HAL open science

Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs

Caroline Michel

▶ **To cite this version:**

Caroline Michel. Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs. Hydrologie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0070 . tel-01311102

HAL Id: tel-01311102

https://pastel.hal.science/tel-01311102

Submitted on 3 May 2016

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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 398 :
Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives »

présentée et soutenue publiquement par

Caroline MICHEL

le 9 décembre 2015

Propriétés physico-chimiques et modélisation du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs

Directeur de thèse : **Laurent De Windt**

Jury

M. Jerzy Jozef ZAJAC, Professeur, Université de Montpellier II	Président
M. Yannick GUARI, Directeur de recherche, Université de Montpellier II	Rapporteur
Mme Laurence MUHR, Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Yves BARRE, Ingénieur de recherche, CEA Marcoule	Examinateur
M. Julien CAMBEDOUZOU, Maître de conférences, ENSCM	Examinateur
Mme Caroline DE DIEULEVEULT, Chargée de recherche, MINES ParisTech	Examinatrice
M. Laurent DE WINDT, Maître de recherche, MINES ParisTech	Examinateur
M. Alexandre RAGOUILLIAUX, Ingénieur de recherche, AREVA Marcoule	Examinateur

T H È S E

MINES ParisTech
Centre de Géosciences
35 rue Saint Honoré, 77300 Fontainebleau, France

Voici trois années de thèse qui se terminent, une nouvelle vie commence... Trois années qui se sont écoulées tellement vite et ponctuées de rencontres. Trois années remplies d'émotions (parfois de tristesse, de stress, et de joie). Trois années partagées avec tant de personnes que je tiens à remercier à présent.

Je remercie tout d'abord tous les membres du jury pour avoir accepté de juger cette thèse. Je les remercie également pour les discussions fructueuses qui ont eu lieu le jour de la soutenance.

Je tiens à remercier à présent mon directeur de thèse, Laurent De Windt. Dès le début, il avait été convenu un suivi de loin de sa part. Mais très vite, il s'est investi plus que n'importe quel directeur de thèse ne l'aurait fait. Il m'a beaucoup apporté scientifiquement et a toujours répondu présent à toutes les étapes de ma thèse, et je lui dois beaucoup. Je tiens à remercier également Caroline de Dieuleveult, qui, malgré la distance et la naissance de son premier enfant, est restée présente jusqu'à la fin. Merci pour l'aide apportée en modélisation, et pour les corrections minutieuses de la thèse. Pour finir avec les remerciements côté école doctorale, je tiens à remercier Raphaël Mathieu, Vincent Lagneau et Jérôme Corvisier pour leur aide lors de formations que j'ai pu suivre à Fontainebleau et Rosa-Lynda Guillon ainsi que Dominique Vassiliadis pour leur accueil à Fontainebleau et leur gentillesse.

Je tiens à présent à remercier Yves Barré, qui m'encadre depuis mon stage ingénieur et qui a poursuivi en thèse. J'ai beaucoup apprécié ces quatre années partagées à tes côtés. Nos échanges scientifiques, et non scientifiques. Merci de m'avoir proposé cette thèse et d'avoir fait en sorte qu'elle se déroule dans une atmosphère idéale pour un thésard. Merci de m'avoir soutenu et d'avoir été, tout le long, un appui inébranlable.

Cette thèse est également le fruit d'une collaboration avec AREVA, représentée par Alexandre Ragouilliaux et Thierry Prevost, qui m'ont suivi tout au long de ma thèse, participant à toutes les différentes réunions et aux nombreuses discussions qui ont suivi. Je tiens à les remercier pour cela.

Je tiens à remercier mon stagiaire Mehdi Ben Guiza qui m'a aidée plus que je ne l'aurai imaginé au moment où j'ai déposé la candidature de stage. Merci pour la qualité de ton travail et pour les questions pertinentes que tu as posées à Yves ou à moi tout au long de ton stage. Je te souhaite une bonne continuation en thèse, en tout cas tu as prouvé ici que tu avais l'âme d'un chercheur et je ne me fais pas de soucis pour la suite de ton parcours. J'espère que nos chemins se croiseront à nouveau.

Mes remerciements vont à présent à Agnès Grandjean, chef du laboratoire LPSD dans lequel cette thèse s'est déroulée. Ton arrivée a fait prendre à ma thèse une autre tournure. J'ai appris énormément à tes côtés dans le domaine des matériaux, qui m'était alors totalement étranger. Merci pour ta disponibilité, ton écoute et ton appui dans tous les processus administratifs et professionnels que j'ai eu à surmonter. Je remercie également Frédéric Charton, chef du laboratoire LPSD à mon arrivée et Hubert Alexandre Turc pour leur aide et leur écoute toujours bénéfique.

Une thèse ne peut aboutir à des résultats de qualité sans des collaborations avec d'autres laboratoires disposant de techniques analytiques performantes et un personnel compétent. Je tiens pour cela à remercier un certain nombre d'ingénieurs et techniciens m'ayant aidée de près ou de loin. Merci à Emmanuelle Brackx et Mathilde Pons (imagerie MEB), Veronique Testud et Joël Faure (analyses chimiques), Emmanuel Excoffier (chef du LMAC au CEA Marcoule) et tout le reste du LMAC pour leur accueil et leur aide au cours de ma thèse. Je tiens à remercier Pierre-Eugène Coulon du LSI de l'école Polytechnique pour l'imagerie MET. Merci également à Johann Ravaux de l'ICSM pour l'imagerie MEB. Je remercie très sincèrement les techniciens du LP2C, Pascal Antonucci (DRX), Adrien Gerenthon (BET), David Rudloff (imagerie MEB) et Thomas Piallat (Pycno He), pour leur temps consacré à la réalisation d'analyses matériaux.

Je tiens à présent à remercier tous les membres (et ex-membres) du LPSD qui ont chacun d'entre eux, à leur manière, participé à la réussite de cette thèse. Merci à Virginie Fremy et Myriam Dunand pour leur aide aux analyses chimiques, leur disponibilité et surtout leur volonté de m'aider, qui m'a été très précieuse à la fin de ma thèse. Un grand merci à Julie Flouret grâce à qui j'ai mis un pied au CEA. Merci d'avoir été comme une marraine pour moi. Merci à Célia Lepeytre et Alban Gossard pour leur aide lors de la préparation de la soutenance, ça a été très bénéfique. Merci à Jean Christophe Ruiz pour, tous les jours, participer aux discussions de « jeun's » et être d'une gentillesse exceptionnelle. Merci à Audrey Hertz (Audrey la reine des hôtes pour des soirées réussies) et Antoine Leybros (le roi du dégainage d'articles scientifiques sur n'importe quel sujet qui au prime abord n'est pas scientifique), pour leur apprentissage des « us-et-coutumes » du labo, je sais que nous continuerons à faire des sorties ensemble et je ferai en sorte que ça continue ! Merci aux fraichement arrivés Antoine Leydier et Jérémy Mascarade d'avoir apporté leur touche de bonne humeur au quotidien et surtout Jérémy, je veux être dans la liste de diffusion d'éventuelles invitations de dégustation pâtissière !! Merci à Fabienne Delacroix (jeune retraitée et ex-maman du labo) pour ton aide plus que précieuse au cours de ma thèse. Un grand merci à Vanille et Chocolat alias Alexia Yon et Roxane Delpuech pour leur gentillesse et les moments de travail intense en salle café ^^. Merci également à Laurence Hung, ma co-bureau de longue date, avec qui j'ai partagé tant d'émotion au cours de nos thèses. Merci d'être venue le jour J, tu es une fille riche de qualité d'écoute, de gentillesse et surtout de renseignements auprès du personnel tout entier du CEA Marcoule ;-). Enfin, je tiens à remercier tous les thésards et ex thésards du laboratoire, à commencer par Célia Guévar et Julie Chapelain avec qui j'ai partagé le bureau au cours de la dernière année. Merci les filles pour m'avoir supportée, merci Célia pour tout ce que tu as fait pour le jour J tu es une fille formidable et sur qui on peut compter. Merci aux Bobos, Alexandre Charlot, Nicolus Combernoux et Adrien Dartiguelongue d'avoir fait en sorte que les journées soient plus fun. Golf, catamaran et wakeboard à canne, c'est Ultra-Bobo 2000 quoi... Merci à Gaétan Lemoine, Maxime Duchateau, Cauê Ferreira qui ont fait et font en sorte d'égayer les journées (désolée Gaétan de t'avoir embêter tous les jours :P). Je voudrais également remercier Morgane Bisel et Fabien Frances pour avoir été tout au long de notre parcours en commun, des camarades fidèles et toujours partants pour faire des vidéos débiles. Je finirais par un petit clin d'œil à la radieuse Denise Derouette (oups, ce n'est pas LPSD mais on s'en fiche) pour ton aide et ta bonne humeur quotidienne avec moi.

Maintenant je tiens à remercier des personnes qui sont des amis devenus la famille. Tout d'abord je commencerai par Imène, dernière arrivée en date dans ce cercle. Je tiens sincèrement à te remercier pour tout ce que tu m'as apporté tant sur plan professionnel que personnel. J'ai hâte de refaire des soirées couscous chez toi. Nath et Seb, les blogueurs de voyage, j'ai apprécié tous ces moments partagés à vos côtés. Nath, merci pour les oreo frits, je ressortirai la recette un jour promis et bon voyage autour du monde. Marlène (et Nono) et Mélina (et Simon), vous côtoyer à partir de la deuxième année a été une vraie révélation. Nos soirées sushis, vis ma vie de thèse, vernis et j'en passe ont je le crois tissé un vrai lien entre nous. Que ce soit à Lyon ou dans la région de Marcoule, je ferai en sorte de conserver ce lien. Môssieur Moustapha Coulibaly (Et Angélique, qui a participé plus que jamais à toutes les vidéos de tout le monde !), le « sapé comme jamais » ☺ merci d'être toi-même, me faire autant rire, ne change surtout pas car on t'aime comme ça. Guillaume et Aurélie, partenaires des vacances à Venise et au Ski. Merci d'avoir toujours répondus présents, vous êtes un couple sur qui on peut compter et je vous souhaite tout le bonheur du monde pour votre vie maritale. Chupin, chup'chup', comment résumer en si peu de place tous ces dossiers partagés...je ne peux pas, je peux simplement te dire que sans toi, ces quatre années communes n'auraient pas eu la même saveur. Jeux Wii, repas, weekend, vidéos débiles...mais c'est pas fini ;-) Tu es quelqu'un de profondément adorable, gentil et attentionné, merci d'avoir envoyé le premier mail de la soirée du jeudi ! Ah, et Julien, désolée mais je vais encore m'incruster pendant longtemps à manger :-P. Kamalou, l'ours, le lyonnais qui habite dans le grand nord ! Merci pour ces années partagées à tes côtés. Les soirées chez chupin, chez toi, chez moi c'était tellement n'imp' et en même temps, ça a permis de tisser une belle amitié solide. Grâce à toi je connais l'existence de la crêpe gout « M&M's miel chèvre nutella ». Emilie, je m'excuse de la part de nous tous, pour la télécommande ballon de foot ;-).

Je remercie ma famille ENSIC également, la team C+1 et Endiablés qui m'ont soutenue tout au long de la thèse ponctuée de différents week-ends Lyon plage, Tavaux city, le mariage d'Ariane et Clément, de crémaillères et j'en passe. Merci d'être toujours au rendez-vous et toujours aussi tarés ;).

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes parents, ma sœur, mes grands-parents, mes oncles, tante d'avoir toujours cru en moi, ça m'a permis d'avancer toujours plus loin et aujourd'hui je crois avoir atteint l'objectif. Je vous aime. La belle famille, merci pour tout, de m'avoir soutenu pendant ces trois années et le jour J. Jonathan, ma moitié, merci d'avoir toujours été là. Merci pour ta gentillesse, ta patience et ton abnégation à faire en sorte que je me sente bien tous les jours. Maintenant la vie s'ouvre à nous. Je t'aime.

A mon Papy qui a toujours été fier de sa petite fille . . .

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **13**

CHAPITRE 1 ..... **19**

La décontamination des effluents radioactifs liquides : contexte industriel **19**

1. ORIGINES DES EFFLUENTS LIQUIDES **21**

2. FOCUS SUR L'ACCIDENT DE FUKUSHIMA **22**

2.1. Déroulement de l'accident 22

2.2. Bilan de l'accident de Fukushima 23

3. LES DECHETS RADIOACTIFS ET LEUR TRAITEMENT **25**

3.1. Classification des déchets nucléaires 25

3.2. Composition des effluents liquides FA-MA 26

3.3. Procédés de traitement des effluents liquides FA-MA 28

3.4. Les colonnes échangeuses d'ions 30

3.5. Cadre de l'étude 33

4. OBJECTIFS ET ENJEUX DE L'ETUDE **34**

4.1. Objectifs de l'étude 34

4.2. Systèmes étudiés 34

CHAPITRE 2 ..... **35**

Synthèse des connaissances sur les adsorbants minéraux pour le Césium **35**

1. ETAT DE L'ART SUR LES ADSORBANTS MINERAUX UTILISES POUR LA DECONTAMINATION EN CESIUM **37**

1.1. Les adsorbants minéraux 37

1.2. Les adsorbants sélectifs du Cs : les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) 41

1.3. Les ABP supportés pour un emploi en colonne 49

2. THEORIE DE L'ECHANGE D'IONS **57**

2.1. Thermodynamique de l'échange d'ions 57

2.2. L'échange ionique en batch 61

2.3. L'échange ionique en colonne 66

3. CONCLUSION 71

CHAPITRE 3 73

Méthode expérimentale et outils de modélisation 73

1. CARACTERISATION DU SOLIDE 75

1.1. Diffraction des Rayons X et affinement de Rietveld 75

1.2. Analyse chimique du solide 76

1.3. Imageries 77

1.4. Analyse ThermoGravimétrique (ATG) 79

1.5. Mesures de porosité et surface spécifique 79

1.6. Granulométrie laser 79

2. ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES D'ECHANGE IONIQUE 81

2.1. Cinétique de sorption 81

2.2. Isothermes de sorption 82

2.3. Utilisations des résultats expérimentaux 86

3. ETUDE DES MATERIAUX EN COLONNE 87

3.1. Présentation du procédé en colonne 87

3.2. Etude de l'hydrodynamique de l'écoulement 91

4. PRESENTATION DES CODES POUR LA MODELISATION 94

4.1. La modélisation chimique avec CHESS 94

4.2. Couplage chimie-transport : HYTEC et OPTIPUR 95

CHAPITRE 4 101

Etude d'un adsorbant commercial LE TERMOXID 35 101

1. DETERMINATION DES PROPRIETES DE SORPTION DU T35 103

1.1. Rappel des données-fabricant du T35 103

1.2. Caractérisation du solide 104

1.3. Cinétique de sorption du césium 109

1.4. Isothermes de sorption du césium 120

2. LES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS PRISES EN COMPTE 135

2.1. Définition des équations d'échange d'ions 135

2.2. Calculs des coefficients de sélectivité 136

3. MODELISATION DE L'ECHANGE D'IONS 142

3.1. Implémentation des propriétés d'échange d'ions dans la base de données CHESS 142

3.2. Résultats des modélisations 143

4. CONCLUSION 147

CHAPITRE 5 149

Le SORBMATECH 202 : synthèse, propriétés d'échangeur ionique et modélisation de l'échange d'ions 149

1. SYNTHESE DU SORBMATECH 202 151

1.1. Greffage de la silice 151

1.2. Croissance des nanoparticules 154

1.3. Caractérisation du S202 155

1.4. Conclusion sur la synthèse du S202 167

2. DETERMINATION DES PROPRIETES DE SORPTION 168

2.1. Cinétique de sorption 168

2.2. Isothermes de sorption 170

2.3. Conclusions sur les propriétés de sorption 183

3. LES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS PRISES EN COMPTE 184

3.1. Définition des équations d'échange d'ions 184

3.2. Calculs des coefficients de sélectivité 185

4. MODELISATION DE L'ECHANGE D'IONS 198

4.1. Modélisation des matrices eau douce et eau de mer 198

4.2. Implémentation des données dans la base de données thermodynamiques 199

4.3. Résultats des modélisations 200

5. CONCLUSION 203

CHAPITRE 6 205

Application des matériaux à la décontamination en colonne 205

1. OBJECTIFS INDUSTRIELS 207

2. DECONTAMINATION EN COLONNE AVEC LE T35 209

2.1. Plan d'expériences 209

2.2. Loi de K_d en matrice $NaNO_3$ 210

2.3. Résultats des essais du plan d'expériences 210

2.4. Essai complémentaire 213

2.5. Conclusion sur les performances du T35 en colonne 217

3. DECONTAMINATION EN COLONNE AVEC LE S202 218

3.1. Plan d'expériences 218

3.2. Loi de K_d en matrice eau douce 219

3.3. Résultats des essais du plan d'expérience 220

3.4. Mesures de distribution des temps de séjour 224

3.5. Evolution de la perte de charge linéique : loi de Kozeny-Carman 226

3.6. Conclusion et extrapolation du procédé à plus grande échelle 228

4. MODELISATION DES COURBES DE PERCEE DU S202 229

4.1. Paramètres d'entrée 229

4.2. Résultats des modélisations sur HYTEC 232

4.3. Lits mélangés sur OPTIPUR 234

5. CONCLUSION 238

CONCLUSION GENERALE 239

REFERENCES BILIOGRAPHIQUES 247

ANNEXES 257

Annexe 1 : Conversion Bq/L en mol/L 259

Annexe 2 : Facteurs de formes de particules et écoulement dans les milieux poreux 260

Annexe 3 : Caractérisation du solide **263**

Annexe 4 : Techniques d'analyses d'ions en solution **271**

Annexe 5: Calcul des coefficients de sélectivité pour le T35 ..... **277**

Annexe 6 : Fichier d'entrée type de la modélisation de l'isotherme à pH 10 pour le T35 ..... **280**

Annexe 7 : Spectre EDX sur une section polie de S202 ..... **282**

Annexe 8 : Calcul des coefficients de sélectivité pour le S202 ..... **283**

Annexe 9 : Fichier HYTEC pour la modélisation en colonne de l'expérience C4 sur le S202 ..... **288**

Annexe 10 : Analogie paramètres physiques et paramètres de modélisation HYTEC et OPTIPUR **291**

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie nucléaire produit une grande quantité d'effluents radioactifs, d'origines diverses, nécessitant un traitement spécifique avant leur rejet dans l'environnement. A ces effluents, présents dans le cycle du combustible, viennent s'ajouter ceux d'origine post-accidentelle, comme par exemple, les eaux contaminées issues de la catastrophe de Fukushima (eaux douce et de mer). Tous ces effluents, toutes origines confondues, contiennent majoritairement deux radionucléides qui sont le ^{137}Cs et le ^{90}Sr. Ces deux éléments ont une période de demi-vie très proche (de l'ordre de 30 années) les rendant particulièrement radiotoxiques. Leur extraction sélective constitue donc un préalable à la remédiation de ces eaux contaminées mais elle est rendue difficile par la présence d'autres ions alcalins et alcalinoterreux présents naturellement dans ces eaux.

La solution adoptée pour extraire efficacement les radioéléments de la phase liquide est de les concentrer dans une matrice solide moins volumineuse. Cette matrice solide contenant la radioactivité constitue un déchet dit ultime qui sera par la suite mis en stockage soit directement, soit après conditionnement (cimentation et/ou vitrification). En France, la décontamination des effluents est réalisée par deux étapes chimiques dans un réacteur agité. La coprécipitation est utilisée pour extraire sélectivement le ^{90}Sr et l'échange d'ions est utilisé pour extraire ^{137}Cs. Malgré de bonnes performances de décontamination, ce procédé a l'inconvénient majeur de produire de grandes quantités de boues qui sont au final, les déchets ultimes de ce procédé. C'est dans le but de diminuer le volume de déchets ultimes qu'ont été envisagés les adsorbants minéraux. La technique alternative pour utiliser ces matériaux est le procédé de traitement en colonne garnie. En effet, le procédé en colonne est déjà une solution utilisée depuis de nombreuses années par EDF pour la décontamination des effluents des circuits primaires et secondaires des centrales nucléaires. Ces colonnes sont garnies de résines échangeuses d'ions adaptées à la décontamination d'effluents à faibles forces ioniques et dont la composition est bien connue. Cependant, lorsque l'effluent à décontaminer est plus chargé et de chimie plus complexe, les résines se révèlent inefficaces, contrairement à certains échangeurs minéraux. L'utilisation d'échangeurs en colonne est une technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. C'est dans ce contexte que cette thèse a été réalisée et dont la démarche a consisté à étudier les propriétés de matériaux minéraux sélectifs du Cs et leurs performances dans un procédé en colonne.

Il existe actuellement des matériaux bien connus pour extraire le Cs, de manière plus ou moins sélective et adaptés à une application en colonne tels que les zéolithes naturelles ou de synthèses et les silicotitanates. Cependant lorsqu'il s'agit de décontaminer des eaux fortement salines telles que l'eau de mer, ces matériaux s'avèrent très peu efficaces. Depuis les années 60, des matériaux sous forme colloïdale sont bien connus pour leur très forte sélectivité à capter le Cs même dans des eaux de chimie très complexe. Cette famille de matériaux s'appelle les ferrocyanures. La formule chimique générale d'un ferrocyanure est la suivante : $A_{2-x}M_{x/2}[Fe(CN)_6]$ avec A un ion alcalin, M un métal de transition au degré d'oxydation +II et x compris entre 0 et 2. Le principe de sorption des ions Cs^+ dans ces matériaux réside dans la présence d'ions A^+ et parfois également M^{2+}, non liés chimiquement à la structure du matériau et donc capables de s'échanger avec d'autres ions présents en solution. Pour d'utiliser ces matériaux dans un traitement en colonne, il est nécessaire de déposer ces

nanoparticules colloïdales dans une matrice solide poreuse de taille micrométrique afin de limiter les pertes de charge lors du traitement. Dans le cadre de cette thèse, deux matériaux ont été envisagés. Le premier est un matériau déjà commercialisé sous le nom TERMOXID 35, composé de nanoparticules de ferrocyanure mixte K/Ni qui ont été déposées dans le réseau poreux d'un hydroxyde de zirconium (billes de 630 µm). Le deuxième matériau est développé depuis quelques années au CEA. Il s'agit du SORBMATECH 202. Ce nouveau matériau est composé de nanoparticules de ferrocyanure mixte K/Cu qui ont été déposées dans une matrice de silice mésoporeuse (grains de 480 µm).

La connaissance des mécanismes d'échange d'ions responsables de la sorption du Cs^+ dans ces matériaux et pour des eaux de chimie de complexe est la clé de la réalisation de modélisations prédictives du comportement en colonne de ces matériaux et à termes, du dimensionnement du procédé. L'échange d'ions sur ces ferrocyanures est peu étudié dans la littérature et nous ne connaissons pas de modélisation de l'échange d'ions prenant en compte tous les effets de compétition dus à la présence d'autres ions en solution sur la sorption du Cs. C'est dans ce contexte qu'a été développé le premier axe d'étude de cette thèse à savoir l'étude des propriétés d'échange d'ions de ces matériaux et que la sorption du Cs^+ dans des eaux de chimie complexe a été modélisée à l'aide d'un code de modélisation géochimique CHESS. L'étude s'est ensuite axée sur la faisabilité d'un procédé en colonne utilisant ces matériaux. Des courbes de percée ont notamment pu être réalisées et confrontées aux résultats de modélisation sur des codes de modélisation de transport réactif, HYTEC et OPTIPUR.

La thèse s'articule en six chapitres distincts détaillés ci-après :

- *Le Chapitre 1* présente le contexte général des effluents radioactifs liquides. Un focus est fait sur l'accident de FUKUSHIMA expliquant par ailleurs la gestion post-accidentelle de cette catastrophe avec la mise en place du projet DEMETERRES dont le CEA fait partie et dans lequel la thèse s'inscrit. Un panel des techniques de décontamination existantes est présenté mettant en avant les avantages de l'utilisation du procédé en colonne garnie d'adsorbants minéraux. Ce chapitre présente par la suite les objectifs et enjeux de la thèse.

- *Le Chapitre 2* est composé de deux parties. La première est une revue bibliographique des différents matériaux inorganiques sélectifs du Cs existants. Cette partie présente plus particulièrement les ferrocyanures mixtes K/Ni et K/Cu sous formes massives et sous formes supportées avec les deux matériaux étudiés dans cette thèse, le TERMOXID T35 et le SORBMATECH 202. Le choix de la voie de synthèse du SORBMATECH 202 y est présentée. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la théorie de l'échange d'ions. Les modèles thermodynamiques, cinétiques et dynamiques y sont alors présentés afin de comprendre comment la modélisation de ce phénomène d'échange d'ions a été mise en place dans cette étude.

- *Le Chapitre 3* est consacré à la présentation des techniques de caractérisation du solide utilisées et des méthodes expérimentales mises en place pour mesurer les performances de ces matériaux pour l'extraction du Cs (batch et colonne). Les logiciels utilisés pour modéliser les expériences réalisées sur le TERMOXID 35 et le SORBMATECH 202, à savoir CHESS, HYTEC et OPTIPUR, sont ensuite présentés.

- *Le Chapitre 4* est consacré à l'étude des propriétés de sorption du TERMOXID 35, en batch. Ce chapitre regroupe, dans une première partie, les différents résultats de caractérisation du solide, de cinétique de sorption, d'isothermes de sorption réalisées sur ce matériau commercial dans des eaux simples. Une autre partie est consacrée à la compréhension des mécanismes d'échange d'ions responsables de la sorption du Cs avec la détermination des coefficients de sélectivité d'échange d'ions. Enfin, la dernière partie porte sur la modélisation des essais réalisés en batch sur ce matériau avec la création d'une base de données thermodynamiques adaptée à CHESS.

- *Le Chapitre 5* est composé de deux grandes parties. Dans un premier temps, la synthèse du SORBMATECH 202 et la caractérisation de ce nouveau matériau innovant développé au CEA dans le cadre de cette thèse sont présentés. La deuxième partie est consacrée aux performances de sorption de ce matériau et est elle-même divisée en deux sous parties : l'étude de la sorption du SORBMATECH 202 et la modélisation des expériences de sorption. L'étude des propriétés de sorption de ce matériau est réalisée dans des eaux complexes comme l'eau douce et l'eau de mer. Cette étape permet de mettre en évidence les mécanismes d'échange d'ions du Cs en présence d'autres cations compétiteurs naturellement présents dans les effluents réels. La modélisation de ces essais réalisés en batch a été réalisée avec CHESS avec la création d'une base de données thermodynamiques définie à partir des coefficients de sélectivité définis précédemment.

- *Le Chapitre 6* confronte les performances de ces matériaux lors de leur application dans un procédé en colonne de laboratoire. Ce chapitre est néanmoins divisé en deux sous parties. La première partie est consacrée au TERMOXID 35 et la deuxième partie au SORBMATECH 202. Les plans d'expériences y sont présentés avec notamment l'influence de certains paramètres opératoires tels que la vitesse du fluide et le ratio géométrique $H_{lit}/D_{colonne}$ sur l'allure des courbes de percée. Enfin, les résultats des modélisations obtenus sur HYTEC et OPTIPUR dans le cas du SORBMATECH 202 sont présentés.

Pour finir, une conclusion générale de cette thèse a été faite. Elle regroupe les différentes conclusions présentées dans cette étude et expose les perspectives envisagées à partir de ces

adsorbants minéraux pour décontaminer les effluents radioactifs et sur les améliorations des connaissances des phénomènes d'échange d'ions afin de perfectionner les modèles.

CHAPITRE 1

La décontamination des effluents radioactifs liquides : contexte industriel

1. ORIGINES DES EFFLUENTS LIQUIDES

La majeure partie des effluents radioactifs provient de l'industrie électronucléaire qui utilise et génère des matières radioactives dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire (voir Figure 1). Les effluents radioactifs proviennent également de la médecine nucléaire, d'industries non nucléaires (extraction des terres rares) ou encore du secteur défense (fabrication d'armes atomiques). Les déchets produits présentent des risques radiologiques, biologiques et physico-chimiques. Des filières de gestion de ces déchets radioactifs ont donc été créées afin de protéger à la fois la santé des hommes et l'environnement. Les radionucléides présents dans ces déchets peuvent être soit des produits de fission et des actinides (installations du cycle du combustible et situation post-accidentelle) soit des produits d'activation (réacteurs) et les volumes associés peuvent varier dans des proportions importantes. La nature de l'activité radiologique associée est également différente ; de très faible à moyenne ou faible pour les installations de cycle et les réacteurs, elle peut varier plus fortement en situation post-accidentelle.

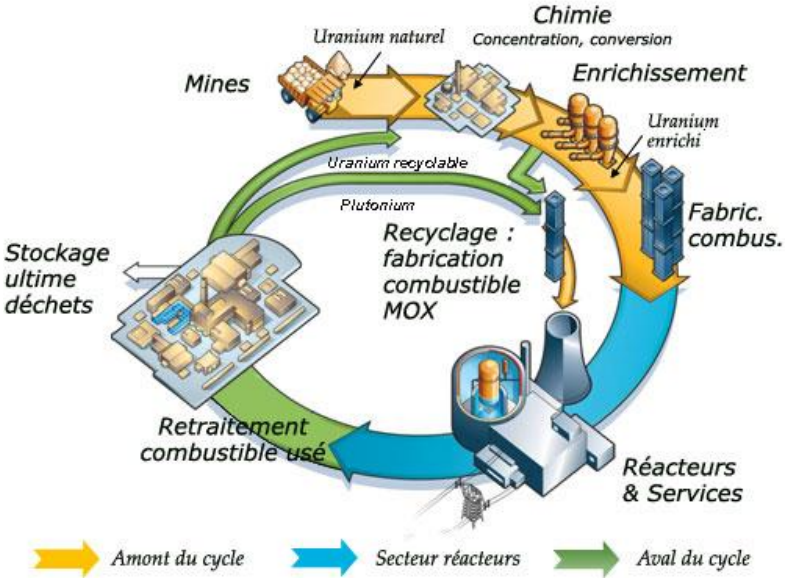


Figure 1 : Schéma du cycle du combustible en France

Les effluents liquides contaminés ne peuvent être rejetés tels quels dans l'environnement. Les conditions de rejet sont rigoureusement réglementées et contrôlées de manière à garantir un très faible impact sur l'environnement et une parfaite innocuité sanitaire. La décontamination des effluents radioactifs consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité et à la concentrer dans un volume solide le plus faible possible, compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs. Le concentrât solide est ensuite conditionné puis stocké.

Outre ces classes de déchets liquides s'inscrivant dans le cycle du combustible en France, la gestion de la catastrophe de Fukushima a fait apparaitre des quantités d'effluents d'eau de mer

et d'eau douce contaminées qui sont actuellement stockées dans l'attente d'un traitement adéquat. La partie qui suit fait un focus sur les événements qui ont suivis l'accident.

2. FOCUS SUR L'ACCIDENT DE FUKUSHIMA

Cette partie a pour but de présenter dans les grandes lignes les évènements qui ont suivis la catastrophe et la gestion des effluents liquides qui en ont été mis en place.

2.1. Déroulement de l'accident

Suite au séisme du 11 mars 2011 et au tsunami qui ont engendré l'inondation de plusieurs réacteurs et bâtiments de la centrale de Fukushima Dai-Ichi, le Japon et l'électricien japonais TEPCO ont été confrontés à une situation de crise majeure. TEPCO a dû mettre en place en urgence un système de refroidissement des réacteurs par arrosage à l'eau de mer, puis à l'eau douce. Cette eau contaminée lors de la mise en contact avec les cœurs endommagés des réacteurs, s'est accumulée dans les sous-sols des bâtiments. L'inventaire global a été estimé à environ 110 000 tonnes d'eau avec un niveau de contamination pouvant atteindre plus de 10^6 Bq/cm^3 en ^{137}Cs. Afin d'éviter le débordement dans l'océan des eaux contaminées et de rétablir le refroidissement des réacteurs en circuit fermé, TEPCO et le gouvernement Japonais ont sollicité AREVA fin mars 2011 pour trouver une solution de décontamination de ces effluents. Le procédé Actiflo™-Rad a alors été conçu en collaboration avec VEOLIA et le CEA et accepté par TEPCO le 8 avril 2011 ; il repose sur une combinaison de technologies éprouvées de coprécipitation nucléaire et de coagulation/floculation/sédimentation utilisée depuis plus de 20 ans en traitement des eaux. Il s'intercale dans une chaine plus globale de procédés comprenant en amont un déshuileur et un prétraitement par adsorption du césium et, en aval, une osmose inverse et un évaporateur pour dessaler l'eau décontaminée.

Le principe de l'Actiflo™-Rad est illustré sur la Figure 2. L'effluent salin issu des étapes amont est préalablement mélangé à différents réactifs chargés de piéger les radionucléides cibles (potassium hexacyanoferrate de nickel pour sorber le césium, chlorure de baryum pour faire coprécipiter le strontium en sulfate de baryum). Cet effluent est ensuite transféré dans quatre compartiments en série; le premier est la cuve de coagulation par ajout de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et ajustement du pH. Dans le second mélangeur-contacteur, du micro-sable est ajouté et dans le troisième, appelée cuve de maturation, un polymère est ajouté pour améliorer la floculation. La matière solide (précipités et colloïdes) décante dans la quatrième cuve, à l'intérieur de laquelle, des plateaux inclinés (appelées lamelles) améliorent la séparation liquide/solide. La boue produite est pompée en bas de cette dernière cuve. Deux étages de ce type ont été implantés en série à Fukushima Daï-Ichi. Après des tests de faisabilité, un programme d'optimisation des conditions opératoires a permis de qualifier les réactifs dans l'eau de mer de Fukushima et de définir les temps de contacts optimaux (pour un débit requis de 50 m^3/h). Le démarrage du procédé a eu lieu le 17 Juin 2011 évitant à quelques jours près le débordement des eaux contaminées dans le Pacifique. Il a fonctionné jusqu'à mi-septembre.

Durant sa phase d'exploitation, l'équipement a traité près de 80 000 m^3 d'effluents, produisant 580 m^3 de boues, assurant un facteur de décontamination en Cs proche de 10 000 et un facteur de décontamination en Sr supérieur à 10.

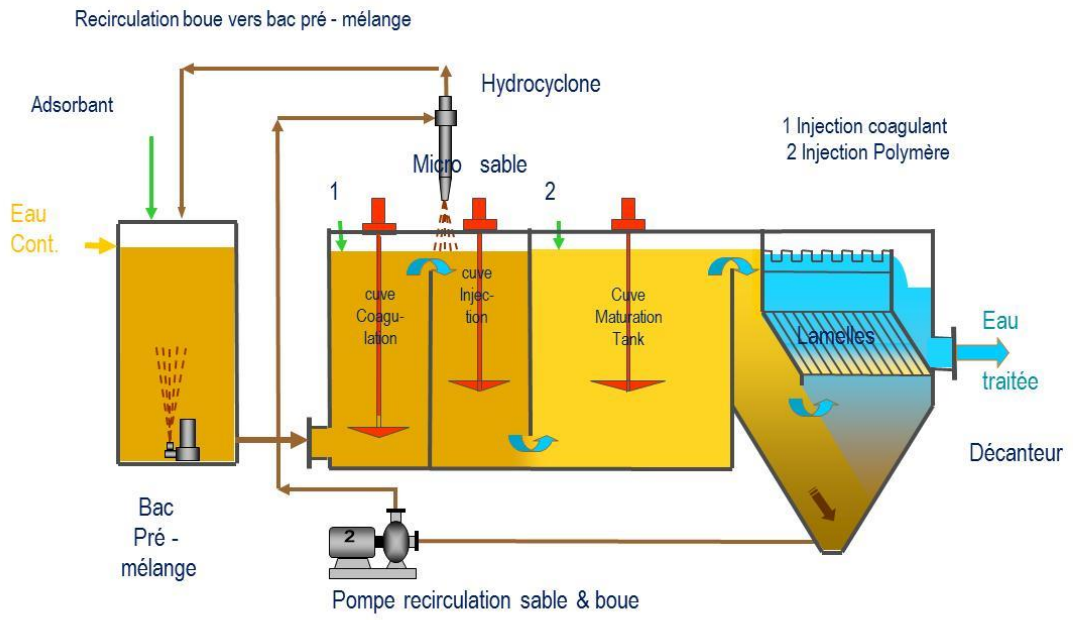


Figure 2 : Schéma du procédé Actiflo™-Rad résultat de la collaboration AREVA-VEOLIA-CEA

Quelques jours après la mise en service du circuit de traitement (décontamination + dessalement), l'eau purifiée a pu être réinjectée dans les réacteurs endommagés pour assurer leur refroidissement. Le débordement des entreposages d'effluents fortement contaminés a ainsi été évité. Le volume et l'activité des effluents entreposés sur le site, a pu être réduit de manière à limiter le risque ultérieur de dispersion dans l'environnement. Cette technologie présente de bons rendements de décontamination mais elle est lourde à mettre en œuvre et produit un volume important de boues radioactives à conditionner et à stocker. A la fin du mois d'aout, une nouvelle installation de traitement d'effluents « SARRY » a été mise en service. Cette installation repose sur le principe du procédé de décontamination en colonne garnie d'adsorbants minéraux (zéolithes et silicotitanates). L'installation ACTIFLO-RAD™ est depuis maintenue en stand-by et pourrait être redémarré en cas de panne du procédé SARRY ou de la nécessité de décontaminer d'autres radionucléides que le Cs.

2.2. Bilan de l'accident de Fukushima

La gestion post-accidentelle de l'accident de Fukushima a fait apparaître des lacunes en matière de stratégie opérationnelle de réhabilitation des sols et effluents contaminés. Les technologies mises en œuvre jusqu'ici ne sont que partiellement satisfaisantes dans la mesure où elles ne permettent pas de restaurer durablement l'usage, notamment agricole, des sols et où elles conduisent à des volumes excédentaires voire inadaptés de déchets au regard des filières en place. De ce constat est né le projet DEMETERRES (**DE**veloppement de **M**éthodes bio- et **E**co-**TE**chnologiques pour la **R**emédiation **R**aisonnée des **E**ffluents et des **S**ols en

appui à une stratégie de réhabilitation post-accidentelle), qui a pour ambition de développer en France un ensemble de technologies innovantes de remédiation des sols et des effluents contaminés (principalement ^{137}Césium et ^{90}Strontium) non intrusives et optimisées en matière de déchets secondaires, qui touchent au domaine des biotechnologies (bio-remédiation et phyto-extraction) et des technologies physico-chimiques dites éco-compatibles.

Comme il a été dit précédemment, l'installation SARRY reposant sur des colonnes garnies d'absorbants minéraux a été mise en œuvre sur le site de Fukushima. Ces procédés consistent à faire circuler les effluents contaminés sur des adsorbants minéraux sélectifs de césium en lit fixe. Cette technologie est compacte, facile à mettre en œuvre et permet surtout une décontamination poussée de l'effluent tout en minimisant le volume de déchets secondaires. Actuellement, les adsorbants mis en place dans ces colonnes sont limités en termes de débits applicables et n'assure pas pour la plupart une bonne sélectivité du Cs en eau de mer.

3. LES DECHETS RADIOACTIFS ET LEUR TRAITEMENT

Nous avons vu auparavant qu'il existe plusieurs sources de provenances des effluents radioactifs liquides. Ce constat entraine alors une différence en terme composition chimique de l'effluent mais également en termes de radioactivité. Cette partie présente les différentes classes de déchets liquides et leur traitement actuellement mis en œuvre pour en extraire la radioactivité. Le procédé en colonne échangeuse d'ions sera présenté dans cette partie ainsi que le cadre de l'étude.

3.1. Classification des déchets nucléaires

De manière générale, deux critères sont utilisés pour classer les déchets :

- leur activité radiologique ;
- les périodes radioactives des radionucléides majeurs contenus dans le déchet.

Si au niveau international, il existe encore un flou sur la classification des déchets nucléaires, la France a choisi en 2006 de classer ses déchets selon l'exutoire auxquels ils sont destinés (cf. Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des déchets nucléaires adoptée en France [1, 2]

<table>
<tr><th></th><th>Vie courte (<30 ans)</th><th>Vie longue (>30 ans)</th></tr>
<tr><td>TFA (Très Faible Activité)</td><td>Stockages dédiés en surface (Morvilliers) ou filière de recyclage</td><td>Réhabilitation des mines d'uranium (présence de radium) – Stockage in situ</td></tr>
<tr><td>FA (Faible Activité)</td><td rowspan="2">Stockage en surface (Centre de l'Aube)</td><td>Stockages dédiés : graphite, radium</td></tr>
<tr><td>MA (Moyenne Activité)</td><td>Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)</td></tr>
<tr><td>HA (Haute Activité)</td><td colspan="2">Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)</td></tr>
</table>

Une distinction est apportée selon la période des éléments contaminants : si le déchet contient une fraction non négligeable de radionucléides de période supérieure à 30 ans, alors le déchet est dit à vie longue, dans le cas contraire, il est classifié comme déchet à vie courte.

3.1.1. Déchets TFA

Les déchets de très faible activité se situent entre les déchets conventionnels et les déchets de faible et moyenne activité (FA-MA). Pour être classé TFA, l'activité radiologique du déchet doit être inférieure à 100 Bq/g, mais en moyenne l'activité des déchets TFA est de 10 Bq/g. Par ailleurs, les déchets TFA à vie courte sont stockés en surface ou recyclés tandis que les déchets TFA à vie longue sont généralement stockés sur site, ce sont en particulier les déchets miniers d'uranium.

3.1.2. Déchets FA-MA

Les déchets de faible et moyenne activité ont une teneur en radioéléments qui requière des dispositifs de protection mais ne nécessite peu ou pas la prise en compte de la chaleur qu'ils dégagent pour leur manipulation et leur transport (< 2kW/m^3).

Dans ce cas également, une distinction est faite selon la période des radioéléments contenus dans le déchet et si le déchet est émetteur de rayonnement α. Si l'activité α est inférieure à 3,7 kBq/g et l'activité β est inférieure 370 kBq/g, le déchet est considéré comme étant de faible moyenne activité à vie courte ou déchet A. Le centre de l'Aube a été créé pour accueillir ce type de déchet. Dans le cas où l'activité α est plus importante et l'activité β supérieure à 370 kBq/g, le déchet est de moyenne activité à vie longue ou déchet B. Un stockage géologique est à l'étude pour stocker ces déchets.

Les déchets A représentent 90% en volume des déchets nucléaires français et 1% de l'activité tandis que les déchets B représentent 10% en volume et 10% de l'activité. Ce sont ces types de déchet dont les procédés de traitement mis en œuvre nous intéresserons par la suite.

3.1.3. Déchet HA

Il y a deux sources principales de déchets de haute activité ou déchets C :

- Les déchets vitrifiés dérivant des solutions contenant principalement des produits de fission et des actinides qui sont produites lors du retraitement du combustible, et en particulier, du cycle d'extraction par solvant [3] ;
- Le combustible usé quand il est considéré comme un déchet.

L'activité radiologique de ces déchets est très élevée (activité α > 370 kBq/g) et sont caractérisés par un dégagement de chaleur important (supérieur à 2 kW/m^3). Les déchets HA représentent seulement 1% du volume total des déchets mais regroupent 90% de l'activité. Un stockage géologique spécifique est actuellement à l'étude pour ces déchets.

Dans le contexte de l'accident nucléaire de Fukushima, ce sont des effluents liquides entrant dans la catégorie HA qui sont concernés. La partie qui suit présente les différents procédés de traitement existants pour leur décontamination.

3.2. Composition des effluents liquides FA-MA

Les effluents aqueux sont caractérisés par leur salinité (comprise entre 10 g/L et 100 g/L) principalement due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Ces éléments sont présents naturellement dans les eaux et sont accompagnés de chlore, sulfate, bore, fer et aluminium en proportion variable. Ces déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants,…).

Trois familles de contamination sont distinguées : les émetteurs α, les émetteurs β-γ. Les temps de demi-vie des principaux contaminants sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur temps de demi-vie

Rayonnement	Radionucléide	Période[1] ($T_{1/2}$)
Emetteurs α	^{238}U, ^{230}Th ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu ^{241}Am ^{237}Np	$7{,}52 \times 10^4$ ans pour ^{230}Th $2{,}44 \times 10^4$ ans pour ^{239}Pu $4{,}33 \times 10^2$ ans 2.14×10^6 ans
Emetteurs β-γ	^{134}Cs, ^{137}Cs ^{106}Ru ^{89}Sr, ^{90}Sr ^{58}Co, ^{60}Co	30 ans pour ^{137}Cs 1 an 29 ans pour ^{90}Sr 5 ans pour ^{60}Co

Le ^{137}Cs et le ^{90}Sr représentent à eux seuls les principaux contaminants des déchets radioactifs et leur extraction sélective constitue un préalable à la diminution des volumes de matières contaminées. Leur période d'environ 30 ans les rend particulièrement radiotoxiques puisque ce temps est considéré comme trop long pour que la décroissance ait lieu naturellement.

Dans le cas de l'accident nucléaire de Fukushima, de l'eau douce et de l'eau de mer ont été contaminées par de la matière radioactive. La composition moyenne de ces eaux est reportée dans le Tableau 3. La décontamination de ces effluents est rendue complexe par la présence de fortes concentrations d'alcalins et d'alcalino-terreux en solution (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, etc..), possédant des propriétés chimiques similaires au ^{137}Cs et ^{90}Sr rendant la séparation plus difficile par les procédés d'extraction sur phase solide.

Tableau 3 : Composition moyenne de l'eau naturelle (eau douce) et de l'eau de mer en mg/L

Ion	Eau de mer	Eau douce
Na^+	11156	6.5
K^+	413	1
Mg^{2+}	1336	26
Ca^{2+}	427	80
Cl^-	20048	6.8
SO_4^{2-}	2809	12.6
HCO_3^-	360	360
B	4.6	N.D
Br^-	70	N.D
NO_3^-	N.D	3.7
SiO_2(aq)	N.D	15
pH (tampon naturel)	8.3	7.2

[1] La période d'un radionucléide est le temps au bout duquel la population de cet élément aura été réduite de moitié.

Plusieurs types de procédés peuvent être utilisés selon la nature et la quantité des éléments radioactifs présents dans les effluents. Les traitements existants sont : chimiques (coprécipitation, échange d'ions et adsorption), électrochimiques, membranaires ou évaporatoires. Parmi tous les types de procédés existants, les plus utilisés industriellement pour le traitement de volume important de déchets sont : l'évaporation et les traitements chimiques.

3.3. Procédés de traitement des effluents liquides FA-MA

Ces traitements consistent à extraire la radioactivité du liquide et à la concentrer sous la forme d'un solide compacté de volume plus faible en vue du stockage. En moyenne un colis de déchets est composé en volume de 15% de déchets pour 85% d'emballage/enrobage.

3.3.1. L'évaporation

L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer la radioactivité dans un volume réduit. Les concentrâts ainsi obtenus ont une concentration en sel de l'ordre de 300 g/L et parfois jusqu'à 750 g/L. Selon la composition chimique du concentrât, il sera soit vitrifié, soit compacté et cimenté.

Bien qu'elle soit efficace, cette technique reste très énergivore. De plus, tous les effluents ne sont pas compatibles avec ce procédé par exemple : les effluents de forte salinité (entartrage), effluents contenant des composés organiques (formation de mousse et réaction violente avec les nitrates) mais aussi les effluents contenant des chlorures, sulfates et phosphates (problème de corrosion à haute température).

3.3.2. Procédés chimiques

Les procédés chimiques permettent de traiter les effluents incompatibles avec le traitement par évaporation. Parfois, l'effluent subit d'abord un processus d'évaporation et par la suite un traitement chimique. Les traitements chimiques consistent à ajouter, dans l'effluent, des réactifs, permettant de piéger les radionucléides ciblés en une phase solide. A la fin d'un procédé de traitement chimique, deux phases sont obtenues : une phase liquide appauvrie en radioéléments et une phase solide enrichie en radioéléments. Ces particules solides sont ensuite récupérées par filtration ou décantation, puis séchées et enfin mélangées à une matrice de confinement spécifique en vue d'un stockage en tant que déchet ultime. Un schéma du traitement chimique mis en œuvre à la Hague et Marcoule est reporté sur la Figure 3.

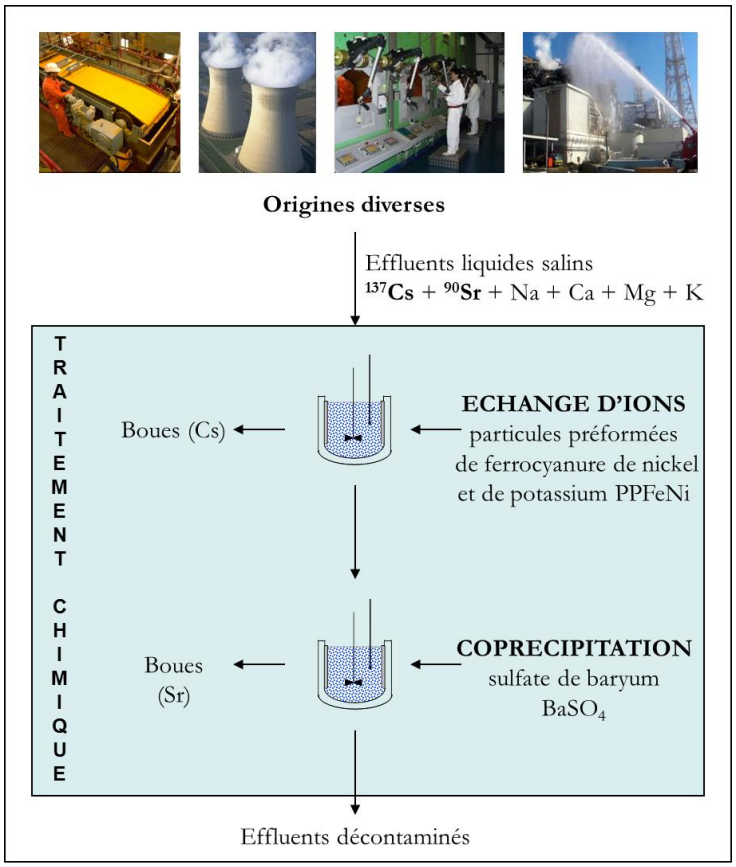


Figure 3 : Schéma du procédé chimique actuellement mis en œuvre à la Hague et Marcoule pour décontaminer les effluents FA-MA en ^{137}Cs et ^{90}Sr

Trois mécanismes peuvent être sollicités pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide : la coprécipitation, l'adsorption, et l'échange d'ions.

Bien adapté au traitement de grands volumes d'eaux contaminées notamment en césium (^{137}Cs) et en strontium (^{90}Sr), ce procédé présente néanmoins le désavantage de générer des volumes de boues relativement importants, de l'ordre du pourcent du volume d'effluents traité. Ces boues peuvent être ensuite conditionnées en matrice cimentaire. Des études récentes menées au CEA ont montré l'impact des paramètres de procédé (mode et débit d'introduction des réactifs, mélange…) sur la co-précipitation du strontium par le sulfate de baryum. Un modèle de co-précipitation a été élaboré qui a conduit à la conception d'un réacteur innovant : le réacteur/décanteur continu [4]. Ce réacteur, breveté, est constitué de deux zones ; la partie inférieure est agitée mécaniquement et chicanée, tandis que la partie supérieure de plus grand diamètre a pour fonction de réaliser la séparation liquide/solide (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) [5, 6]. De ce fait, la phase solide est retenue dans la one de réaction et sort lentement de la partie inférieure du réacteur avec un temps moyen de séjour bien plus élevé que celui de la phase liquide. Cela crée dans la zone de réaction une forte concentration de la phase solide et une excellente efficacité de décontamination. Dans des conditions opératoires similaires, ce réacteur permet d'atteindre un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 1500, soit 25 fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Pour un facteur de décontamination en strontium de 400 (soit 4 fois plus

important que celui généralement nécessaire pour satisfaire les normes de rejet industriel), le volume de boues générées peut être diminué d'un facteur 2,5 par rapport à un procédé classique.

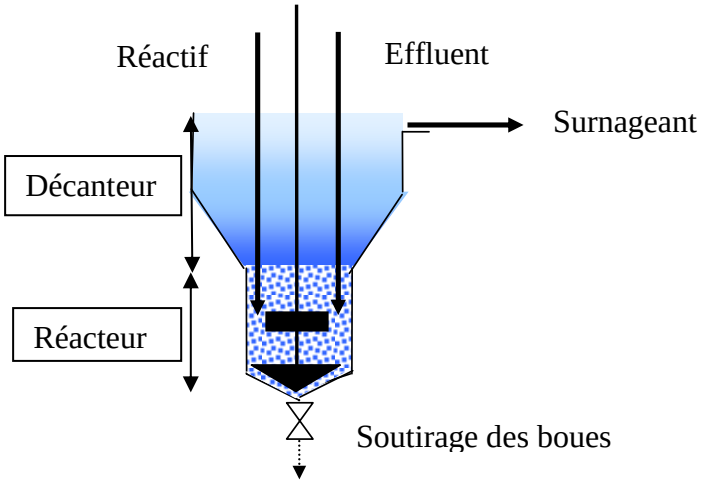


Figure 4 : Schéma du réacteur/décanteur

3.3.3. Un procédé alternatif : le procédé en colonne garnie

Pour pallier aux inconvénients liés à l'utilisation de ces types de procédés précédemment expliqués, avec notamment la formation de grandes quantités de boue, un procédé alternatif est envisagé. Il s'agit du procédé de traitement en colonne avec des matériaux échangeurs d'ions qui permet une décontamination poussée tout en minimisant le volume de déchets secondaires. Cette technique compacte est utilisée avec succès dans des conditions très variées de salinité ou d'acidité grâce au choix d'un support très sélectif. Cependant, cette technique n'est généralement mise en œuvre que lorsque la composition de l'effluent est parfaitement définie et stable dans le temps. En effet, une variation de la composition de l'effluent peut avoir une grande influence sur l'efficacité et la durée de vie de l'échangeur. Le procédé en colonne est ainsi utilisé dans de nombreux cas de traitement « à la source », c'est-à-dire lorsqu'un effluent ne constitue pas un assemblage de divers effluents dont la composition chimique et radiochimique varie dans le temps. La description de ce procédé fait l'objet de la partie suivante.

3.4. Les colonnes échangeuses d'ions

Le principe de fonctionnement d'un traitement de décontamination en colonne est assez simple. La colonne est garnie d'échangeurs d'ions sur une hauteur notée H_{lit}. L'effluent contenant le radioélément à extraire circule à l'aide d'une pompe située en amont de la colonne. En sortie de colonne, la concentration en radioélément est mesurée. Le suivie sur un graphique de la concentration en radioélément en sortie de colonne en fonction du temps est appelé courbe de percée. Le schéma de la Figure 5 illustre ce procédé ainsi que le tracé d'une courbe de percée.

