la concentration initiale augmente).

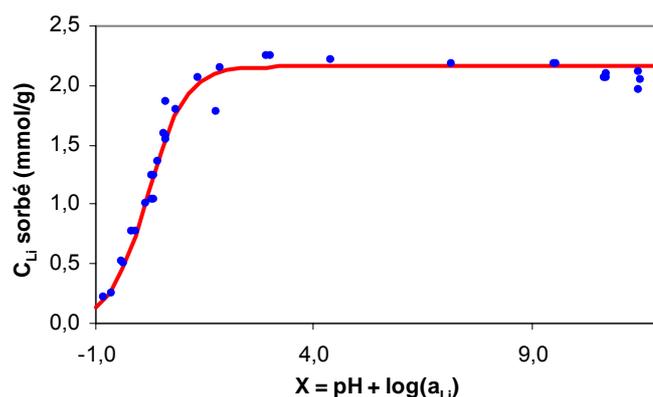


Figure 38. Représentation de l'échange  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  sur ARC 9654 selon l'isotherme de sorption proposée par Ly. Les ronds symbolisent les points expérimentaux et la modélisation est tracée en courbe pleine.

### IV.2.2. Etude des échanges ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654

Après avoir étudié les échanges binaires entre une résine sous forme  $\text{H}^+$  et des solutions d'ions cobalt, nickel, lithium et césium, nous avons mené des déterminations de variation de la sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654 lors d'échanges ternaires. Nous n'avons pas pu explorer tous les systèmes ternaires issus de la combinaison des quatre éléments à étudier par faute de temps et c'est pourquoi seuls les systèmes représentatifs des conditions des circuits de purification des REP ont été retenus. Ainsi, la variation de la sélectivité du césium en fonction de la saturation en lithium et celle du cobalt en fonction de la saturation en nickel ont été étudiées. Les protocoles définis pour les échanges binaires ont été utilisés pour les échanges ternaires, à savoir que la solution initiale contient les deux éléments à étudier et que la résine est mesurée par pesée après centrifugation. Les différentes saturations étudiées sont

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

répétées trois fois et les éléments étudiés sont introduits sous leur forme chlorure excepté pour le lithium qui est sous forme de lithine.

### IV.2.2.1. Etude de l'échange chlorure de nickel / nitrate de cobalt sur ARC 9654

Au cours de cette expérience, la concentration initiale en cobalt est gardée constante égale à 137 ppm, ce qui permet de maintenir la saturation en cobalt  $x_{Co}$  entre 0,14 et 0,17. En revanche, la concentration initiale en nickel a été progressivement augmentée jusqu'à atteindre des valeurs de  $x_{Ni}$  égales à 0,59. Comme ce qui a été précédemment décrit pour les échanges binaires, l'acidification du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'échange d'ions empêche une saturation totale de la capacité d'échange par le nickel. La masse utilisée pour cette expérience est de 0,5 gramme de résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes. Chaque élément a été introduit par dilution d'une solution mère à environ 1400 ppm. Sur la figure 39, les logarithmes des coefficients de sélectivité corrigés du cobalt et du nickel sont représentés en fonction de la fraction molaire en nickel.

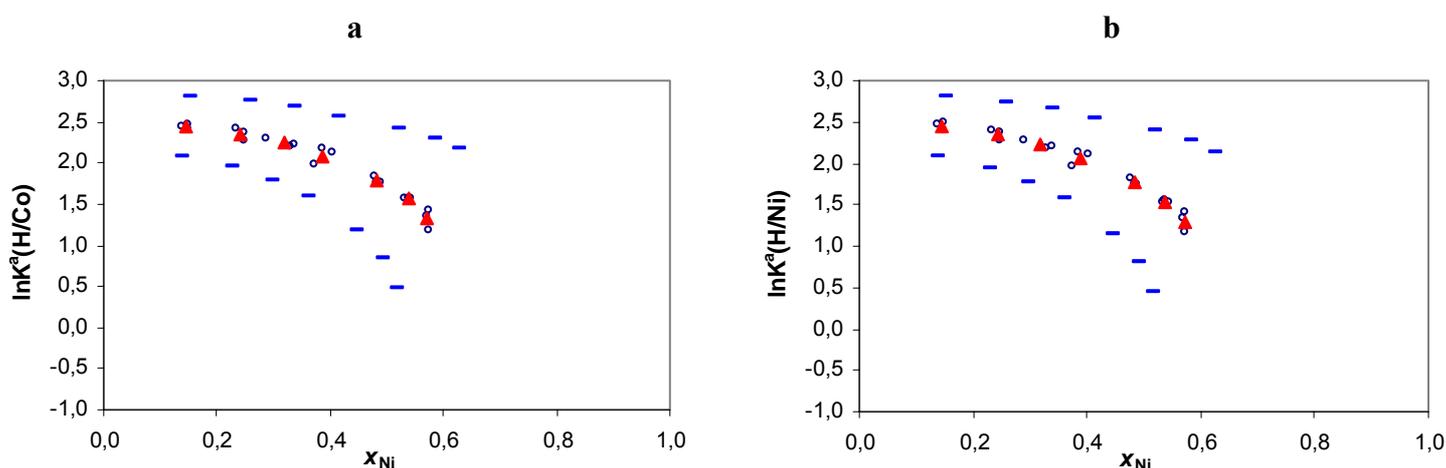


Figure 39. Echange du nitrate de cobalt (a) et du chlorure de nickel (b) sur la résine ARC 9654. Les ronds représentent les points expérimentaux, les triangles la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes expérimentales.

A l'instar de ce que nous avons mis en évidence par l'étude des échanges binaires, la sélectivité de la résine macroporeuse ARC 9654 pour le cobalt et pour le nickel varie en fonction de la nature et de la quantité d'éléments cationiques portés par cette dernière. Les valeurs des coefficients de sélectivité du cobalt et du nickel sont très proches car ces deux éléments sont similaires dans leurs propriétés physico-chimiques et dans leur comportement vis-à-vis des REI. Ainsi, tout se passe comme si l'échange était « pseudo-binaire » entre le contre-ion  $H^+$  et le « pseudo contre-ion » ( $Ni^{2+} + Co^{2+}$ ). Cela veut dire que l'action du nickel sorbé sur un ion cobalt sorbé est quasi identique à celle sur un nickel sorbé. En conséquence, la sélectivité du cobalt en fonction de la saturation en nickel peut être considérée quasi-identique à la sélectivité du nickel en fonction de la saturation en nickel. Comme les incertitudes expérimentales sont importantes et que la reproductibilité est bonne mais pas parfaite, alors les deux coefficients de sélectivité semblent identiques.

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

Une comparaison graphique de la variation des sélectivités du cobalt et du nickel lors de l'échange ternaire et des échanges binaires correspondant est illustrée par la figure 40. La figure 40 (a) nous montre que la sélectivité du cobalt varie alors même que la fraction molaire en cobalt reste à peu près constante à la même abscisse  $x_{Co} = 0,155$ . De même, la figure 40 (b) montre que la sélectivité du nickel varie de manière plus prononcée selon la saturation en nickel lorsque l'échange implique trois contre-ions différents que lors de l'échange binaire. Ces courbes permettent de conclure que la nature et la concentration des contre-ions portés par la résine influe grandement sur la sorption des espèces et que la sélectivité pour un ion ne dépend pas uniquement de la quantité sorbée de cet ion comme dans le cas d'un échange binaire.

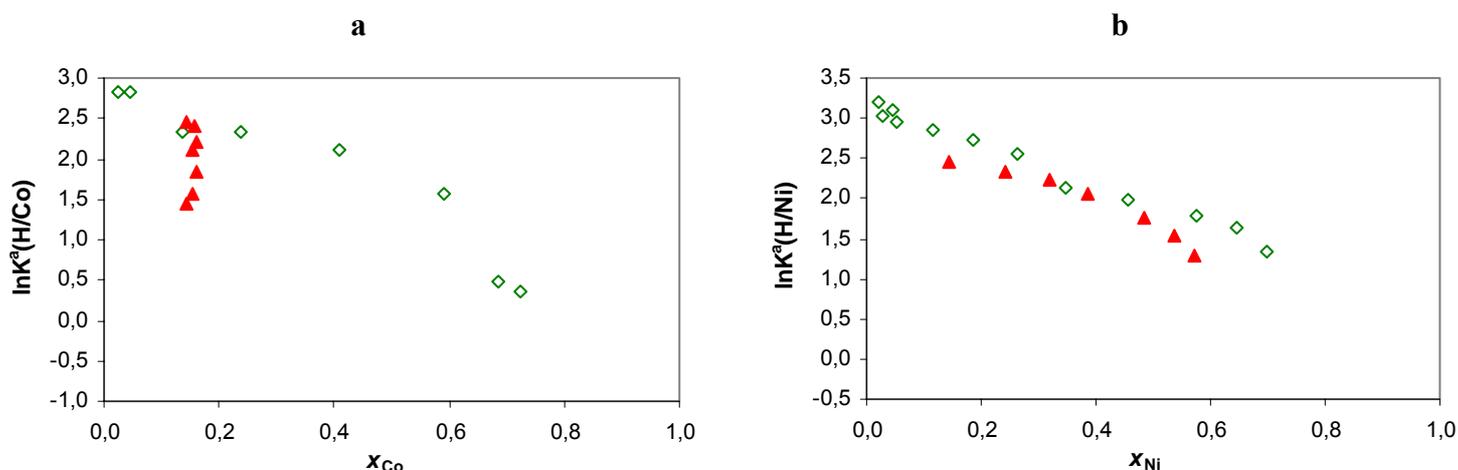


Figure 40. Echange du nitrate de cobalt (a) et du chlorure de nickel (b) sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent l'échange ternaire H/Co/Ni et les losanges l'échange binaire H/Co et H/Ni.

Dans le cas de l'échange du nickel, comme il y a relativement peu de cobalt dans la résine, ce dernier modifie peu l'état énergétique de la résine par rapport à un échange binaire où tous les sites libres de nickel sont sous forme  $H^+$ . En revanche, l'effet du nickel sur l'échange du cobalt est beaucoup plus important car, contrairement à l'échange binaire H/Co, les sites de la résine libres de cobalt sont progressivement convertis sous la forme  $Ni^{2+}$ . Ceci se traduit par une variation du coefficient de sélectivité du cobalt mais qui n'est pas due à une variation de la fraction molaire en cobalt.

Une conclusion importante à tirer de cette expérience est que les données binaires seules ne suffisent pas à rendre compte des phénomènes observés. Nous verrons dans le chapitre V comment déterminer les paramètres manquants afin de pouvoir modéliser cette courbe par le modèle des solutions régulières. Deuxièmement, cette expérience est représentative de ce qui se passe dans les circuits de purification lors d'une mise en arrêt à froid (MAF). En effet, lors de cette opération, des quantités importantes de nickel sont solubilisées dans le circuit primaire et viennent se fixer sur les sites d'échange des REI, saturant ainsi le haut des lits de résines par le nickel [Elain, 2004]. En conséquence, les autres cations contenus dans le fluide primaire vont s'échanger sur une résine substantiellement saturée par du nickel. Si leur rétention est moins bonne que celle prévue par les données binaires disponibles jusqu'à

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

présent, le risque de fuite en sortie des colonnes de déminéralisation est plus grand, ce qui pourrait poser des problèmes d'exploitation.

### IV.2.2.2. Etude de l'échange chlorure de césium / hydroxyde de lithium sur IRN 97H

Pour cette expérience, la concentration initiale en césium est gardée constante égale à 520 ppm, ce qui permet de maintenir la saturation en césium  $x_{Cs}$  entre 0,16 et 0,18. La concentration initiale en lithium a été progressivement augmentée jusqu'à atteindre des valeurs de  $x_{Li}$  égales à 0,69. La résine n'a pas été totalement convertie sous forme lithium car les résultats auraient alors été trop éclatés comme dans le cas des échanges binaires H/Li. Nous avons utilisé une masse de résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes de l'ordre de 0,42 gramme. Sur la figure 41, le logarithme du coefficient de sélectivité corrigé du césium est représenté en fonction de la fraction molaire en lithium.

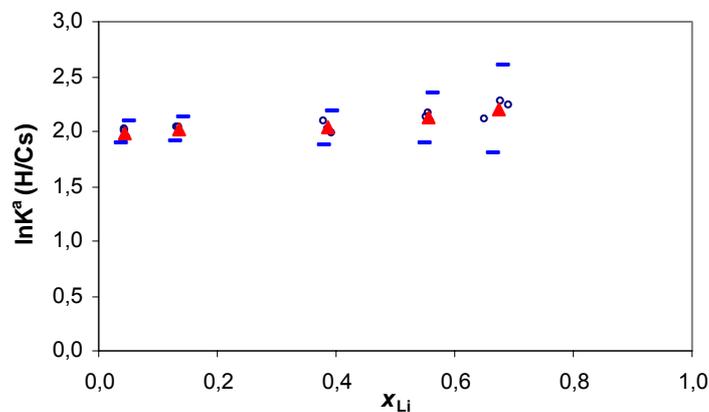


Figure 41. Echange du chlorure de césium et de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H. Les ronds représentent les points expérimentaux, les triangles la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes expérimentales.

La sélectivité de la résine IRN 97H pour le césium ne varie quasiment pas lorsque cette dernière se sature en lithium. Ce résultat était prévisible car nous avons mis en évidence une variation quasi-nulle de la sélectivité de cette résine pour le lithium, avec une constante thermodynamique d'échange  ${}^Li_H K$  de l'ordre de 1. En reprenant ce qui a été expliqué pour l'échange ternaire H/Co/Ni, que les sites libres de césium soient sous forme  $H^+$  ou  $Li^+$ , la sélectivité de cette résine pour le césium devrait être la même car le couple «  $H^+ + Li^+$  » se comporte comme un « pseudo contre-ion ». Cet effet est bien observé car le logarithme du coefficient de sélectivité du césium conserve une valeur quasi-constante autour de 2 alors que la saturation en césium conserve une valeur constante autour de  $x_{Cs} = 0,17$ . Si nous reportons sur une même courbe l'échange binaire H/Cs et l'échange ternaire H/Li/Cs, nous constatons que la valeur du coefficient de sélectivité du césium est la même dans le cas de l'échange étudié ici et de l'échange binaire (figure 42).

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

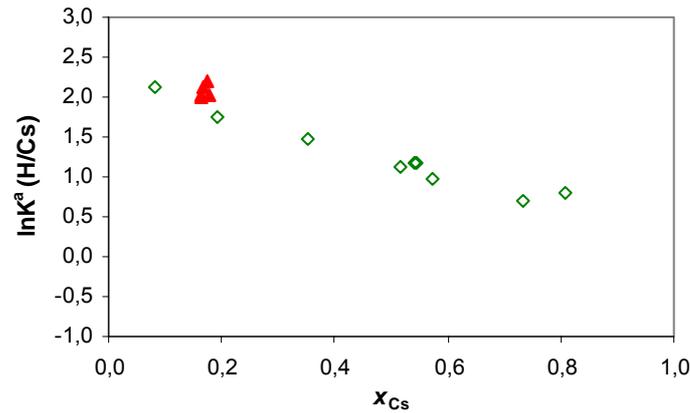


Figure 42. Echange du chlorure de césium sur la résine IRN 97H. Les triangles représentent l'échange ternaire H/Cs/Li et les losanges l'échange binaire du césium.

En reprenant la « règle des triangles » (équation (94)), nous pouvons écrire la relation :

$${}_{Li}K^{Cs} = \frac{{}_{H}K^{Cs}}{K^{Li}} \approx {}_{H}K^{Cs} \quad (126)$$

Ainsi, les constantes de l'échange du césium pour le lithium et du césium pour l'hydrogène sont presque identiques donc la valeur du coefficient de sélectivité  ${}_{H}K^{Cs}$  ne sera influencée que par la teneur en césium de la résine. En effet, cette expérience ternaire nous montre que la sorption des ions lithium sur la résine IRN 97H n'apporte aucune « gêne » supplémentaire pour les fixations des autres ions présents dans la résine. Par conséquent, le coefficient de sélectivité du césium sera uniquement fonction de l'occupation des sites par le césium. Comme cette occupation reste constante, la sélectivité ne varie presque pas.

Le coefficient de sélectivité du césium présente cependant une faible tendance à augmenter lorsque la résine se sature en lithium. Ceci pourrait être le résultat de la légère variation de sélectivité du lithium. En effet, les expériences binaires ne permettent pas d'être catégorique sur la variation du coefficient de sélectivité du lithium mais il est probable que ce dernier diminue à l'approche de la saturation. Ceci induirait donc une moindre rétention du lithium au profit du césium. Or, la fraction en césium  $x_{Cs}$  (pour une même concentration initiale) augmente de 0,16 à 0,18 quand la fraction en lithium passe de 0,045 à 0,69, ce qui confirme notre hypothèse. Cependant, à la vue des barres d'incertitudes, nous ne pouvons pas conclure catégoriquement mais simplement donner des tendances qui semblent être confirmées par l'expérience.

Plus généralement, cette courbe confirme le fait que le coefficient de sélectivité dépend à la fois de la nature et de la concentration des contre-ions sorbés sur la résine. En effet, dans le cas du césium, plus la résine a fixé d'ions césium et plus il y a une « gêne » supplémentaire pour la fixation d'autres ions césium entrant dans la résine. Il semble très probable que cette « gêne » sera ressentie par n'importe quel ion qui veut se fixer au niveau d'un site d'échange

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

---

et pas seulement les ions  $\text{Cs}^+$ . Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de mener des expériences permettant de valider cette hypothèse.

En conclusion, cette expérience nous montre que le fonctionnement de la résine de type gel IRN 97H en mode «  $\text{H}^+$  » ou en mode lithié ne change pas les valeurs des coefficients de sélectivité déterminés lors d'expériences binaires avec des résines sous forme hydrogène. Ainsi, les résines ne sont ni plus ni moins performantes en mode lithié qu'en mode hydrogène. La rétention des éléments sous formes cationiques sera toujours assurée avec le même niveau d'efficacité. En revanche, la variation de sélectivité du lithium sur la résine macroporeuse ARC 9654 étant plus marquée, nous nous attendons à avoir une meilleure rétention lorsque la résine est totalement lithiée que lorsqu'elle est sous forme  $\text{H}^+$ . Il faut cependant garder à l'esprit que l'équilibre d'échange d'ions dépend fortement des concentrations des cations en solution. En effet, augmenter la concentration en lithium des solutions qui percolent sur les REI diminueraient les équilibres de distribution des éléments traces du circuit primaire et par conséquent leur rétention [Bachet, 2008]. Il faudrait donc poursuivre les investigations expérimentales afin de quantifier l'augmentation potentielle de sélectivité et l'impact sur la rétention. En effet, la lithiation des résines n'aurait un intérêt pour l'exploitant que si son coût se justifie par une meilleure rétention des impuretés cationiques.

### IV.2.3. Conclusions intermédiaires sur les variations des sélectivités des résines

Les expériences confirment ce qui a été décrit dans la littérature, à savoir que **le coefficient de sélectivité est**, de manière générale, **variable en fonction de la composition de la résine**. Dans un premier temps, les expériences binaires de sorption en batch ont permis de caractériser la variation de ces sélectivités en fonction de l'état de saturation de la résine par l'élément étudié. **Les ions divalents sont mieux retenus que les ions monovalents et leurs coefficients de sélectivité varient dans des proportions moindres qu'un ion monovalent comme le césium**. L'exception qui confirme la règle se trouve être le lithium qui présente une sélectivité inférieure à un (ce qui est conforme à la littérature) et quasiment constante quel que soit l'état de saturation de la résine. Par ailleurs, les expériences d'échange ternaire ont permis de mettre en avant que la nature des contre-ions portés par la résine est tout aussi primordiale que leur concentration.

La **modélisation** des courbes décrivant la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la composition de la phase résine à l'aide du **modèle des solutions régulières** permet une extrapolation correcte et en laquelle nous avons une bonne confiance vu les incertitudes déterminées sur les paramètres. Les valeurs des constantes d'échange ainsi déterminées sont en bonne cohérence avec les valeurs publiées dans la littérature pour des résines polystyrène sulfonate de type gel de taux de DVB voisins. En revanche, la comparaison des constantes d'équilibre de la résine macroporeuse à des valeurs de référence est impossible car il n'y a pas de données disponibles dans la littérature, ces résines n'ayant pas été autant étudiées que leurs homologues de type gel.

Lors de la régression non linéaire effectuée à l'aide du logiciel Gnuplot, la méthode des moindres carrés pondérés a été utilisée. Le « poids » de chaque point expérimental a été

## IV.2. Détermination expérimentale des sélectivités des résines : étude de la variation du coefficient de sélectivité des résines IRN 97H et ARC 9654

calculé de manière discrète pour chaque système expérimental en tenant compte d'une indétermination sur la capacité d'échange de  $\pm 1,25\%$ , d'une indétermination sur les concentrations des solutions mères et sur celles mesurées à l'équilibre de  $\pm 3\%$  (4 % pour le césium détecté par ICP-MS après une forte dilution) et d'une indétermination de  $\pm 0,05$  unité de pH. Le seul système qui a subi une régression aux moindres carrés simple est le lithium sur la résine IRN 97H. Comme cette courbe est une droite quasi-parallèle à l'axe des abscisses, alors sa pente n'est pas bien déterminée et ne dépend que de l'incertitude sur les points expérimentaux. En effet, ce paramètre est déterminé à 1228 % près et peut donc être considéré égal à 0. Les valeurs des paramètres du modèle utilisé sont consignées dans le tableau 9.

Malgré le soin apporté à la diminution des incertitudes par l'amélioration du protocole expérimental, **l'incertitude totale absolue sur chaque mesure demeure élevée**. Elle augmente même lorsque la résine est de plus en plus saturée par l'élément en question. Sans remettre en question les variations des coefficients de sélectivité observées, ces incertitudes ne permettent pas d'être catégorique sur ces variations. Cependant, **la répétabilité des mesures est bonne**, ce qui permet de confirmer les points obtenus. Par ailleurs, les **paramètres du modèle utilisés** sont, de manière générale, **déterminés à moins de 5 % d'erreur près**, ce qui représente un bon intervalle de confiance et qui conforte la description d'une sélectivité variable.

Tableau 9. Tableau récapitulatif des paramètres du modèle d'équilibre utilisé.

Résine	Système	$W_{ij}^G / RT$	$\ln {}_i^j K$	
IRN 97H	$H^+ / Li^+$	$0,007 \pm 0,086$	$-0,034 \pm 0,045$	Moindre carrés simples
	$H^+ / Cs^+$	$-1,028 \pm 0,042$	$1,176 \pm 0,023$	Moindres carrés pondérés
	$H^+ / Ni^{2+}$	$-0,247 \pm 0,055$	$2,699 \pm 0,041$	
	$H^+ / Co^{2+}$	$-0,243 \pm 0,055$	$2,575 \pm 0,051$	
ARC 9654	$H^+ / Li^+$	$-0,261 \pm 0,055$	$-0,502 \pm 0,029$	Moindres carrés pondérés
	$H^+ / Cs^+$	$-1,01 \pm 0,051$	$1,349 \pm 0,026$	
	$H^+ / Ni^{2+}$	$-0,936 \pm 0,037$	$2,128 \pm 0,027$	
	$H^+ / Co^{2+}$	$-0,967 \pm 0,081$	$1,879 \pm 0,058$	

Enfin, **la valeur de la sélectivité** en fonction de l'occupation des sites de la résine **peut être très différente de la valeur moyenne communément utilisée** pour les modélisations de l'échange ionique, notamment pour le césium. Or le césium est toujours présent à l'état de traces dans les circuits de purification des CNPE, donc la partie intéressante des courbes de sélectivité est celle concernant les saturations inférieures à une fraction molaire de 0,1. Ainsi, la « meilleure » résine pour la rétention du césium ne sera pas forcément celle possédant la plus grande constante d'équilibre (qui est égal à la moyenne de la sélectivité) mais celle possédant le coefficient de sélectivité le plus grand dans cette zone de saturation. Pour une

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

résine optimale pour la rétention du césium, il faudra être vigilant sur sa capacité à bien retenir les autres éléments de la solution, et notamment le nickel.

En conclusion, cette étude de la variation de la sélectivité des résines prouve la nécessité d'incorporer ce phénomène dans l'outil OPTIPUR pour la modélisation du fonctionnement des circuits de purification des CNPE afin d'obtenir des comportements réalistes et représentatifs des conditions physico-chimiques des circuits des centrales nucléaires REP.

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

Les objectifs sont d'acquérir des données concernant l'impact du débit de traitement sur la rétention des ions afin de configurer et de paramétrer le modèle d'hydrocinétique. En effet, nous avons vu que la cinétique de sorption en batch n'est pas immédiate. De plus, la cinétique de l'échange ionique est, dans nos expériences, limitée par la diffusion des espèces au sein du film de Nernst adhérent à la paroi des billes de résine (cf équation (127)). Cette simplification équivaut également à dire que dès qu'un ion touche la paroi d'un grain de résine, alors il est instantanément en équilibre avec le milieu interne de la bille de résine.

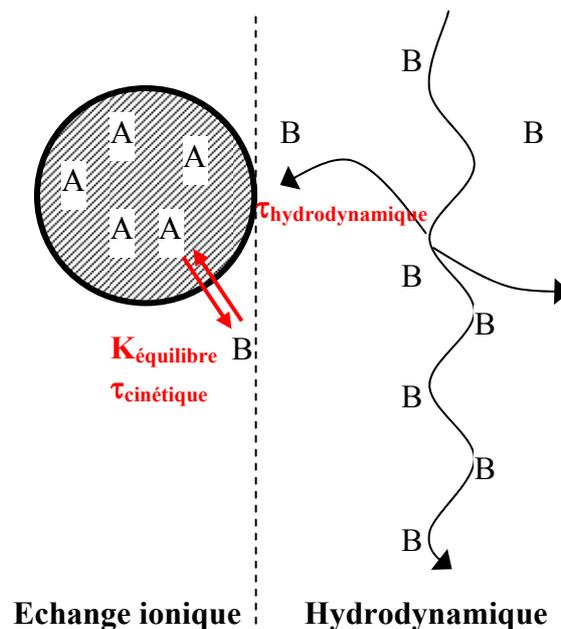


Figure 43. Représentation schématique du processus d'échange d'ions en colonne.

De plus, sur le schéma du processus d'échange d'ions en colonne (figure 43), nous voyons que les ions qui cheminent selon les lignes de courant qui passent à travers l'espace poral du lit de résine (c'est-à-dire dans les vides laissés entre des billes de résine adjacentes) ont besoin d'un certain temps afin d'atteindre la surface des billes. Ainsi, dans le cadre d'un écoulement laminaire entre les billes de résine (le nombre de Reynolds de cet écoulement est de l'ordre de 1000), les ions ne peuvent atteindre la surface que par mouvement Brownien du fluide vers cette dernière, et ce perpendiculairement à la direction de l'écoulement.

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

---

En conséquence, lors de l'écoulement d'un fluide comportant des ions à épurer, l'équilibre de l'échange d'ions n'est pas suffisant pour décrire les concentrations en sortie des colonnes de traitement. Il y a également un impact fort de la géométrie des colonnes, de la nature de la résine mise en œuvre mais surtout du débit de traitement. En effet, plus le débit de passage est élevé et moins le temps de contact entre les billes de résine et le fluide est grand, ce qui peut amener une fraction des ions qui passent à travers le lit de résine à ne pas "voir" cette dernière et produire ainsi une fuite ionique précoce en sortie de colonne.

Tout d'abord, nous présenterons une étude de la rétention du cobalt en fonction du débit de traitement puis les résultats de rétention en colonne de solutions contenant du nickel, du cobalt et de l'argent dans un milieu primaire (acide borique – lithine) obtenus par une équipe du CEA [Tevisse, 2007] qui ont été exploités dans le cadre de l'approche par coefficient de transfert de masse précédemment exposée (cf III.2.4.3).

#### IV.3.1. Rétention du cobalt par une colonne garnie de résine échangeuse de cations IRN 97H

Une solution de chlorure de cobalt a été percolée à travers une colonne de résine IRN 97H à un débit imposé constant. La courbe d'éluion du cobalt a été tracée à l'aide d'un collecteur de fractions placé en sortie de la colonne et d'analyses de la teneur en cet élément par ICP-AES. Le dimensionnement de cette expérience a été mené selon plusieurs critères exposés ci-après. Le protocole détaillé est fourni en Annexe IV.

La quantité de résine a été choisie faible afin d'introduire un minimum de capacité d'échange dans le système. Ceci permet de limiter la quantité de cobalt à faire percoler avant de saturer la résine, tout en gardant une épaisseur du lit suffisamment grande pour éviter les effets de bord. De plus, les temps d'expériences s'en trouvent restreints. Ainsi, la quantité de résine utilisée est de 2,49 grammes humides, ce qui représente un volume hydraté de 2,70 millilitres soit une hauteur de lit de 1,53 centimètres. Ce lit correspond à l'empilement d'environ 30 couches de billes de résine. Cette colonne est donc très courte mais le temps d'expérience dans les conditions choisies est supérieur à un mois pour le débit le plus faible, ce qui a limité la taille de la colonne.

La concentration en chlorure de cobalt a été choisie égale à 58,93 ppm (soit  $10^{-3}$  mol/L). Cette concentration est bien supérieure à celle rencontrée dans les circuits d'eau des CNPE (d'au moins 5 ordres de grandeur). En effet, le temps d'expérience avec des concentrations représentatives du circuit primaire des centrales nucléaires REP aurait alors été prohibitif. Cette valeur de concentration permet cependant de rester dans le cadre des solutions diluées donc dans un régime cinétique limité par la diffusion dans le film de Nernst adhérent à la bille et d'éviter tout phénomène de pénétration du chlorure de cobalt moléculaire dans la résine par équilibre osmotique (cf III.2.4.2). En effet, le nombre d'Helfferich calculé pour l'échange H/Co avec une constante thermodynamique d'échange égale à 13 est :

$$He = \frac{2,4 \times 10^{-12} \times 10^{-3}}{10^{-3} \times 10^{-10} \times 5 \cdot 10^{-2}} (5 + 2 \times 13) \approx 15 \quad (127)$$

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

---

Enfin, le débit est le paramètre qui a été modifié au gré des expériences. Trois expériences pour des débits s'étalant de 16 à 450 mL/h ont été menées. Le temps d'expérience dépend donc uniquement de cette donnée. Les débits faibles permettent l'étude de l'hydrodynamique de la colonne et le débit élevé permet l'étude de l'impact du débit de traitement.

- Le débit de 16 mL/h a été choisi en tant que référence pour le passage en colonne. Le temps de contact entre la résine et la solution qui y percole est suffisamment long pour que le système soit en équilibre thermodynamique à tout instant. Ainsi, la dispersion de la courbe d'élution observée expérimentalement est le résultat de la dispersion « naturelle » due à l'inhomogénéité du matériau ainsi qu'éventuellement à la variation du coefficient de sélectivité.
- Ensuite, un débit deux fois plus important a été étudié afin, d'une part, de confirmer cette dispersion naturelle et, d'autre part, de voir l'impact du débit sur la rétention du cobalt en colonne.
- Enfin, le débit de 450 mL/h a été choisi car il est comparable, en terme de vitesse linéaire de passage du fluide à travers la colonne de résine, au débit minimal du circuit de traitement TEU (qui est de 1 m<sup>3</sup>/h). En revanche, les temps de séjour au sein du lit de résine ne sont pas respectés car nous n'avons pas reproduit expérimentalement la hauteur des colonnes de ces circuits (qui sont de 2 mètres).

La saturation de la résine est atteinte par percolation d'environ 4 litres de solution de chlorure de cobalt à 59 ppm. Nous avons donc fait passer entre 4,5 et 5 litres de solution sur chacune des colonnes afin de dépasser la saturation et d'observer le plateau de concentration en sortie de la colonne. Ces solutions sont préparées par dissolution de chlorure de cobalt hexahydraté solide dont l'humidité dépend des conditions ambiantes. C'est pourquoi les concentrations réelles des solutions initiales ont été détectées par ICP-AES après dilution.

Afin de corriger de ces variations et de pouvoir superposer ces trois courbes, nous avons représenté (figure 44) la concentration normalisée (concentration en sortie  $C$  divisée par la concentration de la solution incidente  $C_0$ ) en fonction du volume réduit (volume divisé par le volume équivalent  $V_{eq}$  dont le calcul est présenté en Annexe VI). Le fluide en sortie a été échantillonné par des fractions dont le volume est de l'ordre de 6,8 millilitres et une fraction toutes les 22 est détectée en ICP-AES.

La courbe théorique de saturation de la résine à l'équilibre thermodynamique est représentée en pointillés. Le cobalt est entièrement retenu jusqu'au dernier site de la résine converti sous forme cobalt puis il passe à travers le lit de résine, ce qui se traduit par un échelon de concentration en cobalt.

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

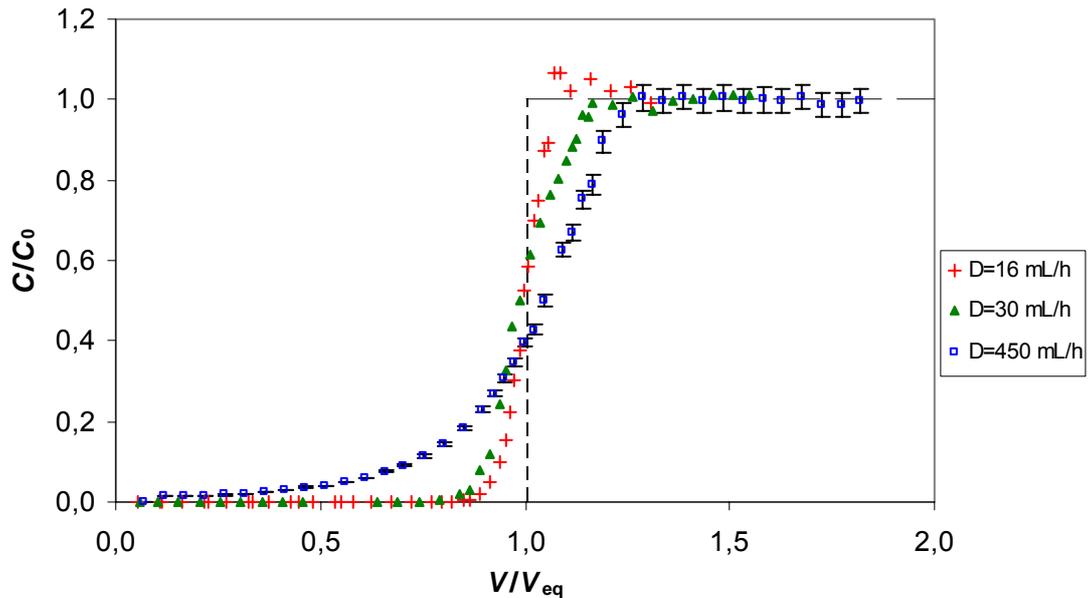


Figure 44. Courbes d'éluion du chlorure de cobalt ( $C_0 = 10^{-3}$  mol/L) en fonction du débit de passage pour un lit de résine IRN 97H de 2,70 mL. La concentration en sortie de colonne normalisée par la concentration de la solution influente  $C_0$  est représentée en fonction du volume de solution percolé normalisé par le volume équivalent. Les barres d'erreur sont présentées pour le débit le plus fort. La courbe en tirets représente la sortie théorique du cobalt si l'équilibre seul était suivi.

La forme de la courbe pour le débit le plus faible suggère qu'il y a un effet dispersif de la colonne de résine sur le front de sortie du cobalt. En effet, à cette vitesse de passage dans la colonne, l'équilibre est considéré comme atteint en tout point de cette dernière. Ceci est confirmé par l'application de la méthode de résolution analytique de l'équation de transport en colonne développée par Valocchi [Dou, 1996; Jin, 1999; Valocchi, 1980]. Comme nous l'avons mentionné, cette méthode développée formellement pour l'échange d'ions homovalents s'applique aussi à l'échange d'ions hétérovalents.

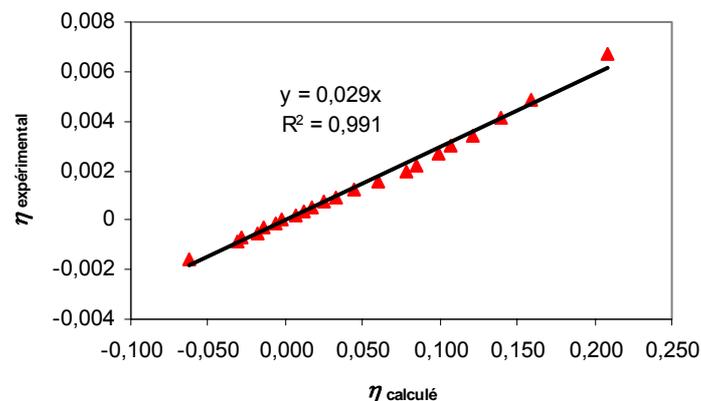
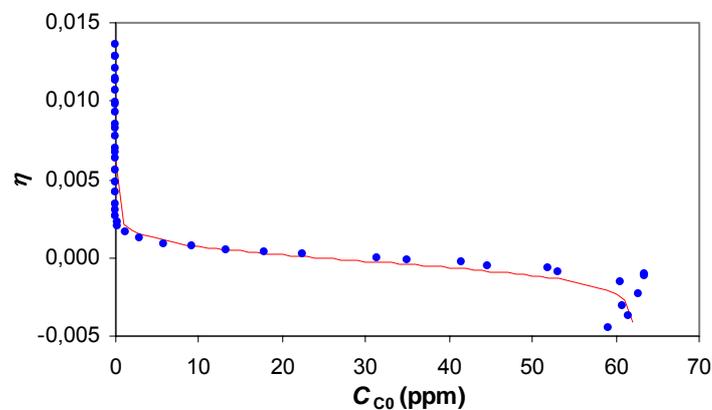


Figure 45. Comparaison graphique des paramètres  $\eta$  calculés à partir des résultats expérimentaux et selon l'équation (110) pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h.

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

La figure 45 (a) montre la comparaison entre la variable  $\eta$  calculée selon l'équation (110) et la même variable calculée à partir des données expérimentales  $\eta_{\text{exp}}$  (équation (109)). Cette comparaison graphique permet de mettre en évidence que la rétention du cobalt à faible débit est bien modélisable par une approche à l'équilibre, ce qui est confirmé par la figure 46 où le modèle calculé selon l'équation (110) permet de bien ajuster les points expérimentaux. Par ailleurs, l'étalement de la courbe est un effet purement dispersif de la colonne de REI. Ceci peut être dû à la taille de la colonne et à l'existence d'effets de bord bien que nous ayons essayé de les minimiser. L'existence de zones de passages privilégiées est exclue car elles se manifesteraient pour l'ensemble des débits étudiés, ce qui n'est pas observé, et ne permettraient pas la modélisation de la rétention du cobalt à faible débit par une approche à l'équilibre.



**Figure 46. Représentation de la courbe  $\eta = f(C_{C_0})$  pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h. Les ronds représentent  $\eta_{\text{expérimental}}$  et la courbe représente  $\eta_{\text{calculé}}$  selon l'équation (110).**

De plus, les deux courbes d'éluion pour les débits faibles se croisent au point d'abscisse 1 et d'ordonnée 0,5 et sont symétriques par rapport à ce point. La courbe de sortie à un débit de 30 mL/h est cependant plus étalée que celle à 16 mL/h. Ceci nous confirme l'effet dispersif purement dû à l'écoulement dans le lit de résine. Par ailleurs, le cobalt n'est détecté en sortie de la colonne qu'à partir d'une saturation de cette dernière supérieure à 75 % pour le débit de 30 mL/h (à une valeur de  $C/C_0 = 0,002$ ) et supérieure à 86 % pour le débit de 16 mL/h (à une valeur de  $C/C_0 = 0,005$ ). En réalité, des mesures du cobalt dans les fractions où  $V/V_{\text{eq}} < 0,86$  pour le débit de 16 mL/h ont été réalisées par ICP-MS et le cobalt a été détecté à des concentrations variant de 50 à 160 ppt (partie par milliard =  $10^{-9}$  mg/L) soit  $C/C_0 < 2,9 \cdot 10^{-6}$ . Pour comparaison, l'eau ultrapure utilisée dans l'expérience recèle moins de 10 ppt de cobalt.

En revanche, une fuite ionique est observée dès le début de l'expérience avec le débit le plus élevé. Cette fuite est d'origine cinétique et correspond à  $C/C_0 = 0,016$ , encore exprimée sous la forme d'un facteur de décontamination  $FD = 62,5$  (concentration en entrée divisée par la concentration en sortie). L'application de la méthode de résolution analytique de l'équation de l'écoulement est exposée graphiquement sur la figure 47 et la figure 48. Ces courbes montrent

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

que l'approche purement à l'équilibre ne permet pas de rendre compte des effets observés expérimentalement.