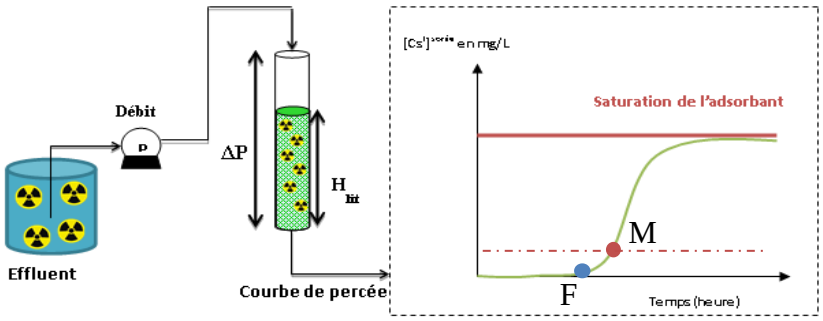


Figure 5 : Principe d'un procédé de décontamination en colonne et suivi de la concentration en radioélément en sortie de colonne (courbe de percée)

Au début du traitement, le radioélément est entièrement capté par l'échangeur et aucune trace de ce dernier n'est détectée en sortie de colonne. Aux temps intermédiaires, un front de concentration apparait dans la colonne (cf. Figure 6) et une fuite sera alors détectée en sortie de colonne (point F sur la courbe de la Figure 5). Si le procédé est relié directement à un rejet dans l'environnement, alors une limite représentée par le point M sur la Figure 5, sera fixée et le procédé sera arrêté dès que la concentration mesurée en sortie aura atteint cette limite. En continuant à faire circuler l'effluent, l'échangeur finira par se saturer entièrement et la concentration détectée en sortie sera égale à la concentration de l'effluent.

Les facteurs de concentration (FC, voir Eq. 1), c'est-à-dire le ratio entre le volume d'effluent à traiter et le volume final de déchets, peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000. Lors de l'emploi de matériaux très sélectifs pour un radioélément, les facteurs de décontamination (FD, voir Eq. 2) en sortie de colonne peuvent également atteindre des valeurs supérieures à 1000.

$$FC = \frac{Volume\ d'effluent\ traité}{Volume\ de\ lit} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

$$FD = \frac{Concentration\ initiale}{Concentration\ en\ sortie\ de\ colonne} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

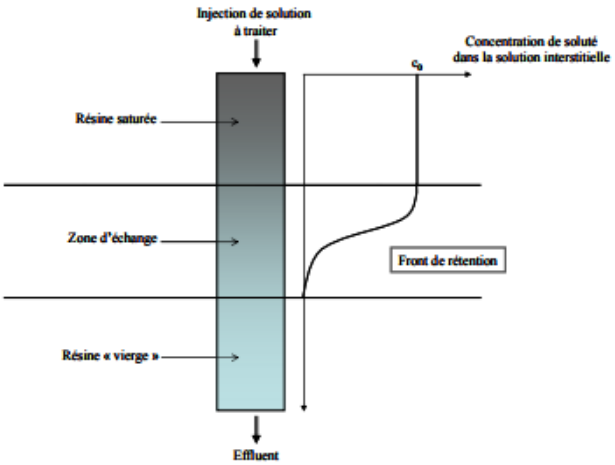


Figure 6 : Schéma représentatif du front de saturation dans une colonne garnie d'échangeurs ioniques [7]

3.4.1. Cas des Résines Echangeuses d'Ions

Le traitement d'effluents en colonne est déjà très utilisé dans les centrales type REP pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire nécessaires à l'évacuation continue de la chaleur. La colonne est alors garnie de Résine Echangeuse d'Ions (REI), connues pour offrir de grandes surfaces spécifiques et qui sont idéales pour la rétention d'éléments traces dans les milieux de composition simple. Les REI sont constituées d'un squelette polystyrène réticulé présentant des groupements fonctionnels. Les résines cationiques (échangeuses de cations) présentent des groupes fonctionnels sulfonates associés à des protons. Les résines anioniques (échangeuses d'anions) sont constituées d'amines quaternaires associées à des hydroxydes [7, 8]. Les REI sont de forme sphérique et ont une granulométrie monodisperse (Figure 7). La taille quasi millimétrique des REI n'entraine pas ou très peu de pertes de charge dans la colonne.

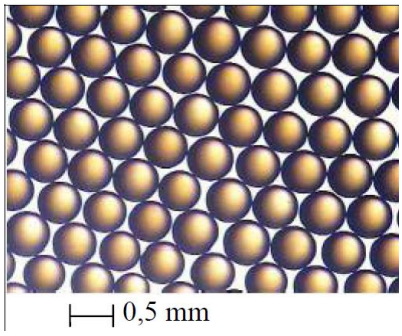


Figure 7 : Illustration d'une coupe d'un lit de billes de résine de type gel calibré IRN 97H [8]

Bien qu'elles soient la solution adoptée pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire des centrales REP, les REI, utilisées dans des conditions sévères, atteignent une limite en termes de stabilité chimique, mécanique et thermique mais également en termes de sélectivité. La dégradation mécanique est principalement due à : l'attrition (forces de friction), l'écrasement (dû à des forts débits) et les chocs osmotiques (gonflement/contraction en alternance). Des dégâts thermiques apparaissent dès 50°C pour les résines anioniques. Quant à la dégradation chimique, elle apparait lorsque le milieu contient du peroxyde d'hydrogène (oxydation) provocant une dé-réticulation du polymère. Cette dé-réticulation rend la résine moins résistante aux contraintes mécaniques, ce qui entraine l'apparition de pertes de charge. La dégradation radiochimique peut provoquer des dégâts au niveau du squelette de la résine mais également sur les groupes fonctionnels. Plus important, la dégradation radiochimique en milieu confiné, c'est-à-dire lorsque la résine chargée en matière radioactive est mise sous matrice cimentaire pour le stockage, peut entrainer le dégagement d'H_2 créant un risque de rupture de confinement.

La sélectivité des REI va aux ions de plus grande valence (électro-sélectivité), avec le plus petit volume solvaté (stéréo-sélectivité). Ces deux règles sont les plus déterminantes pour la sélectivité des REI [9]. L'électro-sélectivité augmente lorsque la solution est diluée mais ce

phénomène peut s'atténuer, voire même s'inverser, lorsque la solution devient chargée en espèces ioniques.

3.4.2. Choix du matériau échangeur d'ions

Dans le cas de la décontamination des eaux du port de Fukushima, la forte charge ionique de la matrice rend la décontamination impossible avec des REI. C'est pourquoi de nombreuses études se focalisent sur le développement de nouveaux sorbants/échangeurs ioniques, présentant des sélectivités accrues pour le traitement d'effluents complexes, notamment fortement salins. Même si les matériaux organiques sont beaucoup plus répandus et moins chers, les matériaux inorganiques leur sont préférés pour ces applications de décontamination en milieu agressif (chimique et radioactif) car ils ont des propriétés de résistance mécanique, chimique, thermique, et une tenue à la radiolyse bien supérieures. De plus, la compatibilité des matériaux inorganiques avec l'exutoire des déchets existants semble plus favorable.

3.5. Cadre de l'étude

Les effluents radioactifs ont des origines diverses rendant alors leurs compositions chimique et radiologique très différentes d'un effluent à l'autre. Le procédé de traitement en colonne est un procédé alternatif et/ou complémentaire au traitement chimique pour l'extraction sélective des radioéléments tels que le ^{137}Cs et le ^{90}Sr. Le travail de thèse s'est attaché à l'étude de matériaux inorganiques sélectifs du Cs pour une utilisation dans un procédé en colonne. Les objectifs et enjeux de l'étude sont explicités dans la partie qui suit.

4. OBJECTIFS ET ENJEUX DE L'ETUDE

4.1. Objectifs de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans le projet DEMETERRES et est piloté par le CEA. L'objectif de ce travail de thèse est d'optimiser le procédé de traitement en colonne grâce à un/des matériau(x) innovant(s) d'extraction sélective du césium. L'étude porte sur la caractérisation et la modélisation de l'échange d'ions de deux matériaux, basés sur des ferrocyanures sélectifs du Cs, et leur performance en colonne.

En effet, de nombreuses études R&D sont en cours pour trouver des matériaux inorganiques et sélectifs du ^{137}Cs et ^{90}Sr. Ces matériaux doivent être compatibles avec les filières de conditionnement du déchet que sont la cimentation et la vitrification. Dans le cas du ^{137}Cs, une famille de matériaux connus depuis les années 60, a la capacité de retenir sélectivement le Cs par échange d'ions. Ces matériaux, les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) ou hexacyanoferrates, ont fait déjà l'objet de nombreuses études quant à leur mise en forme pour un emploi en colonne. De ces études sont nés des matériaux commerciaux synthétisés industriellement.

De plus, dans le but de développer un procédé industriel de décontamination d'effluents radioactifs, il est important de pouvoir prédire les performances du matériau dans des conditions opératoires bien définies. Il est nécessaire de pouvoir modéliser les échanges d'ions dans la colonne pour prédire l'allure de la courbe de percée en sortie dans les conditions opératoires mises en œuvre. Cette modélisation permettra d'une part de pouvoir extrapoler les essais réalisés à échelle laboratoire puis d'autre part de proposer un modèle robuste d'échange d'ions dans des milieux complexes, prenant notamment en compte l'influence des ions compétiteurs présents naturellement dans les eaux (K^+, Na^+, H^+, Mg^{2+}).

4.2. Systèmes étudiés

Dans un premier temps, un matériau commercial a été étudié. Il s'agit du TERMOXID 35 (T35) [10-12]. Le deuxième matériau étudié a été synthétisé au sein du LPSD (Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination) au CEA Marcoule et a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Un nom commercial a été choisi : SORBMATECH 202 (S202). Ces deux matériaux ont été étudiés séparément puis comparés lors de leur emploi en colonne.

Les milieux choisis pour étudier l'échange d'ions sur ces matériaux vont de l'eau déionisée à laquelle du ^{133}Cs a été ajouté, à l'eau de mer réelle dopée en ^{137}Cs en passant par de l'eau minérale naturelle (eau d'Evian).

La modélisation de l'échange d'ions a été réalisée en utilisant le code de calcul CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) développé à l'Ecole des Mines de Paris [13, 14]. La résolution des équations couplant chimie et transport réactif a été réalisée en utilisant le code de calcul HYTEC [15, 16] et également le code de calcul OPTIPUR [16, 17]. Ces codes utilisent les mêmes modèles chimiques que CHESS ainsi que le même formalisme pour les bases de données. Ces codes de calcul sont présentés au chapitre 2 §4.

CHAPITRE 2

Synthèse des connaissances sur les adsorbants minéraux pour le Césium

1. ETAT DE L'ART SUR LES ADSORBANTS MINERAUX UTILISES POUR LA DECONTAMINATION EN CESIUM

Dans cette partie, un état de l'art est fait sur les adsorbants minéraux utilisés pour la décontamination en Cs. Tout d'abord, nous présenterons les matériaux déjà connus et employés dans le cas de la décontamination du Cs en colonne qui sont les zéolithes naturelles et de synthèse ainsi que les silicotitanates. Un focus plus particulier est porté sur les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) car il s'agit des matériaux parmi les plus sélectifs du Cs et qu'ils entrent dans la composition des matériaux étudiés au cours dans cette thèse.

1.1. Les adsorbants minéraux

Pour comparer des adsorbants minéraux entre eux, notamment leur performance à extraire sélectivement un radioélément dans un effluent donné, il est nécessaire de connaître la valeur du coefficient de distribution dans cet effluent. Le coefficient de distribution K_d s'exprime en mL/g est défini selon :

$$K_d = \frac{\textit{Concentration du radioélément en phase solide } (\frac{mol}{g})}{\textit{Concentration du radioélément restant en phase liquide } (\frac{mol}{mL})} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

Plus le K_d sera élevé, plus le matériau sera efficace.

1.1.1. Les Zéolithes naturelles et de synthèses

Les zéolithes (naturelles ou synthétiques) sont des minéraux microporeux appartenant à la famille des alumino-silicates hydratés. La formule générale des zéolithes est la suivante :

$$M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot (H_2O)_z$$

Où M est un cation de valence n, alcalin ou alcalino-terreux, externe au réseau solide de la zéolithe. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène. Le tétraèdre AlO_4 possède un atome d'aluminium de valence III positif (+3) et est entouré de 4 atomes d'oxygène apportant chacun une charge négative. Le tétraèdre AlO_4 présente donc une charge négative excédentaire qui doit être contrebalancée par un cation. L'agencement particulier des tétraèdres conduit à la formation de cavités et de tunnels dans le réseau cristallin dont la taille est de l'ordre de la dizaine d'angströms (Voir Figure 8).

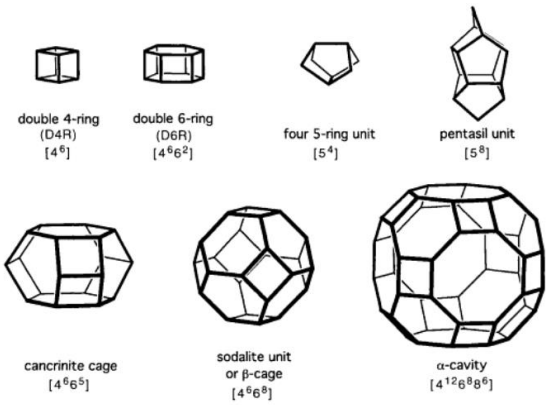


Figure 8 : Cages et tunnels que l'on peut retrouver dans les zéolithes [18]

Il existe des centaines de structure de type zéolithe comme par exemple les zéolithes de type A ou LTA (voir Figure 9), la clinoptilolite, la modernite, la chabazite, l'erionite ou la phillipsite [19].

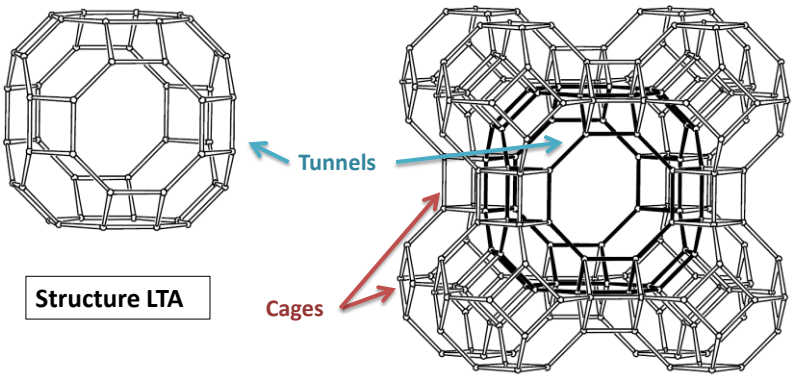


Figure 9 : Représentation de la structure zéolithique LTA

Les zéolithes se sont révélées efficaces pour le traitement des effluents radioactifs par des mécanismes d'échange d'ions [20-23]. En effet, leur cation M, faiblement lié au réseau cristallin est susceptible d'être substitué par les espèces à extraire de la phase liquide. Ces différentes zéolithes sont utilisées pour la décontamination de radioéléments tels que le strontium ou le césium. L'avantage de ces matériaux est la simplicité de mise en forme pour un emploi en colonne sous forme de bille ou plus difficilement sous forme monolithe (encore à l'étude à échelle laboratoire [24]). Il existe des sociétés tels que SOMEZ, KURION ou UOP qui commercialisent des zéolithes naturelles et de synthèses.

L'inconvénient des zéolithes réside dans le fait qu'elles sont très peu efficaces pour les effluents contenant de fortes concentrations en sels inactifs [25]. Les zéolithes sont également instables à pH>10 en raison de la dissolution de la structure aluminosilicatée.

- ***Applications industrielles***

La zéolithe IE95 (zéolithe de type A, de synthèse) a fait l'objet de nombreuses études pour la décontamination d'effluents radioactifs. Elle est produite de manière industrielle et a déjà été utilisée pour des opérations de décontamination en colonne. Elle est commercialisée par la société UOP, qui propose aussi les zéolithes IONSIV R9150 et R9160, sélectives du césium dans des milieux faiblement acides (4<pH<9). Ces zéolithes sont dites sélectives pour le césium mais il s'avère que la présence d'alcalins ou d'alcalino terreux en solution entraine un ordre de sélectivité selon : $Cs^+>K^+>Na^+>Li^+$ (alcalins) et $Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$ (alcalino terreux).

La zéolithe Herschelite commercialisée par KURION a également fait l'objet de tests dans le cas de la décontamination de l'eau de mer du port de FUKUSHIMA [26, 27]. Des K_d de l'ordre de 10^3 mL/g ont été obtenus pour une décontamination de traces de Cs dans de l'eau de mer.

Les zéolithes naturelles ont également fait l'objet d'applications industrielles. La société ASAMER commercialise de la clinoptilolite avec des granulométries différentes sous le nom de Lithosoil. Le produit commercialisé présente la particularité de contenir, selon la mine d'où il provient, entre 90 et 95 % de clinoptilolite.

Le Tableau 4 regroupe quelques résultats des performances de ces zéolithes naturelles ou de synthèses dans l'eau de mer.

Tableau 4 : Résultats d'essais en batch menés sur des zéolithes naturelles et de synthèse dans l'eau de mer [28]

Zéolithes	Conditions d'essais	Efficacité pour le Cs
Clinoptilolite	Eau de mer, $[Cs]_i$=1.05 mmol/L	$K_{d,Cs}$=117 mL/g
Mordenite		$K_{d,Cs}$=389 mL/g
IE95		$K_{d,Cs}$=269 mL/g
Herschelite	Eau de mer, $[Cs]_i=1.50\times10^{-2}$ mmol/L	$K_{d,Cs}$=1000 mL/g

Ces résultats montrent en effet la perte d'efficacité des zéolithes naturelles ou industrielles pour des effluents à forte salinité puisque des K_d du Cs en eau de mer sont de l'ordre de 10^2 mL/g (contre 10^4 mL/g dans de l'eau pure [27]). Il est a noté que ces mesures ont été réalisées dans des milieux contenant une concentration en Cs relativement élevée par rapport à ce qui est réellement détecté dans les effluents liquides FA-MA ($[Cs]\cong10^{-7}$ mol/L). Cela peut entrainer une valeur de $K_{d,Cs}$ plus basse que ce qui serait mesurée lorsque le Cs est à l'état de trace.

1.1.2. Les Silocotitanates

La structure du Silicotitanate a été déterminée par Clearfield et al. [29] et est reportée sur la Figure 10 suivante.

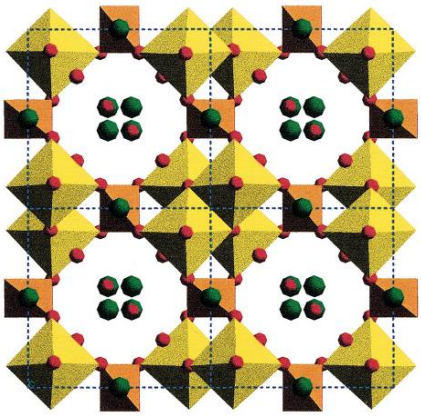


Figure 10 : Structure du silicotitanate de sodium [29]

Sur la Figure 10, les octaèdres de TiO_6 sont représentés en jaune et sont liés aux octaèdres de silicate (en orange) par des ions oxygène en rouge. Dans les tunnels se situent les cations Na^+ (en vert) et les molécules d'eau (en rouge).

La sorption d'un radioélément tel que le Cs^+ se fait majoritairement par échange d'ions entre le Na^+ situé dans les tunnels.

La société UOP fabrique et commercialiste des silicotitanates sous le nom CST (ou IE-911). Ces matériaux sont des cristaux de silicotitanate de sodium, de formule Na_2O, SiO_2, TiO_2 + « trade secret oxides ».

- ***Applications industrielles***

L'échangeur CST est commercialisé sous forme de poudre ou de grain. Il possède une bonne résistance mécanique, chimique, et radiologique. Les CST sont utilisables pour décontaminer simultanément en césium et en strontium des effluents radioactifs, même fortement salin. Leur bonne tenue chimique permet une utilisation de ces matériaux sur toute la gamme de pH. Cependant, l'augmentation du pH diminue considérablement l'efficacité vis-à-vis du césium contrairement au Sr qui tend à mieux être retenu lorsque le pH est plus basique. Le Tableau 5 regroupe quelques résultats significatifs montrant la performance des CST dans le cas d'effluent fortement salins.

Tableau 5 : Résultats d'essais batch menés sur les silicotitanates UOP en eau de mer [28]

CST	Conditions d'essais	Efficacité pour le Cs
Acid CST (prétraitement acide)	Eau de mer, $[Cs]_i$=1.05 mmol/L	$K_{d,Cs}=4.0\times10^4$ mL/g
Base CTS (prétraitement basique)		$K_{d,Cs}=4.6\times10^4$ mL/g

Ces produits ont déjà été utilisés pour les usines de Three Mile Island, Savannah River Plant, West Valley, Handford et plus récemment, ils ont été choisis pour la décontamination des effluents de Fukushima Daï-Ichi en colonne pour l'installation SARRY.

1.2. Les adsorbants sélectifs du Cs : les Analogues de Bleu de Prusse (ABP)

Les hexacyanoferrates font partis de la grande famille des analogues de Bleu de Prusse. Les ABP peuvent être représentés par la formule générale suivante :

$$A_xM_y[Fe(CN)_6]_z,nH_2O$$

Avec : A : un cation monovalent de type K^+, Na^+, NH_4^+,…

M : un métal de transition bivalent de type Ni, Co, Cu, Fe, Zn,…

x,y et z: les coefficients stœchiométriques,

n : le nombre de molécule d'eau.

Cette composition générale regroupe deux grandes familles de matériaux cyano-pontés :

- Les ferrocyanures $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ avec le fer au degré d'oxydation II
- Les ferricyanures $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ avec le fer au degré d'oxydation III

La composition chimique ainsi que la taille des particules obtenues sont directement liées aux conditions de synthèse. Ces deux paramètres fixent les propriétés de sorption du matériau. Depuis plusieurs années, les ferrocyanures font l'objet d'études et d'applications industrielles dans le cas de la décontamination en césium radioactif présent dans les effluents nucléaires. C'est le cas du PPFeNi utilisé dans les stations de traitement des effluents de Marcoule, La Hague et dans le procédé Actiflo-Rad. Plusieurs études comparatives entre ferro et ferricyanures ont mis en évidence de meilleures capacités de sorption en présence de ferrocyanures, c'est-à-dire lorsque le fer est au degré d'oxydation +II [30, 31]. En effet, dans sa thèse. S. Ayrault compare des ferricyanures de cuivre avec des ferrocyanures de cuivre

[30]. Il apparait alors que la quantité de Cs sorbé, dans le cas du ferricyanure, est nettement inférieure à celle observée dans le cas du ferrocyanure.

Dans la suite de cette partie, seule la synthèse et les propriétés d'échangeur ionique des ferrocyanures seront présentées étant donné que les matériaux étudiés sont composés de ferrocyanures. Des comparaisons ponctuelles avec les ferricyanures seront néanmoins faites.

1.2.1. Préparation et structure chimique

P. Haas [32] présente les différentes voies de synthèse de ferrocyanures massifs ainsi que les propriétés physico-chimiques de ces différents matériaux. La méthode de synthèse est similaire à celle des ferricyanures. Il s'agit de la précipitation d'un sel de ferrocyanure soluble avec un sel de métal soluble également. Le sel de ferrocyanure utilisé a pour formule $A_4Fe^{II}(CN)_6$ (dans le cas des ferricyanures, il s'agit de sel de ferricyanure de type $A_3Fe^{III}(CN)_6$ [33]), le sel métallique peut être soit un nitrate $M^{II}(NO_3)_2$ [34-38], soit un sulfate $M^{II}SO_4$ [39-41] soit un chlorure $M^{II}Cl_2$ [42]. La réaction chimique de formation d'un ferrocyanure stœchiométrique est représentée ci-après :

$$A_4Fe^{II}(CN)_6 + M^{II}(NO_3)_2 \leftrightarrow A_2M^{II}Fe^{II}(CN)_6 + 2\ ANO_3$$

Lorsque le ratio $M^{2+}/Fe(CN)_6^{4-}$ est inférieur à 2, la balance de charge devient négative et pour compenser cela, les ions alcalins A^+ viennent se positionner dans le solide.

D'une manière générale, la formule chimique d'un ferrocyanure est la suivante :

$$A_{2n}M_{2-n}Fe(CN)_6$$

Avec A un cation monovalent, et M un métal de transition bivalent et n pouvant prendre des valeurs comprises entre 0 et 2.

Les ferrocyanures précipités en solution forment une suspension de type colloïdale dans laquelle les cristallites, de taille nanométrique (8-40 nm), sont amassées en agrégats plus gros (1-200 µm). Une photo MEB d'un agrégat obtenu dans le cas de ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ est reporté sur la Figure 11.

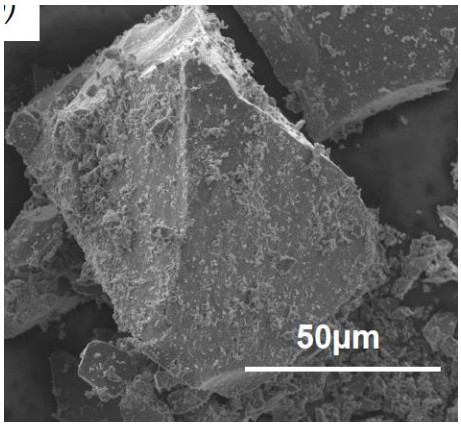


Figure 11 : Photo MEB d'un ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ [31]

Quelques définitions de langage :

- Un ferrocyanure dit **« mixte stœchiométrique »** équivaut n = 1,
- Un ferrocyanure dit **« mixte non-stœchiométrique »** équivaut à n ≠ 1.

La plupart des ferrocyanures ont une structure de type cubique [43] ou cubique faces centrées [44-46] mais on peut trouver dans la littérature également des structures rhombique [47] rhombohedrique [48] ou trigonale [48]. Une représentation d'une structure cristalline type cubique d'un ferro et ferricyanure est reportée sur la Figure 12. Dans le cas d'un ferrocyanure mixte stœchiométrique ($A_2M^{II}Fe^{II}(CN)_6$ Figure 12-A), les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et M^{2+} forment le réseau cristallin tandis que les ions A^+ se situent au centre des mailles cubiques compensant la charge négative. Le paramètre de maille vaut généralement entre 10,1 et 10,36 Å. Pour un ferrocyanure mixte non-stœchiométrique, la quantité d'alcalin n'est pas suffisante pour contrebalancer la charge négative ce qui explique parfois la présence d'ions métalliques M^{2+} également au centre des mailles. Dans le cas de ferricyanure de type cubique face centrée, la répartition des ions alcalins dans le centre des mailles cubiques entraine la présence de lacunes du fait de la charge +III portée par le Fe (Figure 12-B). Il y a donc moitié moins d'alcalins échangeables dans le cas du ferricyanure.

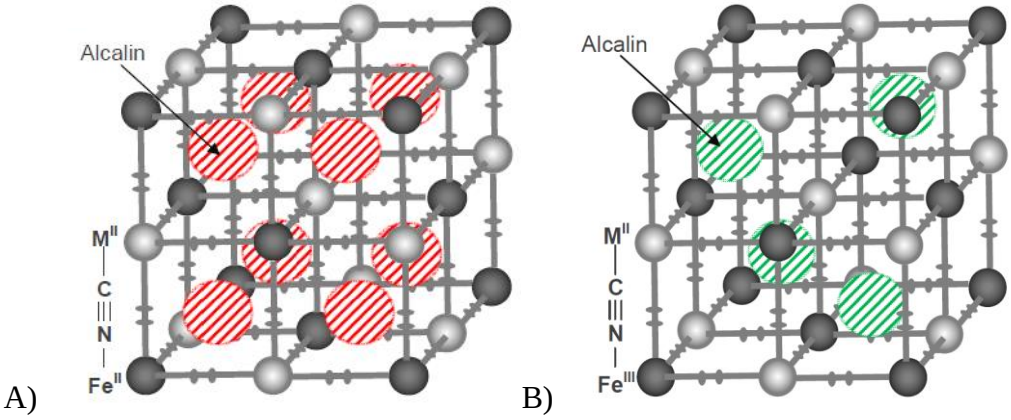


Figure 12 : A) Structure cristalline d'un ferrocyanure type $A_2M^{II}Fe^{II}(CN)_6$. B) Structure cristalline d'un ferricyanure type $AM^{II}Fe^{III}(CN)_6$

1.2.2. Capacité d'échange d'ions

Pour mieux discerner les ions échangeables des ions du réseau cristallin, Letho [49], puis Mimura [36], proposent une formule générale de type $A_{2-x}M_{x/2}[MFe(CN)_6]$ permettant ainsi de quantifier la capacité d'échange cationique (CEC) théorique avec les ions A^+ et M^{2+}. Ce sont ces ions présents au centre des mailles qui sont capables d'échange ionique avec le césium. La CEC théorique s'exprime alors :

$$CEC_{théo} = \frac{1}{M_{Ferrocyanure}} \cdot \left((2 - x) + 2 \times \frac{x}{2}\right) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Avec $CEC_{théo}$ en eq/g et $M_{Ferrocyanure}$ la masse molaire du ferrocyanure en g/mol.

1.2.3. Les ferrocyanures massifs

- ***Ferrocyanure K/Ni***

Mimura et al. ont étudié une série de ferrocyanures K/Ni non stœchiométriques de formule $K_{2-x}Ni_{x/2}[NiFe(CN)_6]$ en faisant varier le ratio Ni/Fe lors de la synthèse [38]. J. Flouret [5], dans sa thèse, a étudié le précipité préformé de ferrocyanure de nickel (PPFeNi) de formule chimique $K_{1.6}Ni_{0.2}[NiFe(CN)_6]$. Les formules chimiques des matériaux obtenus sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition des ferrocyanures mixte K/Ni obtenus par Mimura et al. ([38]) et J. Flouret ([5])et les CEC théoriques calculées à partir de la formule (Eq. 4)

Ni/Fe (ratio de mélange)	Composition	$CEC_{théo}$ (meq/g)
0.1	$K_{1.94}Ni_{0.03}[NiFe(CN)_6]$	5.74
0.5	$K_{1.95}Ni_{0.025}[NiFe(CN)_6]$	5.74
1.0	$K_{1.90}Ni_{0.05}[NiFe(CN)_6]$	5.74
1.29 [5]	$K_{1.6}Ni_{0.2}[NiFe(CN)_6]$	5.80
1.43	$K_{1.32}Ni_{0.34}[NiFe(CN)_6]$	5.85
3.33	$K_{1.15}Ni_{0.43}[NiFe(CN)_6]$	5.89
4.0	$K_{1.15}Ni_{0.43}[NiFe(CN)_6]$	5.89
5.0	$K_{1.08}Ni_{0.46}[NiFe(CN)_6]$	5.89
48	$K_{0.86}Ni_{0.57}[NiFe(CN)_6]$	5.92
100	$K_{0.80}Ni_{0.60}[NiFe(CN)_6]$	5.93

Les CEC théoriques ont été calculées à partir des quantités de K^+ et Ni^{2+} disponibles pour un échange d'ions selon l'Eq. 4. La CEC théorique tend à diminuer avec le ratio K/Fe qui augmente. Les analyses DRX de ces composés indiquent une structure de type cubique faces centrées avec un paramètre de maille variant entre 10.2 et 10.0 Å. Des isothermes de sorption du Cs^+ sur ces matériaux ont permis de calculer des capacités de sorption maximales expérimentales (Q_{max}). Les résultats sont reportés sur la Figure 13 par la représentation de Q_{max} en fonction du ratio K/Fe. La capacité maximale expérimentale de sorption varie très peu en fonction du ratio K/Fe et est comprise entre 1.0 et 1.5 meq/g. Ces capacités expérimentales représentent en moyenne 20% des CEC théoriques.

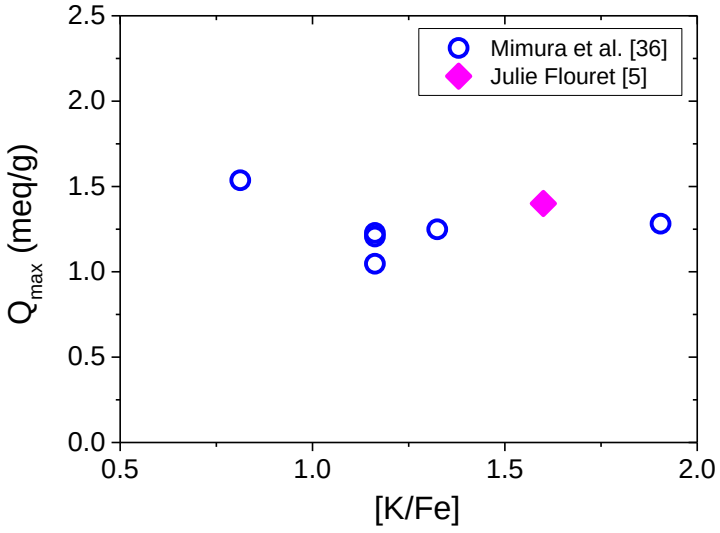


Figure 13 : Capacités de sorption expérimentales du Cs^+ pour différents ratio K/Fe [5, 38]

Dans la thèse de C. Delchet, plusieurs lots de ferrocyanures K/Ni ont été synthétisés. La composition chimique moyenne de tous ces lots est $K_{1.10}Ni_{1.36}Fe(CN)_6$ [31]. D'un point de vue structurale, le ferrocyanure K/Ni obtenu possède une structure cubique face centrée dont le paramètre de maille a été évalué à 10.11 Å. Des analyses DRX effectuées avant et après sorption de Cs ont montré qu'il n'y a pas de modification structurale du matériau, confirmant les résultats similaires rapportés par l'équipe de Loos-Neskovic [45].

Les cinétiques de sorption obtenues par C. Delchet montrent bien l'échange d'ions qui a lieu entre le K^+ ou le Ni^{2+}, également présent dans le réseau cristallin, et le Cs^+. Le bilan de charges effectué sur tous les points conduit à $[K^+]_{solution} + 2 \times [Ni^{2+}]_{solution} = [Cs^+]_{solide}$ avec les concentrations exprimées en mmol/L. Ces cinétiques sont rapides, de l'ordre de 4 heures pour atteindre l'équilibre thermodynamique (palier de sorption sur la courbe de la Figure 14). Des études complémentaires ont montré que l'étape limitante dans ce processus de sorption est la diffusion des ions dans le matériau.

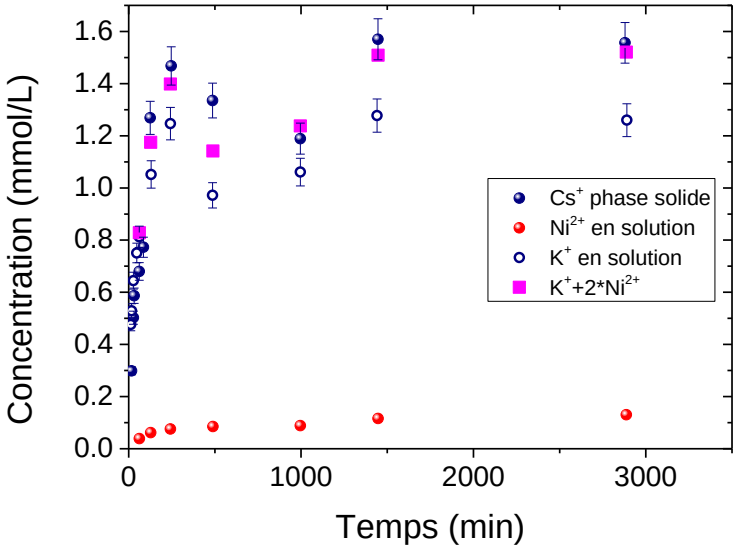


Figure 14 : Cinétiques de sorption réalisées sur un ferrocyanure K/Ni sur 2 jours avec un ratio m/V = 1 g/L en solide et pour une concentration initiale en Cs^+ = 5 mmol/L dans de l'eau pure [31]

- ***Ferrocyanure K/Cu***

Les ferrocyanures K/Cu ont été étudiés par l'équipe de Loos-Neskovic et al. [50] Ils ont synthétisé des ferrocyanures stœchiométriques $K_2CuFe(CN)_6$ selon une méthode dite de « croissance locale » [51]. Le but de cette étape est d'obtenir des particules de ferrocyanure de taille optimisée pour un emploi en colonne. Cette méthode conduit à la formation de ferrocyanures K/Cu de structure cristalline de type triclinique P-1 comme représentée sur la Figure 15.

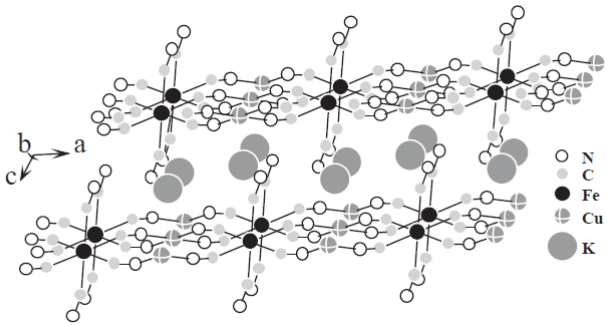


Figure 15 : Schéma de la structure triclinique P-1 du $K_2CuFe(CN)_6$ obtenu par Loos-Neskovic et al. [50]

Ces ferrocyanures stœchiométriques ainsi obtenus captent le Cs^+ selon 1 cation K^+ relargué pour 1 cation Cs^+ capté. Cependant, cette quantité échangée de l'ordre de 0.40 eq/mol Fe reste faible par rapport à la quantité théorique de K^+ échangeables (2.0 eq/mol Fe) soit environ 20% de la CEC théorique. Cet écart peut être attribué au fait que les ferrocyanures ainsi formés sont sous forme agglomérée, réduisant la surface spécifique de l'échange.

C. Delchet, dans sa thèse, synthétise un ferrocyanure K/Cu selon le même protocole utilisé pour le ferrocyanure K/Ni à savoir : le mélange d'une solution de $K_4Fe(CN)_6$ avec du sulfate

de cuivre $CuSO_4$ pour un ratio Cu/Fe=1.2. Les nanoparticules de ferrocyanure non stœchiométrique de formule chimique $K_{0.95}Cu_{1.55}Fe(CN)_6$ [31] ont été obtenues dans ces conditions. Dans ce cas présent, Loos-Neskovic et al. [50] rapportent que la structure d'un tel ferrocyanure est de forme cubique faces centrées du fait de la présence $Cu_2Fe(CN)_6$. La réalisation des cinétiques de sorption a montré que l'équilibre de sorption est atteint rapidement au bout de 4 heures. La CEC théorique d'un tel ferrocyanure a été calculée à 3.26 mmol/g. Ceci s'explique par le fait que le ferrocyanure se présente dans ce cas sous forme de nanoparticules, offrant ainsi une meilleure surface spécifique d'échange.

L'isotherme de sorption réalisée sur ce lot avec de l'eau pure est représentée en Figure 16. Aucune trace de Cu^{2+} n'a été détectée en solution. La capacité maximale de sorption dans ces conditions est de 3.0 mmol/g et la quantité de K^+ relargué est de 2.8 mmol/g. En prenant compte des incertitudes expérimentales, l'échange d'ions est dû exclusivement à un 1 K^+ pour 1 Cs^+. La CEC théorique est quasiment atteinte (Q_{max}=3.0 mmol/g et $CEC_{théo}$=3.26 mmol/g).

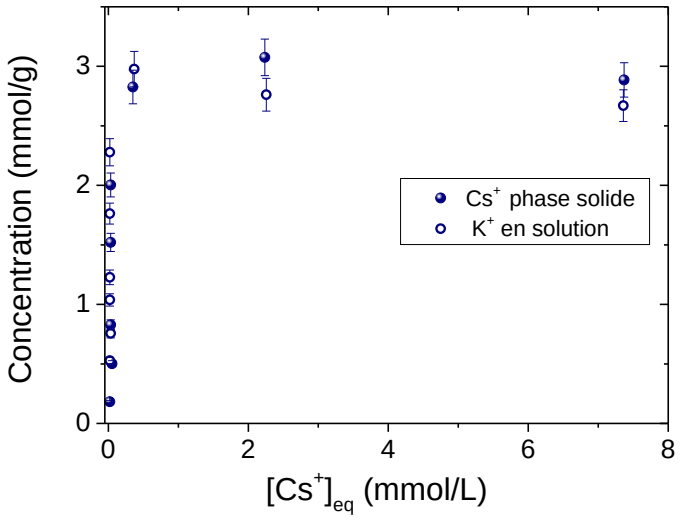


Figure 16 : Isotherme de sorption du ferrocyanure K/Cu de C. Delchet réalisée dans de l'eau pure, m/V = 1g/L et $[Cs^+]_i$ = 0 à 10 mmol/L [31]

- ***Performances des ferrocyanures K/Ni et K/Cu dans des milieux complexes***

Mimura et al. ont étudié l'effet de la présence de cations compétiteurs sur la sorption du Cs en milieu radioactif (en présence de concentrations traces en ^{134}Cs) sur un ferrocyanure K/Ni stœchiométrique $K_2NiFe(CN)_6$ [36]. Les cations tels que Na^+, K^+, NH_4^+ et Ca^{2+} ont été étudiés séparément en utilisant des concentrations variant de 10^{-4} à 5 mol/L. Dans ce cas précis, c'est la mesure du coefficient de distribution, $K_{d,Cs}$, qu'il faut suivre. Le $K_{d,Cs}$ est le ratio entre le Cs capté dans le solide et le Cs restant en solution à l'équilibre moyennant le facteur multiplicatif V/m pour exprimer le K_d en mL/g (voir Eq. 5).

$$K_{d,Cs} = \frac{\overline{[Cs]}}{[Cs]_{eq}} \times \frac{V}{m} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

En présence de concentrations traces en Cs, le K_d est constant. Si une espèce compétitrice est ajoutée à la solution, alors cette valeur tendra à diminuer plus ou moins selon l'effet compétitif de l'espèce.

Les résultats de Mimura et al. ont montrés que les cations Na^+ et Ca^{2+} avaient peu, voire pas du tout, d'effet compétitif avec le Cs^+. En effet, les valeurs de K_d obtenues restent supérieures à 10^5 mL/g. En revanche, l'ajout de NH_4^+ ou de K^+ en solution perturbe la sorption du Cs^+ et tend à faire diminuer la valeur de K_d. Ces résultats sont reportés sur la Figure 17.

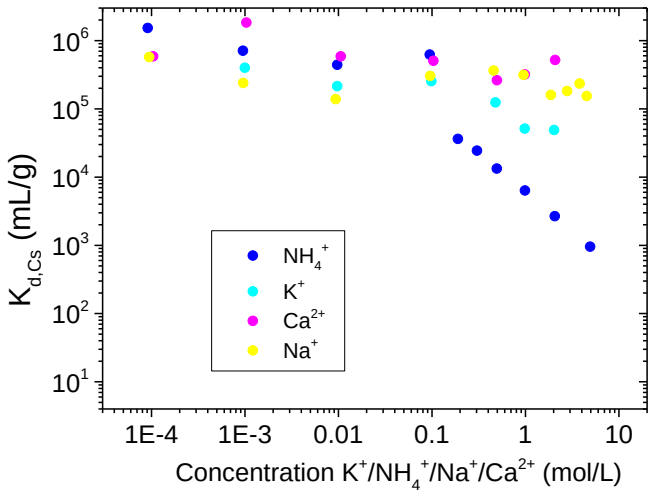


Figure 17 : Effets compétitifs des ions K^+, NH_4^+, Na^+ et Ca^{2+} sur un ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ réalisés avec une concentration trace en ^{134}Cs (7.5×10^{-5} mol/L) et un ratio m/V = 10 g/L [36]

L'effet du pH de la solution a également été étudié par Mimura et al. [36]. Aux pH acides, pH < 3, le $K_{d,Cs}$ diminue et devient inférieur à 10^5 mL/g. En revanche, la sorption du Cs est meilleure pour des pH basiques de l'ordre de 9 ($K_{d,Cs}$ supérieur à 10^5 mL/g). Mimura et al. expliquent ce résultat comme étant l'effet de la compétition des protons aux pH acides, cet effet étant beaucoup moins marqué aux pH basiques.

Lee et al. [52] ont mis en évidence l'effet compétitif de la présence de Mg^{2+} en solution sur un ferrocyanure mixte $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$, $3.5H_2O$. Ils ont observé que la capacité maximale d'un tel composé était proche de la CEC théorique ($CEC_{théo}$= 2.63 mmol/g et Q_{max}=2.25 mmol/g). Cependant, en présence de Mg^{2+} (sous forme nitrate) à une concentration de 0.82 mol/L, la capacité maximale expérimentale diminue et vaut 2.04 mmol/g. Les auteurs concluent alors que les ions Mg^{2+} ont occupés une partie des sites disponibles à la place du Cs^+. Différents essais de sorption dans différents milieux ont également été menés par ces mêmes auteurs en présence de traces de ^{133}Cs. Les résultats sont reportés dans le Tableau 7. Ces résultats mettent en évidence la performance du ferrocyanure dans des solutions fortement salines (solution B) avec un K_d de 1.1×10^5 mL/g et de l'effet compétitif des protons par la mesure du pH initial et final (c'est-à-dire après l'incorporation du Cs^+). Une perte de masse de l'ordre de 7 à 20% a été observée pour les solutions à pH < 3. Les auteurs expliquent l'instabilité du ferrocyanure dans ces conditions extrêmes par une dégradation du réseau cristallin. Loos-Neskovic et al.

[50] apportent une explication complémentaire à ce phénomène par des mesures Infra-Rouge et DRX d'un ferrocyanure K/Cu en solution acide (HNO_3 0.1 M). Ils ont mis en évidence une oxydation du fer au degré d'oxydation +III et une destruction suivie d'une restructuration du réseau cristallin. La compréhension de l'échange d'ions aux pH < 3 est complexe. Loos-Neskovic et al. concluent que le processus d'échange d'ions dans ces conditions acides est dû à la décomposition et à une précipitation de phase du réseau cristallin mais également par un échange H^+/Cs^+.

Tableau 7 : Mesures de K_d dans différentes solutions pour un ferrocyanure mixte K/Cu ($[Cs]_i$ = 3.8x10^{-6} mol/L, m/V=2.5 g/L) [52]

Solution	A	B	C	D	Effet combiné			H
	$Fe(NO_3)_3$ 0.018 M	$NaNO_3$ 5 M	$Mg(NO_3)_2$ 0.82 M	HNO_3 0.2 M	A+D	B+D	A+B+D	Eau pure
K_d (mL/g)	9.6×10^4	1.1×10^5	9.7×10^4	1.7×10^5	7.7×10^4	5.9×10^3	3.2×10^3	5.8×10^4
pH initial	2.28	4.22	5.20	0.90	0.88	0.40	0.35	6.40
pH final	2.28	7.32	6.98	0.90	0.88	0.40	0.35	8.52

La capacité d'échange d'ions d'un ferrocyanure dépend très fortement de sa composition mais également des conditions opératoires qui ont été mises en œuvre pour effectuer les mesures de sorption. C'est pourquoi, une comparaison directe entre tous ces résultats ne serait pas pertinente. L'effet de la présence de cations compétiteurs sur la sorption du Cs^+ reste néanmoins commun à tous ces ferrocyanures.

Les ferrocyanures massifs sont constitués de cristallites, de taille nanométrique (8-40 nm) amassées en agrégats plus gros. Sous forme agglomérée, il est alors possible d'obtenir des ferrocyanures de taille micrométrique. Cependant, cette forme reste inexploitable pour une application en colonne. C'est pourquoi le paragraphe qui suit présente une mise en forme des ferrocyanures sur support poreux pour un emploi en colonne.

1.3. Les ABP supportés pour un emploi en colonne

La sorption du césium à partir d'ABP supportés est étudiée depuis les années 60. De nombreuses matrices solides ont été utilisées comme supports, c'est le cas des résines organiques [53-55], des supports de silices [56-58], des supports métal-oxyde [59, 60], des zéolithes[61, 62], des fibres de verre[63], de la biomasse [64-67] et du carbone [68, 69]. Dans cette section, nous présenterons plus spécifiquement les deux matériaux étudiés dans cette thèse, à savoir le T35 et le S202.

1.3.1. Termoxid 35

Le T35 est un adsorbant minéral commercial de forme sphérique et de taille moyenne de 630 µm. Cet adsorbant est composé d'un ferrocyanure mixte K/Ni imprégné sur une matrice

$Zr(OH)_4$. Le T35 a été développé dans le but de disposer d'un matériau minéral, sélectif du césium, et capable de résister aux variations de pH des effluents radioactifs, souvent très basiques (pH>8) et contenant de fortes concentrations en sels. Le T35 est obtenu par une voie sol-gel [60] ce qui lui confère une très bonne résistance mécanique. Les propriétés physico-chimiques du T35 sont regroupées dans le Tableau 8. La taille des grains de T35 et sa bonne résistance mécanique permettent une utilisation en colonne optimale.

Sharygin et al. [10] ont montré que la structure du ferrocyanure K/Ni ainsi formé était cubique à face centrée. Les ions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ et Ni^{2+} forment le réseau cristallin tandis que les ions K^+ se situent dans les centres des mailles cubiques, compensant la charge négative.

Les cristaux de ferrocyanure de K/Ni ont une taille d'environ 54 Å et sont dispersés dans les pores de l'oxyde de zirconium. Des mesures complémentaires (ATG et BET) ont permis de déterminer le volume poreux du T35 à environ 0,35-0,40 cm^3/g [10].

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques principales du T35 [10]

TERMOXID 35	
Apparence	Granulés sphériques de couleur vert foncé
Composition	(%mass)
• **Oxyde de Zirconium** • **Eau** • **Ferrocyanure de nickel/potassium**	32-35 37-40 25-31
Taille des grains (mm)	0.4-1
Fraction efficace (%mass)	> 97%
Masse volumique (kg/L)	1,07-1,11
Capacité d'échange à pH=6,5-7 (mol/kg)	0,45-0,55

- ***Performances en batch***

Sharygin et al. [10] ont effectué des mesures de sorption du ^{133}Cs apporté par du chlorure de césium (CsCl) dans une gamme de concentration allant de 0.01 à 2 mmol/L et en présence de ^{137}Cs. Un sel de fond a été ajouté (0.10 <[NaCl]< 2 mol/L) et le pH, variant entre 6 et 10, a été fixé avec une solution tampon de borate. La concentration en solide dans le batch est de 2,5 g/L. Le temps de contact est de 20 jours au cours desquels la suspension est agitée périodiquement à 25°C. Quelques résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 18 et la Figure 19.

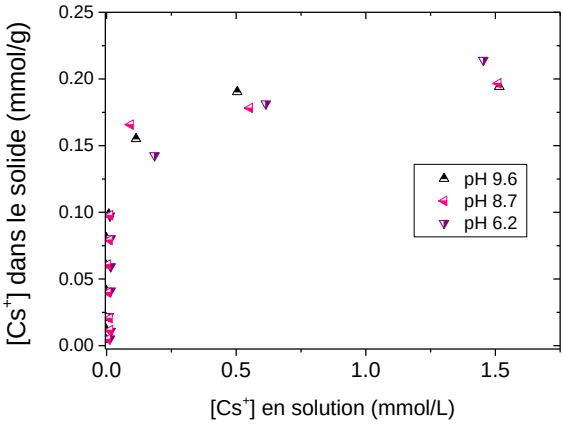


Figure 18 : Isothermes de sorption du Cs sur le T35 en présence de 1 mol/L de NaCl et à différents pH

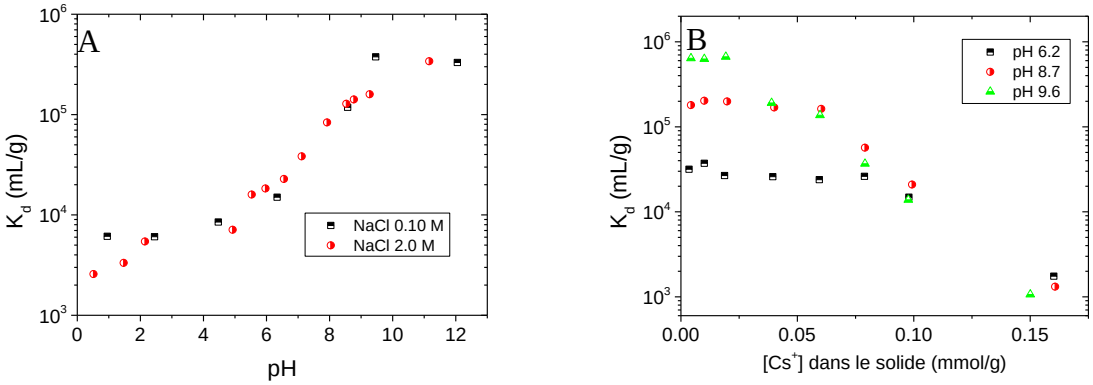


Figure 19 : A- Evolution du K_d en fonction du pH et différentes concentrations en NaCl. B- Evolution du K_d en fonction de la concentration en Cs dans le solide pour différents pH

Ces travaux, ajoutés aux travaux de Sharygin et al. (2003) [70] , ont conduit aux conclusions suivantes :

- La capacité de sorption est maximale pour 7,5<pH<11 et est d'environ 0,20 mmol/g ;
- La sorption du Cs est irréversible ;
- La présence de cations en compétition influe sur les capacités de sorption selon l'ordre suivant : $Na^+ < K^+ < NH_4^+$;
- Influence du proton sur les performances de sorption (K_d diminue quand le pH diminue).

- ***Performances en colonne***

Des études de décontamination sur colonne garnie de T35 ont été menées par Sharigyn et al. [71]. Deux types d'effluent ont été testés :

- Un effluent de composition complexe (forte salinité $[Na^+]$ > 10 g/L et pH=11,3) et dont la radioactivité est due à 98% à la présence de ^{137}Cs. Cet effluent a circulé le long de la colonne à un débit de 10 volumes de lit par heure. Le facteur de décontamination

(FD) moyen du ^{137}Cs a été de 807 ($FD = \frac{activité\ initiale\ en\ Cs}{activité\ finale}$) pour 3300 volumes de colonne passés.

- Un effluent contenant des composés boratés tels que BO_3 à 31,58 g/L et de salinité équivalente à 180 g/L à pH=10,2, et contenant d'autres espèces radioactives telles que le ^{60}Co et ^{54}Mn. Le débit de circulation a été fixé à 4-4,8 volumes de lit par heure. Au bout de 720 volumes de colonne, l'activité est passée de 140.10^4 à $7,4.10^4$ Bq/L. L'activité résiduelle est due principalement à la présence du cobalt, non retenu par le T35.

Ces deux essais ont permis d'affirmer que le T35 possède une bonne résistance mécanique et permet une bonne utilisation en colonne. Le fabricant préconise un débit de traitement compris entre 10 et 30 volumes de lit par heure. De plus, au cours de la décontamination, aucune dégradation radiochimique du T35 n'a été constatée.

Ces résultats sur le T35 permettent de conclure sur la qualité du matériau et son efficacité lors de l'emploi en colonne. Cependant, aucune information concernant le phénomène d'échange d'ions n'est détaillée. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés d'échange d'ions pour pouvoir modéliser la sorption du césium sur ce matériau.