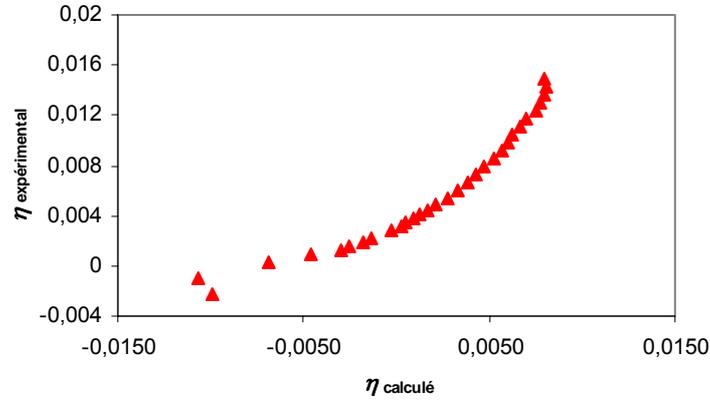


Figure 47. Comparaison graphique des paramètres  $\eta$  calculés à partir des résultats expérimentaux et selon l'équation (110) pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 450 mL/h.

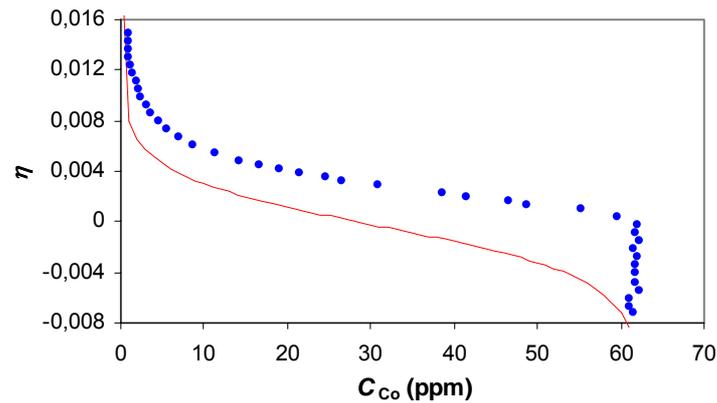


Figure 48. Représentation de la courbe  $\eta = f(C_{Co})$  pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 450 mL/h. Les ronds représentent  $\eta_{\text{expérimental}}$  et la courbe représente  $\eta_{\text{calculé}}$  selon l'équation (110).

La courbe d'élution du cobalt n'est pas symétrique par rapport au point (1;0,5) en raison de cette fuite cinétique. Ainsi, tout le cobalt entrant dans la colonne n'est pas retenu par la résine et la concentration en sortie de colonne devient progressivement de plus en plus grande. Cette valeur de fuite initiale permet de calculer un coefficient de transfert de masse dans le cas de billes sphériques [Hussey, 2004]. Cette méthode n'est applicable que pour le cas d'une résine dont le taux de conversion des sites sous forme autre que  $H^+$  est inférieur à 5 % afin de considérer que la concentration à l'interface bille-solution  $C_i^*$  soit égale à 0. Le coefficient de transfert de masse possède dans ce cas une expression analytique :

$$k_i = - \left( \frac{1}{6(1-\varepsilon)R_i} \right) \frac{u}{Z} d_p \ln \left( \frac{C_i^{\text{sortie}}}{C_i^{\text{entrée}}} \right) \quad (128)$$

Avec  $k_i = \text{MTC}$  (m/s)

#### IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

$\varepsilon$  = porosité du lit de résine

$R_i$  = rapport du volume de résine cationique sur anionique pour une résine à lits mélangés (=1 pour un lit non mélangé)

$u$  = vitesse de filtre (m/s)

$Z$  = profondeur du lit de résine (m)

$d_p$  = diamètre moyen des billes de résine (m)

L'application numérique de la relation (128) donne une valeur de coefficient de transfert de masse égale à :

$$k_i = - \left( \frac{1}{6(1-0,39)} \right) \frac{7,074 \cdot 10^{-4}}{1,53 \cdot 10^{-2}} 5 \cdot 10^{-4} \ln(0,016) \quad (129)$$

$$= 2,612 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

La valeur de MTC déterminée est un ordre de grandeur inférieur aux valeurs données dans la littérature pour une résine forte échangeuse de cations réticulée à 8 % de DVB (Dowex Monosphere 650C), qui sont comprises entre  $1,2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m/s pour des débits allant de 54 à 119 m/h. Pour comparaison, le débit le plus fort de notre expérience est de 2,5 m/h. Or, le coefficient de transfert de masse compare de fait la vitesse à laquelle les ions sont sorbés par les billes de résine à la vitesse à laquelle les ions traversent la colonne [Hussey, 2004]. En effet, la dimension du MTC est celle d'une vitesse qui correspond à la vitesse de transfert à travers le lit de résine des ions qui n'ont pas eu le temps de s'échanger avec les billes de REI. En conséquence, le coefficient de transfert de masse diminue lorsque la vitesse de filtre diminue.

Comme il en est fait mention dans la littérature [Lee, 1997], les valeurs numériques des MTC sont difficilement directement comparables d'une étude à une autre car le MTC est un paramètre global qui dépend des conditions expérimentales d'acquisition (type de résine, débit, diamètre et hauteur de la colonne de test...). En conclusion, nous pouvons constater que le MTC calculé pour notre expérience de sorption du cobalt à 2,5 m/h est un ordre de grandeur inférieur aux MTC calculés par Lee *et coll.* pour des vitesses de filtre 20 fois plus importantes. Ainsi, nous retrouvons des valeurs de sorption cohérentes avec celles de la littérature pour des résines similaires, à un facteur 2 près.

L'application numérique de la corrélation de Dwivedi & Upadhyay (équation (80)) à la rétention du cobalt au débit de 450 mL/h donne :

$$Sc = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$Re = \frac{5 \cdot 10^{-4} \times 7,074 \cdot 10^{-4} \times 1000}{1 \cdot 10^{-6} \times 0,35} = 1011$$

$$K_{f,i} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-4}} \times (5 \cdot 10^{-4})^{1/3} \times 1011 \left[ \frac{0,765}{(0,35 \times 1011)^{0,82}} + \frac{0,365}{(0,35 \times 1011)^{0,386}} \right] = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

La valeur déterminée par cette corrélation correspond bien à la valeur déterminée expérimentalement ce qui confirme, d'une part, que cette corrélation est bien adaptée aux

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

échanges étudiés ici et que, d'autre part, notre valeur expérimentale de MTC est du bon ordre de grandeur.

De même, nous pouvons calculer un coefficient de transfert de masse pour l'expérience de sorption du cobalt en colonne conduite à 16 mL/h. La valeur de MTC expérimental est comprise entre  $2,86 \cdot 10^{-6}$  et  $3,12 \cdot 10^{-6}$  m/s (selon que le cobalt est détecté à 50 ou 160 ppt). Cette valeur est encore un ordre de grandeur en dessous du MTC de l'expérience à grand débit, ce qui se retrouve dans le rapport de ces débits  $450/16 \approx 28$ . L'application de la corrélation (80) donne une valeur de MTC égale à  $4,22 \cdot 10^{-6}$  m/s, cohérente avec l'expérience.

Les coefficients de transfert de masse permettent, en utilisant la relation (128), de calculer la répartition du cobalt au sein de la résine en fonction de la profondeur de la colonne. Le cobalt se répartit donc selon une courbe exponentielle (au moins tant que la résine est très peu chargée en cobalt) montrée sur la figure 49. Il y est clairement visible que la fuite en cobalt due à la vitesse de passage du fluide à travers le lit de résine (à un débit de 450 mL/h) apparaît bien avant que cette dernière ne soit saturée par l'élément cobalt. L'impact de cette répartition exponentielle sur les facteurs de décontamination (FD égal à la concentration en entrée divisée par la concentration en sortie) est fort. Or, les FD recherchés lors de l'épuration des fluides des CNPE par les circuits RCV et TEU doivent être supérieurs à 100. A l'aide de la formule (128), il est possible de calculer la longueur théorique minimale permettant d'atteindre cette valeur. Elle est de 1,816 centimètres pour un débit de 450 mL/h et de 0,521 centimètre pour un débit de 16 mL/h.

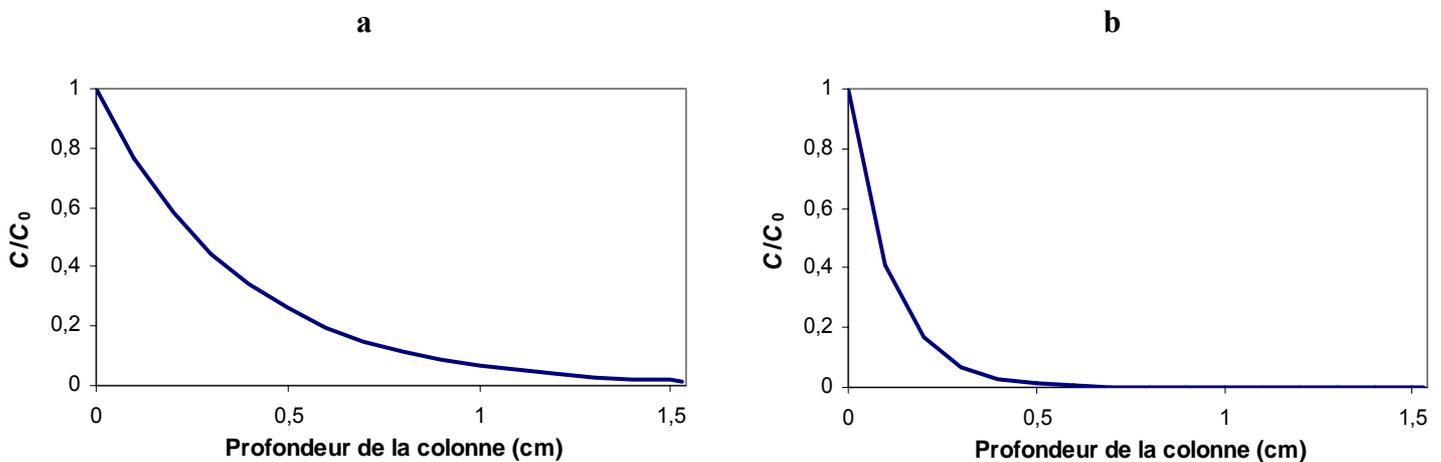


Figure 49. Répartition du cobalt selon la profondeur du lit de résine pour l'expérience de sorption du cobalt à 450 mL/h (a) et 16 mL/h (b), calculée par l'approche MTC.

Par ailleurs, comme le MTC ne dépend pas de la longueur de la colonne, (sauf en ce qui concerne sa détermination) il est possible de calculer le FD théorique obtenu avec une colonne de deux mètres de hauteur (c'est-à-dire la hauteur réelle des bidons de déminéralisation des circuits RCV et TEU des tranches à 900 MWe). Ce facteur de décontamination serait de  $5,8 \cdot 10^{234}$ . Cette valeur n'est pas réaliste car les FD typiquement obtenus y sont bien inférieurs [Dinse, 2008]. En effet, le MTC est une approche globale de l'hydrocinétique qui regroupe au sein d'un seul paramètre tous les effets cinétiques. Ainsi, en

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

réalité, il y a de la diffusion au sein du lit de résine, de la dispersion ou encore de l'activité résiduelle provenant du précédent chargement des bidons de déminéralisation.

En conclusion, nous voyons donc que plus le débit de traitement est élevé et plus il faut une colonne profonde pour atteindre un grand facteur de décontamination. De plus, la courbe d'éluion du cobalt est plus étalée et présente une fuite ionique cinétique plus importante. De même, la fuite en radioélément sera d'autant plus précoce et importante que la vitesse linéaire de passage du fluide à travers le lit de résine sera importante. Conséquemment, un grand débit de traitement pourrait entraîner un changement précoce des REI quand bien même ces dernières n'auraient retenu que très peu de radioéléments. L'extrapolation des résultats obtenus aux circuits de traitement des fluides des CNPE n'est cependant pas possible car le temps de séjour du chlorure de cobalt au sein du lit de résine (environ 25 secondes pour le débit de 450 mL/h) est beaucoup plus faible que dans la réalité pour le circuit TEU des tranches nucléaires 900 MWe (de 9 minutes à 1H30 selon que le débit varie de 1 m<sup>3</sup>/h à 10 m<sup>3</sup>/h). Ils permettent néanmoins de prédire qu'une fuite ionique d'origine cinétique est très probable quel que soit le débit imposé au circuit de traitement à partir du moment où la résine est partiellement saturée par des éléments cationiques issus de la corrosion.

### IV.3.2. Etude de la rétention du nickel dans des solutions contenant du cobalt et de l'argent dans un milieu primaire (acide borique – lithine) par la résine ARC 9654

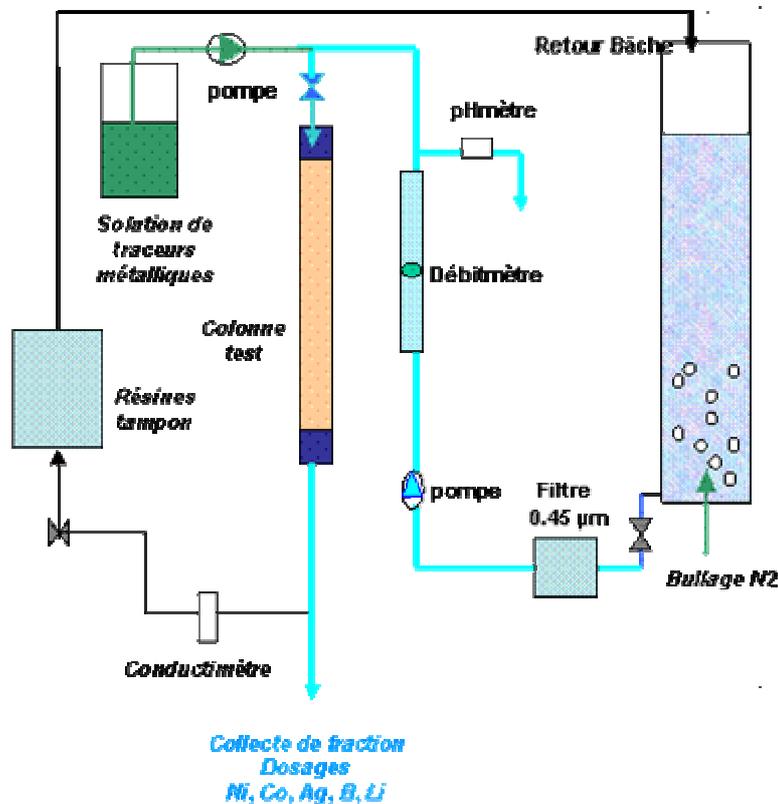


Figure 50. Schéma du montage expérimental des expériences de rétention du nickel par une colonne de résine IRN 9882 [Tevissen, 2007].

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

Nous avons déjà fait référence à la thèse de Lannick Elain [Elain, 2004] sur l'étude de la rétention des espèces cationiques par les REI. Ce travail a fait partie d'une étude plus importante pilotée par EDF et à laquelle le CEA a été associé. Dans le cadre de ce partenariat, des études de la rétention des principaux cations en solution dans le fluide primaire des centrales REP par les résines utilisées dans les circuits de purification ont été lancées. Les résultats présentés ici concernent la rétention du nickel, du cobalt et de l'argent par la résine IRN 9882 (résine à lits mélangés composée à 40 % en volume de la résine macroporeuse ARC 9654) dans un milieu primaire simulé, contenant de l'acide borique à 2575 ppm de bore et de la lithine à 0,7 ppm de lithium [Tevissen, 2007]. Ces unités de concentration sont celles utilisées par les sites de production d'électricité et correspondent respectivement à  $C_B = 0,238 \text{ mol/L}$  et  $C_{Li} = 1,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ .

Le montage expérimental utilisé est présenté sur la figure 50. Le fluide primaire est contenu dans une bache de 550 litres dégazée en permanence par bullage d'azote. Après filtration en sortie de bache, le pH de la solution est mesuré puis le nickel, le cobalt et l'argent sont introduits sous leur forme sulfate dans le fluide qui percole à travers la colonne test de diamètre interne égal à 2,6 centimètres et de hauteur égale à 35 centimètres. Cette colonne est remplie d'une résine IRN 9882 sous forme  $H^+/OH^-$ . La détection en sortie de colonne s'effectue grâce à un conductimètre en ligne et également par dosage ICP-AES des prélèvements effectués régulièrement.

Un fonctionnement en circuit fermé a été choisi et c'est pourquoi le fluide percole à travers des « résines tampons » (résine à lits mélangés de type gel IRN 160 converties sous la forme borate / lithium) avant d'être réinjecté dans la bache. Ceci explique la montée de la concentration du lithium en fin d'essai. En effet, le lithium et le bore injectés dans la colonne test passent sur les résines tampons lorsque la capacité de rétention de ces éléments est atteinte pour la colonne test. Comme la résine tampon est sous forme borate / lithium, alors il n'y a pas de variation des concentrations de ces éléments dans la bache d'alimentation. Par la suite, lorsque le nickel perce de la colonne test, il vient s'échanger sur les résines tampons qui relarguent des ions lithium.

**Tableau 10. Conditions opératoires des essais de saturation de la résine IRN 9882 [Tevissen, 2007].**

N° d'essai durée totale	Concentration d'injection Li	Concentration d'injection B	pH	Débit moyen d'injection	Masse de résine	Concentration d'injection en Ni :	Concentration d'injection en Co	Concentration d'injection en Ag
	ppm <sub>Li</sub>	ppm <sub>B</sub>		L/h	g	mol/L	mol/L	mol/L
1 330 heures	0,75 – 1,4	2880	5,2	27,5	148,2	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$
2 90 heures	0,9 – 1,2	2740	5,4	26,0	148,8	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
3 75 heures	0,6 – 1,9	2714	5,05	25,5	145,5	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$
4 54 heures	1,2 – 2,2	2645	5,5	25,8	139,84	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$
5 25 heures	0,7 – 2,5	2610	5,3	22,4	143,6	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

Les auteurs ont vérifié que le bruit de fond en cobalt, argent et nickel en sortie de la bache est faible en regard des concentrations injectées dans la colonne test. De même, la concentration influente en bore est stable dans une fourchette de 5 % autour de sa valeur nominale. Les conditions opératoires des cinq essais qui ont été menés sont détaillées dans le tableau 10. La masse de résine reportée correspond à la résine « en l'état » lors de la réception du colis. C'est donc une masse humide mais dont le taux d'humidité n'est pas connu et n'est pas maîtrisé. Cette donnée n'est donc qu'indicative.

Le débit utilisé lors de ces expériences correspond, en termes de vitesse linéaire de passage, à un débit de  $38,6 \text{ m}^3/\text{h}$  sur les colonnes de déminéralisation des circuits de traitement des CNPE. Les valeurs basses de concentrations en lithium correspondent aux valeurs en cours d'essai et les valeurs hautes à celle en fin d'essai après le perçage du nickel. Les valeurs des concentrations en éléments métalliques sont corrigées du bruit de fond de ces éléments. La détermination de la teneur en bore des solutions a été effectuée grâce à un dosage acide-base. La conductivité est arbitrairement normée par sa valeur au bout de 40 heures d'expérience.

Les résultats pour le test 4 sont présentés sur la figure 51. Un zoom sur la zone de percée des trois éléments métalliques y est également reporté. Lors de cette expérience, le cobalt et le nickel sont très bien retenus par la résine échangeuse de cations, de même que l'argent dans un premier temps. Puis, lorsque la capacité d'échange de la résine atteint la saturation en nickel, ce dernier déplace l'ion monovalent  $\text{Ag}^+$ .

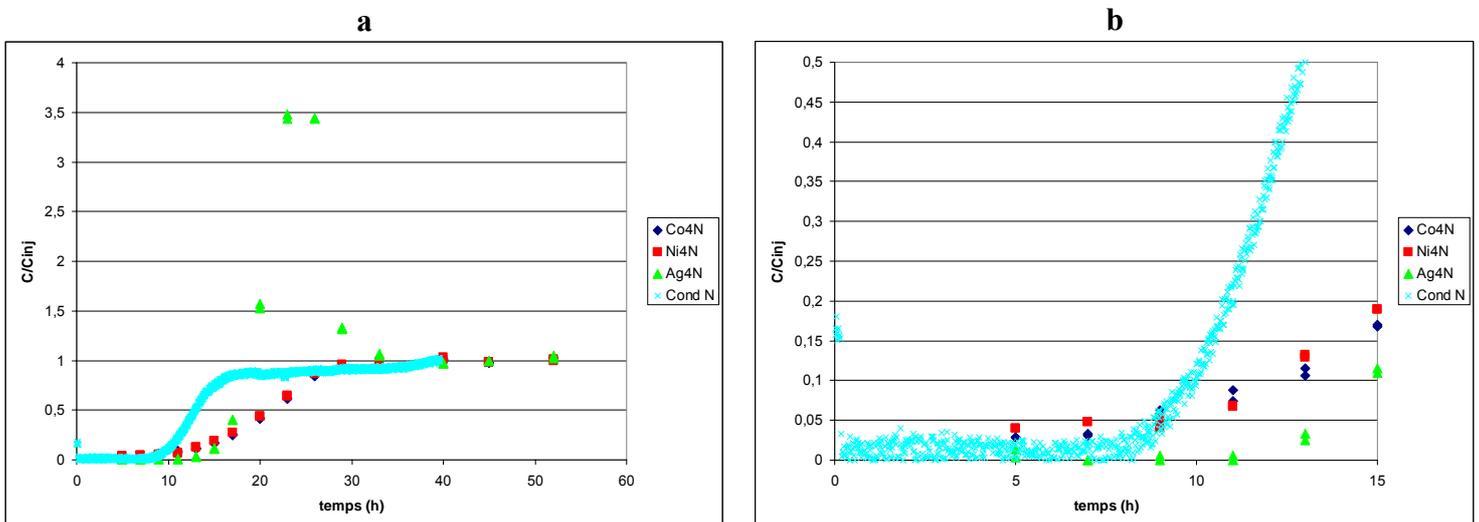


Figure 51. Courbes d'éluion du cobalt (losanges), du nickel (carrés) et de l'argent (triangles) (concentrations normées) et conductivité normée sur la résine IRN 9882 pour l'expérience 4 (a). Zoom sur la zone de percée (b) [Tevissen, 2007].

La courbe de sortie de l'argent indique qu'il y a un « effet d'accumulation » en cet élément tout au long de l'échange d'ions. En effet, au fur et mesure que la solution progresse au sein de la colonne, l'argent est retenu par la résine échangeuse de cations. Cependant, le nickel et le cobalt qui sont globalement mieux retenus désorbent en partie l'argent qui se retrouve en solution. Ainsi, de proche en proche, l'argent initialement à une concentration  $C_0$  s'accumule

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

---

en phase aqueuse dans une zone faiblement étendue correspondant à la zone d'échange entre la résine et la solution. Lorsque cette zone atteint la sortie de la colonne, l'argent est détecté avec une concentration  $C > C_0$ .

L'observation de la percée des éléments métalliques montre que le lithium est le premier élément à sortir de la colonne test (indiquée par la montée de la conductivité). Puis, le cobalt et le nickel sont détectés à des valeurs basses mais non nulles (de l'ordre de 5 % des concentrations injectées en entrée) pendant toute la phase de permutation des ions  $H^+$  par les ions métalliques avant la percée de ces éléments (entre 0 et 10 heures). Enfin, l'argent n'est détecté qu'à partir du moment où il perce réellement de la colonne (à partir de 12 heures). Deux causes possibles permettent d'expliquer la différence de concentration entre les ions divalents et les ions monovalents. Soit l'argent diffuse plus vite que le cobalt et le nickel, ce qui se traduirait par une fuite cinétique diminuée. Soit, c'est un biais analytique de l'appareil ICP-AES qui ne détecte pas les concentrations trop basses (cas déjà rencontré pour le cobalt, non détecté en ICP-AES alors que les concentrations étaient comprises entre 50 et 160 ppt d'après les mesures d'ICP-MS). Dès lors que la concentration est inférieure à la limite de détection de l'appareil de mesure, ce dernier renvoie une concentration nulle. Afin d'être conservatif, il faudrait reporter la concentration normalisée  $C/C_0$  minimale calculée avec  $C = LD$  (où LD est la limite de détection de l'appareil de mesure). Or, les concentrations en argent sont de un à deux ordres de grandeurs inférieures aux concentrations en nickel, ce qui expliquerait assez bien pourquoi l'argent n'est pas détecté. En revanche, le cobalt est généralement détecté car il fait partie des éléments les plus sensibles pour une analyse ICP-AES.

Les auteurs avancent une troisième explication qui est la spéciation du nickel en milieu borate. Ils considèrent en effet qu'un complexe borate de nickel  $Ni(B(OH)_4)_2$  est susceptible de se former dans des proportions variables en fonction du pH de la solution. Si tel est le cas, le nickel n'est alors plus chargé donc plus retenu par la résine. De même, il pourrait se former, selon ces auteurs, des ions monovalents de type  $NiB(OH)_4^+$  qui seraient moins bien retenus que les ions libres  $Ni^{2+}$ . Cette hypothèse ne semble pas être réaliste d'après la littérature existante sur la formation des borates de métaux de transitions [Bousher, 1995].

Les valeurs normées des concentrations effluentes en cobalt et nickel nous permettent de calculer un coefficient de transfert de masse, connaissant la distribution en taille des grains de la résine. Dans la fiche technique de cette dernière, plus de 80 % des billes ont un diamètre compris entre 0,4 et 1 millimètre. Ainsi, en appliquant la formule (128) et en considérant trois cas limites qui sont un diamètre moyen de 0,4, 0,7 et 1 mm des billes de résine, nous pouvons calculer une estimation des MTC. Pour cela, nous considérons une concentration effluente égale à 5 % de la concentration influente et les trois diamètres de particules précédemment cités. De même, la fraction de vide du lit de résine est considérée égale à 0,35. L'application numérique donne des valeurs de MTC égales à respectivement  $2,99 \cdot 10^{-5}$  m/s,  $5,22 \cdot 10^{-5}$  m/s et  $7,46 \cdot 10^{-5}$  m/s pour des diamètres de particules de 0,4, 0,7 et 1 mm. L'estimation pour le diamètre moyen de 0,7 mm est la plus représentative et renvoie une valeur deux fois plus élevée que celle déterminée pour la rétention du cobalt à 450 mL/h. Ainsi, les valeurs de MTC prouvent qu'il s'agit d'une fuite ionique en sortie de la colonne test.

## IV Etude expérimentale de l'échange d'ions

Par ailleurs, le facteur de décontamination pour cette expérience est de 20 pour une vitesse de filtre de l'ordre de 49 m/h. Cette vitesse correspond au débit nominal de traitement des fluides sur le circuit RCV en fonctionnement normal (soit un débit de 40 m<sup>3</sup>/h). Cependant, la colonne expérimentale ne représente que 17 % de la hauteur réelle des bidons de déminéralisation, donc cette fuite n'est pas représentative de ce qui se passe sur les circuits de purification des CNPE. Ainsi, l'expérience n'est pas comparable en terme de temps de séjour du fluide dans le lit de résine avec les circuits réels. Le calcul permet cependant de représenter l'étalement du nickel au sein de la résine (figure 52) et montre qu'il faudrait une colonne de 54 centimètres de hauteur afin d'obtenir un FD égal à 100. De même, le FD théorique pour une colonne de deux mètres de hauteur serait de  $2,7 \cdot 10^8$ . Ce FD est très sensible au diamètre des particules car il tombe à une valeur de  $1,7 \cdot 10^5$  si nous considérons des particules de diamètre égal à 0,4 millimètre.

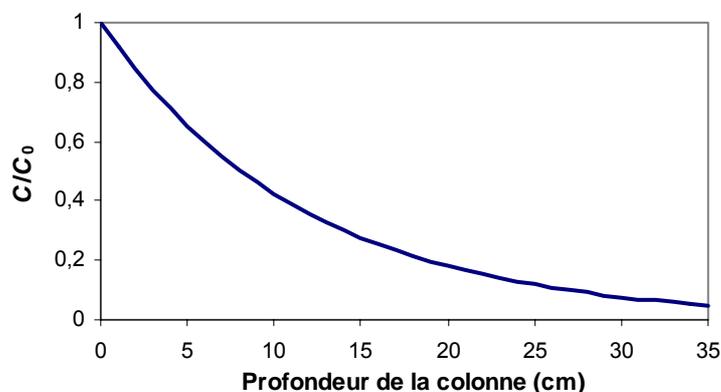


Figure 52. Répartition du nickel (à une concentration influente de  $8,2 \cdot 10^{-5}$  mol/L) selon la profondeur du lit de résine pour l'expérience de sorption du cobalt, du nickel et de l'argent à un débit de 26 L/h.

### IV.3.3. Conclusions sur la rétention des espèces ioniques par des colonnes de résines échangeuses d'ions

Les tests de rétention des éléments cobalt, nickel et argent par des REI en colonnes montrent l'impact fort du débit de passage du fluide à travers le lit de résine. **Plus le débit est grand et la colonne courte, plus les fuites ioniques d'origine hydrocinétique en sortie des colonnes sont importantes.** De plus, les fuites initiales observées sur ces colonnes permettent de calculer un coefficient de transfert de masse global en bon accord avec les valeurs de la littérature. Ainsi, les phénomènes observés sont bien dus à l'hydrocinétique et non à des propriétés particulières issues des montages expérimentaux.

Par ailleurs, des tests de rétention du cobalt à faible débit ont montré la **dispersion** au sein du lit de REI, qui se traduit par un **étalement de la courbe de sortie** de cet élément autour du point milieu d'abscisse  $V/V_{eq} = 1$  et d'ordonnée  $C/C_0 = 0,5$ .

En revanche, les résultats bruts de fuites cinétiques ne sont pas directement extrapolables aux circuits de purification des CNPE car les temps de séjour dans ces colonnes et dans les colonnes tests des expériences ne sont pas comparables. En effet, ces essais possèdent une

### IV.3. Etude de l'hydrodynamique

---

même vitesse de filtre mais pas les mêmes profondeurs de résine. Comme la concentration de l'espèce retenue dépend de la profondeur du lit de résine, nous nous attendons à une fuite ionique beaucoup plus faible sur les circuits de purification que celle observée lors des expériences. Le retour d'expérience concernant ces circuits montre par ailleurs que les fuites ioniques en fonctionnement normal sont généralement faibles car les facteurs de décontamination restent supérieurs à 100 (soit une concentration  $C/C_0 < 0,01$ ), valeurs préconisées par l'exploitation [Dinse, 2008].

En conclusion, nous avons mis en évidence que **la fuite ionique en sortie de colonne est d'origine hydrocinétique** lorsque la vitesse de filtre atteint des valeurs représentatives des conditions de fonctionnement des REI dans les centrales nucléaires (c'est-à-dire des débits de passage du fluide sur les colonnes supérieurs à  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Il est donc important de décrire correctement l'hydrocinétique des colonnes de résines échangeuses d'ions car la majeure partie de l'activité détectée en sortie des déminéraliseurs est supposée provenir de fuites cinétiques. Ainsi, les résultats de l'étude hydrocinétique vont servir à paramétrer le modèle de rétention des ions en colonne qui s'appuiera sur une approche de type MTC.

### IV.4. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la cinétique de la réaction d'échange d'ions en batch. Celle-ci dépend de la surface développée de résine et de l'écart à l'équilibre. Plus cet écart est grand et plus la force motrice de l'échange est grande donc plus la vitesse de réaction instantanée est rapide.

Par ailleurs, la variation des sélectivités des résines IRN 97H et ARC 9654 pour le cobalt, le nickel, le césium et le lithium ont été expérimentalement confirmées à l'aide d'échanges binaires en batch. Concernant la résine de type gel, seul le césium voit sa sélectivité varier de façon importante en fonction de la teneur de la résine en l'élément considéré. Par ailleurs, les constantes d'échange déterminées expérimentalement sont conformes aux valeurs de la littérature. En revanche, les coefficients de sélectivité sont beaucoup plus variables sur la résine macroporeuse. Les valeurs des constantes obtenues ne sont pas comparables à des valeurs publiées car les résines macroporeuses ont été peu étudiées. Des expériences d'échanges ternaires ont permis de confirmer que la sélectivité dépend à la fois de la nature et de la concentration des ions sorbés dans la résine. Pour la modélisation des échanges ioniques sur les résines étudiées, nous avons choisi le modèle des solutions régulières qui semble bien adapté.

Enfin, des tests de rétention du cobalt en fonction du débit ont mis en évidence qu'une fuite ionique d'origine hydrocinétique apparaît lorsque le débit de passage dans la colonne augmente. De plus, des tests de rétention du nickel, du cobalt et de l'argent en colonne ont permis de confirmer cette fuite ionique et d'acquérir des données de rétention des éléments cités en vue de la modélisation des colonnes de déminéralisation des circuits de traitement des centrales nucléaires d'EDF.



## V. Modélisation des échanges

### V.1. Modélisation de la cinétique en batch

Nous avons exposé au chapitre III les deux approches possibles afin de modéliser la cinétique de la réaction d'échange ionique. Par la suite, dans le chapitre IV, nous avons présenté des résultats de sorption du cobalt, du césium et du lithium sur la résine de type gel IRN 97H. Nous avons alors proposé une loi cinétique en batch de la forme :

$$C = C_{eq} + (C_0 - C_{eq})e^{-kt} \quad (118)$$

Cette loi est en réalité une forme intégrée et approchée de la modélisation cinétique par une approche du type coefficient de transfert de masse (MTC). Nous n'appliquerons pas ici l'approche de Franzreb (résolution des équations de Nernst-Planck) car cette complexification n'est pas essentielle pour la modélisation de la cinétique en batch. De plus, HYTEC modélise une colonne de REI comme un milieu homogène possédant une porosité  $\omega$ . En conséquence, l'application directe des équations de Nernst-Planck aux billes de résine échangeuse d'ions n'est pas possible. Il faudrait au préalable adapter cette approche à la technique de modélisation aux volumes finis. C'est pourquoi nous nous limiterons à appliquer l'approche MTC dont l'expression est rappelée ici :

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_{f,i} a_s (C_i - C_i^*) \quad (79)$$

L'utilisation de cette expression suppose une cinétique purement limitée par la diffusion des espèces à travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$  adhérente à la paroi de la bille de résine. Les concentrations  $C_i$  et  $C_i^*$  sont respectivement les concentrations de l'ion  $i$  dans la solution agitée et à l'interface bille-solution.  $C_i^*$  est donnée par la loi d'action de masse appliquée à l'interface. Son expression dans le cas de l'échange de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{H}^+$  est :



$${}_{\text{H}}K^{\text{Co}} = \frac{\bar{a}_{\text{Co}} a_{\text{H}^{+*}}^2}{a_{\text{H}} a_{\text{Co}^*}} \quad (131)$$

$${}_{\text{H}}K^{\text{Co}^a} = \frac{x_{\text{Co}} [\text{H}^{+*}]^2 \gamma_{\text{H}^{+*}}^2}{x_{\text{H}}^2 [\text{Co}^{2+*}] \gamma_{\text{Co}^*}} \quad (132)$$

Par ailleurs, nous pouvons définir une pseudo-loi d'action de masse entre la solution agitée et la résine, caractérisée par un coefficient d'équilibre apparent  $Q$ .

$$Q = \frac{x_{\text{Co}} [\text{H}^+]^2 \gamma_{\text{H}^+}^2}{x_{\text{H}}^2 [\text{Co}^{2+}] \gamma_{\text{Co}}} \quad (133)$$

## V.1. Modélisation de la cinétique en batch

Les coefficients d'activité en solution aqueuse à l'interface bille-solution et dans la solution sont considérés égaux afin de simplifier les expressions. Ainsi, la loi cinétique expérimentale de variation du cobalt dans le batch s'exprime :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\overline{\text{Co}}]}{dt} &= k \left( [\text{Co}^{2+}] - [\text{Co}^{2+*}] \right) \\
 &= k [\text{Co}^{2+}] \left( 1 - \frac{[\text{Co}^{2+*}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) \\
 &= k [\text{Co}^{2+}] \left( 1 - \frac{x_{\text{Co}} [\text{H}^{+*}]^2}{x_{\text{H}}^2 K^a [\text{Co}^{2+}] } \right) \\
 &= k [\text{Co}^{2+}] \left( 1 - \frac{Q}{K^a} \times \left( \frac{[\text{H}^{+*}]}{[\text{H}^+]} \right)^2 \right)
 \end{aligned} \tag{134}$$

Lorsque la réaction tend vers l'équilibre, les concentrations à l'interface et en solution tendent à s'homogénéiser. Par la même, le coefficient de sélectivité et le coefficient d'équilibre apparent tendent à devenir égaux. Ainsi, le terme de droite de la parenthèse tend vers un quand la réaction approche de l'équilibre.

L'équation (134) a été modélisée à l'aide du logiciel CHESS, en utilisant l'approche WYME (cf III.2.5). La loi cinétique a été décrite comme le produit d'une constante cinétique  $k$  (exprimée en mol/L/min), d'un terme  $W$  sur l'activité du cobalt en solution agitée  $[\text{Co}^{2+}]$  (avec une puissance égale à 1) et d'un terme  $E$  sur le site sous forme cobalt qui se forme au fur et à mesure de la réaction. Pour mémoire, ce dernier terme permet de modifier la vitesse de la réaction en fonction de l'énergie de Gibbs disponible dans le système. Il diminue la vitesse de la réaction lorsque la réaction tend vers l'équilibre et, par conséquent, permet de coupler l'équilibre et la cinétique. Ainsi, nous négligeons le terme  $\left( \frac{[\text{H}^{+*}]}{[\text{H}^+]} \right)^2$  lors de la modélisation WYME. Cette hypothèse consiste en réalité à supposer que la diffusion des ions hydronium au sein de la couche limite de diffusion n'est pas limitante. En effet, lors des échanges binaires en batch, la concentration des ions  $\text{H}^+$  en solution devient rapidement équivalente à la concentration de l'élément qui s'échange. En première approximation, nous pouvons considérer que la concentration en  $\text{H}^+$  à l'interface bille-solution est de l'ordre de grandeur de la concentration de l'élément qui s'échange. Ainsi, le terme des rapports des concentrations en hydronium serait proche de un.

La similitude entre la modélisation WYME et la modélisation à l'aide de l'équation (79) peut être faite si les équations sont exprimées comme suit. L'approche MTC est donnée par la relation (135) et l'approche WYME par la relation (136).

$$\frac{\partial \overline{q}_i}{\partial t} = K_{f,i} a_s C_i \left( 1 - \frac{C_i^*}{C_i} \right) \tag{135}$$

$$\frac{d[\text{Co}]}{dt} = k_{\text{CHESS}} a_{\text{Co}^{2+}} (1 - \Omega) \quad (136)$$

Par identification entre ces deux équations, il vient que :

$$K_{f,i} a_s C_i = k_{\text{CHESS}} a_{\text{Co}^{2+}} \quad (137)$$

Les expériences de sorption ont été modélisées avec les mêmes masses de résine et les mêmes concentrations que celles utilisées expérimentalement. L'étude cinétique a été simulée en fonction du temps (ce dernier est amené de 0 à 300 minutes par pas de 3 minutes). Les résultats de la simulation CHESS sont comparés aux résultats expérimentaux de sorption du cobalt sur la résine IRN 97H sur la figure 53.

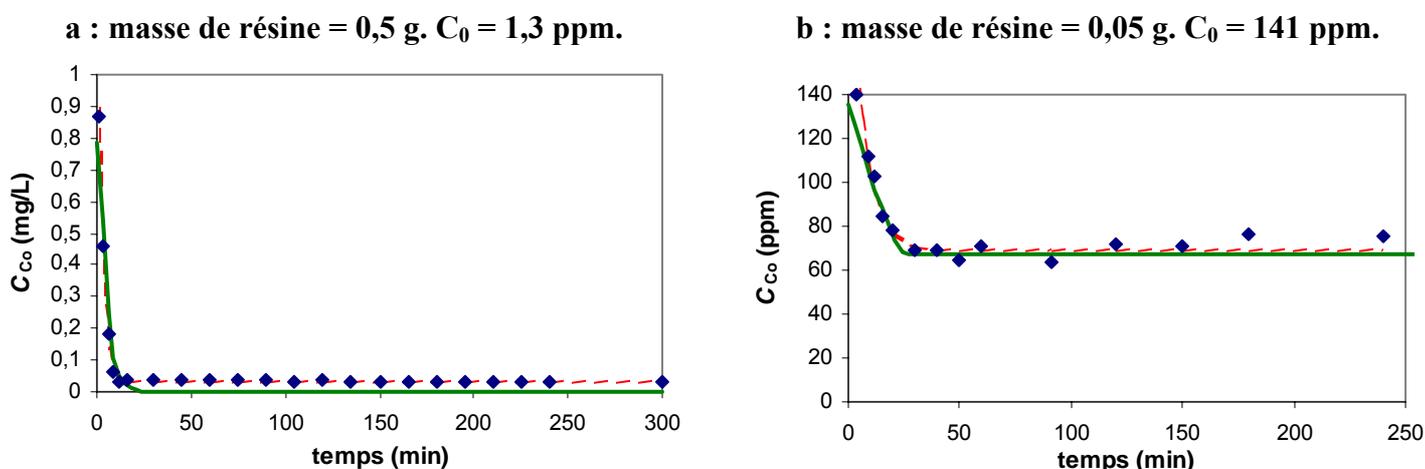


Figure 53. Cinétique de sorption du cobalt sur IRN 97H. Les losanges représentent les points expérimentaux, la courbe en pointillés correspond à la modélisation selon l'équation (115) et la courbe pleine à la modélisation CHESS.