1.3.2. Sorbmatech 202

Ce matériau a été développé au laboratoire. Le S202 est un matériau hybride à base de nanoparticules de ferrocyanure mixtes potassium/cuivre immobilisées sur une matrice silice poreuse. L'élaboration de ce type de matériau est née dans les années 90 avec notamment Loos-Neskovic et al. [57] qui proposent de recouvrir la surface d'une silice avec un composé polymère (polyéthyleneimine PEI) avant l'imprégnation de ferrocyanure. Cette procédure permet de protéger la surface de la silice des réactions chimiques éventuelles et favorise la reproductibilité de la synthèse. La deuxième étape consiste à faire croître des nanoparticules de ferrocyanure K/Cu dans le réseau poreux de la silice. Le schéma de la Figure 20 représente les différentes étapes de synthèse du S202.

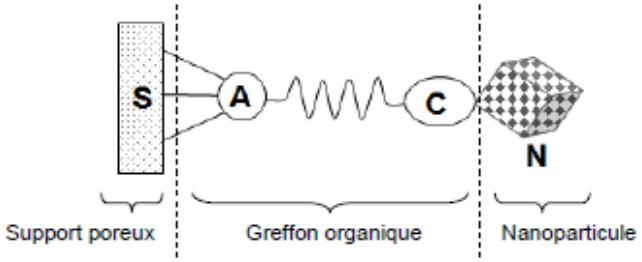


Figure 20 : Structure du S202 [31]

S : **S**upport poreux
A : Point d'**A**ncrage du greffon organique
C : **C**omplexe permettant ensuite la croissance des nanoparticules
N : **N**anoparticule de ferrocyanure

Les études sur la synthèse d'ABP supportés se sont poursuivies notamment avec le travail de thèse de C. Delchet [31, 72]. Dans cette thèse, des nano-hybrides de ferricyanures ont été synthétisés sur différents supports basés sur de la silice : une silice méso-structurée type SBA-15 [73] et des billes de verre poreux. Ce choix de support provient de la forte réactivité de surface de la silice. En effet, la silice est constituée de groupements silane (Si-O-Si) et de groupement silanol en surface (Si-OH). Ces derniers sont sources d'interactions et de réactions chimiques (greffage) entre la surface de la silice et des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. De plus, les composés de silice sont compatibles avec les filières de conditionnement des déchets radioactifs et plus particulièrement le procédé de vitrification.

- ***Comparaison ABP massifs et ABP supportés***

Dans sa thèse, C. Delchet compare des ferricyanures massifs types $M_3[Fe(CN)_6]_2$ (M étant du cobalt du nickel ou du cuivre) avec ces mêmes ferricyanures imprégnés dans des billes de verre mésoporeuses notées PG. Ces billes de verre de taille micrométrique (200-500µm) ont été fournies par le fabricant Vitrabio. Un tableau comparatif des taux d'incorporation de nanoparticules est reporté ci-dessous (Tableau 9).

Tableau 9 : Comparaison du taux d'incorporation des différents ferricyanures imprégnés sur une même matrice PG-py[2]

Ferricyanure@PG	CuFC@PG-py	CoFC@PG-py	NiFC@PG-py
Quantité de nanoparticules (%mass)	6.2	2.6	6.1
Q_{max} (mmol/(g de nanoparticules))	1.93	1.05	1.07

La quantité de nanoparticules évolue selon Co < Ni ≤ Cu, respectant l'ordre d'électronégativité. En effet, le cuivre plus électronégatif que le nickel et que le cobalt sera plus susceptible d'attirer les électrons du doublet non liant de l'azote présent sur le greffon – pyridine. Par conséquent, la formation de la liaison chimique serait plus favorable entre le cuivre et l'azote impliquant alors la croissance d'un plus grand nombre de nanoparticules.

C. Delchet compare également de manière qualitative les cinétiques de sorption obtenues pour un massif CoFC et un hybride CoFC@PG-py. Il apparait alors que la cinétique est nettement plus rapide (de l'ordre de quelques heures) dans le cas du matériau hybride que pour le matériau massif (4 jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique). Ceci est dû notamment à la disparition de l'étape de diffusion dans le matériau retardant la cinétique dans le cas des matériaux massifs.

Concernant les performances de sorption de ces matériaux hybrides, il s'avère que la présence des ABP sous forme de nanoparticules améliore nettement les capacités de sorption. En effet, comme le montre la Figure 21, la capacité maximale de sorption obtenue dans le cas de

[2] PG-py : Les billes de verre ont été fonctionnalisées avec un greffon pyridine

CoFC@PG-py ramené par gramme de nanoparticules est significativement bien supérieure à celle obtenue pour le matériau massif.

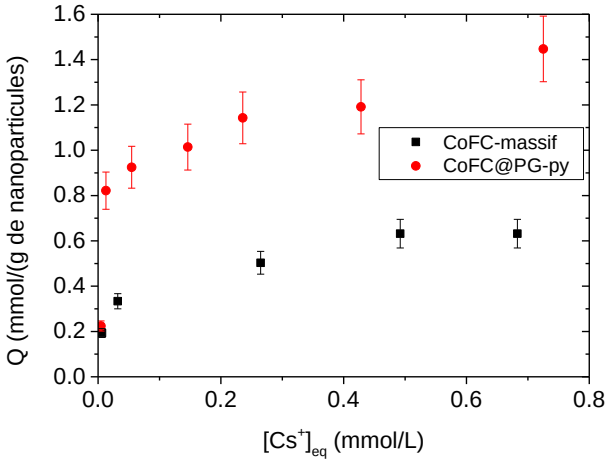


Figure 21 : Isothermes CoFC-massif et CoFC@PG-py réalisées avec un ratio m/V = 0.5 g/L pour différentes concentration en $CsNO_3$ en eau pure agitées pendant 24h

L'effet de la nature du greffon a également été étudié au travers de deux protocoles de greffage : le protocole de greffage de la pyridine [74] qui est reporté sur la Figure 22 , et le protocole dit de « click chemistry » [75] qui est reporté sur la Figure 23.

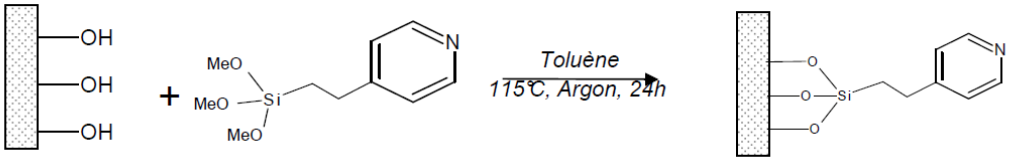


Figure 22 : Protocole de greffage de la pyridine

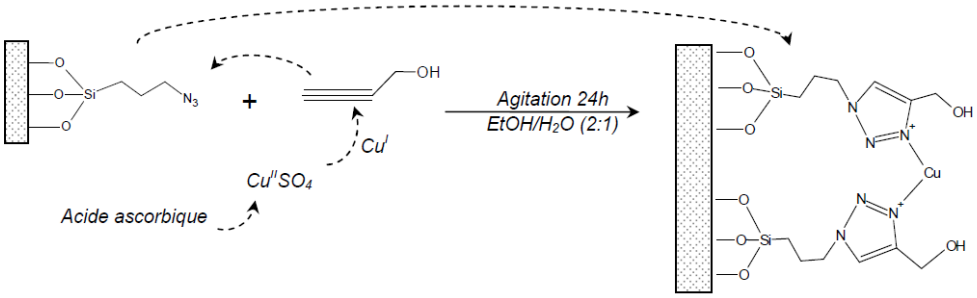


Figure 23 : Protocole de greffage de la réaction « Click »

Les ferricyanures de cuivre et de cobalt synthétisés avec le greffon pyridine et « click » ont été comparés deux à deux. Les résultats des tests de sorption sur les deux paires d'hybrides ainsi obtenus (CoFC@PG-py/CoFC@PG-ck et CuFC@PG-py/CuFC@PG-ck) n'ont montré aucune différence concernant leurs propriétés de sorption vis-à-vis du césium. Ainsi quelle

que soit la nature du greffon utilisé, les propriétés de sorption semblent être uniquement liées à la nature de l'ABP utilisé.

L'intérêt d'un tel matériau a été démontré à échelle laboratoire. Fort de ces résultats, un nouveau matériau issu d'un nouveau protocole de synthèse a été mis au point : le S202.

- ***Optimisation de la synthèse***

Comme il a été dit précédemment, le S202 est issu des travaux de C. Delchet mais sa méthode de synthèse a été optimisée dans le but d'une production industrielle de ce matériau mais également dans le but d'un emploi en colonne. L'objectif étant de minimiser les coûts de production et les risques chimiques liés à l'utilisation de produits CMR (Cancérigène mutagène Reprotoxique) ou type BTX (Benzène Toluène Xylène).

Tout d'abord le choix du support s'est porté sur une silice commerciale (Sigma-Aldrich Silica-gel 35-60 mesh ref : 236802) de taille comprise entre 250 et 500 µm, idéal pour un emploi en colonne.

Ensuite, le greffage initialement fait dans le toluène se fait dans de l'éthanol absolu. Le greffon utilisé est le 3-aminoprolytriethoxysilane (3-APTES CAS : 919-30-2). Le schéma du greffage est présenté sur la Figure 24.

Les taux de greffage alors obtenus pour le S202 sont nettement plus bas que pour un greffage dans le toluène, du fait notamment que l'éthanol contient une infime quantité d'eau pouvant induire une polymérisation du greffon, mais ces taux sont suffisants pour la croissance de nanoparticules.

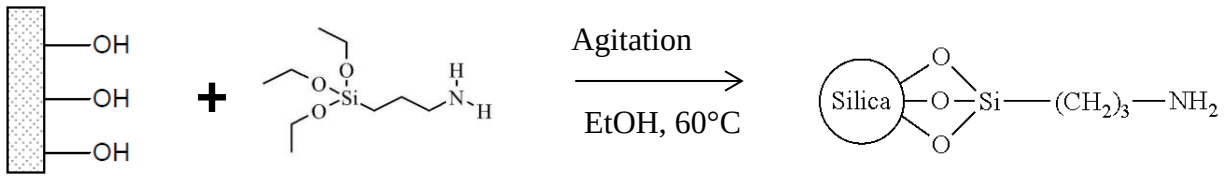


Figure 24 : Protocole de greffage de l'APTES sur la silice

Et pour finir, le choix de l'ABP utilisé pour ce matériau découle des différentes conclusions faites dans cette partie à savoir :

- Le ferrocyanure offre de meilleures performances vis-à-vis du Cs que le ferricyanure ;
- L'électronégativité du cuivre permet un meilleur couplage avec l'azote du greffon ;
- Le ferrocyanure mixte K/Cu offre une capacité de sorption expérimentale proche de la CEC théorique.

Ainsi le ferrocyanure mixte K/Cu a été choisi comme matériau sélectif pour le césium.

La méthode de croissance des nanoparticules est toutefois similaire à celle employée par C. Delchet. Il s'agit de mettre en contact dans un premier temps le solide greffé avec une

solution aqueuse de cuivre. Puis de rincer avant de mettre le solide dans la solution aqueuse contenant le ferrocyanure de potassium. Ces deux étapes constituent un cycle d'imprégnation. Le S202 sera alors synthétisé après avoir répété ce cycle 3 fois. La méthode de synthèse du S202 et les caractérisations associées seront plus largement détaillées dans le chapitre 5.

2. THEORIE DE L'ECHANGE D'IONS

Un échange d'ions se caractérise par un processus cinétique et par un équilibre thermodynamique. Plusieurs formalismes d'écriture permettent de décrire l'équilibre thermodynamique. Ces formalismes ainsi que la variation de la sélectivité seront présentés dans cette partie, après quoi, les raisons du choix du modèle seront explicitées. Dans un second temps, les processus d'échange d'ions appliqués à un écoulement en colonne seront présentés. Pour finir, les aspects hydrodynamique et hydrocinétique seront abordés.

2.1. Thermodynamique de l'échange d'ions

Par définition, un échangeur ionique est un matériau solide et insoluble à l'intérieur duquel des ions échangeables se situent. L'équation d'un échange d'ions monovalents entre une espèce A en solution et une espèce B initialement dans le matériau s'écrit :

$$\boldsymbol{A + \overline{B} \leftrightarrow \overline{A} + B} \qquad \textbf{Eq. 6}$$

La barre signifie que l'ion est en phase solide.

A l'équilibre thermodynamique, la concentration en ion A retenu par le solide, est calculée par le bilan de matière suivant :

$$\boldsymbol{Q_A = \frac{V}{m}(C_{A,0} - C_A)} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

Avec Q_A la quantité d'ions A sorbés (mol.kg^{-1}), V le volume de la suspension (L), $C_{A,0}$ la concentration initiale en soluté (mol.L^{-1}), C_A la concentration en A à l'équilibre avec le solide (mol.L^{-1}), m la masse d'adsorbant (kg).

Le coefficient de distribution, K_d (L.kg^{-1}) est défini par la formule suivante :

$$\boldsymbol{K_d = \frac{Q_A}{C_A}} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

Le coefficient de distribution permet de qualifier l'affinité du matériau par rapport à un soluté.

La loi d'action des masses appliquée à la réaction Eq. 6 s'écrit :

$$\boldsymbol{K^{B/A} = \frac{\overline{(A)} \cdot (B)}{(A) \cdot \overline{(B)}} = e^{-\frac{\Delta G°}{RT}}} \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Avec entre parenthèses, les activités des ions. La constante thermodynamique de l'échange $K^{B/A}$ ne dépend que de la température et ne varie pas au cours de l'échange.

En remplaçant les activités par leur définition, la constante thermodynamique s'écrit :

$$\boldsymbol{K^{B/A} = \frac{\overline{[A]} \cdot \overline{\gamma_a} \cdot [B] \cdot \gamma_b}{[A] \cdot \gamma_a \cdot \overline{[B]} \cdot \overline{\gamma_b}}} \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Avec, entre crochets, les concentrations, γ_i et $\overline{\gamma_i}$ étant les coefficients d'activité de l'espèce i en solution et en phase solide respectivement.

En phase aqueuse, les coefficients d'activité des ions sont facilement calculables avec des modèles adaptés selon la force ionique de la solution. Ainsi, les modèles de *Davies* ou *truncated Davies* et *B-dot* pourront être employés selon les milieux utilisés dans le cadre de l'étude. Ces modèles dérivent de l'équation de *Debye et Hückel* utilisée pour des solutions diluées [76, 77]. Dans l'eau pure et l'eau douce, c'est le modèle de *Davies* qui sera employé. Ce modèle peut prendre en compte des solutions avec des forces ioniques allant jusqu'à 0.5 mol/L. Le modèle *B-dot* sera utilisé lors des essais en eau de mer puisqu'il permet de calculer des coefficients d'activité dans des solutions ayant des forces ioniques jusqu'à 3 mol/L avec NaCl comme sel dominant.

La force ionique d'une solution se calcule selon l'Eq. 11 avec z_i la charge de l'ion i et C_i sa concentration en molalité. Les trois modèles sont reportés en Eq. 12, Eq. 13 et Eq. 14. Les paramètres empiriques A et B valent respectivement 0.5114 et 0.3288 $Å^{-1}$. Le paramètre $\dot{B}$ dans l'expression de B-dot dépend de la température. A 25°C, ce paramètre vaut 0.0410. Le paramètre r_i est le rayon ionique de l'ion considéré en Å.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i C_i z_i^2 \qquad \textbf{Eq. 11}$$

$$\textbf{Debye et Hückel} \quad \log(\gamma_i) = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + r_i B \sqrt{I}} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

$$\textbf{Davies} \quad \log(\gamma_i) = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \qquad \textbf{Eq. 13}$$

$$B - dot \quad \log(\gamma_i) = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + r_i B \sqrt{I}} + \dot{B} I \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Ces modèles bien qu'empiriques sont bien connus et très utilisés pour les calculs de coefficients d'activité en solution. Cependant, le coefficient d'activité d'une espèce en phase solide n'est pour l'heure par encore bien défini. Des modèles existent et sont bien référencés dans la thèse de F. Gressier [8] mais ne seront pas utilisés dans le cadre de cette étude.

De ce fait, le calcul à proprement dit de la constante thermodynamique d'échange d'ions ne peut se faire directement. C'est dans ce contexte que plusieurs formalismes d'écriture ont vu le jour et permettent indirectement, par le calcul d'un coefficient de sélectivité, de remonter à la valeur thermodynamique de la constante d'échange d'ions selon ce même formalisme. Trois formalismes sont détaillés dans la partie suivante. Il s'agit des formalismes de Vanselow, Gapon et Gaines-Thomas.

2.1.1. Approche par le calcul du coefficient de sélectivité

- ***Formalisme de Vanselow***

Considérons un échangeur ionique contenant initialement un ion A^{Za+} et une solution contenant l'ion B^{Zb+}. L'équation d'échange d'ions selon Vanselow [78] s'écrit :

$$z_b A^{z_a+} + z_a \overline{B^{z_b+}} \leftrightarrow z_b \overline{A^{z_a+}} + z_a B^{z_b+} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

L'application de la loi d'action des masses à cette réaction selon le formalisme de Vanselow (indice « v ») permet d'exprimer la constante $K_v^{B/A}$ qui ne dépend que de la température (Eq. 16).

$$K_v^{B/A} = \frac{(\overline{A^{z_a+}})^{z_b} \cdot (B^{z_b+})^{z_a}}{(A^{z_a+})^{z_b} \cdot (\overline{B^{z_b+}})^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Comme il a été dit précédemment, l'activité d'ions en phase solide ne peut être calculée qu'à l'aide de modèles complexes. C'est pour cette raison que Vanselow propose de passer par le calcul des fractions molaires en ions en phase solide, notées $\overline{X_A}$ et $\overline{X_B}$, et ainsi de calculer le coefficient de sélectivité $K_{v,S}^{B/A}$ qui est défini selon :

$$K_{v,S}^{B/A} = \frac{\overline{X}_A{}^{z_b} \cdot (B^{z_b+})^{z_a}}{(A^{z_a+})^{z_b} \cdot \overline{X}_B{}^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Avec par définition :

$$\overline{X_A} = \frac{\overline{[A]}}{\overline{[A]} + \overline{[B]}} \; ; \; \overline{X_B} = \frac{\overline{[B]}}{\overline{[A]} + \overline{[B]}} \qquad \textbf{Eq. 18}$$

Où les concentrations sont exprimées en mol/g.

Il est important de noter ici que dans le cas d'échange monovalent/monovalent, le dénominateur est égale à la CEC en eq/g, et alors $\overline{X_A} + \overline{X_B}$=1. Or, dans le cas d'un échange monovalent/divalent par exemple, ce ne sera plus vrai puisque la concentration reste exprimée en mol/g. C'est la différence qu'il y a avec le formalisme de Gaines-Thomas où les concentrations sont en eq/g.

Le coefficient de sélectivité est relié à la constante thermodynamique de l'échange selon :

$$K_v^{B/A} = K_{v,S}^{B/A} \times \frac{\overline{\gamma_a}^{z_b}}{\overline{\gamma_b}^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

Par la suite, il est possible de remonter à la constante thermodynamique de l'échange par intégration graphique de la courbe : $\ln(K_{v,S}^{B/A}) = f(\overline{E}_A)$ entre 0 et 1 (méthode initialement proposée par Argersinger et al. ([79])) avec $\overline{E}_B$ la fraction équivalente en ion B (cf. Eq. 22) :

$$\ln(K_v^{B/A}) = \int_0^1 \ln\left(K_{v,S}^{B/A}\right) d\overline{E}_A \qquad \textbf{Eq. 20}$$

- ***Formalisme de Gaines-Thomas***

Pour ce formalisme, la réaction d'échange d'ions s'écrit comme pour le formalisme de Vanselow:

$$z_b A^{z_a+} + z_a \overline{B^{z_b+}} \leftrightarrow z_b \overline{A^{z_a+}} + z_a B^{z_b+} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

Le coefficient de sélectivité selon le formalisme de Gaines-Thomas (indice « GT ») [80] $K_{GT,S}^{B/A}$ s'écrit :

$$K_{GT,S}^{B/A} = \frac{\overline{E}_A{}^{z_b} \cdot (B^{z_b+})^{z_a}}{(A^{z_a+})^{z_b} \cdot \overline{E}_B{}^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 21}$$

La différence avec le formalisme de Vanselow est l'introduction de fraction équivalente pour le calcul de la constante de sélectivité. Les fractions équivalentes $\overline{E_i}$ sont calculées selon l'Eq. 22 et représentent la fraction de la capacité d'échange du solide qui est occupée par l'ion i.

$$\overline{E_A} = \frac{\overline{[A]}}{CEC} \; ; \; \overline{E_B} = \frac{\overline{[B]}}{CEC} \qquad \textbf{Eq. 22}$$

Les concentrations et la CEC sont en eq/g.

Le coefficient de sélectivité est relié de la même manière à la constante thermodynamique selon l'Eq. 23.

$$K_{GT}^{B/A} = K_{GT,s}^{B/A} \times \frac{\overline{\gamma_a}^{z_b}}{\overline{\gamma_b}^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 23}$$

La constante thermodynamique de l'échange peut être calculée graphiquement par intégration de la courbe $\ln(K_{GT,s}^{B/A}) = f(\overline{E}_B)$ et de la différence de charge entre l'ion A et B :

$$\ln\left(K_{GT}^{B/A}\right) = (z_A - z_B) + \int_0^1 \ln\left(K_{GT,s}^{B/A}\right) d\overline{E}_A \qquad \textbf{Eq. 24}$$

- ***Formalisme de Gapon***

L'équation de l'échange d'ions, dans ce formalisme, est la suivante :

$$\frac{1}{z_a} A^{z_b} + \overline{B_{1/z_b}} \leftrightarrow \overline{A_{1/z_a}} + \frac{1}{z_b} B^{z_b} \qquad \textbf{Eq. 25}$$

La particularité du modèle de Gapon [81] est de ramener les échanges à un seul site d'échange fixé sur le solide et de considérer la fraction molaire d'un site lié à $1/z_b$ ion B^{zb}. Cette fraction molaire de site est numériquement égale à la fraction équivalente de B dans le solide ($\overline{E_B}$).

L'application de la loi d'action des masses dans le formalisme de Gapon donne :

$$K_{G,s}^{B/A} = \frac{\overline{E}_A \cdot (B^{z_b+})^{1/z_b}}{(A^{z_a+})^{1/z_a} \cdot \overline{E}_B} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Et toujours reliée à la constante thermodynamique selon le formalisme utilisé :

$$K_G^{B/A} = K_{G,s}^{B/A} \times \frac{\overline{\gamma_a}^{z_b}}{\overline{\gamma_b}^{z_a}} \qquad \textbf{Eq. 27}$$

Ce modèle utilise des fractions équivalentes mais à la différence du formalisme de Gaines-Thomas, il n'y a pas de puissance sur les fractions équivalentes des ions sorbés dans le calcul du coefficient de sélectivité. La constante thermodynamique peut être calculée par intégration graphique selon :

$$\ln\left(K_G^{B/A}\right) = \int_0^1 \ln\left(K_{G,s}^{B/A}\right) d\overline{E}_A \qquad \textbf{Eq. 28}$$

2.1.2. Choix du modèle

Les modèles de Gapon et Gaines-Thomas utilisent les fractions équivalentes en ions dans le solide ce qui permet d'une part : de comprendre directement la proportion des sites occupés (une fraction équivalente en ion A de 0.5 signifie que 50% des sites sont occupés) et d'autre part, d'avoir accès directement à la constante thermodynamique du formalisme par intégration graphique du coefficient de sélectivité en fonction de la fraction équivalente en ions sorbés.

Cependant, dans le cas des REI utilisé par EDF pour décontaminer les eaux des circuits primaires et secondaires des REP, c'est le formalisme de Vanselow qui est utilisé dans les modèles. Dans un souci d'homogénéité, il sera alors plus judicieux d'employer le formalisme de Vanselow pour les calculs d'échanges ioniques.

Il est intéressant de noter que les coefficients de sélectivité sont des propriétés additives. Ainsi, par exemple l'espèce X^{n+} pouvant également s'échanger avec B est reliée à l'échange B/A selon :

$$\boldsymbol{X^{n+} + n\overline{B} \leftrightarrow \overline{X} + nB} \qquad \textbf{Eq. 29}$$

$$\boldsymbol{X^{n+} + n\overline{A} \leftrightarrow \overline{X} + nA}$$

$$\boldsymbol{K_{v,s}^{X/B} = \frac{\left(K_{v,s}^{B/A}\right)^{n}}{K_{v,s}^{X/A}}} \qquad \textbf{Eq. 30}$$

2.2. L'échange ionique en batch

En batch, l'équilibre thermodynamique d'un échange d'ions n'est atteint qu'une fois l'étape limitante de la réaction finie. Ainsi, la réaction peut être limitée par deux processus principaux : limitation par la réaction chimique, on parlera alors de régime chimique, ou bien limitation par le transfert de matière et on parlera alors de régime physique.

2.2.1. Mécanisme de l'échange d'ions

Sur la Figure 25 sont schématisées les différentes étapes de la migration du soluté, à proximité de l'adsorbant, vers la surface du solide. Trois zones sont définies : l'eau intergrain, où les concentrations sont localement homogènes, la couche de Nernst d'épaisseur δ et la zone interne du solide. Dans la couche de Nernst, un gradient de concentration peut exister entre les deux frontières de la zone : la frontière avec l'eau intergrain et la frontière avec le solide. Deux phénomènes de transfert sont à distinguer : le transfert externe (**1**, **2** et **6**) et le transfert interne ou intra particulaire (**3** et **5**). L'étape **4** correspond à la réaction d'adsorption/désorption ou à la réaction d'échange d'ions. La cinétique globale de la réaction de sorption sera alors contrôlée par l'étape limitante du processus. Les modèles présentés ci-après sont valables pour des particules sphériques.

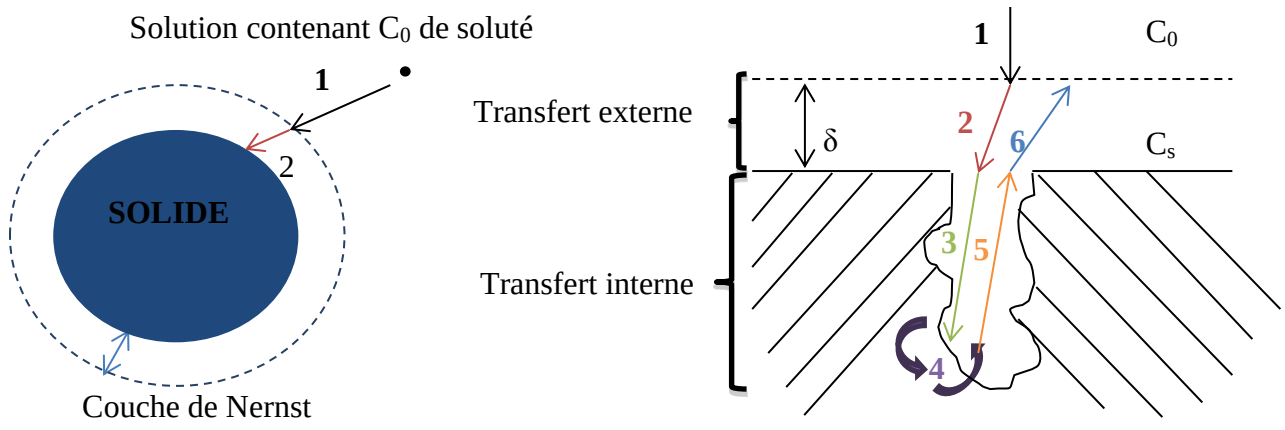


Figure 25 : Schéma de la diffusion d'un soluté depuis la solution jusque dans les pores du solide

2.2.2. Cinétique contrôlée par la chimie

Considérons notre système adsorbant/soluté comme un réacteur fermé parfaitement agité. Considérons également comme négligeable l'étape de désorption (cas des ferrocyanures pour le Cs). La cinétique de la réaction chimique (étape 4) de l'Eq. 6 s'écrit dans le sens de la consommation en A [82, 83]:

$$\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -k_1 C_A Q_B \cdot \frac{m}{V} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

Avec n_A la quantité en A en mol, k_1 la constante cinétique d'échange d'ions en L/mol/s, Q_B la concentration en B dans le solide mol/g et C_A la concentration en A en solution en mol/L.

Et dans le sens de la formation de $\bar{A}$:

$$\frac{1}{V}\frac{d\overline{n_A}}{dt} = k_1 C_A Q_B \cdot \frac{m}{V} \qquad \textbf{Eq. 32}$$

Avec $\frac{1}{V}\frac{d\overline{n_A}}{dt} = \frac{dQ_A}{dt} \cdot \frac{m}{V}$ et $Q_B = (Q_{max} - Q_A)$ l'Eq. 32 devient :

$$\frac{dQ_A}{dt} = k_1 C_A (Q_{max} - Q_A) \qquad \textbf{Eq. 33}$$

En divisant par Q_{max} et en intégrant entre 0 et l'infini, l'Eq. 33 donne :

$$\ln\left(1 - \frac{Q_A}{Q_{max}}\right) = k_1 C_A t \qquad \textbf{Eq. 34}$$

L'expression de la cinétique ainsi obtenue est dite du premier ordre.

Expérimentalement, ce sont les équations du pseudo premier ordre et pseudo second ordre qui sont utilisées. En effet, elles permettent une interprétation graphique simple.

Ce sont les travaux de Ho et McKay [84] qui font encore référence aujourd'hui pour l'exploitation des modèles cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo-second ordre (équation de Lagergen).

L'équation de pseudo premier ordre est reportée sur l'Eq. 35:

$$\frac{dQ_A}{dt} = k_p(Q_{max} - Q_A) \quad \textbf{Eq. 35}$$

Avec k_p la constante cinétique du modèle de pseudo premier ordre en s^{-1}.

L'équation du pseudo second ordre est reportée sur l'Eq. 36:

$$\frac{dQ_A}{dt} = k_s(Q_{max} - Q_A)^2 \quad \textbf{Eq. 36}$$

Avec k_s la constante cinétique du modèle de pseudo-second ordre en g/mol/s.

L'intégration de l'Eq. 35 donne :

$$\ln(Q_{max} - Q_A) = \ln(Q_{max}) - k_p t \quad \textbf{Eq. 37}$$

L'intégration de l'Eq. 36 donne :

$$\frac{t}{Q_A} = \frac{1}{k_s Q_{max}^2} + \frac{1}{Q_{max}} t \quad \textbf{Eq. 38}$$

En traçant $\ln(Q_{max} - Q_A) = f(t)$ et $\frac{t}{Q_A} = f(t)$ les constantes k_s et k_p se déduisent des valeurs de l'ordonnée à l'origine (pour k_s) et du coefficient directeur (pour k_p).

Dans le cas de la cinétique de pseudo premier ordre, Ho et McKay [84] affirment que si l'ordonnée à l'origine $\ln(Q_{max})$ ne permet pas de retrouver la valeur de Q_{max} déterminée expérimentalement, alors le modèle de pseudo premier ordre ne convient pas malgré un bon coefficient de corrélation R^2. Crini et al. [85] ajoutent par la suite que si les données expérimentales ne correspondent pas au modèle, c'est que le produit $k_p(Q_{max} - Q_A)$ ne correspond pas au nombre de sites disponibles.

Bien souvent ces interprétations du pseudo premier et second sont utilisées dans la littérature pour comparer deux à deux des cinétiques d'échange d'ions au travers des constantes cinétiques ainsi déterminées. Cependant il est rare de voir réutilisées ces constantes dans des modèles. En effet, les cinétiques d'échange d'ions sont souvent très rapides et sont donc rarement l'étape limitante. Ce sont les phénomènes de transferts de matière et les paramètres issus de ces modèles qui seront utilisés lors de couplage hydrodynamique. Ces phénomènes sont détaillés dans le paragraphe qui suit.

2.2.3. Cinétique contrôlée par le transfert de matière

La réaction de sorption ou d'échange d'ions est généralement rapide par rapport à la migration du soluté [9]. Par contre, lorsque le soluté migre de l'eau intergrain vers l'intérieur des pores du solide, des limitations à la mise en équilibre du système apparaissent, traduisant des phénomènes de transfert de matière. Ce transfert de matière peut être vu en première approximation comme un flux diffusif.

Sur la Figure 25 les deux étapes du transfert de matière sont représentées : transfert externe et transfert interne. En règle générale, lors des expériences de sorption en batch, l'étape 1 est

quasi-inexistante du fait de l'agitation suffisante pour transporter le soluté vers la zone de diffusion 2.

Dans le cas d'une limitation liée au transfert externe, un gradient de concentration existe dans la couche à traverser, la couche de Nernst (étapes 2 et 6, Figure 25-b). C'est cette étape qui très souvent dans le cas des REI, est limitante [9]. Ainsi dans les REI, les concentrations dans l'adsorbant sont considérées égales aux concentrations en surface de celle-ci.

Dans le cas d'une limitation liée au transfert interne (étapes 3 et 5), la diffusion dans le film est considérée rapide par rapport à la diffusion dans le solide, ce qui implique que les concentrations dans le film sont considérées égales aux concentrations dans la solution externe. Le gradient de concentrations se trouve dans le solide (Figure 25-a).

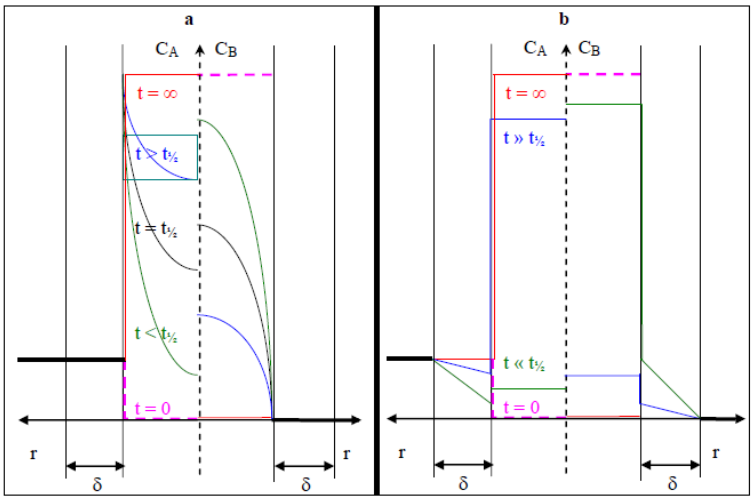


Figure 26 : profils de concentrations radiales pour le transfert interne comme étape limitante (a) et pour le transfert dans le film comme étape limitante (b). Schéma tiré de la thèse de F. Gressier [8]

- ***Coefficient de diffusion intraparticulaire***

Dans la littérature, il existe plusieurs terminologies traduisant un phénomène de diffusion intraparticulaire. Il faut alors distinguer le coefficient de diffusion effectif D_e, le coefficient de diffusion apparent D_a et le coefficient de diffusion de pore D_p [86, 87].

Le coefficient de diffusion effectif d'une espèce est relié directement à la forme et au réseau poreux du solide qu'elle traverse :

$$D_e = \varepsilon_p \cdot \left(\frac{\chi}{\mathcal{T}^2}\right) \cdot D_0 \qquad \textbf{Eq. 39}$$

avec ε_p la porosité du milieu, $\mathcal{T}$ la tortuosité et χ la constrictivité, et D_0 le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau. $\left(\frac{\chi}{\tau^2}\right)$ est défini comme le facteur géométrique.

Le coefficient de diffusion de pore est la mesure de la diffusion dans l'eau porale.

$$D_e = \varepsilon D_p \qquad \textbf{Eq. 40}$$

Enfin, le coefficient de diffusion apparent est relié au coefficient de diffusion effectif et au coefficient de diffusion de pore moyennant un facteur de retard R dû par exemple à la sorption de l'espèce :

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R} = \frac{D_p}{R} \qquad \textbf{Eq. 41}$$

Lorsque l'espèce n'est pas retardée lors de sa diffusion, alors R=1 et $D_a = D_p$.

Dans le cas d'un retard dû à de la sorption, le coefficient de retard s'exprime en fonction du coefficient de distribution K_d et de la porosité du grain selon :

$$R = 1 + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \cdot \rho_s \cdot K_d \qquad \textbf{Eq. 42}$$

avec ρ_s la masse volumique du solide (masse volumique du squelette) en g/L et K_d en L/g.

Dans le cas d'une bille d'adsorbant sphérique, les lois de Fick permettent d'écrire l'Eq. 43.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right] \qquad \textbf{Eq. 43}$$

où, D_a est le coefficient de diffusion apparent en m^2/s, C est la concentration de l'ion qui diffuse dans la particule en mol/L and r est la distance depuis le centre de la particule en m.

- ***Mise en évidence du phénomène de diffusion intraparticulaire***

Le front de diffusion d'une espèce dans les pores d'un matériau est relié à la racine carrée du temps du fait de la nature brownienne du mouvement. Ainsi, la distance x parcourue en un temps t par une espèce A s'écrit :

$$x = \sqrt{D_{m,A} \cdot t} \qquad \textbf{Eq. 44}$$

avec $D_{m,A}$ le coefficient de transfert de matière de l'espèce A dans le milieu en m^2/s.

Expérimentalement, il est facile de mettre en évidence ce phénomène de diffusion particulaire. Weber et al. [88] ont proposé un modèle reliant la quantité adsorbée Q(t) avec la racine carrée du temps :

$$Q(t) = k_i t^{1/2} + C \qquad \textbf{Eq. 45}$$

avec k_i un coefficient de diffusion intraparticulaire ($mol.kg^{-1}.s^{-1/2}$) et C l'ordonnée à l'origine en $mol.kg^{-1}$. La valeur de k_i est déterminée en traçant la courbe $Q(t) = f(t^{1/2})$. Si la cinétique est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, alors la courbe traduira une relation

linéaire entre Q(t) et $t^{1/2}$ passant par l'origine. Si la courbe ne passe pas par l'origine, alors cela signifie que d'autres phénomènes en plus de la diffusion intraparticulaire limitent le processus de sorption.

Cette démarche est purement qualitative, les données tirées de ces expériences ne permettent pas de calculer un coefficient de diffusion intraparticulaire à proprement dit. Pour ce faire, les équations tirées des lois de Fick seront utilisées.

- ***Calcul du coefficient de diffusion apparent***

La solution de l'Eq. 43 a été proposé par Boyd et al. [89] et plus tard Reichenberg [90] en introduisant $F_t = \frac{Q}{Q_{max}}$:

$$F_t = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}e^{(-n^2Bt)} \qquad \textbf{Eq. 46}$$

Avec

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r_0^2} \qquad \textbf{Eq. 47}$$

Où r_0 est la rayon de la particule en m.

Lorsque $F_t < 0.85$, Le nombre adimensionnel Bt peut être calculé avec une bonne approximation avec les valeurs expérimentales de F_t par :

$$B \cdot t = 2\pi - \frac{\pi^2}{3}F_t - 2\pi\left(1 - \frac{\pi}{3}F_t\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{Eq. 48}$$

Le tracé de Bt en fonction du temps donne une droite passant par l'origine dont la pente permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion apparent selon l'Eq. 47 :

$$D_a = pente * \frac{r_0^2}{\pi^2} \qquad \textbf{Eq. 49}$$

2.3. L'échange ionique en colonne

Les modèles de cinétique et d'équilibre de la réaction d'échange d'ions en batch ont été présentés. Il s'agit dans cette partie de coupler cette chimie avec les équations de transport dans un milieu poreux représentant la colonne garnie. La colonne garnie d'adsorbants minéraux est un milieu poreux au travers duquel un fluide circule. Dans cette partie, la notion de porosité du milieu est d'abord présentée, puis, les équations d'écoulement dans les milieux poreux sont détaillées dans ce qui suit.

2.3.1. La porosité

La porosité, c'est-à-dire la fraction de vide dans un volume donné, intervient à deux niveaux : au niveau du lit d'adsorbant ε_{lit} et au niveau du grain ε_p.

$$\varepsilon_{lit} = \frac{V_{vide,intergrain}}{V_{géométrique\ du\ lit}} \quad \textbf{Eq. 50}$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{vide,intragrain}}{V_{grain}} \quad \textbf{Eq. 51}$$

Ces deux porosités sont reliées à la porosité totale ε par la formule [91]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{lit} + (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \varepsilon_p \quad \textbf{Eq. 52}$$

La porosité du lit est un paramètre difficile à obtenir car il dépend de la granulométrie et de la morphologie des particules. Des relations empiriques ainsi que des abaques permettent de déterminer ce paramètre moyennant la connaissance des facteurs de formes géométriques de la particule. Dans le cas d'un lit de particules sphériques monodisperses, la porosité du lit est bien définie du fait notamment de l'empilement régulier et de la forme sphérique idéale. Elle vaut environ 0.40. Cependant, lorsque la particule possède une morphologie atypique, différents facteurs morphologiques interviennent pour pouvoir définir au mieux l'empilement de ces particules en colonne. Ces différents facteurs morphologiques sont définis en Annexe 2.

2.3.2. Ecoulement dans les milieux poreux

Le milieu poreux est extrêmement complexe. Darcy a observé que les pertes de charge, notées ΔP, d'un fluide circulant au travers d'un milieu poreux de longueur Z, sont proportionnelles au débit et par conséquent à la vitesse en fût vide u_f (ou vitesse de Darcy), à la viscosité et à la hauteur du milieu :

$$\Delta P = KZ\mu u_f \quad \textbf{Eq. 53}$$

Avec K un paramètre caractéristique du milieu poreux traversé, quantifiant sa résistance à l'écoulement du fluide et lié à la porosité du lit, à la distribution des tailles des particules, etc. Des hypothèses simplificatrices doivent être posées afin d'exprimer par des principes physiques la relation qui doit exister entre la porosité du lit et la tortuosité du milieu ($\mathcal{T}$), la taille des particules et la perméabilité.

Les hypothèses simplificatrices du modèle de Kozeny-Carman, amènent à la relation suivante pour le cas de particules sphériques (d_{ps}) s'écrit:

$$\frac{\Delta P}{Z} = 36 h_k \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_{ps}^2} u_f \quad \textbf{Eq. 54}$$

où u_f est la vitesse dite de Darcy, ou vitesse en fût vide.

Le terme $36h_k$ est un paramètre imprécis et dépend de nombreux autres paramètres du milieu poreux. En pratique, $h_k \approx 4.5$ ou 5. Pour tenir compte de la non-sphéricité des particules, le facteur de forme volumique Φ_v et le diamètre équivalent à la sphère en volume d_v sont introduits dans l'Eq. 54 :

$$\frac{\Delta P}{Z} = 36 h_k \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 (\Phi_v d_v)^2} u_f \qquad \textbf{Eq. 55}$$

Pour valider l'emploi de cette relation, un paramètre de Reynolds de pore doit être calculé. Ce nombre est une traduction du Reynolds habituel, les pores étant vus comme des canalisations de diamètre d_{pore} :

$$Re_p = \frac{\rho_f U_p d_{pore}}{\mu} \qquad \textbf{Eq. 56}$$

avec U_p la vitesse moyenne dans les pores.

En utilisant les simplifications du modèle de Kozeny-Carman, un critère de Reynolds de pore Re'_p peut être calculé selon :

$$Re'_p = \frac{4\mathcal{T} \rho_f u_f}{\mu a_{sp} (1-\varepsilon)} \qquad \textbf{Eq. 57}$$

Avec $4\mathcal{T} \approx 6$

L'équation de Kozeny-Carman peut s'appliquer si $Re'_p<6$, cas du régime laminaire.

En régime turbulent, la relation d'Ergun sera utilisée, rajoutant un paramètre de turbulence à l'Eq. 55 :

$$\frac{\Delta P}{Z} = 36 h_k \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 (\Phi_v d_v)^2} u_f + 1.75 \frac{\rho_f}{\Phi_v d_v} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} u_f^2 \qquad \textbf{Eq. 58}$$

En colonne il sera intéressant de suivre l'évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse u_f. En régime laminaire, le tracé de ΔP en fonction de u_f donne une droite passant par l'origine dont la pente permettra de déduire la porosité du milieu. Cette technique couplée à une analyse morphologique permettra d'obtenir un encadrement de la valeur de la porosité du lit.

2.3.3. Transport réactif en colonne

Trois mécanismes principaux participent au transport : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique [92]. Ainsi l'équation de transport convectif/dispersif pour une espèce de concentration C s'exprime par :

$$\frac{\partial \varepsilon C}{\partial t} = div\left(D \overrightarrow{grad} C - C\vec{U}\right) \qquad \textbf{Eq. 59}$$

Elle traduit un bilan de masse en chaque point du domaine étudié et à chaque instant. Les termes dispersif et diffusif ont été rassemblés dans le coefficient de diffusion *D* selon :

$$D = \varepsilon D_p + \alpha \|\vec{U}\| \qquad \textbf{Eq. 60}$$

Où D_p est le coefficient de diffusion de pore, α la dispersivité du milieu et U la vitesse de Darcy.

Dans le cas du transport réactif, l'équation de conservation de la masse associée à chaque espèce indicée i tient également compte d'un terme source dû à la chimie R_i.

$$\frac{\partial \varepsilon C_i}{\partial t} = div\left(D_i \overrightarrow{grad} C_i - C_i \vec{U}\right) + R_i \qquad \textbf{Eq. 61}$$

Ces termes sources (« chimiques ») lient les équations de conservation parce que certaines espèces chimiques se transforment. Les équations obtenues doivent alors être résolues simultanément. Une manière de résoudre ce système consiste à exprimer les inconnues en terme de concentrations totales T, des invariants de la chimie composé d'une partie mobile $\tilde{T}$ et d'une partie immobile $\bar{T}$. L'introduction des concentrations totales permet de découpler les équations de transport en supprimant les termes sources « chimiques ».

$$T_i = \bar{T}_i + \tilde{T}_i \qquad \textbf{Eq. 62}$$

La partie mobile de la concentration totale est soumise au transport contrairement à la partie immobile.

L'équation de transport réactif s'écrit ainsi en terme de concentration totale :

$$\frac{\partial \varepsilon \tilde{T}_i}{\partial t} = div\left(D_i \overrightarrow{grad} \tilde{T}_i - \tilde{T}_i \vec{U}\right) - \frac{\partial \bar{T}_i}{\partial t} \qquad \textbf{Eq. 63}$$

En complément de ce système d'équations de transport, les équations de chimie doivent être prises en compte permettant l'évaluation en chaque point du domaine et, pour chaque concentration totale, de la partie mobile et de la partie immobile. Cette équation est valable pour un système dit de simple porosité.

Dans le cas spécifique qui nous concerne, il est nécessaire de rajouter à ce système une deuxième zone permettant de prendre en compte la cinétique contrôlée par le transfert de masse. La première zone représente l'eau intergrain (zone fracture sur la Figure 27 de porosité ε_{lit}) soumis au transport advectif/dispersif. La seconde zone représente l'eau intragrain (zone matrice sur la Figure 27 de porosité $(1 - \varepsilon_{lit}) \times \varepsilon_p$ où ont lieu les réactions d'échange d'ions. Le terme d'échange entre les deux zones peut être représenté par un flux diffusif.

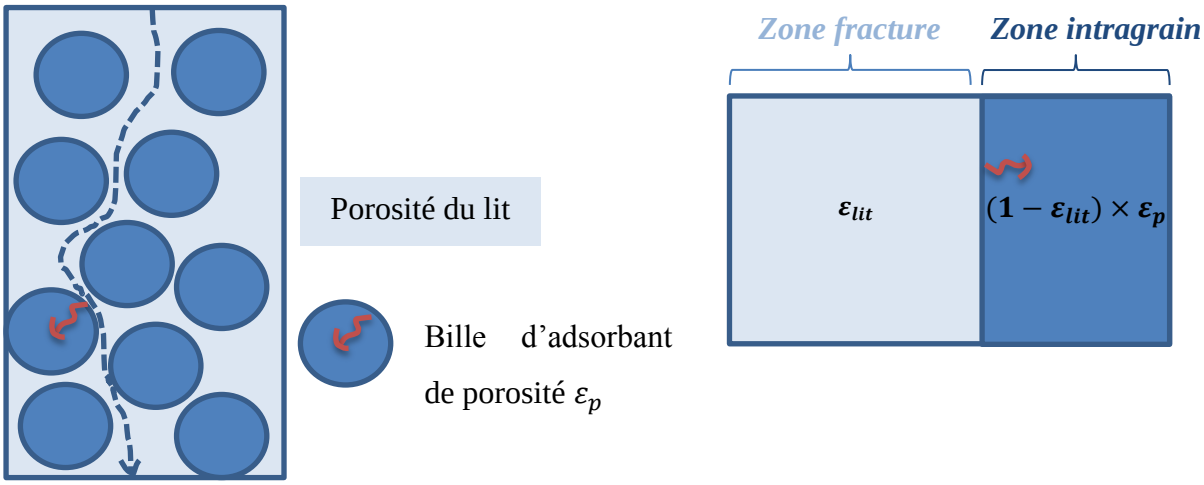


Figure 27 : Représentation schématique d'une colonne garnie et des différentes zones de convection et diffusion

En supposant que le terme d'échange entre les deux zones est un terme purement diffusif, et en considérant les grains d'adsorbant comme uniforme, la diffusion dans les grains d'adsorbant s'écrit :

$$\frac{\partial(1-\varepsilon_{lit})\varepsilon_p T^{II}{}_i}{\partial t} = J_{T_i} = div\left(D_e^i \overrightarrow{grad}\tilde{T}^{II}{}_i\right) \qquad \textbf{Eq. 64}$$

Avec D_e^i le coefficient de diffusion intraparticulaire effectif, T_i^{II} la concentration totale i dans le grain au niveau des sites de sorption, T_i^{I} la concentration totale à la surface du grain et ε_p la porosité intragrain. Le système d'équations de transport ainsi obtenu pour la double porosité est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_{lit} T^{I}{}_i}{\partial t} = div\left(D^I \overrightarrow{grad}\tilde{T}^{I}{}_i - \tilde{T}^{I}{}_i \vec{U}\right) + div\left(D_e^i \overrightarrow{grad}\tilde{T}^{II}{}_i\right) \\ \frac{\partial(1-\varepsilon_{lit})\varepsilon_p T^{II}{}_i}{\partial t} = -div\left(D_e^i \overrightarrow{grad}\tilde{T}^{II}{}_i\right) \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 65}$$

Or le coefficient de diffusion intraparticulaire effectif, D_e^i n'est pas forcément facilement évaluable même si l'on peut l'estimer comme étant une moyenne des coefficients de diffusion des ions échangeables entre les deux zones. Une autre façon de définir le terme d'échange est de l'exprimer sous la forme d'un transfert de masse :

$$J_{T_i} = k_{m,\tilde{T}} \cdot a_{spe} \cdot (\tilde{T}^I - \tilde{T}^{II}) \qquad \textbf{Eq. 66}$$

où le terme $k_{m,\tilde{T}}$ est le coefficient de transfert de masse déterminé expérimentalement, a_{spe} est la surface spécifique d'échange entre les deux zones, ici la surface de la bille.

Ainsi le coefficient de diffusion intraparticulaire effectif D_e^i peut être estimé à partir du coefficient de transfert de masse $k_{m,\tilde{T}}$ par :

$$D_e{}^i = k_{m,\tilde{T}} \times \delta \qquad \textbf{Eq. 67}$$

δ est la distance entre la surface de la bille d'adsorbant et les sites de sorption.

La résolution des équations de transport réactif se fera en utilisant les codes de chimie/transport HYTEC et OPTIPUR. La méthodologie sera détaillée dans le chapitre 3.

3. CONCLUSION

Les ferrocyanures ont l'avantage d'être sélectifs du Cs. L'inconvénient majeur est qu'à l'état massif, les ferrocyanures se trouvent sous forme colloïdale. Leur emploi en colonne est toutefois possible grâce à leur mise en forme : les ferrocyanures peuvent être immobilisés dans un support poreux adapté au procédé. Dans ce contexte deux matériaux ont été présentés : le TERMOXID 35, un matériau commercial et le S202, un matériau synthétisé au laboratoire. Ils sont tous deux composés de ferrocyanures K/Ni ou K/Cu respectivement. Dans le cas du T35, le support poreux est un hydroxyde de zirconium. Dans le cas du S202, il s'agit de silica gel.

Le Cs^+ est capté par un processus d'échange d'ions entre les ions K^+ initialement présents dans la structure cristalline du ferrocyanure (cas d'un ferrocyanure mixte) et le Cs^+ en solution.

Parmi les différents formalismes permettant de modéliser l'échange d'ions qui ont été présentés, c'est le formalisme de Vanselow qui sera utilisé. Des coefficients de sélectivité pourront être calculés pour chaque ion susceptible d'entrer en compétition avec le Cs.

L'échange d'ions sera alors caractérisé en batch puis modélisé en utilisant les codes de calcul CHESS et HYTEC. Une fois caractérisés en batch, les matériaux seront testés en colonne par la réalisation de courbes de percée. Ces dernières feront également l'objet de modélisation.

CHAPITRE 3

Méthode expérimentale et outils de modélisation

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les protocoles expérimentaux qui ont été menés sur les deux matériaux et d'autre part les outils de modélisation. Dans un premier temps, les techniques de caractérisation du solide seront abordées. Ces analyses ont pour objectifs de caractériser la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique du matériau et, dans le cas du S202 synthétisé au laboratoire, le taux de greffage de la silice et la répartition des nanoparticules de ferrocyanures dans les pores de la silice. Dans un deuxième temps, le protocole expérimental d'étude des propriétés d'échange d'ions est détaillé ainsi que les techniques d'analyses des ions en solution aqueuse. Les montages du procédé de décontamination en colonne à l'échelle laboratoire puis à l'échelle pilote seront présentés. Enfin, les codes de calcul CHESS, HYTEC et OPTIPUR utilisés pour modéliser les résultats expérimentaux sont aussi présentés dans ce chapitre.

1. CARACTERISATION DU SOLIDE

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les deux matériaux : la Diffraction des Rayons X (DRX) afin d'obtenir des informations sur la structure chimique du matériau, l'analyse chimique du solide afin d'obtenir la formule chimique du matériau, l'imagerie au Microscope Electronique à Balayage (MEB) et au Microscope Electronique à Transmission (MET) ont été employées afin d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux mais aussi sur la répartition chimique des éléments dans le matériau et l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) afin de quantifier la quantité d'eau et de greffon organique (cas sur S202).

1.1. Diffraction des Rayons X et affinement de Rietveld

Ces deux techniques sont complémentaires : la DRX permet l'acquisition d'un diagramme de diffraction (ou diffractogramme) du matériau et l'affinement de Rietveld permet d'extraire différentes informations du diagramme de diffraction comme par exemple la taille des cristallites.

1.1.1. Diffraction des Rayons X

La DRX est une technique qui permet de caractériser la structure cristallographique des matériaux. L'appareil utilisé est un X'Pert PRO-PANalytical équipé d'une anticathode en Cuivre. L'angle 2θ varie de 10 à 70° avec une vitesse de balayage de 0.08°/min. Les matériaux sont préalablement broyés finement avant d'être placés dans le support à échantillon DRX. Un schéma de l'appareil et l'explication du fonctionnement de celui-ci sont reportés en Annexe 3-1. L'exploitation des diffractogrammes se fait avec le logiciel EVA© disposant d'une base de données. Les matériaux ont été passés à la DRX avant et après sorption du Cs afin de mettre en évidence un éventuel changement dans la structure cristalline dû à l'incorporation du Cs.