Concernant l'expérience (a), la concentration d'équilibre déterminée par CHESS est plus proche de 0 que ne le sont les données expérimentales. En effet, les concentrations expérimentales sont inférieures aux limites de détection des appareils (LD) et, afin d'être conservatif, ce sont ces LD qui ont été tracées. Ainsi, les concentrations en cobalt sont très probablement inférieures aux LD mais nous ne les connaissons pas. La décroissance de la concentration en cobalt est bien modélisée par l'approche WYME pour les deux expériences. Cependant, l'approche de l'équilibre est un peu plus brutale que ce qui a été observé expérimentalement pour l'expérience (b). En effet, il y a une indétermination importante sur la capacité d'échange introduite dans le système du fait de l'utilisation d'une très faible masse de résine. Comme la résine est totalement saturée, cela se répercute sur les concentrations restantes en solution. En conclusion, ces deux modélisations permettent de conclure que l'approche WYME avec un terme  $W$  élevé à la puissance un sur le cobalt en solution et un terme  $E$  sur le site sous forme cobalt permet de bien rendre compte des expériences de cinétique en batch.

## V.2. Modélisation des expériences d'équilibre binaire en batch : choix du modèle

### V.2.1. Choix du formalisme d'étude

Dans la partie expérimentale, nous avons montré que la sélectivité varie en fonction de la saturation de la résine. Nous avons, pour cela, tracé les courbes décrivant la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction molaire de l'ion qui s'échange. La modélisation de ces équilibres d'échange d'ions peut se faire selon les différents modèles exposés dans le chapitre III. Afin de les comparer et de pouvoir choisir le modèle le mieux adapté aux échanges ioniques étudiés expérimentalement, les modèles TPM, de Soldatov, par intégration graphique, de Wilson, de Melis, des solutions régulières et subrégulières ont été appliqués à l'échange binaire du nickel sur la résine macroporeuse ARC 9654.

Pour commencer, cet échange ionique a été représenté selon les conventions de Gaines-Thomas, de Vanselow et de Gapon (figure 54).

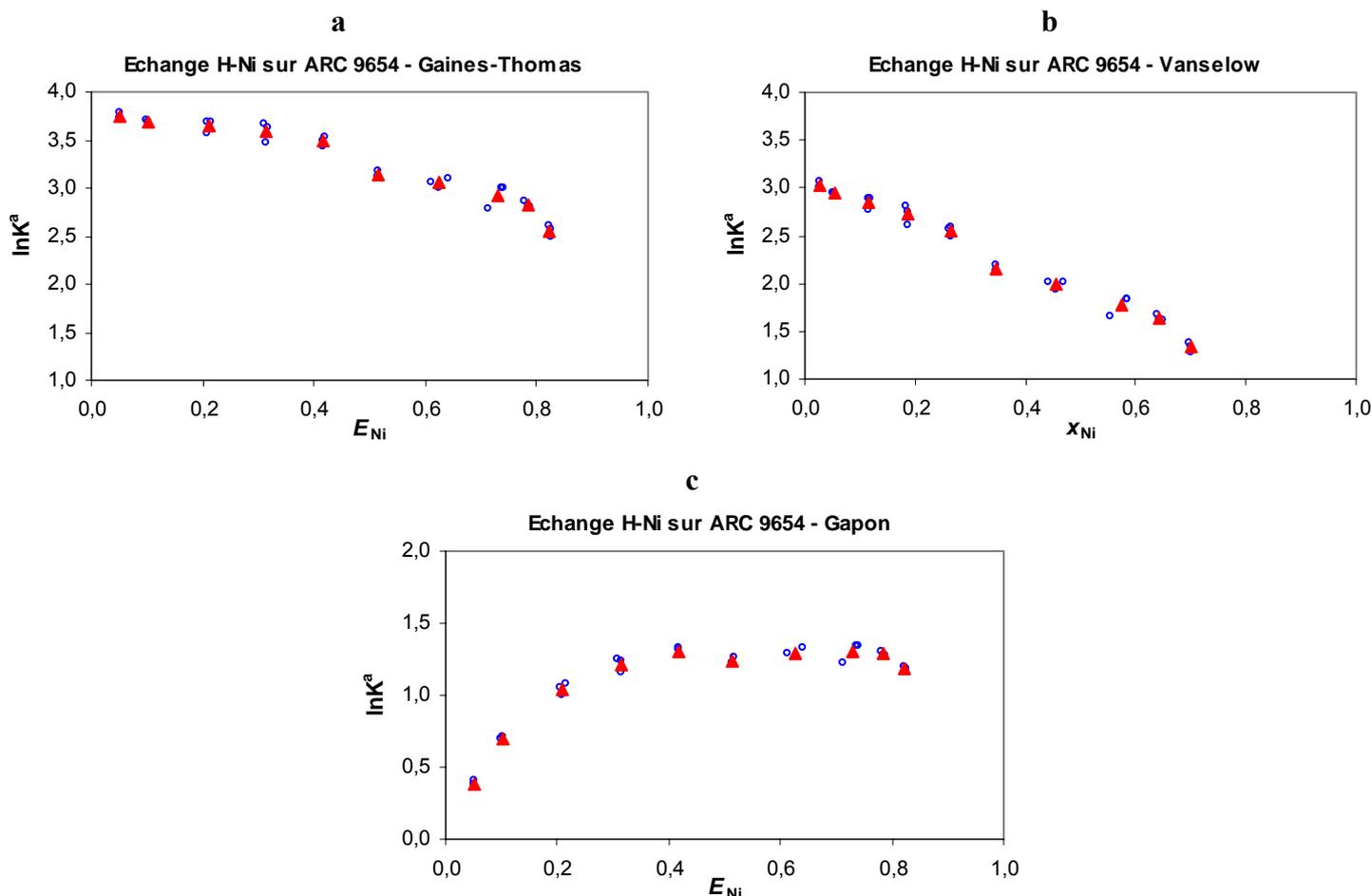


Figure 54. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 représentée selon les conventions de Gaines-Thomas (a), de Vanselow (b) et de Gapon (c). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.

Les représentations de Gaines-Thomas et de Vanselow donnent des formes de courbes semblables car elles se basent sur la même stœchiométrie dans leur équation de définition (17). Les différences proviennent naturellement des valeurs numériques des abscisses (fraction équivalente contre fraction molaire) et du coefficient de sélectivité. De plus, ce dernier possède une plus grande variation sur un intervalle moins important pour le modèle de Vanselow du fait de l'utilisation des fractions molaires.



En revanche, la représentation de Gapon est totalement différente à cause de la stœchiométrie particulière utilisée (équation (31)). Le coefficient de sélectivité semble décrire une courbe en cloche, ce qui est difficilement interprétable intuitivement.



Premièrement, ces représentations permettent la comparaison de l'application des différents formalismes communément appliqués à l'échange ionique. Nous constatons qu'avec un même jeu de données expérimentales, la représentation visuelle de la non-idéalité de la phase résine est très variable. Le modèle de Gapon se démarque nettement par une représentation qui n'est pas intuitive car elle fait penser que la sélectivité atteint une valeur constante une fois la résine faiblement saturée par le nickel. Or, nous allons voir que c'est la baisse de la sélectivité au fur et à mesure de la saturation de la résine qui permet d'expliquer les isothermes de sorption obtenues (cf V.2.4).

Deuxièmement, la convention de Gaines-Thomas donne la plus faible variation du coefficient de sélectivité et utilise des fractions équivalentes qui posent des problèmes de cohérence avec les équations thermodynamiques fondamentales.

Troisièmement, la représentation faisant appel aux fractions molaires donne **les plus grandes variations du coefficient de sélectivité**, ce qui permet d'obtenir de meilleurs ajustements. En effet, les méthodes de régressions déterminent les paramètres avec moins d'erreur lorsque la variation est plus grande car les incertitudes expérimentales sont proportionnellement moins importantes par rapport à la tendance de décroissance générale des courbes.

Enfin, la **convention de Vanselow** est celle retenue car elle possède l'atout précédemment cité ainsi que l'avantage d'être **la plus communément appliquée** dans les modèles de variation des sélectivités des REI (car elle fait appel à des grandeurs théoriquement bien définies).

### V.2.2. Modélisation de la variation du coefficient de sélectivité

#### V.2.2.1. Modèle TPM

L'application du modèle à trois paramètres (TPM), qui répond à l'équation (138), est représentée graphiquement sur la figure 55. A l'aide du logiciel Gnuplot déjà présenté, les points expérimentaux sont ajustés selon cette équation avec un algorithme de moindres carrés pondérés (le poids de chaque point étant égal à son incertitude sur la valeur de  $\ln \frac{N_i}{H} K^a$ ).

## V.2. Modélisation des expériences d'équilibre binaire en batch : choix du modèle

$$\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a = x_{\text{Ni}} \ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 1) + (1-x_{\text{Ni}}) \ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 0) + Bx_{\text{Ni}}(1-x_{\text{Ni}}) \quad (138)$$

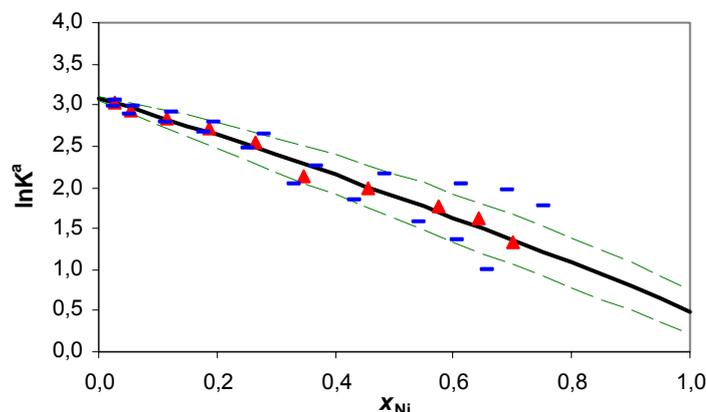


Figure 55. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle TPM (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

Les paramètres ainsi obtenus sont égaux à  $\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 1) = 0,49 \pm 0,27$ ,  $\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 0) = 3,08 \pm 0,03$  et  $B = 0,42 \pm 0,50$ . Les incertitudes sur la détermination de ces paramètres sont données par le logiciel Gnuplot à un  $\sigma$  près. L'ajustement des points expérimentaux est relativement bon mais les paramètres  $\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 1)$  et  $B$  sont déterminés avec plus de 50 et de 100 % d'erreur, ce qui signifie qu'il y a trop de degrés de liberté dans le système. En effet, si une variation de 100 % du paramètre permet encore un bon ajustement de la courbe, alors cela veut dire que ce paramètre n'est pas pertinent pour décrire le phénomène observé. Graphiquement, l'incertitude sur les paramètres donne des courbes enveloppes relativement larges. Un autre reproche que nous pouvons émettre à l'encontre de ce modèle est qu'il décrira également avec une équation du second degré un échange 1 : 1. Or, nous avons constaté que ces échanges aboutissent à une variation linéaire du coefficient de sélectivité en fonction de l'état de saturation de la résine.

Enfin, la détermination des paramètres du modèle TPM permet le calcul de la constante thermodynamique de l'échange d'ions selon la formule d'Argersinger rappelée ici :

$$\ln {}^{\text{B}}_{\text{A}}K = \int_0^1 \ln {}^{\text{B}}_{\text{A}}K^a dE_{\text{B}} \quad (25)$$

Connaissant la relation entre la fraction molaire et équivalente pour un ion divalent, le calcul permet de montrer que la constante thermodynamique est égale à :

$$\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K = (2\ln 2 - 1) \ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 1) + 2(1 - \ln 2) \ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K^a(x_{\text{Ni}} \rightarrow 0) + 2B(3\ln 2 - 2) \quad (139)$$

L'application numérique de la relation (139) donne une valeur de la constante égale à  $\ln {}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K = 2,15 \pm 0,20$ . L'incertitude sur cette valeur provient de l'incertitude sur les paramètres du modèle TPM précédemment obtenus.

### V.2.2.2. Modèle de Soldatov

Dans la publication dans laquelle ce modèle est décrit [Soldatov, 2003], l'auteur utilise un polynôme de degré 3 quel que soit le taux de réticulation de la résine. Bien que ce modèle n'ait été appliqué qu'à des résines de type gel, nous considérons que la résine macroporeuse ARC 9654 peut également être décrite avec un polynôme de degré 3. En effet, elle est peu réticulée donc il ne devrait pas y avoir plus de deux groupements échangeurs dans la sphère d'interaction autour du groupement échangeur central. L'équation de variation du coefficient de sélectivité est rappelée :

$$\log {}^{\text{Ni}}_H K^a = y(3,0)(1-x_{\text{Ni}})^3 + 3y(2,1)(1-x_{\text{Ni}})^2 x_{\text{Ni}} + 3y(1,2)(1-x_{\text{Ni}})x_{\text{Ni}}^2 + y(0,3)x_{\text{Ni}}^3 \quad (140)$$

La régression des points expérimentaux à l'aide de Gnuplot a été menée au moyen d'un algorithme aux moindres carrés simples. L'ajustement des points expérimentaux à l'aide de ce modèle permet de déterminer les paramètres  $y(3,0) = 3,09 \pm 0,06$ ,  $y(2,1) = 2,36 \pm 0,22$ ,  $y(1,2) = 1,45 \pm 0,44$  et  $y(0,3) = 0,71 \pm 0,55$ . Ces paramètres sont déterminés avec une grande imprécision car il y a trop de degrés de libertés dans le système. En effet, le modèle des moindres carrés donne un ajustement selon une droite alors que l'équation de la courbe est du troisième degré.

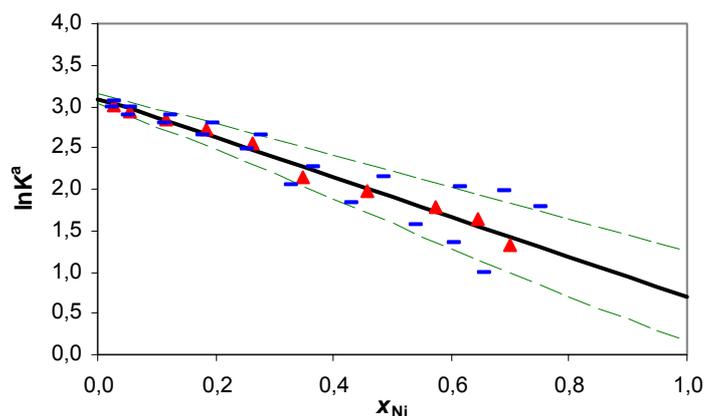


Figure 56. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Soldatov (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

L'application de la formule d'Argersinger permet de déterminer l'expression de la constante thermodynamique à partir des paramètres du modèle. L'application numérique de la formule (141) donne une valeur de constante thermodynamique égale à  $\ln {}^{\text{Ni}}_H K = 2,18 \pm 0,26$ . Cette valeur est cohérente avec la valeur donnée par le TPM. Par contre, l'incertitude sur la valeur est plus grande, ce qui était prévisible vu le plus grand nombre de degrés de liberté.

$$\ln {}^{\text{Ni}}_H K = (17 - 24 \ln 2) y(3,0) + (48 \ln 2 - 33) y(2,1) - 3(10 \ln 2 - 7) y(1,2) + 2(3 \ln 2 - 2) y(0,3) \quad (141)$$

### V.2.2.3. Modèle de Melis

Comme nous l'avons déjà décrit, le modèle de Melis se base sur la théorie de la complexation de surface modifiée afin de prendre en compte la sélectivité variable. La résine est composée de plusieurs sites d'échange distincts qui se comportent individuellement de manière idéale et qui sont distribués sur la résine. Ainsi, à chaque site d'échange  $j$  correspond un coefficient de sélectivité constant  ${}^{\text{Ni}}_H K_j$  et une proportion  $p_j$  de sites  $j$  dans la résine. Lors de la publication de ce modèle, les auteurs ont proposé d'utiliser deux sites d'échange ayant les mêmes proportions dans la résine. Ceci ne permet pas d'ajuster correctement la variation du coefficient de sélectivité. Nous avons donc ajusté la courbe avec un site « 1 », qui occupe 80 % de la capacité d'échange de la résine et un site « 2 » qui occupe les 20 % restants. Ainsi les proportions  $p_1$  et  $p_2$  sont respectivement égales à 0,8 et 0,2, ce qui implique une relation entre les deux constantes d'échanges  ${}^{\text{Ni}}_H K_1$  et  ${}^{\text{Ni}}_H K_2$  (équation (142)). En reprenant la formule (81) sous la forme logarithmique (où  $\bar{K}$  est la constante d'échange moyenne) :

$$\ln \bar{K} = 0,8 \ln {}^{\text{Ni}}_H K_1 + 0,2 \ln {}^{\text{Ni}}_H K_2 = 2,128 \quad (142)$$

Les deux constantes d'échanges ont été déterminées à l'aide du code CHESS et sont respectivement égales à  $\ln {}^{\text{Ni}}_H K_1 = 3,11$  et  $\ln {}^{\text{Ni}}_H K_2 = -1,79$ . L'illustration graphique de la variation du coefficient de sélectivité est présentée sur la figure 57.

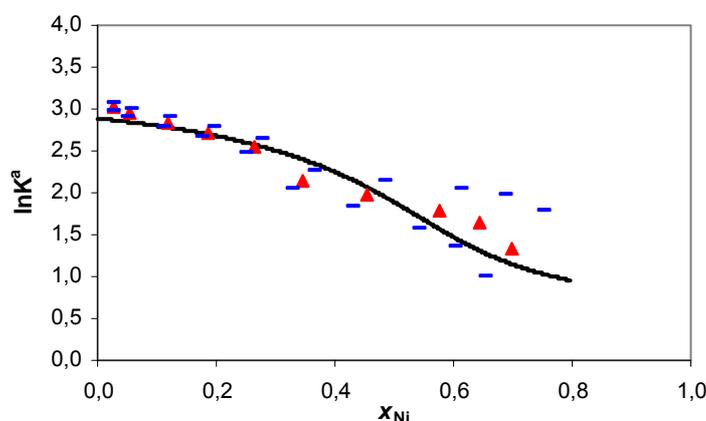


Figure 57. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Melis (courbe pleine). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

La courbe en S obtenue possède une forme inhérente au modèle proposé. Les points expérimentaux qui ne décrivent pas une courbe en S ne sont donc pas très bien ajustés par ce modèle. De plus, il faut jouer à la fois sur les valeurs des constantes d'échange et sur la proportion de chaque site afin de modéliser la courbe de variation de la sélectivité (alors qu'il a été montré que, statistiquement,  $p_1 = p_2 = 0,5$ , cf III.2.3.2). Par ailleurs, la constante globale d'échange doit être connue *a priori* afin de déterminer les constantes de chaque site. Enfin, la valeur de la constante d'échange du site « 2 » est étonnamment très largement inférieure à l'unité ce qui traduit une affinité extrêmement faible de ces sites pour le nickel.

### V.2.2.4. Modèle de Wilson

Le modèle de Wilson propose une expression permettant le calcul de chacun des coefficients d'activité des ions sorbés (équations (143) et (144)). Afin de déterminer les paramètres du modèle, le logarithme du coefficient de sélectivité calculé selon la relation (145) est ajusté aux points expérimentaux à l'aide d'une régression aux moindres carrés pondérés effectuée avec Gnuplot.

$$\ln \overline{\gamma}_H = 1 - \ln(x_{Ni} \lambda_{HNi} + x_H) - \frac{x_H}{x_H + x_{Ni} \lambda_{HNi}} - \frac{x_{Ni} \lambda_{NiH}}{x_H \lambda_{NiH} + x_{Ni}} \quad (143)$$

$$\ln \overline{\gamma}_{Ni} = 1 - \ln(x_{Ni} + x_H \lambda_{NiH}) - \frac{x_H \lambda_{HNi}}{x_H + x_{Ni} \lambda_{HNi}} - \frac{x_{Ni}}{x_H \lambda_{NiH} + x_{Ni}} \quad (144)$$

$$\ln {}^H_Ni K^a = \ln {}^H_Ni K + 2 \ln \overline{\gamma}_H - \ln \overline{\gamma}_{Ni} \quad (145)$$

Les paramètres du modèle ainsi déterminés sont  $\lambda_{HNi} = 1,63 \pm 0,16$ ,  $\lambda_{NiH} = 1,35 \pm 0,23$  et  $\ln {}^H_Ni K = 2,16 \pm 0,04$ . Les incertitudes sur la valeur des trois paramètres de ce modèle sont plus faibles que pour le TPM ou le modèle de Soldatov bien qu'elles demeurent élevées en valeur absolue. La valeur de la constante thermodynamique est très cohérente avec les précédentes déterminations. Sur la figure 58, les courbes enveloppes en pointillés sont tracées avec des paramètres majorés et minorés par les valeurs extrêmes. Alors que pour les autres modèles, les paramètres majorés déterminent la borne haute du coefficient de sélectivité, ce n'est pas le cas pour le modèle de Wilson. Cette illustration permet cependant de constater que l'incertitude sur les paramètres amène une grande indétermination sur la valeur du coefficient de sélectivité extrapolée à partir des points expérimentaux.

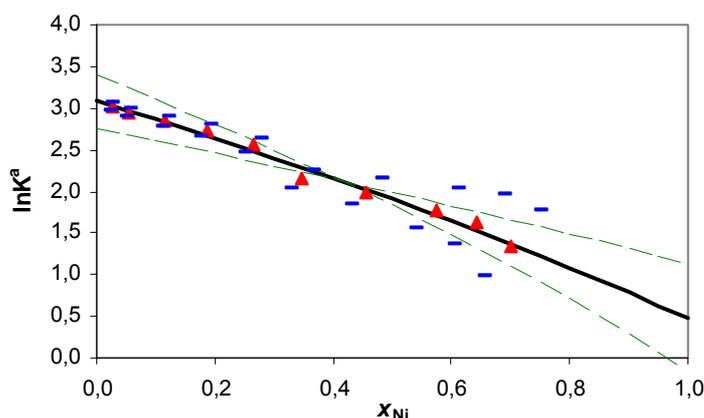


Figure 58. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Wilson (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

### V.2.2.5. Modèles des solutions régulières et subrégulières

Nous avons déjà exposé les équations permettant de calculer les coefficients d'activité des espèces sorbées par la résine en fonction de la fraction molaire des ions la constituant dans le

## V.2. Modélisation des expériences d'équilibre binaire en batch : choix du modèle

modèle des solutions régulières (cf III.2.3.2). Ces expressions sont rappelées ici dans le cas d'un échange binaire :

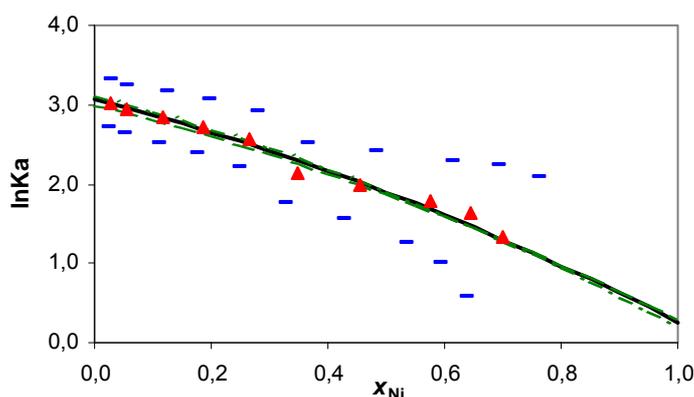
$$RT \ln \overline{\gamma}_H = W_{\text{H}Ni}^G (1 - x_{\text{H}})^2 \quad (146)$$

$$RT \ln \overline{\gamma}_{Ni} = W_{\text{H}Ni}^G (1 - x_{\text{Ni}})^2 \quad (147)$$

En appliquant la loi d'action de masse linéarisée par le logarithme (équation (145)), nous pouvons tracer la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction ionique en nickel. L'expression du coefficient de sélectivité est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \ln {}^{\text{Ni}}_H K^a &= \ln {}^{\text{Ni}}_H K + 2 \frac{W_{\text{H}Ni}^G}{RT} x_{\text{Ni}}^2 - \frac{W_{\text{H}Ni}^G}{RT} (1 - x_{\text{Ni}})^2 \\ &= \left( \ln {}^{\text{Ni}}_H K - \frac{W_{\text{H}Ni}^G}{RT} \right) + 2 \frac{W_{\text{H}Ni}^G}{RT} x_{\text{Ni}} + \frac{W_{\text{H}Ni}^G}{RT} x_{\text{Ni}}^2 \end{aligned} \quad (148)$$

L'ajustement de la variation du coefficient de sélectivité lors d'un échange binaire s'effectue donc par un polynôme du second degré ne possédant que deux paramètres indépendants. Cet ajustement a été effectué à l'aide de Gnuplot selon un algorithme aux moindres carrés pondérés. Les paramètres du modèle ainsi déterminés sont  $W_{\text{H}Ni}^G/RT = -0,94 \pm 0,04$  et  $\ln {}^{\text{Ni}}_H K = 2,13 \pm 0,03$ . **Ces paramètres sont bien mieux définis que pour les autres modèles** présentés jusqu'à présent, ce qui se voit clairement sur la figure 59. En effet, il y a moins de degrés de libertés ce qui impose un intervalle de variation des valeurs numériques plus étroit. Par ailleurs, nous obtenons une valeur de la constante thermodynamique cohérente avec celles obtenues par l'application des autres modèles.



**Figure 59.** Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle des solutions régulières (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

Le modèle des solutions subrégulières a été développé afin de répondre à des échanges assez fortement non idéaux pour lesquels le modèle régulier ne suffisait pas. Il y a, dans ce modèle exprimé pour un échange binaire (équations (149) et (150)), un paramètre supplémentaire donc plus de degrés de liberté.

## V Modélisation des échanges

$$RT \ln \overline{\gamma}_H = \frac{1}{2} W_{\text{HNi}} x_{\text{Ni}} \left[ 1 - x_H + x_{\text{Ni}} + 2x_H (x_H - x_{\text{Ni}} - 1) \right] + \frac{1}{2} W_{\text{NiH}} x_{\text{Ni}} \left[ 1 - x_H - x_{\text{Ni}} - 2x_H (x_H - x_{\text{Ni}} - 1) \right] \quad (149)$$

$$RT \ln \overline{\gamma}_{\text{Ni}} = \frac{1}{2} W_{\text{NiH}} x_H \left[ 1 - x_{\text{Ni}} + x_H + 2x_{\text{Ni}} (x_{\text{Ni}} - x_H - 1) \right] + \frac{1}{2} W_{\text{HNi}} x_H \left[ 1 - x_{\text{Ni}} - x_H - 2x_{\text{Ni}} (x_{\text{Ni}} - x_H - 1) \right] \quad (150)$$

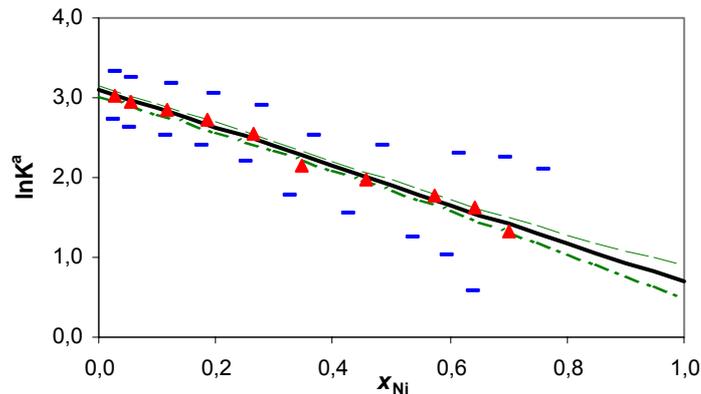
En simplifiant ces expressions par la relation entre les fractions molaires en hydrogène et en nickel (leur somme vaut 1), nous pouvons réécrire les expressions des coefficients d'activité et du coefficient de sélectivité qui en découle :

$$RT \ln \overline{\gamma}_H = 2(W_{\text{HNi}} - W_{\text{NiH}}) x_{\text{Ni}}^3 + (-W_{\text{HNi}} + 2W_{\text{NiH}}) x_{\text{Ni}}^2 \quad (151)$$

$$RT \ln \overline{\gamma}_{\text{Ni}} = 2(W_{\text{HNi}} - W_{\text{NiH}}) x_{\text{Ni}}^3 + (-4W_{\text{HNi}} + 5W_{\text{NiH}}) x_{\text{Ni}}^2 + 2(W_{\text{HNi}} - 2W_{\text{NiH}}) x_{\text{Ni}} + W_{\text{NiH}} \quad (152)$$

$$\ln {}^{\text{Ni}}_H K^a = \left( \ln {}^{\text{Ni}}_H K - \frac{W_{\text{NiH}}^G}{RT} \right) - 2 \left( \frac{W_{\text{HNi}}^G}{RT} - 2 \frac{W_{\text{NiH}}^G}{RT} \right) x_{\text{Ni}} + \left( 2 \frac{W_{\text{HNi}}^G}{RT} - \frac{W_{\text{NiH}}^G}{RT} \right) x_{\text{Ni}}^2 + 2 \left( \frac{W_{\text{HNi}}^G}{RT} - \frac{W_{\text{NiH}}^G}{RT} \right) x_{\text{Ni}}^3 \quad (153)$$

Ainsi, ce modèle fait apparaître des termes de degré 3 dans la description des coefficients d'activité donc de la variation du coefficient de sélectivité. L'ajustement des points expérimentaux selon ce modèle à l'aide de Gnuplot et d'un algorithme de moindres carrés pondérés donne les valeurs des paramètres  $W_{\text{HNi}}^G/RT = -0,74 \pm 0,09$ ,  $W_{\text{NiH}}^G/RT = -0,91 \pm 0,03$  et  $\ln {}^{\text{Ni}}_H K = 2,18 \pm 0,02$ .

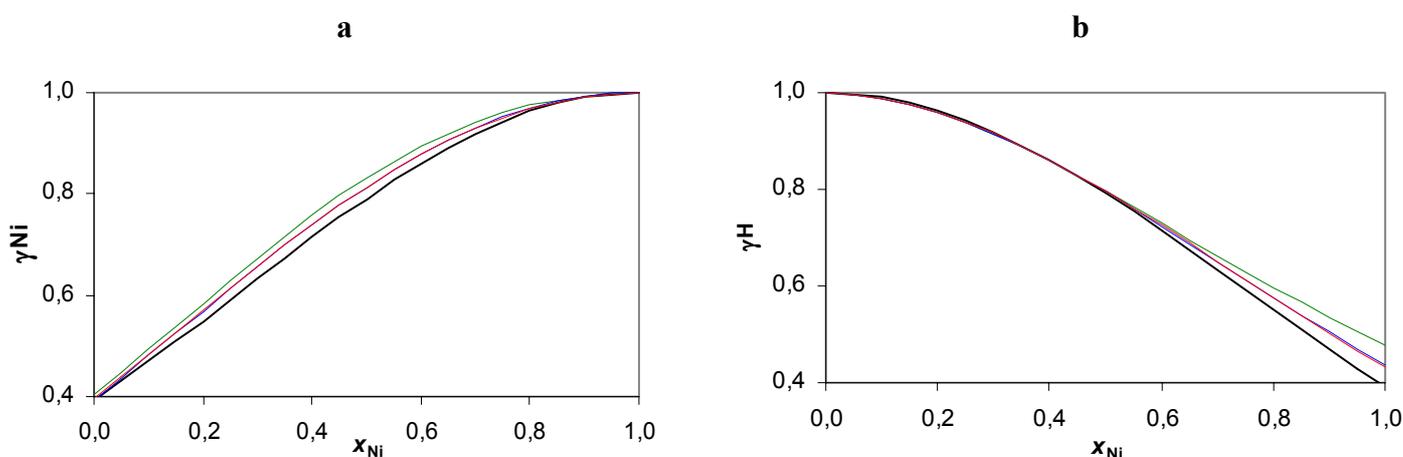


**Figure 60.** Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle des solutions subrégulières (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.

Sur la figure 60, il apparaît clairement que le modèle subrégulier est superflu pour décrire le comportement de la résine ARC 9654 vis-à-vis du nickel. En effet, l'ajustement des points expérimentaux n'est pas meilleur que celui effectué avec le modèle régulier et, par ailleurs, l'extrapolation en dehors de la zone d'étude expérimentale est beaucoup moins précise. Comme il y a plus de paramètres, ceux-ci sont moins contraints donc peuvent prendre un intervalle de valeurs plus grand tout en conservant un bon ajustement des points expérimentaux. Cette conclusion était prévisible car les expériences de sorption binaires ont montré un comportement des résines peu éloigné de l'idéalité donc qui se décrit bien avec le modèle des solutions régulières.

### V.2.3. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés

Nous avons représenté (figure 61) la variation des coefficients d'activité des ions sorbés dans la résine pour le modèle de Wilson, des solutions régulières et subrégulières ainsi que le modèle d'Argersinger (les modèles TPM et de Soldatov ne permettent pas de calculer directement les  $\bar{\gamma}_i$ ). Pour le modèle d'Argersinger, nous avons besoin de connaître la variation du coefficient de sélectivité sur la totalité du domaine de saturation de la résine. Cependant, ceci n'a pas été possible expérimentalement (du fait de l'acidification du milieu réactionnel au fur et à mesure de l'échange) donc la variation du coefficient de sélectivité est modélisée à l'aide du modèle TPM. En conséquence, le modèle TPM permet de fait de calculer les coefficients d'activité des espèces sorbées lors d'un échange binaire.



**Figure 61. Variation des coefficients d'activités des ions  $\text{Ni}^{2+}$  (a) et  $\text{H}^+$  (b) sorbés par la résine ARC 9654 en fonction de la saturation en nickel selon les modèle de Wilson (courbe rouge), d'Argersinger (courbe bleue), des solutions régulières (courbe verte) et des solutions subrégulières (courbe noire).**

Les quatre modèles présentés décrivent tous des coefficients d'activité similaires pour les ions nickel et hydronium sorbés. Les courbes présentées sur la figure 61 sont représentées avec les valeurs moyennes des paramètres des modèles déterminées au paragraphe V.2.2. Cependant, nous avons vu que ces paramètres sont déterminés avec plus ou moins d'incertitude selon les modèles considérés. Ainsi, les courbes enveloppes du coefficient d'activité du nickel calculées à l'aide des incertitudes sur les paramètres des modèles sont présentées sur la figure 62. Ces courbes permettent de confirmer les conclusions déduites de la modélisation de la variation du coefficient de sélectivité, à savoir que le modèle des solutions régulières est celui qui modélise la variation des coefficients d'activité des espèces sorbées avec le moins d'indétermination.

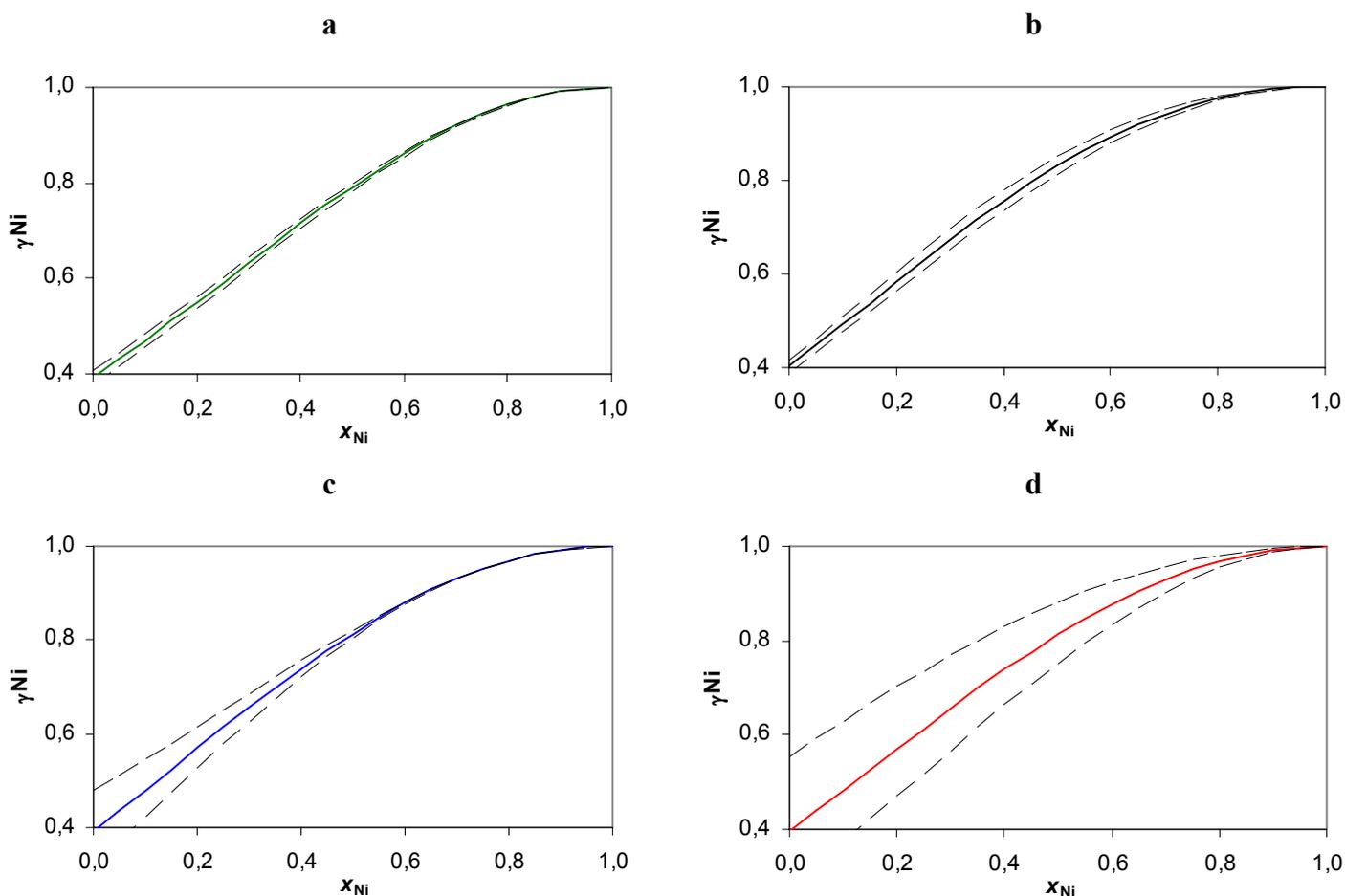


Figure 62. Variation du coefficient d'activité du nickel sorbé par la résine ARC 9654 en fonction de la saturation en nickel. Les courbes en pointillés sont les courbes enveloppes tenant compte de l'incertitude sur les paramètres du modèle des solutions régulières (a), des solutions subrégulières (b), d'Argersinger (c) et de Wilson (d).

### V.2.4. Conclusions

Les différents modèles de prise en compte de la non-idéalité de la phase résine ont été appliqués à l'échange binaire du nickel sur la résine macroporeuse échangeuse de cations ARC 9654. Il ressort de ce « comparatif » que le modèle des solutions régulières permet de très bien ajuster les points expérimentaux tout en ne déterminant que deux paramètres par couple de contre-ions dans la résine (le paramètre  $W_{ij}^G$  et la constante thermodynamique de l'échange  $\ln {}_1^jK_V$ ). Ainsi, les indéterminations sur ces deux paramètres sont faibles et permettent d'avoir une bonne confiance dans l'extrapolation de la courbe de variation de la sélectivité jusqu'à saturation complète de la résine par le nickel.

De plus, ce modèle permet le calcul des coefficients d'activité de chacun des ions dans la phase résine. Ceci permet d'envisager la modélisation de la variation de la sélectivité en fonction de l'état de saturation de la résine à la condition de connaître les termes d'interactions binaires  $W_{ij}^G$ .