1.1.2. Affinement de Rietveld

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé

soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Pour ce calcul, il faut prendre en compte un grand nombre de paramètres :

- Les caractéristiques du diffractomètre : géométrie, longueur(s) d'onde, décalage de zéro, aberrations…
- Le fond continu
- La position, la forme et l'intensité des pics de Bragg

L'affinement de Rietveld a été faite sur le S202 par le Laboratoire de Métallographie et d'Analyses Chimiques (LMAC) du CEA Marcoule. Les données nécessaires à cette modélisation ainsi que l'algorithme utilisé sont reportés en Annexe 3-2 [93, 94].

1.2. Analyse chimique du solide

Les analyses chimiques du solide ont été faites par le LMAC au CEA Marcoule. La procédure est décrite dans le paragraphe suivant.

Un prélèvement d'environ 50mg est pesé. Cette aliquote est dissout à chaud (130°C) en milieu HNO_3/HF jusqu'à obtention d'une solution et d'un précipité brun. Ce mélange est filtré et rincé à l'eau. Une première solution (50ml) est ainsi obtenue (Solution 1). Le résidu restant dans le filtre est calciné pendant 5h à 900°C. Après refroidissement, le dépôt obtenu est minéralisé en milieu HNO_3. Une deuxième solution est ainsi obtenue (Solution 2). Cette étape de mise en solution est réalisée au minimum deux fois par échantillon pour vérifier sa justesse et sa répétabilité. Un schéma récapitulatif de ces étapes est reporté sur la Figure 28.

Les solutions obtenues sont dosées par ICP/AES (Spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma) ICAP 7400DV Thermo pour les éléments : K, Ni, Fe et Zr pour le T35 et en éléments Cs, K, Cu, Fe et Si pour le S202. La matrice des solutions ne présentant pas de particularité, le dosage est effectué dans des conditions classiques d'utilisation soit à une puissance 1150W, une nébulisation 0.5 l/min et une mesure en axial avec un temps d'exposition de 5 s pour l'UV et 15 s pour le visible. Cette technique est détaillée en Annexe 4-1.

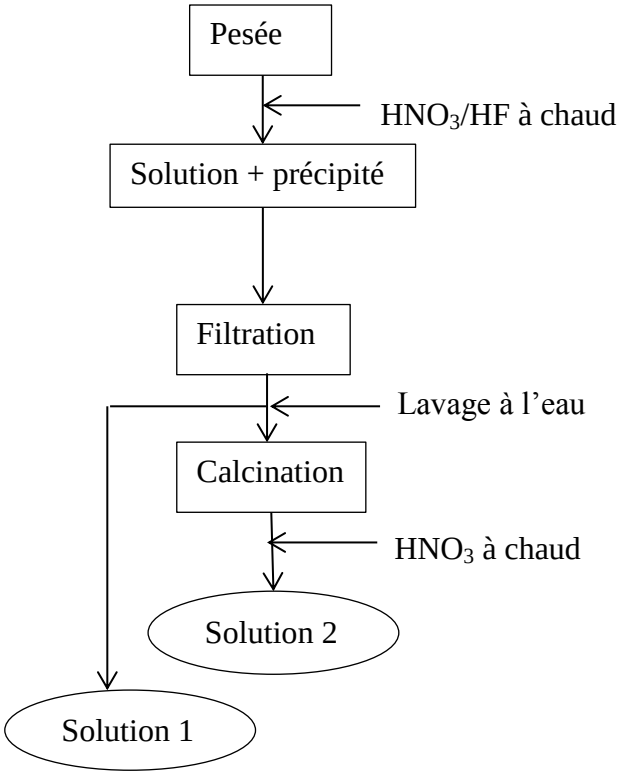


Figure 28 : Schéma de la procédure de mise en solution des solides

1.3. Imageries

L'imagerie électronique est utilisée afin de vérifier l'information relative à la taille des particules et surtout de visualiser leur morphologie. Deux techniques ont été utilisées : le MEB et le MET.

1.3.1. Microscopie Electronique à Balayage

Un MEB Environnemental a été utilisé pour caractériser le T35. Cet appareil appartient à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule. Un MEB classique a été utilisé pour caractériser le S202. Ce MEB est situé Laboratoire de Métallographie d'Analyses Chimiques du CEA Marcoule. Le principe de fonctionnement d'un MEB est expliqué en Annexe 3-2.

La préparation de l'échantillon diffère selon les informations recherchées. Dans un premier temps, les matériaux ont été placés directement sur un plot et analysés au MEB. Des informations sur la morphologie et la taille des grains sont tirées des clichés effectués dans ces conditions.

Dans un deuxième temps, les matériaux ont été figés dans une résine organique dont la surface a été polie de sorte que les grains puissent être observés en leur cœur au MEB. La préparation de ce type d'échantillon se fait de la manière suivante :

Quelques grains de matériau sont disposés dans le fond d'un moule en PTFE. Un mélange résine/précurseur (90/10 en masse) est coulé dans le moule. Puis, la prise de la résine se fait sous vide pendant une nuit. La surface de la résine est ensuite polie à la polisseuse

automatique. Une précaution particulière est apportée lors de cette étape puisque les grains peuvent être facilement « éjectés » de la résine si le polissage est trop intense.

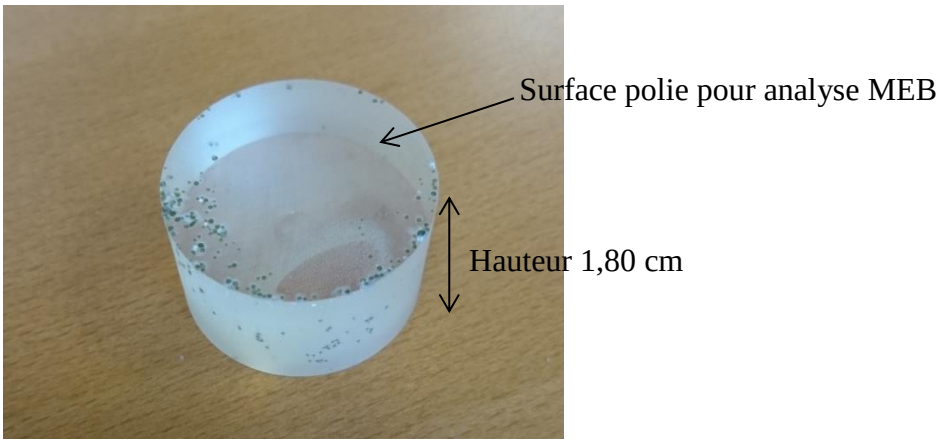


Figure 29 : Photo d'un enrobé de résine avec le T35. La surface supérieure a été polie à la polisseuse automatique

Les MEB utilisés sont couplés avec une sonde EDX. Cette sonde pointée sur le matériau permet d'obtenir une information qualitative sur les éléments chimiques composant la zone ciblée.

1.3.2. Microscopie Electronique à Transmission

Les images MET ont été obtenues en partenariat avec le LSI de l'Ecole Polytechnique de Paris et l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille via le réseau RENATECH pour la préparation de la grille. Ces images ont été effectuées sur le S202. Le matériau préparé en section polie sur résine a d'abord été envoyé à l'IEMN pour faire une découpe FIB (Préparation d'échantillons par faisceau d'ions focalisés ou Focused Ion Beam en anglais) depuis une section polie du matériau. Les techniques de préparation FIB et d'analyse MET sont expliquées en Annexe 3-2. Les photos de la lame obtenue pour analyse sont reportées sur la Figure 30.

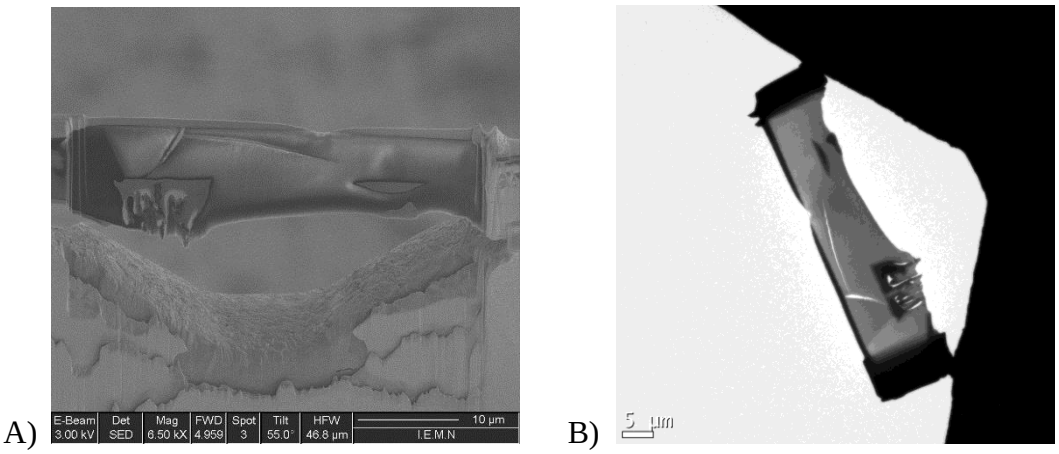


Figure 30 : A) grille préparée au FIB sur une section polie d'un grain de S202 et B) Image MET de la grille

1.4. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la quantité de greffon organique sur le support silice utilisé dans le cadre de la synthèse du S202. Un appareil TGA / DSC 1 Star^{e} System (Mettler Toledo) est disponible au Laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires du CEA Marcoule. La technique d'analyse repose sur la mesure de perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous un flux d'air dans notre cas. Les conditions d'analyses sont : une rampe de 5°C/min de 0 à 1000 °C sous un flux d'air fixé à 45 mL/min. Ainsi la différence de perte de masse entre l'échantillon greffé et l'échantillon non greffé correspond à la perte du greffon. Cette perte est également associée à un pic exothermique du flux de chaleur.

1.5. Mesures de porosité et surface spécifique

La caractérisation de la porosité des matériaux a été réalisée par adsorption/désorption de diazote à 77 K, température de liquéfaction du diazote. L'appareil utilisé appartient au Laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires du CEA Marcoule. Il s'agit d'un Micrometrics ASAP2020. Le solide est d'abord dégazé pendant 2 jours à une température n'excédant pas 70°C pour ne pas dégrader le ferrocyanure. L'ensemble des données collectées correspondant aux états d'équilibre pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du diazote est appelé isotherme d'adsorption.

La classification des isothermes d'adsorption de diazote sont référencées selon les normes IUPAC [95, 96]. Les méthodes de BET [97] et BJH [98] permettent d'exploiter les courbes obtenues. La méthode BET permet de calculer la surface spécifique du matériau. La méthode BJH est utilisée afin d'obtenir une distribution de taille des pores.

Un pycnomètre à Helium automatique Micrometrics AccuPyc II 1340 a été utilisé pour mesurer les densités des matériaux poreux. L'appareil est constitué d'un réservoir de volume V calibré dans lequel une masse m connue de solide est introduite. Une quantité d'He est introduite dans la chambre du réservoir à P_{He}=2.5 bar. La différence entre la quantité d'He dans le réservoir vide et dans le réservoir contenant le solide permet au logiciel de calculer le volume poreux du matériau. Cette mesure est répétée 5 fois de suite par l'appareil. La densité du matériau poreux est obtenue en divisant le volume mesuré par la masse de solide introduite.

1.6. Granulométrie laser

La distribution de taille des particules a été réalisée sur un appareil Mastersizer 3000. Ces mesures ont été effectuées en eau.

Les résultats bruts de l'analyse granulométrique donnent la répartition de la distribution en taille en fraction volumique f_{vi}% en fonction de la taille moyenne des particules $\overline{L_i}$ pour chaque classe de taille.

Connaissant la forme de la particule, il est possible de convertir cette distribution de taille en volume en une distribution de taille en nombre de particules.

Le nombre de particules dans une classe i s'écrit à partir de l'expression suivante:

$$N_{pi} = \frac{V_i}{V_{p,i}} \qquad \textbf{Eq. 68}$$

Avec V_i le volume total de particules dans la classe i et $V_{p,i}$ le volume d'une particule contenue dans la classe i.

Connaissant le facteur de forme volumique de la particule, il est possible de calculer le volume d'une particule dans la classe i de taille moyenne $\overline{L_i}$:

$$V_{p,i} = \Phi_v \cdot \overline{L_i}^3 \qquad \textbf{Eq. 69}$$

Le volume Vi est relié à la fraction volumique selon l'équation :

$$V_i = \frac{f_{vi}}{100} \cdot V_{tot} \qquad \textbf{Eq. 70}$$

Il est alors possible de calculer pour chaque classe la fraction en nombre de particules selon :

$$N_{p,i} = \frac{\frac{f_{vi}}{100}\frac{V_{tot}}{\Phi_v \cdot \overline{L_i}^3}}{\sum_i \frac{f_{vi}}{100}\frac{V_{tot}}{\Phi_v \cdot \overline{L_i}^3}} = \frac{\frac{f_{vi}}{100}\frac{1}{V_{p,i}}}{\sum_i \frac{f_{vi}}{100}\frac{1}{V_{p,i}}} \qquad \textbf{Eq. 71}$$

2. ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES D'ECHANGE IONIQUE

Les propriétés d'échange d'ions des deux matériaux ont été étudiées en batch. Un batch est un flacon Pyrex de 100mL dans lequel sont introduits une quantité m d'adsorbant avec un volume V d'une solution contenant une quantité initiale connue de Cs. Ces flacons sont placés sur un agitateur rotatif (Heidolph) afin d'améliorer le contact entre l'adsorbant et la solution (Figure 31). A la fin de l'expérience, le flacon est retiré de l'agitateur et la suspension est filtrée à l'aide d'une seringue munie d'un filtre seringue 0,2µm. Cette étape permet de s'assurer que dans l'échantillon ainsi prélevé, aucun processus de sorption ne peut avoir lieu. Deux types d'expériences ont été menées dans ces conditions : des cinétiques de sorption et des isothermes de sorption. Cette dernière a été effectuée sur du Cs inactif et, pour les plus faibles concentrations en Cs, avec du Cs radioactif. Le déroulement de ces différents essais est expliqué dans les parties qui suivent.

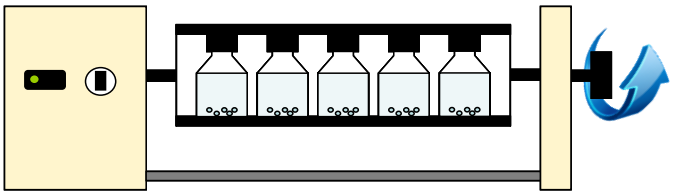


Figure 31 : Schéma des essais batch représentant les flacons Pyrex 100mL sur un agitateur rotatif

2.1. Cinétique de sorption

Afin de caractériser la cinétique de sorption du Cs sur chaque matériau, il est important de respecter la condition suivante : la quantité d'adsorbant ne doit pas être trop importante par rapport à quantité de Cs initial. En effet, en mettant une quantité trop importante d'adsorbant, ce dernier va capter très rapidement tout le Cs disponible et la concentration résiduelle en Cs risque d'être en dessous des limites de détection des appareils analytiques. De plus, la cinétique éventuellement mesurée dans ces conditions ne sera pas représentative de la cinétique réelle d'un grain d'adsorbant.

Les conditions opératoires adoptées pour cette expérience sont reportées dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 : Conditions opératoires des mesures de cinétiques pour un adsorbant

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[Cs^+]_i$	$[NaNO_3]$	pH
100 mg	100 mL	100 mg/L	0,001 mol/L	6,5

Le Cs est apporté par du nitrate de césium $CsNO_3$. Un sel de fond est ajouté à la solution pour fixer la force ionique de la solution. Le sel utilisé est du nitrate de sodium à 0,001 mol/L.

Plusieurs flacons sont préparés selon les conditions opératoires du Tableau 10. Ces flacons sont placés sur l'agitateur rotatif pour une durée déterminée. Au temps t, un flacon est retiré

de l'agitateur. La solution est prélevée puis filtrée. La concentration en Cs et le pH final de la solution sont mesurées. Le Cs est dosé par chromatographie cationique. La méthode de fonctionnement de cet appareil est décrite en Annexe 4-2. La courbe de cinétique est obtenue en traçant la concentration en Cs restant en solution en fonction du temps. Ainsi, chaque point de la courbe de cinétique obtenue correspond à un unique batch. L'expérience dure jusqu'à l'obtention du plateau signifiant que l'équilibre thermodynamique de sorption est atteint. L'allure d'une courbe de cinétique de sorption est représentée sur la Figure 32.

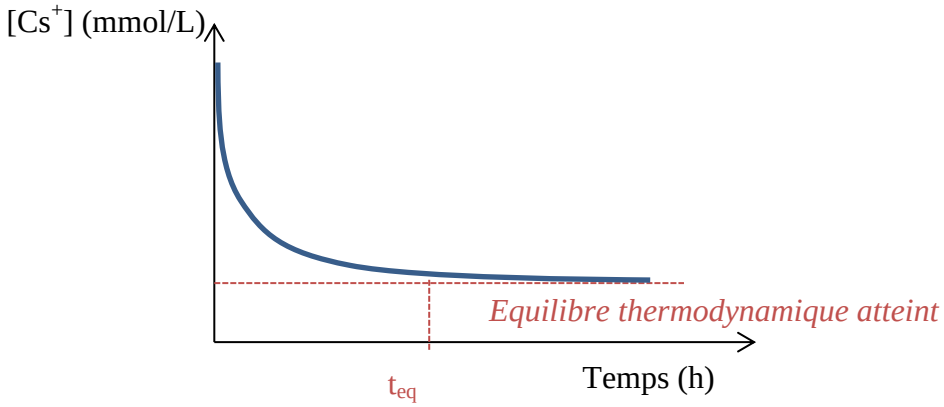


Figure 32 : Allure d'une courbe de cinétique de sorption

2.2. *Isothermes de sorption*

Les isothermes de sorption sont des mesures réalisées à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la réalisation de cinétiques de sorption sur un même matériau est un préalable pour connaitre le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre de sorption. La réalisation d'isothermes de sorption sur un matériau échangeur d'ions a pour but d'obtenir plusieurs informations que sont : la capacité maximale de sorption et la sélectivité du matériau pour le Cs.

Les isothermes réalisées avec de fortes concentrations en Cs initiales ont pour but de saturer de matériau et ainsi pouvoir déterminer la capacité maximale de sorption. Pour ce faire, la concentration initiale en Cs dans chaque batch varie et à l'équilibre thermodynamique, la solution est prélevée et filtrée. La concentration en Cs restant à l'équilibre est mesurée et permet de calculer une capacité de sorption notée Q (en meq/g) à partir de la relation suivante :

$$\boldsymbol{Q} = \left([\boldsymbol{Cs}]_{\boldsymbol{0}} - [\boldsymbol{Cs}]_{\boldsymbol{eq}}\right) \times \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{Eq. 72}$$

En traçant Q=f($[Cs]_{eq}$), avec $[Cs]_{eq}$ la concentration en Cs restant à l'équilibre en solution en meq/L, l'isotherme de sorption est obtenue. La capacité de sorption maximale correspond à la valeur de Q pour laquelle un palier de sorption est atteint. L'allure d'une isotherme de sorption dans notre cas est reportée sur la Figure 33.

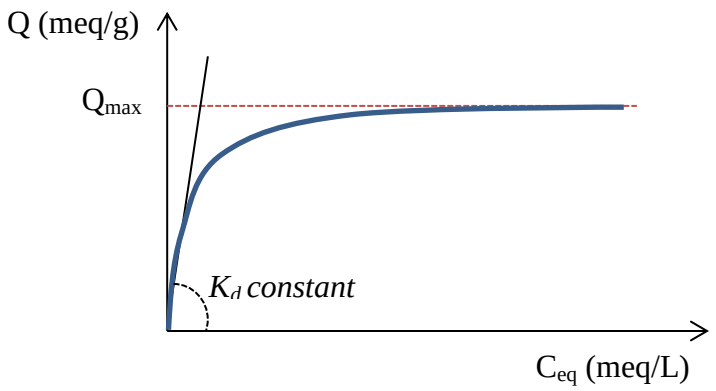


Figure 33 : Allure d'une isotherme de sorption et identification de Q_{max} et K_d sur l'isotherme

Le coefficient de distribution K_d est également calculé selon l'équation :

$$K_d = \frac{\overline{[Cs]}}{[Cs]_{eq}} \qquad \textbf{Eq. 73}$$

En présence de très faibles concentrations en Cs, le coefficient de distribution sera constant. La répartition du Cs entre la phase solide et la phase liquide sera identique quelle que soit la concentration initiale en Cs introduit. Lorsque la concentration en Cs est plus élevée, le K_d décroit linéairement avec la concentration en Cs, $[Cs]_{eq}$, en échelle log.

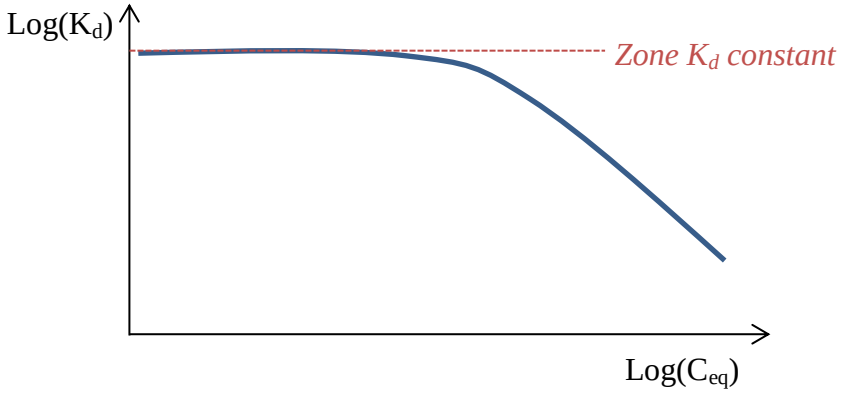


Figure 34 : Courbe représentant K_d en fonction de la concentration en solution à l'équilibre en log

Dans le cas de matériau très sélectif pour un élément, cette zone de K_d constant est parfois difficile à mesurer car les concentrations résiduelles en Cs sont généralement en dessous les limites de détection des appareils analytiques. C'est une des raisons pour laquelle le milieu radioactif est utilisé. En effet, l'emploi de solutions dopées en ^{137}Cs s'avère être idéal pour mesurer des concentrations résiduelles de l'ordre de 10^{-11} mol/L par spectrométrie γ (cette technique est expliquée dans en Annexe 4-3). De plus, cette méthode permet de valider la performance du matériau en conditions réelles radioactives.

Les différentes conditions opératoires employées sont expliquées dans les paragraphes qui suivent.

2.2.1. Isothermes en milieu non radioactif ^{133}Cs

Les isothermes en milieu non radioactif ont été réalisées avec du nitrate de césium en eau pure (14.5 mΩ.cm) et des eaux salines (eau douce et eau de mer). Les isothermes réalisées en eau pure ont été réalisées à différents pH initiaux (de 3 à 10) afin de mettre en évidence l'influence du proton sur les échanges d'ions. Les isothermes réalisées sur des eaux salines ont pour objectif d'étudier l'effet compétitif des cations naturellement présents dans les eaux. Les conditions opératoires ont été fixées telles que m/V = 1 g/L pour chaque expérience. Les concentrations de tous les ions capables d'intervenir dans le processus d'échange d'ions ont été mesurées au début et en fin d'expérience.

- ***Influence du pH***

Le pH est ajusté avant l'ajout du solide dans la solution avec une solution de HNO_3 ou NaOH 0.01M. La concentration initiale en Cs varie de 0 à 300 mg/L. A la fin de l'expérience de sorption, la solution prélevée est filtrée, le pH est mesuré et les concentrations en cations peuvent être dosées par trois méthodes différentes : ICP-AES, ICP-MS ou Spectrométrie d'Absorption Atomique (pour le Cs uniquement). Cette dernière technique d'analyse est détaillée en Annexe 4-4. Dans le cas du T35, les ions dosés en solution sont : K, Ni, Fe et Cs. Dans le cas du S202, les ions dosés en solution sont : K, Cu, Fe et Cs. Les conditions opératoires de ces expériences sont reportées dans le tableau ci-après.

Tableau 11 : Conditions opératoires des isothermes en eau pure : influence du pH

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[Cs]_i$	pH initial	Matrice
100 mg	100 mL	0-300 mg/L	3-10	Eau pure + $NaOH/HNO_3$

- ***Influence de la présence de cations compétiteurs***

L'influence de cations compétiteurs dans le processus d'échange d'ions a été étudiée de deux façons : en solutions salines contenant tous les cations compétiteurs et indépendamment.

1) Des isothermes de sorption ont été réalisées sur des solutions salines de composition connues : une eau douce et une eau de mer. La concentration en Cs initiale varie de 0 à 300 mg/L en solution. Le pH final a été mesuré. La concentration en Cs final ainsi que les concentrations en cations compétiteurs après sorption ont été mesurées par ICP-MS, ICP-AES et SAA (pour le Cs uniquement). Les conditions opératoires de ces expériences sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Conditions opératoires des isothermes réalisées dans des eaux salines

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[Cs]_i$	pH initial	Matrice
100 mg	100 mL	0-300 mg/L	Celui de la matrice	Eau douce Eau de mer

2) L'influence des cations compétiteurs a été étudiée séparément. La concentration en Cs a été fixée à 5 mg/L dans chaque solution. Une quantité connue de cations compétiteurs est ajoutée. La concentration en cations compétiteurs varie de 0 à sa concentration maximale que l'on retrouve dans l'eau de mer. Par exemple, pour le cas du Na^+, sa concentration dans l'eau de mer vaut environ 0.50 mol/L. L'étude de l'influence de l'ion Na^+ sur la sorption du Cs se fera en faisant varier la concentration en Na^+ de 0 à 0.50 mol/L. Les conditions opératoires de ces expériences sont reportées sur le Tableau 13.

Tableau 13 : Conditions opératoires des expériences sur l'influence de la présence de cations compétiteurs

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[Cs]_i$	[Cation compétiteur]	Matrice
100 mg	100 mL	5 mg/L	De 0 à sa concentration dans l'eau de mer	Eau pure pH7

Ces études sur l'influence des cations compétiteurs ont été essentiellement menées sur le matériau S202.

2.2.2. Isothermes en milieu radioactif avec le ^{137}Cs

Les isothermes en milieu radioactif ont été réalisées sous sorbonne en zone contrôlée.

- ***Isothermes en eau pure***

Une source de 1 mL de ^{137}Cs de 40 kBq/mL a été diluée pour doper une solution mère en ^{137}Cs à 144750 Bq/L soit 3.33×10^{-7} mol/L à pH 7 (ajout de NaOH pour ajuster le pH). La conversion Bq/L en mol/L est expliquée en Annexe 1. Comme il a été mentionné précédemment, ces expériences ont pour but de déterminer le coefficient de distribution du matériau pour le Cs dans la zone des très faibles concentrations en Cs (K_d constant). Afin de disposer de plusieurs points dans cette zone, une concentration très faible en ^{133}Cs a été ajoutée aux solutions selon $[^{133}Cs] = 0\text{-}10^{-5}$ mol/L. Les conditions opératoires de ces essais sont reportées sur le Tableau 14.

A la fin de l'expérience, les solutions sont prélevées puis filtrées. Les échantillons ont été analysés par spectrométrie γ. En supposant que le ^{133}Cs et le ^{137}Cs sont captés de manière équivalente, l'activité finale mesurée permet de calculer le K_d selon :

$$K_d(mL/g) = \frac{A_i - A_f}{A_f} \times \frac{V}{m} \qquad \textbf{Eq. 74}$$

Tableau 14 : Conditions opératoires des expériences réalisées en milieu radioactif

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[^{137}Cs]_i$	$[^{133}Cs]$	Matrice
50 mg	50 mL	144750 Bq/L	$0\text{-}10^{-5}$ mol/L	Eau pure pH7

- ***Points de sorption réalisés dans une eau de mer dopée avec du ^{137}Cs***

Afin de tester les matériaux dans des conditions réelles, un essai de sorption en eau de mer radioactive a été réalisé sur les deux matériaux. L'activité initiale de l'eau de mer est de 42500 Bq/L. Les conditions opératoires de ces essais sont reportées sur le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions opératoires des expériences réalisées en eau de mer dopée en ^{137}Cs

Masse d'adsorbant	Volume de solution	$[^{137}Cs]_i$	Matrice
50 mg	100 mL	42500 Bq/L	Eau de mer

Ces mesures couplées aux essais réalisés en eau de mer non radioactive dans le cas du matériau S202 permettront d'obtenir un graphique complet de valeurs de K_d en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre.

2.3. Utilisations des résultats expérimentaux

Les protocoles expérimentaux décrits dans cette partie ont pour but de mettre en évidence les mécanismes d'échange d'ions responsable de la sorption du Cs. Les mesures des concentrations en ions échangés permettent d'effectuer un bilan de charge de ce qui est échangé. Il devient alors possible de calculer des coefficients de sélectivité de réaction d'échange d'ions. Ces paramètres seront utiles pour la modélisation des échanges d'ions et permettront de pouvoir reproduire toutes les isothermes ainsi obtenues quelle que soit la matrice.

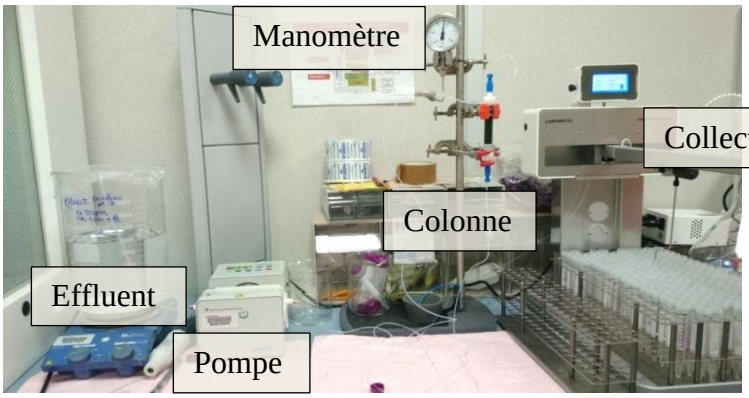
3. ETUDE DES MATERIAUX EN COLONNE

Après avoir caractérisé les mécanismes d'échange d'ions des matériaux avec le Cs en batch, la suite de l'étude porte sur leur emploi en colonne. Les colonnes utilisées dans ce cadre sont des colonnes de laboratoire OMNIFIT dont les dimensions (diamètre et hauteur) varient en fonction des essais. Le but de cette étude en colonne est de disposer à la fin des essais d'un jeu de courbes de percée par matériau. Les paramètres opératoires tels que la vitesse de Darcy, la hauteur du lit H_{lit}, le ratio diamètre de colonne sur hauteur du lit D_c/H_{lit} et la composition de l'effluent ont été étudiés. Un plan d'expérience par matériau a été élaboré. Dans cette partie, le montage du procédé en colonne est présenté. Le plan d'expériences est détaillé avec le déroulement d'un essai. Dans le but de caractériser l'écoulement dans la colonne, des expériences de distribution des temps de séjour dans la colonne ont été menées et sont détaillées dans cette partie.

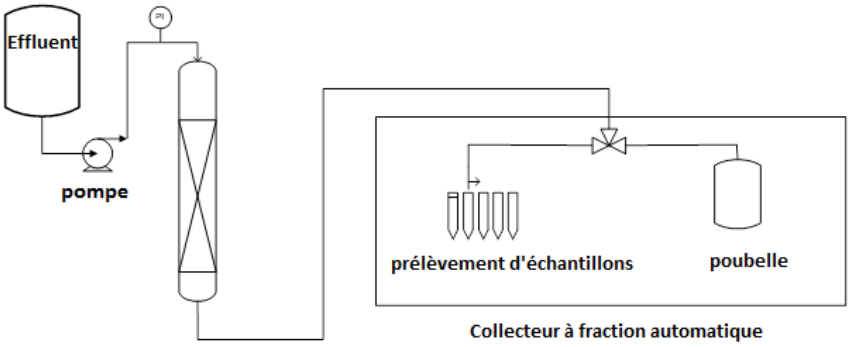
3.1. Présentation du procédé en colonne

3.1.1. Montage expérimentale

Une photo et un schéma du montage sont reportés sur la Figure 35. Le procédé se compose en amont de la colonne : d'une réserve d'effluent (flacon Pyrex de 5 L), d'une pompe (péristaltique ou HPLC selon l'étude) et d'un manomètre en tête de colonne pour mesurer la perte de charge. L'effluent circule de haut en bas de la colonne. En aval de la colonne se trouve le collecteur à fraction automatique (Labomatic VARIO 4000) disposant d'une vanne automatique 3 voies. Le fonctionnement des appareils est expliqué dans ce qui suit.



A)



B)

Figure 35 : A) Photo du montage en colonne B) Schéma du montage

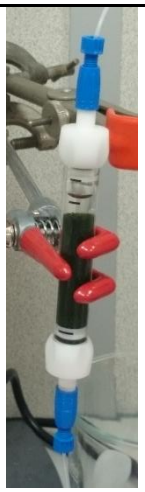
- ***Pompe***

Deux types de pompe ont été utilisées : une pompe péristaltique (ISMATEC IP ISM942) pour les faibles débits et une pompe HPLC (RHOS Prep Pump), pour les forts débits.

- ***Colonnes de laboratoire***

Trois colonnes de géométries différentes ont été utilisées. Le Tableau 16 regroupe les caractéristiques géométriques de celles-ci. Ces colonnes peuvent être facilement connectées au montage grâce aux embouts filetés.

Tableau 16 : Dimensions et photos des colonnes de laboratoire utilisées

Référence de la colonne	**1**	**2**	**4**
Hauteur H	100 mm	150 mm	100 mm
Diamètre D_c	10 mm	10 mm	25 mm
Section de passage Ω	7.85×10^{-5} m^2	7.85×10^{-5} m^2	4.91×10^{-4} m^2
Photo			

3.1.2. Déroulement d'un essai

- ***Préparation de l'effluent***

L'effluent simulé est préparé 24h avant l'expérience. La matrice utilisée diffère selon l'expérience : il s'agira soit d'eau pure à pH 7 contenant 0.01M de $NaNO_3$, ou bien de l'eau douce. La concentration en Cs dans l'effluent est fixée à 65 mg/L.

- ***Calculs des conditions opératoires***

Les conditions opératoires caractérisant un essai de décontamination en colonne sont les suivants :

- Vitesse linéique : u
- Débit volumique : Q_v
- Masse d'adsorbant : m_{ads}
- Hauteur de lit et volume de lit : H_{lit}, V_{lit}

- Diamètre de la colonne : D_c
- Ratio H_{lit}/D_c
- Composition de l'effluent (pH, salinité, concentration en Cs)

La vitesse linéique correspond à la vitesse du fluide en fût vide et elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\mathbf{u} = \frac{Q_v}{\Omega} \qquad \textbf{Eq. 75}$$

Avec Ω la section de passage de la colonne en m^2.

Le débit volumique Q_v est exprimé en mL/h. Lorsqu'il s'agit de colonne garnie, le débit volumique peut également s'exprimer en volume de lit par unité de temps selon :

$$Q_{\mathrm{vb}} = \frac{Q_v}{V_{lit}} \qquad \textbf{Eq. 76}$$

L'unité de ce débit volumique s'écrit BV/h (*Bed-Volume/h*).

Un étalonnage préalable de la pompe par empotage est nécessaire pour fixer le débit volumique circulant dans la colonne.

Le volume de lit peut se calculer en connaissant la masse volumique apparente du matériau selon :

$$V_{lit} = \frac{m_{ads}}{\rho_{app}} = \Omega \times H_{lit} \qquad \textbf{Eq. 77}$$

Le ratio H_{lit}/D_c est un paramètre important pour ce type de procédé. En effet, il existe une valeur de H_{lit}/D_c en dessous ou au-dessus de laquelle, les effets de bord ne sont plus négligeables. C'est dans ces conditions que des chemins préférentiels apparaissent et provoquent alors une fuite prématurée du Cs. Pour des valeurs « infinies » de ce ratio, la hauteur de lit est suffisante pour compenser ces effets de bords et éviter les fuites précoces en sortie de colonne.

- ***Réalisation d'une courbe de percée***

L'effluent contenant le Cs circule le long de la colonne garnie. La courbe de percée est obtenue en mesurant la concentration en Cs dans les échantillons prélevés au cours du temps en sortie de colonne par le collecteur à fraction. La durée de prélèvement est telle que le volume prélevé vaut environ 5 mL. La courbe de percée est tracée en représentant la concentration en Cs en sortie de colonne en fonction du temps ou bien en fonction du volume d'effluent passé. Le temps (ou le volume) de demi percée $t_{1/2}$ (ou $V_{1/2}$) représente le temps au bout duquel la concentration en Cs mesurée en sortie de colonne vaut la moitié de la concentration initiale (voir Figure 36).

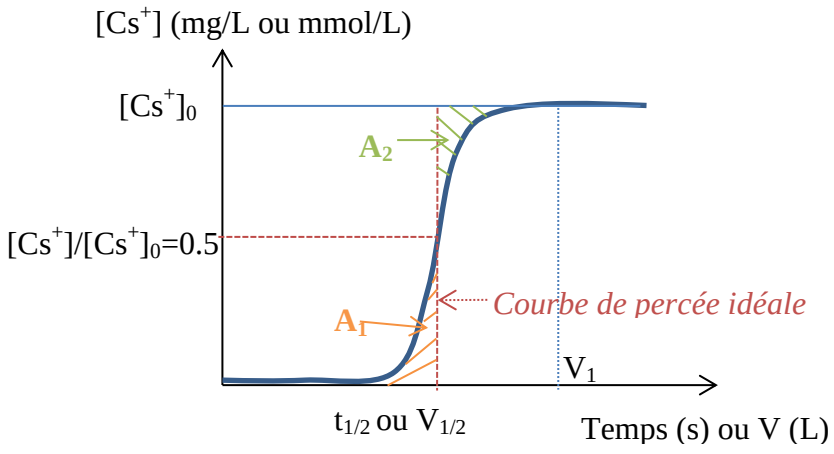


Figure 36 : Allure d'une courbe de percée symétrique en C/C_0=0.5

La quantité de Cs retenue par gramme d'adsorbant est calculée selon l'expression suivante :

$$Q = \frac{[Cs^+]_0 \cdot V_1 - \int_0^{V_1}[Cs^+]dV}{m_{ads}} \qquad \textbf{Eq. 78}$$

La courbe de percée représentée sur la Figure 36 est symétrique au point de demi-percée. C'est-à-dire que l'aire sous la courbe jusqu'à $V_{1/2}$ (A_1) est égale à l'aire au-dessus de la courbe de $V_{1/2}$ jusqu'à V_1 (A_2).

Ce volume de demi-percée est liée à la valeur du K_d qui serait obtenu en batch avec une concentration en Cs à l'équilibre égale à la concentration en Cs dans l'effluent. Dans le cas d'un réacteur piston, c'est-à-dire sans dispersion axiale dans la colonne (dû à la cinétique de sorption ou à l'hydrodynamique), le volume de demi-percée et égale au volume maximum d'effluent qui peut être traité. Ce volume peut être calculé à partir de la valeur du K_d dans les conditions de l'effluent selon :

$$V_{1/2} = K_d \times m_{ads} \qquad \textbf{Eq. 79}$$

Ce calcul du volume de demi-percée nous permet d'avoir une valeur du temps (ou du volume) autour duquel la fuite en Cs sera détectée par les appareils analytiques. La concentration en ions relargués par échange d'ions sera également dosée en fonction du temps. Un bilan de charge entre la quantité totale de Cs retenue sur le solide et la quantité totale d'ions relargués sera effectué sur chaque expérience.

Différents paramètres peuvent influencer l'étalement d'une courbe de percée : l'équilibre réactionnel, la cinétique d'échange d'ions et les conditions opératoires. Dans notre cas, ce sont principalement la cinétique et les conditions opératoires qui sont déterminants puisque les ferrocyanures qui composent nos matériaux sont très sélectifs du Cs.

3.1.3. Plan d'expériences

Le plan d'expériences pour les deux matériaux est identique. Les différentes courbes de percée ont été obtenues en faisant varier la vitesse de Darcy et le ratio H_{lit}/D_c afin d'étudier l'influence de ces paramètres de procédé sur l'étalement de la courbe de percée.

- ***Influence de la vitesse linéique***

En effet, pour diminuer les effets de cinétique de sorption, il sera nécessaire d'augmenter le temps de contact en diminuant la vitesse dans la colonne. Egalement, l'augmentation de la hauteur de lit pour un diamètre de colonne constant améliore l'efficacité du procédé. Cependant, une hauteur limite ne devra pas être dépassée sous peine de voir apparaitre des pertes de charge.

- ***Influence de la géométrie***

Il existe un ratio H_{lit}/D_c idéal pour lequel, les effets de bords sont négligeables et les pertes de charge dans la colonne sont faibles. En effet, pour un petit diamètre de colonne $H_{lit}/D_c > 1$ (même hauteur de lit) des effets de bord tel que des chemins préférentiels peuvent apparaître. Pour un diamètre plus important (toujours même hauteur de lit), $H_{lit}/D_c < 1$ autrement appelée « colonne galette », les effets de bord et les pertes de charge deviennent négligeables. Il sera alors important de pouvoir répartir uniformément le fluide dans la colonne pour que le Cs puisse traverser la quantité totale d'adsorbant à la même vitesse dans la colonne pour ne pas faire apparaître de la diffusion radiale.

3.2. Etude de l'hydrodynamique de l'écoulement

Afin d'étudier plus en détail le comportement du matériau et plus particulièrement ses performances hydrodynamiques lors de son utilisation en colonne, deux études ont été mises en œuvre : passage d'un traceur dans la colonne (distribution des temps de séjour) et étude des pertes de charge linéique (application de la loi de Kozeny-Carman).

3.2.1. Distribution des temps de séjour

Cette étude consiste à faire circuler dans la colonne un traceur constitué ici d'une solution fortement concentrée de $NaNO_3$. La méthode de détection du traceur choisie et la mesure de conductivité ionique. Le protocole de mesure choisi est l'impulsion Dirac.

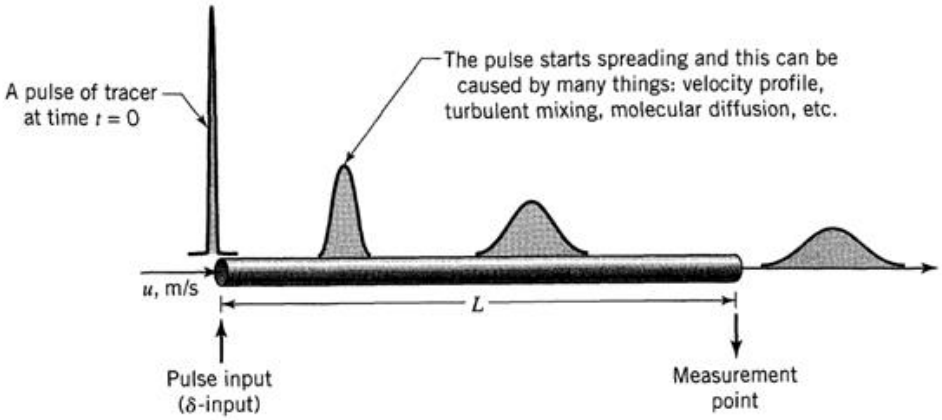


Figure 37 : Représentation du pic de Dirac et de la dispersion de ce pic dans la colonne de longueur L

D'après Levenspiel [99], le modèle d'écoulement s'applique comme étant la superposition d'un écoulement convectif de type piston pur et d'une dispersion (dans notre cas axiale)

aléatoire obéissant à une loi de type Fick, un flux perdu par dispersion F_D sur une tranche d'épaisseur ∂x :

$$\boldsymbol{F_D = -D_A \frac{\partial C}{\partial x}} \qquad \textbf{Eq. 80}$$

Avec : $F_D$le flux perdu par dispersion (mol.m^{-2}.s^{-1}), C la concentration en soluté (mol.m^{-3}) et D_A le coefficient de dispersion axiale (m².s^{-1}).

Ainsi le bilan de matière sur le traceur donne :

$$\boldsymbol{u\frac{\partial C}{\partial x} - D_A\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}} \qquad \textbf{Eq. 81}$$

convection + dispersion =accumulation

Afin de simplifier les expressions nous définissons le nombre adimensionnel de Peclet (Pe) :

$$\boldsymbol{Pe = \frac{u\,L}{D_A}} \qquad \textbf{Eq. 82}$$

Ce critère de Peclet permet de comparer l'effet du transport convectif par rapport au transport par dispersion. En effet plus le critère sera haut (et donc plus le terme convectif u×L sera dominant) plus l'écoulement se rapprochera d'un écoulement parfait. A l'inverse, si le critère est très petit, ce sera le transport par dispersion qui dominera l'écoulement, on se rapprochera alors du modèle du réacteur parfaitement agité. En pratique, si Pe > 100 alors le réacteur peut être considéré comme un piston parfait, et la dispersion peut alors être négligée.

Une solution analytique pour un système ouvert-ouvert de l'Eq. 81 est proposée par Levenspiel [99] en intégrant le nombre de Peclet :

$$\boldsymbol{E(t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Pe}{\pi.\tau.t}}\ \exp\left[-\frac{Pe(\tau - t)^2}{4.\tau.t}\right]} \qquad \textbf{Eq. 83}$$

Avec : $E(t)$ la fonction de distribution de temps de séjour (fonction de fréquence) (-), τ le temps de passage (s) ($\tau = \frac{V_{réacteur}}{Q_v}$) et t le temps (s). Dans notre cas, le volume de réacteur est le volume disponible au fluide pour circuler, soit :

$$\boldsymbol{V_{réacteur} = V_{géométrique} \cdot \varepsilon} \qquad \textbf{Eq. 84}$$

La fonction E(t) correspond au signal de sortie normalisé par l'intégrale de ce même signal de sorte que $\int_0^\infty E(t)dt = 1$. S'agissant d'une distribution statistique, le moment d'ordre n peut être calculé selon :

$$\mu_n = \int_0^\infty \boldsymbol{t^n\, E(t)dt} \qquad \textbf{Eq. 85}$$

Ainsi, le moment d'ordre zéro abouti à la valeur 1 (norme), le moment d'ordre 1 correspond au temps de séjour moyen (voir Eq. 86).

$$\mu_1 = t_s = \int_0^\infty t\,E(t)dt \qquad \textbf{Eq. 86}$$

Le temps de passage τ correspond au temps de séjour géométrique si tout le volume disponible de réacteur est utilisé. Si le temps de séjour moyen obtenu par la méthode des moments est égal au temps de passage τ, alors le réacteur est considéré comme parfaitement agité et aucun volume mort ou court-circuit n'est observé [100].

Le nombre de Peclet est déterminé en faisant correspondre les courbes E(t) expérimentale et E(t) selon l'Eq. 83.

3.2.2. Etude des pertes de charge

L'écoulement dans les milieux poreux est bien représenté par l'équation de Kozeny-Carman en régime laminaire et par la relation d'Ergun pour un régime turbulent (cf. Chapitre 2 §2.3.2). Ces relations relient la perte de charge avec la vitesse linéique.

Afin de confirmer les valeurs de porosité ε et de taille équivalente de grain ($\Phi_v \cdot d_v$) dans le cas du matériau S202, des mesures de pertes de charge en fonction de la vitesse de Darcy ont été menées en colonne sur ce matériau. Ces mesures ont été réalisées en régime laminaire. Ainsi le tracé de la perte de charge linéique $\frac{\Delta P}{Z}$ en fonction de la vitesse donne une droite passant par zéro dont la pente vaut $36 h_k \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 (\Phi_v d_v)^2}$.

4. PRESENTATION DES CODES POUR LA MODELISATION

Dans cette partie, les codes utilisés pour la modélisation de l'échange d'ions en batch et en colonne sont présentés. Il s'agit de CHESS [13], HYTEC [15, 16] et OPTIPUR [17].

4.1. La modélisation chimique avec CHESS

CHESS (Chemical Equilibrium of Species ans Surfaces) est développé à Mines ParisTech. Il a été initialement développé dans le cadre de la thèse de J. van der Lee [14] pour répondre à des problématiques spécifiques liées aux comportements géochimiques des colloïdes. Depuis il est devenu un outil relativement complet de modélisation géochimique. Parmi la multitude des fonctionnalités offertes par CHESS, ceux qui nous intéressent dans cette étude sont :

- ✓ la spéciation chimique d'éléments en fonction de la composition du milieu ;
- ✓ la correction des activités d'ions et de gaz ;
- ✓ la précipitation/dissolution de phases solides (colloïdes organiques et inorganiques, minéraux) ;
- ✓ l'échange de cations ;

CHESS est basé sur une formulation en lois d'action de masse. Nous avons précédemment vu l'expression des lois d'action de masse concernant les réactions d'échange d'ions. Le même formalisme est utilisé pour les autres réactions chimiques. Différents modèles de correction de l'activité sont accessibles : Davies, Davies tronqué, Debye-Hückel, B-dot, SIT. Concernant l'échange d'ions, trois formalismes ont été implémentés : le formalisme de Gaines-Thomas, de Vanselow et de Gapon. Des modèles cinétiques sont également disponibles, basés sur une formulation généralisée permettant de modéliser la plupart des réactions cinétiques chimiques (cinétiques du premier ordre, réactions de précipitation/dissolution, des cinétiques biochimiques..).

Le formalisme de résolution du système chimique est basé sur le principe des espèces composantes. A l'équilibre chimique, les concentrations de chaque espèce peuvent être écrites sous la forme d'une fonction des concentrations d'un ensemble de Np espèces composantes.

$$[\mathbf{A_i}] = \frac{\mathbf{K_i}}{\boldsymbol{\gamma_i}} \prod_{\mathbf{j=1}}^{\mathbf{Np}} \left(\boldsymbol{\gamma_j}[\mathbf{C_j}]\right)^{\boldsymbol{\alpha_{ij}}} \qquad \textbf{Eq. 87}$$

L'Eq. 87 est la forme générale de la loi d'action de masse. Les α_{ij} sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce composante C_j dans la réaction associée à l'espèce A_i (espèces dites secondaires). Les Np espèces choisies forment un ensemble minimum d'espèces c'est-à-dire une « base » du système chimique étudié. Grâce à cette base, des invariants de la chimie sont calculés que sont les concentrations totales T_j (cf. Eq. 88).

$$\boldsymbol{T_j} = \sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{Ns}} \boldsymbol{\alpha_{ji} A_i} \qquad \textbf{Eq. 88}$$

Ce formalisme est très souvent utilisé dans la modélisation chimique [9].

Le système global est résolu (évaluation des C_j) par une méthode de type Newton-Raphson modifiée.

4.1.1. La base de données thermodynamiques

La base de données de CHESS est composée de différents groupes tels que : les minéraux, les colloïdes, les espèces aqueuse, les sites de surface (où les équations d'échange d'ions sont notamment renseignées), les matières organiques et les gaz.

La base de données utilisée dans le cadre de cette étude est référencée sous le nom EQ3/6 [101]. Deux nouveaux minéraux ont été ajoutés à la base de données correspondant aux deux matériaux étudiés dans le cadre de cette étude. Ces matériaux sont capables d'échange d'ions et leurs capacités maximales de sorption expérimentales y sont renseignées sous la forme d'une quantité initiale en potassium disponible pour l'échange d'ions (T35(K) et S202(K)).

D'une façon générale, la précision des résultats obtenus avec CHESS sera toujours fonction de la qualité et de la cohérence des informations implémentées dans la base de données thermodynamiques ainsi que de la précision du modèle utilisé dans le fichier CHESS,

4.1.2. Prise en compte de l'échange d'ions

La loi utilisée pour calculer le coefficient de sélectivité doit être explicitée dans la base de données. Dans notre cas, c'est le formalisme de Vanselow qui a été choisi. Les différentes équations d'échange d'ions sont ajoutées à la base de données dans le groupe « surface-site ». Chaque réaction doit faire référence au site initialement chargé en potassium. Dans le cas où plusieurs réactions d'échange d'ions compétitrices ont lieu, les propriétés additives des coefficients de sélectivité permettent toujours de pouvoir calculer le coefficient d'échange d'ions par rapport au potassium.

4.2. Couplage chimie-transport : HYTEC et OPTIPUR

CHESS, HYTEC et OPTIPUR partage le même module chimique, les points abordés dans la partie CHESS sont donc également valable ici.

HYTEC est développé au sein d'un consortium, le Pôle Géochimie Transport (PGT), regroupant AREVA, ARMINES, BELV, CEA, EDF, l'IRNS et LAFARGE. Ce code a été initialement développé pour des applications hydrogéochimiques. Il est devenu un code généraliste de transport réactif en milieu poreux. HYTEC est un logiciel de transport réactif évolué, permettant de modéliser des écoulements permanents ou transitoire en zone saturé ou non, couplés à du transport multi composant appliqué à des domaines à 1, 2 ou 3 dimensions à porosité constante ou variable. Le système global est discrétisé par un schéma volumes finis du premier ordre avec une discrétisation temporelle explicite ou implicite. Le système global est résolu par une méthode séquentielle itérative. D'autres options sont également accessibles

comme le biphasique ou les traitements des isotopes. Enfin, un modèle double porosité est implémenté dans le logiciel.

OPTIPUR (OPTImisation de la PUrification par les Résines) est un co-développement Mines ParisTech et EDF Recherche et Développement. Il a été développé dans le cadre de la modélisation de la purification de l'eau par des colonnes REI pour les circuits de refroidissement primaire et secondaire des centrales type REP (Réacteur à Eau sous Pression). OPTIPUR est basé sur les mêmes algorithmes de couplage qu'HYTEC. Par contre, le module de transport est simplifié par rapport à HYTEC afin de se limiter aux phénomènes d'intérêt dans le cadre de circuits de centrales. En contrepartie, un traitement supplémentaire permet de prendre en compte la cinétique de transfert de matière dans la couche de Nernst autour des billes de résines. En complément, Optipur est couplé avec un environnement graphique dédié.

4.2.1. Fonctionnement de HYTEC

On se limite dans le cadre de ce mémoire à un modèle simplifié permettant de représenter les phénomènes en jeu dans les colonnes d'adsorbant (écoulement stationnaire sans phase gazeuse, sans phase minéral autre que l'adsorbant associé à un transport 1D, sans variation de porosité).

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varepsilon \widetilde{T}_j}{\partial t} = L(\widetilde{T}_j) - \dfrac{\partial \varepsilon \overline{T}_j}{\partial t} \\ T = \widetilde{T} + \overline{T} \\ \widetilde{T} = mobile(T) \\ \overline{T} = immobile(T) \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 89}$$

HYTEC résout le système (Eq. 89) séquentiellement. Les concentrations totales mobiles, $\widetilde{T}_j$, sont déterminées à partir des équations de transport, où L est l'opérateur de transport. Les concentrations totales, T_j, sont ensuite réévaluées à partir de ces nouvelles valeurs. Enfin, le système chimique est résolu à partir de l'évaluation de T permettant une nouvelle estimation des concentrations totales immobiles $\overline{T}$ et mobiles $\widetilde{T}$. A cause de la dépendence entre le système de transport et le système chimique, ce processus est itéré jusqu'à convergence. L'opérateur de transport est défini par l'Eq. 59 (Chapitre 2 §2.3.3) :

$$L(\widetilde{T}_j) = div\left(D\overrightarrow{grad}\widetilde{T}_j - \widetilde{T}_j\vec{U}\right) \qquad \textbf{Eq. 90}$$

Par la suite, on assimile l'opérateur de transport L avec son expression après discrétisation spatial. La vitesse de Darcy est calculée dans le code à partir de la loi de Darcy et de la loi de continuité. Dans le cas d'un régime stationnaire, on a directement :

$$U_{x,y,z} = -\frac{k_{x,y,z}}{\mu} \cdot div(P + \rho g Z) \qquad \textbf{Eq. 91}$$

Avec $U_{x,y,z}$ le champ de vitesse dans les 3 dimensions de l'espace.