Par ailleurs, le modèle des solutions régulières décrit la variation de la sélectivité des échanges hétérovalents selon un polynôme du second degré et celle des échanges

### V.3. Modélisation des isothermes de sorption

---

homovalents à l'aide d'une droite, ce qui est bien observé expérimentalement. En effet, pour un échange 1 : 1, les coefficients d'activité s'expriment :

$$B^+ + \overline{A^+} \rightleftharpoons \overline{B^+} + A^+ \quad (154)$$

$$RT \ln \overline{\gamma_A} = W_{AB}^G (1 - x_A)^2 \quad (155)$$

$$RT \ln \overline{\gamma_B} = W_{AB}^G (1 - x_B)^2 \quad (156)$$

En appliquant la loi d'action de masse linéarisée par le logarithme :

$$\begin{aligned} \ln {}^B_A K^a &= \ln {}^B_A K + \ln \overline{\gamma_A} - \ln \overline{\gamma_B} \\ &= \ln {}^B_A K + \frac{W_{AB}^G}{RT} x_B^2 - \frac{W_{AB}^G}{RT} (1 - x_B)^2 \\ &= \ln {}^B_A K + 2x_B \frac{W_{AB}^G}{RT} - \frac{W_{AB}^G}{RT} \end{aligned} \quad (157)$$

Enfin, le calcul des coefficients d'activité ainsi que celui du coefficient de sélectivité présentent peu de variabilité due aux faibles incertitudes sur les paramètres. Or, dans le but d'extrapoler les paramètres déterminés en batch aux conditions de fonctionnement des circuits de purification, nous avons besoin de paramètres robustes qui donnent une bonne confiance dans l'extrapolation. Ceci représente l'avantage majeur de l'utilisation du modèle des solutions régulières.

### V.3. Modélisation des isothermes de sorption

Dans le cadre de la modélisation des échanges d'ions, nous utilisons le code CHESS. Comme nous l'avons déjà décrit (cf III.2.5), ce code permet de calculer la spéciation en phase aqueuse ainsi que la sorption des ions dans les REI. Ces calculs sont effectués en fonction des lois thermodynamiques d'équilibre et des lois cinétiques incorporées dans le code. Lorsque CHESS est couplé au module hydrodynamique R2D2 au sein d'HYTEC, son rôle, dans le cadre de la modélisation d'une expérience de rétention en colonne, est de calculer l'isotherme de sorption des ions. En effet, une isotherme de sorption est une courbe décrivant la concentration d'un élément fixé dans la résine en fonction de sa concentration en solution. Une fois que CHESS a calculé la répartition des espèces, le transport des espèces aqueuses est alors calculé par R2D2. Ainsi, en plus de décrire correctement la variation expérimentale du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation en nickel, il est important de vérifier que le modèle des solutions régulières décrit correctement les isothermes de sorption. De plus, nous vérifierons que ce modèle permet de bien rendre compte des pH d'équilibre des réactions d'échanges étudiées au chapitre IV.

Nous allons donc comparer la modélisation avec et sans prise en compte de la non-idéalité de la phase résine. Pour ce faire, nous appliquons le formalisme de Vanselow sans autre correction d'activité (cas idéal), puis nous modélisons l'échange dans ce même formalisme mais à l'aide du modèle des solutions régulières afin de prendre en compte les activités des espèces sorbées par la résine. Au préalable, le modèle des solutions régulières a été implémenté dans CHESS et nous allons décrire les données « brutes » délivrées par le calcul.

Cette étude porte sur l'échange du nickel et de l'hydrogène sur la résine macroporeuse ARC 9654 et sur l'échange du césium et de l'hydrogène sur la résine IRN 97H. Ainsi, nous allons comparer graphiquement la qualité d'ajustement des isothermes de sorption, de l'évolution du pH et de l'évolution du coefficient de sélectivité en fonction de la concentration totale injectée en nickel ou en césium.

### V.3.1. Echange du nickel et de l'hydrogène sur la résine ARC 9654

Nous modélisons l'expérience d'échange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 à l'aide du modèle des solutions régulières, en utilisant les paramètres déterminés expérimentalement et résumés dans le tableau 9. Ainsi, une masse de 0,49 gramme de résine (dont la capacité d'échange est de 2,27 meq/g) est définie dans le fichier source, le volume de la solution est fixé à 50 millilitres et la concentration initiale en nickel varie de 0 à 0,015 mol/L. Ainsi, CHESS calcule pour chaque concentration initiale en nickel la répartition de cet élément et des ions  $H^+$  entre la phase résine et la phase aqueuse. La simulation à l'aide du formalisme de Vanselow seul est également présentée afin de pouvoir évaluer l'apport de la prise en compte de la non-idéalité sur la justesse de la modélisation. L'isotherme de sorption des ions nickel est présentée sur la figure 63.

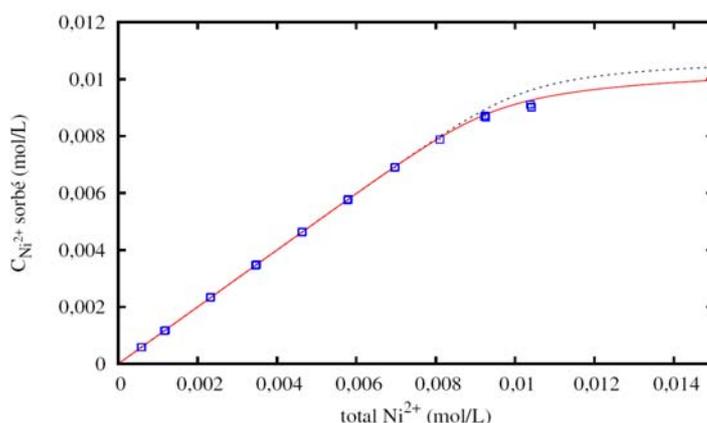


Figure 63. Isotherme de sorption du nickel modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.

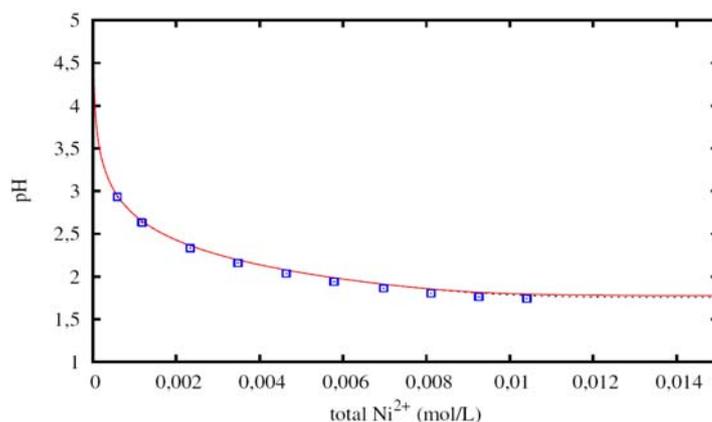
Cette courbe représente la concentration du nickel fixé sur la résine en fonction de la concentration totale du nickel dans le système. Ces deux concentrations sont exprimées en moles par litre de solution (comme le volume du batch ne change pas au cours de l'expérience, cela revient à décrire le nombre de moles sorbées en fonction du nombre de moles total du système). L'analyse de cette courbe montre que le nickel est quasiment totalement retenu par la résine tant que la concentration en nickel fixé sur cette dernière est inférieure à 0,008 mol/L (ce qui correspond à une fraction molaire de nickel égale à 0,72). Ceci s'exprime par une isotherme qui suit la première bissectrice. Au delà de cette saturation, les ions  $H^+$  relargués dans le système entrent en compétition avec le nickel, ce qui fait infléchir l'isotherme de sorption. C'est à partir de cette saturation que l'effet de la variation de

### V.3. Modélisation des isothermes de sorption

la sélectivité se fait sentir. En effet, plus la résine est saturée en nickel et moins le coefficient de sélectivité est grand. En conséquence, l'équilibre de distribution des ions nickel et des ions  $H^+$ , libérés dans le milieu réactionnel, devient moins favorable à la sorption des ions nickel. Ceci est conforme à l'expérience : pour un même incrément de concentration initiale en nickel, l'incrément de fraction molaire à l'équilibre se réduit lorsque la saturation dépasse des fractions molaires en nickel supérieures à 0,7.

Premièrement, cette courbe montre que le nickel se sorbe de moins en moins au fur et à mesure que la résine se sature en nickel. Deuxièmement, cette courbe montre que la prise en compte de la non-idéalité de la phase résine est indispensable afin de modéliser correctement l'échange ionique du nickel sur la résine ARC 9654. Troisièmement, cette courbe confirme que le modèle des solutions régulières permet de bien rendre compte des phénomènes observés expérimentalement.

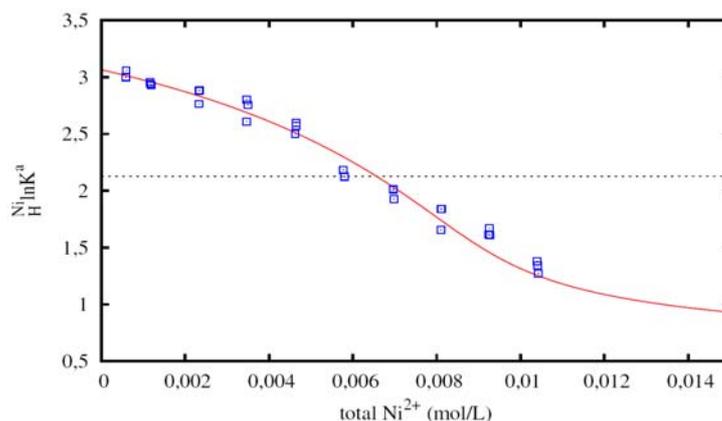
La modélisation à l'aide de CHES permet également de prédire le pH d'équilibre de la réaction d'échange en fonction de la quantité totale de nickel introduite dans le système. La comparaison entre l'expérience et la modélisation avec et sans prise en compte de la non-idéalité est présentée sur la figure 64.



**Figure 64.** Variation du pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Ni modélisée à l'aide de CHES dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.

Cette courbe montre que le pH est bien modélisé à l'aide de CHES et que cette donnée n'est pas discriminante entre les modèles car un modèle idéal suffit à décrire le pH d'équilibre. En effet, comme le pH est une valeur logarithmique, les variations de la concentration en  $H^+$  sont exacerbées dans la zone autour de 7 et sont écrasées pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 3 comme celles obtenues expérimentalement.

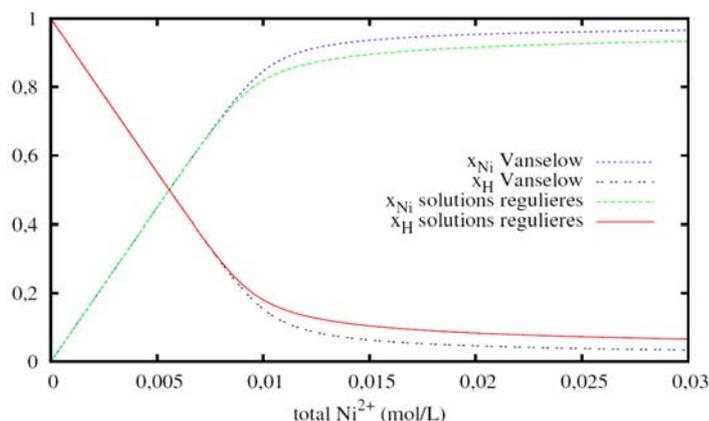
Enfin, la courbe décrivant la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la quantité totale de nickel injectée dans le système est tracée sur la figure 65.



**Figure 65.** Variation du coefficient de sélectivité de la résine ARC 9654 pour le nickel modélisée à l'aide de CHESH dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.

Cette courbe prouve la bonne implémentation du modèle des solutions régulières dans le code CHESH. En effet, la modélisation à l'aide du formalisme de Vanselow seul donne une valeur du coefficient de sélectivité constante égale à la constante thermodynamique de l'échange H/Ni, alors que le modèle des solutions régulières passe bien par les points expérimentaux.

Maintenant que nous avons démontré la bonne implémentation du modèle des solutions régulières dans CHESH, il est possible de prévoir la répartition des espèces dans la résine en fonction de la concentration totale en nickel bien au-delà du domaine expérimental étudié. Ceci est illustré sur la figure 66.



**Figure 66.** Prédiction de l'occupation des sites de la résine ARC 9654 en fonction de la concentration totale en nickel à l'aide de CHESH dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières.

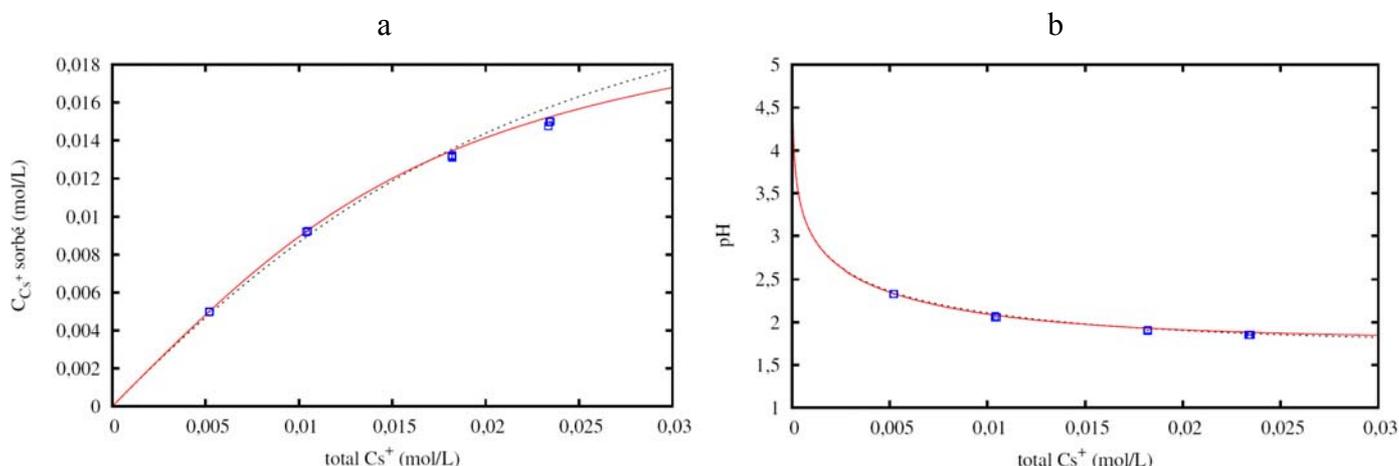
Cette figure montre que la sorption du nickel est quasiment totale tant que la fraction molaire en cet élément est inférieure à 0,8 et qu'il n'y a pas de différence entre les deux simulations. En revanche, le modèle des solutions régulières prédit une sorption moins importante du nickel pour de fortes saturations de la résine (la prise en compte de la non-idéalité ferait passer la fraction molaire en nickel de 0,98 à 0,95 pour une concentration totale en nickel de

### V.3. Modélisation des isothermes de sorption

0,03 mol/L). Ceci serait un effet de la diminution de la sélectivité qui ferait que la compétition des ions  $H^+$  serait plus sensible sur la rétention du nickel. Nous n'avons pas pu vérifier cet effet expérimentalement car il n'a pas été possible de dépasser une fraction molaire de nickel de 0,8 à cause de l'acidification du milieu.

#### V.3.2. Echange du césium et de l'hydrogène sur la résine IRN 97H

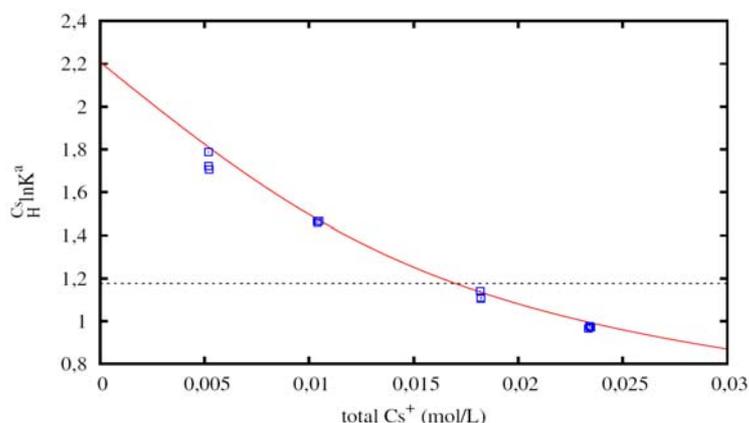
La même étude que pour le nickel a été menée sur un échange 1 : 1, à savoir l'échange ionique du césium et de l'hydrogène sur la résine IRN 97H. Les conditions expérimentales ont été reproduites dans le fichier d'entrée du code CHESS et les simulations ont été menées à l'aide du formalisme de Vanselow seul et à l'aide du modèle des solutions régulières (en utilisant le paramètre  $W_{HCS}^G$  et la constante  $\ln_{H}^{Cs}K_V$  donnés dans le tableau 9). L'isotherme de sorption ainsi que le pH d'équilibre calculés sont présentés sur la figure 67.



**Figure 67. Isotherme de sorption du césium (a) et pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Cs (b) sur la résine IRN 97H modélisées à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.**

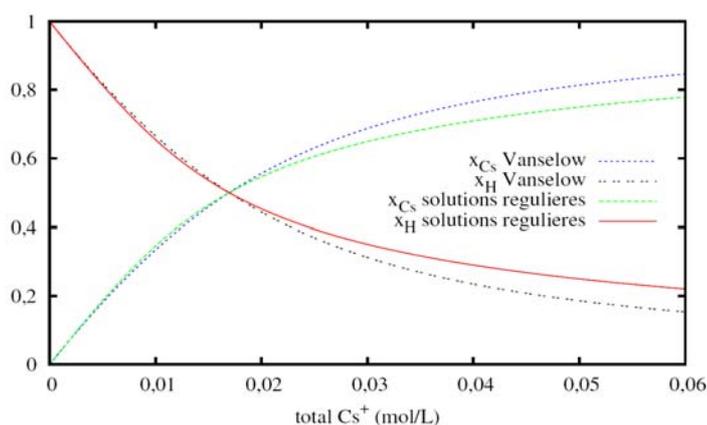
A l'instar de ce qui se passe pour le nickel, le pH d'équilibre est très bien modélisé avec ou sans prise en compte de la non-idéalité de la phase résine. En revanche, si cette dernière est considérée idéale, alors l'isotherme de sorption du césium est moins bien modélisée qu'avec le modèle des solutions régulières. L'effet de la prise en compte de la variation de la sélectivité de la résine pour le césium est plus important que dans le cas du nickel car il se fait sentir pour des saturations inférieures (ceci est dû à l'électrosélectivité qui joue un rôle moindre dans le cas d'échanges d'ions monovalents que dans le cas d'un échange monovalent / divalent). En effet, la différence de comportement entre cas idéal et non-idéal se fait sentir pour une saturation de la résine supérieure à 0,22. Sur la figure 67 (a), le césium est légèrement plus sorbé que dans le cas idéal lorsque la concentration injectée en césium est inférieure à 0,016 mol/L (soit une fraction molaire de 0,7). Puis, au-delà de cette saturation, la rétention du césium est conforme aux points expérimentaux et moindre que ce qui serait prédit par une approche considérant la résine idéale. La représentation du coefficient de

sélectivité en fonction de la concentration totale en césium introduite dans le système est effectuée sur la figure 68.



**Figure 68.** Variation du coefficient de sélectivité de la résine IRN 97H pour le césium modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.

Cette comparaison graphique entre les sélectivités selon Vanselow et selon le modèle des solutions régulières permet d'expliquer la valeur de 0,016 mol/L. En effet, à cette valeur, les sélectivités se croisent et le modèle des solutions régulières prédit une moindre affinité de la résine pour le césium au-delà de cette valeur. Contrairement au nickel qui est beaucoup mieux retenu du fait de sa charge double, le césium est beaucoup plus sensible à la variation de la sélectivité car il est monovalent.



**Figure 69.** Prédiction de l'occupation des sites de la résine IRN 97H en fonction de la concentration totale en césium à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières.

Comme ce qui a été fait pour le nickel, l'occupation des sites de la résine par l'hydrogène et par le césium est prédictible à l'aide du modèle des solutions régulières et est comparée à une modélisation sans prise en compte de la variation du coefficient de sélectivité (figure 69). Dans ce cas, l'impact de la variation de la sélectivité se ferait sentir plus tôt (pour une fraction

#### **V.4. Impact de la variation du coefficient de sélectivité sur la rétention en colonne lors d'échanges binaires**

---

molaire en césium de l'ordre de 0,6) et serait plus prononcé que pour le nickel. En effet, pour une même concentration totale (exprimée en équivalents par litre), la prise en compte de la non-idéalité ferait passer la fraction molaire en césium de 0,9 à 0,8 quand celle du nickel passerait de 0,98 à 0,95.

#### ***V.4. Impact de la variation du coefficient de sélectivité sur la rétention en colonne lors d'échanges binaires***

Le paragraphe précédent nous sert de validation à l'implémentation du modèle des solutions régulières dans le code CHESS. Ce dernier a été couplé au module de transport R2D2 au sein de HYTEC (cf III.3.1), ce qui nous permet alors de modéliser des expériences en colonnes en prenant en compte la variation du coefficient de sélectivité au fur et à mesure de la rétention des ions qui percolent à travers le lit de résine. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'impact de la variation de cette sélectivité sur la rétention des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  par une colonne de résine IRN 97H ou ARC 9654.

##### **V.4.1. Modélisation à l'équilibre de la rétention du cobalt par la résine IRN 97H**

La courbe d'élution du chlorure de cobalt en fonction du débit de passage du fluide à travers un lit de résine IRN 97H contenue dans une colonne a été présentée au paragraphe IV.3.1. Afin d'étudier l'impact de la variation de la sélectivité sur la courbe de sortie du cobalt, nous avons modélisé cette colonne. Pour mémoire, cette dernière possède un diamètre interne de 1,5 millimètres et une hauteur de 1,53 centimètres. Nous avons choisi de comparer les résultats obtenus pour le débit le plus faible car il a déjà été montré qu'une approche à l'équilibre permettait de modéliser cette courbe (cf IV.3.1). En effet, nous n'introduisons pas de cinétique dans notre système pour le moment. Le débit de l'expérience est fixé à 16 mL/h et la concentration influente en cobalt est de  $10^{-3}$  mol/L. Le calcul a été effectué avec une approche de type Vanselow sans prise en compte de la non-idéalité de la résine, d'une part, et selon le modèle des solutions régulières, d'autre part. La représentation graphique des courbes obtenues est réalisée sur la figure 70.

La première conclusion qui peut être tirée de cette courbe est que la variation du coefficient de sélectivité du cobalt lorsque la résine se sature en cet élément n'a aucun impact sur la rétention du cobalt. En effet, les courbes selon le modèle de Vanselow et des solutions régulières sont confondues. Ceci provient du fait que le coefficient de sélectivité du cobalt varie faiblement et demeure largement supérieur à l'unité. Ainsi, macroscopiquement, cela se traduit par une très bonne rétention du cobalt dans la mesure où l'équilibre thermodynamique est supposé atteint.

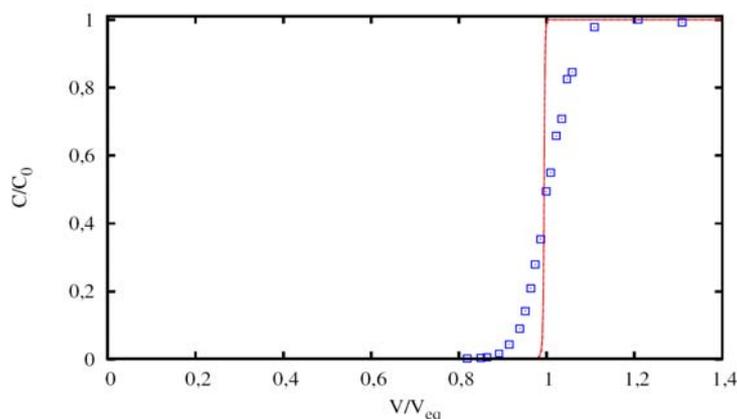


Figure 70. Courbes d'éluion du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h : modélisation de l'expérience de rétention selon le modèle de Vanselow sans non-idéalité de la résine (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. Les deux courbes des modélisations sont confondues.

La deuxième conclusion est que la variation de la sélectivité du cobalt ne permet pas d'expliquer la courbe d'éluion du cobalt obtenue expérimentalement. Ainsi, deux effets différents peuvent se combiner pour décrire la courbe expérimentale. Il faut probablement considérer des effets dispersifs de la colonne de REI, dus à de potentiels effets de bord ou bien à la forme et à la taille des billes qui constituent le lit de résine. C'est ce qui est pris en compte dans la modélisation de cette courbe par l'équation (110). De plus un effet hydrocinétique peut également entraîner un étalement de la courbe expérimentale puisque nous pouvons déterminer un coefficient de transfert de masse pour cette expérience (cf IV.3.1).

### V.4.2. Simulation à l'équilibre de la rétention du nickel et du césium sur la résine ARC 9654 : cas tests

#### V.4.2.1. Simulation à l'équilibre de la rétention du nickel par la résine ARC 9654 à un pH = 2

Nous venons de montrer que la variation du coefficient de sélectivité n'a aucun impact sur la courbe de rétention du cobalt dans les conditions expérimentales décrites au paragraphe IV.3.1. En effet, dans ce cas précis, il n'y a pas de compétition entre la sorption des ions cobalt et la sorption des ions hydronium car ces derniers sont largement moins concentrés que le cobalt (d'au moins deux ordres de grandeurs). Cependant, il n'en est pas de même si nous nous plaçons dans le cas hypothétique d'un échange binaire nickel / hydrogène pour lequel la solution qui percole à travers le lit de résine est du chlorure de nickel, à une concentration de  $10^{-3}$  mol/L, dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 2.

Le cas test consiste en une colonne de 10 centimètres de hauteur et possédant un diamètre interne de 1,5 millimètres. Cette colonne est remplie de résine ARC 9654 dont la capacité d'échange est celle déterminée au paragraphe II.3.2.2 (soit 1,68 eq/L). Enfin, le débit de percolation est fixé à 100 mL/h et aucun effet cinétique n'est pris en compte au cours de cette simulation.

#### V.4. Impact de la variation du coefficient de sélectivité sur la rétention en colonne lors d'échanges binaires

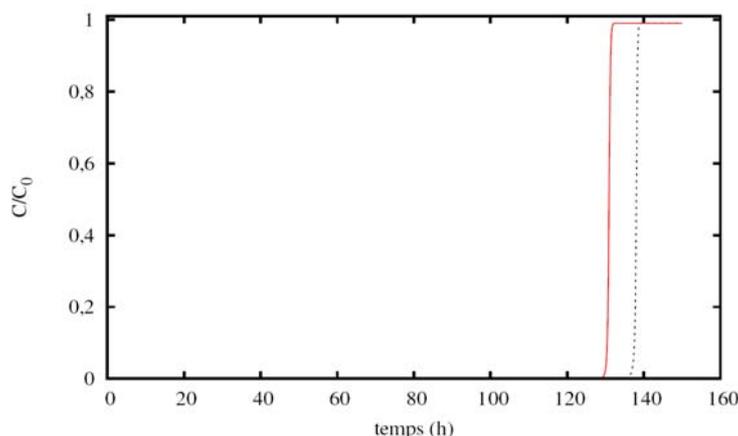


Figure 71. Courbes d'élution du chlorure de nickel à une concentration de  $10^{-3}$  mol/L dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 2 par la résine ARC 9654. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine).

La courbe d'élution du nickel (figure 71) a été simulée selon le formalisme de Vanselow sans prise en compte de la non-idéalité de la phase résine et selon le modèle des solutions régulières en utilisant les paramètres donnés dans le tableau 9.

Premièrement, comme la simulation est conduite à l'équilibre thermodynamique, nous retrouvons une forme de courbe d'élution très droite selon un échelon de concentration en nickel. Les raisons de cette courbe en échelon ont été décrites au paragraphe IV.3.1.

Deuxièmement, nous pouvons constater qu'ignorer la variation du coefficient de sélectivité selon l'état de saturation de la résine en nickel amènerait à surestimer la capacité effective de rétention de cet élément. En effet, à l'équilibre thermodynamique, la résine n'est pas totalement saturée par les ions nickel car ces derniers sont en compétition avec les ions hydronium. Ainsi, la variation du coefficient de sélectivité est plus sensible que pour l'exemple du cobalt précédemment étudié car elle joue sur l'équilibre de répartition des espèces entre la résine et la solution.

Afin d'illustrer notre propos, l'occupation des sites de la résine en fonction du pH de la solution influente pour une quantité de nickel de  $10^{-3}$  mol/L est tracée sur la figure 72. Afin que les concentrations à l'équilibre soient égales aux concentrations initiales, une masse de  $10^{-5}$  gramme de résine a été introduite dans le système d'étude. Le modèle des solutions régulières est comparé au formalisme de Vanselow seul.

La figure 72 montre qu'à pH = 2, la prise en compte de la non-idéalité de la phase résine amènerait à considérer une diminution de la fraction molaire en nickel à l'équilibre de 5,5 % par rapport au cas idéal. Cette différence se retrouve sur les courbes d'élution (figure 71) car le nickel percerait plus tôt de la résine que ce qui aurait été prédit par une simulation sans sélectivité variable, si de telles conditions étaient rencontrées lors du traitement des fluides par des colonnes de REI. Cette conclusion avait déjà été avancée lors d'une précédente modélisation à l'aide du modèle TPM [Gressier, 2008].

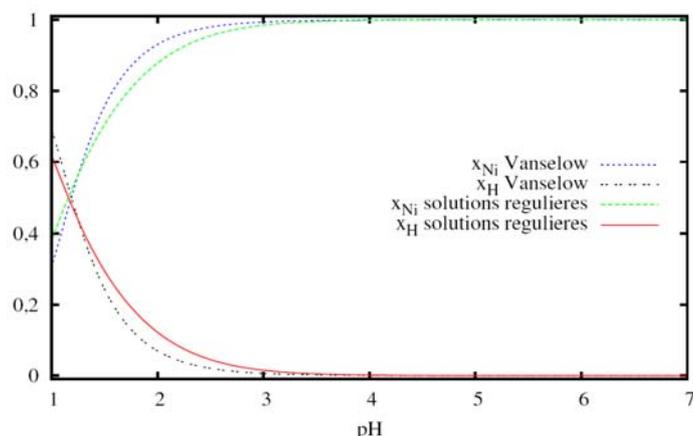


Figure 72. Occupation des sites de la résine ARC 9654 en fonction du pH de la solution influente pour une concentration totale en chlorure de nickel de  $10^{-3}$  mol/L modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières.

### V.4.2.2. Simulation à l'équilibre de la rétention du césium par la résine IRN 97H

Le cas test étudié ici considère les mêmes conditions de simulation que pour le nickel (colonne de 10 centimètres de hauteur et de diamètre interne égal à 1,5 millimètres, débit de 100 mL/h sans prise en compte d'effet hydrocinétique). La colonne est en revanche garnie de résine IRN 97H (de capacité d'échange égale à 2,16 eq/L) et la solution injectée en entrée de celle-ci est du chlorure de césium à une concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

La courbe d'éluion du césium (figure 73) a été simulée selon le formalisme de Vanselow sans prise en compte de la non-idéalité de la phase résine et selon le modèle des solutions régulières en utilisant les paramètres donnés dans le tableau 9.

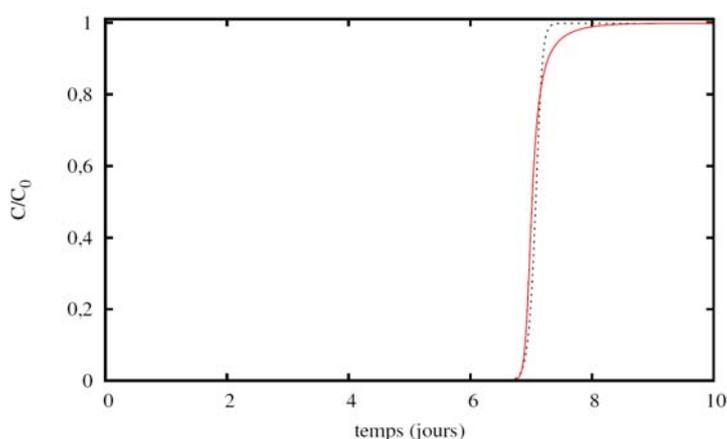


Figure 73. Courbe d'éluion du chlorure de césium à une concentration de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L par la résine IRN 97H. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine).

## V.5. Modélisation des expériences d'échanges ternaires en batch

La forme des courbes d'élution du césium sont différentes selon que la non-idéalité est prise en compte ou non. En effet, les expériences d'échange binaire entre le césium et l'hydrogène sur la résine IRN 97H ont permis de tracer la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation en césium de la résine (cf figure 34 (b)). Le modèle des solutions régulières prédit que le coefficient de sélectivité se rapproche de la valeur un lorsque la résine est saturée en césium. En conséquence, si la résine est considérée comme une succession de « tranches », le césium va totalement s'échanger avec les ions  $H^+$  de la première tranche de résine jusqu'à ce que la saturation atteigne une valeur proche de l'unité. A ce moment-là, le césium commence à s'échanger avec la deuxième tranche de résine tandis que la première finira de se remplir en césium au fur et à mesure du passage de la solution influente. Ainsi, de proche en proche, une fraction du césium de la solution influente s'étale dans la colonne de résine. Progressivement, le front d'avancée du césium passe d'un front compressif à un front dispersif. Cet effet est peu visible sur la figure 73, en revanche, nous constatons que le haut de la courbe d'élution dans le cas de la sélectivité variable traduit bien la saturation progressive des dernières tranches de la colonne.

En conclusion, ces courbes nous confirment une influence de la variation de la sélectivité des résines qui pourrait être non négligeable dans un cas hypothétique où une résine serait quasiment saturée en césium. De plus, il faut garder en mémoire l'étendue limitée du domaine expérimental et donc l'incertitude liée au manque de données. En effet, la sélectivité pourrait décroître plus fortement que ce que nous prédisons à l'heure actuelle et cela aurait alors une incidence beaucoup plus forte sur la courbe d'élution du césium. Ainsi, il faudrait effectuer ce test de rétention du césium en colonne afin de confirmer ou d'infirmer nos prévisions.

### V.5. Modélisation des expériences d'échanges ternaires en batch

L'application du modèle des solutions régulières dans le cadre d'un échange ternaire nécessite de connaître tous les termes d'interactions binaires  $W_{ij}^G/RT$  ainsi que le terme d'interaction ternaire  $W_{ijk}^G/RT$ . En effet, l'expression des coefficients d'activités des ions sorbés fait appel à une combinaison linéaire de chaque interaction binaire ainsi qu'à un terme ternaire. Elle est rappelée ici pour l'ion  $i$  :

$$RT \ln \bar{\gamma}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left\{ W_{ij}^G x_j (1 - x_i) - \sum_{k=j+1}^n W_{jk}^G x_j x_k \right\} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^n \left\{ W_{ijk}^G x_j x_k (1 - 2x_i) - \sum_{\substack{l=k+1 \\ l \neq i}}^n W_{jkl}^G x_j x_k x_l \right\} \quad (65)$$

Nous avons déjà déterminé les paramètres binaires et les constantes d'équilibre des systèmes  $Cs^+/H^+$ ,  $Li^+/H^+$ ,  $Ni^{2+}/H^+$  et  $Co^{2+}/H^+$  sur les deux résines IRN 97H et ARC 9654. Or, les échanges ternaires mettent en contact le nickel, le cobalt et l'hydrogène sur la résine ARC 9654, d'une part, et l'hydrogène, le césium et le lithium sur la résine IRN 97H, d'autre part. Dans un premier temps, nous allons déterminer, à l'aide de Gnuplot et des courbes expérimentales de variations des coefficients de sélectivité, les paramètres binaires et ternaires inconnus.

### V.5.1. Modélisation de la variation du coefficient de sélectivité

#### V.5.1.1. Expérience d'échange ternaire H/Co/Ni sur la résine ARC 9654

Afin de pouvoir appliquer le modèle des solutions régulières à cet échange, nous devons au préalable déterminer les paramètres  $W_{\text{CoNi}}^G/RT$  et  $W_{\text{HCoNi}}^G/RT$ . Pour ce faire, les points expérimentaux sont ajustés par un algorithme aux moindres carrés simples à l'aide de Gnuplot. Lors de cet ajustement, les valeurs des paramètres  $W_{\text{HCo}}^G/RT$  et  $W_{\text{HNi}}^G/RT$  déjà déterminés ainsi que les constantes d'échanges  ${}^{\text{Co}}_{\text{H}}K$  et  ${}^{\text{Ni}}_{\text{H}}K$  sont fixées à leurs valeurs compilées dans le tableau 9. Lors de cet ajustement, seuls les deux paramètres inconnus sont calculés.

Deux ajustements différents ont été effectués. Dans le premier, le terme d'interaction binaire et le terme d'interaction ternaire sont déterminés conjointement. Le deuxième ajustement a été effectué en fixant le paramètre ternaire à 0. En effet, ce dernier est un terme d'ordre 3 en fractions molaires, contrairement aux termes binaires. Ainsi, le coefficient multiplicateur de ce terme fera toujours intervenir les trois fractions molaires des ions sorbés dont au moins une sera petite. En conséquence, le poids de ce terme sera systématiquement plus faible que les autres, ce qui veut dire que la valeur de  $W_{\text{ijk}}^G/RT$  n'aura que peu d'influence sur la valeur du coefficient de sélectivité. Cette hypothèse consiste à négliger les variations d'énergie dues aux interactions entre les contre-ions qui sont fixés sur des sites d'échange adjacents. Par exemple, un ion A sorbé par la résine qui se trouve entre deux ions B et C ne sera influencé que par l'énergie d'interaction entre A et B et entre A et C respectivement. L'interaction potentielle entre B et C par l'intermédiaire du contre-ion A central est, dans ce cas, négligée. Cette hypothèse se justifie également par le fait que les échanges binaires observés sont faiblement non idéaux donc il n'est pas nécessaire d'introduire trop de paramètres afin de décrire la non-idéalité.

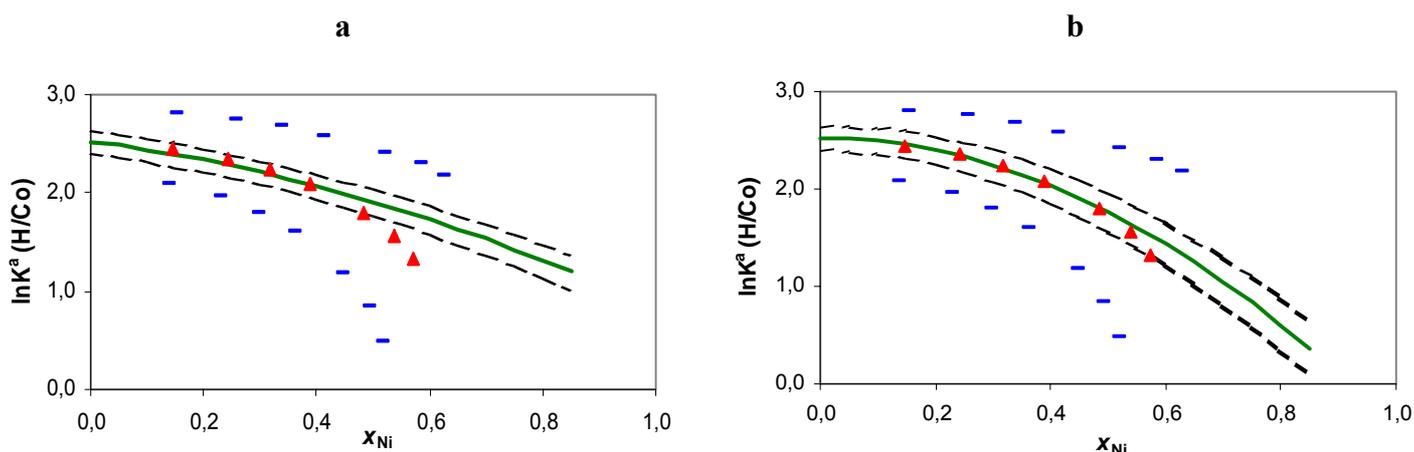


Figure 74. Echange du chlorure de nickel et du nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654. Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. Le modèle des solutions régulières sans paramètre ternaire (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés) est représenté sur la figure (a). La figure (b) est tracée pour une régression avec un paramètre ternaire.

## V.5. Modélisation des expériences d'échanges ternaires en batch

---

L'application du modèle régulier sans prise en compte du paramètre ternaire est représentée sur la figure 74 (a). Le paramètre d'interaction binaire entre les ions cobalt et nickel ainsi déterminé est  $W_{\text{CoNi,sans ternaire}}^G/RT = -1,25 \pm 0,07$ .

La régression qui prend en compte le paramètre d'interaction ternaire est représentée sur la figure 74 (b). Les deux paramètres ainsi déterminés sont  $W_{\text{CoNi}}^G/RT = -1,00 \pm 0,06$  et  $W_{\text{HCoNi}}^G/RT = -2,02 \pm 0,36$ .

La première conclusion à tirer de ces courbes est que l'apport du paramètre ternaire sur la qualité de l'ajustement est significatif mais faible. En effet, la modélisation effectuée avec le paramètre ternaire suit mieux la tendance décroissante décrite par les points expérimentaux en ajustant relativement bien ces derniers. En revanche, la modélisation effectuée avec un paramètre ternaire fixé à zéro passe par les points expérimentaux dont la fraction molaire est inférieure à 0,4, puis s'en écarte.

Une deuxième conclusion qui peut être tirée de l'analyse de ces graphes est qu'aucune des deux modélisations ne rend parfaitement compte de la variation expérimentale du coefficient de sélectivité du cobalt en fonction de la fraction molaire en nickel. En effet, bien que le modèle sans paramètre ternaire ajuste bien les points dont la fraction molaire en nickel est faible, la tendance à la décroissance de la sélectivité semble être sous-estimée. Cependant, l'étendue du domaine expérimental n'est pas assez large pour pouvoir conclure formellement sur ce point. En conséquence, en l'état d'avancement des connaissances expérimentales, nous choisissons d'appliquer la non-idéalité de la phase résine selon le modèle des solutions régulières ternaires mais en fixant le paramètre ternaire égal à zéro.

### V.5.1.2. Expérience d'échange ternaire H/Cs/Li sur la résine IRN 97H

A l'instar de ce qui a été fait pour l'échange H/Co/Ni, nous avons ajusté les points expérimentaux à l'aide du logiciel Gnuplot selon un algorithme de moindres carrés simples, avec et sans prise en compte d'un paramètre d'interaction ternaire. Ainsi, les paramètres binaires et les constantes d'échange déjà déterminés lors des expériences d'échanges binaires ont été fixés à leurs valeurs compilées dans le tableau 9. Les résultats des modélisations sont présentés sur la figure 75.

L'application du modèle régulier sans prise en compte de paramètre ternaire permet de déterminer le paramètre d'interaction binaire entre les ions césium et lithium qui vaut  $W_{\text{CsLi,sans ternaire}}^G/RT = -1,55 \pm 0,04$ .

Les paramètres déterminés par la régression qui prend en compte le paramètre d'interaction ternaire valent respectivement  $W_{\text{CsLi}}^G/RT = -1,52 \pm 0,05$  et  $W_{\text{HCSLi}}^G/RT = -0,30 \pm 0,36$ .

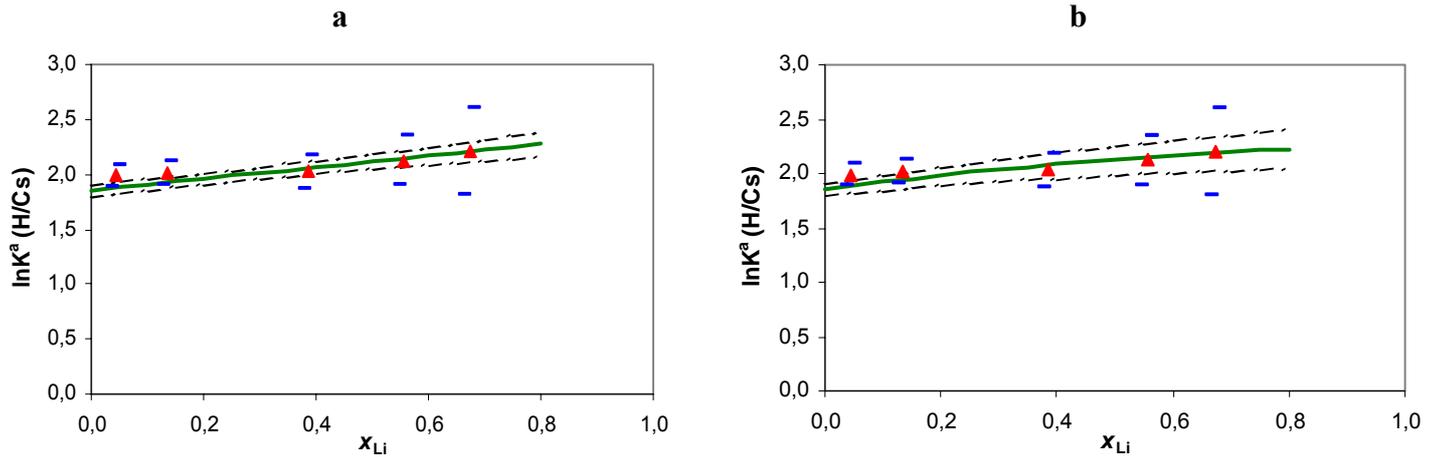


Figure 75. Echange du chlorure de césium et de la lithine sur la résine IRN 97H. Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. Le modèle des solutions régulières sans paramètre ternaire (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés) est représenté sur la figure (a). La figure (b) est tracée pour une régression avec un paramètre ternaire.

Les conclusions et hypothèses émises pour l'échange ternaire H/Co/Ni sont encore valables ici. En effet, la prise en compte d'un paramètre ternaire n'affecte que très peu l'ajustement de la courbe de variation expérimentale du coefficient de sélectivité du césium. Ainsi, l'hypothèse qui consiste à le négliger est validée par ces courbes. Ceci se traduit également par le paramètre d'interaction binaire  $W_{LiCs}^G/RT$  qui prend sensiblement les mêmes valeurs selon les deux régressions effectuées. Ainsi, notre hypothèse qui consiste à négliger le terme d'interaction ternaire est confirmée car il n'a presque aucune incidence sur la valeur numérique de la sélectivité calculée selon le modèle des solutions régulières.

En revanche, contrairement à l'échange précédent, l'ajustement est globalement meilleur pour cette expérience. Ceci peut être dû au moindre nombre de points expérimentaux disponibles, ce qui joue sur le nombre de degré de libertés du système. De plus, la variation de la sélectivité est faible donc moins sensible à la précision du modèle.

### V.5.2. Modélisation de l'isotherme de sorption de l'échange ternaire du nickel, du cobalt et de l'hydrogène sur la résine ARC 9654

Le modèle des solutions régulières a été implémenté dans le code CHESS pour le cas d'un échange ternaire. Dans une première approche, afin de caractériser l'impact de la variation de la sélectivité, un modèle simplifié, nommé « simple-mix », a été retenu. Seul l'échange ternaire entre le cobalt, le nickel et l'hydrogène sur la résine macroporeuse ARC 9654 a pu être modélisé et les coefficients d'activité des ions sorbés sont calculés selon la formule :

$$RT \ln \bar{\gamma}_i = W_{ij}^G (1 - x_i)^2 \quad (158)$$

Le modèle des solutions régulières ternaires sans paramètre ternaire décrit les variations des coefficients d'activité selon les trois relations :

$$RT \ln \bar{\gamma}_H = W_{H Ni}^G x_{Ni} (1 - x_H) + W_{H Co}^G x_{Co} (1 - x_H) - W_{Co Ni}^G x_{Ni} x_{Co} \quad (159)$$

$$RT \ln \bar{\gamma}_{Ni} = W_{H Ni}^G x_H (1 - x_{Ni}) + W_{Co Ni}^G x_{Co} (1 - x_{Ni}) - W_{H Co}^G x_H x_{Co} \quad (160)$$

## V.5. Modélisation des expériences d'échanges ternaires en batch

$$RT \ln \overline{\gamma_{Co}} = W_{HCo}^G x_H (1 - x_{Co}) + W_{CoNi}^G x_{Ni} (1 - x_{Co}) - W_{HNi}^G x_H x_{Ni} \quad (161)$$

Expérimentalement, la fraction molaire du cobalt  $x_{Co}$  reste constante égale à 0,16 tandis que  $x_{Ni}$  et  $x_H$  varient respectivement de 0 à 0,57 et de 0,84 à 0,27.

Pour l'équation (159), la fraction molaire en cobalt peut être négligée devant celle du nickel et de l'hydrogène. Comme, par ailleurs, la somme des fractions molaires vaut un, alors l'équation (159) se réduit à la relation :

$$RT \ln \overline{\gamma_H} \approx W_{HNi}^G (1 - x_H)^2 \quad (162)$$

Pour l'équation (160), nous obtenons la même chose :

$$RT \ln \overline{\gamma_{Ni}} \approx W_{HNi}^G (1 - x_{Ni})^2 \quad (163)$$

La simplification est moins justifiée pour le cobalt (équation (161)). Toutefois, comme les paramètres  $W_{HCo}^G$  et  $W_{CoNi}^G$  sont presque égaux, alors le calcul du coefficient d'activité du cobalt est bien approximé par la méthode « simple-mix ». Le coefficient d'activité du cobalt sorbé est alors calculé par la relation :

$$RT \ln \overline{\gamma_{Co}} \approx W_{HCo}^G (1 - x_{Co})^2 \quad (164)$$

A l'instar ce que nous avons présenté pour le nickel et le césium, l'expérience d'échange ternaire du chlorure de nickel et du nitrate de cobalt sur la résine macroporeuse ARC 9654 a été modélisée à l'aide du code CHESS. Les paramètres d'interactions binaires  $W_{AB}^G$  ainsi que les constantes thermodynamiques d'échange  $\ln {}^Co_H K$  et  $\ln {}^Ni_H K$  déterminés précédemment sont utilisés. Les conditions expérimentales ont été reproduites lors de la modélisation et la comparaison entre l'isotherme de sorption modélisée à l'aide du formalisme de Vanselow seul et du modèle des solutions régulières est présentée sur la figure 76.

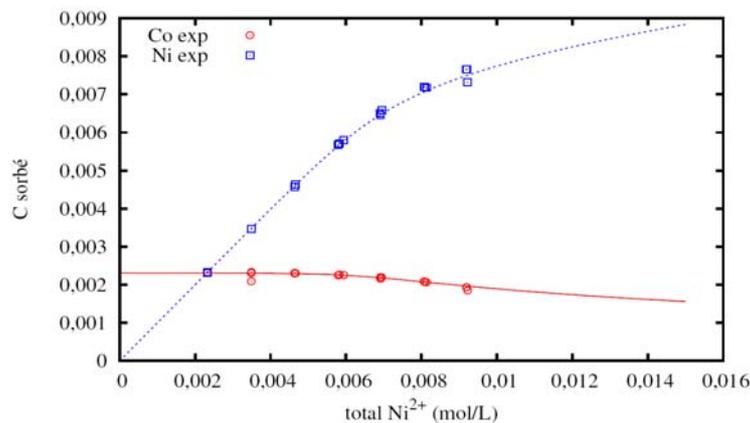
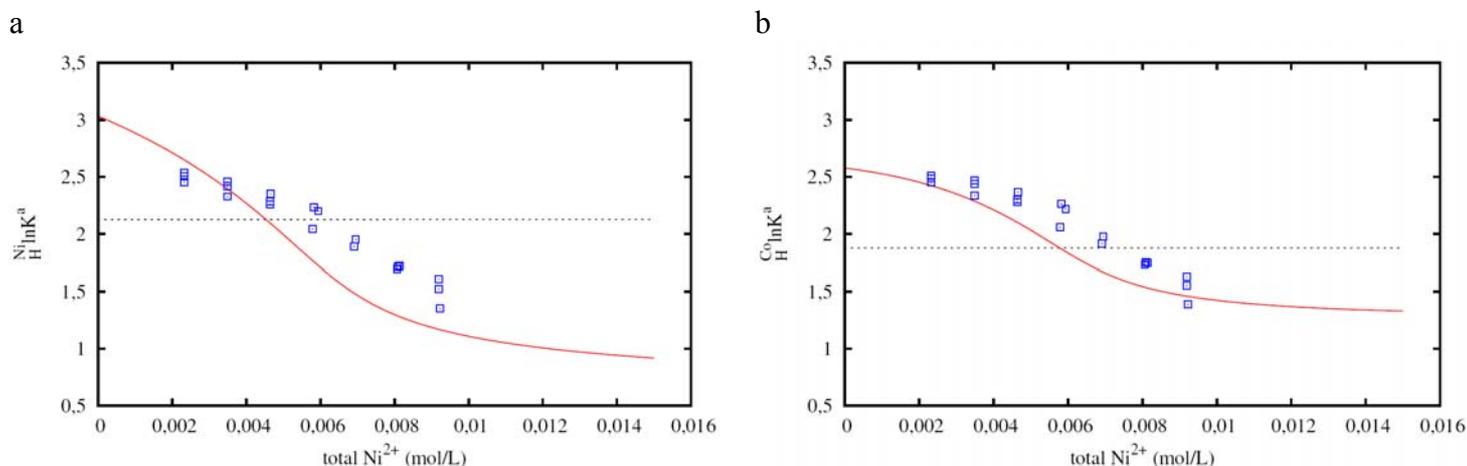


Figure 76. Isothermes de sorption du nickel et du cobalt sur la résine ARC 9654 modélisée selon le modèle « simple-mix » ternaire (courbes pleine et en pointillés). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés et les ronds.

Ces deux courbes montrent que la sorption du cobalt et du nickel est bien modélisée par cette approche simplifiée. En effet, comme les deux éléments se comportent de manière similaire

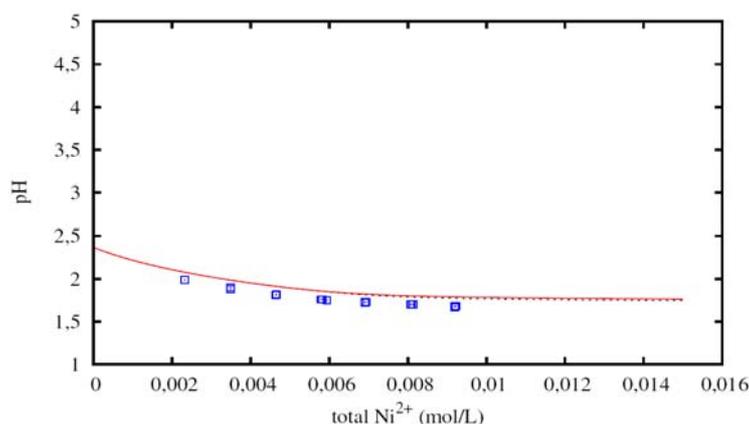
lors de l'échange ternaire (cf IV.2.2.1), la simplification qui consiste à ne pas prendre en compte le terme d'interaction cobalt – nickel n'apporte pas de différence de comportement fondamentale. La représentation des coefficients de sélectivité en fonction de la concentration totale en nickel introduite dans le système est effectuée sur la figure 77.



**Figure 77. Variations du coefficient de sélectivité de la résine ARC 9654 pour le nickel (a) et pour le cobalt (b) modélisées à l'aide de CHESSE dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.**

Bien que les isothermes de sorption soient correctement décrites par la modélisation à l'aide de CHESSE, les variations des coefficients de sélectivité sont moins en accord avec les résultats expérimentaux. Ceci est une conséquence de l'utilisation d'une approche simplifiée.

Enfin, le pH d'équilibre de la réaction est relativement bien décrit par notre modèle quoique un peu surestimé (cf figure 78).



**Figure 78. Variation du pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Co/Ni modélisée à l'aide de CHESSE dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.**

### V.5.3. Simulations à l'équilibre de la rétention des éléments dans un mélange ternaire : exemple de la rétention du nickel et du cobalt par la résine ARC 9654

Après avoir vérifié que cette première approche simplifiée permet de bien rendre compte des isothermes de sorption du cobalt et du nickel sur la résine ARC 9654, nous avons mené des simulations de la rétention de ces éléments par une colonne de REI à l'équilibre thermodynamique. La comparaison au cas idéal, où le formalisme de Vanselow est utilisé avec des coefficients de sélectivité constants, est présentée par la suite.

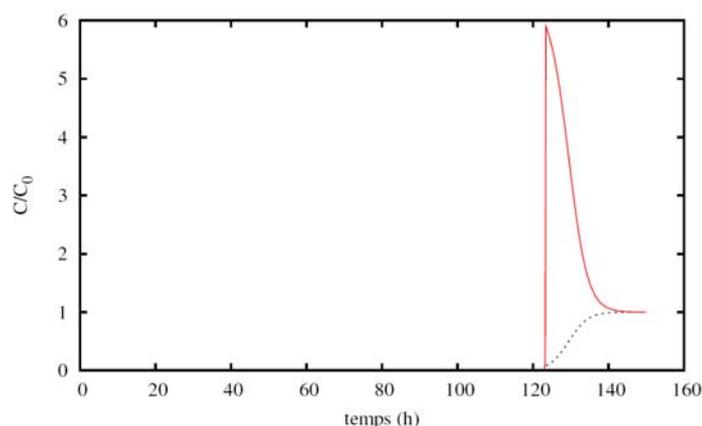


Figure 79. Courbes d'élution du nickel (courbes en pointillés) et du cobalt (courbes pleines) par la résine ARC 9654, lors d'un échange ternaire. Les concentrations initiales sont respectivement  $1.10^{-3}$  mol/L et  $2.10^{-4}$  mol/L. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul.

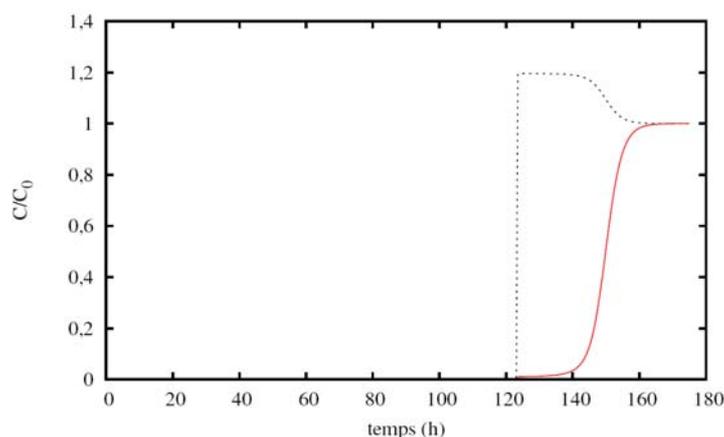


Figure 80. Courbes d'élution du nickel (courbes en pointillés) et du cobalt (courbes pleines) par la résine ARC 9654, lors d'un échange ternaire. Les concentrations initiales sont respectivement  $1.10^{-3}$  mol/L et  $2.10^{-4}$  mol/L. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le modèle des solutions régulières.

Le cas test consiste en une colonne de 10 centimètres de hauteur et possédant un diamètre interne de 1,5 millimètres. Cette colonne est remplie de résine ARC 9654 dont la capacité d'échange est celle déterminée au paragraphe II.3.2.2 (soit 1,68 eq/L). Enfin, le débit de percolation est fixé à 100 mL/h et aucun effet cinétique n'est pris en compte au cours de cette

simulation. Une solution de chlorure de nickel et de cobalt, dont les concentrations sont respectivement de  $1.10^{-3}$  mol/L et  $2.10^{-4}$  mol/L, est introduite en entrée de colonne. Les courbes d'élution du nickel et du cobalt sont présentées sur la figure 79 et la figure 80, pour le cas idéal et en prenant en compte la variation de la sélectivité.

En premier lieu, nous constatons que ces deux courbes présentent des phénomènes d'enrichissement dont l'origine a déjà été décrite lors des expériences de rétention de l'argent du nickel et du cobalt (cf IV.3.2). Cependant, le cobalt subit cet effet lors de la modélisation dans un cas idéal (figure 79) en considérant que les coefficients de sélectivité sont constants alors que c'est le nickel qui est le siège d'un enrichissement si les variations des coefficients de sélectivité sont prises en compte (figure 80).

Cette « inversion de sélectivité » s'explique en revenant aux courbes décrivant les coefficients de sélectivité des éléments nickel et cobalt lors de l'échange ternaire en batch (figure 39). En effet, dans le cas idéal, les coefficients de sélectivité sont égaux aux constantes thermodynamiques et donc le nickel est mieux retenu que le cobalt car sa constante thermodynamique est supérieure à ce dernier. En revanche, lorsque les coefficients de sélectivité varient sous l'action de la non-idéalité de la phase résine, l'ordre de préférence des ions est inversé. Le cobalt ne dépasse pas des fractions molaires dans la résine de l'ordre de 0,2 donc son coefficient de sélectivité demeure égal à des valeurs supérieures à 2,5 en échelle logarithmique. Dans le même temps, le nickel atteint des fractions molaires de l'ordre de 0,8 donc son coefficient de sélectivité passe de 2,5 à environ 1,6 en échelle logarithmique. En conséquence, les valeurs des coefficients de sélectivité « effectifs » de chacun des contre-ions dans la résine sont inversées par rapport aux valeurs des grandeurs thermodynamiques, qui représentent les valeurs moyennes de ces variations.

Les conclusions obtenues ici restent cependant à être validées expérimentalement. Mais cette étude prouve la très grande influence que va avoir la variation de la sélectivité des résines en fonction de leurs saturations sur la rétention des ions lors de leur passage dans les circuits de purification des centrales nucléaires. Par ailleurs, ces conclusions ne seront validées que lorsque le modèle des solutions régulières ternaires non simplifié sera implémenté dans le code CHESS, ce qui sera effectué prochainement.

### ***V.6. Modélisation de l'hydrocinétique et de l'impact du débit de traitement***

Nous avons présenté jusqu'à maintenant l'application du modèle décrivant l'équilibre de la résine échangeuse d'ions avec la solution aqueuse en contact de cette dernière. Comme, nous l'avons déjà mentionné, la plupart des procédés utilisant les REI sont effectués en colonne. C'est également le cas des REI contenues dans les bidons de déminéralisation des centrales nucléaires. Ainsi, l'hydrodynamique joue un rôle important dans la rétention des ions de la solution qui percole sur les résines. Plus particulièrement, nous avons mis en évidence l'impact du débit de traitement sur la courbe d'élution des ions : plus le débit est élevé et plus une fuite ionique précoce d'origine hydrocinétique apparaît en sortie de colonne, entraînant un étalement du front de sortie des ions. Nous avons exposé deux modèles permettant la prise en

## V.6. Modélisation de l'hydrocinétique et de l'impact du débit de traitement

compte de l'hydrocinétique et nous avons retenu une approche par coefficient de transfert de masse qui a été adaptée aux codes de modélisations CHESS et HYTEC. Nous allons présenter ici quelques résultats obtenus à partir de ces modèles.

### V.6.1. Modélisation des expériences de sorption du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H à trois débits différents

La modélisation de l'expérience de rétention du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H à trois débits différents (16, 30 et 450 mL/h) a été modélisée à l'aide d'HYTEC en considérant une sélectivité variable de la résine pour le cobalt. Les conditions expérimentales ont été reproduites dans les données d'entrée de la modélisation. Ainsi, une colonne de 1,53 centimètres de hauteur et de diamètre interne égal à 1,5 centimètres a été prise en compte. Afin de bien lisser les courbes de sortie, la colonne a été divisée en 500 nœuds de calcul. En effet, la colonne étant très réactive et les débits étant faibles, les fronts d'échange des ions dans la résine sont relativement peu étalés. En conséquence, une discrétisation importante de la colonne permet de mieux décrire la saturation progressive des sites d'échanges de la résine IRN 97H au fur et à mesure du passage de la solution de chlorure de cobalt. Les durées expérimentales ont été modélisées, ce qui s'est traduit par des temps de calcul de l'ordre d'une heure. La comparaison graphique entre les points obtenus expérimentalement (cf IV.3.1) et les modélisations est présentée sur la figure 81.

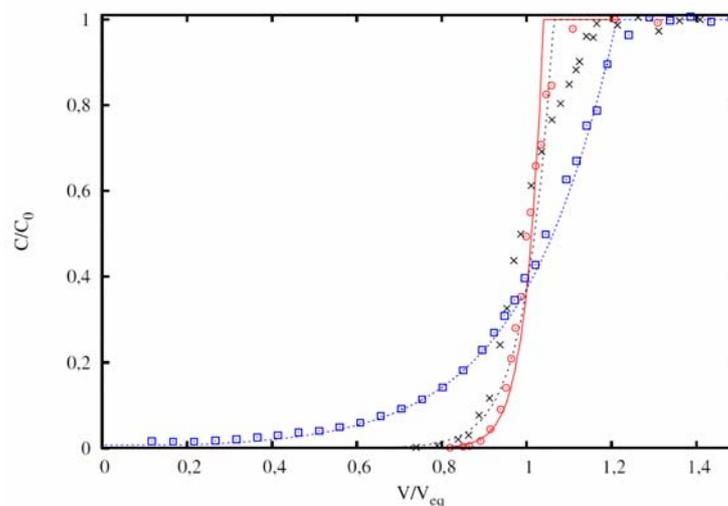


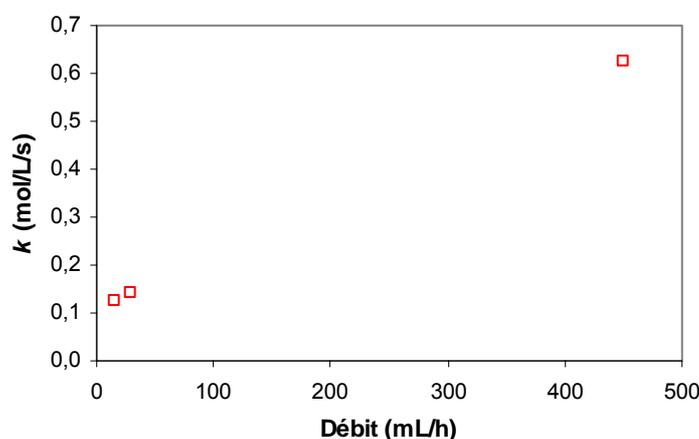
Figure 81. Courbes d'éluion du chlorure de cobalt ( $C_0 = 10^{-3}$  mol/L) en fonction du débit de passage pour un lit de résine IRN 97H de 2,70 mL. Les ronds, les croix et les carrés représentent les mesures expérimentales de la concentration en sortie du cobalt pour les trois débits de 16, 30 et 450 mL/h. Les courbes représentent les résultats des simulations effectuées avec HYTEC.

La première conclusion que nous pouvons tirer de ce graphe est que la modélisation de l'hydrocinétique par une approche de type MTC permet de bien rendre compte de ce qui a été montré expérimentalement. Ceci confirme que l'approche par coefficients de transfert de masse est adaptée à la modélisation de l'hydrocinétique de l'échange d'ions.

Deuxièmement, ces courbes mettent clairement en évidence que c'est bien l'hydrocinétique qui joue, pour cette expérience, le rôle essentiel dans la rétention de cet élément. En effet, la modélisation de ces dernières en prenant en compte une sélectivité constante ainsi que l'hydrocinétique n'a rien changé aux courbes d'élution obtenues. Ceci rejoint les conclusions obtenues au paragraphe V.4.1.

La modélisation permet de rendre compte des valeurs de fuites initiales expérimentales. Pour le débit de 450 mL/h, la fuite initiale calculée à l'aide d'HYTEC est de  $C/C_0 = 0,0081$ , ce qui est deux fois moins important que la fuite observée expérimentalement. De plus, la modélisation permet de bien décrire le début de la percée du cobalt ainsi que l'étalement de la courbe de sortie de cet élément. Seule la partie supérieure des courbes d'élution (soit pour  $C/C_0 > 0,6$  pour les débits faibles et  $C/C_0 > 0,9$  pour le débit le plus élevé) n'est pas bien décrite par notre modélisation. Cet effet est plus sensible pour le débit de 30 mL/h, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il y a une rupture de pente de la courbe d'élution expérimentale. Ceci est très probablement un artefact expérimental car ce comportement n'est pas reproduit pour les deux autres débits.

Les trois débits différents ont été modélisés à l'aide de l'approche WYME configurée comme expliqué au paragraphe V.1. Ainsi, la loi cinétique retenue est la multiplication d'une constante cinétique  $k_{\text{CHESS}}$ , exprimée en mol/L/s, de l'activité du cobalt en solution (égale à  $10^{-3}$ ) et d'un terme  $E$  sur le site sous forme cobalt de la résine IRN 97H. Nous avons alors reporté sur la figure 82 la valeur de la constante cinétique  $k_{\text{CHESS}}$  en fonction du débit de passage du fluide exprimé en millilitres par minute.



**Figure 82.** Evolution de la constante cinétique  $k_{\text{CHESS}}$  utilisée pour modéliser la rétention du cobalt par la résine IRN 97H en fonction du débit de percolation du fluide à travers la colonne.

Cette figure montre que la vitesse de réaction de l'échange d'ions (proportionnelle à la constante cinétique  $k_{\text{CHESS}}$ ) augmente lorsque le débit de percolation du fluide augmente. Evidemment, la démonstration nécessiterait d'acquérir des données pour des débits intermédiaires (entre 30 et 450 mL/h) ainsi que pour des débits plus importants que 450 mL/h. Cependant, cette courbe confirme l'approche MTC afin de modéliser l'hydrocinétique. Nous pouvons donc envisager d'utiliser des coefficients de transfert de masse dans le but de simuler

## V.6. Modélisation de l'hydrocinétique et de l'impact du débit de traitement

---

le fonctionnement des résines échangeuses d'ions contenues dans les bidons de déminéralisation des circuits de traitement des CNPE. Malheureusement, ceci n'a pas pu être effectué au cours de cette thèse et fera l'objet des perspectives à poursuivre qui ont pu être mises en évidence par notre travail.

Enfin, bien que le principe de la démarche MTC soit valable, il faut remarquer que les valeurs des constantes cinétiques  $k_{\text{CHESS}}$  ne satisfont pas à la relation (137) rappelée ici :

$$K_{f,i} a_s C_i = k_{\text{CHESS}} a_{\text{Co}^{2+}} \quad (137)$$

En effet, l'application de cette relation permet de déterminer les coefficients de transfert de masse qui correspondent aux trois valeurs de constantes cinétiques déterminées par la modélisation HYTEC. Ces MTC seraient alors respectivement égaux à  $1,09 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,24 \cdot 10^{-5}$  et  $5,47 \cdot 10^{-5}$  m/s pour les débits de 16, 30 et 450 mL/h. Pour comparaison, les MTC expérimentaux déterminés pour les débits de 16 et 450 mL/h sont égaux à environ  $3 \cdot 10^{-6}$  et  $2,61 \cdot 10^{-5}$  m/s. Ainsi, la modélisation avec l'approche WYME détermine des constantes cinétiques de transfert des espèces dans le film de Nernst plus importante que l'approche MTC *stricto sensu*. C'est pourquoi la démarche MTC est cohérente avec l'expérience mais son incorporation dans CHESS et HYTEC nécessite des aménagements vis-à-vis de ces codes de modélisation.

### V.7. Synthèse

Dans une première étape, la cinétique en batch est bien modélisée par une approche de type MTC, ce qui confirme notre démarche utilisant la formulation WYME.

De plus, le formalisme de Vanselow est bien le plus adapté à l'étude de l'échange d'ions car la variation des coefficients de sélectivité  $y$  est plus importante, ce qui permet une meilleure détermination des paramètres des modèles.

Par ailleurs, le modèle de solutions régulières est le mieux adapté afin de décrire ce que nous avons mis en évidence expérimentalement car il ajuste bien les points expérimentaux et donne un intervalle de confiance important sur l'extrapolation des tendances à partir de l'expérience. De plus, ce modèle permet de rendre compte des isothermes de sorption qui sont ce que CHESS fournit comme données au module hydrodynamique d'HYTEC.

La simulation d'échanges en colonne à l'équilibre thermodynamique a permis de mettre en évidence l'impact théorique potentiellement important de la variation de la sélectivité. La prise en compte de cet effet amènerait à considérer une inversion de sélectivité du cobalt et du nickel selon les conditions physico-chimiques du fluide à traiter et les concentrations des éléments.

Enfin, la démarche de modélisation WYME permet de bien décrire les effets hydrocinétiques observés expérimentalement. Ces modélisations confirment l'impact important du débit de percolation sur la fuite ionique observée en sortie des colonnes de traitement.



### VI. Conclusions et perspectives

Les résines échangeuses d'ions (REI) constituent le cœur du processus d'épuration des fluides des centrales nucléaires exploitées par EDF. Elles sont utilisées afin de protéger le circuit des espèces induisant la corrosion des structures, de limiter la dosimétrie du fluide primaire et de diminuer les effluents liquides avant leur rejet. Afin d'optimiser la démarche d'amélioration continue des rejets et déchets des CNPE, la connaissance du fonctionnement des REI a été approfondie et les mécanismes pertinents qui limitent l'efficacité de la purification ont été mis en lumière.

Les résines échangeuses d'ions possèdent des caractéristiques difficiles à obtenir de manière fiable. C'est pourquoi la mise au point d'un protocole de contrôle de l'humidité permettant de définir un état de référence répétable et reproductible a été entreprise. Cette opération consiste à centrifuger une masse de résine à 2500 g pendant cinq minutes avant de la peser. Cela permet une définition plus rigoureuse de la capacité d'échange donc une meilleure connaissance de la composition de systèmes étudiés.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence la sorption d'électrolytes neutres ou de paires d'ions (car la forme chimique de ces espèces n'a pas été caractérisée) qui pénètrent dans le réseau macromoléculaire des billes de résine échangeuse d'ions. En effet, les billes de REI placées dans un bécher rempli d'eau ultrapure relarguent des ions chlorure en quantité correspondant au pH mesuré de la solution. La présence de chlorures dans les résines échangeuses de cations est un point important qui a été mis en avant : les ions  $\text{Cl}^-$ , s'ils sont relargués dans le fluide qui percole à travers les colonnes de déminéralisation des circuits de purification des CNPE, contribueraient à saturer une partie de la capacité d'échange des résines échangeuses d'anions inutilement. En effet, cela tendrait à augmenter le volume de déchets traités comme radioactifs (car ces résines retiennent également de l'activité) dont une partie ne serait due qu'au relargage des chlorures initialement absents du circuit à épurer. Cependant, ce point reste à éclaircir car le fabricant n'a pas confirmé nos mesures.

De plus, nous avons testé plusieurs protocoles de mesure des capacités d'échange des REI et nous avons retenu le protocole fourni par EDF aux fabricants de résines qui permet de diminuer au maximum les incertitudes sur la mesure de cette valeur.

Par la suite, une revue exhaustive de la littérature a permis d'identifier les principaux modèles décrivant la variation des coefficients de sélectivité des résines échangeuses d'ions en fonction de leur saturation par les différents éléments du fluide à épurer. Cette variation de la sélectivité est due à la non-idéalité de la phase résine qui se traduit par la détermination de coefficients d'activité des espèces sorbées.

- Premièrement, il existe plusieurs formalismes d'écriture de l'échange ionique et nous avons mis en avant que le formalisme de Vanselow est le plus adapté à la description de l'échange ionique. En effet, il respecte au mieux les équations thermodynamiques

## VI Conclusions et perspectives

---

fondamentales et représente les variations de la sélectivité sur une échelle plus élargie qui permet donc de mieux caractériser cette variation du coefficient de sélectivité.

- Deuxièmement, parmi les principaux modèles d'échange d'ions proposés dans la littérature, certains décrivant la variation du coefficient de sélectivité selon un polynôme sont trop sensibles au domaine expérimental d'étude. En effet, les paramètres ainsi déterminés ne sont valables que dans un domaine de fonctionnement restreint et qui n'est pas celui des circuits de purification des CNPE. Les modèles qui reviennent à des descriptions thermodynamiques fondamentales sont plus adaptés à l'extrapolation des paramètres à des conditions de mise en œuvre des REI similaires à celles des CNPE. Mais, ils sont soit trop demandant en termes de nombre d'expériences à mener (comme le modèle d'Agersinger), soit trop compliqués dans leur formulation donc présentant des incertitudes importantes lors de l'extrapolation (comme le modèle de Wilson).

Ceci nous a amené à considérer que le modèle de description de la résine comme un mélange de pôles purs dont la non-idéalité est décrite par un modèle de solutions régulières s'impose comme le plus performant pour la modélisation des résines échangeuses d'ions. En effet, il offre le meilleur compromis entre le nombre de paramètres nécessaires (la constante thermodynamique  ${}^B_A K$  et le paramètre d'interaction binaire  $W_{AB}^G$  pour décrire chaque couple de contre-ions (A ; B) dans la résine) et la difficulté d'obtention expérimentale de ces paramètres. De plus, l'incertitude sur la détermination des paramètres est faible donc l'extrapolation à partir des données expérimentales possède un intervalle de confiance important.

Par la suite, nous avons démontré expérimentalement la variation de la sélectivité de deux résines échangeuses de cations utilisées par le parc électronucléaire d'EDF (IRN 97H et ARC 9654) pour les éléments cationiques majoritaires du circuit primaire que sont le lithium et le nickel ainsi que pour deux éléments dont les radioisotopes sont particulièrement pénalisants en terme de dosimétrie, à savoir le cobalt et le césium. Les grandes tendances déjà données dans la littérature sont confirmées.

- Le lithium possède un coefficient de sélectivité inférieur à un (ce qui signifie qu'il est moins bien retenu que l'hydrogène) et dont la variation en fonction de la saturation de la résine en lithium est faible.
- Le cobalt et le nickel sont globalement très bien retenus par les résines échangeuses fortes de cations du fait de l'électrosélectivité, bien que leurs sélectivités varient notablement en fonction de la saturation.
- Enfin, le césium présente une sélectivité fortement dépendante de l'état de saturation de la résine par cet élément, c'est pourquoi il est plus ou moins bien retenu selon les conditions expérimentales.

Les expériences de sorptions ternaires ont permis de mettre en évidence que la sélectivité des REI pour les différents ions de la solution dépend fortement à la fois de la nature des contre-ions déjà présents dans la résine et de leurs concentrations (ou fractions molaires).

## VI Conclusions et perspectives

---

Par ailleurs, une description complète du processus de l'échange d'ions nécessite de prendre en compte, en plus de l'équilibre thermodynamique des réactions, la cinétique de ces réactions. Il faut distinguer l'hydrocinétique et la cinétique de l'équilibre, étudiée lors d'un échange en batch entre une solution aqueuse des ions à échanger et les billes de résines. L'étude de l'hydrocinétique est essentielle lors de la mise en œuvre des REI dans des expériences de rétention en colonne. Dès lors, l'hydrodynamique de la colonne doit être prise en considération car plus le débit de passage du fluide à travers le lit de résine est grand et moins le temps de contact entre les billes de REI et le fluide est important. Les phénomènes cinétiques ont été modélisés selon deux grandes approches dans la littérature. Ces deux approches se basent sur une cinétique limitée par l'interdiffusion des ions au sein d'une couche limite adhérente à la paroi des billes de résine. Une résolution des équations de Nernst-Planck, qui prennent en compte l'action du champ électrique résultant du déplacement de charges dans cette couche limite, a été proposée par Franzreb. Cependant, cette approche considère que la résine se comporte de manière idéale, contrairement à ce que nous avons expérimentalement démontré. De plus, elle ne permet pas de décrire les réactions de neutralisation au sein du film de Nernst qui ont lieu lors de l'échange entre la lithine et les deux résines mentionnées précédemment. C'est pourquoi nous avons retenu une démarche plus globale à travers la détermination des coefficients de transfert de masse (MTC). Ces coefficients, bien qu'ils englobent les différents phénomènes influant sur la cinétique, permettent une première description de l'influence du débit de percolation du fluide sur la courbe d'élution des ions en sortie de colonne.

Par la suite, l'étude de la cinétique de sorption en batch a permis de déterminer que la sorption des ions par la résine n'est pas immédiate. Cet effet est particulièrement sensible lorsque la rétention des ions prend place dans une colonne de REI par percolation d'une solution ionique. Dans ce cas, l'équilibre seul n'est, en général, pas suffisant pour décrire la courbe d'élution des ions car la concentration en sortie de colonne dépend aussi du débit de passage du fluide à travers cette dernière, surtout si ce débit est élevé. Une fuite ionique, d'origine hydrocinétique, est alors observée. Cet effet du débit a été mis en évidence lors d'un test de rétention du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H : la fuite ionique en sortie de colonne passe de zéro à plus de 1 % lorsque le débit augmente jusqu'à des valeurs représentatives du débit minimal de traitement d'un circuit de purification du type TEU. Ceci prouve bien que l'équilibre n'a pas le temps de s'établir dans les colonnes de déminéralisation des CNPE. Une étude de rétention du nickel, du cobalt et de l'argent par la résine IRN 9882 a permis de calculer des coefficients de transfert de masse cohérent avec ceux trouvés dans la littérature lors d'expériences comparables. Les facteurs de décontamination théoriques des colonnes de déminéralisation des centrales nucléaires ont alors pu être prédits.

Enfin, les lois d'équilibre et de cinétique permettant une bonne description des phénomènes expérimentaux observés ont été incorporées au sein du code de modélisation CHESS. Ainsi, l'implémentation du modèle des solutions régulières a été validée pour les échanges binaires et ternaires (selon une approche simplifiée) effectués en batch. La simulation des expériences de rétention des éléments cobalt, nickel et césium a permis de mettre en évidence que seule la prise en compte de la non-idéalité de la phase résine permet de bien décrire les résultats expérimentaux. En effet, ce modèle permet de bien ajuster les points expérimentaux et

## VI Conclusions et perspectives

---

propose une extrapolation qui varie peu en fonction des incertitudes sur les paramètres du modèle. Cependant, l'étendue du domaine expérimental est limitée et ne permet pas d'atteindre les saturations extrêmes où ces effets sont les plus prononcés. La démonstration n'est ainsi pas totale et nécessiterait une comparaison entre expérience et modélisation plus importante. CHESSE a été couplé à un module hydrodynamique au sein du code de transport réactif HYTEC. Ceci a permis d'étudier l'impact de la variation du coefficient de sélectivité sur la rétention des éléments en colonne, à l'équilibre thermodynamique dans un premier temps. Cet impact est globalement faible pour les échanges binaires dans les conditions représentatives des REP. Cependant, la non-idéalité de la phase résine jouerait un rôle important dans le cas d'échanges ternaires ou dans des conditions physico-chimiques différentes (compétition avec les ions  $H^+$  par exemple). Enfin, la modélisation de l'hydrocinétique par une approche de type coefficient de transfert de masse a permis de mettre en évidence l'impact très significatif du débit de passage du fluide à travers la colonne de REI sur la fuite ionique observée en sortie de colonne. La validation de cette démarche sur une expérience de rétention du cobalt en colonne est une première étape vers une modélisation du fonctionnement des REI lors de leur mise en œuvre dans les centrales nucléaires.