$k_{x,y,z}$ le champ des perméabilités

ρ la masse volumique du fluide

P la pression en tête de colonne

g l'accélération de la pesanteur

µ la viscosité dynamique du fluide

Z la hauteur du lit

Afin de prendre en compte la cinétique contrôlée par le transfert de matière, une option est particulièrement intéressante pour nous : l'option double porosité. Cette option permet de décrire un milieu caractérisé par la juxtaposition de deux milieux poreux aux caractéristiques très différentes. Un premier milieu fortement connecté (milieu « fracture ») et un second milieu (milieu matrice) dont la perméabilité est beaucoup plus faible et où le transport se limite à un terme purement diffusif (Figure 38). Une application directe de cette option est le cas d'une roche très faiblement perméable mais fortement fracturé. Ces conditions correspondent également à notre cas d'étude : le milieu fracture correspondant à l'eau intergrain et le milieu matrice correspondant aux billes d'adsorbant.

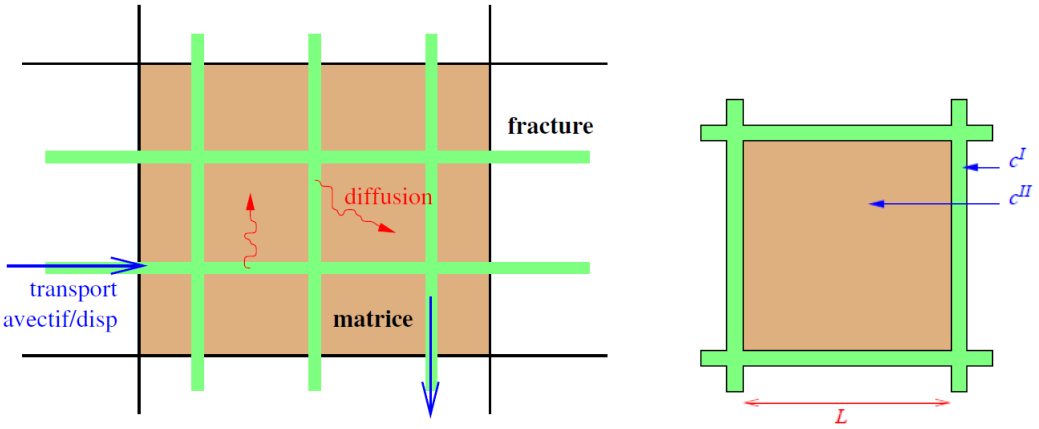


Figure 38 : Schéma dans HYTEC d'une double porosité idéalisée où les échanges ont lieu par diffusion entre la fracture et le milieu matriciel. La longueur L correspond à la longueur caractérisant le milieu matrice, C^I correspond à la concentration dans les fractures et C^{II} correspond à la concentration dans la partie matrice [92]

Les équations de transport, après discrétisation en espace, s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varepsilon_I T^I{}_i}{\partial t} = L^I(\tilde{T}^I{}_i) + \dfrac{8D_e^I}{L^2}(\tilde{T}^I{}_i - \tilde{T}^{II}{}_i) \\ \dfrac{\partial \varepsilon_{II} T^{II}{}_i}{\partial t} = \qquad -\dfrac{8D_e^{II}}{L^2}(\tilde{T}^I{}_i - \tilde{T}^{II}{}_i) \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 92}$$

L est la longueur caractéristique de la matrice (Figure 38). Les grandeurs indicées I correspondent aux variables sur la partie fracture et les grandeurs indicées II correspondent aux variables sur la partie matrice.

4.2.2. Fonctionnement de Optipur

Plusieurs options sont disponibles dans OPTIPUR concernant la cinétique de transfert de matière : L'option de base sans cinétique correspond à un transport réactif classique en 1D,

$$\frac{\partial \varepsilon_I T^I{}_i}{\partial t} = L^I(\tilde{T}^I{}_i) \qquad \textbf{Eq. 93}$$

Les deux autres options définissent, tout comme HYTEC avec l'option double porosité, deux zones : la zone I correspond à l'eau intergrain tandis que la zone II correspond à l'eau dans la couche de Nernst (l'étape cinétiquement limitante pour les REI est le transfert dans la couche de Nernst [7]). Après discrétisation en espace, on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_I T^I{}_i}{\partial t} = L^I(\tilde{T}^I{}_i) + a_{spe}(1-\varepsilon_I) J_{\tilde{T}_i} \\ \frac{\partial \varepsilon_{II} T^{II}{}_i}{\partial t} = \qquad - a_{spe}(1-\varepsilon_I) J_{\tilde{T}_i} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 94}$$

a_{spe} est la surface spécifique de la bille (m^{-1}). La surface spécifique est évaluée en supposant les billes comme étant sphérique de diamètre connu d_p.

$$a_{spe} = \frac{S_{sphère}}{V_{sphère}} = \frac{6}{d_p} \qquad \textbf{Eq. 95}$$

$J_{\tilde{T}_i}$ *est* le flux diffusif de matière en mol/m^2/s.

La différence entre les deux options, l'option transfert de masse et l'option Nernst-Planck réside dans l'expression du flux d'échange $J_{\tilde{T}_i}$ entre les deux zones.

Dans l'option transfert de masse, le terme d'échange est exprimé sous la forme d'un coefficient de transfert de masse, tandis que l'option Nernst-Planck définit un terme d'échange plus complet prenant en compte les coefficients de diffusion par espèces ainsi que les flux électriques générés par la diffusion des ions. L'option Nernst-Planck n'est pas transposable à de la diffusion à l'intérieur de la bille contrairement à l'option transfert de masse qui reste un modèle générique.

Dans l'option transfert de masse, un coefficient de transfert de masse est utilisé pour caractériser le flux dans la couche de Nernst $k_{m,\tilde{T}}$ (m/s):

$$J_{\tilde{T}} = k_{m,\tilde{T}} \cdot (\tilde{T}^{\iota} - \tilde{T}) \qquad \textbf{Eq. 96}$$

avec $\widetilde{T}^{\iota}$ la concentration en phase aqueuse à l'interface film de Nernst-Résine (voir schéma Figure 39).

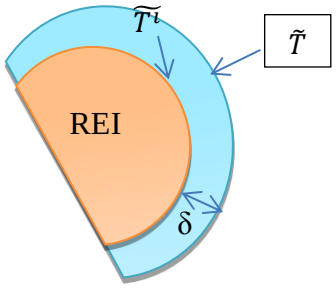


Figure 39 : Schéma représentatif des concentrations dans la couche de Nernst d'épaisseur δ

Le coefficient de transfert de masse peut être relié à un coefficient de diffusion de matière D_m selon :

$$\boldsymbol{D_m = k_m \times \delta} \qquad \textbf{Eq. 97}$$

avec δ l'épaisseur de la couche de Nernst en m.

Il est également possible de relier ce coefficient de diffusion au coefficient de diffusion dans une matrice poreuse de porosité $\varepsilon_p$selon :

$$\boldsymbol{D_{m,p} = \varepsilon_p \cdot D_m} \qquad \textbf{Eq. 98}$$

Une option supplémentaire existe dans OPTIPUR par rapport à l'option double porosité dans HYTEC : les lits mélangés. En effet, dans les colonnes de décontamination de centrales, des lits mélangés avec des propriétés distinctes pour les résines anioniques et les résines cationiques peuvent être utilisées. Pour prendre en compte cette caractéristique, OPTIPUR permet d'activer une troisième zone, de type couche de Nernst que l'on utilisera dans les modélisations afin d'affiner le modèle.

CHAPITRE 4

Etude d'un adsorbant commercial LE TERMOXID 35

Le T35 a été le premier matériau étudié au cours de ce travail. Son étude a constitué un préalable à la compréhension des phénomènes d'échange d'ions et a permis de se familiariser avec les différentes grandeurs thermodynamiques régissant l'échange d'ions. Ce chapitre résume dans un premier temps les différentes caractérisations du solide qui ont été menées sur ce matériau à savoir : l'analyse élémentaire, la DRX et l'imagerie MEB. Par la suite, des mesures en batch ont permis de caractériser la cinétique de sorption du Cs^+ sur ce matériau ainsi que sa capacité maximale de sorption. Enfin, des mesures à l'équilibre thermodynamique en batch ont mis en évidence le caractère compétiteur d'ions comme le Na^+ et le K^+ présents en forte concentrations dans les eaux naturelles et eaux de mer. Cela a permis de définir un jeu d'équation d'échanges d'ions prenant en compte ces effets compétitifs et les coefficients de sélectivité associés à ces équations ont pu être calculés avec les données des expériences. Grâce à toutes ces données, il a été possible de reproduire par modélisation les différentes isothermes de sorption en utilisant la base de données thermodynamiques de CHESS implémentée avec ces grandeurs thermodynamiques précédemment calculées. Une grande partie des résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [102].

1. DETERMINATION DES PROPRIETES DE SORPTION DU T35

Cette partie est consacrée aux caractérisations du solide et aux mesures de capacité de sorption du matériau à température ambiante. Dans un premier temps, les résultats sur la caractérisation du solide sont présentées (analyse élémentaire, diffraction des rayons X, imagerie MEB). Dans un second temps, les résultats des essais menés en batch sur ce matériau sont détaillés (cinétique de sorption et isothermes de sorption dans différents milieux, bilan de charge et calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire).

1.1. Rappel des données-fabricant du T35

Le tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques du T35 est reporté au *chapitre 2 §1.3.1* Tableau 8. Une photo des grains de T35 est reportée sur la Figure 40. Le T35 se présente sous forme de billes de couleur verte dont la taille moyenne est de 630 µm.

Figure 40 : Photo de billes de T35

1.2. Caractérisation du solide

Afin de caractériser le solide et de connaitre plus précisément sa composition, des images MEB ainsi que des mesures DRX et une analyse chimique du solide par dissolution ont été faites.

1.2.1. Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme DRX est reporté sur la Figure 41. Sur cette figure, les pics correspondant au $Ni_2Fe(CN)_6$ et au $K_2NiFe(CN)_6$ ont été identifiés.

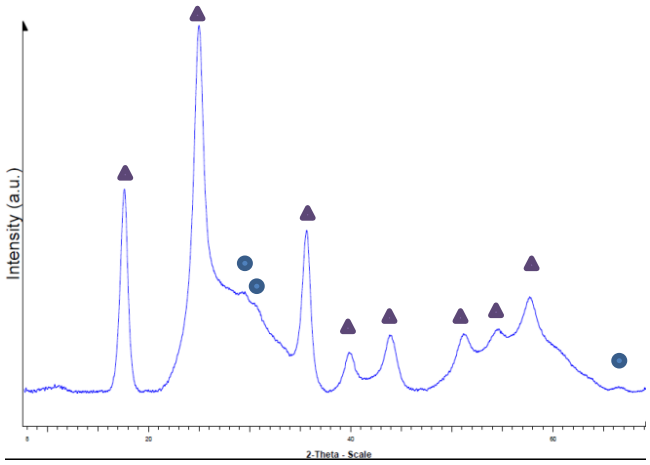


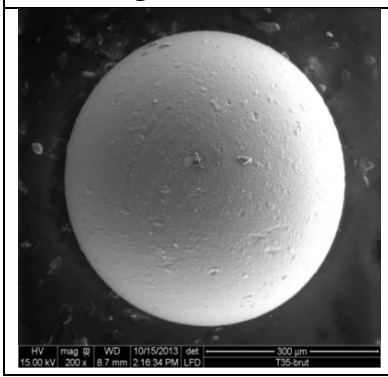
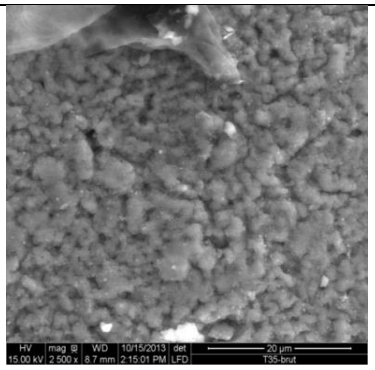
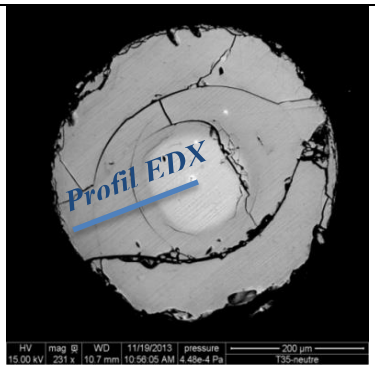
Figure 41 : Diffractogramme DRX du T35 ▲ $K_2NiFe(CN)_6$ (Ref: 00-020-0915) ● $Ni_2Fe(CN)_6$ (Ref: 01-075-0037)

La présence distincte de ces deux phases montre que le ferrocyanure qui compose le T35 n'est pas stœchiométrique et ne peut être identifié comme étant du $K_2NiFe(CN)_6$ pure mais un mélange de $Ni_2Fe(CN)_6$ et $K_2NiFe(CN)_6$. Ces deux structures cubiques faces centrées ont des paramètres de mailles très proches (10.077 Å pour $Ni_2Fe(CN)_6$ et 10.080 Å pour $K_2NiFe(CN)_6$). La structure du ferrocyanure $K_2NiFe(CN)_6$ est représentée sur la Figure 12-A au *chapitre 2*. Le centre des mailles cubique est occupé dans ce cas par 8 atomes de potassium. Dans le cas du $Ni_2Fe(CN)_6$, la bivalence du nickel entraîne la présence de seulement 4 atomes de Ni dans le centre des mailles qui sont accompagnés de 4 lacunes. Ces deux phases indiquent que les ions capables d'échange d'ions sont le K^+ mais également une partie du Ni^{2+} se situant au centre des mailles cubiques.

1.2.2. Imagerie MEB

Les images obtenues par MEB Environnemental sont reportées dans le Tableau 17. La première image « T35 vue globale » montre la parfaite sphéricité de l'adsorbant. Sa surface externe est composée de cristallites de ferrocyanures hydratés apportant une macroporosité de surface. Le cliché réalisé sur une section polie du T35 révèle la structure « core-shell » de ce matériau. En effet, la méthode de détection chimique indique que la différence de couleur relève d'une différence de composition chimique.

Tableau 17 : Clichés MEB du T35 avec de la droite vers la gauche : Une vue globale d'une bille de T35, un zoom sur la surface de la bille et une section polie d'une bille figé dans une résine.

T35 vue globale	T35 zoom sur la surface	T35 vu en coupe (section polie)
		

Des pointés EDX au centre et en périphérie ont montrés que le cœur est composé de Zr tandis que la couronne externe est composé du ferrocyanure réparti dans les pores de l'hydroxyde de zirconium. Le profil de concentration obtenu en balayant depuis la surface de la bille jusqu'en son centre est reporté sur la Figure 42. La détection du Fe permet de mettre en évidence où se situe le ferrocyanure. Les concentrations massiques obtenues ont été normées par rapport aux éléments K, Ni, O également détectés.

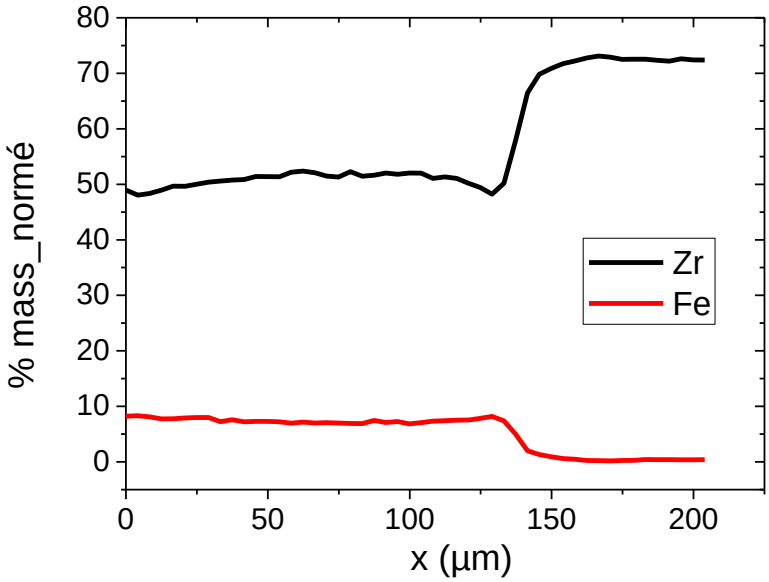


Figure 42 : Profils de concentrations en Fe et Zr depuis la surface de la bille (x=0 µm) jusqu'en son cœur (x>125 µm). Ces profils de concentration ont été obtenus par mesures EDX sur une section polie du T35

La répartition du ferrocyanure dans la porosité du support hydroxyde est homogène jusqu'au cœur qui lui est uniquement formé de zirconium. En comparant ces résultats avec l'image

MEB de la section polie, l'endroit où la composition chimique devient riche en Zr correspond au passage dans la zone plus clair du cœur de la bille.

1.2.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire réalisée sur le T35 a tout d'abord mis en évidence la présence d'un surplus de potassium dans le matériau. Cet excès est probablement un résidu de fabrication. Les premiers résultats sont reportés sur le Tableau 18.

Tableau 18 : Résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le T35 brut.

T35	% massique
Fe/Zr	11.3
Fe/K	14.4
Fe/Ni	75.0
% molaire	
K/Fe	4.80
Ni/Fe	1.40

Les concentrations en Fe, K, Ni et Zr ont été dosées par ICP-MS selon le protocole détaillé au *Chapitre 3 §1.2*.

La formule chimique du ferrocyanure se déduit des ratios molaires : $K_{4.8}Ni_{1.4}[Fe(CN)_6]$. De manière générale, pour un ferrocyanure mixte potassium/nickel, le coefficient stoechiométrique du potassium est rarement supérieur à 2. Or, dans le cas du T35, ce coefficient vaut 4,8. Il n'est pas rare de voir une concentration résiduelle de fabrication en potassium lorsque du ferrocyanure mixte de potassium est synthétisé. En effet, la précipitation doit se faire en présence d'un excès de potassium.

Une étape de rinçage du matériau a été ajouté pour éliminer le potassium en excès. Cette étape consiste à mettre en contact, en batch, le matériau avec de l'eau pure. Ce batch est agité pendant 3 jours, puis l'eau est enlevée et remplacée par de l'eau pure. L'agitation est maintenue encore pendant 2 jours puis le matériau est filtré et récupéré. Cette étape est plus précisémment décrite dans le *§1.3.2* de ce chapitre.

Le matériau rincé a été de nouveau dissout pour analyse élémentaire. Les nouveaux résultats sont reportés au Tableau 19.

Tableau 19 : Résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le T35 rincé et calcul de la concentration en ferrocyanure dans le support Zr et calcul de la CEC théorique

Elément	Zr/Fe	K/Fe	Ni/Fe
%mass	8.12	0.68	1.4
%mol	5	0.97	1.33
Coefficient stœchiométrique (x=0.66 à partir de la formule $K_{2-x}Ni_{x/2}[NiFe(CN)_6]$)	5	1.34	1.33
M_{T35} (g/mol) (comprenant 40%mass H_2O)	1786.3		
Concentration de KNiFe sur la matrice $Zr(OH)_4$	19% mass		
Ions échangeables (eq/mol)	-	1.34	0.33×2
CEC théorique (meq/g_{T35})	1.12		
CEC théorique (meq/g_{KNiFe})	5.89		

La formule du ferrocyanure est déduite à partir de la formule proposée par Mimura et al. [36] $K_{2-x}Ni_{x/2}[NiFe(CN)_6]$. Etant donné que la quantité de potassium reste incertaine du fait de la présence de résidus de fabrication et des étapes de lavage, la valeur de x a été déduite à partir de la mesure du nickel. La formule chimique du ferrocyanure est donc $K_{1.34}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$. Cette formule est proche de celle obtenue par Mimura et al. [38] dans le cas de ferrocyanures massifs (sans support poreux) : $K_{1.32}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$.

La teneur en eau du matériau a été mesurée par ATG. La quantité d'eau a été calculée à partir de la perte de masse aux températures <100°C. Une perte de 40% en masse à été mesurée par cette technique, ce qui correspond à la teneur renseignée par le fabricant. Connaissant la teneur en eau et à partir de la formule chimique du ferrocyanure obtenue, il est possible de calculer la concentration de nanoparticules ($\%NP_{KNiFe}$) présentes sur le support Zr. Ce calcul est détaillé dans l'Eq. 99 suivante :

$$\%NP_{KNiFe} = \frac{1}{M_{T35}} \times M_{KNiFe} \qquad \textbf{Eq. 99}$$

La concentration en ferrocyanure dans la matrice Zr s'élève à 19% massique. Les données frabricants annoncent 25-35 % massique de ferrocyanure. La valeur expérimentale est donc cohérente avec les données du fabricant, aux erreurs analytiques près.

La CEC théorique a été calculée à partir des quantités de K^+ et Ni^{2+} disponibles pour l'échange d'ions selon l'équation :

$$CEC_{théorique} = \frac{n_K + 2 \times (1 - n_{Ni})}{M_{T35}} \qquad \textbf{Eq. 100}$$

Afin de comparer avec les données de Mimura et al. [38], la CEC est rapportée à la quantité de ferrocyanure massif présent dans le support en divisant la CEC par gramme de matériau par la concentration en nanoparticules (19% massique). La CEC obtenue correspond à la capacité théorique rapportée à la masse de ferrocyanure et vaut 5.89 meq/g_{KNiFe}. Cette valeur est très proche de celle obtenue par Mimura et al. pour un ferrocyanure massif de composition proche de celle du T35 [38].

1.3. Cinétique de sorption du césium

Les essais cinétiques ont été réalisés en batch (cf. *Chapitre 3 §2.1*). Des premières mesures de cinétique de sorption ont été réalisées sur le T35 non rincé et sur 21 jours. Les deuxièmes mesures de cinétique de sorption ont été réalisées sur le T35 rincé et sur 5 jours. Le but des mesures cinétiques est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique de sorption.

1.3.1. Cinétique sur le T35 non rincé

- ***Rappel des conditions opératoires***

Chaque batch correspond à un point sur la courbe de cinétique. Dans chaque batch, 100 mL d'effluent ([Cs^+] = 100 ppm, [$NaNO_3$] = 0.01 M et 6,5<pH<7) est mis en contact avec 100 mg de T35. La concentration en solide dans la suspension est de 1 g/L. Pour un instant t donné, le flacon correspondant est retiré de l'agitation puis la suspension est filtrée avec un filtre 0,20 µm. Le pH de la solution est mesurée puis la solution est analysée en Cs, K et Na. La concentration en césium capté par le solide est calculée selon :

$$\boldsymbol{Q} = ([\boldsymbol{Cs}]_0 - [\boldsymbol{Cs}]_t) \times \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{Eq. 101}$$

Q est la quantité de césium sorbé sur le solide en $mg.g^{-1}$ (ou $mol.g^{-1}$), $[Cs]_0$ et $[Cs]_t$ sont respectivement les concentrations en césium en solution initiale et à l'instant t en $mg.L^{-1}$ (ou $mol.L^{-1}$), V est le volume total d'effluent en L et m est la masse de solide en g.

- ***Résultats et discussion***

Les résultats de cette cinétique sont reportés sur la Figure 43 avec, à gauche, l'évolution de la concentration en Cs^+ restant en solution et à droite la concentration en Cs^+ capté par le T35. Les concentrations en césium sorbé sont représentées en fonction du temps.

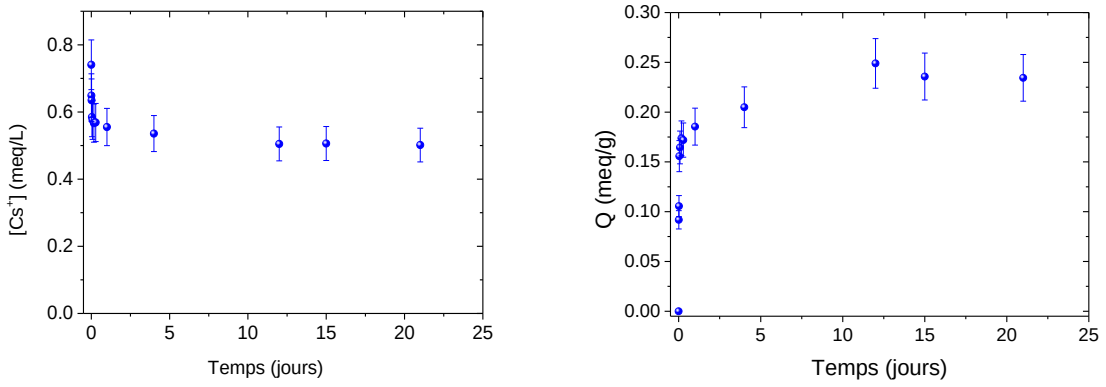


Figure 43 : Cinétiques de sorption du Cs sur le T35 - ([Cs^+]$_0$ = 100 ppm, [$NaNO_3$] = 0.01 M et 6,5<pH<7)

Les concentrations en Na^+ mesurées en fonction du temps ne montrent pas d'évolution significative et est comprise dans l'incertitude de mesure (10%), la sorption n'est pas perturbée avec une concentration en sel de 0,01M. De la même manière, le pH de la solution reste stable au cours de l'essai. Les concentrations en K^+ mesurées sont bien supérieures aux

concentrations en Cs^+ capté en eq/L (de l'ordre de 0.38 meq/L en K^+ pour 0.23 meq/L de Cs^+ capté). En effet, la cinétique a été réalisée sur un lot de T35 non préalablement rincé.

Néanmoins, ces mesures permettent de mettre en évidence le processus de sorption, qui, comme le montre la Figure 43, est lent. Le plateau d'équilibre n'est atteint qu'après un minimum de 4 jours de contact. D'une part, seulement 34% de la capacité maximale est atteint au bout d'1h. A titre de comparaison, les REI, dont le diamètre moyen des billes est proche de celui du T35, sont saturées dès 1h de contact dans les mêmes conditions [8].

La cinétique de sorption, dans notre cas, peut être limitée par deux étapes :

1- La diffusion de l'ion dans le film de Nernst (diffusion dans la couche externe, cas des REI),
2- La diffusion de l'ion dans la particule (diffusion intraparticulaire ou diffusion interne).

Une limitation dans la couche externe seule ne peut entraîner des temps d'équilibre supérieurs à 4 jours. De plus, l'agitation est suffisante pour réduire au maximum l'épaisseur de la couche de Nernst.

L'application du modèle simple de Weber et Moris [88] (cf. *Chapitre 2 §2.2.3*) permet de mettre en évidence le phénomène de diffusion intraparticulaire. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :$Q(t) = k_i t^{1/2} + C$ où k_i est un coefficient de diffusion intraparticulaire et C est une constante dont la valeur donne une indication sur l'épaisseur de la couche externe (i.e. plus la valeur de C est grande et plus l'épaisseur de la couche externe sera grande).

La courbe représentant Q(t) en fonction de $t^{1/2}$ est reportée sur la Figure 44. Selon ce modèle, si la cinétique est limitée par la diffusion intraparticulaire, alors la relation entre Q et $t^{0,5}$ sera linéaire et passera par l'origine.

Dans notre cas, deux portions linéaires sont présentes. La première, plus rapide, passe par l'origine indiquant une diffusion intraparticulaire. La deuxième portion linéaire traduit un autre phénomène de diffusion intraparticulaire. Sheha et al. [103] interprètent ces deux phénomènes comme étant, pour la première partie, une diffusion dans les macropores de la particule. La deuxième partie traduirait un phénomène de diffusion dans les micropores plus lent.

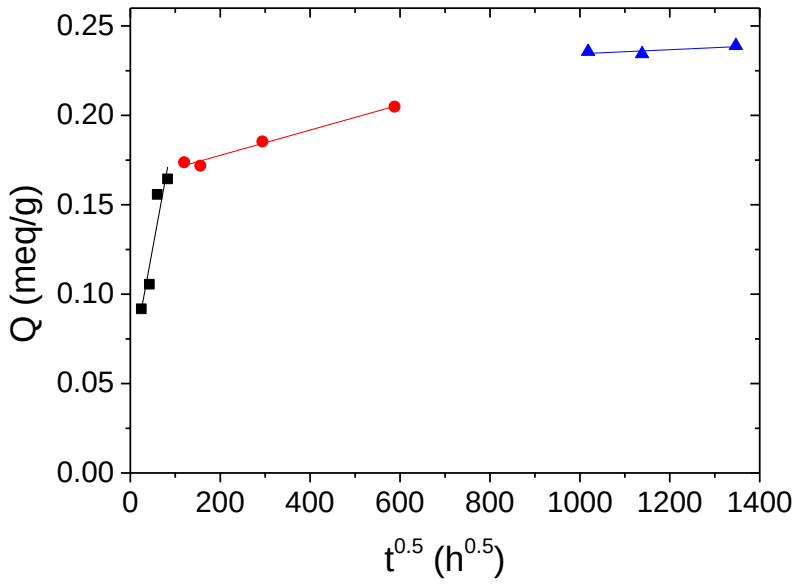


Figure 44 : Modèle de Weber et Morris sur la cinétique de sorption du césium sur le T35

En complément, et pour prouver une fois de plus que la cinétique est limitée par la diffusion intraparticulaire, le matériau a été broyé finement et tamisé (d < 100 µm). Une cinétique de sorption a été réalisée sur les poudres ainsi obtenues, dans les mêmes conditions que précédemment mais sur 24h. Les résultats sont reportés sur la Figure 45.

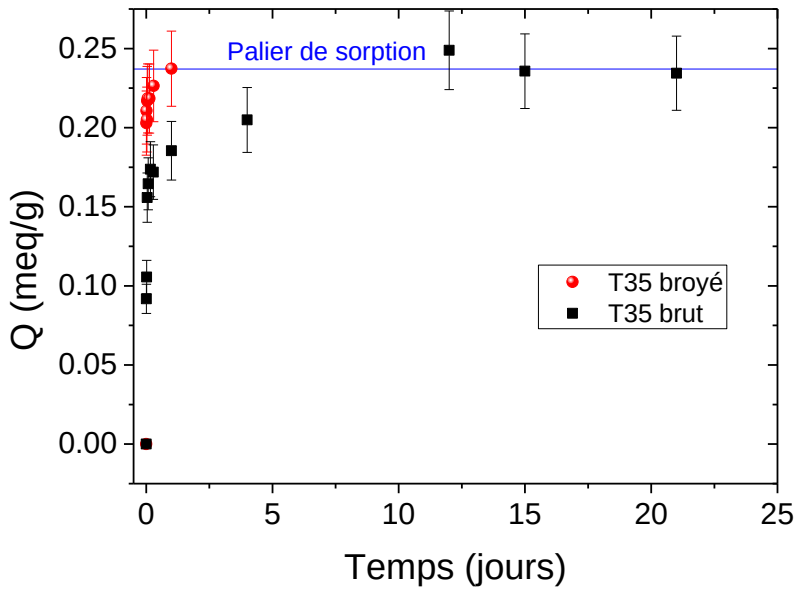


Figure 45 : Comparaison des cinétiques de sorption entre le T35 brut et le T35 broyé et tamisé

La cinétique sur le T35 broyé et tamisé est plus rapide, la courbe rouge se situe au-dessus de la courbe bleue. Cependant, aux erreurs de mesure près, la capacité obtenue après 4 jours d'agitation pour le T35 broyé est équivalente à celle obtenue pour le T35 brut en 21 jours.

Ceci permet d'affirmer que la majorité des sites sont accessibles dans le T35 brut, moyennant une lente diffusion dans la particule.

Ces mesures cinétiques sur le T35 non rincé ont permis de mettre en évidence un processus de sorption lent. En effet, il faut plus de 4 jours pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Cependant, il n'a pas été possible dans ces conditions de mettre en évidence l'échange d'ions entre le Cs^+ et les ions K^+ et Ni^{2+} du matériau. C'est pourquoi, de nouvelles mesures cinétiques réalisées sur 5 jours et avec le rinçage préalable du matériau ont été réalisées.

1.3.2. Cinétique sur le T35 rincé

Dans un premier temps, une comparaison entre les cinétiques réalisées sur le matériau rincé et non rincé est faite afin de prouver que le rinçage n'altère pas le matériau. Dans un second temps, un bilan de charge est réalisé pour mettre en évidence l'échange d'ions entre le Cs^+, le K^+ et le Ni^{2+}.

Cette cinétique de sorption réalisée sur le matériau préalablement rincé a été conduite dans des conditions légèrement différentes, à savoir que le pH a été fixé à 7 (avec ajout de NaOH) et qu'aucun sel de fond n'a été ajouté.

- ***Méthode de rinçage***

Les flacons sont préparés comme précédemment, c'est-à-dire 100 mg de T35 et 100 mL d'eau pure au pH ajusté à 7 (avec ajout de NaOH, $[Na^+]<1$ mg/L) sont placés dans chaque flacon et mis sous agitation rotatif. Après 3 jours d'agitation, 80% de la solution est retirée puis remplacée par de l'eau pure à pH 7 avant de remettre sous agitation. Après 2 jours de plus, 80% de la solution est retirée puis remplacée par de l'eau pure à pH 7. Après chaque rinçage, les concentrations en nickel et potassium ont été mesurées par ICP-AES. Environ 6 mg/L de potassium ont été relargués après les deux étapes de rinçage. Quant au nickel, une très faible quantité a été relarguée (environ 0,05 mg/L).

Avant de relancer l'agitation, le césium est ajouté dans chaque flacon à hauteur de 100 ppm pour démarrer la cinétique.

- ***Résultats et discussion***

La cinétique a été suivie sur 5 jours. Les concentrations en Cs^+, K^+ et Ni^{2+} ont été mesurées par chromatographie et ICP-AES.

i. Comparaison des cinétiques sur le T35 rincé et non rincé

Sur la Figure 46, les cinétiques de sorption du césium sur le T35 rincé (T35 R) et le T35 non rincé (T35 NR) sont représentées. Les deux séries de mesures ont les mêmes allures et sont même confondues aux temps supérieurs à 1 jour. Ceci prouve que le matériau n'est pas dégradé par le rinçage.

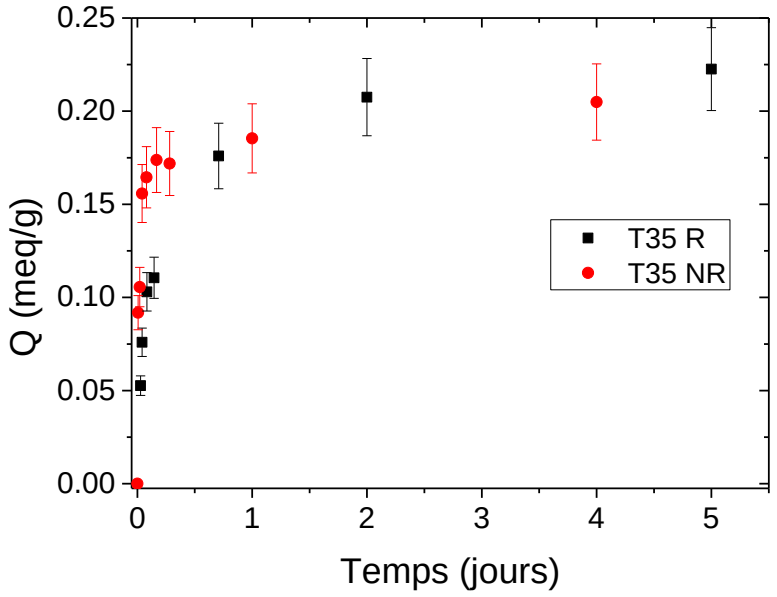


Figure 46 : Comparaison des cinétiques entre le T35 Rincé (en noir) et Non Rincé (en rouge) sur 5 jours

ii. Concentrations en potassium et nickel relargués

Les concentrations en ions relargués et Cs^+ sorbé en fonction du temps sont représentées sur la Figure 47.

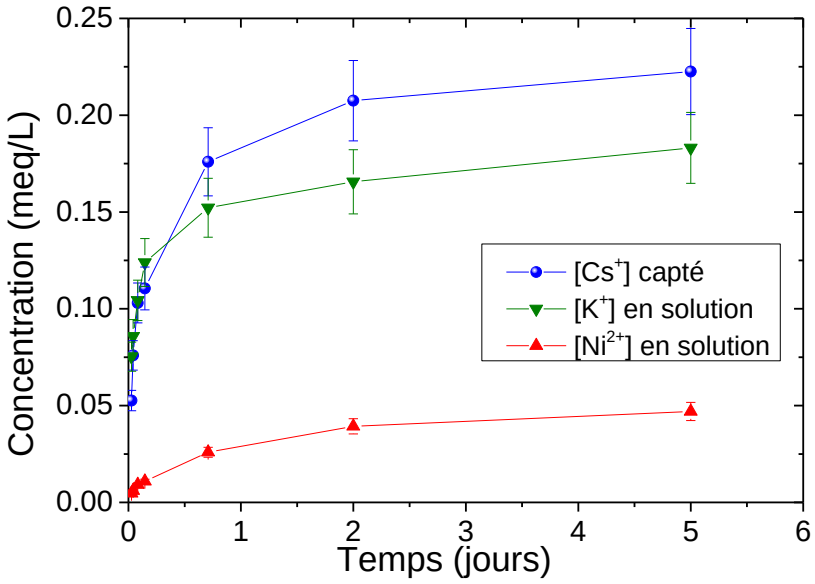


Figure 47 : Evolution de la concentration en K^+ et Ni^{2+} relargués et de la concentration en Cs^+ sorbé en fonction du temps – T35 Rincé 1g/L, $[Cs^+]_0$=100 ppm et pH = 7

Le bilan de charge dans le solide a été effectué en prenant en compte la concentration en potassium et en nickel relargués (cf. Tableau 20). La somme, en équivalent, de ces deux ions relargués correspond, aux erreurs analytiques près, à la quantité de césium capté dans le solide. La balance des charges est respectée.

Dans ces conditions, le processus d'échange d'ions est dû à 80% à un échange K/Cs et 20% à un échange Ni/Cs (1 Ni pour 2 Cs).

Tableau 20 : Bilan de charge dans le solide après 5 jours

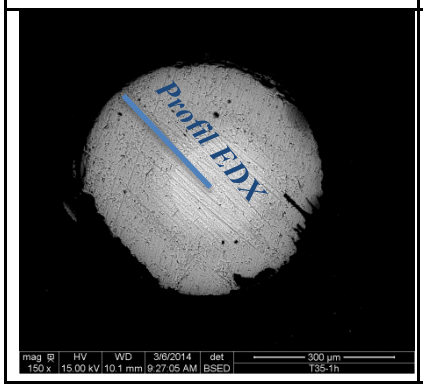
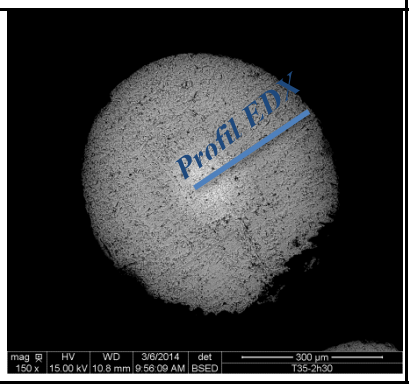
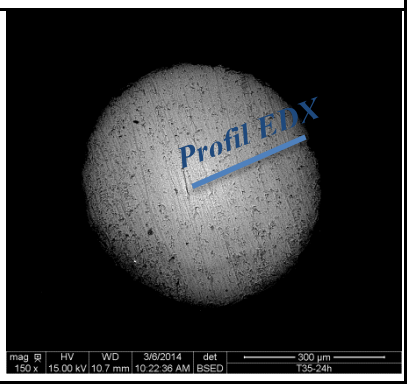
[Cs^+] sorbé (meq/L)	[K^+] relargué (meq/L)	[Ni^{2+}] relargué (meq/L)	$\sum_i [X_i]_{relargué}$ (meq/L)
0,223 ($\pm 0,02$)	0,177 ($\pm$0,02)	0,046 ($\pm$0,002)	0,224 ($\pm 0,02$)

1.3.3. Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire

- ***Imagerie MEB et profils EDX***

La diffusion du Cs dans la bille de T35 a d'abord été mise en évidence de manière qualitative par imagerie MEB couplé avec une sonde EDX. Les profils de concentration en Cs ont été mesurés à partir de section polie de matériaux prélevés à différents temps lors de mesures cinétiques. Les images des différentes sections polies sont reportées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Images MEB des sections polies sur lesquels les profils de concentrations en Cs ont été réalisés

Sections polies de T35 prélevé à différent temps de sorption		
1h	**2h30**	**24h**
		

A partir de ces clichés, il est difficile de dire si la bille a été polie jusqu'à sa moitié (cas 2 sur le dessin de la Figure 48) ou bien plus en surface (cas 1 sur le dessin de la Figure 48). C'est pourquoi, les différents calculs tirés de ses mesures seront utilisés comme « ordres de grandeur ».

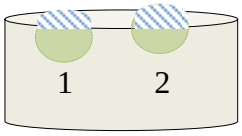


Figure 48 : Schéma représentant les irrégularités possibles lors du polissage d'un enrobé de résine avec le matériau

Les profils de concentrations sont représentés sur la Figure 49 pour les différents temps. La position x du point de détection a été normée pour chaque mesure selon :

$$x_{normé} = \frac{x}{x_{centre}} \qquad \textbf{Eq. 102}$$

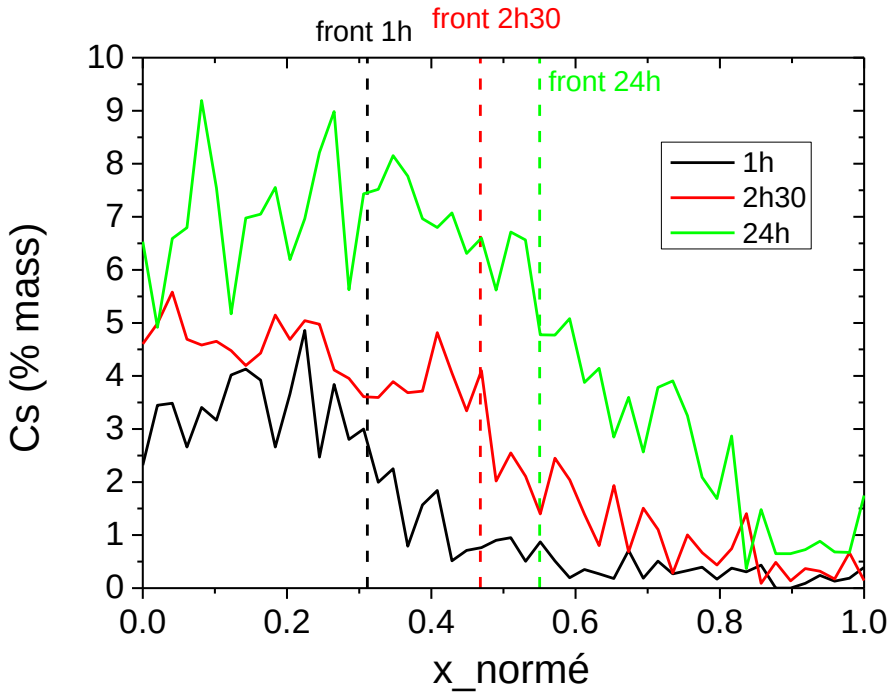


Figure 49 : Profils de concentration du Cs dans le T35 en fonction du temps. x=0 correspond à la surface externe de la bille et x=1 correspond au centre de la bille.

Les résultats de ces mesures mettent en évidence la migration lente du Cs dans les pores du matériau. En effet, le front de concentration se déplace lentement vers le centre de la bille en fonction du temps. La zone de diffusion du Cs semble s'arrêter là où la zone riche en Zr apparaît. Le Cs ne diffuse pas dans la zone au centre de la bille.

La diffusion du Cs dans la bille peut être divisée en deux processus de diffusion distincts visibles sur la Figure 49 :

- Un processus plus lent de diffusion, repéré par les fronts de concentration nets sur la Figure 49 ;
- Un processus plus rapide de diffusion du Cs repéré par une zone diffuse après les fronts sur la Figure 49.

Il est cependant possible de calculer un coefficient de diffusion intraparticulaire apparent à partir des positions des différents fronts de concentration.

Les coefficients de diffusion peuvent être calculés à partir de la loi du mouvement brownien (cf. *chapitre 2 §2.2.3*) d'un ion selon :

$$D_a = \frac{x^2}{t} \qquad \textbf{Eq. 103}$$

Avec *x* la position du front de saturation du Cs et *t* le temps. Ce calcul ne prend pas en compte le processus « plus rapide » de la zone diffuse située après chaque front de concentration. Les calculs effectués pour chaque série de mesure sont reportés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Calculs des coefficients de diffusion intraparticulaires apparents à partir des positions des fronts de concentration en Cs dans la bille

Temps	1h	2h30	24h
Position des fronts x_normé	0.31	0.46	0.55
Distance x (µm)	97.4	123.9	148.6
D_a (m^2/s)	2.63×10^{-12}	1.70×10^{-12}	2.55×10^{-13}

Les coefficients de diffusion apparents calculés à partir des mesures réalisées aux temps 1h et 2h30 sont du même ordre de grandeur (10^{-12} m^2/s). La valeur du coefficient de diffusion apparent calculé à 24h est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport au deux précédents (10^{-13} m^2/s). Pour expliquer cette différence, il faut se rappeler que la cinétique de sorption pouvait être divisée en 2 zones : une première zone où la cinétique est plus rapide et une seconde zone où la cinétique est plus lente pour les temps plus long (cf. Figure 43 et Figure 44). Les coefficients de diffusion apparents calculés dans le cas des mesures réalisées à 1h et 2h30 correspondent donc à la zone de cinétique plus rapide. Le coefficient de diffusion calculé pour 24h se situe quant à lui dans la zone de transition entre ces deux cinétiques expliquant une valeur calculée plus basse.

- ***Calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire à partir de la courbe de cinétique***

A partir des résultats issus de la cinétique réalisée sur le T35 rincé (Cf. Figure 46), un coefficient de diffusion intraparticulaire apparent peut être calculé. En effet, ce calcule est possible grâce aux solutions analytiques en géométrie sphérique apportées par Boyd et al. [89] puis Reichenberg [90] à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right] \qquad \textbf{Eq. 104}$$

où D_i est le coefficient de diffusion intraparticulaire en $m^2.s^{-1}$, *C* est la concentration en ion diffusant dans particule en $mol.L^{-1}$ et r est la distance depuis le centre de la particule en m. Cette équation peut être utilisée dans notre cas puisque la particule est sphérique.

La solution de cette équation est reportée sur l'Eq. 105 et a été détaillée dans le *Chapitre 2 §2.2.3*.

$$\boldsymbol{F_t = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}e^{(-n^2Bt)}} \qquad \textbf{Eq. 105}$$

avec $F_t = \frac{Q}{Q_{max}}$ et $B = \frac{\pi^2 D_i}{r_0^2}$ où r_0 est le rayon de la particule où l'espèce diffuse, exprimé en m. Dans notre cas, r_0 ne sera pas égal au rayon d'une bille de T35 mais à la distance entre la surface et le début de la zone riche en Zr où le Cs ne diffuse pas (voir Figure 49). Sur la Figure 49, la zone de diffusion du Cs peut être estimée comme étant égale à 80% du rayon total soit $0.80 \times 315 = 252\ \mu m$.

Lorsque F_t<0,85, le nombre adimensionnelle Bt peut être calculé avec une très bonne approximation à partir des valeurs expérimentales F_t selon :

$$\boldsymbol{Bt = 2\pi - \frac{\pi^2}{3}F_t - 2\pi\left(1 - \frac{\pi}{3}F_t\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \textbf{Eq. 106}$$

Enfin, le tracé de Bt en fonction du temps donne une droite passant par l'origine dont la pente permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire selon l'équation 3.

Sur la Figure 50, la courbe de Bt en fonction du temps est représentée pour des valeurs de 0.35<F_t<0.85. La régression linéaire passant par zéro donne $Bt = 0.00109 \times t$.

Le coefficient de diffusion intraparticulaire apparent D_a est calculé à partir de la pente de la droite selon :

$$\boldsymbol{D_a = pente * \frac{r_0^2}{\pi^2}} \qquad \textbf{Eq. 107}$$

Avec r_0=252 µm et la pente=0.00109, le coefficient de diffusion intraparticulaire apparent vaut 7.01×10^{-12} m^2/s.

Le coefficient de diffusion intraparticulaire calculé par cette méthode est du même ordre de grandeur que ceux déterminés par mesure EDX sur les grains à différents temps. Il est important de noté que ce coefficient calculé dans ces conditions englobe les deux processus cinétiques mis en évidence sur la Figure 44.

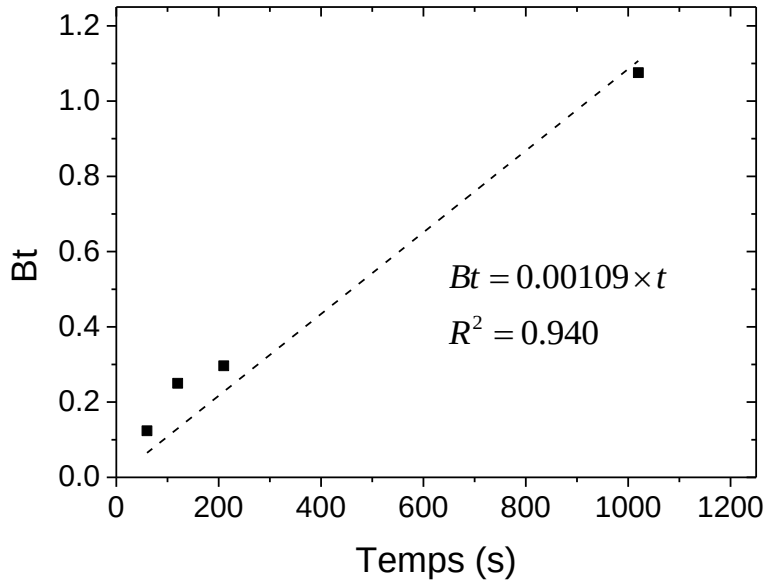


Figure 50 : Evolution de Bt en fonction du temps

Différentes valeurs expérimentales de coefficients de diffusion, calculés par ces mêmes équations sont reportées dans le Tableau 23. L'intervalle de valeurs est très large mais la valeur de coefficient de diffusion intraparticulaire déterminée précédemment semble cohérente avec les données de la littérature. Dans le cas du T35, la valeur de coefficient de diffusion intraparticulaire est du même ordre de grandeur que dans le cas de couches argileuses (lors de la diffusion des espèces ioniques dans les sols, le transport principalement diffusif, $10^{-13}<D_i<10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$).

Tableau 23 : Coefficient de diffusion intraparticulaire du césium dans des minéraux échangeurs d'ions à 298 K

Coefficient de diffusion intraparticulaire du césium à 298 K	T35	Zéolithe A [104]	Cancrinite [105]	Sodalite [105]	Allophane [105]	Montmorillonite [106]
D_a m^2/s	$1-7\times10^{-12}$	6.45×10^{-12}	10^{-14}	10^{-14}	10^{-16}	8.04×10^{-12}

1.3.4. Conclusion sur la cinétique

Les cinétiques réalisées sur le T35 ont été menées à pH neutre et pour des temps de contact variant de 5 à 21 jours. Plusieurs conclusions ont pu être tirées grâce à ces essais.

Tout d'abord, en ce qui concerne la caractérisation du solide :

⇒ Le matériau contient un surplus de potassium dû aux conditions de fabrication ;

- ⇒ Le ferrocyanure est un mélange des phases $K_2NiFe(CN)_6$ et $Ni_2Fe(CN)_6$;
- ⇒ La formule chimique du ferrocyanure est $K_{1.34}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$ et la concentration en nanoparticules dans la matrice Zr est de 19% massique ;
- ⇒ La CEC théorique, en prenant en compte les quantités de K^+ et Ni^{2+} disponibles pour un échange d'ions vaut 1.12 meq/g_{T35}. Cette quantité a été ramenée par gramme de ferrocyanure afin de comparer le ferrocyanure de notre matériau avec un même ferrocyanure massif. La CEC théorique vaut dans ce cas 5.89 meq/$g_{FeNiFe.}$ Cette valeur est comparable à celle du ferrocyanure massif $K_{1.32}Ni_{0.34}[NiFe(CN)_6]$ synthétisé par Mimural et al. [38].

Concernant les mesures de cinétique de sorption, plusieurs observations ont été faites :

- ⇒ Le plateau d'équilibre thermodynamique n'est atteinte qu'après 4 jours de contact ;
- ⇒ Le rinçage effectué sur le T35 pour enlever les résidus de potassium n'altère pas les capacités de sorption de matériau ;
- ⇒ La cinétique de sorption réalisée sur le T35 rincé a permis de mettre en évidence le relargage des ions K^+ et Ni^{2+}. Le bilan de charge réalisé après 5 jours a montré que l'échange est dû à 80% par le K^+ et 20% par le Ni^{2+} ;
- ⇒ L'application du modèle de Weber et Moris [88] a permis de mettre en évidence que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de la sorption ;
- ⇒ Le coefficient de diffusion intraparticulaire apparent a été calculé selon deux techniques :
    - o A partir des profils de concentration en Cs réalisés par balayage EDX sur des sections polies de T35 pour différents temps de sorption. Les coefficients de diffusion intraparticulaires apparents calculés dans ces conditions sont de l'ordre de 10^{-12} m^2/s pour 1h et 2h30. Le coefficient de diffusion calculé pour 24h vaut 10^{-13} m^2/s.
    - o Par résolution de l'équation de diffusion dans une particule sphérique à partir des points de la courbe cinétique obtenue dans le cas du T35 rincé. Le coefficient de diffusion ainsi calculé vaut 7.01×10^{-12} m^2/s.
- ⇒ Selon les techniques, le coefficient de diffusion intraparticulaire varie de 10^{-13} à 10^{-12} m^2/s. C'est l'ordre de grandeur généralement trouvé pour des minéraux argileux, connus pour leur processus purement diffusif.

1.4. Isothermes de sorption du césium

Une expérience d'isotherme de sorption s'effectue à l'équilibre thermodynamique. Précédemment, les expériences de cinétique de sorption ont permis de mettre en évidence un temps minimal de contact de 4 jours pour atteindre cet équilibre. En respectant ces conditions, plusieurs séries d'isothermes ont été réalisées sur le T35. La réalisation d'isothermes de sorption a pour but de déterminer la capacité maximale de sorption. A partir de ces mêmes résultats, il est possible de calculer les coefficients de sélectivité d'échange d'ions et de mettre en évidence l'effet compétitif d'autres cations.

Pour se faire, les isothermes ont été réalisées d'abord avec du Cs non radioactif sur le T35 rincé afin de mettre en évidence les échanges d'ions. Trois séries d'isothermes à trois pH initiaux différents ont été réalisées dans ces conditions. Le but étant de mettre en évidence l'effet compétitif du pH sur la sorption du césium.