En parallèle de ce travail, un outil de simulation du fonctionnement des résines des centrales nucléaires, OPTIPUR, est co-développé par EDF et l'Ecole des Mines de Paris. Les résultats de la thèse sont utilisés comme appui scientifique au développement de cet outil puisqu'ils ont permis d'identifier les lois d'équilibre et de cinétique nécessaires à une bonne modélisation des échanges ioniques sur les résines fortes échangeuses de cations utilisées dans les CNPE.

Il serait donc maintenant intéressant, à la lumière du travail effectué, de modéliser les circuits de purification RCV et TEU présentés en introduction à l'aide de l'outil OPTIPUR afin de tester différentes configurations de fonctionnement. En effet, plusieurs actions sont actuellement menées ou envisagées sur ces circuits. Premièrement, lors de la mise en arrêt à froid, le bidon de déminéralisation qui est dédié à cette phase du fonctionnement est actuellement utilisé en moyenne pour quatre arrêts. Or, il a été observé des relargages d'impuretés lors de chaque remise en service de ce bidon, ce qui est dommageable pour l'épuration et ce qui nécessite plus de temps afin d'atteindre les valeurs de contamination résiduelles visées. Ainsi, une action envisagée est de charger ce bidon avec seulement un quart de charge de résine qui serait évacuée après chaque arrêt. En conséquence, il serait intéressant de modéliser cette pratique avec OPTIPUR afin de tester si la hauteur du lit de résine est suffisante pour assurer de bons facteurs de décontamination ou bien si la répartition exponentielle des éléments due aux débits de passage entraînerait une fuite hydrocinétique précoce.

Par ailleurs, la mise en œuvre du circuit TEU est variable d'une centrale à une autre. En effet, certains sites traitent le fluide en un seul passage sur les déminéraliseurs au débit le plus faible de  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  alors que d'autres sites traitent le fluide au débit maximal  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  mais en mettant ce dernier en recirculation dans la bache de récupération de  $30 \text{ m}^3$ , et ce pendant plusieurs jours. L'utilisation d'OPTIPUR permettrait donc de donner des indications sur le procédé à

## VI Conclusions et perspectives

---

utiliser en fonction des particularités du site, des résines utilisées et de la qualité du fluide à traiter.

Ainsi, cette thèse a permis la compréhension et la modélisation du fonctionnement des résines échangeuses de cations. A l'aide des protocoles expérimentaux mis au point au cours de ce travail, l'étude expérimentale de la rétention des cations par les REI pourra être complétée. Les échanges ternaires et quaternaires non étudiés permettront de compléter les paramètres manquants à la modélisation par le modèle des solutions régulières. De même, l'étude de la rétention de solutions ternaires et quaternaires de cations par des colonnes de résine apporterait des validations des modèles proposés dans ce travail.

Dans cette optique, l'objectif de diminuer les incertitudes expérimentales doit être poursuivi. En effet, il faudrait utiliser du matériel plus adapté aux conditions expérimentales spécifiques rencontrées, comme la mesure de pH inférieurs à 2, et développer une méthode plus précise de détermination des concentrations des solutions mères. Par ailleurs, le développement d'un banc de sorption en colonne équipée de mesures en ligne de pH et de conductivité serait à envisager.

Une nouvelle approche de description de l'équilibre de l'échange d'ions a été esquissée au cours de cette thèse mais les développements ne sont pas assez avancés afin de les présenter. Le principe repose sur la distinction entre stœchiométrie de formation et stœchiométrie de réaction. En prenant l'exemple de l'échange binaire d'un ion divalent  $A^{2+}$  sur une résine sous forme  $H^+$ , l'idée est de considérer que la réaction d'échange d'ions nécessite de mettre en contact uniquement un site d'échange avec l'ion  $A^{2+}$ . En effet, comme les sites d'échanges sont fixes sur le squelette de la résine, il y a d'autres sites d'échanges (sous forme  $H^+$  ou non) dans l'environnement proche de ce premier site. Cependant, l'échange de  $A$  nécessite de disposer de deux sites sous forme  $H^+$  côte à côte, ce qui peut amener à des réarrangement interne dans la bille de résine.

Par ailleurs, l'approche MTC afin de modéliser l'hydrocinétique mériterait d'être affinée. La résolution des équations de Nernst-Planck de la diffusion dans le film entourant les billes de résine, selon la méthode de Franzreb, permettrait de prendre en compte la cinétique de manière moins globale. Mais, nous pourrions également envisager une approche basée sur le mouvement Brownien des ions dans ce film de Nernst, dont la diffusion en est la conséquence macroscopique. Ceci a été proposé par van der Lee [van der Lee, 1997] et mériterait d'être approfondi dans un travail futur.

Néanmoins, plusieurs aspects des circuits de purification et des REI n'ont pas pu être traités au cours de ce travail et se révèlent être nécessaire afin de parfaire la simulation du fonctionnement de ces circuits. Ainsi, il faudrait caractériser les résines échangeuses d'anions et les résines à lits mélangés d'intérêt à l'aide des protocoles expérimentaux mis au point au cours de cette thèse.

De plus, les résines étant soumises à des rayonnements ionisants importants et des produits chimiques agressifs (notamment de l'eau oxygénée), leur dégradation en fonction du temps, de la dose reçue et des concentrations des espèces en solution serait à étudier car cela pourrait avoir un impact non négligeable sur leurs propriétés de rétention.

## **VI Conclusions et perspectives**

---

Enfin, la description complète des circuits de purification des CNPE nécessite de prendre en compte le rôle des filtres physiques qui retiennent les impuretés solides ainsi que de s'attacher de plus près au rôle des colloïdes dans le transport de l'activité des fluides des CNPE.

**Annexes**



## Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger

### A I.1. Formalisme de Vanselow

La réaction de définition de l'échange dans le formalisme de Vanselow est rappelée :



L'application de la loi d'action de masse à cette équation permet d'écrire, en faisant les hypothèses que la sorption d'électrolyte et le gonflement de la résine peuvent être négligés :

$${}^B K_V^A = \frac{\overline{a_B^{z_A}} a_A^{z_B}}{a_A^{z_B} \overline{a_B^{z_A}}} = {}^B K_V^A \frac{\overline{\gamma_B^{z_A}}}{\gamma_A^{z_B}} \quad (166)$$

Le potentiel chimique  $\mu_j$  des espèces sorbées dans la résine s'exprime en fonction des fractions molaires  $x_j$  et d'un coefficient d'activité  $\overline{\gamma_{j,V}}$  :

$$\mu_{j,V} = \mu_{j,V}^0 + RT \ln x_j + RT \ln \overline{\gamma_{j,V}} \quad (167)$$

Avec  $\mu_j^0$ , le potentiel chimique standard du contre-ion j dans la résine

En introduisant (21) dans l'équation de Gibbs-Duhem (168), en considérant que l'activité de l'eau sorbée est constante et en divisant par  $RT$  et  $n_A + n_B$  :

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (168)$$

$$x_A d \ln(x_A \overline{\gamma_A}) + x_B d \ln(x_B \overline{\gamma_B}) = x_A d \ln x_A + x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B d \ln x_B + x_B d \ln \overline{\gamma_B} = 0$$

$$x_A \frac{dx_A}{x_A} + x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B \frac{dx_B}{x_B} + x_B d \ln \overline{\gamma_B} = 0 \quad (169)$$

$$x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B d \ln \overline{\gamma_B} + d(x_A + x_B) = 0$$

$$x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B d \ln \overline{\gamma_B} = 0$$

A partir de la loi d'action de masse :

$$d \ln {}^B K_V^A + z_A d \ln \overline{\gamma_B} - z_B d \ln \overline{\gamma_A} = 0 \quad (170)$$

$$d \ln \overline{\gamma_B} = \frac{z_B}{z_A} d \ln \overline{\gamma_A} - \frac{1}{z_A} d \ln {}^B K_V^A$$

La relation (169) permet d'écrire :

$$d \ln \overline{\gamma_A} = -\frac{x_B}{x_A} d \ln \overline{\gamma_B} \quad (171)$$

La combinaison des relations (170) et (171) donne :

## Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger

$$\begin{aligned}
 d \ln \overline{\gamma}_A &= -\frac{z_B x_B}{z_A x_A} d \ln \overline{\gamma}_A + \frac{x_B}{z_A x_A} d \ln {}^B K_V^a \\
 z_A x_A d \ln \overline{\gamma}_A &= -z_B x_B d \ln \overline{\gamma}_A + x_B d \ln {}^B K_V^a \\
 (z_A x_A + z_B x_B) d \ln \overline{\gamma}_A &= x_B d \ln {}^B K_V^a \\
 d \ln \overline{\gamma}_A &= \frac{E_B}{z_B} d \ln {}^B K_V^a
 \end{aligned} \tag{172}$$

L'équation différentielle (172) est alors intégrée entre la forme pure A ( $\ln \overline{\gamma}_A = 0$ ) et un point Q de composition quelconque ( $E_A ; E_B$ ) :

$$\begin{aligned}
 \ln \overline{\gamma}_A - 0 &= \left[ \frac{E_B}{z_B} \ln {}^B K_V^a \right]_{E_B=0}^{E_B} - \frac{1}{z_B} \int_0^{E_B} \ln {}^B K_V^a dE_B \\
 \ln \overline{\gamma}_A &= \frac{E_B}{z_B} \ln {}^B K_V^a - \frac{1}{z_B} \int_0^{E_B} \ln {}^B K_V^a dE_B
 \end{aligned} \tag{173}$$

De la même manière, le coefficient d'activité de l'ion B est égal à :

$$\ln \overline{\gamma}_B = -\frac{E_A}{z_A} \ln {}^B K_V^a + \frac{1}{z_A} \int_0^{E_A} \ln {}^B K_V^a dE_A \tag{174}$$

Les équations (173) et (174) sont incorporées dans la loi d'action de masse (18) linéarisée par le logarithme :

$$\begin{aligned}
 \ln {}^B K_V &= \ln {}^B K_V^a + z_A \ln \overline{\gamma}_B - z_B \ln \overline{\gamma}_A \\
 &= \ln {}^B K_V^a - E_A \ln {}^B K_V^a + \int_0^{E_A} \ln {}^B K_V^a dE_A - E_B \ln {}^B K_V^a + \int_0^{E_B} \ln {}^B K_V^a dE_B \\
 &= (1 - E_A - E_B) \ln {}^B K_V^a - \int_1^{E_B} \ln {}^B K_V^a dE_B + \int_0^{E_B} \ln {}^B K_V^a dE_B \\
 &= \int_0^1 \ln {}^B K_V^a dE_B
 \end{aligned} \tag{175}$$

### A I.2. Formalisme de Gapon

La réaction de définition de l'échange dans le formalisme de Gapon est rappelée :



L'application de la loi d'action de masse à cette équation permet d'écrire, en faisant les hypothèses que la sorption d'électrolyte et le gonflement de la résine peuvent être négligés :

$${}^B K_G = \frac{a_A^{1/z_A} E_B \overline{\gamma}_{B,G}}{a_B^{1/z_B} E_A \overline{\gamma}_{A,G}} = {}^B K_G^a \times \frac{\overline{\gamma}_{B,G}}{\overline{\gamma}_{A,G}} \tag{177}$$

Le potentiel chimique  $\mu_j$  des espèces sorbées dans la résine s'exprime en fonction des fractions molaires  $x_j$  et d'un coefficient d'activité  $\overline{\gamma}_{j,G}$  :

**Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger**

$$\mu_{j,G} = \mu_{j,G}^0 + RT \ln E_j + RT \ln \overline{\gamma_{j,G}} \quad (178)$$

En introduisant (178) dans l'équation de Gibbs-Duhem (168) et en divisant par  $RT$  et  $z_A n_A + z_B n_B$  afin de faire apparaître les fractions équivalentes :

$$\begin{aligned} E_A d \ln (E_A \overline{\gamma_A}) + E_B d \ln (E_B \overline{\gamma_B}) &= 0 \\ E_A \frac{dE_A}{E_A} + E_A d \ln \overline{\gamma_A} + E_B \frac{dE_B}{E_B} + E_B d \ln \overline{\gamma_B} &= 0 \\ E_A d \ln \overline{\gamma_A} + E_B d \ln \overline{\gamma_B} + dE_A + dE_B &= 0 \\ E_A d \ln \overline{\gamma_A} + E_B d \ln \overline{\gamma_B} &= 0 \end{aligned} \quad (179)$$

D'où

$$d \ln \overline{\gamma_A} = -\frac{E_B}{E_A} d \ln \overline{\gamma_B} \quad (180)$$

A partir de la loi d'action de masse :

$$\begin{aligned} d \ln {}^B K_G^a + d \ln \overline{\gamma_B} - d \ln \overline{\gamma_A} &= 0 \\ d \ln \overline{\gamma_B} &= d \ln \overline{\gamma_A} - d \ln {}^B K_G^a \end{aligned} \quad (181)$$

La combinaison des relations (180) et (181) donne :

$$\begin{aligned} d \ln \overline{\gamma_A} &= -\frac{E_B}{E_A} d \ln \overline{\gamma_A} + \frac{E_B}{E_A} d \ln {}^B K_G^a \\ (E_A + E_B) d \ln \overline{\gamma_A} &= E_B d \ln {}^B K_G^a \\ d \ln \overline{\gamma_A} &= E_B d \ln {}^B K_G^a \end{aligned} \quad (182)$$

L'équation différentielle (182) est alors intégrée entre la forme pure A ( $\ln \overline{\gamma_A} = 0$ ) et un point Q de composition quelconque ( $E_A ; E_B$ ) :

$$\begin{aligned} \ln \overline{\gamma_A} - 0 &= \left[ E_B \ln {}^B K_G^a \right]_{E_B=0}^{E_B} - \int_0^{E_B} \ln {}^B K_G^a dE_B \\ \ln \overline{\gamma_A} &= E_B \ln {}^B K_G^a - \int_0^{E_B} \ln {}^B K_G^a dE_B \end{aligned} \quad (183)$$

De la même manière, le coefficient d'activité de l'ion B est égal à :

$$\ln \overline{\gamma_B} = -E_A \ln {}^B K_G^a + \int_0^{E_A} \ln {}^B K_G^a dE_A \quad (184)$$

Les équations (183) et (184) sont incorporées dans la loi d'action de masse (176) linéarisée par le logarithme :

## Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger

$$\begin{aligned}
 \ln {}^B K_G &= \ln {}^B K_G^a + \ln \overline{\gamma_B} - \ln \overline{\gamma_A} \\
 &= \ln {}^B K_G^a - E_A \ln {}^B K_G^a + \int_0^{E_A} \ln {}^B K_G^a dE_A - E_B \ln {}^B K_G^a + \int_0^{E_B} \ln {}^B K_G^a dE_B \\
 &= \int_0^1 \ln {}^B K_G^a dE_B
 \end{aligned} \tag{185}$$

### Formalisme de Gaines-Thomas

La réaction de définition de l'échange dans le formalisme de Gaines-Thomas est rappelée :



L'application de la loi d'action de masse à cette équation permet d'écrire, en faisant les hypothèses que la sorption d'électrolyte et le gonflement de la résine peuvent être négligés :

$${}^B K_{GT} = {}^B K_{GT}^a \times \frac{\overline{\gamma_{B,GT}}^{z_A}}{\overline{\gamma_{A,GT}}^{z_B}} \tag{187}$$

Le potentiel chimique  $\mu_j$  des espèces sorbées dans la résine s'exprime en fonction des fractions molaires  $x_j$  et d'un coefficient d'activité  $\overline{\gamma_{j,GT}}$  :

$$\mu_{j,GT} = \mu_{j,GT}^0 + RT \ln E_j + RT \ln \overline{\gamma_{j,GT}} \tag{188}$$

Par ailleurs

$$\begin{aligned}
 E_A &= \frac{z_A x_A}{z_B + (z_A - z_B) x_A} \\
 E_B &= \frac{z_B x_B}{z_A + (z_B - z_A) x_B}
 \end{aligned} \tag{189}$$

En introduisant (188) dans l'équation de Gibbs-Duhem (168) et en divisant par  $RT$  et  $n_A + n_B$  afin de faire apparaître les fractions molaires :

$$\begin{aligned}
 x_A d \ln (E_A \overline{\gamma_A}) + x_B d \ln (E_B \overline{\gamma_B}) &= 0 \\
 x_A \frac{dE_A}{E_A} + x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B \frac{dE_B}{E_B} + x_B d \ln \overline{\gamma_B} &= 0 \\
 x_A d \ln \overline{\gamma_A} + x_B d \ln \overline{\gamma_B} + \frac{z_B + (z_A - z_B) x_A}{z_A} dE_A + \frac{z_A + (z_B - z_A) x_B}{z_B} dE_B &= 0
 \end{aligned} \tag{190}$$

D'où

$$d \ln \overline{\gamma_A} = -\frac{x_B}{x_A} d \ln \overline{\gamma_B} - \frac{z_B + (z_A - z_B) x_A}{z_A x_A} dE_A + \frac{z_A + (z_B - z_A) x_B}{z_B x_B} dE_B \tag{191}$$

A partir de la loi d'action de masse :

$$\begin{aligned}
 d \ln {}^B K_{GT}^a + z_A d \ln \overline{\gamma_B} - z_B d \ln \overline{\gamma_A} &= 0 \\
 d \ln \overline{\gamma_B} &= \frac{z_B}{z_A} d \ln \overline{\gamma_A} - \frac{1}{z_A} d \ln {}^B K_{GT}^a
 \end{aligned} \tag{192}$$

## Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger

La combinaison des relations (191) et (192) donne :

$$d \ln \overline{\gamma}_A = -\frac{z_B x_B}{z_A x_A} d \ln \overline{\gamma}_A + \frac{x_B}{z_A x_A} d \ln {}^B K_{GT}^a - \frac{z_B + (z_A - z_B) x_A}{z_A x_A} dE_A - \frac{z_A + (z_B - z_A) x_B}{z_B x_B} dE_B$$

$$d \ln \overline{\gamma}_A = \frac{E_B}{z_B} d \ln {}^B K_{GT}^a - \frac{z_B + (z_A - z_B) x_A}{z_A x_A + z_B x_B} dE_A - \frac{z_A + (z_B - z_A) x_B}{z_A x_A + z_B x_B} dE_B$$
(193)

Or

$$\begin{aligned} \frac{z_B + (z_A - z_B) x_A}{z_A x_A + z_B x_B} dE_A &= \frac{z_B}{z_A x_A + z_B x_B} dE_A + \frac{(z_A - z_B) x_A}{z_A x_A + z_B x_B} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \frac{z_B}{z_A x_A + z_B (1 - x_A)} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \frac{z_B}{z_B + (z_A - z_B) x_A} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \frac{z_B}{z_B + \frac{(z_A - z_B) z_B E_A}{z_A + (z_B - z_A) E_A}} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \frac{z_A + (z_B - z_A) E_A}{z_A + (z_B - z_A) E_A + (z_A - z_B) E_A} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \frac{z_A + (z_B - z_A) E_A}{z_A} dE_A \\ &= \left(1 - \frac{z_B}{z_A}\right) E_A dE_A + \left(\frac{z_B}{z_A} - 1\right) E_A dE_A + dE_A \\ &= dE_A \end{aligned}$$
(194)

De même

$$\frac{z_A + (z_B - z_A) x_B}{z_A x_A + z_B x_B} dE_B = dE_B$$
(195)

Ainsi

$$d \ln \overline{\gamma}_A = \frac{E_B}{z_B} d \ln {}^B K_{GT}^a - dE_A - dE_B$$
(196)

L'équation différentielle (196) est alors intégrée entre la forme pure A ( $\ln \overline{\gamma}_A = 0$ ) et un point Q de composition quelconque ( $E_A ; E_B$ ) :

$$\begin{aligned} \ln \overline{\gamma}_A &= \left[ \frac{E_B}{z_B} \ln {}^B K_{GT}^a \right]_0^{E_B} - \frac{1}{z_B} \int_0^{E_B} \ln {}^B K_{GT}^a dE_B - \frac{z_A}{z_B} \int_0^{E_B} dE_B - \int_1^{E_A} dE_A \\ &= \frac{E_B}{z_B} \ln {}^B K_{GT}^a - \frac{1}{z_B} \int_0^{E_B} \ln {}^B K_{GT}^a dE_B + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) E_B \end{aligned}$$
(197)

De la même manière, le coefficient d'activité de l'ion B est égal à :

**Annexe I. Calcul des coefficients d'activité des ions sorbés et de la constante thermodynamique d'échange selon la méthode d'Argersinger**

---

$$\ln \overline{\gamma}_B = -\frac{E_A}{z_A} \ln {}^B K_{GT}^a + \frac{1}{z_A} \int_0^{E_A} \ln {}^B K_{GT}^a dE_A + \left(1 - \frac{z_A}{z_B}\right) E_A \quad (198)$$

Les équations (197) et (198) sont incorporées dans la loi d'action de masse (186) linéarisée par le logarithme :

$$\begin{aligned} \ln {}^B K_{GT} &= \ln {}^B K_{GT}^a + z_A \ln \overline{\gamma}_B - z_B \ln \overline{\gamma}_A \\ &= \ln {}^B K_{GT}^a - E_A \ln {}^B K_G^a - \int_1^{E_B} \ln {}^B K_G^a dE_B + (z_A - z_B) E_A - E_B \ln {}^B K_G^a + \int_0^{E_B} \ln {}^B K_G^a dE_B + (z_A - z_B) E_B \\ &= (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln {}^B K_G^a dE_B \end{aligned} \quad (199)$$

## Annexe II. Tableaux des constantes thermodynamiques d'échange de Bonner et coll.

Tableau 11. Tableaux des constantes thermodynamiques des échanges ioniques exprimées par rapport au lithium sur la résine DOWEX-50 [Bonner, 1954a; Bonner, 1957].

	4 % DVB	8 % DVB	16 % DVB
Li <sup>+</sup>	1,00	1,00	1,00
H <sup>+</sup>	1,32	1,27	1,47
Na <sup>+</sup>	1,58	1,98	2,37
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,90	2,55	3,34
K <sup>+</sup>	2,27	2,90	4,50
Rb <sup>+</sup>	2,46	3,16	4,62
Cs <sup>+</sup>	2,67	3,25	4,66
Ag <sup>+</sup>	4,73	8,51	22,9
Tl <sup>+</sup>	6,71	12,4	28,5
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,36	2,45	3,34
Mg <sup>2+</sup>	2,95	3,29	3,51
Zn <sup>2+</sup>	3,13	3,47	3,78
Co <sup>2+</sup>	3,23	3,74	3,81
Cu <sup>2+</sup>	3,29	3,85	4,46
Cd <sup>2+</sup>	3,37	3,88	4,95
Ni <sup>2+</sup>	3,45	3,93	4,06
Ca <sup>2+</sup>	4,15	5,16	7,27
Sr <sup>2+</sup>	4,70	6,51	10,1
Pb <sup>2+</sup>	6,56	9,91	18,0
Ba <sup>2+</sup>	7,47	11,5	20,8



## Annexe III. Principe de la détection des métaux par analyse ICP-AES ou ICP-MS

### A III.1. La technique ICP-AES

#### Principe général

La technique d'ionisation des éléments par couplage inductif associé à un plasma (*Inductively Coupled Plasma*) consiste à faire passer une solution aqueuse du ou des éléments à étudier au sein d'un plasma. Un plasma est un gaz ionisé, caractérisé par la présence d'électrons libres, où la température est de l'ordre de 6000 à 10000 K. Le plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique qui excite le gaz rare (gaz plasmagène, généralement l'argon) circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquence. Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique. La torche étant alimentée en argon, une étincelle est produite, ce qui permet l'excitation de l'argon gazeux selon la réaction :



Le champ magnétique entraîne une accélération des électrons qui amplifie ce phénomène par collision des électrons jusqu'à ce que le gaz soit totalement ionisé. Dans ce milieu, tous les éléments sont sous forme libre atomique ou ionisée, ce qui permet d'analyser la composition élémentaire de l'échantillon liquide.

L'introduction de l'échantillon est assurée par une pompe péristaltique et un nébuliseur. La nébulisation permet de faire passer l'échantillon à l'état d'aérosol liquide formé de microgouttelettes d'une dizaine de micromètres de diamètre. Celles-ci pénètrent dans la torche à plasma d'argon où elles subissent différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions.

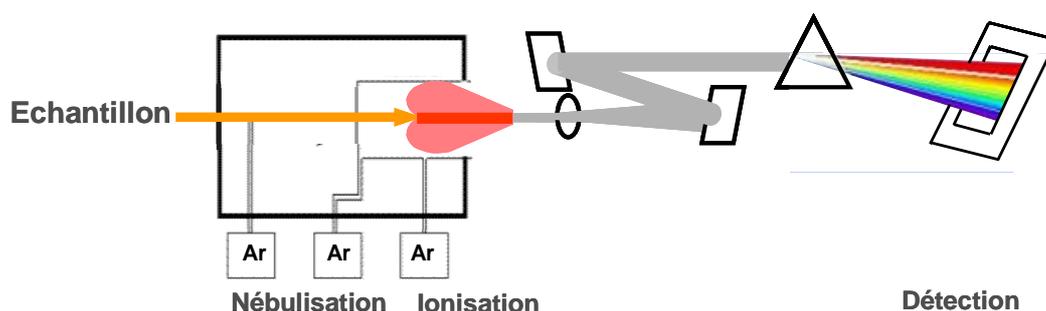


Figure 83. Schéma de principe de l'analyse par ICP-AES.

La technique ICP-AES (*Absorption Emission Spectroscopy*) consiste à recueillir et analyser le rayonnement émis par les éléments lors de leur retour à l'état fondamental après avoir été excités dans la torche plasma. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques de l'élément présent et l'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'élément. La haute

température régnant au sein du plasma permet d'exciter un grand nombre d'atomes et d'obtenir ainsi de bonnes sensibilités pour la plupart des éléments communs. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique vers un détecteur CID (caméra vidéo). C'est ce détecteur qui permet l'identification et la quantification.

#### **Principe d'une mesure de concentration**

La technique ICP-AES permet d'obtenir une analyse quantitative des teneurs en éléments de la solution à condition d'avoir effectué un étalonnage préalable au moyen de solutions étalons de concentrations parfaitement connues. Ces solutions sont obtenues par dilution d'une solution de référence dont le titre est assuré à 0,2 % près. Afin d'être le plus précis possible, les dilutions sont contrôlées par pesée.

L'étalonnage consiste à sélectionner les raies d'émission des éléments les plus sensibles (celles qui donnent le maximum de signal dès les plus faibles concentrations) et à mesurer le nombre de coups par minutes (cpm) obtenus sur le capteur CID en fonction de la concentration injectée. Une droite d'étalonnage est ainsi obtenue.

Par la suite, lors de l'analyse des solutions, l'appareil mesure le nombre de cpm pour chacun des éléments sélectionnés et, par comparaison à la droite d'étalonnage, détermine la concentration de chaque élément de la solution.

#### **Limites de détection et limites de quantification**

Seules les concentrations comprises entre les deux bornes de la droite d'étalonnage peuvent être déterminées avec précision (en dehors de l'étalonnage, la linéarité entre la concentration en solution et la réponse du détecteur n'est plus assurée). Par ailleurs, pour les très faibles concentrations, le signal devient progressivement tellement faible qu'il se confond avec le bruit de fond du détecteur. Ainsi, lorsque le signal est trois fois plus important que le bruit de fond, la limite de détection est atteinte : c'est la concentration à partir de laquelle l'élément est « vu » par l'appareil. Pour un signal égal à dix fois celui du bruit de fond, la limite de quantification est atteinte : c'est la limite basse à partir de laquelle la concentration peut être déterminée avec une erreur acceptable (généralement de 5 à 10 %).

Les limites de quantification pour le cobalt et le nickel sont très basses et des valeurs de l'ordre de 5 à 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) ont pu être détectées. Pour le lithium, cette limite de quantification est même descendue à 1 ppb. En revanche, la plupart des raies d'émission du césium sont dans la même gamme de longueurs d'onde que les raies de désexcitation du gaz support, l'argon. Ainsi, la détection du césium par ICP-AES est très peu sensible. La limite de quantification du césium est de l'ordre de 50 ppm ( $\text{mg/L}$ ).

Les bornes hautes des points d'étalonnage ont été déterminées afin de ne pas injecter de concentrations trop fortes dans l'appareil, ce qui empêcherait la détermination des valeurs faibles exposées ci-dessus (à cause de problèmes de pollutions des tuyaux, de la torche...). Typiquement, elles sont de 5 à 10 ppm pour le cobalt et le nickel, 200 à 300 ppm pour le césium et 5 à 10 ppm pour le lithium.

Ainsi, toutes les solutions dont les concentrations sont supérieures à 10 ppm (sauf pour le césium, 300 ppm) ont été diluées en contrôlant les dilutions par pesée afin de minimiser l'erreur provenant de cette manipulation. Les concentrations des solutions mères ont également été détectées par ICP-AES donc elles ont subi une forte dilution, d'un facteur 300 en moyenne.

#### Incertitudes de mesure

Cette technique est très reproductible donc l'incertitude sur la mesure et principalement fonction de l'étalonnage. Afin de vérifier que l'étalonnage est bon, une solution étalon issue d'un deuxième fabricant est diluée à des valeurs qui conviennent à la gamme d'étalonnage et est détectée avec les autres échantillons. En moyenne, l'incertitude sur les valeurs de concentrations de cette solution sont de 3 %. Nous prenons donc comme valeur de référence des incertitudes sur les concentrations détectées cette valeur de 3 %.

#### A III.2. La technique ICP-MS

L'analyse des concentrations inférieures à 10 ppb est effectuée à l'aide d'un appareil d'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*). Ici, la torche à plasma est couplée à un spectromètre de masse qui est un appareil détectant les éléments selon leur rapport masse/charge. Comme en ICP-AES, l'échantillon liquide est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Les gouttelettes ainsi formées pénètrent dans une torche à plasma d'argon où elles sont vaporisées, dissociées, atomisées et ionisées sous l'effet de la température très élevée.

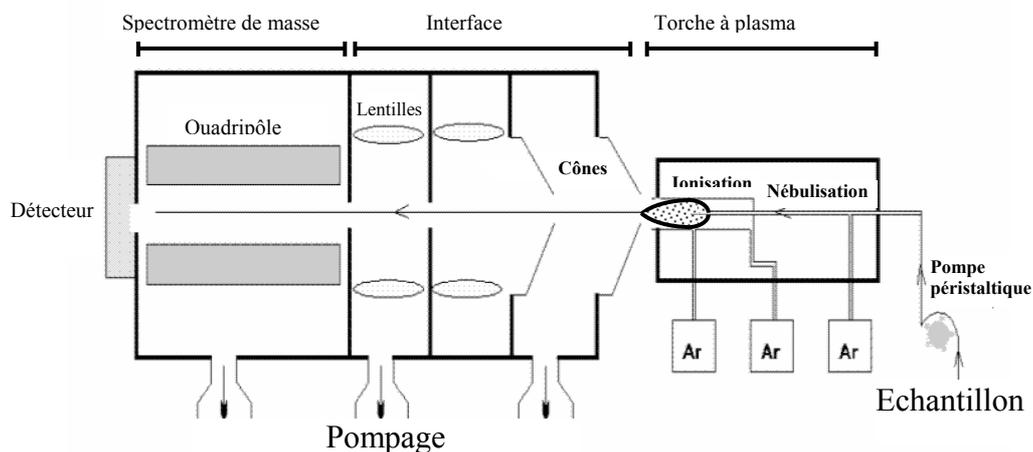


Figure 84. Schéma de principe de l'analyse par ICP-MS.

Une partie de ce plasma est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un premier cône (sampler ou cône échantillonneur), puis se détend sous l'effet d'un vide modéré (1-2 mbar) qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse. Le rôle de l'interface est aussi de réduire la température de l'échantillon à quelques dizaines de degrés. Le faisceau est ensuite « écrêté » par un second

### **Annexe III. Principe de la détection des métaux par analyse ICP-AES ou ICP-MS**

---

cône (skimmer ou cône écrêteur) puis focalisé par des lentilles ioniques qui dirigent les ions vers le spectromètre de masse quadripolaire.

Le quadripôle agit comme un filtre, il permet de détecter les éléments selon leur rapport masse/charge. Les quatre barres cylindriques qui composent le quadripôle sont soumises à une tension à trois composantes : une tension continue commune aux quatre barres, une tension continue (DC) de valeur  $|V|$  et une tension alternative (RF) d'amplitude  $|2U|$ . Les tensions DC et RF sont les mêmes pour deux barres opposées, mais de signe différent pour deux barres successives. Dans le plan formé par la paire positive, les ions trop légers sont déviés et heurtent les barres. Dans le plan formé par la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés vers les barres. Ainsi, seuls les ions ayant le rapport masse/charge ( $m/z$ ) désiré atteignent le détecteur.

La partie détection s'effectue ici grâce à un multiplicateur d'électrons qui augmente l'intensité du signal et permet d'obtenir de très grandes sensibilités : lorsqu'un ion positif heurte la paroi du multiplicateur d'électrons, il y a émission d'un ou plusieurs électrons qui vont eux aussi heurter la paroi opposée et ainsi de suite. C'est par cet effet « boule de neige » que le signal est amplifié. Celui-ci se traduit finalement en nombre de coups (nombre d'impulsions) sur le détecteur par unité de temps.

L'analyse des éléments est rendue quantitative grâce à un étalonnage de la même manière que pour l'ICP-AES. En revanche, les limites de quantification sont nettement inférieures et peuvent descendre jusqu'à 10 ppt (partie par milliard =  $10^{-9}$  mol/L) pour le cobalt et quelques dizaines de ppt pour le nickel. Elles sont un peu plus élevées pour le lithium et le césium et ce dernier élément est, au contraire de l'ICP-AES, très bien détecté. En effet, le césium naturel est présent à 100 % sous son isotope  $^{133}\text{Cs}$  donc le signal en spectroscopie de masse n'est pas diluée. Enfin, il n'y a pas d'interférence avec le gaz support dans cette technique. En conséquence, le césium a été largement détecté grâce à la technique d'ICP-MS pour les concentrations inférieures à 80 ppm.

Par ailleurs, les concentrations maximales admises sur cet appareil détectant des traces est de 1 ppm. Ainsi, le césium a dû être dilué fortement afin d'être analysé. Les différents tests qui ont été menés permettent d'évaluer l'incertitude sur la détermination de cet élément à  $\pm 4\%$ .

## Annexe IV. Protocoles d'étude des REI

### **A IV.1. Protocoles de détermination de la capacité d'échange des résines IRN 97H et ARC 9654**

#### **Protocole par dosage en retour**

Une solution d'hydroxyde de sodium Normadose à 1 mol/L est préparée en boîte à gants sous atmosphère d'azote à l'aide d'eau milliQ préalablement bullée à l'azote afin d'en ôter le CO<sub>2</sub> dissous. Ensuite, une masse connue de résine humide centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes (environ 5 g) est introduite, en boîte à gants, dans un bécher contenant 50 mL de cette solution. Le tout est fermé par un bouchon vissant et mis en agitation à l'aide d'un barreau aimanté dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote pendant 3 heures (ceci afin d'éviter la carbonatation de la soude par le CO<sub>2</sub> atmosphérique). A la fin de l'agitation, la solution est prélevée dans une seringue afin d'être filtrée par un filtre seringue, ce qui permet de séparer la solution de la résine et d'arrêter la réaction. Trois fractions aliquotes de 15 mL sont prélevées et dosées par HCl Normadose de concentration 1 mol/L à l'aide d'un titreur automatique (Metrohm). Ce dernier dosage est effectué à l'air libre.

#### **Protocole CE "Rohm&Haas"**

Une solution de 5 g de NaCl dans 50 mL d'eau milliQ est préparée et agitée jusqu'à complète dissolution du chlorure de sodium. Une masse connue de résine (environ 10 grammes) est alors introduite dans cette solution et le tout est agité pendant 5 minutes. L'échange entre les ions sodium introduits et les ions hydronium relargués par la résine acidifie la solution. L'acide présent en solution ainsi que la résine sont titrés à l'aide d'une solution de NaOH Normadose de concentration 0,1 mol/L. Le volume équivalent de soude permet de calculer la quantité d'ions H<sup>+</sup> relargués par la résine et donc de connaître la capacité d'échange de cette dernière. La durée totale du dosage n'excède pas 30 minutes, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de carbonatation de la solution de soude.

### **A IV.2. Etude de la cinétique de sorption et de la variation du coefficient de sélectivité en fonction de la saturation de la résine**

L'étude de la sélectivité d'un ion pour une résine peut se faire en utilisant deux moyens différents, le batch ou le lit fixe en colonne [Lehto, 1995]. L'étude en batch présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et d'aller vite car cela permet de lancer un grand nombre d'expériences en même temps. Cependant, l'accumulation en solution des H<sup>+</sup> libérés par la résine au fur et à mesure de la conversion de celle-ci diminue de manière drastique le pH du milieu et s'avère inhibante pour une conversion complète de la résine sous la forme de l'ion étudié. L'étude en colonne permet de s'affranchir de l'effet d'accumulation car la solution est sans cesse renouvelée par apport de solution fraîche. Cependant, l'équilibre ne sera atteint que lorsque la concentration en sortie de colonne sera égale à la concentration en entrée. Toute mesure de concentration avant que cet état ne soit atteint ne sera pas représentatif de l'équilibre.

## **Protocole d'étude des échanges binaires du nickel, du cobalt et du césium sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

### **Préparation des solutions**

500 mL d'une solution mère de chlorure de cobalt/nickel/césium à des concentrations de 1400 ppm, 1400 ppm et 6630 ppm respectivement (soit des concentrations d'environ  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol/L) sont préparés à partir de chlorure de cobalt hexahydraté en poudre ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  – Merck) dont la pureté est au moins 98 %, de chlorure de nickel hexahydraté en poudre ( $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  – Merck) dont la pureté est au moins 98 % et de chlorure de césium en poudre ( $\text{CsCl}$  – Merck) dont la pureté est de 99,5 %. Cette pureté est la meilleure possible des poudres commerciales par rapport aux nitrates et aux sulfates. De plus, il n'a pas été cherché de produit plus pur car un élément présent à l'état de trace dans cette poudre sera difficilement détectable après dilution. Les différentes solutions initiales sont obtenues par dilution de cette unique solution mère dans des fioles jaugées de 50 mL. Afin de diminuer les incertitudes, les dilutions sont contrôlées par pesée sachant que la masse volumique de la solution mère a préalablement été déterminée égale à 1,014 kg/L.

### **Déroulement de l'échange d'ions**

La solution préparée est introduite dans un bécher en plastique de 100 mL muni d'un barreau aimanté. La résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes est ensuite introduite dans ce bécher ce qui constitue le temps 0 de l'échange ionique. Le bécher est fermé et mis en agitation sur une table d'agitation pendant 3 heures dans une pièce climatisée à 22°C. A la fin de l'échange, la totalité de la solution et les grains de résine sont prélevés dans une seringue de 50 mL et filtrés à travers un filtre seringue afin de séparer la résine de la solution pour arrêter la réaction. Deux tubes de 10 mL de solution sont conservés pour analyses ultérieures tandis que le reste de la solution est remis dans le bécher pour mesurer le pH. La seule différence entre l'étude de la cinétique et celle de l'équilibre est le temps de contact entre la solution et la résine.

La mesure du pH s'effectue à l'aide d'un pH-mètre (MeterLab – Radiometer Analytical) muni d'une électrode combinée en verre 0...14 (Radiometer Analytical pHc 3001-9). Cette mesure est effectuée à 20°C grâce à un bain thermostaté (Neslab RTE 100) dans lequel les solutions sont plongées pendant 10 minutes avant la mesure.

### **Analyses des concentrations**

La concentration de la solution mère, tout comme les concentrations des batch à l'équilibre ou après le temps de contact défini par le protocole, sont analysées par spectrométrie d'absorption plasma à couplage inductif, ICP-AES (Thermo-Electron, iCAP 6000) ou par ICP-MS (PerkinElmer, Elan 6000) pour les concentrations les plus faibles.

## **Protocole d'étude de l'échange binaire du lithium sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

### **Préparation des solutions**

500 mL d'une solution mère d'hydroxyde de lithium à 350 ppm de lithium (soit une concentration de  $5,04 \cdot 10^{-2}$  mol/L) sont préparés à partir de lithine ( $\text{LiOH}$ , Merck) dont la

pureté est au moins 98 %. Les différentes solutions initiales (de concentrations comprises entre 17,3 et 155,5 ppm) sont obtenues par dilution dans l'eau ultrapure de cette unique solution mère dans des fioles jaugées de 50 mL. Afin de diminuer les incertitudes, les dilutions sont contrôlées par pesée sachant que la masse volumique de la solution mère a préalablement été déterminée égale à 1,014 kg/L. 0,5 gramme de résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes y est alors incorporé. Des saturations de la résine comprises entre  $x_{Li} = 0,01$  et  $x_{Li} = 1$  ont été étudiées, chaque point expérimental étant répété 3 fois.

### Déroulement de l'échange d'ions

La solution préparée est introduite dans un bécher en plastique de 100 mL muni d'un barreau aimanté. La résine centrifugée à 2500 g pendant 5 minutes est ensuite introduite dans ce bécher ce qui constitue le temps 0 de l'échange ionique. Le bécher est recouvert d'un film plastique percé de trous (afin d'assurer le contact avec l'atmosphère mais de protéger la solution d'une pollution par les poussières en suspension) et mis en agitation sur une table d'agitation pendant 3 heures dans une pièce climatisée à 22°C. A la fin de l'échange, la totalité de la solution et les grains de résine sont prélevés dans une seringue de 50 mL et filtrés à travers un filtre seringue afin de séparer la résine de la solution pour arrêter la réaction. Deux tubes de 10 mL de solution sont conservés pour analyses ultérieures tandis que le reste de la solution est remis dans le bécher pour mesurer le pH. Ce bécher est bouché le plus rapidement possible afin de limiter la carbonation si elle doit avoir lieu.

La mesure du pH s'effectue à l'aide d'un pH-mètre (MeterLab – Radiometer Analytical) muni d'une électrode combinée en verre 0...14 (Radiometer Analytical pHc 3001-9). Cette mesure est effectuée à 20°C grâce à un bain thermostaté (Neslab RTE 100) dans lequel les solutions sont plongées pendant 10 minutes avant la mesure.

### Analyses des concentrations

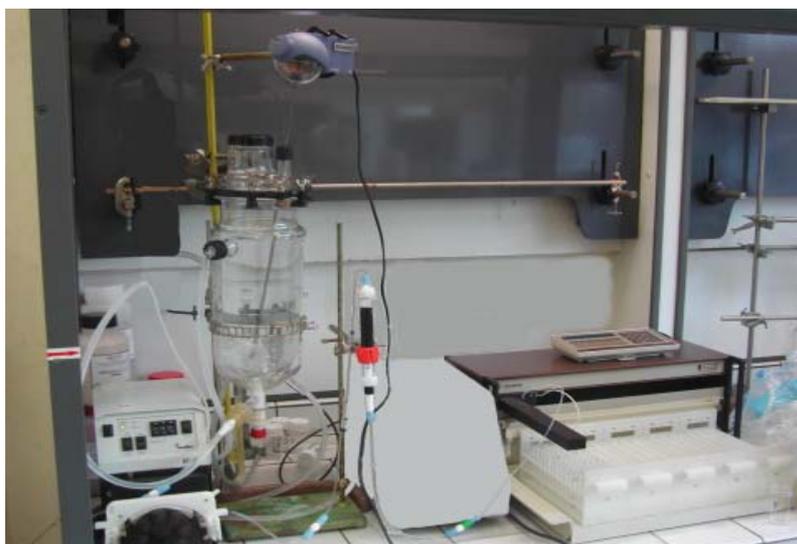
La concentration de la solution mère, tout comme les concentrations des batch à l'équilibre ou après le temps de contact défini par le protocole, sont analysées par spectrométrie d'absorption plasma à couplage inductif, ICP-AES (Thermo-Electron, iCAP 6000) ou par ICP-MS (PerkinElmer, Elan 6000) pour les concentrations les plus faibles.

### Protocole d'étude des échanges ternaires H/Co/Ni sur la résine ARC 9654 et H/Cs/Li la résine IRN 97H

Le protocole expérimental est le même que pour l'étude des échanges binaires. La seule différence est que la solution initiale contient un mélange des deux éléments à étudier. Ainsi, ces solutions initiales sont obtenues par dilution des solutions mères utilisées lors des échanges binaires dans des fioles jaugées de 50 mL complétées à l'eau ultrapure. Afin d'obtenir une fraction molaire en cobalt et en césium relativement constante, la concentration initiale de ces éléments a été gardée constante pour chacune des répétitions, tandis que les concentrations initiales en nickel et en lithium ont été progressivement augmentées. Le reste du déroulement des échanges en batch est en tout point conforme à ce qui a été décrit pour les échanges binaires.

### **A IV.3. Etude de l'hydrodynamique et de l'hydrocinétique : rétention du cobalt par une colonne garnie de résine IRN 97H**

Une solution de chlorure de cobalt de concentration  $1.10^{-3}$  mol/L est préparée par dissolution de chlorure de cobalt hexahydraté en poudre ( $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  – Merck). Cette solution est stockée dans un réacteur agité et refroidi grâce à une double paroi en verre où circule de l'eau du robinet. Cette solution est prélevée à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec BVP), imposant un débit fixe, afin de percoler de haut en bas à travers le lit de résine contenue dans une colonne en verre (omnifit) de diamètre interne égal à 1,5 centimètres. Les effluents sont collectés à l'aide d'un collecteur de fractions. Ces fractions sont ensuite analysées en ICP-AES (ou ICP-MS) afin d'en déterminer la teneur en cobalt. De même, la teneur en cobalt de la solution influente a été déterminée par ICP-AES car la poudre de cobalt est plus ou moins hydratée selon les conditions atmosphériques ambiantes donc la pesée de la masse introduite dans le réacteur n'est pas suffisante pour déterminer le titre précis de cette solution. Une photo du montage expérimental est présentée sur la figure 85.



**Figure 85. Photo du montage expérimental pour l'étude de la cinétique de sorption du cobalt en colonne.**

Les tuyaux de la pompe péristaltique ont été choisis de manière à pouvoir encadrer la plage de débits étudiés. Les tuyaux de raccord entre les différentes parties du montage sont en nalgène et possèdent une section interne de 1,5875 mm (1/16 de pouce). Un réservoir de détente a été placé en amont de la colonne contenant la résine, il n'est rempli que de solution de chlorure de cobalt. Son rôle est d'empêcher la formation de bulles d'air au sein de la colonne d'échange. Ceci entraînerait une perturbation des écoulements due à la désaturation d'une partie du lit de résine et donc rendrait l'expérience inexploitable. Une autre conséquence de la formation de ces bulles d'air est l'augmentation de la perte de charge lors du passage à travers les colonnes ce qui entraîne la modification du débit de passage du fluide. Ainsi, le débit a été contrôlé régulièrement lors de l'expérience (de manière séquentielle sur des fractions bien déterminées) et ajusté au plus près de la valeur désirée « en temps réel ». Ce phénomène de formation de bulles d'air dans la colonne pourrait être dû à un effet de surpression créée dans

le tuyau de la pompe péristaltique lors de son écrasement par les galets. De l'air se dissoudrait dans l'eau puis il y aurait une détente lors du passage à travers le fritté d'entrée de la colonne (qui sert à répartir de manière homogène le flux aqueux au sein de toute la section de la colonne de verre). Une autre hypothèse serait le dégazage d'une partie du CO<sub>2</sub> dissous dans la solution lors de l'acidification de cette dernière due à l'échange ionique.



## **Annexe V. Calcul des incertitudes expérimentales lors des expériences de sorption en batch : exemple de l'échange du nickel sur la résine macroporeuse ARC 9654**

Le coefficient de sélectivité de cet échange est donné, dans le formalisme de Vanselow, par la relation (201) :

$${}^B_A K_V^a = \frac{x_B^{z_A} a_A^{z_B}}{x_A^{z_B} a_B^{z_A}} \quad (201)$$

L'activité en phase aqueuse est corrigée, pour le nickel, via la formule du « b-dot » (équation (20)), où la force ionique est calculée selon l'équation (19) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (19)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br_i \sqrt{I}} + BI \quad (20)$$

Les fractions molaires sont calculées selon la relation (202) :

$$x_i = \frac{V(C_{\text{mère}}/\text{dilution} - C_{\text{eq}})}{CE - 2V(C_{\text{mère}}/\text{dilution} - C_{\text{eq}})} \quad (202)$$

Cette expression se simplifie en négligeant le terme  $C_{\text{eq}}$  car sa valeur est toujours très faible devant la valeur initiale de la concentration en nickel. Ainsi, l'expression du coefficient de sélectivité linéarisé par le logarithme, en fonction des données expérimentales mesurées, est :

$$\begin{aligned} \ln {}^B_A K_V^a = & z_A \ln(V C_{\text{mère}}/\text{dilution}) - z_A \ln(CE - 2V C_{\text{mère}}/\text{dilution}) + z_B \ln C_{\text{eq}} + \\ & z_B \left( \frac{-0.5114 \times 4 \sqrt{2 C_{\text{mère}}/\text{dilution}}}{1 + 0.3288 \times 3 \sqrt{2 C_{\text{mère}}/\text{dilution}}} + 0.041 \times 2 C_{\text{mère}}/\text{dilution} \right) \\ & - z_B \ln(1 - V C_{\text{mère}}/\text{dilution}) + z_B \ln(CE - 2V C_{\text{mère}}/\text{dilution}) - z_A pH \end{aligned} \quad (203)$$

En utilisant cette expression, l'incertitude sur chacun des paramètres expérimentaux permet d'obtenir l'incertitude globale sur la mesure du coefficient de sélectivité. Cette dernière est obtenue en additionnant les incertitudes provenant de chacun de paramètres expérimentaux. Le volume reste constant égal à 50 mL. La capacité d'échange est déterminée à  $\pm 1,25\%$  et l'impact de cette incertitude sur la valeur du coefficient de sélectivité est présenté sur la figure 86.

## Annexe V. Calcul des incertitudes expérimentales lors des expériences de sorption en batch : exemple de l'échange du nickel sur la résine macroporeuse ARC 9654

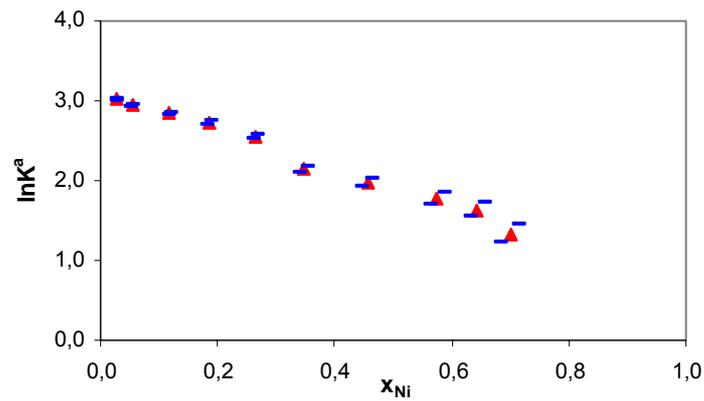


Figure 86. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de CE.

La concentration de la solution mère est déterminée par ICP-AES à  $\pm 3\%$ . L'impact de cette incertitude sur la valeur du coefficient de sélectivité est présenté sur la figure 87.

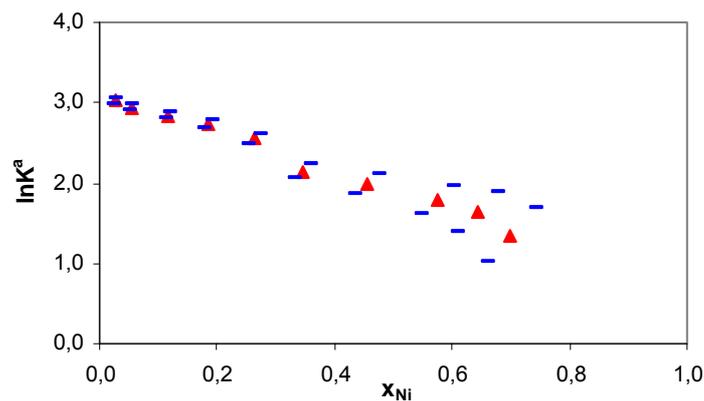


Figure 87. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de la concentration de la solution mère.

Enfin, l'impact des incertitudes sur la concentration du nickel à l'équilibre de  $\pm 3\%$  et sur le pH mesuré à  $\pm 0,05$  unité est présenté sur la figure 87.

## Annexe V. Calcul des incertitudes expérimentales lors des expériences de sorption en batch : exemple de l'échange du nickel sur la résine macroporeuse ARC 9654

---

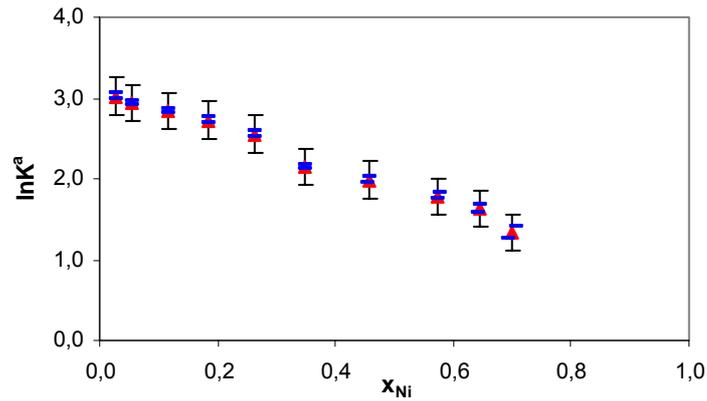


Figure 88. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de la concentration de nickel à l'équilibre. Les incertitudes sur le pH sont représentées par les barres d'erreurs verticales.

Ces trois figures montrent que les principales sources d'incertitude sur la détermination de la valeur des coefficients de sélectivité sont la mesure de la concentration de la solution mère et du pH.

Ces calculs sont menés sur chacun des échanges binaires et ternaires présentés dans ce document.

**Annexe V. Calcul des incertitudes expérimentales lors des expériences de sorption en batch : exemple de l'échange du nickel sur la résine macroporeuse ARC 9654**

---

## Annexe VI. Calcul du volume équivalent pour les tests de rétention du cobalt par une colonne de résine IRN 97H

Afin de pouvoir comparer les courbes d'élution du cobalt en fonction du débit de passage du fluide sur la colonne de résine, les courbes présentées dans la thèse font appel au volume équivalent  $V_{eq}$ . Ce volume correspond à la saturation de la totalité des sites d'échange de la résine par le cobalt. Dans un graphe représentant la concentration normalisée en fonction du volume de solution percolée à travers la résine, le volume équivalent correspond à l'aire comprise entre la courbe et la droite d'ordonnée  $C/C_0 = 1$ .

Ceci provient du fait que, si l'équilibre thermodynamique seul pouvait expliquer la rétention du cobalt par cette colonne de REI, alors la courbe de sortie de cet élément serait un échelon de concentration en cobalt. En effet, comme le coefficient de sélectivité du cobalt sur la résine IRN 97H est grand, alors cet élément serait retenu au fur et à mesure de son avancée dans la colonne. Si la colonne est vue comme une succession de tranches de résine échangeuse d'ions, alors le cobalt remplirait toutes ces tranches jusqu'au dernier site de la dernière tranche sous forme  $H^+$ . Et c'est seulement à partir de ce point que le cobalt sortirait de la colonne avec une valeur de concentration égale à la concentration influente  $C_0$ . Dans ce cas de figure, le volume pour lequel sort le cobalt de la colonne est le volume équivalent. Ce volume est tel que le nombre de moles retenues par la résine pour  $V_{eq}$  est égale au nombre de moles de sites d'échange. Ainsi, l'aire située entre la droite  $C/C_0 = 1$  et la courbe d'élution du cobalt est égale à  $V_{eq} * 1 = V_{eq}$ . Dans un cas réel, l'aire située entre la droite  $C/C_0 = 1$  et la courbe d'élution du cobalt est toujours égale et définit donc le volume équivalent.

En conséquence, comme les courbes expérimentales sont plus étalées que la courbe théorique, le volume équivalent est déterminé en calculant graphiquement l'aire située entre la droite  $C/C_0 = 1$  et la courbe d'élution du cobalt. Un exemple pour le débit de 450 mL/h est donné sur la figure 89.

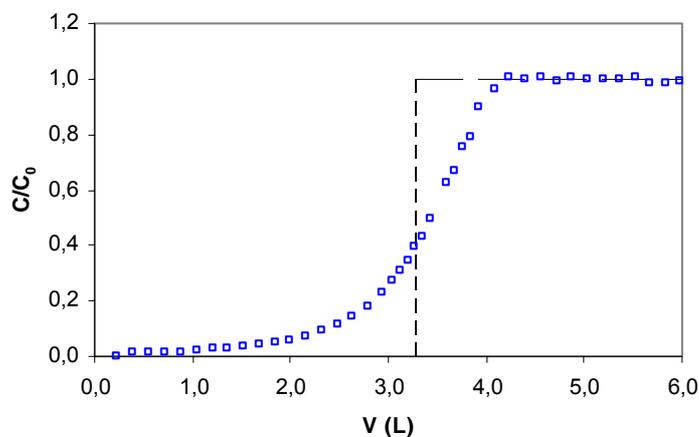


Figure 89. Courbe d'élution du cobalt pour le débit de 450 mL/h. Colonne de résine IRN 97H de 2,70 mL. La courbe en pointillés est la représentation de l'échelon de concentration en cobalt si l'échange était purement à l'équilibre.

## Annexe VI. Calcul du volume équivalent pour les tests de rétention du cobalt par une colonne de résine IRN 97H

L'intégration graphique est effectuée en calculant l'aire du rectangle dont la largeur correspond à  $V_2 - V_1$  (avec  $V_i$  le volume correspondant à la fraction détectée  $i$ ) et la hauteur correspond à la moyenne des concentrations détectées de ces deux fractions. La formule d'intégration plus générale peut s'écrire :

$$A_1 = (V_2 - V_1) \left( 1 - \frac{(C/C_0)_2 + (C/C_0)_1}{2} \right)$$

$$A_{i+1} = A_i + (V_{i+1} - V_i) \left( 1 - \frac{(C/C_0)_{i+1} + (C/C_0)_i}{2} \right) \text{ pour } i > 1 \quad (204)$$

Pour l'expérience de rétention du cobalt à un débit de 450 mL/h, le volume équivalent est déterminé en traçant la courbe décrivant l'aire située entre la droite  $C/C_0 = 1$  et la courbe d'élution du cobalt en fonction du volume de fluide qui a percolé à travers la colonne.

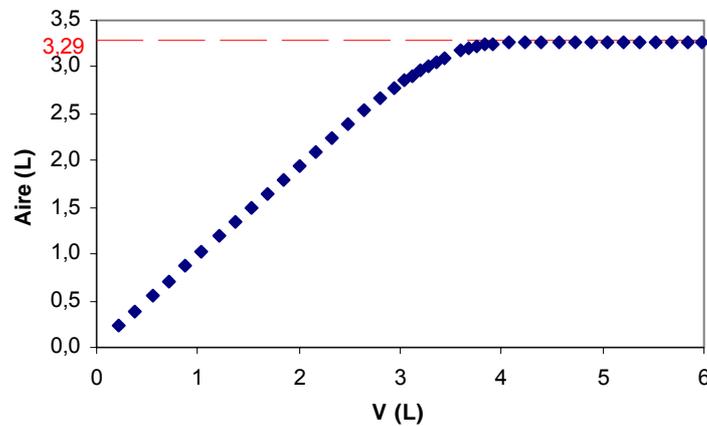


Figure 90. Courbe décrivant l'aire située entre la droite  $C/C_0 = 1$  et la courbe d'élution du cobalt en fonction du volume de fluide qui a percolé à travers la colonne de REI, pour la sorption du cobalt à 450 mL/h.

Pour cette expérience, le volume équivalent est égal à 3,29 litres.

## Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654

Tableau 12. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654.

$C_{Ni}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
136,5	0,49	2,26	0,0221
136,4	0,48	2,27	0,0201
137,3	0,50	2,27	0,0190
203,3	0,49	2,10	0,0894
205,2	0,49	2,10	0,0970
203,6	0,48	2,11	0,1088
272,6	0,49	1,98	0,3657
271,5	0,49	1,99	0,3877
272,6	0,49	1,98	0,3587
340,1	0,49	1,91	1,319
340,6	0,49	1,92	1,311
339,0	0,49	1,92	1,238
408,7	0,47	1,85	4,321
410,0	0,49	1,84	4,545
408,7	0,50	1,84	3,843
475,7	0,47	1,80	13,67
475,6	0,49	1,80	13,46
476,2	0,47	1,79	14,14
542,9	0,49	1,74	31,62
542,1	0,49	1,75	33,34
543,9	0,48	1,74	36,49
609,8	0,49	1,72	74,85
611,5	0,48	1,73	82,75
611,0	0,48	1,72	81,39
34,8	0,50	1,62	0,0689
34,5	0,50	1,64	0,0689
34,2	0,50	1,64	0,0674
69,9	0,50	1,62	0,1759
68,5	0,50	1,63	0,1702
68,4	0,51	1,62	0,1642

**Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

**Tableau 13. Echange du chlorure de nickel sur la résine IRN 97H.**

$C_{Ni}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
73,6	0,46	1,74	0,0927
211,8	0,45	2,15	0,072
283,0	0,44	2,02	0,2265
350,1	0,46	1,92	0,6084
421,4	0,47	1,85	1,383
493,7	0,48	1,77	3,281
563,5	0,48	1,73	7,773
636,3	0,48	1,69	21,91
71,0	0,50	1,61	0,1398
71,3	0,48	1,61	0,1574
71,7	0,48	1,63	0,1407
352,4	0,48	1,89	0,5155
354,2	0,47	1,89	0,5654
352,6	0,47	1,89	0,5576
638,5	0,49	1,66	20,15
635,4	0,46	1,66	30,61
636,7	0,49	1,65	21,4
349,1	0,48	1,94	16,44

**Tableau 14. Echange du nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654.**

$C_{Co}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
26,5	0,438	1,68	0,0582
26,6	0,4323	1,68	0,0619
26,3	0,4375	1,67	0,0571
52,8	0,4297	1,66	0,1431
52,8	0,4498	1,65	0,1435
52,6	0,4314	1,64	0,1445
132,2	0,4129	2,31	0,0368
132,2	0,4074	2,31	0,0366
132,9	0,4148	2,31	0,0291
211,0	0,4103	2,1	0,2168
210,8	0,4045	2,11	0,2159
210,0	0,4139	2,11	0,1955
210,1	0,4064	2,11	0,197
313,9	0,3984	1,93	1,928
314,4	0,411	1,93	1,707
314,2	0,3965	1,93	1,888
419,3	0,405	1,82	17,01
419,3	0,411	1,81	15,73
418,9	0,3978	1,82	18,28
520,7	0,3721	1,79	117,7
521,9	0,3681	1,8	119,2
587,4	0,3658	1,8	178,9
586,4	0,3513	1,81	188,7

**Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

**Tableau 15. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654.**

	$C_{Cs}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
	291,5	0,5007	2,6	4,23
	326,0	0,5459	2,61	3,78
	325,9	0,5408	2,61	4,37
	651,2	0,53	2,32	24,6
	651,0	0,5038	2,31	24,9
	642,2	0,5041	2,34	23,8
	958,9	0,4967	2,18	82,13
	962,4	0,4968	2,18	79,8
	965,8	0,4875	2,17	82,27
	1296,4	0,5025	2,07	146,6
	1292,5	0,4898	2,08	158,4
	1298,9	0,5075	2,07	144,8
	1618,7	0,4906	2,01	287,5
	1624,9	0,5143	2,01	262,4
	1619,1	0,511	2	261,4
	1953,2	0,52	1,95	407,5
	1942,0	0,5263	1,95	386,6
	1950,1	0,5322	1,95	384,8
	2269,7	0,5041	1,92	623,6
	2280,5	0,494	1,93	660,7
	2279,9	0,5178	1,92	601,4
	2595,7	0,4834	1,91	836,8
	2597,1	0,5068	1,89	797
	2602,7	0,4978	1,9	840,1
	2918,5	0,4825	1,89	1117
	2921,4	0,4913	1,88	1066
	2912,5	0,5129	1,86	1014
	1378,9	0,4495	2,08	240
	1376,4	0,4373	2,07	250
	1374,9	0,4402	2,07	247
	1375,7	0,4371	2,07	247
	1374,5	0,4498	2,06	236
	1371,8	0,457	2,06	228
Double batch	1106,2	0,4495	2,35	534,3
	1112,6	0,4373	2,36	560,2
	1109,4	0,4402	2,36	552
	1526,6	0,4371	2,27	880,1
	1522,4	0,4498	2,27	860,7
	1524,1	0,457	2,26	853

**Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

**Tableau 16. Echange du chlorure de cobalt sur la résine IRN 97H.**

$C_{Co}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
28,6	0,4837	1,73	0,0428
50,9	0,4942	1,67	0,085
73,6	0,4943	1,69	0,1262
281,4	0,4876	2,01	0,1916
352,8	0,4881	1,91	0,5272
421,3	0,4768	1,85	1,294
560,7	0,4923	1,72	7,35
634,6	0,4726	1,7	23,4
774,8	0,4709	1,66	103
317,7	0,4853	1,98	6,671
387,3	0,4813	1,93	38,1

**Tableau 17. Echange du chlorure de césium sur la résine IRN 97H.**

	$C_{Cs}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
	248,9	0,45713	1,7	25,3
	358,1	0,4535	1,7	39
	690,7	0,4721	2,33	27
	691,5	0,4643	2,33	29,3
	695,0	0,4788	2,33	28,9
	1382,9	0,4729	2,07	161,9
	1380,7	0,4884	2,06	156,9
	1393,0	0,4755	2,06	164,4
	2418,2	0,4634	1,9	667,9
	2420,6	0,47	1,91	662,5
	2420,9	0,4643	1,9	679,3
	3110,9	0,4771	1,85	1120
	3103,4	0,469	1,85	1140
	3121,6	0,4774	1,85	1128
	2607,0	0,4837	1,89	711,3
	2604,9	0,4697	1,9	741,9
	2603,3	0,4843	1,89	699,8
	2605,0	0,4792	1,89	726,2
	2603,9	0,4639	1,89	743,6
Double batch	1630,4	0,4837	2,33	947,2
	1628,1	0,4697	2,33	949,2
	1624,2	0,4843	2,32	981,2
	2598,1	0,4792	2,23	1677
	2591,4	0,4639	2,24	1705

## Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654

Tableau 18. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654.

$C_{Li}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
16,8	0,485	5,6	0,0041
16,8	0,539	5,47	0,0035
33,7	0,488	5,52	0,0095
33,9	0,475	5,50	0,0092
50,7	0,473	5,62	0,0139
50,8	0,477	5,54	0,0133
67,6	0,483	5,43	0,0362
84,5	0,492	5,73	0,0271
84,6	0,490	5,73	0,0255
84,6	0,448	5,76	0,0327
101,7	0,472	5,84	0,0412
101,1	0,457	5,77	0,0429
101,5	0,465	5,83	0,0420
118,1	0,476	5,9	0,0607
118,4	0,460	5,59	0,0752
135,0	0,452	6,46	0,1710
134,9	0,469	6,19	0,0993

Tableau 19. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H.

$C_{Li}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	Valeur détectée (ppm)
17,8	0,49	5,22	0,0054
17,8	0,4994	5,23	0,0037
17,8	0,4952	5,23	0,0047
53,4	0,4814	5,29	0,0139
53,5	0,4903	5,39	0,013
53,4	0,4841	5,34	0,0147
106,3	0,4864	5,4	0,034
106,2	0,49	5,46	0,0299
106,0	0,4975	5,43	0,0295
140,7	0,4886	5,6	0,0583
140,6	0,4915	5,67	0,0567

**Annexe VII. Points expérimentaux des échanges binaires et ternaires sur les résines IRN 97H et ARC 9654**

**Tableau 20. Echange du chlorure de nickel / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654.**

$C_{Ni}^0$ (ppm)	$C_{Co}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	$C_{Ni,eq}$ (ppm)	$C_{Co,eq}$ (ppm)
136,3	136,3	0,4471	1,99	0,2315	0,237
136,4	136,9	0,4719	1,99	0,2111	0,215
136,7	137,0	0,4447	1,99	0,2566	0,257
204,8	123,6	0,4328	1,9	0,9376	0,556
204,6	136,6	0,4528	1,88	0,9353	0,621
205,1	138,4	0,4374	1,88	1,218	0,816
272,2	137,2	0,4584	1,81	3,405	1,686
272,3	138,0	0,4503	1,81	3,628	1,812
273,7	136,7	0,5061	1,82	2,026	0,998
342,0	136,2	0,502	1,76	6,539	2,524
348,8	135,9	0,4946	1,75	8,181	3,127
340,1	135,2	0,5085	1,76	7,085	2,766
405,7	137,5	0,4881	1,73	24,27	8,037
407,9	136,4	0,4968	1,73	21,43	6,982
405,9	136,0	0,4805	1,72	26,95	8,819
477,6	137,4	0,4939	1,7	56,45	15,860
474,7	137,0	0,4992	1,7	52,36	14,660
473,6	137,3	0,5012	1,7	51,48	14,480
541,4	136,6	0,483	1,68	112,2	27,530
540,0	136,4	0,5059	1,67	90,33	22,370
539,6	136,4	0,5075	1,68	90,16	22,230

**Tableau 21. Echange du chlorure de césium / hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H.**

$C_{Li}^0$ (ppm)	$C_{Cs}^0$ (ppm)	masse résine (g)	pH <sub>eq</sub>	$C_{Li,eq}$ (ppm)	$C_{Cs,eq}$ (ppm)
8,8	518,3	0,4245	2,43	1,595	14,3
8,9	518,1	0,4277	2,45	1,581	13,9
8,8	517,9	0,4054	2,45	1,652	15,4
26,5	517,9	0,4309	2,49	4,672	13,5
26,5	517,1	0,4159	2,5	4,84	14,7
26,4	517,9	0,4219	2,46	4,793	14,7
105,9	517,5	0,4096	2,91	18,89	13,2
106,0	517,5	0,4164	2,88	18,5	13,1
106,0	518,0	0,4101	2,87	19,2	13,4
123,7	518,4	0,4102	3,09	22	13,2
123,6	516,9	0,3919	3,12	22,43	13,3
123,7	517,7	0,3823	3,18	23,25	13,7
70,7	517,4	0,3987	2,69	13,1	13,8
70,7	517,1	0,3931	2,71	13,05	14,8
70,7	518,4	0,379	2,73	13,91	15,7

## Annexe VIII. Fiche technique de la résine échangeuse de cations de type gel IRN 97H



**AMBERLITE® IRN97 H**  
Echangeur de Cations de Qualité Nucléaire

## FICHE TECHNIQUE

Remove banner

L'AMBERLITE IRN97 H est une résine échangeuse de cations fortement acide polystyrénique de type gel. Caractérisée par une granulométrie uniforme, elle est livrée sous la forme hydrogène (99% minimum). De qualité nucléaire, cette résine a été conçue pour

répondre à toutes les spécifications de pureté connues à ce jour.

La granulométrie uniforme de l'AMBERLITE IRN97 H ainsi que l'absence de fines permet d'obtenir des pertes de charge inférieures à celles des résines conventionnelles.

## CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

Aspect physique _____	Billes de granulométrie uniforme
Poids à l'expédition _____	800 g/L
Moyenne harmonique _____	525 ± 25 µm
Coefficient d'uniformité _____	≤ 1,2
Granulométrie <sup>(1)</sup> _____	< 0,300 mm : 0,1 % max
	> 1,00 mm : 1,0 % max
Billes entières _____	98 % minimum
Résistance à l'écrasement (moyenne) _____	≥ 850 g/bille
> 200 g/bille _____	≥ 95 % des billes

## CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Squelette _____	Styrène divinylbenzène, structure gel
Groupe fonctionnels _____	Acide sulfonique
Forme ionique livrée _____	H <sup>+</sup>
Capacité d'échange totale <sup>(2)</sup> _____	≥ 2,15 eq/L (forme H <sup>+</sup> )
Rétention d'humidité <sup>(1)</sup> _____	45 à 49 % (forme H <sup>+</sup> )
Taux de conversion <sup>(1)</sup> _____	99 % mini H <sup>+</sup>

Méthodes d'analyse et graphes SQC disponibles sur demande

## CONDITIONS OPÉRATOIRES SUGGÉRÉES

Hauteur de couche minimale _____	800 mm
Température maximale (en service) _____	120°C
Débit de service _____	8 à 80 Vol*/h
Vitesse _____	10 à 120 m/h maximum

\* 1 Vol = 1 m<sup>3</sup> de solution par m<sup>3</sup> de résine

## PURETÉ

Le procédé de fabrication utilisé pour l'AMBERLITE IRN97 H a été spécialement mis au point pour réduire le taux d'impuretés inorganiques à son niveau le plus bas possible. Un traitement complémentaire permet en outre d'éliminer toute trace de composés organiques solubles.

Ces spécifications de pureté aident les exploitants des centrales nucléaires à maintenir les circuits exempts de contaminants et de dépôts. On évite ainsi l'augmentation de radioactivité de l'eau circulant dans le réacteur due à l'activation de ces contaminants.

Pureté	mg/kg de résine sèche
Fe	≤ 50
Na	≤ 50
K	≤ 40
Ca	≤ 25
Cu	≤ 5
Co	≤ 5
Al	≤ 10
Hg	≤ 20
Pb	≤ 5

## APPLICATIONS

L'AMBERLITE IRN97 H est recommandée dans les applications suivantes :

- Eaux du circuit primaire :

L'AMBERLITE IRN97 H est utilisée pour éliminer les produits de fission, les produits de corrosion actifs et les matières en suspension. Elle est également recommandée pour contrôler le pH des eaux du circuit primaire par élimination du Lithium 7 en excès.

- Effluents radioactifs :

L'AMBERLITE IRN97 H élimine efficacement les cations radioactifs tels le Césium 137 des effluents.

- Décontamination :

L'AMBERLITE IRN97 H fixe tous les cations radioactifs contenus dans les solutions décontaminantes.

- Purification des purges des générateurs de vapeur :

La capacité élevée de l'AMBERLITE IRN97 H permet d'obtenir des cycles longs en élimination d'impuretés cationiques dans les circuits conditionnés à l'ammoniac.

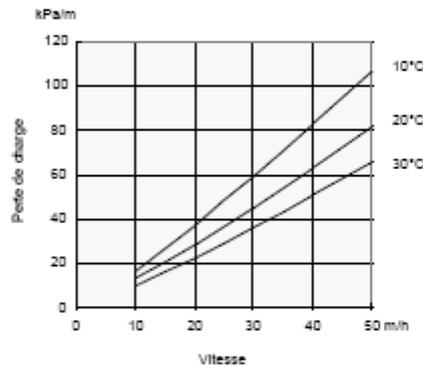
- Décontamination :

L'AMBERLITE IRN77 fixe tous les cations radioactifs contenus dans les solutions décontaminantes.

## CARACTÉRISTIQUES HYDRAULIQUES

### Perte de charge

La figure ci-dessous indique la perte de charge par mètre de hauteur de couche, en fonction de la vitesse et de la température. Cette donnée est valable en début de cycle pour un lit d'AMBERLITE IRN97 H traitant une eau exempte de matières en suspension.



Tous nos sites de production ont reçu la certification ISO 9002

Rohm and Haas/Ion Exchange Resins - 75579 Paris Cedex 12 - Tel. (33) (0)1 40 02 50 00 - Fax : (0)1 43 45 28 19

WEB SITE: <http://www.rohmhaas.com/ionexchange>



AMBERLITE est une marque de Rohm and Haas Company, Philadelphia, U.S.A.

Les résines échangeuses d'ions et polymères adsorbants de qualité standard peuvent contenir des monomères résiduels ou sous-produits de fabrication. Il est du ressort de l'utilisateur de déterminer dans quelle mesure ces produits doivent être éliminés pour l'application considérée et d'établir les méthodes permettant d'assurer le degré de pureté requis pour l'usage prévu. Il doit également vérifier qu'il est en conformité avec les normes de sécurité et la réglementation en vigueur pour cet usage. Sauf indication contraire, Rohm and Haas ne peut pas garantir que ses produits soient appropriés ni qu'ils aient la pureté requise pour une application déterminée. Pour plus d'informations, consultez votre interlocuteur Rohm and Haas. Les solutions régénérantes acides et basiques sont corrosives. Il convient donc de les manipuler avec les précautions d'usage (protection des yeux et de la peau). D'autre part, l'acide nitrique et les autres oxydants peuvent réagir très violemment au contact des résines échangeuses d'ions. Si l'utilisation de l'acide nitrique comme régénérant est envisagée, l'installation doit être conçue de façon à prévenir une montée rapide en pression.

Avant d'utiliser des oxydants puissants en contact avec les résines échangeuses d'ions, consulter des experts en la matière. Les suggestions et les données du présent document sont fondées sur des informations que nous jugeons dignes de foi. Comme telles, elles sont donc données sans garantie, car les méthodes et les conditions d'utilisation de nos produits échappent à notre contrôle. Nous recommandons à tout utilisateur potentiel de s'assurer que nos produits conviennent à l'usage prévu avant de les adopter sur une grande échelle. Aucune information contenue dans le présent document ne doit être comprise comme une recommandation visant à la violation d'éventuels droits de propriété industrielle, ni comme une autorisation ou licence d'utiliser un brevet de Rohm and Haas. Une fiche de sécurité est disponible sur demande pour chaque produit.

©2000 Rohm and Haas Company

PDS 0573 F - Jan. 97 - 2/2

## Annexe IX. Fiche technique de la résine échangeuse de cations macroporeuse ARC 9654 (identique à 252 RF)



### FICHE TECHNIQUE

Remove banner

La résine AMBERLITE 252RF H est un échangeur de cations fortement acide dont le squelette polystyrénique est macroporeux. L'AMBERLITE 252RF H est caractérisée par une excellente stabilité mécanosmotique et une très bonne régénéralité, propriétés dues au taux de réticulation limité par rapport aux résines de ce type.

L'AMBERLITE 252RF H est caractérisée par une granulométrie permettant d'obtenir les meilleures performances dans les installations fonctionnant en lits flottants ou en lits compactés.

### PROPRIÉTÉS

Squelette _____	Copolymère styrène divinylbenzène
Groupements fonctionnels _____	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Aspect physique _____	Billes de couleur grise
Forme ionique livrée _____	H <sup>+</sup>
Capacité d'échange totale <sup>(1)</sup> _____	≥ 1,70 eq/L (forme H <sup>+</sup> )
Rétention d'humidité <sup>(1)</sup> _____	52 à 58 % (forme H <sup>+</sup> )
Densité _____	1,24 à 1,28 (forme Na <sup>+</sup> )
Poids à l'expédition _____	780 g/L
Distribution granulométrique _____	
Moyenne harmonique _____	600 à 800 µm
Coefficient d'uniformité _____	≤ 1,60
< 0,300 mm <sup>(1)</sup> _____	0,1 % max
Gonflement réversible maximal _____	Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup> : 10%

<sup>(1)</sup> Valeur contractuelle

Méthodes d'analyse disponibles sur demande

### CONDITIONS OPÉRATOIRES RECOMMANDÉES

Hauteur de couche _____	1400 mm
Débit de service _____	5 à 40 Vol*/h
Régénération _____	HCl      H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Débit (Vol/h) _____	4 à 6      4 à 12
Concentration (%) _____	4 à 10      1 à 5
Taux (g/L) _____	45 à 100      50 à 120
Temps de contact minimal _____	30 minutes
Rinçage lent _____	2 Vol au débit de régénération
Rinçage rapide _____	2 à 4 Vol au débit de service

\*1 Vol = 1 m<sup>3</sup> de solution par m<sup>3</sup> de résine

## Annexe IX. Fiche technique de la résine échangeuse de cations macroporeuse ARC 9654 (identique à 252 RF)

### CARACTÉRISTIQUES HYDRAULIQUES

Une vitesse de soulèvement de 20 m/h permet d'obtenir une expansion du lit de résine d'environ 70 % à une température de 15°C.

A une température de 15°C, la perte de charge sera d'environ 53 kPa/m pour une vitesse égale à 50 m/h.

Cette valeur correspond à un lit de résine parfaitement classé traitant une eau exempte de matières en suspension.

### DOMAINES D'UTILISATION

L'AMBERLITE 252RF H est destinée à un usage industriel. Pour toute autre application plus spécifique, dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire ou pour la production d'eau potable, Rohm and Haas fabrique des résines spéciales. Il est recommandé à tout utilisateur potentiel de prendre contact avec Rohm and Haas pour déterminer le type de résine le plus approprié et en définir les conditions d'exploitation.