L'effet de matrice a également été étudié par la réalisation d'une isotherme de sorption en présence de $NaNO_3$ à 0.01 M.

Enfin, des expériences en milieu radioactif avec du ^{137}Cs ont été réalisées. Les étapes de rinçage n'ont pu être faite sur le T35 dans ces conditions strictes qu'impose la zone radioactive, ces expériences ont été réalisées sur le T35 non rincé. Dans ces conditions, deux séries de mesure ont été réalisées : une isotherme à pH 7 dans une eau pure dopée avec du ^{137}Cs et un point de mesure dans une eau de mer dopée avec du ^{137}Cs.

1.4.1. Rappel du mode opératoire

Le mode opératoire est décrit dans le *chapitre 2 §2.2*. Il est identique à celui des expériences de cinétique à la seule différence que la concentration en césium initiale varie dans chaque flacon. Afin de s'assurer que l'équilibre thermodynamique est atteint, l'agitation est maintenue pendant 4 jours.

La concentration en césium initiale varie de 0 à 150 ppm. Les pH initiaux ont été ajustés par ajouts de HNO_3 et NaOH à 0,1 M.

Les étapes de rinçage ont été réalisées avec de l'eau pure ajustée au pH de la mesure d'isotherme. Par exemple, dans le cas de l'isotherme réalisée à pH 10, le rinçage a été effectué avec une eau pure à pH 10.

Les concentrations en Cs^+, K^+ et Ni^{2+} dans la solution récupérée après 4 jours d'agitation ont été mesurées par ICP-MS. A la fin de l'essai, le pH final est mesuré.

La capacité de sorption est calculée à partir de la concentration en Cs^+ restant en solution à l'équilibre selon :

$$\boldsymbol{Q} = \left([\boldsymbol{Cs}]_0 - [\boldsymbol{Cs}]_{eq}\right) \times \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{Eq. 108}$$

A partir de ces mêmes résultats, il est possible de calculer le coefficient de distribution K_d selon :

$$K_d = \frac{[Cs]_0 - [Cs]_{eq}}{[Cs]_{eq}} \times \frac{V}{m} \qquad \textbf{Eq. 109}$$

1.4.2. Influence du pH

- ***Isothermes de sorption***

Les courbes isothermes réalisées pour différents pH initiaux sont tracées sur la Figure 51. L'allure des isothermes obtenues pour les pH 7 et 10 montre que le matériau est très sélectif pour le césium. En effet, les pentes initiales de ces isothermes, c'est-à-dire pour les très faibles concentrations en césium, sont très raides. La capacité maximale expérimentale de sorption obtenue pour pH 7 est de 0.223 meq/g_{T35}. Cette capacité, ramenée par gramme de ferrocyanure présent sur le support Zr vaut donc 1.15 meq/g_{KNiFe} (19% massique de ferrocyanure sur la matrice Zr).

Les résultats de l'analyse élémentaire du matériau avaient permis de calculer la CEC théorique à 1.12 meq/g_{T35} ou bien 5.89 meq/g_{KNiFe}. La capacité maximale déterminée expérimentalement ne représente donc que 20% de la CEC théorique. Mimura et al. [38], avec un ferrocyanure massif de K/Ni de formule chimique proche de celui qui compose le T35 (cf. Chapitre 2 Tableau 6), ont mesurés une capacité maximale expérimentale de 1.20 meq/g_{KNiFe} pour une CEC théorique à 5.85 meq/g_{KNiFe}. Là encore, la capacité expérimentale représente 20.5% de la CEC théorique. Cet écart entre la CEC théorique et la capacité maximale expérimentale est souvent retrouvé dans la littérature pour les ferrocyanures [32, 38, 52, 72]. Ces expériences ayant été menées sur 4 jours, le césium migre bien dans toute la bille de T35 (cf. *§1.3*). Ce temps de 4 jours ne peut s'expliquer que par une limitation de la cinétique de diffusion dans le ferrocyanure même. En effet, dans le cas ferrocyanures massifs, la taille des agrégats de nanoparticules obtenus freine l'insertion du césium jusqu'au cœur de l'agrégat. Loos-Neskovic et al. [50] sur des ferrocyanures massifs de $K_2CuFe(CN)_6$, affirment même que l'équilibre chimique n'est toujours pas atteint après 6 mois de contact avec la solution contenant le césium. Dans le cas de matériaux supportés, les nanoparticules réparties dans les pores du support offrent toutes leurs surfaces d'échange pour le césium migrant dans les pores du support. Il a été prouvé que le dépôt de nanoparticules de ferrocyanure dans les pores d'une matrice poreuse permettait d'obtenir des capacités expérimentales de sorption proches de la CEC théorique du ferrocyanure [31, 72]. Il en découle alors deux hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- La diffusion du césium dans le ferrocyanure est très lente et limite l'échange avec la totalité des ions K^+ du ferrocyanure ce qui empêche la totalité du césium à être en contact avec tout le ferrocyanure ;
- Les nanoparticules ont pu former des agrégats dans les pores de la matrice, bouchant ainsi la porosité et empêchant le césium de migrer dans certains pores.

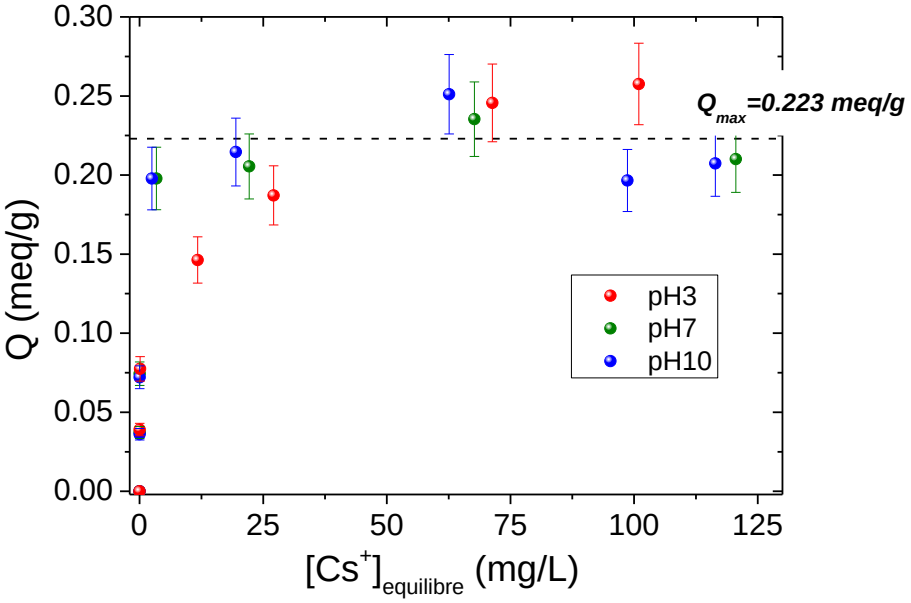


Figure 51 : Isothermes de sorption réalisées à pH 3, 7 et 10 – T35 1g/L et $[Cs^+]_i$ = 0 - 150 mg/L

A pH 3, la pente de l'isotherme obtenue sur la Figure 51 est plus faible. Ceci indique que la sélectivité du T35 pour le césium aux faibles concentrations est moins bonne. Cependant, la capacité maximale expérimentale est quelque peu supérieure (0.251 meq/g) à celle obtenue aux pH 7 et 10 (0.223 meq/g) mais elle n'est pas significative puisque l'écart est dans l'incertitude de mesure. Néanmoins, cette tendance a déjà été observée par Loos-Neskovic et al. sur un ferrocyanure massif $K_2CuFe(CN)_6$ où la capacité expérimentale obtenue en présence d'HNO_3 à 0.1N est supérieure à celle obtenue en eau pure [50].

Cependant, à la fin des 4 jours d'agitation, la couleur des billes de T35 est passée de verte à marron comme le montre la photo sur la Figure 52. Ce changement de couleur aux pH acides a déjà été observé dans la littérature [37]. Ce phénomène peut être attribué à la partielle oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} dans ces conditions.

De plus, la baisse de sélectivité est due à la présence de protons et à leur compétition avec le césium aux faibles concentrations. Loos-Neskovic et al.[50] parlent de « ferrocyanure protoné » dans ces conditions et l'échange ne serait plus uniquement K↔Cs ou Ni↔Cs mais principalement H↔Cs.

Tous ces changements structuraux amènent à un processus complexe d'échange d'ions à ce pH. Ces phénomènes sont actuellement encore mal définis et il serait difficile d'essayer de modéliser les échanges à ce pH sans tenir compte de tous ces changements. C'est pourquoi les données qui sont présentées par la suite à pH 3 ne font pas l'objet de modélisation.

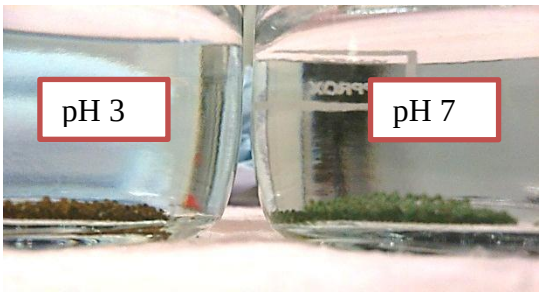


Figure 52 : Photo représentant le changement de couleur des billes de T35 après 4 jours d'agitation à pH 7 à droite (verte) et pH 3 à gauche (marron)

- ***Evolution des pH finaux***

Les pH finaux, en fonction de la concentration en césium restant en solution à l'équilibre sont représentés sur la Figure 53. Les valeurs de pH initiaux sont également reportées sur ce même graphique afin de mettre en évidence l'évolution du pH.

Pour l'isotherme réalisée à pH 10, il n'y pas d'écart entre le pH initial et final mesuré sur toute la gamme de concentration en césium. Ceci s'explique par le fait qu'à ce pH, les protons sont en très faible quantité par rapport au césium et sont donc beaucoup moins susceptibles d'être captés par le matériau qui a une préférence pour le césium.

Les pH finaux mesurés pour l'isotherme réalisée à pH 7 montrent une légère diminution, indiquant un relargage possible de protons initialement présents dans le matériau, certainement dû à l'étape de rinçage.

Les pH finaux mesurés dans le cas de l'isotherme réalisée à pH 3 sont supérieurs au pH initial de l'expérience. A ce pH, l'activité en protons est de l'ordre de 10^{-3} eq/L. Cette concentration en proton est suffisante pour déplacer la réaction d'échange d'ions vers la sorption du proton par rapport au césium lorsque celui-ci est en faible concentration. L'écart entre ces pH diminue lorsque la concentration en césium devient plus élevée et que la sorption du césium devient plus favorable.

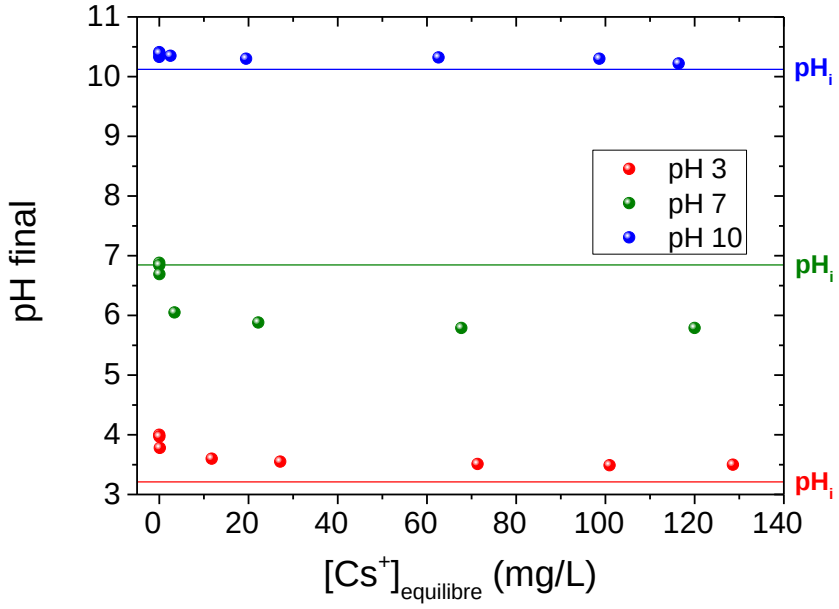


Figure 53 : Evolution des pH finaux mesurés après 4 jours de contact sur les isothermes menées avec le T35

- ***Calculs des coefficients de distribution K_d***

Sur la Figure 54, les valeurs de K_d sont représentées en fonction de la concentration en césium à l'équilibre et pour chaque pH, en échelle log. Le coefficient de distribution décroit linéairement avec la concentration en césium à l'équilibre quel que soit le pH. Les résultats des régressions linéaires effectuées sur les trois séries de pH sont reportés dans le Tableau 24. Sur cette gamme de concentration en césium, il est difficile de voir une tendance quant à la sélectivité du matériau pour le césium en fonction du pH. A titre de comparaison, les différentes pentes des droites obtenues lors des régressions linéaires montreraient une meilleure efficacité du matériau à pH 7 ($pente_{pH7}$ = -0.894). Il est également intéressant de noter que la pente obtenue pour la régression à pH 3 a la valeur la plus basse ($pente_{pH3}$=-0.818), ce qui confirmerait l'allure de l'isotherme obtenue pour ce même pH sur la Figure 51 et donc la moins bonne sélectivité du matériau pour ce pH.

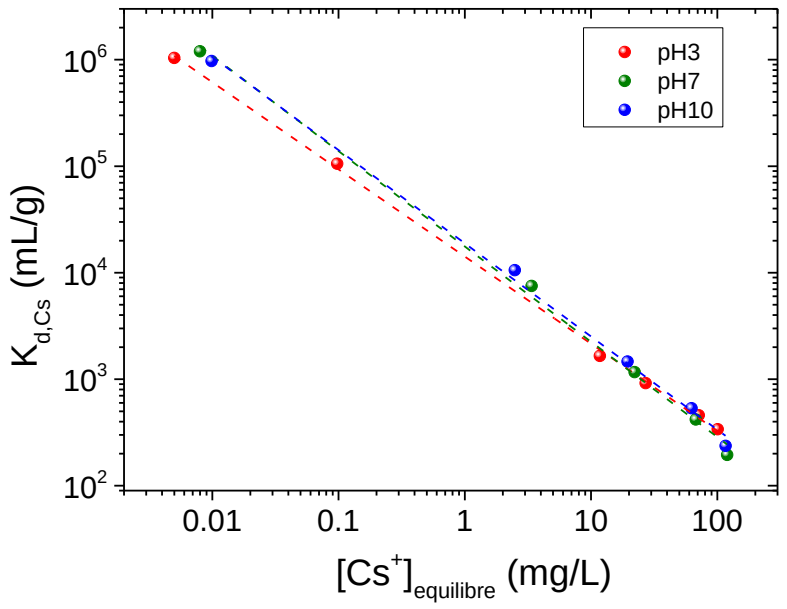


Figure 54 : Coefficients de distribution en fonction de la concentration en césium à l'équilibre après 4 jours pour les différents pH étudiés sur le T35 rincé 1g/L

Tableau 24 : Résultats des régressions linéaires $\log(K_d)=f([Cs^+]_{eq})$ pour les différents pH

Isotherme	pH3	pH7	pH10
$\log(K_d)$	$-0.818 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.151$	$-0.894 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.246$	$-0.875 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.275$
R^2	0.999	0.997	0.997

Néanmoins, les valeurs de K_d obtenues sont de l'ordre de 10^6 mL/g pour les plus faibles concentrations en césium ($[Cs^+]_{eq}$=0.01 mg/L soit 7.52×10^{-8} mol/L) quel que soit le pH. Dans ces conditions, les concentrations en césium mesurées sont à l'état de traces et donc proches des concentrations réellement mesurées dans les effluents radioactifs qui nous intéressent. Cette valeur de K_d de 10^6 mL/g indiquent, qu'en théorie, avec 1 g de T35 il serait possible de décontaminer entièrement et en colonne, 1 m^3 d'effluent contenant une concentration en césium inférieure ou égale à 7.52×10^{-8} mol/L.

Ce calcul est purement théorique et ces facteurs de décontamination infinis ne seront jamais atteints puisque les effluents radioactifs réels contiennent d'autres cations (naturellement présents dans les eaux naturelles) susceptibles d'entrer en compétition avec le césium. Or ici, les valeurs de K_d ont été mesurées dans une eau pure ne contenant que des ions Cs^+ (et quelques traces de Na^+ apportées par l'ajout de NaOH). Cet effet compétitif est d'autant plus important lorsque le césium est à l'état de trace par rapport aux autres cations.

De plus, le matériau a subi une étape de lavage préalable, éliminant la concentration résiduelle en ions K^+ initialement présente dans ce matériau. Bien entendu, cette étape ne pourrait se faire lors d'une application industrielle du matériau (trop coûteuse). Afin de se rendre compte de l'effet qu'aurait cette concentration résiduelle en ions K^+ sur la sorption de l'ion Cs^+ lorsque le matériau ne subit pas d'étape de lavage, une nouvelle isotherme de sorption a été réalisée à pH 7, dans les mêmes conditions que précédemment, mais cette fois ci, avec le matériau non lavé. Les coefficients de distribution mesurés dans ces conditions sont reportés sur la Figure 55.

Sur la Figure 55, les valeurs de K_d obtenues pour les mesures réalisées avec le T35 rincé et non rincé sont confondues pour des concentrations en Cs supérieures à 1 mg/L. En deçà, la valeur de K_d pour le T35 non rincé n'augmente que très peu et est d'environ 7.4×10^4 mL/g. Il est difficile de voir une différence entre ces deux mesures dans ces gammes de concentrations en Cs. Néanmoins, l'échange d'ions étant dû à 80% à un échange K↔Cs, la présence d'ions K^+ en solution, apportés par les résidus de fabrication du T35 non rincé, entraîne inexorablement une perturbation de la sorption du césium. Cette perturbation sera mise en évidence par des mesures de sorption réalisées en milieu radioactif, c'est-à-dire lorsque des traces de césium seront mis en jeu.

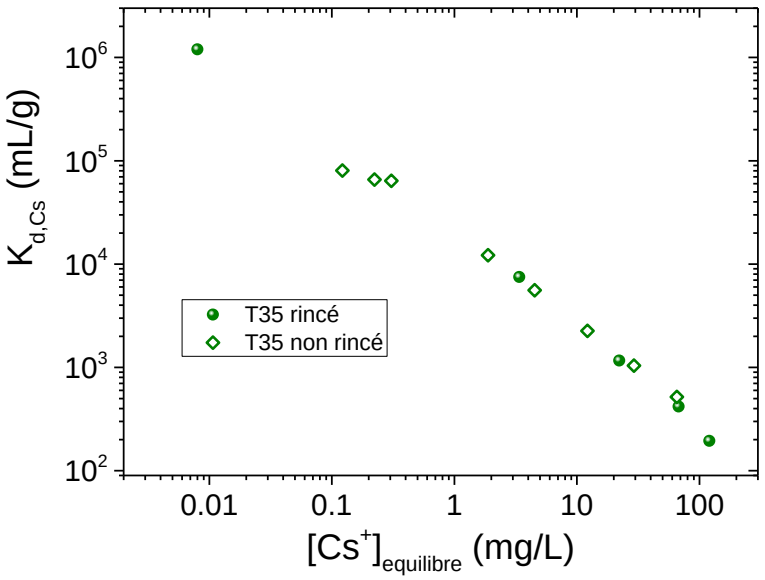


Figure 55 : Coefficients de distribution en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre après 4 jours sur le T35 rincé et non rincé à pH 7 et 1g/L

- ***Bilan de charge des isothermes de sorption***

Afin de mettre en évidence l'échange d'ions, les concentrations en K^+ et Ni^{2+} en solution ont été mesurées par ICP-MS. Ces concentrations ont été reportées sur les graphiques de la Figure 56 pour les trois séries d'isothermes pH 3, 7 et 10 en plus de la concentration en ions Cs^+ captés dans le matériau en meq/L dans le cas du T35 préalablement rincé.

Dans le cas de l'isotherme réalisée à pH 7, et sur le plateau correspondant à la saturation du matériau, le bilan de charge, en équivalent, des ions relargués est égale à la quantité de Cs^+ capté par le solide. Cet échange est dû à 80% par un échange K↔Cs et 20% à l'échange Ni↔Cs en équivalent.

A pH 10, aucune trace de Ni^{2+} n'a été détectée en solution ($[Ni^{2+}] < L.D$[3] $= 1.7\times10^{-7}$ mol/L) et la quantité de K^+ en solution ne permet pas d'obtenir un bilan de charge nul. L'explication de ce résultat a été fournie par le code CHESS en réalisant le diagramme de spéciation du nickel reporté sur la Figure 57. La concentration de Ni^{2+} qui a été relarguée lors de l'isotherme à pH 10 peut être calculée par différence entre ce qui a été capté en Cs^+ et le K^+ qui a été relargué. Cette concentration vaut environ 0.050 meq/L soit 2.5×10^{-5} mol/L. En assimilant la solution comme une solution diluée du fait de la faible concentration en ions, la concentration en Ni^{2+} calculée peut être assimilée à son activité. Sur le diagramme de spéciation, cette concentration en Ni^{2+} dans une solution à pH 10 se trouve dans la zone de précipitation du $Ni(OH)_2$[4] (constante de solubilité $\log(K_s)= -15.3$). Après précipitation de cet hydroxyde, la concentration en ions Ni^{2+} restant en solution à l'équilibre se trouve en dessous de la limite de détection de l'appareil analytique. C'est ce qui explique pourquoi le nickel n'a pas été détecté en solution pour cette isotherme à pH 10.

A pH 3, il semble difficile de réaliser un bilan de charges suite aux différents phénomènes qui ont été décrits au paragraphe *Isothermes de sorption*. En effet, les quantités d'ions Ni^{2+} et K^+ détectées en solution sont bien supérieures à la quantité d'ions Cs^+ captés par le solide. Même lorsqu'aucune trace de césium n'est ajoutée en solution, de grandes quantités d'ions K^+ (0.197 meq/L) et Ni^{2+} (0.198 meq/L) ont été détectées en solution. Il est possible que la concentration non négligeable de protons à ce pH entraîne des échanges K↔H et Ni↔H supplémentaires. De plus, l'oxydation probable du Fe^{II} en Fe^{III} entraîne un relargage de charges positives du matériau afin de maintenir sa neutralité chimique.

[3] Limite de Détection de l'appareil analytique

[4] N.B. : CHESS fait précipiter par défaut la Bunsénite, un oxyde de nickel. Cependant, l'oxyde de nickel n'est précipité qu'en conditions hydrothermales (forte pression et température élevée) ce qui n'est pas le cas ici. La Bunsénite a donc été exclue pour ne faire précipiter que l'hydroxyde de nickel qui est la phase qui nous intéresse dans ces conditions.

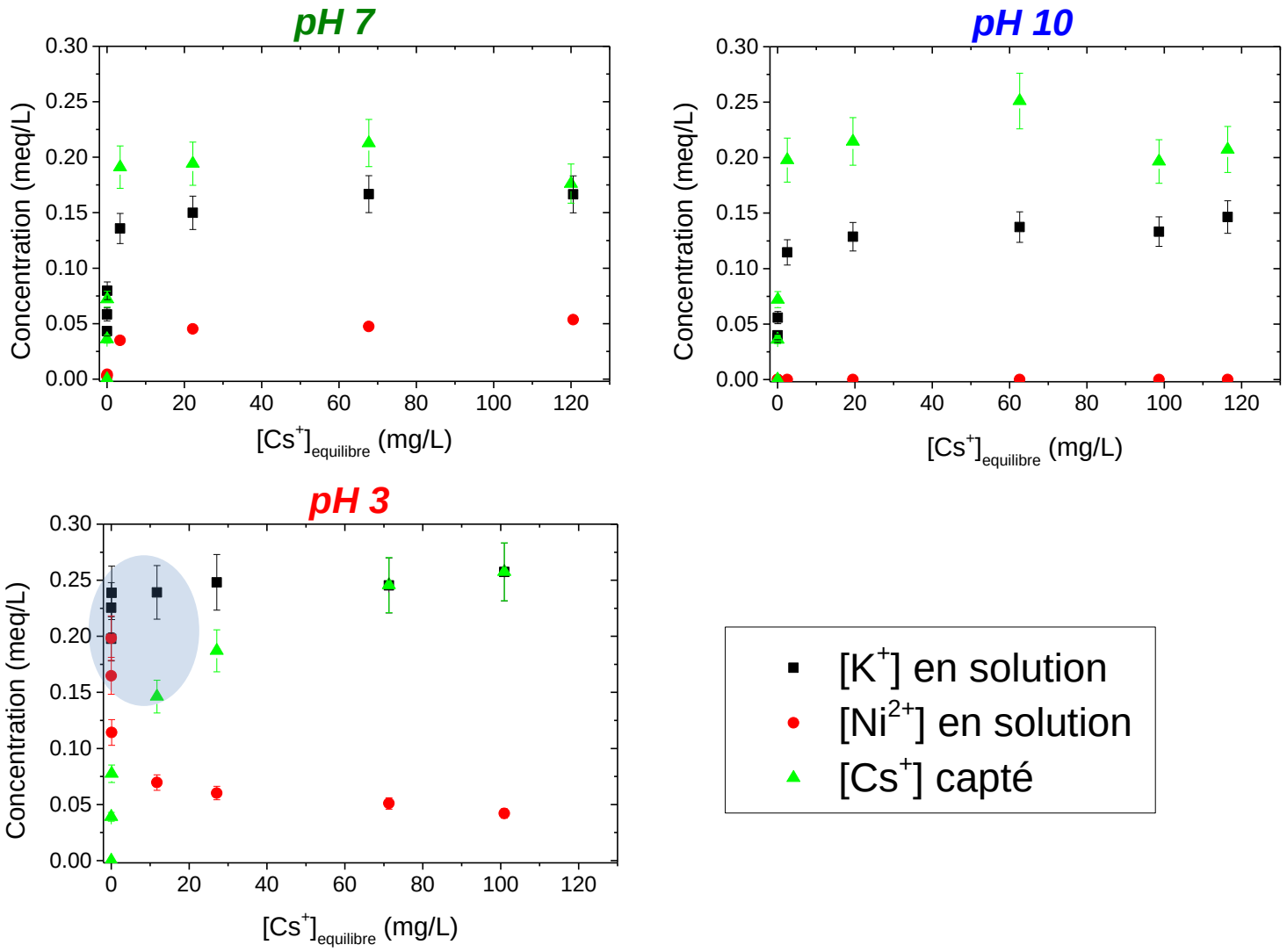


Figure 56 : Bilans de charge entre la concentration en ion Cs^+ capté par le solide et la concentration en K^+ et Ni^{2+} relargués en solution pour les différents pH sur le T35 rincé

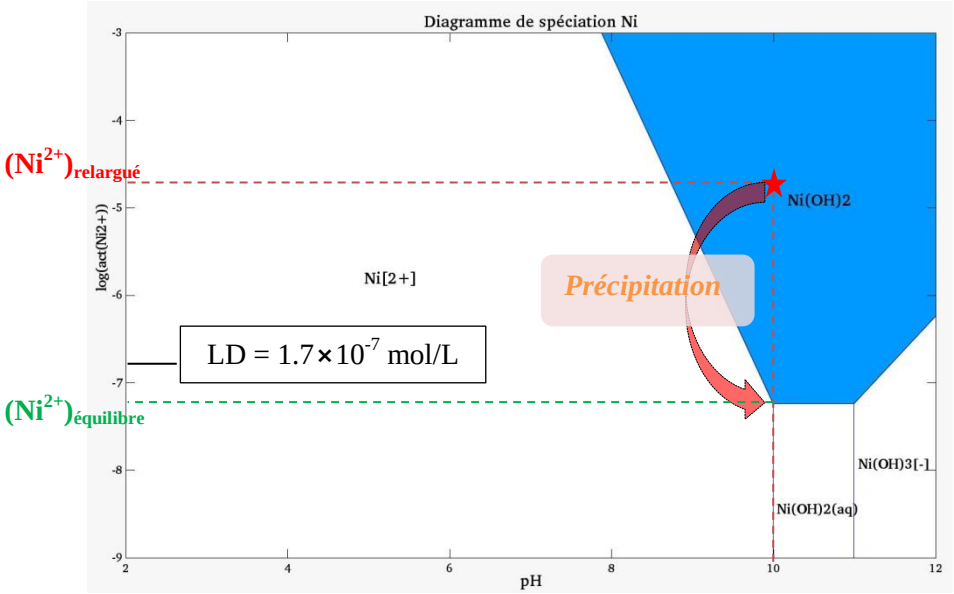


Figure 57 : Diagramme de spéciation du nickel réalisé sur CHESS

L'échange d'ions a été mis en évidence grâce aux différentes isothermes de sorption réalisées sur le T35 rincé. Le césium est donc capté par le T35 par un processus d'échange d'ions qui, aux pH >7, est dû à 80% par un échange K↔Cs et à 20% à l'échange Ni↔Cs en équivalent. Dans la partie qui suit, la présence de cations compétiteurs sur la sorption du césium est étudiée avec l'exemple de l'ion Na^+. Le sodium est un élément qui se retrouve en grande quantité dans l'eau de mer ($[Na^+]_{mer}$=0.50 mol/L) il est donc pertinent d'étudier l'effet de cet ions lorsque celui-ci est un probable compétiteur à la sorption du césium.

1.4.3. Influence de la matrice

L'isotherme de sorption a été menée comme précédemment à la différence que les solutions contenant le césium sont des solutions de $NaNO_3$ à 0.01 M et à pH 7. Aux vues des dispositifs analytiques disponibles au moment des expériences, il n'a pas été possible d'effectuer cette isotherme avec une concentration en ions Na^+ supérieure à 0.01 M.

Ces essais ont été réalisés sur le T35 rincé préalablement avec de l'eau contenant une concentration en $NaNO_3$ à 0.01 M. Le rinçage a été mené selon le même mode opératoire que précédemment.

Les résultats de cette isotherme de sorption ont été reportés sur la Figure 58 par la représentation du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en ion Cs^+ à l'équilibre toujours après 4 jours de contact et une concentration en solide de 1 g/L. Afin de mettre en évidence l'effet des ions Na^+ sur la sorption du Cs^+, les précédents résultats obtenus pour l'isotherme réalisée à pH 7 en eau pure sont également reportés sur la Figure 58.

Aux fortes concentrations en césium ($[Cs^+]$ < 1 mg/L), les valeurs de K_d obtenues à pH 7 et en présence de $NaNO_3$ sont confondues. Aucun effet compétitif avec les ions Na^+ n'est observé.

Cependant, lorsque le césium se trouve à l'état de trace ([Cs^+] < 0.1 mg/L), l'effet compétitif des ions Na^+ est mis en évidence puisque la valeur de K_d se stabilise à 2.8×10^5 mL/g. Cette valeur est inférieure à la valeur de K_d obtenue à pH 7 dans les mêmes conditions soit 10^6 mL/g.

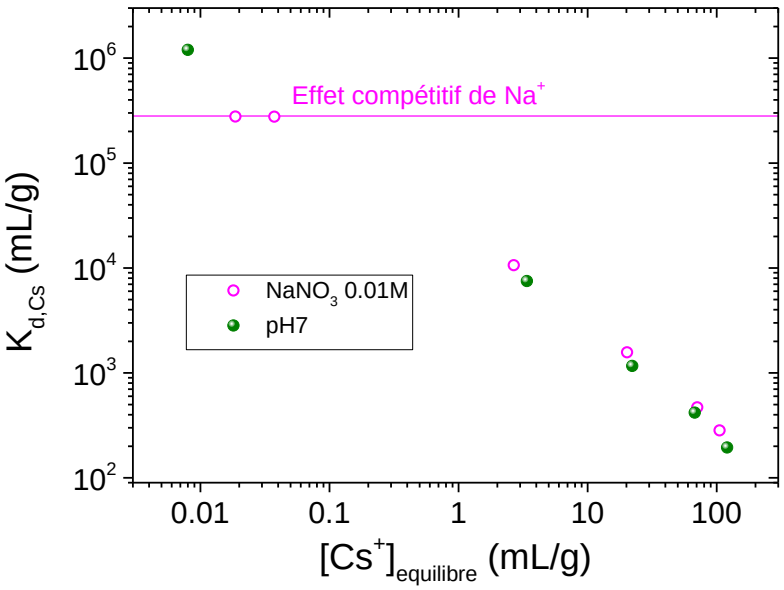


Figure 58 : Coefficients de distribution Kd en fonction de la concentration en Cs à l'équilibre pour le T35 rincé 1g/L – Influence de la présence de Na^+ en solution

1.4.4. Essais de sorption en milieu radioactif

Les isothermes réalisées en milieu radioactif ont pour but de confirmer la performance du matériau dans un milieu se rapprochant le plus possible des effluents radioactifs réels. Dans un premier temps, une isotherme de sorption a été réalisée en eau pure à pH 7 dopée avec du ^{137}Cs à 144750 Bq/L soit 3.33×10^{-7} mol/L. Afin de faire varier cette concentration en césium sans ajouter de la radioactivité à la solution, un apport en ^{133}Cs de 0 à 10^{-5} mol/L a permis de réaliser plusieurs points de sorption sur une gamme plus large en césium (toujours comprise dans les éléments traces). Enfin, un point de sorption a été réalisé dans une eau de mer dopée en ^{137}Cs à 42500 Bq/L soit 9.64×10^{-11} mol/L. L'eau de mer contient en grande quantité des ions Na^+ (environ 11 g/L) et K^+ (environ 400 mg/L) qui ont un effet compétitif sur la sorption du Cs^+ lorsque celui-ci est à l'état de trace. Les conditions opératoires de ces deux séries de mesures sont détaillées dans le *Chapitre 3 §2.2.2*.

- ***Isothermes en eau pure dopée***

Cette série de mesure a été réalisée sur le T35 non rincé. La concentration en T35 est toujours de 1g/L et le pH de la solution a été ajusté à 7 par ajout de NaOH 0.1M. L'agitation a été maintenue pendant 4 jours également. Les résultats des mesures sur le T35 non rincé en

milieu radioactif et non radioactif sont reportés sur la Figure 59. Les résultats de l'isotherme de sorption réalisée à pH 7 sur le T35 rincé sont également reportés sur cette même figure.

La concentration résiduelle en ions K^+ du T35 a été mesurée et vaut en moyenne 9.7 mg/g_{T35}. En solution, alors que la concentration en T35 est fixée à 1 g/L dans chaque flacon, la concentration en K^+ résiduelle vaut donc 9.7 mg/L pour les mesures réalisées sur le T35 non rincé.

Les expériences réalisées en milieu radioactif ont permis d'obtenir la valeur de K_d dans la zone où cette grandeur est constante. Le K_d dans cette zone vaut donc 2.3×10^5 mL/g. Cette valeur est inférieure à celle mesurée dans le cas du T35 rincé où les ions K^+ en excès ont été éliminés par le lavage. Ceci indique bien l'effet de la présence d'ions K^+ en solution lorsque le césium est à l'état de trace. Nous verrons par la suite, lors du calcul des coefficients de sélectivité, que ces valeurs plus basses de K_d s'expliquent mathématiquement par la présence d'ions K^+ en solution.

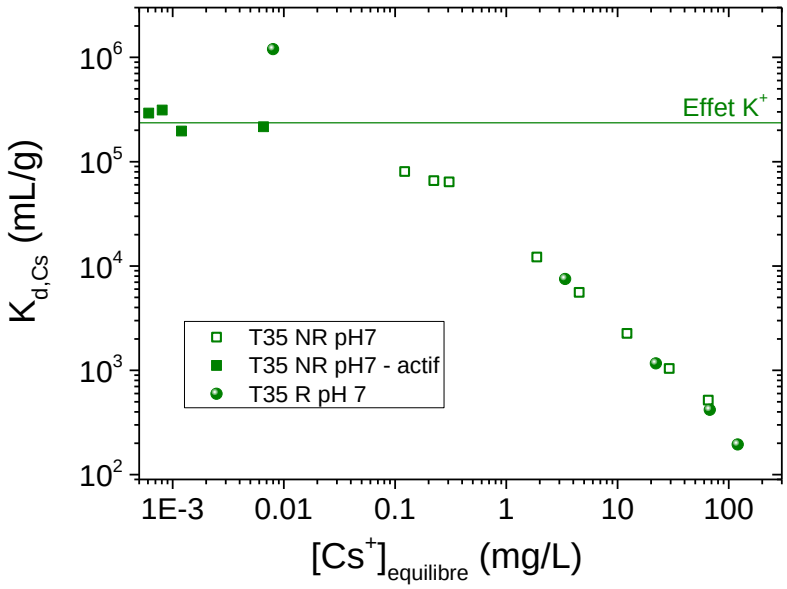


Figure 59 : Isothermes de sorption réalisées sur le T35 non rincé (NR) à pH 7 en milieu radioactif et non radioactif. Comparaison avec l'isotherme réalisée à pH 7 sur le T35 rincé (R). T35 1g/L

L'effet compétitif des ions K^+ sur la sorption du césium aux concentrations traces est légèrement plus marquant que pour les ions Na^+. En effet, la présence seule d'ions K^+ en solution entraîne la diminution du K_d jusqu'à 2.3×10^5 mL/g contre 2.8×10^5 mL/g avec la présence seule d'ions Na^+.

En anticipant la partie sur le calcul des coefficients de sélectivité de chapitre au *§2.2*, il est possible d'expliquer simplement cet effet compétiteur. Dans ces conditions, le calcul de coefficient de sélectivité s'écrit :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{X_{Cs}} \cdot (K^+)}{(Cs^+) \cdot \overline{X_K}} = \frac{\overline{[Cs^+]} \cdot [K^+]}{[Cs^+] \cdot \overline{[K^+]}} = \frac{K_d \cdot [K^+]}{\overline{[K^+]}} \qquad \textbf{Eq. 110}$$

L'Eq. 110 peut donc s'écrire :

$$K_d = \frac{K_{v,s}^{K/Cs} \cdot \overline{[K^+]}}{[K^+]} \qquad \textbf{Eq. 111}$$

Le coefficient d'activité, selon le modèle de Davis, ne varie qu'avec la charge porté par l'ion. Or, ici il s'agit d'un échange d'ions monovalents donc $\gamma_{Cs}=\gamma_K$ dans l'Eq. 110.

Ce calcul met en évidence l'effet de la présence d'ions K^+ en solution sur la sorption du césium. En effet, selon l'Eq. 111, la valeur de K_d est inversement proportionnelle à la concentration en ions K^+ en solution. En présence d'ions K^+ en solution, la valeur de K_d diminue.

- ***Eau de mer***

Ce point de mesure a été effectué sur le T35 non rincé et dans de l'eau de mer au pH initial de cette matrice (pH_{mer}=8.1). La valeur de K_d mesurée dans ces conditions est reportée sur le graphique de la Figure 60. Cette valeur de K_d (3.0×10^5 mL/g) reste similaire aux valeurs obtenues dans le cas de présence d'ions K^+ ou Na^+ en solution. Ces résultats confirment que les ions Na^+ et K^+, présent majoritairement dans ces eaux fixent la performance du matériau du fait de leur effet compétiteur avec les ions Cs^+. Ces résultats indiquent qu'avec 1 gramme de T35, il serait possible de décontaminer totalement et en colonne 300 L d'effluent d'eau de mer contenant des traces de césium.

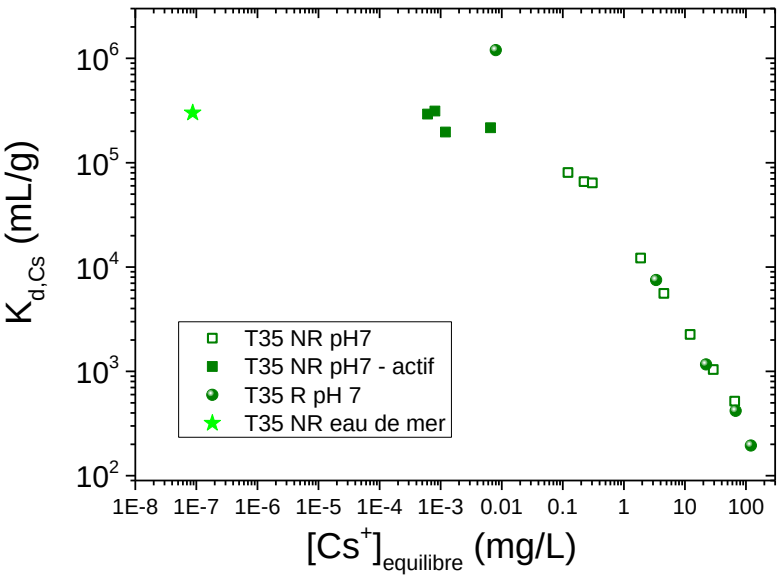


Figure 60 : Isothermes réalisées sur le T35 rincé (R) et non rincé (NR) à pH 7 en milieu radioactif, non radioactif et en eau de mer. T35 1g/L

1.4.5. Conclusion sur les isothermes de sorption

Les résultats des isothermes de sorption réalisées en batch et sur 4 jours ont été présentés dans cette partie.

Ces isothermes ont été menées dans un premier temps sur le matériau préalablement rincé, dans une solution ne contenant que du césium et pour différents pH initiaux (pH 3, 7 et 10). Les résultats de ces mesures aux pH 7 et 10 ont montrés que le matériau a une capacité maximale de sorption de 0.223 meq/g_{T35}, soit 1.15 meq/g_{KNiFe}. Ces valeurs ne représentent que 20% de la CEC théorique de ce matériau. Deux hypothèses ont été soulevées pour expliquer cette différence :

- La diffusion du césium dans le ferrocyanure est très lente et limite l'échange avec la totalité des ions K^+ du ferrocyanure ;
- Les nanoparticules ont pu former des agrégats dans les pores de la matrice, bouchant ainsi la porosité et empêchant le césium de migrer dans certains pores.

Dans le cas de l'isotherme réalisée à pH 3, d'autres phénomènes non imputables à l'échange d'ions ont eu lieu. En effet, une oxydation du Fer^{II} en Fer^{III} a été mise en évidence par le changement de couleur du matériau (de vert à marron) et par un relargage d'ions Ni^{2+} et K^+ sans présence de césium en solution. Aux vues de ces différents résultats, il a été conclu que les résultats issus de ces mesures à pH 3 ne feront pas l'objet de modélisation.

Les bilans de charge réalisés sur l'isotherme obtenue à pH 7 ont montré que l'échange était dû à 80% à un échange K↔Cs et à 20% à un échange Ni↔Cs en équivalent. A pH 10, les ions Ni^{2+} relargués par échange d'ions en solution ont précipités en hydroxyde de nickel, laissant en solution une concentration résiduelle en ions Ni^{2+} inférieure à la limite de détection de l'appareil analytique. Cependant, la quantité d'ions K^+ relargués en solution correspond toujours à environ 80% de la capacité maximale de sorption.

Concernant les coefficients de distribution obtenus pour ces différentes isothermes sur le T35 rincé, les moyens de détection analytique ont permis de mesurer des K_d de l'ordre de 10^6 mL/g pour des concentrations proches des concentrations traces de césium. Ces valeurs élevées de K_d ne sont bien sûr pas représentatives des valeurs qui seraient obtenues dans le cas d'effluents réels contenant d'autres ions que le césium.

La perturbation de la sorption du césium sur le T35 par d'autres ions ne peut se mettre en évidence que lorsque le césium est à l'état de trace, c'est-à-dire en milieu radioactif, ou éventuellement en utilisant l'ICP-MS comme moyen de détection du césium (LD(Cs) = 10 µg/L soit 7.5×10^{-5} mmol/L). C'est pourquoi les isothermes réalisées en présence d'ions Na^+ et les isothermes réalisées en présence d'ions K^+ lorsque le matériau est utilisé non rincé, ont permis de montrer ce phénomène compétitif. En effet, pris séparément, la présence d'ions K^+ et Na^+ diminue la valeur du K_d (2.3 et 2.8×10^5 mL/g respectivement).

Enfin, le point de mesure réalisé dans une eau de mer dopée en ^{137}Cs a conduit à une valeur de K_d de l'ordre de 3.0×10^5 mL/g. Ce résultat confirme l'effet des ions K^+ et Na^+ présents en grande quantité dans l'eau de mer.

A partir de ces résultats, des calculs de coefficient de sélectivité pour tous les échanges d'ions mis en évidence sont possibles. Ces coefficients de sélectivité ainsi calculés permettront la modélisation de la sorption du césium sur le T35 grâce au renseignement de la base de données de CHESS avec ces différents coefficients.

2. LES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS PRISES EN COMPTE

Cette partie est consacrée à la modélisation des isothermes de sorption obtenues précédemment par les codes de calcul CHESS et HYTEC en mode statique. Les calculs sur HYTEC dans ce mode statique fourni exactement les mêmes résultats qu'avec CHESS.

2.1. Définition des équations d'échange d'ions

Les résultats obtenus lors des mesures d'isothermes de sorption ont montré que la sorption du césium était dû à 80% à un échange K↔Cs et à 20% à l'échange Ni↔Cs en équivalent. Les premières équations à considérer sont donc:

$$\overline{K^+} + Cs^+ \overset{1}{\leftrightarrow} \overline{Cs^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 112}$$

$$\overline{Ni^{2+}} + 2\,Cs^+ \overset{2}{\leftrightarrow} 2\,\overline{Cs^+} + Ni^{2+} \qquad \textbf{Eq. 113}$$

Une troisième équation liée aux deux précédentes peut être écrite en référence aux sites contenant l'ion K^+ selon :

$$2\,\overline{K^+} + Ni^{2+} \overset{3}{\leftrightarrow} \overline{Ni^{2+}} + 2\,K^+ \qquad \textbf{Eq. 114}$$

Ces trois équations sont liées du fait des propriétés additives des coefficients de sélectivité calculés grâce au formalisme de Vanselow selon :

$$\begin{cases} \textbf{Eq. 114} = 2 \times \textbf{Eq. 112} - \textbf{Eq. 113} \\ K_{v,3} = \dfrac{(K_{v,1})^2}{K_{v,2}} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 115}$$

Dans la base de données thermodynamiques de CHESS, ces propriétés additives sont prises en compte, et il est alors inutile d'écrire ces trois équations, seules celles faisant référence aux sites contenant initialement l'ion K^+ seront utilisées soit les équations Eq. 112 et Eq. 114.

Deux autres équations peuvent être ajoutées à la base de données afin de prendre en compte l'effet compétiteur des ions Na^+ et H^+ sur la sorption du césium. Ces équations sont définies selon le site contenant initialement l'ion K^+ selon :

$$\overline{K^+} + Na^+ \leftrightarrow \overline{Na^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 116}$$

$$\overline{K^+} + H^+ \leftrightarrow \overline{H^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 117}$$

Maintenant que ces quatre équations ont été définies, il advient de leur attribuer un coefficient de sélectivité $K_{v,s}$. Le calcul de ces coefficients de sélectivité est détaillé dans le paragraphe qui suit.

2.2. Calculs des coefficients de sélectivité

Grâce aux différentes mesures des ions en solution pour les expériences d'isothermes de sorption, il est possible de calculer des coefficients de sélectivité pour chaque point des isothermes de sorption. Comme la mesure de pH reste incertaine du fait de l'imprécision de mesure et comme les résultats des isothermes à pH 3 et 10 ne sont pas exploitables pour ces calculs de coefficients de sélectivité (à pH 10, le nickel a précipité sous forme d'hydroxyde et, à pH 3 il y a trop de protons en solution et une partielle oxydation du Fer^{II} en Fer^{III}), seuls les résultats obtenus dans le cas de l'isotherme menée à pH 7 ont servis pour ces calculs.

2.2.1. Echanges K↔Cs et K↔Ni

Pour chaque point de l'isotherme à pH 7, les coefficients de sélectivité ont été calculés selon :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{X_{Cs}} \cdot (K^+)}{(Cs^+) \cdot \overline{X_K}} \qquad \textbf{Eq. 118}$$

$$K_{v,s}^{K/Ni} = \frac{\overline{X_{Ni}} \cdot (K^+)^2}{(Ni^{2+}) \cdot \overline{X_K}^2} \qquad \textbf{Eq. 119}$$

Avec $\overline{X_{Cs}}$ et $\overline{X_K}$ et $\overline{X_{Ni}}$ les fractions molaires en ions Cs^+, K^+ et Ni^{2+} sur le solide calculées selon :

$$\overline{X_{Cs}} = \frac{\overline{[Cs^+]}}{\overline{[T]}} \; ; \; \overline{X_K} = \frac{\overline{[K^+]}}{\overline{[T]}} \; ; \; \overline{X_{Ni}} = \frac{\overline{[Ni^{2+}]}}{\overline{[T]}} \qquad \textbf{Eq. 120}$$

Avec $\overline{[T]} = \overline{[Cs^+]} + \overline{[K^+]} + \overline{[Ni^{2+}]}$

Dans ce calcul, les concentrations en ions dans le matériau sont exprimées en mol/L (par litre de solution), afin de respecter le formalisme de Vanselow. En toute rigueur, il faudrait ajouter les concentrations en ions H^+ et Na^+ qui seraient également sur le solide. Mais dans ces conditions, ces concentrations sont infimes du fait notamment de la présence du césium, préférentiellement sorbé par le matériau. C'est pourquoi ces calculs ne prennent pas en compte ces ions.

Le calcul de coefficient de sélectivité fait intervenir les activités des ions en solution. Les coefficients d'activité nécessaires pour ce calcul ont été fournis par le code CHESS. Les tableaux et détails des calculs sont reportés en Annexe 5.

- ***Expériences complémentaires : sorption du Cs en présence de K^+***

Ces expériences complémentaires ont pour but de faciliter le calcul du coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs par la présence d'une concentration connue en ions K^+ en solution. Dans ce cas, le coefficient de sélectivité de cet échange peut se calculer selon :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{[Cs^+]} \cdot [K^+]}{[Cs^+] \cdot \overline{[K^+]}} \qquad \textbf{Eq. 121}$$

Avec $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cs^+}$ selon le modèle de Davis. Les concentrations en ion Cs^+ mises en jeu sont faibles si bien que la concentration en K^+ fixée sur le matériau peut être assimilée, dans un premier temps, à la concentration totale en K^+ fixée initialement disponible dans le matériau, soit 0.177 mmol/g.

i. En milieu non radioactif

Cette série de mesure a été réalisée à pH 7, avec le T35 non rincé et avec, dans chaque flacon une concentration initiale en césium fixe de 7.52×10^{-5} mol/L (10 mg/L) mais en présence d'une concentration initiale en ions K^+ (apporté par du KNO_3) variant de 0.1 à 1 mol/L. La concentration en solide est toujours fixée à 1 g/L et l'agitation toujours de 4 jours. Les concentrations résiduelles en ions K^+, Ni^{2+} et Cs^+ ont été mesurées par ICP-MS. Les résultats et calculs sont reportés en Annexe 5-2.

Comme le montrent les résultats sur la Figure 61, dans ces conditions, le matériau semble relarguer tout le Ni^{2+} échangeable. Aux faibles concentrations en K^+ en solution, ces valeurs de Ni^{2+} relargués ne permettent pas de compenser la charge de Cs^+ dans le matériau indiquant alors que des ions K^+ s'échangent également avec le Cs^+. A partir de 0.5 mol/L en ions K^+, la quantité d'ions Ni^{2+} relarguée devient supérieure à la quantité d'ions Cs^+ captée par le matériau. Ceci indique que le matériau se charge également en ions K^+ aux dépends de la sorption des ions Cs^+. Il n'est donc pas aberrant d'avoir, dans un premier temps, estimé que la concentration en K^+ dans le matériau est constante et vaut 0.177 mmol/L. Les calculs présentés dans le tableau Annexe 5-2 prennent en compte le fait qu'une partie des ions Ni^{2+} relargués a été remplacé par des ions K^+.

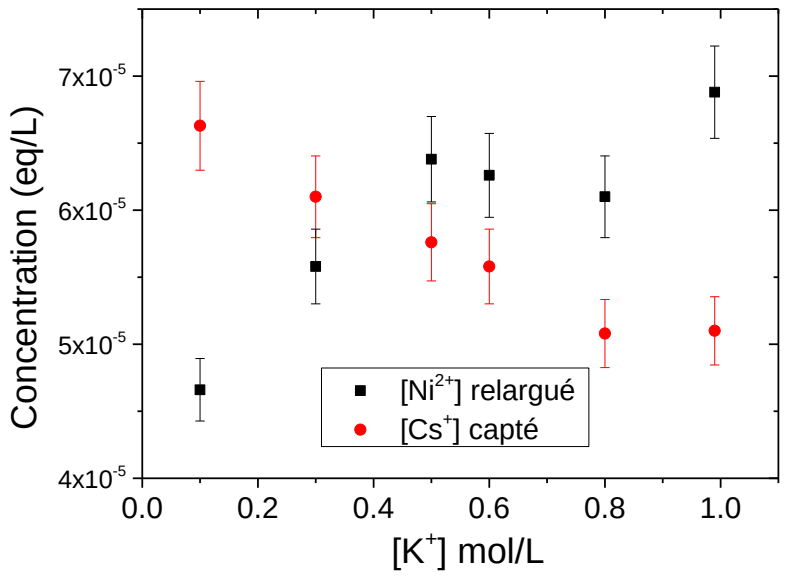


Figure 61 : Concentration en ions Cs^+ en phase solide et Ni^{2+} en solution pour les essais réalisés en présence de $[Cs^+]_0=7.52\times10^{-5}$ mol/L et $[K^+]$=0.1-1 mol/L, T35 1g/L pH 7

ii. ***En milieu radioactif***

Afin d'obtenir des valeurs de coefficients de sélectivité de l'échange K↔Cs pour des valeurs de $\overline{X_{Cs}}$ proche de 0, cette même expérience a également été réalisée en milieu radioactif avec une concentration initiale en ^{137}Cs de 50000 Bq/L soit 1.13×10^{-7} mol/L. Dans ces conditions, le coefficient de sélectivité se calcule simplement, avec les données expérimentales selon l'Eq. 121, en assimilant que la concentration en ions K^+ dans le matériau vaut toujours 0.177 mmol/L. Les résultats sont présentés en Annexe 5-3.

- ***Coefficient de sélectivités***

Les résultats des calculs de coefficients de sélectivité des trois équations d'échange Eq. 112, Eq. 113 et Eq. 114 sont reportés sur le graphique de la Figure 62 en fonction de la fraction molaire en césium dans le solide $\overline{X_{Cs}}$. Sur ce même graphique sont représentés les calculs de coefficients de sélectivité, selon le formalisme de Gaines Thomas $K'(K/Cs)$, pour un ferrocyanure massif $K_2NiFe(CN)_6$ obtenus par Mimura et al. [36]. Lorsque l'échange concerne deux ions monovalents, l'application des formalismes de Gaines-Thomas et Vanselow conduisent aux mêmes valeurs de coefficient de sélectivité. Nos résultats sont donc comparables avec ces données de la littérature pour l'échange K↔Cs.

Le coefficient de sélectivité décroit linéairement en log, avec la fraction molaire en césium sur le solide $\overline{X_{Cs}}$. Cette dépendance a déjà été reportée dans la littérature par de précédents travaux [36, 79, 107]. En effet, le matériau initial a une composition chimique fixe induisant des propriétés physico-chimique qui lui son propre. Au fur et à mesure que le matériau se charge en césium, sa composition chimique change, et il en va de même pour ses propriétés physico-chimiques qui sont intrinsèquement liées à cette composition.

Sur ce même graphique de la Figure 62, les coefficients de sélectivité des échanges K↔Ni et Ni↔Cs sont également reportés (bien que le dernier ne soit pas utilisé dans la modélisation). Les valeurs des coefficients de sélectivité pour l'échange K↔Ni ne varie que très peu en fonction de $\overline{X_{Cs}}$. Une valeur moyenne a été choisie pour représenter cet échange dans le modèle et vaut $\log\left(K_{v,s}^{K/Ni}\right) = -3.0$.

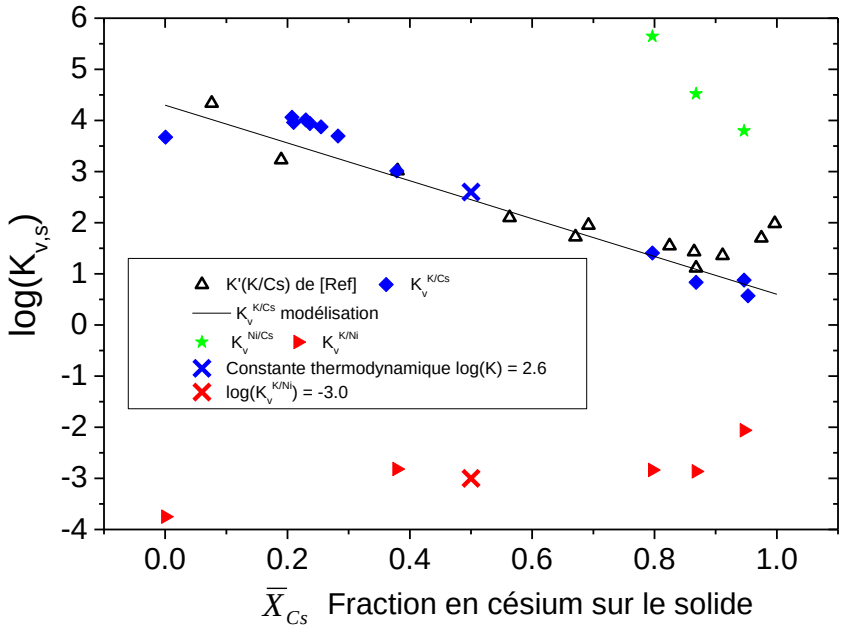


Figure 62 : Evolution des coefficients de sélectivité des équations d'échange K/Cs, K/Ni et Cs/Ni en fonction de la fraction en ion Cs^+ sur le solide $\overline{X_{Cs}}$. Comparaison avec les valeurs obtenues par Mimura et al. [38] pour l'échange K/Cs.

- ***Calcul de la constante thermodynamique d'échange d'ions K↔Cs***

La constante thermodynamique de l'échange d'ions, selon le formalisme de Vanselow pourrait être estimée connaissant les coefficients d'activité des ions en phase solide. En effet, le coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ et la constante thermodynamique de l'échange d'ions $K_v^{K/Cs}$ sont liés selon :

$$\mathbf{K}_v^{K/Cs} = K_{v,s}^{K/Cs}\frac{\overline{\gamma_{Cs}}}{\overline{\gamma_K}} \qquad \textbf{Eq. 122}$$

Cependant, les modèles permettant de calculer ces coefficients d'activité en phase solide sont très complexes. C'est pourquoi, la méthode graphique consistant à calculer l'intégrale de la courbe $K_{v,s}^{K/Cs} = f(\overline{E_{Cs}})$, avec dans ce cas $\overline{E_{Cs}} = \overline{X_{Cs}}$ (voir *chapitre 2* Eq. 20) reste la solution la plus simple et c'est celle qui a été adoptée.

$$\ln(K_v^{K/Cs}) = \int_0^1 \ln\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right) d\overline{E}_{Cs} \qquad \textbf{Eq. 123}$$

Ce calcul a été réalisé par un logiciel mathématique. La constante thermodynamique de l'échange K↔Cs calculée selon cette méthode vaut 398, soit $\log\left(K_v^{K/Cs}\right) = 2.6$. Cette valeur est comparable à celle déterminée par Mimura et al. [36] selon la même méthodologie pour un ferrocyanure massif $K_2NiFe(CN)_6$: log(K')=2.7.

2.2.2. Echanges K↔Na et K↔H

Afin de mettre en évidence l'échange K↔Na, une isotherme de sorption a été réalisée sur le matériau rincé sans aucune trace de césium mais, avec du sodium apporté par $NaNO_3$. Les conditions opératoires sont les suivantes : concentration en T35 1 g/L, $[Na+]_0$ de 0 à 100 mg/L et le pH de la solution fixé à 7. Les flacons ont été agités pendant 4 jours également et les concentrations en ions Na^+, K^+ et Ni^{2+} ont été dosés à l'ICP-AES. L'isotherme de sorption obtenue a été reportée sur la Figure 63.

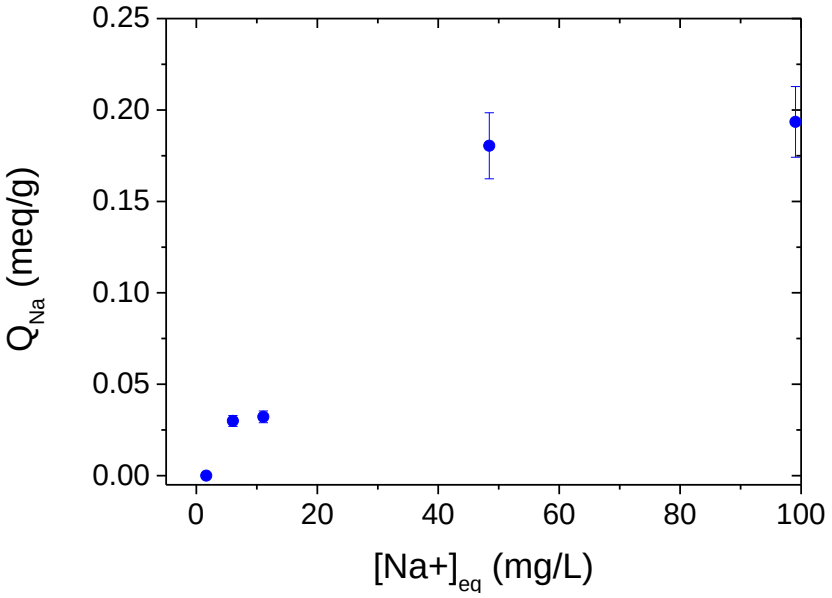


Figure 63 : Isotherme de sorption de l'ion Na^+ sur le T35 rincé– pH 7, $[Na^+]_0$ de 0 à 100 mg/L et T35 1g/L

Les données expérimentales et les calculs sont reportés en Annexe 5-4. En fonction de la fraction en Na^+ dans le solide, le coefficient de sélectivité varie très peu et vaut en moyenne $\log(K_{v,s}^{K/Na}) = -1.40$. C'est cette valeur qui servira pour la modélisation. L'échange K↔H ne peut être évalué avec le seul calcul de pH final des mesures réalisées avec l'isotherme à pH 7. En effet, cette mesure de pH est trop imprécise et c'est pourquoi, ce paramètre K↔H sera un paramètre ajustable pour l'optimisation de la modélisation.

2.2.3. Compréhension de la sélectivité : calcul de ΔG_{ex}

Grâce au calcul de la constante thermodynamique de l'échange, il est possible de calculer l'énergie libre de la réaction ΔG_{ex} (expérimentale) de l'échange K↔Cs.

$$\Delta G_{ex} = -RTln(K_v^{K/Cs}) \qquad \textbf{Eq. 124}$$

De nombreux auteurs ont expliqué la sélectivité des argiles pour les ions alcalins en se basant sur un schéma thermodynamique comme représenté sur la Figure 64 [108, 109].Les argiles ont une structure en feuillets dans lesquels les ions alcalins peuvent être échangés. Ce même

schéma peut être appliqué au T35 où les ions hydratés de Cs^+ s'échange avec les ions K^+ de la structure cubique. Ce cycle thermodynamique a été réalisé grâce aux valeurs expérimentales de cette étude et des données d'hydratation des ions K^+ et Cs^+ dans les tables de Marcus [110].

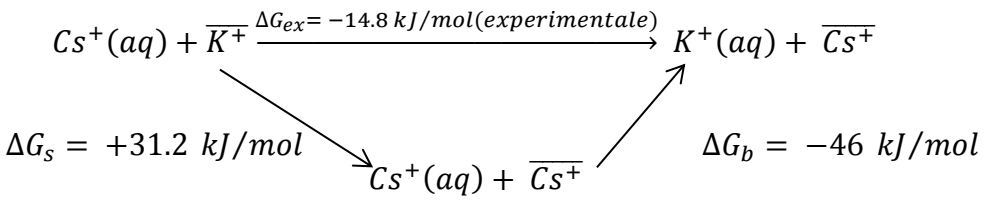


Figure 64 : Schéma thermodynamique de l'échange d'ions K↔Cs sur le T35 [108]

ΔG_b est la différence d'énergie d'hydratation pour remplacer l'ion Cs^+ en solution par l'ion K^+ en solution.

$$\Delta \boldsymbol{G_b} = {}^{K}\boldsymbol{G_b} - {}^{Cs}\boldsymbol{G_b} \qquad \textbf{Eq. 125}$$

Avec ${}^{K}G_b$ et ${}^{Cs}G_b$ les énergies d'hydratation des ions K^+ et Cs^+ dans l'eau. Ces valeurs sont respectivement -295 et -250 kJ/mol [110].

L'énergie d'échange entre l'ion K^+ et l'ion Cs^+, ΔG_s dans le solide est déduite selon :

$$\Delta \boldsymbol{G_s} = \Delta \boldsymbol{G_{ex}} - \Delta \boldsymbol{G_b} \qquad \textbf{Eq. 126}$$

La valeur positive de ce calcul indique qu'il est énergétiquement défavorable d'avoir du césium dans le matériau. Cependant, cette énergie positive est compensée par le fait d'avoir l'ion K^+ hydraté en solution. La résultante de ces deux processus est négative et conduit le matériau à capter préférentiellement le Cs^+.

Grâce à ces résultats, indiquant que la sélectivité du matériau tend pour l'ion le moins hydraté, la sélectivité du T35 pour les alcalins peut alors s'écrire dans l'ordre suivant : $Na^+ < K^+ < Cs^+$. Ce classement respecte l'ordre des ions les plus hydratés au moins hydratés [110] et va, qui plus est, dans le sens des valeurs de coefficients de sélectivité calculés expérimentalement : $K_{v,s}^{K/Na} < K_{v,s}^{K/Cs}$.

3. MODELISATION DE L'ECHANGE D'IONS

Après avoir mis en évidence les réactions d'échange d'ions à prendre en compte et les coefficients de sélectivité qui leurs sont associés, il est possible de modéliser les isothermes de sorption obtenues pour les pH 7 et 10. Pour cela, la base de données thermodynamique EQ3/6 de CHESS a été renseignée avec les différentes grandeurs thermodynamiques calculées précédemment.

3.1. Implémentation des propriétés d'échange d'ions dans la base de données CHESS

Le minéral T35 a été introduit dans la base de données de CHESS. Un site d'échange d'ions a été défini contenant initialement des ions K^+ avec une capacité d'échange de 0.22 mol/kg.

Afin de mettre en évidence l'importance de la variation du coefficient de sélectivité avec la fraction en césium dans le solide, pour l'échange K↔Cs, la modélisation a été faite selon deux méthodes :

- En prenant en compte la régression linéaire de $K_{v,s}^{K/Cs} = f(\overline{X_{Cs}})$, i.e. $\log(K_{v,s}^{K/Cs}) = -3.7 \cdot \overline{X_{Cs}} + 4.3$;
- En utilisant la constante thermodynamique, intégrant toutes les valeurs de $\overline{X_{Cs}}$, $\log(K_{v}^{K/Cs}) = 2.6$.

Les coefficients de sélectivité des échanges K↔Ni et K↔Na ont été fixés quelle que soit la méthode employée. Les valeurs des coefficients de sélectivité utilisés pour les modélisations sont regroupées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Coefficients de sélectivité implémentés dans la base de données thermodynamiques de CHESS et utilisés pour les modélisations

Echange d'ions	K↔Cs		K↔Ni	K↔Na
Equation	$\overline{K^+} + Cs^+ \leftrightarrow \overline{Cs^+} + K^+$		$2\,\overline{K^+} + Ni^{2+} \leftrightarrow \overline{Ni^{2+}} + 2\,K^+$	$\overline{K^+} + Na^+ \leftrightarrow \overline{Na^+} + K^+$
Log($K_{v,s}$)	$-3.7 \cdot \overline{X_{Cs}} + 4.3$	2.6	-3.0	-1.4

3.2. Résultats des modélisations

Les modélisations ont été réalisées en utilisant le code HYTEC en mode statique. Le fichier d'entrée type HYTEC est reporté en Annexe 6 pour la modélisation de l'isotherme à pH 10 pour le T35 rincé. Le césium est apporté par la dissolution du minéral $CsNO_3$ en fonction du temps. Le pH de la solution est simulé par l'ajout de NaOH afin d'apporter à la modélisation la bonne quantité d'ions Na^+ présent lors des expériences. A chaque pas de temps, CHESS calcule les concentrations à l'équilibre thermodynamique du système en phase liquide et solide.

A l'état initial, un calcul d'équilibre est réalisé par CHESS permettant ainsi de charger le matériau à 80% en K^+ et 20% en Ni^{2+} en équivalent. Afin de modéliser les isothermes obtenues sur le T35 non rincé, une quantité plus importante de K^+ est ajoutée afin de reproduire le surplus de potassium dû aux résidus de fabrication.

Les modélisations ont été réalisée afin de reproduire les isothermes de sorption à pH 10 et pH 7 pour le T35 rincé et non rincé. Ces résultats sont reportés sur la Figure 65. Un très bon accord a été obtenu entre les expériences et la modélisation ce qui confirme la robustesse de la base de données et du modèle utilisé.

Comme il a été démontré dans la partie expérimentale, les valeurs de K_d obtenus dans le cas du matériau préalablement rincé de son surplus de K^+ sont plus élevées. Cet effet a été retrouvé par la modélisation avec dans le cas de la modélisation pour les expériences réalisées sur le T35 non rincé, une concentration initiale en ions K^+ fixée à 2.5×10^{-4} mol/L dans le modèle. Néanmoins, la modélisation donne des valeurs de K_d légèrement supérieure à celles obtenues expérimentalement (Cf. Figure 65-A).

La modélisation des expériences d'isothermes à pH 7 est globalement meilleure pour les expériences réalisées sur le T35 rincé lorsque la régression linéaire du coefficient de sélectivité est utilisée (traits plein sur les Figure 65-C et D) comparé à la modélisation lorsqu'une valeur unique du coefficient de sélectivité $\log(K_v^{K/Cs})=2.6$ est utilisée (traits pointillés Figure 65-C et D). Cette différence apparaît pour les faibles concentrations en Cs^+. Néanmoins, l'utilisation d'un unique coefficient de sélectivité reste la méthode la plus simple à mettre en œuvre dans un modèle couplant transport et chimie [102]. Excepté aux très faibles concentrations en Cs, les concentrations en K^+ et Ni^{2+} sont quasiment identiques dans les deux approches. Ceci est dû à deux raisons principales : (i) la réaction de l'échange est fortement déplacée vers la désorption des ions K^+ puisque, dans ces conditions, le coefficient de sélectivité prend des valeurs élevées dans les deux cas (unique $\log(K_v^{K/V})$ ou régression linéaire $\log(K_v^{K/V})=f(\overline{X_{Cs}})$). (ii) les coefficients de sélectivité des autres réactions (i.e. K/Ni et Ni/Cs) sont identiques dans les deux modèles.

Les résultats des modélisations pour l'isotherme réalisée à pH 10 sont en bon accord avec points expérimentaux (Cf. Figure 65-E et F). Afin de prouver que l'absence d'ions Ni^{2+} en solution est dû à la précipitation de celui-ci en hydroxyde, la modélisation a été testée avec et sans autorisation de précipitation. Ces tests ont permis notamment de prouver que la

précipitation des ions Ni^{2+} n'entraîne aucune perturbation des valeurs de K_d sur la modélisation. Cependant, sans cette précipitation, le modèle indique que la concentration en ions Ni^{2+} est supérieure à la LD et que donc, des ions Ni^{2+} auraient dû être détectés en solution. Or, aucune trace de Ni^{2+} n'a été détecté en solution prouvant bien que les ions Ni^{2+} ont précipités sous forme d'hydroxyde. Ces résultats confirment également que le processus dominant de la sorption du Cs^+ est bien l'échange K↔Cs.

Ces modélisations ont été réalisées sans prendre en compte l'échange K↔H. En effet, l'ajout de cet échange n'apporte quasiment pas de modification dans les expériences modélisées à pH 7 et 10. Cependant, cet échange permet de simuler la variation de pH final dans le cas de l'isotherme réalisée à pH 7 sur le T35 rincé. La valeur du coefficient de sélectivité de l'échange K↔H a été fixé à $\log(K_{v,s}^{K/H}) = 0.0$ afin de représenter au mieux ces variations. Les résultats des modélisations pour les isothermes réalisées à pH 7 et 10 sont reportés sur la Figure 66. Grâce à cela, l'ordre de sélectivité du T35 peut s'écrire $Na^+<H^+<K^+<Cs^+$.

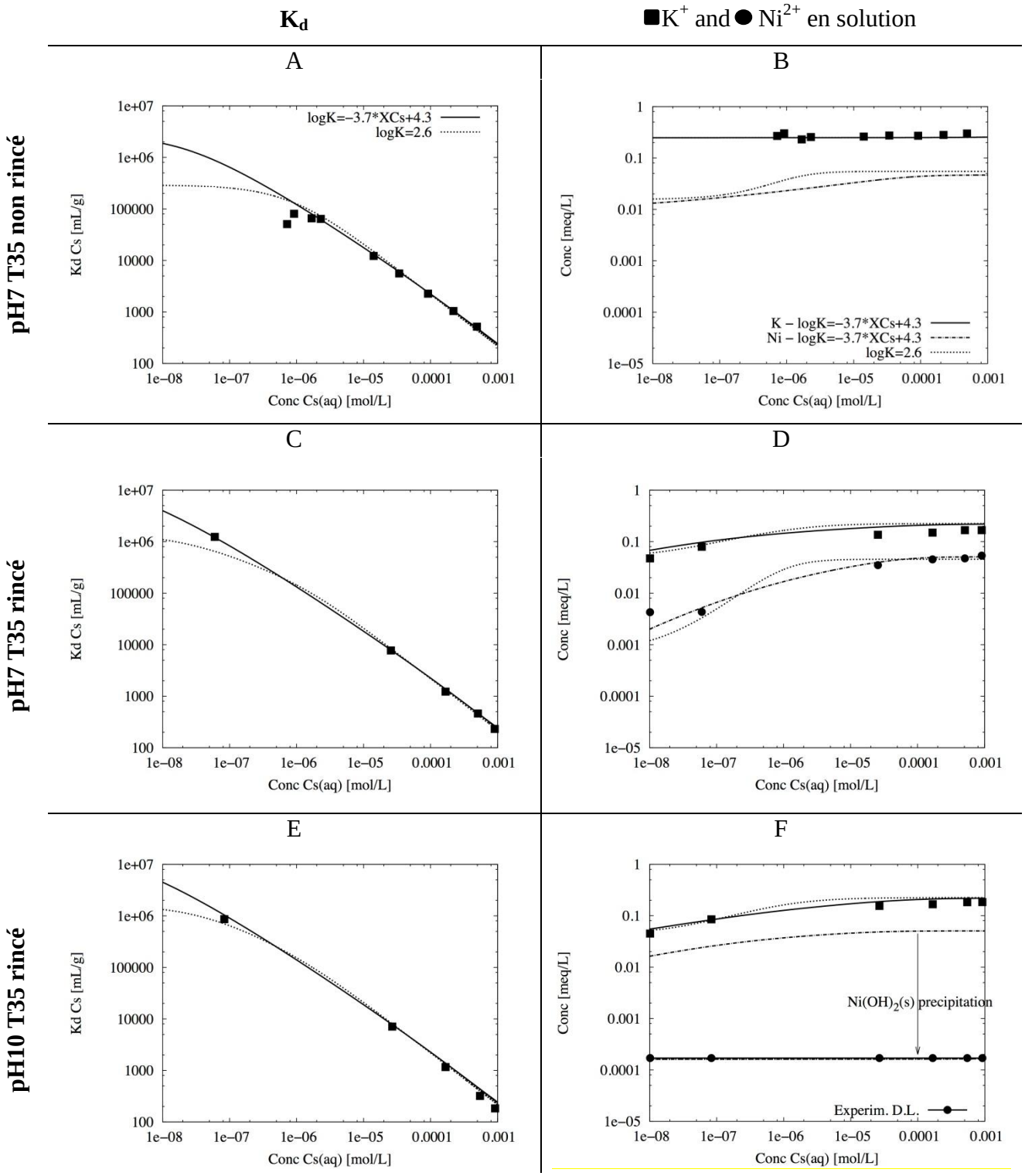


Figure 65 : Résultats des modélisations pour les isothermes de sorption à pH 7 et 10 sur le T35 rincé et non rincé

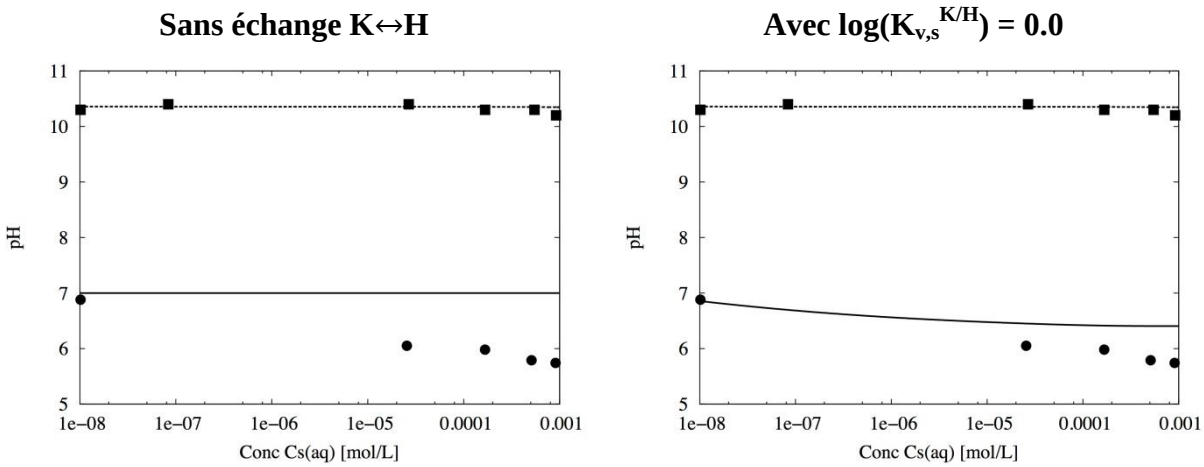


Figure 66 : Effet de l'ajout de l'échange K↔H sur les valeurs des pH finaux pour les isothermes réalisées à pH 7 et 10

4. CONCLUSION

Une première approche sur les propriétés d'échange d'ions d'un matériau composé de ferrocyanures mixtes K/Ni a été faite dans cette partie.

Une première étude sur la composition du matériau a permis de déterminer la formule chimique du ferrocyanure qui le compose. Il s'agit de $K_{1.34}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$, un ferrocyanure non stœchiométrique disposant d'ions Ni^{2+} et K^+ échangeables. La concentration massique de ces nanoparticules dans la matrice Zr vaut 19%.

Cette étude a permis de mettre en évidence que le processus limitant de la sorption des ions Cs^+ sur un tel matériau est la diffusion intraparticulaire entraînant un temps de contact de minimum 4 jours pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Une valeur de coefficient de diffusion a pu être déterminée grâce aux mesures de cinétique de sorption. Le coefficient de diffusion apparent intraparticulaire est du même ordre de grandeur que pour des zéolithes, soit 10^{-12} m^2/s. Il a également été observé que le Cs ne diffusait pas au cœur du matériau qui est composé en très grande majorité de Zr.

Les études réalisées à l'équilibre thermodynamique (isothermes de sorption) dans de l'eau pure ont permis de déterminer la capacité maximale de sorption de ce matériau à 0.223 mmol/g. Cette capacité maximale expérimentale représente seulement 20% de la CEC théorique calculée à partir des quantités totales d'ions Ni^{2+} et K^+ disponibles pour un échange d'ions. Grâce à ces résultats, le processus d'échange d'ions a été mis en évidence comme étant à 80% un échange K↔Cs et 20% un échange Ni↔Cs, en équivalent. Les valeurs de coefficient de distribution obtenues pour les faibles concentrations en Cs^+ sont élevées dans ces conditions, quel que soit le pH et valent 10^6 mL/g.

L'effet compétiteur des ions K^+ et Na^+ a été mis en évidence lorsque les ions Cs^+ sont à l'état de traces. En effet les valeurs de K_d obtenues dans ces conditions sont de l'ordre de 3.0×10^5 mL/g, soit une décade inférieure à celles obtenues dans de l'eau pure pour les mêmes concentrations en Cs^+.

En prenant en compte quatre équations d'échange d'ions : K↔Cs, K↔Ni, K↔Na et K↔H et les coefficients de sélectivité calculés selon le formalisme de Vanselow, les modélisations des isothermes réalisées sur le T35 rincé et non rincé à pH 7 et à pH 10 sont concluantes. Néanmoins, il a été mis en évidence que le coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ décroit en fonction de la fraction molaire en Cs^+ sur le matériau. La modélisation de ces isothermes de sorption a été faite en renseignant la base de données thermodynamiques de CHESS avec ces différentes réactions et les coefficients de sélectivité associés. Deux méthodes ont été employées : la prise en compte de la régression $\log(K_{v,s}^{K/Cs})=f(\overline{X_{Cs}})$ ou bien la valeur unique $\log(K_{v,s}^{K/Cs})= \log(K_v^{K/Cs})=2.6$. Dans les deux cas, les coefficients de sélectivité des échanges K↔Ni, K↔Na et K↔H ont une valeur unique sur toute la gamme de $\overline{X_{Cs}}$. L'utilisation d'une unique valeur de coefficient de sélectivité pour l'échange K↔Cs a conduit à une bonne approximation des résultats expérimentaux et qui plus est, cette méthode reste la plus simple à intégrer dans un code couplant chimie et transport.

Les valeurs de coefficient de sélectivité pour l'échange K↔Cs dans le cas du T35 composé de ferrocyanure non stœchiométrique $K_{1.34}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$ sont similaires aux données de la littérature pour un même ferrocyanure stœchiométrique $K_2NiFe(CN)_6$ [36]. Il se pourrait que ces valeurs de coefficient de sélectivité ne dépendent pas des conditions de synthèse de ce matériau mais sont liées intrinsèquement à sa structure (cubique faces centrées dans les deux cas).

Enfin, cette étude a permis de se familiariser avec l'échange d'ions et l'effet compétitif de certains cations avec les ferrocyanures. L'objectif de ces travaux a été de pouvoir disposer d'une base de données robuste, permettant de prendre en compte tous les phénomènes entrant en jeu dans le processus de sorption du césium lorsque celui-ci se trouve à l'état de trace dans des eaux salines (contenant en majorité des ions Na^+ et K^+). Cette base de données thermodynamiques couplée au code de transport hydrodynamique de HYTEC permettra dans le *Chapitre 6* de pouvoir modéliser les courbes de percée qui seront obtenues expérimentalement. Cependant, nous verrons que la cinétique lente de sorption, due à la diffusion intraparticulaire, entraîne l'utilisation de débits relativement faibles pour garantir un optimum d'efficacité du procédé.

CHAPITRE 5

Le SORBMATECH 202 : synthèse, propriétés d'échangeur ionique et modélisation de l'échange d'ions

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un nouveau matériau pour la décontamination en Cs : le SORBMATECH® 202. Une première partie de ce chapitre porte sur la synthèse de ce matériau et sur l'étude de ses caractéristiques physico-chimiques. Une deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés d'échange d'ions de cet adsorbant. Une cinétique de sorption ainsi que des isothermes de sorption réalisées dans différentes matrices aqueuses ont été menées afin d'en définir sa capacité maximale de sorption mais également l'effet de la présence de cations compétiteurs sur la sorption du Cs^+. La troisième partie de ce chapitre permet à partir des données expérimentales de calculer les coefficients de sélectivité pour les différentes réactions d'échange d'ions mises en évidence précédemment. Enfin, la dernière partie est consacrée à la modélisation des isothermes de sorption des données expérimentales obtenues à l'aide de la base de données thermodynamiques de CHESS préalablement complétée avec les coefficients de sélectivité calculés auparavant.

1. SYNTHESE DU SORBMATECH 202

Le Sorbmatech 202® (S202) est un matériau breveté et synthétisé au laboratoire LPSD du CEA. Ce matériau est constitué d'un support en silice mésoporeuse, fonctionnalisée en surface des pores avec un greffon organique lequel permet l'accroche de nanoparticules de ferrocyanure de K/Cu. Ce matériau est une modification des synthèses réalisées lors de la thèse de C. Delchet (*Chapitre 2 §1.3.2).* Dans cette étude, trois lots de 50 g de S202 ont été synthétisés. Ils sont référencés : lot 1, lot 2 et lot 3. La méthode de synthèse consiste en trois étapes principales: séchage d'une silice mésoporeuse commerciale, greffage d'un ligand aminé sur cette silice et imprégnation des nanoparticules de ferrocyanure K/Cu.

1.1. Greffage de la silice

Le matériau support choisi pour synthétiser le S202 est une silice mésoporeuse commerciale fabriquée par Sigma Aldrich de granulométrie 35-60 mesh (250-500 µm) (REF : 236802). Le choix du matériau support s'est porté sur cette silice pour plusieurs raisons : son bas coût (moins de 200€/kg), sa granulométrie, idéale pour un emploi en colonne et sa mésoporosité (volume poreux 0.75 cm^3/g et taille des pores 60 Å selon le fournisseur).

Avant de procéder au greffage, la silice doit d'abord être déshydratée afin d'éliminer toute trace d'eau qui serait adsorbée en surface et qui limiterait le greffage du ligand organique. Pour ce faire, 50 g de silice sont placés dans un ballon de contenance 1 L. Le ballon est connecté sur une rampe à vide disposant d'une vanne 2 voies (vide et azote). Le vide est d'abord fait dans le ballon suivi d'un balayage à l'azote pendant 2 minutes. Cette opération est répétée 2 fois puis le vide est maintenu. Le ballon est ensuite plongé dans bain-marie d'huile à 130°C. Le séchage est maintenu pendant 48h.

Une fois le séchage terminé, la silice est prête pour être greffée. Le greffon utilisé est l'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane). L'étape de greffage se fait à 60°C dans de l'éthanol absolu (99.9%). La réaction de greffage est une hydrolyse suivie d'une condensation

de l'APTES sur les sites de surface Si-OH de la silice. La réaction du greffage est reportée sur la Figure 67.

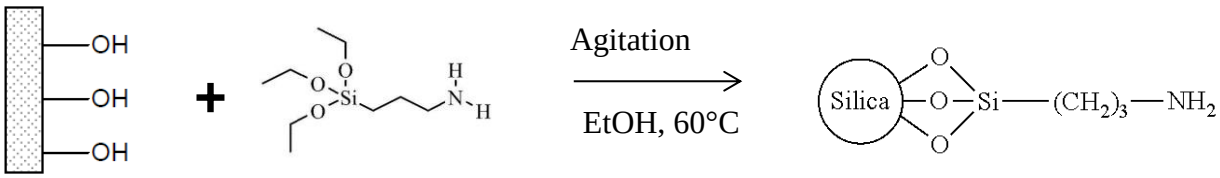


Figure 67 : Réaction de greffage de l'APTES sur les sites –OH de la silice

Les 50 g de silice déshydratée sont répartis dans 4 flacons Pyrex de 250 mL dans lesquels environ 150 mL d'éthanol absolu sont versés. A l'aide d'une seringue, environ 1.5 mL d'APTES est ajouté à la suspension dans l'éthanol. Les flacons sont immédiatement refermés, placés dans une étuve à 60°C et agités ponctuellement pendant 24 h.

Afin de quantifier la masse de greffon effectivement greffé sur la silice, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées sur la silice initiale et la silice greffée. Les résultats de ces analyses pour le lot 2 sont reportés sur la Figure 68. Sur cette figure, les courbes de perte de masse et de flux de chaleur sont reportées sur un même axe des abscisses afin d'associer les éventuelles pertes de masse à des réactions exo ou endothermiques.

Les deux matériaux présentent une première perte de masse aux températures inférieures à 100°C plus ou moins importante liée à un pic endothermique. Cette perte correspond à l'évaporation de l'eau libre. Dans le cas de la silice greffée, cette perte est plus importante du fait de l'étape de rinçage après greffage entraînant une grande quantité d'eau dans le réseau poreux. Une deuxième perte de masse apparaît aux températures supérieures à 300°C. Dans le cas de la silice greffée, cette perte de masse (Δm_2) est plus importante et est associée à un pic exothermique à 312°C. Ce pic n'apparaît pas dans le cas de la silice initiale ce qui indiquerait une dégradation du greffon organique APTES [111]. La perte de masse (Δm_1) sur la silice initiale est simplement liée à l'hydrolyse des silanols en Si-O-Si en surface. Sachant que deux moles de silanols sont nécessaires à la production d'une mole d'eau, il est donc possible de calculer la quantité de site Si-OH (en atome par gramme de silice sèche avec $\%H_2O$ le taux d'humidité) sur la silice selon la relation:

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2 \cdot \Delta m_1}{100 \cdot M_{H_2O}} \times \frac{100}{(100 - \%H_2O)} \times \frac{N_A}{S_{spé}} \qquad \textbf{Eq. 127}$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro 6.023×10^{23} atome/mol et $S_{spé}$ la surface spécifique en m^2/g

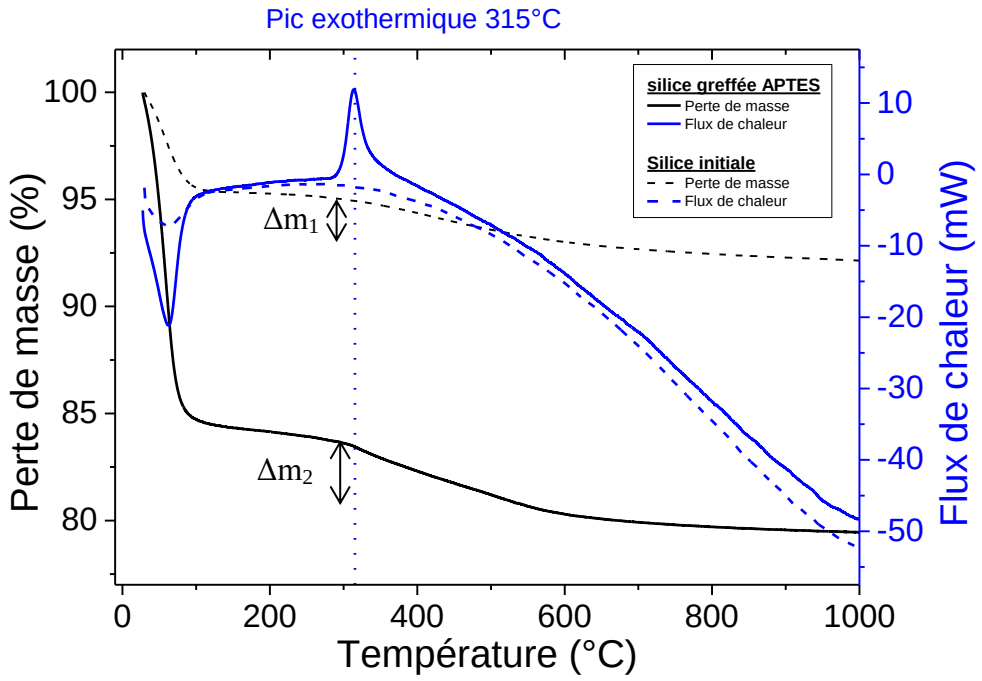


Figure 68 : Analyse ATG d'un échantillon de silice greffée en traits pleins (lot 2) et de la silice initiale en traits pointillés

La perte de masse associée au départ du greffon $\Delta m_{greffon}$ s'écrit donc :

$$\Delta m_{greffon} = \Delta m_2 - \Delta m_1 \qquad \textbf{Eq. 128}$$

Le taux de greffage ou concentration en greffon $C_{greffon}$ s'exprime en mol par gramme de silice sèche selon :

$$C_{greffon} = \frac{\Delta m_{greffon}}{100 \cdot M_{greffon}} \times \frac{100}{(100 - \%H_2O)} \qquad \textbf{Eq. 129}$$

Dans le cas de la silice greffée, le taux d'humidité vaut 15.4%. Ce taux anormalement élevé est dû au fait que la silice greffée n'a pas été séchée entièrement après son rinçage. Le taux d'humidité de la silice initiale vaut 4%.

La masse molaire de greffon utilisé dans ce calcul n'est pas égale à la masse molaire de la molécule de greffon. En effet, il faut prendre en compte la réaction de greffage de la molécule sur le solide et le mécanisme de rupture de liaisons par effet de la température (cf. Schéma Figure 69). En effet, en prenant en compte les enthalpies moyennes de liaisons Si-O (452 kJ/mol) et Si-C (360 kJ/mol) [112], c'est la liaison Si-O qui nécessite le plus d'énergie pour se casser. Ainsi, la partie du greffon liée à la perte de masse est représentée en bleu sur la Figure 69 et correspond à une rupture au niveau de la liaison Si-C. Il faut également tenir compte qu'une partie des éthoxysilanes du greffon peut ne pas s'être accrochée sur la silice (environ 1 branche sur 3 [113]), la masse molaire du greffon est donc estimée à $M_{greffon}$ = 45+58=103 g/mol.

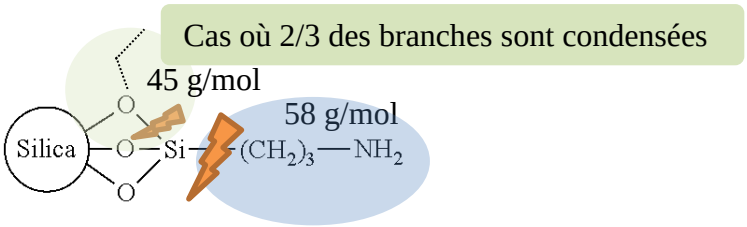


Figure 69 : Rupture de la liaison la moins énergétique par effet de la température

Les résultats de ces mesures et de ces calculs sont reportés dans le Tableau 26. La concentration en sites OH sur toute la surface de la silice est proche de ce qui est habituellement mesurée dans la littérature (entre 3 et 4 site-OH/nm^2) [114, 115]. En considérant que le greffon est accroché à 3 sites OH, le taux maximum de greffage de toute la surface de la silice vaut 0.963 mmol/g. Le greffage effectué dans ces conditions a conduit à un recouvrement de 15.7% de la surface disponible.

Tableau 26 : Concentrations en sites OH sur la silice initiale et concentration en greffon sur la silice greffée

n_{OH} (mmol/g)	$S_{spé}$ (m^2/g) BET[5] silica-gel	Site-OH/nm^2	Capacité de greffage (mmol/g)	$\Delta m_{greffon}$	$C_{greffon}$ (mmol/g)
2.89	530	3.28	0.963	1.32%	0.151

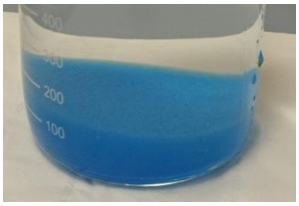
La silice a été greffée avec l'APTES. Le taux de greffage obtenu pour les trois lots est proche de 0.150 mmol/g ce qui tend à montrer que le protocole de greffage est robuste et reproductible. Ce taux de recouvrement est suffisant pour les étapes d'imprégnation qui suivent.

1.2. Croissance des nanoparticules

La croissance des nanoparticules au sein de la porosité se fait en trois cycles constitués chacun de deux étapes : imprégnation de la silice greffée dans une solution contenant du $Cu(NO_3)_2$ puis dans une solution contenant des ions K^+ et $Fe(CN)_6^{4-}$ ($K_4Fe(CN)_6$). Pour ce faire, les 50 g de silice greffée sont réunis dans un flacon d'1 L et la première solution de cuivre est ajoutée. La silice change instantanément de couleur au contact de la solution passant de blanche à bleue (Cf. Figure 70-Etape 1). Le flacon est agité pendant 24h puis le matériau est rincé à l'eau pure dans le même flacon. La solution de ferrocyanure est ajoutée changeant instantanément la couleur du matériau de bleu en rouge/marron (Cf. Figure 70-Etape 2). Le flacon reste agité pendant 24h avant de laver le matériau obtenu avec de l'eau pure.

[5] La valeur est issue des calculs de BET effectués au *§1.3.1*

Premier cycle d'imprégnation

Etape 1 : 

Etape 2 :

Figure 70 : Photos de fin des étapes d'imprégnation du premier cycle

Ce cycle (cuivre + ferrocyanure) est répété trois fois et, à l'issue du troisième cycle, le S202 est rincé soigneusement afin de ne laisser aucune trace de cuivre ou potassium. Le matériau est finalement filtré et stocké dans un dessiccateur. Une photo du S202 ainsi synthétisé est reportée sur la Figure 71.

Figure 71 : Photo du S202 synthétisé après 3 cycles d'imprégnation

1.3. Caractérisation du S202

Afin de débuter l'étude sur le S202 comme échangeur minéral, il est important de caractériser sa structure poreuse avant et après greffage, sa composition chimique et son taux de greffage. Ainsi, des mesures de porosité (isothermes N_2, pycnométrie) ont permis de déterminer la surface spécifique du matériau ainsi que sa porosité. Ensuite, une caractérisation chimique du matériau (DRX, analyse élémentaire) a permis d'identifier les phases cristallines composant le matériau ainsi que sa composition et donc sa capacité théorique maximale d'échange d'ions (CEC). Une partie de ces données physico-chimiques sera utile à la modélisation.

1.3.1. Mesures de porosité

- ***Isothermes de N_2***

Afin de mettre en évidence l'incorporation des nanoparticules au sein de la porosité de la silice, des mesures d'isothermes d'adsorption (N_2) ont été réalisées à 77K sur le support de silice initiale et le S202. Ces isothermes d'adsorption de N_2 sont reportées sur la Figure 72, il s'agit du volume de N_2 adsorbé sur le solide en fonction du rapport P/P^0 (P^0 est la pression de vapeur saturante du N_2 à 77K). L'appareil de mesure donne le volume d'incorporation de N_2 en référence à l'état gazeux ramené aux conditions normales (273.15K et 101325 Pa en Ncm^3/g) Sachant qu'un gaz est un fluide compressible, ce volume gazeux a été converti en

volume de liquide, qui est un fluide incompressible, correspondant donc au volume réel géométrique des pores (voir Eq. 130et Eq. 131).

$$V_{N2liq}\left(\frac{cm^3}{g}\right) = \frac{P_0}{RT_0}\cdot\frac{M_{N_2}}{\rho_{N2}(77K)} \times 10^{-6} \times V_{N2gaz}\left(\frac{Ncm^3}{g}\right) \qquad \textbf{Eq. 130}$$

Avec $\rho_{N2}(77K)=0.808$ kg/m^3 la conversion du volume gazeux en volume liquide à 77K s'écrit donc :

$$V_{N2liq}\left(\frac{cm^3}{g}\right) = 0.01547 \times V_{N2gaz}\left(\frac{Ncm^3}{g}\right) \qquad \textbf{Eq. 131}$$

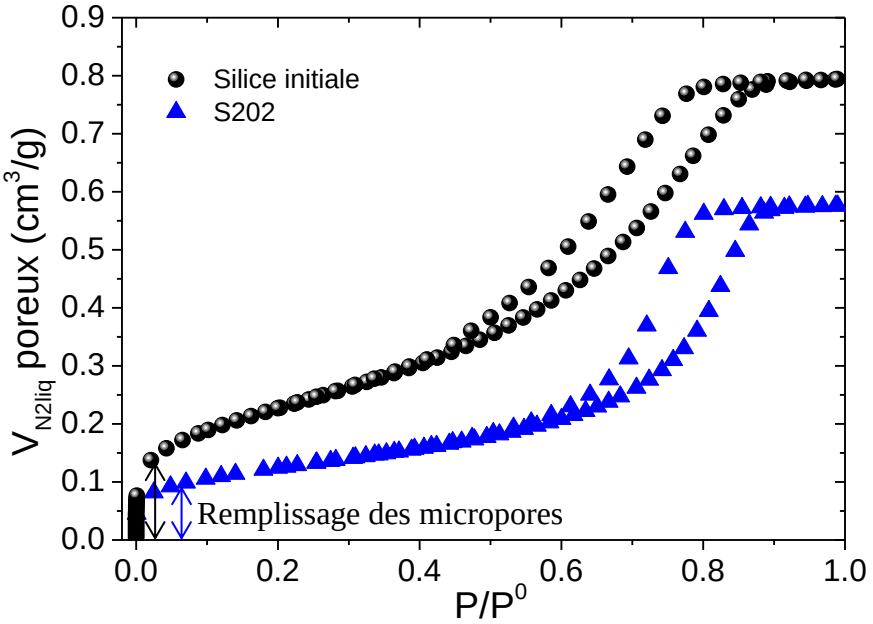


Figure 72 : Isothermes de sorption d'N_2 à 77K sur la silice initiale (rond noire) et sur le S202 (triangle bleu)

Les isothermes de la Figure 72 ont une allure de type IV dans la classification IUPAC [95, 96, 116]. Ces isothermes sont typiques de matériaux mésoporeux (taille des pores comprise en 2 et 50 nm) dans lesquels se produit une condensation capillaire de l'azote. Cette désorption d'azote condensé n'est pas réversible, c'est pourquoi une hystérésis de la désorption par rapport à la sorption est observée.

Le volume poreux total obtenu pour le S202 (0.576 cm^3/g) est inférieur à celui obtenu pour la silice initiale (0.790 cm^3/g). Cette diminution indique que les nanoparticules de ferrocyanure ont bien précipité dans le réseau poreux de la silice, réduisant ainsi le volume poreux disponible. Toutefois, le matériau final est toujours poreux indiquant que la porosité n'est pas fermée et donc que les particules sont réparties dans l'ensemble des pores. Néanmoins, la différence entre ces deux isothermes aux pressions très basses indique une diminution du volume des micropores probablement dû au bouchage de ceux-ci par précipitation des nanoparticules de ferrocyanures dans ces pores de petite taille.

A partir de ces données, deux méthodes sont habituellement utilisées pour calculer la surface spécifique du matériau et la distribution de taille de pore. La première méthode est la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [97]. Celle-ci a été employée afin de calculer la surface spécifique pour les deux matériaux. Cette méthode s'appuie sur la théorie de Langmuir et ne peut s'appliquer que dans la zone où l'adsorption est multimoléculaire. En règle générale, la méthode BET s'applique pour des pressions relatives P/P^0 comprises en 0.05 et 0.35. Au-delà de 0.35, la condensation capillaire apparaît et les données ne peuvent plus être exploitées selon cette méthode. En dessous de 0.05, la surface du matériau n'est pas encore saturée d'une première couche d'N_2.

L'équation transformée de BET est une fonction linéaire de la quantité adsorbée en fonction de P/P^0 et s'écrit :

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{Q_{N2}\left(1-\frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{Q_{N2_max}\cdot C} + \left[\frac{C-1}{Q_{N2_max}\cdot C}\right]\cdot\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad \textbf{Eq. 132}$$

Q_{N2} est la quantité de N_2 adsorbée à la surface du solide en Ncm^3/g et Q_{N2_max} est la quantité maximale de N_2 recouvrant d'une monocouche toute la surface du solide en Ncm^3/g et C une constante.

Le tracé de $\frac{\frac{P}{P^0}}{Q_{N2}(1-\frac{P}{P^0})}$ (Y) en fonction de P/P^0 est reporté sur la Figure 73 pour les deux matériaux. Les ordonnées à l'origine et les pentes permettent de calculer Q_{N2_max} et C.

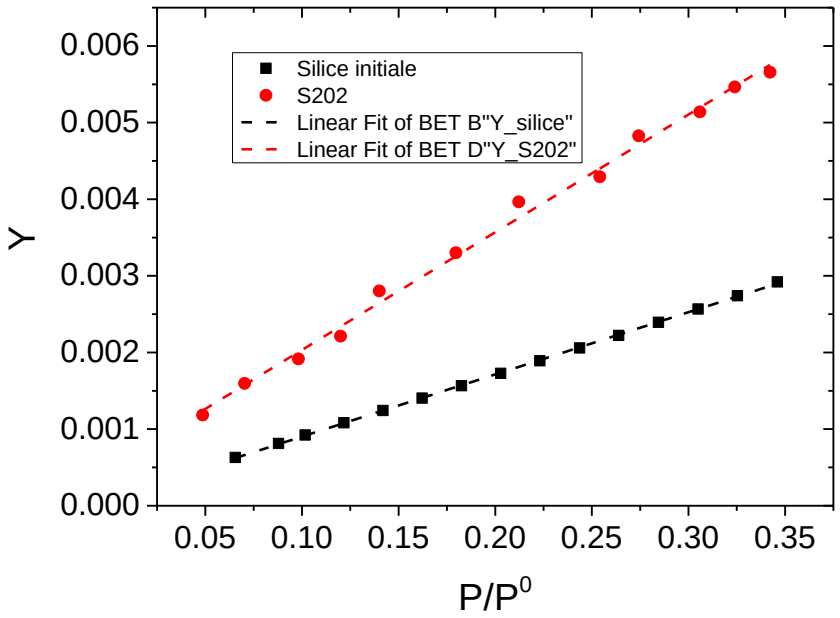


Figure 73 : Application de la méthode BET à partir des isothermes de sorption de N_2 sur la silice initiale et sur le S202

La surface spécifique est calculée en prenant en compte l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide et le nombre d'Avogadro [116] selon :

$$S_{spé} = 4.35 \cdot Q_{N2_max} \left(\frac{Ncm^3}{g}\right) \qquad \textbf{Eq. 133}$$

Les résultats des calculs selon la méthode BET sont reportés dans le Tableau 27. La valeur de surface spécifique de la silice initiale est proche de celle donnée par le fabricant d'environ 500 m^2/g (valeur calculée : 530 m^2/g). Après greffage et imprégnation des nanoparticules de ferrocyanure, cette surface diminue et vaut 278 m^2/g. La présence des nanoparticules dans le réseau poreux bouche effectivement certain pores (micropores) entrainant alors une diminution de la surface accessible au gaz.

Tableau 27 : Résultats obtenues à partir de la méthode BET sur les isothermes d'adsorption de N_2

	Pente	Ordonnée à l'origine	R^2	Q_{N2_max} (Ncm^3/g)	C	S_{BET} (m^2/g)
Silice initiale	0.00812	9.13×10^{-5}	0.999	121.8	89.9	530
S202	0.0157	3.04×10^{-5}	0.994	64.0	514	278

Une deuxième méthode est employée à partir de ces mêmes données de sorption afin de calculer la distribution de taille des pores du matériau. Il s'agit de la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda) [98]. Cette méthode est employée dans le cas de matériaux mésoporeux dont l'isotherme d'adsorption d'azote présente une hystérésis (isotherme de type IV).

Le tracé du cumul des volumes de pores calculés en fonction de la taille des pores ainsi que sa dérivée sont reportés sur la Figure 74. La dérivée du cumul des volumes de pores permet le tracé caractéristique d'une distribution de taille à laquelle un affinement type Gaussien a été fait. Il est intéressant de comparer également les surfaces spécifiques calculées à partir de la méthode BET et avec la méthode BJH ($\sum_{i=1}^{n} \delta a_{p,i}$). Les valeurs des tailles moyennes et des surfaces spécifiques sont reportées dans le Tableau 28.

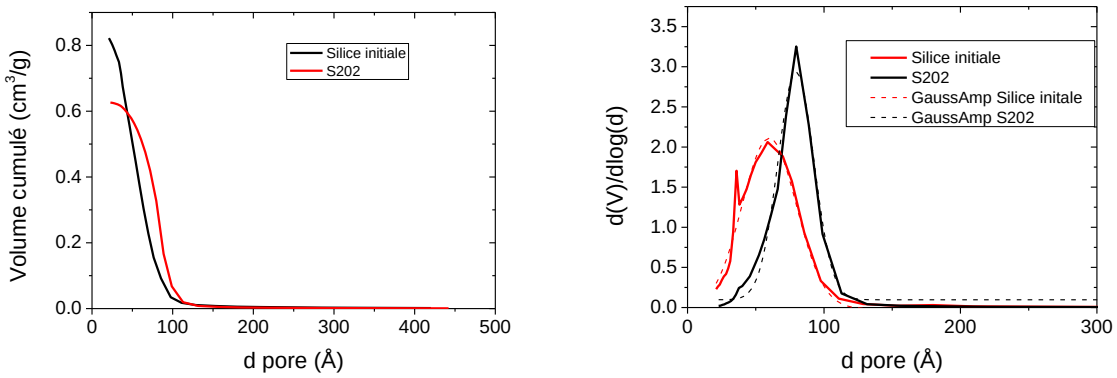


Figure 74 : Distribution de la taille des pores des deux matériaux (S202 et silice initiale) selon la méthode BJH à la désorption

La taille moyenne des pores de la silice initiale est comparable à la valeur donnée par le fabricant (60 Å). Cette valeur est plus élevée dans le cas du S202 (d_{pore}=79 Å). L'incorporation des nanoparticules dans le réseau poreux de la silice a conduit à une diminution du volume poreux. Il apparait clairement sur les isothermes de sorption que ce sont une grande partie des micropores qui ont été bouchés. La conséquence de l'incorporation de nanoparticules au sein de la porosité conduit à une nouvelle distribution de taille de pores où la fraction en volume dû aux micropores est plus petite. Ce réarrangement conduit alors à une valeur moyenne de taille de pore supérieure dans le cas du S202.

Concernant les calculs de surface spécifique, nous avons pour les deux matériaux $S_{BET}<S_{BJH}$. Cette différence s'explique par le fait que le modèle BET ne prend pas en compte la sorption dans les micropores. Il est intéressant de noter que la différence entre ces deux valeurs est plus faible dans le cas du S202 où une partie des micropores a été bouchée.