Tous nos sites de production ont reçu la certification ISO 9002

Rohm and Haas/Ion Exchange Resins - 75579 Paris Cedex 12 - Tel. (33) (0)1 40 02 50 00 - Fax : (0)1 43 45 28 19

WEB SITE: <http://www.rohmhaas.com/ionexchange>



AMBERLITE est une marque de Rohm and Haas Company, Philadelphie, U.S.A.

Les résines échangeuses d'ions et polymères adsorbants de qualité standard peuvent contenir des monomères résiduels ou sous-produits de fabrication. Il est du ressort de l'utilisateur de déterminer dans quelle mesure ces produits doivent être éliminés pour l'application considérée et d'établir les méthodes permettant d'assurer le degré de pureté requis pour l'usage prévu. Il doit également vérifier qu'il est en conformité avec les normes de sécurité et la réglementation en vigueur pour cet usage. Sauf indication contraire, Rohm and Haas ne peut pas garantir que ses produits soient appropriés ni qu'ils aient la pureté requise pour une application déterminée. Pour plus d'informations, consultez votre interlocuteur Rohm and Haas. Les solutions régénérantes acides et basiques sont corrosives. Il convient donc de les manipuler avec les précautions d'usage (protection des yeux et de la peau). D'autre part, l'acide nitrique et les autres oxydants peuvent réagir très violemment au contact des résines échangeuses d'ions. Si l'utilisation de l'acide nitrique comme régénérant est envisagée, l'installation doit être conçue de façon à prévenir une montée rapide en pression. Avant d'utiliser des oxydants puissants en contact avec les résines échangeuses d'ions, consulter des experts en la matière.

Les suggestions et les données du présent document sont fondées sur des informations que nous jugeons dignes de foi. Comme telles, elles sont donc données sans garantie, car les méthodes et les conditions d'utilisation de nos produits échappent à notre contrôle. Nous recommandons à tout utilisateur potentiel de s'assurer que nos produits conviennent à l'usage prévu avant de les adopter sur une grande échelle. Aucune information contenue dans le présent document ne doit être comprise comme une recommandation visant à la violation d'éventuels droits de propriété industrielle, ni comme une autorisation ou licence d'utiliser un brevet de Rohm and Haas. Une fiche de données de sécurité est disponible sur demande pour chaque produit.

©2000 Rohm and Haas Company

PDS 0389 F - Avril 97 - 2/2

## Annexe X. Fiche technique de la résine macroporeuse à lits mélangés IRN 9882



**AMBERLITE® IRN9882**

Lit Mélangé de Qualité Nucléaire

### FICHE TECHNIQUE

La résine AMBERLITE IRN9882 est un lit mélangé de qualité nucléaire. Il est composé d'un échangeur de cations fortement acide et d'un échangeur d'anions fortement basique à structure polystyrénique macroporeuse qui confère une stabilité physique exceptionnelle au lit mélangé.

La résine AMBERLITE IRN9882 est caractérisée par une stabilité physique exceptionnelle et est particulièrement recommandée pour le traitement des effluents de la piscine notamment lorsque la vitesse linéaire est supérieure à 50 m/h.

### CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

Squelette \_\_\_\_\_

Composition en volume <sup>(1)</sup> \_\_\_\_\_

Groupements fonctionnels \_\_\_\_\_

Forme ionique livrée \_\_\_\_\_

Masse volumique apparente <sup>(1)</sup> \_\_\_\_\_

Granulométrie \_\_\_\_\_

Résistance chimique \_\_\_\_\_

Polystyrénique

Echangeur de cations : 40 ± 2 %

Echangeur d'anions : 60 ± 2 %

Sulfonates / Ammonium quaternaire

H<sup>+</sup> (99 % minimum)

OH<sup>-</sup> (95 % minimum)

665 à 740 g/L (forme OH<sup>-</sup>)

0,4 à 1,0 mm : 80 % minimum

< 0,315 mm : 0,2 % max

> 1,25 mm : 3 % max

Insoluble dans les acides, bases dilués et les solvants usuels.

<sup>(1)</sup> Valeur contractuelle

Méthodes d'analyse et graphes SQC disponibles sur demande

### PURETÉ

Comme toutes les résines de qualité nucléaire, l'AMBERLITE IRN9882 a été conçue pour répondre à toutes les spécifications connues à ce jour. Les impuretés sont inférieures aux limites suivantes (mg/kg résine sèche) :

	Echangeur d'anions	Echangeur de cations
• Fe	100	100
• Na	20	60
• Cu	30	30
• Co	30	30
• Al	50	50
• Pb	30	30
• Hg	20	20

- Silice totale 100
- Sulfates totaux 600
- Chlorures totaux 500

L'échangeur d'anions est livré avec un taux de régénération minimal de 95 % avec au maximum :

- Chlorures ioniques :  
0,2 % de la capacité totale
- Sulfates ioniques :  
0,3 % de la capacité totale



## Bibliographie

- Allen, R.M., Addison, P.A. et Dechapunya, A.H. (1989). *The Characterization of Binary and Ternary Ion-Exchange Equilibria*. Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal. **40** (3): 151-158.
- Appelo, C.A. et Postma, D. (1993). Geochemistry, Groundwater and Pollution: Balkema. 536 p.
- Argersinger, W.J., Davidson, A.W. et Bonner, O.D. (1950). *Thermodynamics and Ion Exchange Phenomena*. Transactions of the Kansas Academy of Science **53** (3): 404-410.
- Bachet, M., Gressier, F. et Schneider, H. (2008). *Removal of radionuclides by ion exchange resins in relation with their aqueous speciation: example of French pressurised water reactor shutdown chemistry*. in Recent Advances in Ion Exchange Theory & Practice (Proceedings of IEX2008), M. Cox, Editor: University of Hertfordshire - UK149-157.
- Bellue, G. et Pajault, F. (2007). *Note de recommandations - Exploitation des déminéraliseurs des centrales REP*, Note technique EDF/CEIDRE - EDEAPC070378.
- Bonner, O.D. (1954a). *A Selectivity Scale for Some Monovalent Cations on Dowex 50*. Journal of Physical Chemistry. **58** (4): 318-320.
- Bonner, O.D. et Payne, W.H. (1954b). *Equilibrium Studies of Some Monovalent Ions on Dowex 50*. Journal of Physical Chemistry. **58** (2): 183-185.
- Bonner, O.D. et Smith, L.L. (1957). *A Selectivity Scale for Some Divalent Cations on Dowex 50*. Journal of Physical Chemistry. **61** (3): 326-329.
- Borge, G., Madariaga, J.M. et Höll, W.H. (1997). *Comparison of thermodynamic models for ion exchange between strongly acidic resins and the metal transitions Ni(II) and Cu(II)*. Reactive and Functional Polymers. **33** (1): 37-48.
- Borge, G., Madariaga, J.M. et Höll, W.H. (1998). *Determination of thermodynamic equilibrium constants of  $H^+$ -Zn(II),  $H^+$ -Cd(II) and  $H^+$ -Fe(III) exchanges on strongly acidic exchangers*. Reactive and Functional Polymers. **38** (2-3): 137-149.
- Bousher, A. (1995). *Unidentate complexes involving borates*. Journal of Coordination Chemistry. **34** 1-11.
- Boyd, G.E., Schubert, J. et Adamson, A.W. (1947). *The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. I. Ion-exchange Equilibria*. Journal of the American Chemical Society. **69** (11): 2818-2829.
- Carrer, P. (2008). *Etude de la rétention des radionucléides par les résines échangeuses d'ions*, Mémoire de M2 - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.
- Chowdiah, V.N., Foutch, G.L. et Lee, G.C. (2003). *Binary liquid-phase mass transport in mixed-bed ion exchange at low solute concentration*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **42** (7): 1485-1494.
- De Lucas, A., Zarca, J. et Canizares, P. (1992). *Ion-Exchange Equilibrium of  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $H^+$  Ions on Amberlite IR-120: Experimental Determination and Theoretical Prediction of the Ternary and Quaternary Equilibrium Data*. Separation Science and Technology. **27** (6): 823-841.

- Dinse, C., Heisbourg, G., Bachet, M., Siclet, F. et Elain, L. *Transfer of the  $^{63}\text{Ni}$  radionuclide from the primary system to the liquid wastes.* in *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*. 2008. Berlin.
- Dou, W. et Jin, Y.C. (1996). *Analytical solution of the solute transport equation for the binary homoivalent ion exchange in groundwater.* Journal of Hydrology. **180** (4): 139-153.
- Dwivedi, P.N. et Upadhyay, S.N. (1977). *Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **16** (2): 157-165.
- Elain, L. (2004). *Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression,* Mémoire de thèse - Ecole Centrale Paris: Paris. 247 pages + annexes.
- Fourcroy, H. et Grandseigne, J.P. (1995). *Procédure de détermination de la capacité d'échange et du pourcentage de sites actifs  $[\text{H}^+]$  - résine cation fort de qualité nucléaire,* Procédure EDF/GDL - RB921100.
- Franzreb, M., Höll, W.H. et Eberle, S.H. (1995). *Liquid-Phase Mass Transfer in Multicomponent Ion Exchange. 2. Systems with Irreversible Chemical Reactions in the Film.* Industrial & Engineering Chemistry Research. **34** (8): 2670-2675.
- Franzreb, M., Höll, W.H. et Sontheimer, H. (1993). *Liquid-phase mass transfer in multi-component ion exchange I. Systems without chemical reactions in the film.* Reactive Polymers. **21** (1-2): 117-133.
- Gaines, G.L.J. et Thomas, H.C. (1953). *Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption.* Journal of Chemical Physics. **21** (4): 714-718.
- Gapon, E.N. (1933). *Theory of exchange adsorption.* Russian Journal of General Chemistry. **3** 667-669.
- Grant, S.A. et Fletcher, P. (1993). *Chemical Thermodynamics of Cation Exchange Reactions: Theoretical and practical considerations.* in Ion Exchange and Solvent Extraction, J.A. Marinsky and Y. Marcus, Editors, Marcel Dekker: New York. **11** 1-108.
- Gressier, F. (2005). *Applocation de HYTEC pour la modélisation des échangeurs ioniques dans le circuit TEU,* Mémoire de M2 - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.
- Gressier, F., Van der Lee, J., Schneider, H. et Bachet, M. (2008). *Variation of selectivity coefficients: impact on column efficiency.* in Recent Advances in Ion Exchange Theory & Practice ( Proceedings of IEX2008), M. Cox, Editor: University of Hertfordshire - UK111-118.
- Guggenheim, E.A. (1937). *The theoretical basis of Raoult's law.* Transactions of the Faraday Society. **33** 151-156.
- Hála, E. (1972). *Liquid-vapor equilibrium. LII. On boundary conditions between constants of Wilson and NRTL equations in three and more-component systems.* Collection of Czechoslovak Chemical Communication. **37** 2817-2819.
- Helfferrich, F. (1962). Ion Exchange, ed. McGraw-Hill, New York. 624 p.
- Helfferrich, G. et Wood, B. (1989). *Subregular Model for multicomponent solutions.* American Mineralogist. **74** 1016-1022.

- Helgeson, H. (1969). *Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures*. American Journal of Science. **267** 729-804.
- Hildebrand, J.H. (1929). *Solubility. XII. Regular Solutions*. Journal of the American Chemical Society. **51** (1): 66-80.
- Hillert, M. (2007). Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic basis. Second Edition ed: Cambridge University Press. 524 p.
- Högfeldt, E. (1979a). *A simple model for the formation of mixed micelles*. Acta Chemica Scandinavica A. **33** 557-562.
- Högfeldt, E. (1993). *A Three-Parameter Model for Summarizing Data in Ion Exchange*. in Ion Exchange and Solvent Extraction, J.A. Marinsky and Y. Marcus, Editors, Marcel Dekker: New York. **11** 109-150.
- Högfeldt, E. et Soldatov, V.S. (1979b). *On the properties of solid and liquid ion exchangers--VII : A simple model for the formation of mixed micelles applied to salts of dinonylnaphthalene sulfonic acid*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. **41** (4): 575-577.
- Höll, W.H., Franzreb, M., Horst, J. et Eberle, S.H. (1993). *Description of Ion-Exchange Equilibria by Means of the Surface Complexation Theory*. in Ion Exchange and solvent Extraction, J.A. Marinsky and Y. Marcus, Editors, Marcel Dekker: New York. **11** 151-209.
- Hussey, D.F. et Foutch, G.L. (2004). *Ion-Exchange Kinetics for Ultrapure Water*. in Ion Exchange and Solvent Extraction, A.K. Sengupta and Y. Marcus, Editors, Marcel Dekker: New York. **16** 339-373.
- Ioannidis, S., Anderko, A. et Sanders, S.J. (2000). *Internally consistent representation of binary ion exchange equilibria*. Chemical Engineering Science. **55** (14): 2687-2698.
- Jia, Y. et Foutch, G.L. (2004). *True multi-component mixed-bed ion-exchange modeling*. Reactive & Functional Polymers. **60** 121-135.
- Jin, Y.-C. et Ye, S. (1999). *Analytical solution for monovalent-divalent ion exchange transport in groundwater*. Canadian Geotechnical Journal. **36** (6): 1197-1201.
- Kakuda, Y., Uchida, E. et Imai, N. (1994). *A new model of the Excess Gibbs Energy of Mixing for a Regular Solution*. Proceedings of the Japan Academy Series B. **70** 163-168.
- Lagneau, V. (2000). *Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique*, Mémoire de thèse - Ecole des Mines de Paris. 181 pages + annexes.
- Lee, G.-C., Foutch, G.L. et Arunachalam, A. (1997). *An evaluation of mass-transfer coefficients for new and used ion-exchange resins*. Reactive and Functional Polymers. **35** (1-2): 55-73.
- Lehto, J. et Harjula, R. (1995). *Experimentation in ion exchange studies - the problem of getting reliable and comparable results*. Reactive and Functional Polymers. **27** (2): 121-146.
- Lowen, W.K., Stoenner, R.W., Argersinger, W.J., Davidson, A.W. et Hume, D.N. (1951). *Studies of Cation-exchange Equilibrium on a Synthetic Resin*. Journal of the American Chemical Society. **73** (6): 2666-2674.

- Ly, J., Page, J. et Hainos, D. (2007). *Acquisition de données concernant la résine échangeuse d'ions Amberlite IRN9882 utilisée pour purifier le fluide primaire des REP*, Rapport CEA NT DPC/SECR 07-033.
- Mehablia, M.A., Shallcross, D.C. et Stevens, G.W. (1994). *Prediction of Multicomponent Ion-Exchange Equilibria*. *Chemical Engineering Science*. **49** (14): 2277-2286.
- Melis, S., Cao, G. et Morbidelli, M. (1995). *A New Model for the Simulation of Ion Exchange Equilibria*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **34** (11): 3916-3924.
- Melis, S., Markos, J., Cao, G. et Morbidelli, M. (1996). *Multicomponent equilibria on ion-exchange resins*. *Fluid Phase Equilibria*. **117** (1-2): 281-288.
- Moleiro, E., Maurel, B., Draye, M. et Cote, G. (2003). *Etude de l'évolution de l'efficacité des résines échangeuses d'ions des CNPE en fonction des conditions d'exploitation*, Note technique EDF/R&D - HT-29/02/074/A.
- Provis, J.L., Lukey, G.C. et Shallcross, D.C. (2004). *Single-parameter model for binary ion-exchange equilibria*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **43** (24): 7870-7879.
- Provis, J.L., Lukey, G.C. et Shallcross, D.C. (2005). *Modeling multicomponent ion exchange: Application of the single-parameter binary system model*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **44** (7): 2250-2257.
- Redlich, O. et Kister, A.T. (1948). *Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - x-y-t relations in a Binary System*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **40** (2): 341-345.
- Soldatov, V.S. et Bichkova, V.A. (1980). *Ternary Ion-Exchange Equilibria*. *Separation Science and Technology*. **15** (2): 89-110.
- Soldatov, V.S., Polhovski, E.M. et Sosinovich, Z.I. (2004). *Non-exchange sorption of electrolytes by ion exchangers: I. Sorption of hydrochloric and perchloric acids and their sodium salts by Dowex 1x8 resin*. *Reactive and Functional Polymers*. **60** 41-48.
- Soldatov, V.S., Zelenkovskii, V.M. et Bezyazychnaya, T.V. (2003). *Structure and properties of spatial polyelectrolytes on styrene-divinylbenzene matrixes*. *Reactive and Functional Polymers*. **54** (1-3): 63-84.
- Tevissen, E. et Philibert, Y. (2007). *Etude de la saturation d'une résine échangeuse d'ions par du nickel en présence d'argent et de cobalt pour la détermination de sa capacité utile*, Rapport technique CEA - DTN/SMTM/LMTR/2007/46.
- The Dow Chemical Company. *Dow Ion Exchange resins - Using Ion exchange resin selectivity coefficient* <http://www.dow.com/liquidseps/service/ioperate.htm>.
- Valocchi, A.J. (1980). *Transport of ion-exchanging solutes during groundwater recharge*, Stanford University.
- Valverde, J.L., De Lucas, A., Gonzalez, M. et Rodriguez, J.F. (2001). *Ion-Exchange Equilibria of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Na<sup>+</sup> Ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120*. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **46** (6): 1404-1409.
- Valverde, J.L., De Lucas, A., Gonzalez, M. et Rodriguez, J.F. (2002). *Equilibrium Data for the Exchange of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> Ions for H<sup>+</sup> on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120*. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **47** (3): 613-617.

- Valverde, J.L., De Lucas, A. et Rodriguez, J.F. (1999). *Comparison between Heterogeneous and Homogeneous Mass Action Models in the Prediction of Ternary Ion Exchange Equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **38** (1): 251-259.
- van der Lee, J. (1997). *Modélisation de comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes*, Mémoire de thèse - Ecole des Mines de Paris - Centre d'Informatique Géologique.
- van der Lee, J. (1998). *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*, Ecole des Mines de Paris - Centre d'Informatique Géologique - LHM/RD/98/39: Fontainebleau.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. et Goblet, P. (2003). *Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC*. Computers & Geosciences. **29** (3): 265-275.
- Vanselow, A.P. (1932). *Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites*. Soil Science. **33** 95-113.
- Vo, B.S. et Shallcross, D.C. (2005a). *Ion exchange equilibria data for systems involving  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$  ions*. Journal of Chemical and Engineering Data. **50** (3): 1018-1029.
- Vo, B.S. et Shallcross, D.C. (2005b). *Modeling solution phase behavior in multicomponent ion exchange equilibria involving  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$  ions*. Journal of Chemical and Engineering Data. **50** (6): 1995-2002.
- Wilson, G.M. (1964). *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*. Journal of the American Chemical Society. **86** (2): 127-130.
- Zuyi, T. et Gengliang, Y. (1995). *Binary, ternary and multicomponent ion exchange equilibria*. Reactive and Functional Polymers. **27** (2): 117-120.



## Listes des symboles et abréviations

REI = Résine Echangeuse d'Ions

REP = Réacteur à Eau sous Pression

CNPE = Centre Nucléaire de Production d'Electricité

RCV = Circuit de contrôle Volumétrique et Chimique

TEU = Traitement des Effluents Usés

PMUC = Produits et Matériaux Utilisés en Centrale

DVB = DiVynilBenzene

CE = Capacité d'Echange

PSS = PolyStyrène Sulfonate

FD = facteur de décontamination = concentration en entrée de colonne divisée par la concentration en sortie de colonne

MTC = Coefficient de transfert de masse

Sc = nombre de Schmidt

Re = nombre de Reynolds

He = nombre d'Helfferich

$\Delta F$  = variation d'énergie libre

$\Delta G$  = variation d'énergie libre de Gibbs

R = constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T = Température (°C)

$V_{\text{eq}}$  = volume équivalent (L)

$C_i$  = Concentration de l'espèce i en solution (mol/L)

$\bar{C}_i$  = Concentration de l'espèce i sorbée dans le résine (mol/g ou eq/g)

$C_i^*$  = Concentration de l'espèce i à l'interface bille solution (mol/L)

$C_{\text{eq}}$  = concentration à l'équilibre (mol/L)

$C_0$  = concentration initiale (mol/L)

$C_{\text{mère}}$  = concentration de la solution mère (mol/L)

$\bar{x}_i \equiv x_i = \frac{\bar{C}_i}{\sum_j \bar{C}_j}$  = fraction molaire de l'ion i

$E_i = \frac{z_i \bar{C}_i}{\sum_j z_j \bar{C}_j} = \frac{z_i \bar{C}_i}{CE}$  = fraction ionique équivalente de l'ion i

${}^B_A K$  = constante thermodynamique de l'échange A/B

${}^B_A K_{V/GT/G}^a$  = coefficient de sélectivité dans le formalisme de Vanselow, Gaines-Thomas et Gapon

$a_i$  = activité de l'espèce i

$\bar{a}_i$  = activité de l'espèce sorbée i

$z_i$  = charge de l'espèce i

$I = \sum_j z_j^2 \bar{C}_j$  = force ionique

$\gamma_i$  = coefficient d'activité de l'espèce i

$\bar{\gamma}_i$  = coefficient d'activité de l'espèce sorbée i

$\log {}^B_A K(x_B \rightarrow 1)$ ,  $\log {}^B_A K(x_B \rightarrow 1)$ , B = paramètres du modèle TPM

$\gamma(i,j)$  = paramètres du modèle de Soldatov

## Listes des symboles et abréviations

---

$\Delta G_m^{xs}$  = énergie libre molaire en excès

$\mu_i$  = potentiel chimique de l'espèce  $i$

$\lambda_{ij}$  = paramètres de Wilson d'interaction binaire entre les contre-ions  $i$  et  $j$

$W_{ij}^G$  = paramètre des solutions régulières d'interaction binaire entre les contre-ions  $i$  et  $j$

$W_{ijk}^G$  = paramètre des solutions régulières d'interaction ternaire entre les contre-ions  $i$ ,  $j$  et  $k$

$\delta$  = épaisseur du film de Nernst (m)

$K_{f,i} = D_i/\delta$  = coefficient de transfert de masse dans le film pour l'ion  $i$  (en m/s)

$a_s$  = surface spécifique de l'échangeur ( $m^2/m^3$  de résine)

$q_i$  = concentration de l'ion  $i$  sorbé (en mol/L)

$\omega$  = porosité du lit de résine

$u$  = vitesse de Darcy ou vitesse de filtre du fluide (m/s) = débit du fluide divisé par la surface de la colonne

$k$  = coefficient de transfert de masse (m/s).

## Liste des figures

Figure 1. Schéma succinct des trois circuits principaux d'une centrale nucléaire à eau sous pression. ....	1
Figure 2. Schéma de principe du circuit RCV sur le palier 900 Mwe [Bellue, 2007]. ....	5
Figure 3. Schéma de principe du circuit TEU sur le palier 900 Mwe [Bellue, 2007]. ....	7
Figure 4. Structure d'une résine anionique forte sous forme Cl <sup>-</sup> (gauche) et d'une résine cationique forte sous forme H <sup>+</sup> (droite). ....	11
Figure 5. Photographie d'une coupe d'un lit de billes de résine de type gel calibré IRN 97H (à gauche) et de résine de type macroporeuse ARC 9654 (au milieu). ....	12
Figure 6. Isotherme de sorption de l'eau vapeur pour des résines échangeuses de cations de type polystyrène sulfonate gel. Représentation de la quantité d'eau sorbée en fonction de l'humidité relative (P <sub>w</sub> /P) pour différents taux de réticulation [Helffferich, 1962]. ....	14
Figure 7. Représentation d'une bille de résine sous forme H <sup>+</sup> et échange de H <sup>+</sup> pour le contre-ion A <sup>n+</sup> . ....	15
Figure 8. Schéma de principe du suivi du rinçage de la résine. ....	17
Figure 9. Evolution du pH d'une solution de 50 mL contenant 100 mg de résine IRN 97H selon son état de conditionnement. ....	17
Figure 10. Evolution du rinçage de la résine IRN 97H par lavage dans deux batch successifs. ....	18
Figure 11. Correspondance pH de la solution – quantité d'anions relarguée (les barres d'erreurs sur les mesures sont indiquées en trait noir). La comparaison se fait en nombre d'équivalents dans la solution, un équivalent étant égal à la charge de l'ion multiplié par sa quantité de matière en moles. ....	20
Figure 12. Représentation schématique de la variation de la constante de formation d'une phase solide de résine à partir du mélange de deux pôles purs des deux contre-ions H <sup>+</sup> et A <sup>+</sup> . ....	31
Figure 13. Variation du logarithme du coefficient de sélectivité de l'échange H <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> sur une résine échangeuse de cations dont le taux de réticulation est 1% (1), 5% (2), 8% (3), 12% (4), 16% (5) et 25% (6) [Soldatov, 2003]. ....	38
Figure 14. Représentation monodimensionnelle des différentes configurations du site d'échange lors de l'échange A-B : environnement « tout A », « mixte A-B » ou « tout B ». ....	39
Figure 15. Représentations schématiques d'un fragment linéaire (a), d'une forme en H (b), d'un fragment en T possible (c) et de la boucle (d) [Soldatov, 2003]. ....	40
Figure 16. Représentation schématique de la variation de la constante de mélange de deux pôles purs des deux contre-ions H <sup>+</sup> et A <sup>+</sup> dans le cas idéal (trait plein) et dans le modèle des solutions régulières (tirets). Les flèches représentent les tangentes à la courbe dont la pente est égale au coefficient de sélectivité $\frac{A}{H}K$ . ....	46
Figure 17. Couches de Stern et de Gouy-Chapman pour une résine cationique forte. Evolution du potentiel électrique. ....	50
Figure 18. Couches de Stern dans le cas d'un échange ternaire. ....	51
Figure 19. Isotherme de sorption pour l'échange Cl <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup> , ajustée grâce au modèle HMAM. (Le modèle IMAM correspond à la loi d'action de masse idéale) [Melis, 1995]. ....	52
Figure 20. Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine pour l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur $\delta$ . ....	54
Figure 21. Profils de concentrations radiales pour la diffusion particulière idéale (a) et pour la diffusion idéale dans le film (b). La résine est initialement sous la forme du contre-ion A (côté droit du graphique) et se charge en B (côté gauche). $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour saturer la moitié des sites d'échange avec l'ion B. [Helffferich, 1962]. ....	55
Figure 22. Synoptique de résolution des équations de transport et de chimie par le code HYTEC. ....	66
Figure 23. Couplage entre CHESS et R2D2 au sein du code couplé chimie-transport HYTEC. ....	66
Figure 24. Copie d'écran du code de calcul OPTIPUR. La partie gauche regroupe le circuit avec les pointeurs permettant de suivre l'évolution des concentrations des ions et la partie droite permet le contrôle des paramètres essentiels de la simulation. ....	67
Figure 25. Cinétique de sorption du cobalt sur IRN 97H en fonction de l'état de saturation de la résine. Evolution de la concentration du cobalt en solution (C <sub>Co</sub> ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % de la valeur détecté (a) et à une indétermination de $\pm 6$ % sur la valeur de la capacité d'échange (b). ....	71
Figure 26. Cinétique de l'équilibre du césium sur IRN 97H. Masse de résine = 0,5 g. C <sub>0</sub> = 168 ppm. Evolution de la concentration du césium en solution (C <sub>Cs</sub> ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'incertitudes sont fixées à 10 % de la valeur détectée (borne haute). ....	72
Figure 27. Cinétique de l'équilibre du lithium sur IRN 97H. Masse de résine = 0,5 g. C <sub>0</sub> = 218,5 ppm. Evolution de la concentration du lithium en solution (C <sub>Li</sub> ) exprimée en mg/L en fonction du temps de contact entre la résine	

## Liste des figures

<i>et la solution exprimé en minutes. La courbe pleine représente le modèle. Les barres d'erreurs sont dues à l'indétermination sur la capacité d'échange.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 28. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 29. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Zoom sur les faibles saturations. Les ronds sont obtenus avec le protocole d'acidification, les carrés selon le protocole « classique ».....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 30. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Application du modèle des solutions régulières et incertitudes globales. Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de <math>\ln K</math> et <math>W^G</math> par le modèle des solutions régulières.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 31. Echange du chlorure / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 32. Echange du chlorure / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de <math>\ln K</math> et <math>W^G/RT</math> par le modèle des solutions régulières.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure 33. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 34. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de <math>\ln K</math> et <math>W^G/RT</math> par le modèle des solutions régulières.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 35. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H. Les carrés représentent l'ancien protocole d'étude, les ronds le protocole amélioré de mise à l'air des batch (les points expérimentaux correspondent à une mesure de masse de résine avant la mise en place de la centrifugation).....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 36. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 37. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654 (a) et IRN 97H (b). Les triangles et les tirets correspondent aux moyennes des répétitions et à leurs incertitudes. Les courbes enveloppes en pointillés correspondent aux incertitudes maximales sur la détermination de <math>\ln K</math> et <math>W^G/RT</math> par le modèle des solutions régulières.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 38. Représentation de l'échange <math>Li^+/H^+</math> sur ARC 9654 selon l'isotherme de sorption proposée par Ly. Les ronds symbolisent les points expérimentaux et la modélisation est tracée en courbe pleine.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 39. Echange du nitrate de cobalt (a) et du chlorure de nickel (b) sur la résine ARC 9654. Les ronds représentent les points expérimentaux, les triangles la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes expérimentales.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure 40. Echange du nitrate de cobalt (a) et du chlorure de nickel (b) sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent l'échange ternaire H/Co/Ni et les losanges l'échange binaire H/Co et H/Ni.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure 41. Echange du chlorure de césium et de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H. Les ronds représentent les points expérimentaux, les triangles la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes expérimentales.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 42. Echange du chlorure de césium sur la résine IRN 97H. Les triangles représentent l'échange ternaire H/Cs/Li et les losanges l'échange binaire du césium.....</i>	<i>92</i>
<i>Figure 43. Représentation schématique du processus d'échange d'ions en colonne.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 44. Courbes d'éluion du chlorure de cobalt (<math>C_0 = 10^{-3}</math> mol/L) en fonction du débit de passage pour un lit de résine IRN 97H de 2,70 mL. La concentration en sortie de colonne normalisée par la concentration de la solution influente <math>C_0</math> est représentée en fonction du volume de solution percolé normalisé par le volume équivalent. Les barres d'erreur sont présentées pour le débit le plus fort. La courbe en tirets représente la sortie théorique du cobalt si l'équilibre seul était suivi.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 45. Comparaison graphique des paramètres <math>\eta</math> calculés à partir des résultats expérimentaux et selon l'équation (110) pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 46. Représentation de la courbe <math>\eta = f(C_{Co})</math> pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h. Les ronds représentent <math>\eta_{\text{expérimental}}</math> et la courbe représente <math>\eta_{\text{calculé}}</math> selon l'équation (110).....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 47. Comparaison graphique des paramètres <math>\eta</math> calculés à partir des résultats expérimentaux et selon l'équation (110) pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 450 mL/h.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 48. Représentation de la courbe <math>\eta = f(C_{Co})</math> pour l'expérience de sorption du cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 450 mL/h. Les ronds représentent <math>\eta_{\text{expérimental}}</math> et la courbe représente <math>\eta_{\text{calculé}}</math> selon l'équation (110).....</i>	<i>100</i>

Figure 49. Répartition du cobalt selon la profondeur du lit de résine pour l'expérience de sorption du cobalt à 450 mL/h (a) et 16 mL/h (b), calculée par l'approche MTC.....	102
Figure 50. Schéma du montage expérimental des expériences de rétention du nickel par une colonne de résine IRN 9882 [Tevisse, 2007]. .....	103
Figure 51. Courbes d'éluion du cobalt (losanges), du nickel (carrés) et de l'argent (triangles) (concentrations normées) et conductivité normée sur la résine IRN 9882 pour l'expérience 4 (a). Zoom sur la zone de percée (b) [Tevisse, 2007]. .....	105
Figure 52. Répartition du nickel (à une concentration influente de $8,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L) selon la profondeur du lit de résine pour l'expérience de sorption du cobalt, du nickel et de l'argent à un débit de 26 L/h. ....	107
Figure 53. Cinétique de sorption du cobalt sur IRN 97H. Les losanges représentent les points expérimentaux, la courbe en pointillés correspond à la modélisation selon l'équation (115) et la courbe pleine à la modélisation CHESS. ....	113
Figure 54. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 représentée selon les conventions de Gaines-Thomas (a), de Vanselow (b) et de Gapon (c). Les ronds représentent les points expérimentaux et les triangles la moyenne des répétitions. ....	114
Figure 55. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle TPM (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. ....	116
Figure 56. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Soldatov (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. ....	117
Figure 57. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Melis (courbe pleine). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. ....	118
Figure 58. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle de Wilson (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. ....	119
Figure 59. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle des solutions régulières (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. ....	120
Figure 60. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654 : application du modèle des solutions subrégulières (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés). Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets.....	121
Figure 61. Variation des coefficients d'activités des ions $Ni^{2+}$ (a) et $H^+$ (b) sorbés par la résine ARC 9654 en fonction de la saturation en nickel selon les modèle de Wilson (courbe rouge), d'Argersinger (courbe bleue), des solutions régulières (courbe verte) et des solutions subrégulières (courbe noire). ....	122
Figure 62. Variation du coefficient d'activité du nickel sorbé par la résine ARC 9654 en fonction de la saturation en nickel. Les courbes en pointillés sont les courbes enveloppes tenant compte de l'incertitude sur les paramètres du modèle des solutions régulières (a), des solutions subrégulières (b), d'Argersinger (c) et de Wilson (d). ....	123
Figure 63. Isotherme de sorption du nickel modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. ....	125
Figure 64. Variation du pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Ni modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. ....	126
Figure 65. Variation du coefficient de sélectivité de la résine ARC 9654 pour le nickel modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.....	127
Figure 66. Prédiction de l'occupation des sites de la résine ARC 9654 en fonction de la concentration totale en nickel à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières. ....	127
Figure 67. Isotherme de sorption du césium (a) et pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Cs (b) sur la résine IRN 97H modélisées à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. ....	128
Figure 68. Variation du coefficient de sélectivité de la résine IRN 97H pour le césium modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés.....	129
Figure 69. Prédiction de l'occupation des sites de la résine IRN 97H en fonction de la concentration totale en césium à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières... ..	129
Figure 70. Courbes d'éluion du chlorure de cobalt par la résine IRN 97H à un débit de 16 mL/h : modélisation de l'expérience de rétention selon le modèle de Vanselow sans non-idéalité de la résine (courbe en pointillés) et	

## Liste des figures

<i>selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. Les deux courbes des modélisations sont confondues.</i> .....	131
Figure 71. Courbes d'élu­tion du chlorure de nickel à une concentration de $10^{-3}$ mol/L dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 2 par la résine ARC 9654. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). ....	132
Figure 72. Occupation des sites de la résine ARC 9654 en fonction du pH de la solution influente pour une concentration totale en chlorure de nickel de $10^{-3}$ mol/L modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul et selon le modèle des solutions régulières. ....	133
Figure 73. Courbe d'élu­tion du chlorure de césium à une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L par la résine IRN 97H. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). ....	133
Figure 74. Echange du chlorure de nickel et du nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654. Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. Le modèle des solutions régulières sans paramètre ternaire (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés) est représenté sur la figure (a). La figure (b) est tracée pour une régression avec un paramètre ternaire.....	135
Figure 75. Echange du chlorure de césium et de la lithine sur la résine IRN 97H. Les points expérimentaux et leurs incertitudes sont représentés par les triangles et les tirets. Le modèle des solutions régulières sans paramètre ternaire (courbe pleine) avec les incertitudes sur les paramètres du modèle (courbes en pointillés) est représenté sur la figure (a). La figure (b) est tracée pour une régression avec un paramètre ternaire. ....	137
Figure 76. Isothermes de sorption du nickel et du cobalt sur la résine ARC 9654 modélisée selon le modèle « simple-mix » ternaire (courbes pleine et en pointillés). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés et les ronds. ....	138
Figure 77. Variations du coefficient de sélectivité de la résine ARC 9654 pour le nickel (a) et pour le cobalt (b) modélisées à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. ....	139
Figure 78. Variation du pH d'équilibre de la réaction d'échange H/Co/Ni modélisée à l'aide de CHESS dans le formalisme de Vanselow seul (courbe en pointillés) et selon le modèle des solutions régulières (courbe pleine). Les points expérimentaux sont représentés par les carrés. ....	139
Figure 79. Courbes d'élu­tion du nickel (courbes en pointillés) et du cobalt (courbes pleines) par la résine ARC 9654, lors d'un échange ternaire. Les concentrations initiales sont respectivement $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le formalisme de Vanselow seul. ....	140
Figure 80. Courbes d'élu­tion du nickel (courbes en pointillés) et du cobalt (courbes pleines) par la résine ARC 9654, lors d'un échange ternaire. Les concentrations initiales sont respectivement $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Simulations à l'équilibre thermodynamique selon le modèle des solutions régulières.....	140
Figure 81. Courbes d'élu­tion du chlorure de cobalt ( $C_0 = 10^{-3}$ mol/L) en fonction du débit de passage pour un lit de résine IRN 97H de 2,70 mL. Les ronds, les croix et les carrés représentent les mesures expérimentales de la concentration en sortie du cobalt pour les trois débits de 16, 30 et 450 mL/h. Les courbes représentent les résultats des simulations effectuées avec HYTEC. ....	142
Figure 82. Evolution de la constante cinétique $k_{CHESS}$ utilisée pour modéliser la rétention du cobalt par la résine IRN 97H en fonction du débit de percolation du fluide à travers la colonne. ....	143
Figure 83. Schéma de principe de l'analyse par ICP-AES. ....	163
Figure 84. Schéma de principe de l'analyse par ICP-MS. ....	165
Figure 85. Photo du montage expérimental pour l'étude de la cinétique de sorption du cobalt en colonne. ....	170
Figure 86. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de CE. ....	174
Figure 87. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de la concentration de la solution mère. ....	174
Figure 88. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654. Les triangles représentent la moyenne des répétitions et les tirets les incertitudes sur la valeur de la concentration de nickel à l'équilibre. Les incertitudes sur le pH sont représentées par les barres d'erreurs verticales. ....	175
Figure 89. Courbe d'élu­tion du cobalt pour le débit de 450 mL/h. Colonne de résine IRN 97H de 2,70 mL. La courbe en pointillés est la représentation de l'échelon de concentration en cobalt si l'échange était purement à l'équilibre. ....	177
Figure 90. Courbe décrivant l'aire située entre la droite $C/C_0 = 1$ et la courbe d'élu­tion du cobalt en fonction du volume de fluide qui a percolé à travers la colonne de REI, pour la sorption du cobalt à 450 mL/h. ....	178

### Liste des tableaux

Tableau 1. Teneurs en cations métalliques du fluide primaire de la centrale de Fessenheim 1 lors de la campagne de mesures de 2002. Concentrations avant et après l'oxygénation [Elain, 2004].	3
Tableau 2. Principales caractéristiques des résines étudiées.	12
Tableau 3. Concentrations en anions et pH des solutions contenant 100 milligrammes de résine à différents stades de rinçage, mesurés après 2500 secondes de contact avec 50 millilitres d'eau ultrapure.	19
Tableau 4. Capacités d'échange des résines ARC 9654 et IRN 97H selon le protocole par dosage en retour.	23
Tableau 5. Contribution des différentes sources d'incertitude à l'indétermination globale sur la CE.	24
Tableau 6. Capacités d'échange selon le protocole « Rohm&Haas ».	25
Tableau 7. Contribution des différentes sources d'incertitude à l'indétermination globale sur la CE.	26
Tableau 8. Tableau récapitulatif des cinétiques de sorption.	74
Tableau 9. Tableau récapitulatif des paramètres du modèle d'équilibre utilisé.	94
Tableau 10. Conditions opératoires des essais de saturation de la résine IRN 9882 [Tevisen, 2007].	104
Tableau 11. Tableaux des constantes thermodynamiques des échanges ioniques exprimées par rapport au lithium sur la résine DOWEX-50 [Bonner, 1954a; Bonner, 1957].	161
Tableau 12. Echange du chlorure de nickel sur la résine ARC 9654.	179
Tableau 13. Echange du chlorure de nickel sur la résine IRN 97H.	180
Tableau 14. Echange du nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654.	180
Tableau 15. Echange du chlorure de césium sur la résine ARC 9654.	181
Tableau 16. Echange du chlorure de cobalt sur la résine IRN 97H.	182
Tableau 17. Echange du chlorure de césium sur la résine IRN 97H.	182
Tableau 18. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine ARC 9654.	183
Tableau 19. Echange de l'hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H.	183
Tableau 20. Echange du chlorure de nickel / nitrate de cobalt sur la résine ARC 9654.	184
Tableau 21. Echange du chlorure de césium / hydroxyde de lithium sur la résine IRN 97H.	184