Tableau 28 : Taille moyenne des pores et comparaison des surfaces spécifiques calculées par BET et BJH

	d pore (Å)	**S_{BET} (m^2/g)**	**S_{BJH} (m^2/g)**
Silice initiale	59.8	530	665
S202	79.5	278	360

- ***Pycnométrie hélium***

Des mesures de porosité ont été menées à l'aide d'un pycnomètre à hélium sur la silice initiale et sur le S202. Les mesures effectuées sur ce pycnomètre à hélium donne le volume occupé par le matériau v_s. Pour une masse de solide introduit dans la chambre de mesure, l'appareil fait 5 mesures successives du volume d'hélium introduit. Connaissant le volume d'hélium dans la chambre vide, le volume occupé par le solide est obtenu par différence entre ces deux mesures. Les valeurs moyennes obtenues pour les deux matériaux sont reportées dans le Tableau 29. La masse volumique obtenue pour la silice initiale est proche des données de la littérature pour une silice mésoporeuse (ρ_{silice}=2.20-2.60 g/mL). La masse volumique calculée dans le cas du S202 est supérieure (ρ_{S202}=3.40 g/mL) indiquant la densification du matériau après imprégnation des nanoparticules, due à la présence de Cu et de Fe. Grâce à ces résultats et connaissant les volumes poreux à partir des mesures d'adsorption d'azote, le taux de porosité du matériau, ε_p peut être calculée. Cette porosité sera utile lors de la modélisation des courbes de percée qui seront obtenues avec le S202 en colonne afin de prendre en compte la diffusion des ions au sein de cette porosité. Le matériau greffé est pratiquement deux fois moins poreux que le support initial (respectivement 17% et 31% de porosité).

Tableau 29 : Calcul des masses volumiques à partir des mesures réalisées au pycnomètre à hélium

	Masse (g)	$\overline{v}_s$ (mL)	$\overline{\rho}_p$ (g/mL)	$\varepsilon_p = \frac{v_{poreux}}{\overline{\rho}_p}$
Silice initiale	0.6405	0.2540	2.52	0.313
S202	0.4218	0.1242	3.40	0.169

1.3.2. Diffraction des Rayons X et affinement de Rietveld

- ***DRX***

Une analyse DRX a été menée sur le S202. Le diffractogramme obtenu est reporté sur la Figure 75. Les pics correspondant au $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$ ont été ajoutés sur ce diffractogramme (Fiche ref : 01-075-0024 (C) sur le logiciel Eva). Deux phases apparaissent sur ce diffractogramme : une phase amorphe (2θ≈20°) correspondant à la silice et une phase cristallisée correspondant à un $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$.

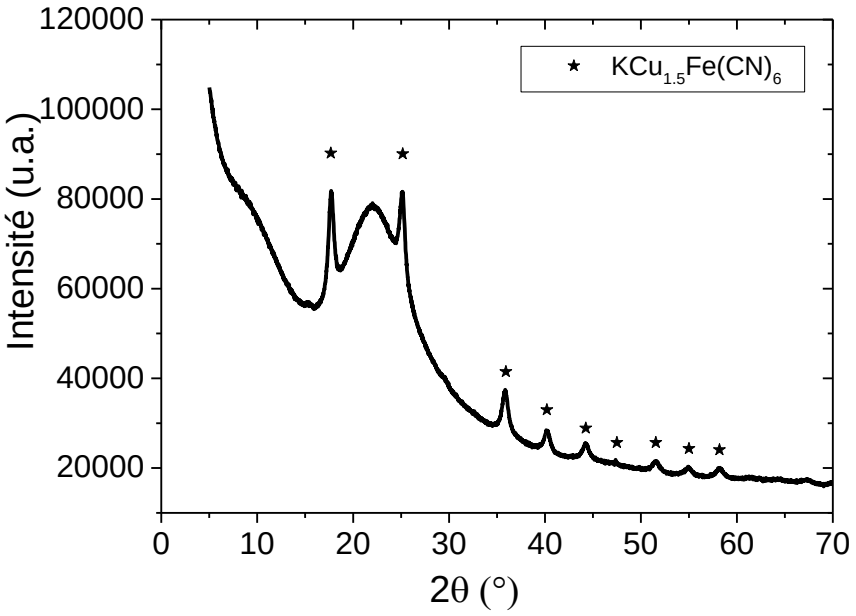


Figure 75 : Diffractogramme de DRX effectuée sur le S202 (01-075-0024 (C) $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$)

- ***Affinement de Rietveld***

L'affinement de Rietveld de ce même diffractogramme a été réalisé à l'aide du code TOPAS Version 4.2. Cette technique est détaillée en Annexe 3. La présence de la phase amorphe en silice contenue dans le diagramme de diffraction rend difficile la modélisation. Les paramètres ont été forcés en marquant les positions des pics et en commençant la modélisation à partir de 23°. La fiche structurale utilisée pour la modélisation est reportée dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Fiche structurale utilisée pour l'affinement de Rietveld

Formule	Groupe d'espace	Système	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha	béta	gamma
K2Cu(Fe(CN)6)	F-4 3m	Cubic	7,064	7,064	7,064	60	60	60

La valeur du paramètre de maille obtenu après modélisation est de 7,08. Ce paramètre est légèrement plus grand que la valeur de paramètre de maille donné dans la fiche structurale. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la formule chimique du ferrocyanure ainsi synthétisé se situe entre $KCu_{1,5}Fe(CN)_6$ et $K_2CuFe(CN)_6$. Le diagramme modélisé est présenté en Figure 76.

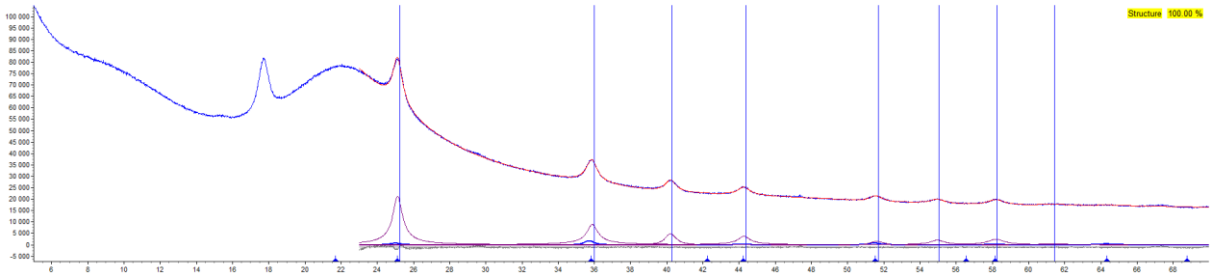


Figure 76 : Diffractogramme modélisé par affinement de Rietveld

Ces différents résultats montrent que le ferrocyanure ainsi synthétisé est bien composé d'une seule phase cristallisée : le ferrocyanure mixte K/Cu dont la structure cristalline est proche d'un $K_2CuFe(CN)_6$ reportée sur la Figure 77. Les ions Cu^{2+} et $Fe(CN)_6^{4-}$ forment le réseau cristallin tandis que les ions K^+ sont situés au centre des mailles cubiques compensant la charge négative.

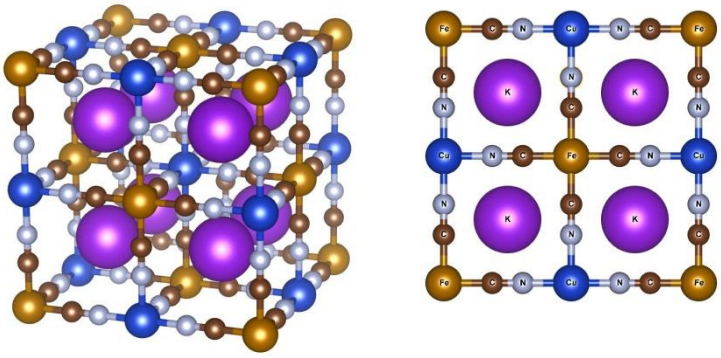


Figure 77 : Structure cristalline du ferrocyanure $K_2CuFe(CN)_6$

1.3.3. Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires ont été réalisées sur les trois lots de S202. La méthode de dissolution et d'analyse est décrite dans le *Chapitre 3 §1.2.*

Les analyses en ions Cu^{2+} ont servi au calcul de la formule chimique écrite selon la nomenclature $K_{2x}Cu_{2-x}Fe(CN)_6$ proposée par Letho et al. [49]. La quantité d'eau dans ce matériau est négligeable du fait notamment des conditions de stockage (sous vide) et n'a pas

été pris en compte pour les calculs. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le Tableau 31. La CEC théorique a été calculée à partir de la concentration en ions K^+ uniquement.

Tableau 31 : Résultats des analyses élémentaires effectuées sur les trois lots de S202 synthétisé

	Ratio molaire Cu/Fe	Ratio molaire K/Fe	Formule chimique	Nanoparticules sur la silice (%mass)	$CEC_{théorique}$ meq/g
S202 Lot 1	1.46	1.08	$K_{1.08}Cu_{1.46}Fe(CN)_6$, 57 SiO_2	9.2	0.286
S202 Lot 2	1.41	1.18	$K_{1.18}Cu_{1.41}Fe(CN)_6$, 58 SiO_2	9.0	0.305
S202 Lot 3	1.42	1.16	$K_{1.16}Cu_{1.42}Fe(CN)_6$, 59 SiO_2	8.8	0.295

Les formules chimiques obtenues pour les trois lots sont similaires et sont proches de la formule référencée suivante : $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$. Une fois de plus, ce résultat montre que la synthèse du S202 est robuste et reproductible à l'échelle laboratoire.

1.3.4. Imagerie MEB et MET

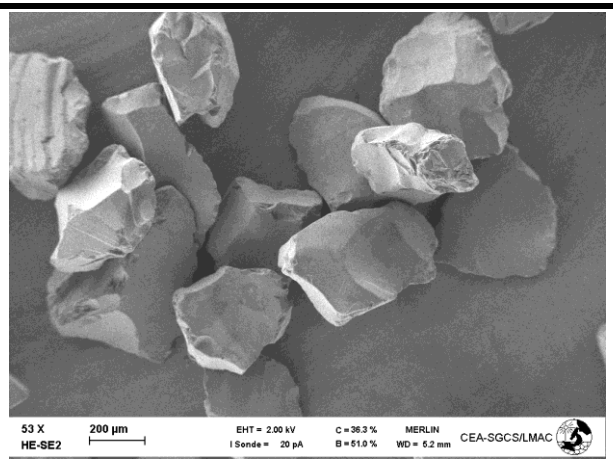
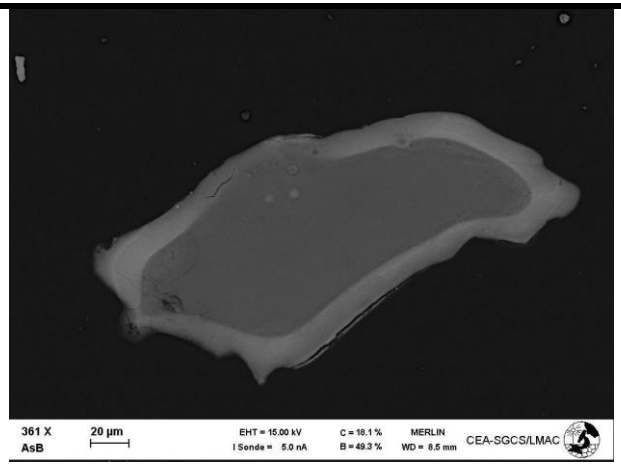
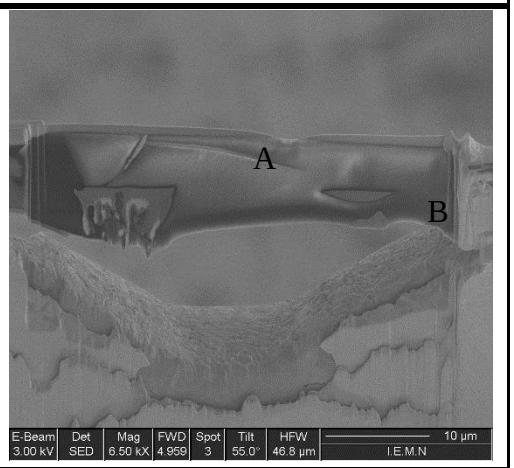
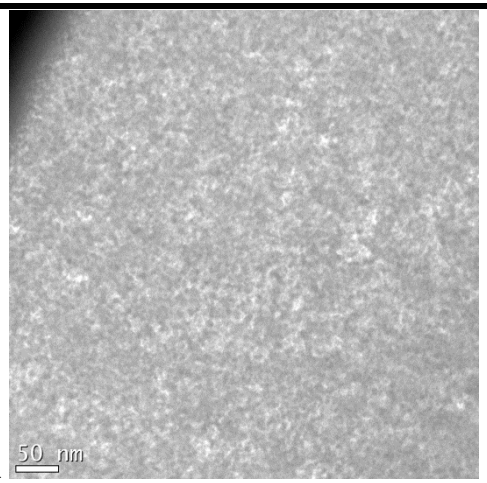
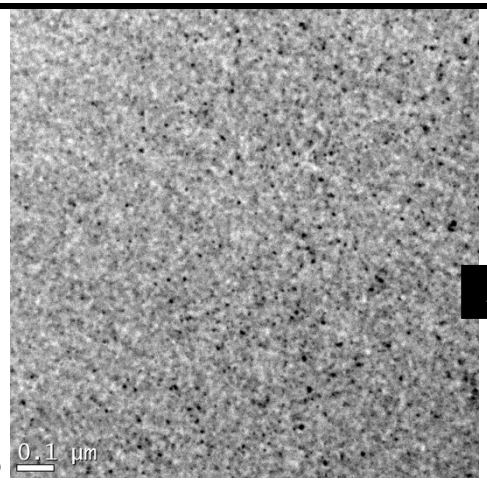
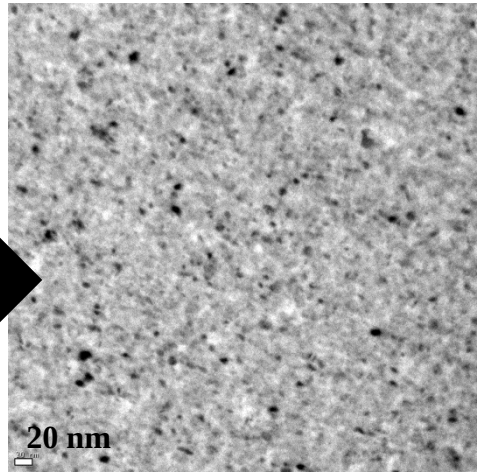
Des photos MEB et MET du S202 ont été faites et sont reportées dans le Tableau 32. Comme les images MEB le montrent, le S202 n'est pas sphérique et s'apparente plutôt à un grain, morphologie de départ du support de silice utilisé. Une analyse de formes par traitement d'images a été menée et est reportée dans le *§1.3.4* qui suit.

L'observation au MEB d'une section polie d'un grain de S202 avec le détecteur d'électron rétrodiffusé (contraste chimique) indique certaines hétérogénéités de composition chimique. Pour mettre en évidence les éléments présents dans les différentes zones contrastées, des profils de concentrations ont été réalisés grâce à une sonde EDX couplée au MEB. Les résultats sont reportés en Annexe 7. Ces résultats sont purement qualitatifs, l'appareil n'étant pas étalonné avec précision pour faire des calculs de concentrations. Les profils de concentration en Fe et Si montrent que le ferrocyanure est distribué sur toute la section du matériau mais que la proportion de Si augmente après 30 µm depuis la surface. Sur les 10 premiers µm, le ferrocyanure semble être plus concentré et passé cette limite, la concentration en ferrocyanure semble être plus basse mais reste uniformément répartie dans les pores de la silice. Le S202 est donc un matériau de type « core-shell » tout comme le T35.

Les images MET ont été réalisées sur une découpe FIB d'une section polie de S202 (cf. *Chapitre 3 §1.3.2* et Annexe 3-3). Les zones où ont été prises les photos sont repérées par les points A et B sur l'image MEB de la découpe FIB. La découpe FIB ayant été sous-traité, il est difficile de dire quel côté de la lame FIB correspond à la surface externe du grain. C'est pour cela que ces images restent des informations purement qualitatives. L'image de la zone A au MET représente une surface où seulement de la silice poreuse apparaît. Les taches blanches

représentent les pores de la silice et, en mesurant celles-ci à l'aide du logiciel d'exploitation d'image, la taille de ces pores est d'environ 60 Å. Les images de la zone B mettent en évidence la présence des nanoparticules de ferrocyanure réparties dans les pores de la silice. Ces nanoparticules étant composées d'éléments chimiques lourds, elles apparaissent donc noires à l'image. Ces nanoparticules ont une taille moyenne de l'ordre de 8 nm qui correspond à la taille des nanoparticules également déterminée par C. Delchet dans sa thèse pour un matériau hybride ferrocyanure K/Cu sur une silice poreuse [31]. La concentration en nanoparticules dans les pores de la silice prouve que l'imprégnation ne se fait pas qu'en surface mais également dans la porosité de la silice.

Tableau 32 : Photos MEB et MET du S202

	Vue globale	Vue en section polie	Découpe FIB d'une section polie
Images MEB			
	Silice mésoporeuse	**Silice mésoporeuse + NP de ferrocyanure**	
Images MET		 Zoom	

1.3.5. Analyse morphologique

L'analyse morphologique a plusieurs objectifs, il s'agit de déterminer la taille moyenne des grains (par analyse d'images ou par granulométrie laser) ; de déterminer la forme géométrique se rapprochant le plus possible des grains de S202 et enfin de calculer le facteur de forme volumique nécessaire à la modélisation du comportement hydrodynamique d'un lit de S202.

- ***Analyse granulométrique***

Une granulométrie laser a été effectuée sur un échantillon de S202. Les résultats obtenus par cette méthode donnent une distribution de la taille des grains en volume. Cette distribution est représentée en rouge sur le graphique de la Figure 78. La taille moyenne obtenue par interpolation d'une loi log normal vaut 482 µm.

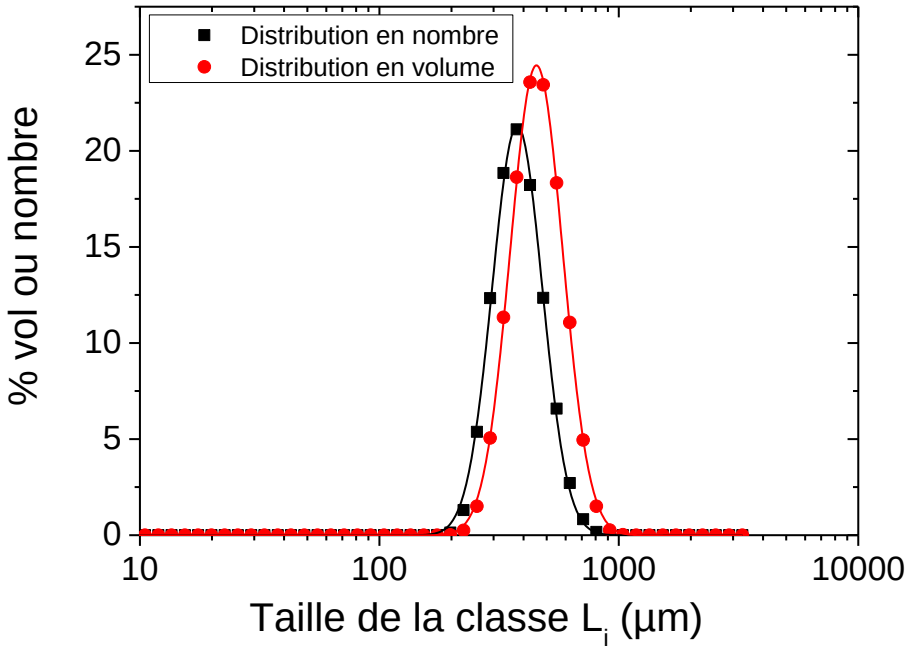


Figure 78 : Distribution de taille du S202 en volume et en nombre

- ***Analyse de forme***

L'analyse de forme a été effectuée par analyse d'image MEB du même échantillon de 365 grains de S202. Le fonctionnement du logiciel associé au MEB pour le traitement d'image est reporté sur la Figure 79.

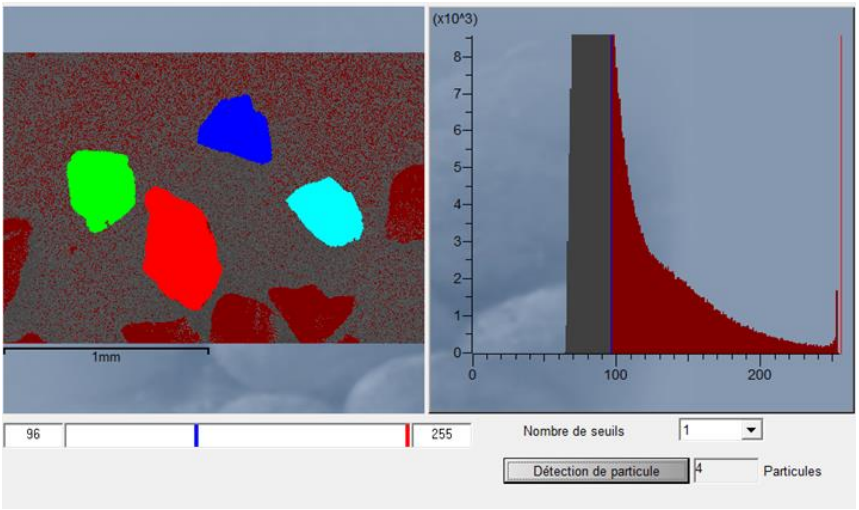


Figure 79 : Extraction de la morphologie des particules avec le logiciel INCA feature

Le ratio d'aspect (ou régularité ρ) et le facteur de sphéricité (S) ont été déterminés grâce aux données de l'analyse d'images (cf. Annexe 2). Respectivement, ces facteurs valent 0.689 et 0.478, ce qui signifie que les grains S202 n'ont pas une forme symétrique mais une forme plutôt allongée et que donc cette forme n'est pas non plus circulaire. La forme géométrique se rapprochant le plus d'un grain de S202 est l'octaèdre régulier (cf. Figure 80) avec un facteur de forme volumique $\Phi_{v2} = 0.471$.

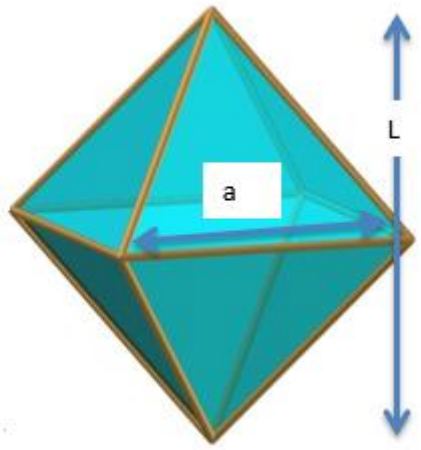


Figure 80 : Octaèdre régulier avec L=a dans le cas du S202

Connaissant cela, il est possible de convertir la distribution de taille des particules en volume, en une distribution de taille en nombre grâce aux équations reportées dans le *Chapitre 2 §1.6*. La distribution de taille en nombre est reportée sur le graphique de la Figure 78 en noir. Selon cette distribution, la taille moyenne caractéristique en nombre vaut 399 µm.

Ces données sont des paramètres importants pour l'étude hydrodynamique de ce matériau et la modélisation qui en découle.

1.4. Conclusion sur la synthèse du S202

La méthode de synthèse optimisée du S202 est robuste et offre la possibilité de synthétiser de manière reproductible des lots de 50g de ce matériau Cette technique a permis d'obtenir un matériau composé de silice mésoporeuse imprégnée de nanoparticules de ferrocyanure K/Cu. Des mesures de porosité et de surface spécifique de la silice initiale et du matériau final ont permis de confirmer que ces nanoparticules sont effectivement réparties dans les pores de la silice. L'imagerie optique a mis en évidence que les nanoparticules ne sont pas agglomérées dans les pores, offrant ainsi toute leur surface spécifique. L'analyse élémentaire réalisée sur les trois lots synthétisés de S202 a montré que la formule chimique du ferrocyanure était proche de $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$.

Les mesures DRX et la modélisation de Rietveld ont montré que ce ferrocyanure a une structure cristalline de type cubique faces centrées où les ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et Cu^{2+} forment la structure cristalline, tandis que les ions K^+ sont situés au centre des mailles cubiques. Ce sont ces ions K^+ qui vont s'échanger avec d'autres ions. La CEC théorique a ainsi été calculée, en prenant uniquement en compte les ions K^+ du matériau, et vaut en moyenne 0.28 meq/g selon les lots synthétisés.

La morphologie du S202 a également été étudiée. L'analyse d'image, réalisée sur un échantillon de 365 grains, a fourni deux paramètres importants : la sphéricité valant 0.478 et le ratio d'aspect (ou régularité ρ) valant 0.689. Cette technique d'analyse d'image a également montré que la forme géométrique se rapprochant le plus des grains est l'octaèdre régulier possédant un facteur de forme géométrique (par rapport au cube) $\Phi_{v2} = 0.471$. Ces données sont nécessaires à la modélisation du comportement de ce matériau en colonne et seront utilisées dans le *Chapitre 6*.

2. DETERMINATION DES PROPRIETES DE SORPTION

Afin de déterminer les propriétés d'échangeur ionique du S202, des expériences similaires à celles menées sur le T35 ont été faites, toujours en mode batch. Dans un premier temps, une cinétique de sorption a été réalisée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ensuite, une étude plus approfondie sur les échanges d'ions a été menée sur ce matériau. Des isothermes de sorption ont été réalisées en eau pure à différents pH mais également en eau douce et en eau de mer afin de caractériser les performances de ce matériau dans les eaux de chimie complexe. Des essais de sorption en milieu radioactif ont également été menés afin de valider la performance du matériau dans des conditions se rapprochant le plus possible des effluents réels.

2.1. Cinétique de sorption

Une mesure de cinétique de sorption a été réalisée en eau pure et en batch selon le protocole détaillé dans le *Chapitre 3 §2.1*.

2.1.1. Rappel des conditions opératoires

Chaque batch correspond à un point sur la courbe de cinétique. Dans chaque batch, 100 mL d'une solution saline ($[Cs^+]$ = 100 mg/L, $[NaNO_3]$ = 0.01 M et 6,5<pH<7) sont mis en contact avec 100 mg de S202. La concentration en solide dans la suspension est de 1 g/L. A un instant t donné, le flacon correspondant est retiré de l'agitation puis la suspension est filtrée avec un filtre 0,20 µm. Le pH de la solution est mesurée puis la concentration en Cs, K et Cu dans la solution sont analysés respectivement par chromatographie ionique et ICP-AES. La concentration en césium capté par le solide est calculée selon :

$$\boldsymbol{Q} = ([\boldsymbol{Cs}]_0 - [\boldsymbol{Cs}]_t) \times \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{Eq. 134}$$

Q est la quantité de césium sorbé sur le solide en $mg.g^{-1}$ (ou $mol.g^{-1}$), $[Cs]_0$ et $[Cs]_t$ sont respectivement les concentrations en césium en solution initiale et à l'instant t en $mg.L^{-1}$ (ou $mol.L^{-1}$), V est le volume total d'effluent en L et m est la masse de solide en g.

2.1.2. Résultat

La capacité de sorption Q en fonction du temps est reportée sur la Figure 81. Le plateau cinétique est atteint au bout d'une heure indiquant donc une cinétique de sorption très rapide.

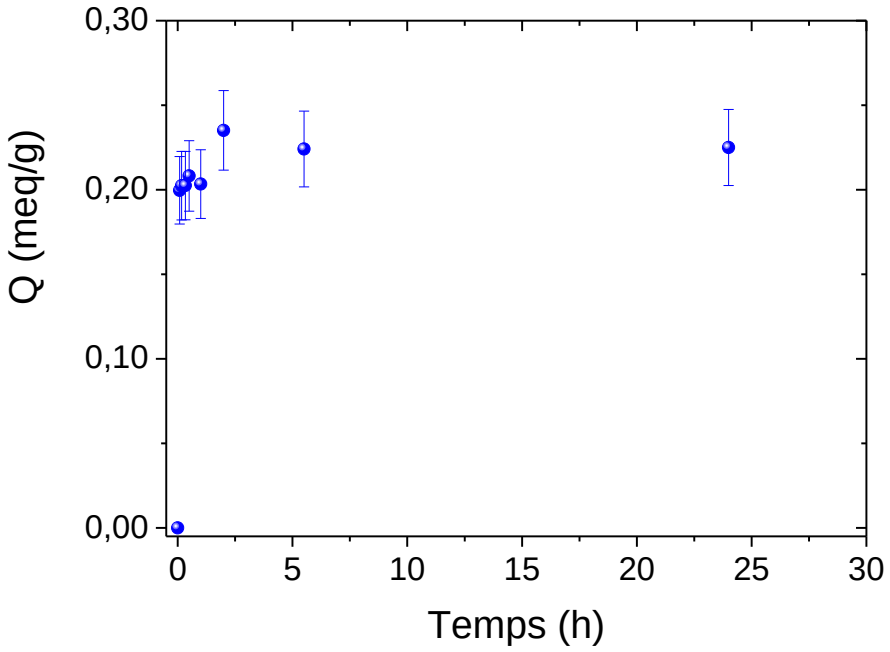
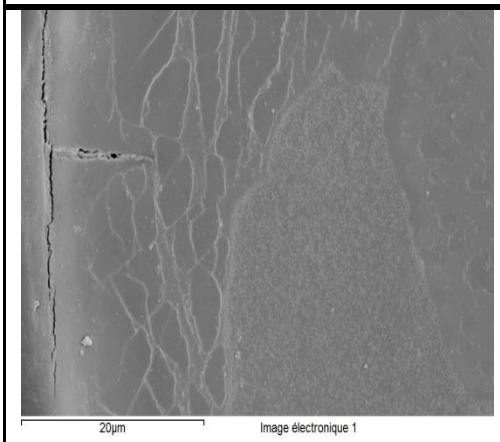
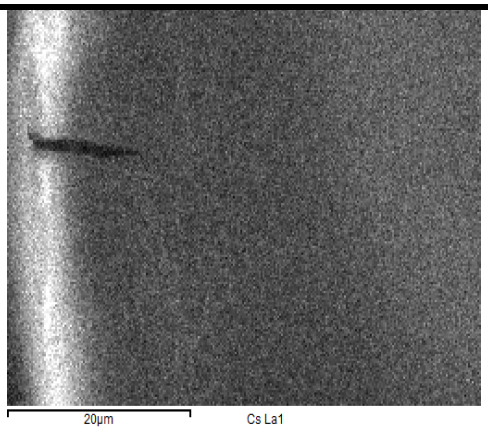


Figure 81 : Cinétique de sorption réalisée avec du Cs^+ sur le S202 1g/L ($[Cs^+]_0$=100 mg/L, $[NaNO_3]$=0.01 mol/L et 6.5<pH<7)

A l'issue des 24h de sorption, le matériau a été filtré puis récupéré. Une section polie du matériau dans une résine époxy a été réalisé. Cette section polie a ensuite été observée par microscopie (MEB couplé à un sonde EDX) au Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique de Marcoule. Les photos sont reportées dans le Tableau 33. Sur la cartographie EDX, les zones claires correspondent à des zones enrichies en Cs. Il apparaît que les 10 premiers micromètres en surface du matériau sont plus riches en Cs que l'intérieur du matériau. Toutefois, le Cs est détecté dans l'ensemble du matériau après 24h confirmant que l'équilibre est atteint. Cependant il est difficile de pouvoir calculer à partir de ces points cinétiques, un coefficient de diffusion intraparticulaire. Ce paramètre sera néanmoins estimé lors des modélisations des courbes de percée obtenues pour le S202.

La cinétique de sorption du Cs^+ dans le S202 est rapide. Ceci peut s'expliquer par le fait que le matériau est mésoporeux et que réaction d'échange d'ions elle-même est rapide. De plus, la répartition des nanoparticules dans la porosité du grain est telle que les nanoparticules offrent toute leur surface à l'échange d'ions.

Tableau 33 : Photos MEB et cartographie EDX d'une section polie de S202 contenant du Cs

Section polie – Zoom sur le bord d'un grain de S202-Cs (24h)	Détection de l'élément Cs
	

2.2. Isothermes de sorption

Des mesures d'isothermes de sorption ont été réalisées sur les lots 1 et 2 de S202 en batch. Ces mesures ont été réalisées dans un premier temps en eau pure à différents pH et dans différentes solutions salines (eau douce et eau de mer).

2.2.1. Rappel du mode opératoire

Le mode opératoire est décrit dans le *Chapitre 2 §2*. Le mode opératoire est identique à celui des expériences de cinétique à la seule différence que la concentration en césium initiale varie dans chaque flacon. Afin de s'assurer que l'équilibre thermodynamique est atteint, l'agitation est maintenue pendant 24h.

La concentration en césium initiale varie de 0 à 300 mg/L (0 à 2.26×10^{-3} mol/L). Les pH initiaux ont été ajustés par ajouts de HNO_3 ou de NaOH à 0,1 M.

La concentration résiduelle en ions Cs^+ en solution a été mesurée par SAA (Spectrométrie d'Absorption Atomique) et ICP-MS (lorsque les concentrations en Cs^+ sont faibles) ou bien par spectrométrie gamma (pour les essais réalisés en milieu radioactif) et les concentrations des autres ions (K^+, Cu^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) ont été mesurées par ICP-AES. La capacité de sorption est calculée à partir de la concentration en Cs^+ restant en solution à l'équilibre selon :

$$\boldsymbol{Q} = \left([\boldsymbol{Cs}]_{\boldsymbol{0}} - [\boldsymbol{Cs}]_{\boldsymbol{eq}}\right) \times \frac{\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{m}} \qquad \textbf{Eq. 135}$$

A partir de ces mêmes résultats, il est possible de calculer le coefficient de distribution K_d selon :

$$K_d = \frac{[Cs]_0 - [Cs]_{eq}}{[Cs]_{eq}} \times \frac{V}{m} \qquad \textbf{Eq. 136}$$

2.2.2. Effet du pH en eau pure

- ***Isothermes de sorption***

Les isothermes de sorption en eau pure ont été réalisées à quatre pH initiaux différents (pH 3, 7, 9 et 10) et avec le lot 1 de S202. Les capacités de sorption obtenues en fonction de la concentration en Cs^+ restant à l'équilibre en solution ont été reportées sur la Figure 82.

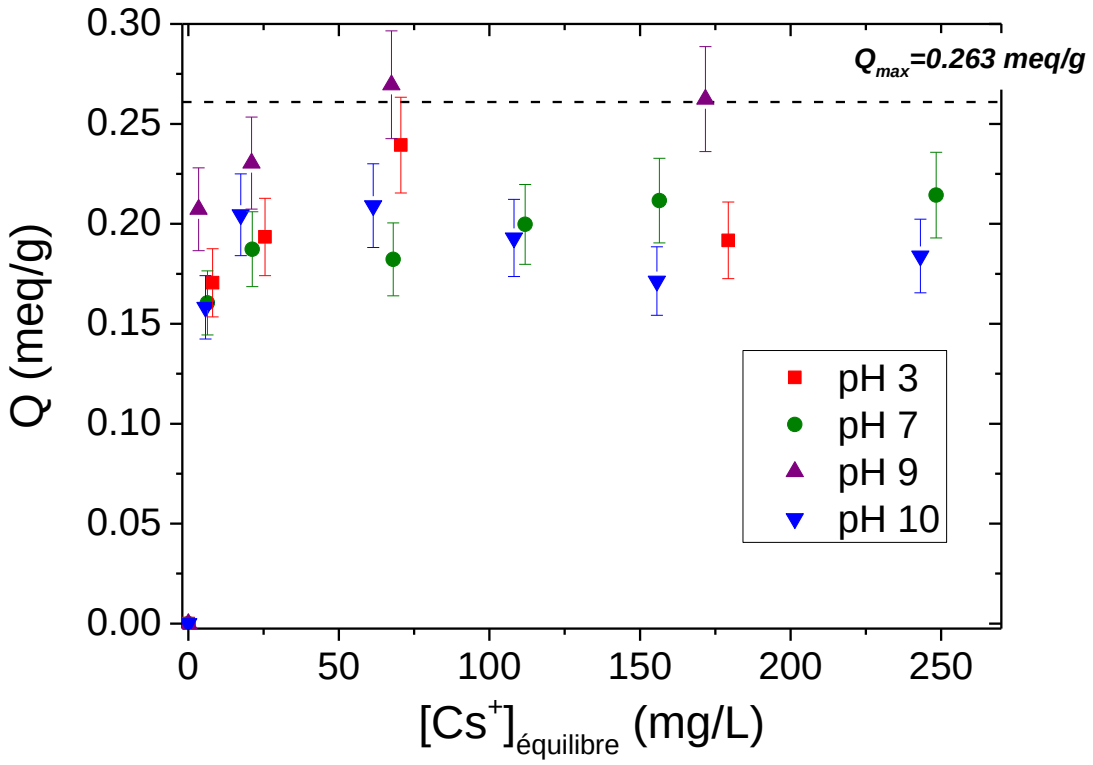


Figure 82 : Isothermes de sorption réalisées à pH 3, 7, 9 et 10 avec le S202 lot 1 1g/L, $[Cs]_0$=0-300 mg/L

La capacité maximale expérimentale de sorption est obtenue pour l'isotherme à pH 9 et vaut 0.263 meq/g. Aux erreurs analytiques près (±10%) cette valeur est considérée comme étant égale à la CEC théorique calculée à partir des analyses élémentaires (0,286 meq/g Cf. Tableau 31). Aux pH inférieurs (pH 7 et 3) et à pH 10 les capacités de sorption obtenues au palier sont légèrement inférieures (environ 0.20 meq/g) mais représentent néanmoins 70% de la CEC. Au pH 3 et 7, la quantité de protons est suffisante pour que ces derniers entrent en compétition avec les ions Cs^+ comme il a été d'ailleurs souligné lors de l'étude du T35. Il n'est pas rare de voir la capacité maximale de sorption chuter aux pH supérieurs à 10 pour les ferrocyanures [32]. C'est également ce qui a été observé dans le cas du S202. Cependant, les eaux contaminées dans le cas de l'accident de Fukushima sont de l'eau douce et de l'eau de mer

dont les pH sont autours de 8. Le pH ne sera donc pas un frein à la performance du matériau dans ces conditions.

- ***Calcul des coefficients de distribution K_d***

Les valeurs des coefficients de distribution sont reportées sur la Figure 83 en échelle log, en fonction de la concentration en Cs^+ restant à l'équilibre en solution. Le coefficient de distribution décroit linéairement avec la concentration en Cs^+ à l'équilibre. Contrairement aux mesures réalisées sur le T35 (Cf. *Chapitre 4 §1.4.2*), les concentrations en Cs^+ mises en jeu sont trop éloignées des concentrations traces (dû à l'utilisation de la SAA possédant une LD beaucoup plus haute que l'ICP-MS, LD^{SAA} = 0.5 mg/L pour le Cs^+). Les valeurs de K_d dans ces conditions ne représentent pas la performance réelle du S202 pour décontaminer un effluent radioactif réel. Néanmoins, des régressions linéaires ont été faites sur ces quatre séries de mesure. Les résultats sont reportés dans le Tableau 34.

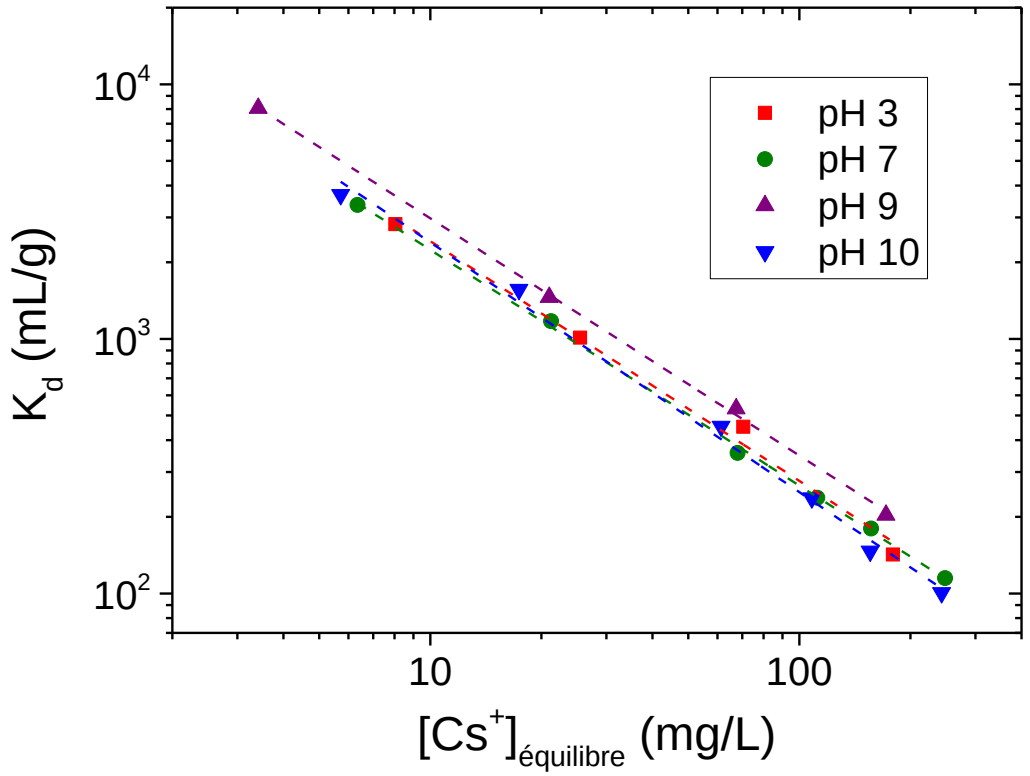


Figure 83 : Evolution des coefficients de distribution K_d en fonction de la concentration en Cs^+ à l'équilibre après 24h pour les différents pH étudiés avec le S202 1g/L

Il est intéressant de noter que les pentes obtenues pour ces quatre régressions linéaires sont plus proches de -1 que ne l'étaient les pentes obtenues dans le cas du T35. Ces valeurs confirment bien que l'échange d'ions responsable de la sorption du Cs^+ est un processus

d'échange d'ions faisant intervenir majoritairement un seul ion du matériau et dans notre cas, 1 $K^+ \leftrightarrow$ 1 Cs^+ [49].

Tableau 34 : Résultats des régressions linéaires $\log(K_d)=f([Cs^+]_{eq})$ dans le cas du S202 pour les différents pH étudiés

	pH3	pH7	pH9	pH10
$\log(K_d)$	$-0.942 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.32$	$-0.926 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.27$	$-0.931 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.40$	$-0.981 \cdot \log([Cs^+]_{eq}) + 4.36$
R^2	0.986	0.998	0.999	0.993

- ***Evolution des pH***

Afin de confirmer l'effet des protons, les mesures des pH finaux ont été reportées sur la Figure 84.

Dans le cas de l'isotherme menée à pH 3, la différence entre le pH initial et les pH finaux est infime. Pourtant une augmentation de pH de 0.01 point dans ces gammes équivaut à une diminution de la concentration en protons de l'ordre de 10^{-5} mol/L, ce qui reste non négligeable au vu des concentrations en Cs^+ captées. Néanmoins les incertitudes de mesure sur l'appareil de mesure de pH sont de l'ordre de 0.01 et sont donc bien trop proches des mesures pour tenter un calcul de concentration en proton sorbé.

Dans le cas de l'isotherme menée à pH7, la valeur du pH final lorsqu'aucune trace de Cs^+ n'est ajoutée en solution vaut 8.05, soit 1 point au-dessus du pH initial. Ceci signifie que des protons ont bien été captés par le matériau. En présence de Cs^+, le pH final diminue et tend vers la valeur de pH initial. L'équilibre de sorption est déplacé vers la sorption du Cs^+.

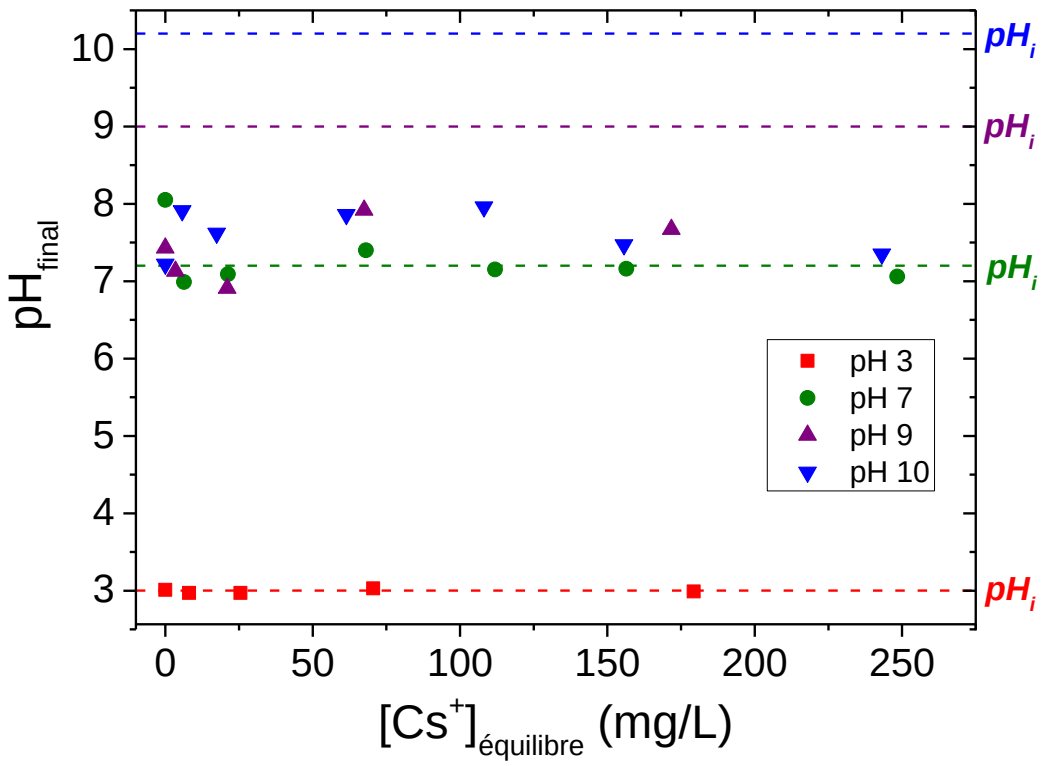


Figure 84 : pH finaux en fonction de la concentration en ions Cs^+ restant à l'équilibre

Logiquement, pour les pH supérieurs à 7, lorsque la concentration en protons devient négligeable, les mesures de pH finaux devraient être identiques aux valeurs initiales. Cependant, comme le montre la Figure 84, ce n'est pas le cas pour les pH 9 et 10 où les pH finaux sont bien inférieurs aux pH initiaux. Les valeurs de pH mesurées à l'équilibre, pour les isothermes menées à pH 9 et 10 sont situées entre 7 et 8. Cette diminution du pH n'est pas due au processus d'échange d'ions mais au processus de dissolution et condensation de la silice entrainant la consommation d'ions hydroxyles et libérant des protons. En effet, Vogelsberger et al [117, 118] ont montré que ce processus de dissolution était une succession de réactions comme présentées sur la Figure 85. Sur cette figure, les équilibres acido-basiques sont représentés et les constantes d'équilibre associées K_1 et K_2 sont définies.

$$P_i + OH^- \rightleftharpoons P_i^- \qquad K_1 = \frac{[P_i^-]}{[P_i]\cdot[OH^-]}$$

$$P_i + H^+ \rightleftharpoons P_i^+ \qquad K_2 = \frac{[P_i^+]}{[P_i]\cdot[H^+]}$$

$$P_i^- + H_2O \rightarrow P_{i-1} + M + OH^- \qquad k_3$$

$$P_i^- + M \rightarrow P_{i+1} + H_2O + OH^- \qquad k_4$$

$$P_i^+ + H_2O \rightarrow P_{i-1} + M + H^+ \qquad k_5$$

$$P_i^+ + M \rightarrow P_{i+1} + H_2O + H^+ \qquad k_6$$

$$P_i = H_xO_ySi_z - O - Si(OH)_3$$

$$P_i^- = H_xO_ySi_z - O - Si(OH)_4^-$$

$$P_i^+ = H_xO_ySi_z - O - Si(OH)_2OH_2^+$$

$$P_{i-1} = H_xO_ySi_zOH$$

$$P_{i+1} = H_{x+5}O_{y+7}Si_{z+2}$$

$$M = Si(OH)_4$$

$$M^- = Si(OH)_3O^-$$

$$M^+ = Si(OH)_3OH_2^+ \ .$$

Figure 85 : Equations de dissolution d'une silice amorphe [117, 118]

Il est possible, avec CHESS, de représenter cette dissolution en assimilant notre matériau comme étant une silice amorphe contenant un site Sigel-OH avec une densité de sites[6] de 5.45 µmol/m^2. Il s'agit d'une première approximation puisque 15% des sites sont en réalité occupés par le greffon amine. Dans un premier temps, les équilibres acido-basiques gérés par CHESS doivent être correctement implémentés dans la base de données. Pour ce faire, les constantes K_1 et K_2 de Vogelsberger et al. ($\log(K_1)=6.92$ et $\log(K_2)=7.94$) ont été transposées dans la base de données de CHESS. Le modèle électrostatique de double couche a été employé pour modéliser la complexation de surface. Les données thermodynamiques utilisées pour la modélisation de la dissolution de la silice sont regroupées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Récapitulatif des réactions implémentées dans la base de données et leurs constantes thermodynamiques associées

Réactions	$H_4SiO_4 \leftrightarrow SiO_2(am) - ws + 2H_2O$	$Sigel - OH \leftrightarrow Sigel - O^- + H^+$	$Sigel - OH + H^+ \leftrightarrow Sigel - OH_2{}^+$
Log(K^{CHESS}) (25°C)	2.71	$K_1^{CHESS} = K_e \cdot K_1$ -7.08	$K_2^{CHESS} = K_2$ 7.94
Constante cinétique k_d (25°C)	-7.8×10^{-9} mol/m^2/s		

Avec K_e la constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau $K_e=10^{-14}$

CHESS effectue les calculs de spéciation à l'équilibre thermodynamique. Or, il se trouve que les isothermes ont été effectuées sur 24h. Afin de prendre en compte l'aspect cinétique de cette dissolution, une constante cinétique a été ajoutée à la dissolution. La constante cinétique globale de dissolution de la silice a été déterminée par Vogelsberger et al. [118] à 25°C et pH 9 : $k_d=-7.8\times10^{-9}$ mol/m^2/s. La surface spécifique utilisée dans cette modélisation est celle déterminée par la méthode BET pour la silice initiale soit 530 m^2/g.

[6] Cette valeur est directement issue des données ATG calculées sur la silice initiale dans le §1.1

Le résultat de la modélisation CHESS est reporté sur la Figure 86. L'évolution du pH d'une solution contenant 1 g/L de SiO_2(am)-ws initialement à pH 9 est représentée en fonction du temps. A l'issue des 24h, le pH final de la solution est proche de 7.8 ce qui correspond bien aux valeurs de pH finaux mesurés lors de l'expérience menée à pH 9.

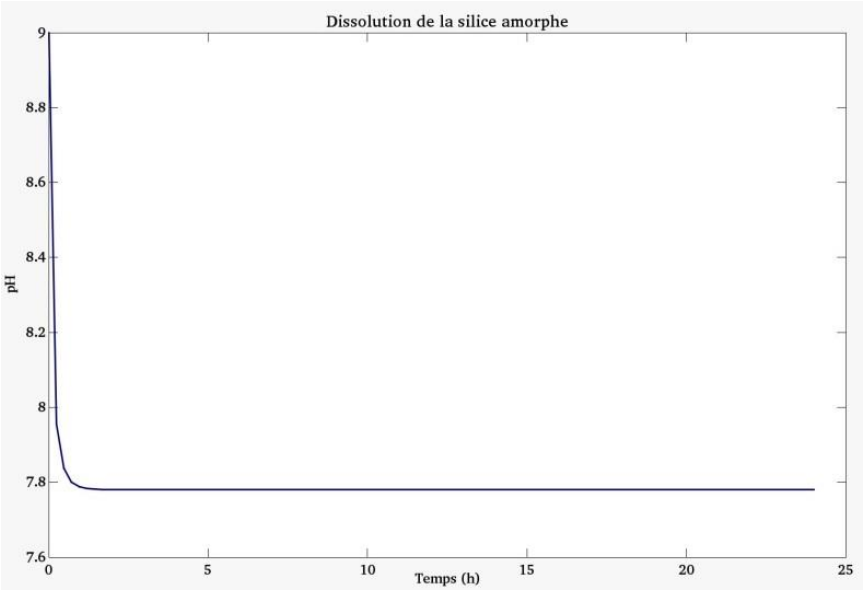


Figure 86 : Evolution du pH en fonction du temps d'une solution contenant 1 g/L de silice amorphe et à pH_i = 9 modélisée avec CHESS

- ***Bilan de charges***

Afin de mettre en évidence l'échange d'ions, les quantités d'ions Cs^+ sorbés et K^+ relargués ont été représentées en meq/L pour les différentes isothermes et sont reportées sur la Figure 87.

Sur la Figure 87, l'écart entre la quantité d'ions K^+ relargués et Cs^+ captés tend à diminuer lorsque le pH devient basique. L'écart restant à pH 9 et 10 où la quantité de proton influe moins, peut être attribué aux résidus de fabrication. Ainsi, en soustrayant cette quantité résiduelle, soit 0.05 meq/L, les bilans de charge conduisent à 1 K^+ relargué pour 1 Cs^+ capté lorsque le pH est supérieur à 7.

L'effet des protons a été mis en évidence grâce aux essais dits 'blanc'. La concentration en ions K^+ relargués a été mesurée pour les différents pH étudiés et pour une concentration en Cs^+ nulle. Les résultats sont reportés sur la Figure 88. A pH 3, la concentration en K^+ en solution est telle qu'elle représente environ 75% de la CEC. Les protons ont échangé une grande partie des ions K^+ disponibles mais également, une partie de ces ions K^+ peut être attribuée à l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} en présence de l'oxygène dissout ou en présence des ions nitrates, ayant entraîné un relargage de charges positives pour maintenir la neutralité chimique du matériau. A pH 7, il y a encore assez de protons pour déplacer 0.18 meq/L d'ions K^+ en solution, soit un peu moins qu'à pH 3. A pH 9 et 10, la concentration en ions K^+ en

solution diminue nettement et vaut environ 0.10 meq/L. Ceci est corrélé par le fait que la concentration en protons devient très faible. Une partie de cette concentration en ions K^+ relargués lors des essais blancs peut également être attribué des résidus de fabrication. En effet, même si le rinçage final est effectué de manière scrupuleuse, il est fortement probable qu'un infime surplus d'ions K^+ soit resté adsorbé sur le matériau.

Dans le cas de l'isotherme à pH 3, des traces d'ions Cu^{2+} en solution ont été détectées (environ 1.6 µmol/L de Cu^{2+}). Aucune trace de Cu^{2+} n'a été détectée pour les isothermes réalisées à pH 7, 9 et 10. Loos-Neskovic et al. [50] ont observé ce phénomène sur un ferrocyanure massif $K_2CuFe(CN)_6$. Après 1 mois en contact avec une solution contenant des ions Cs^+ et une concentration en HNO_3 de 0.1 M, une quantité plus importante de Cu^{2+} a été détectée en solution (par rapport à la même expérience réalisée dans de l'eau déionisée). Les auteurs attribuent ce phénomène à deux processus : un échange d'ions avec les protons et une destruction du solide avec probablement une oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} entraînant un relargage d'ions Cu^{2+} en solution. Pour ces raisons, identiques à celles soulevées lors de l'étude du T35, les résultats expérimentaux à pH 3 n'ont pas fait l'objet de modélisation.

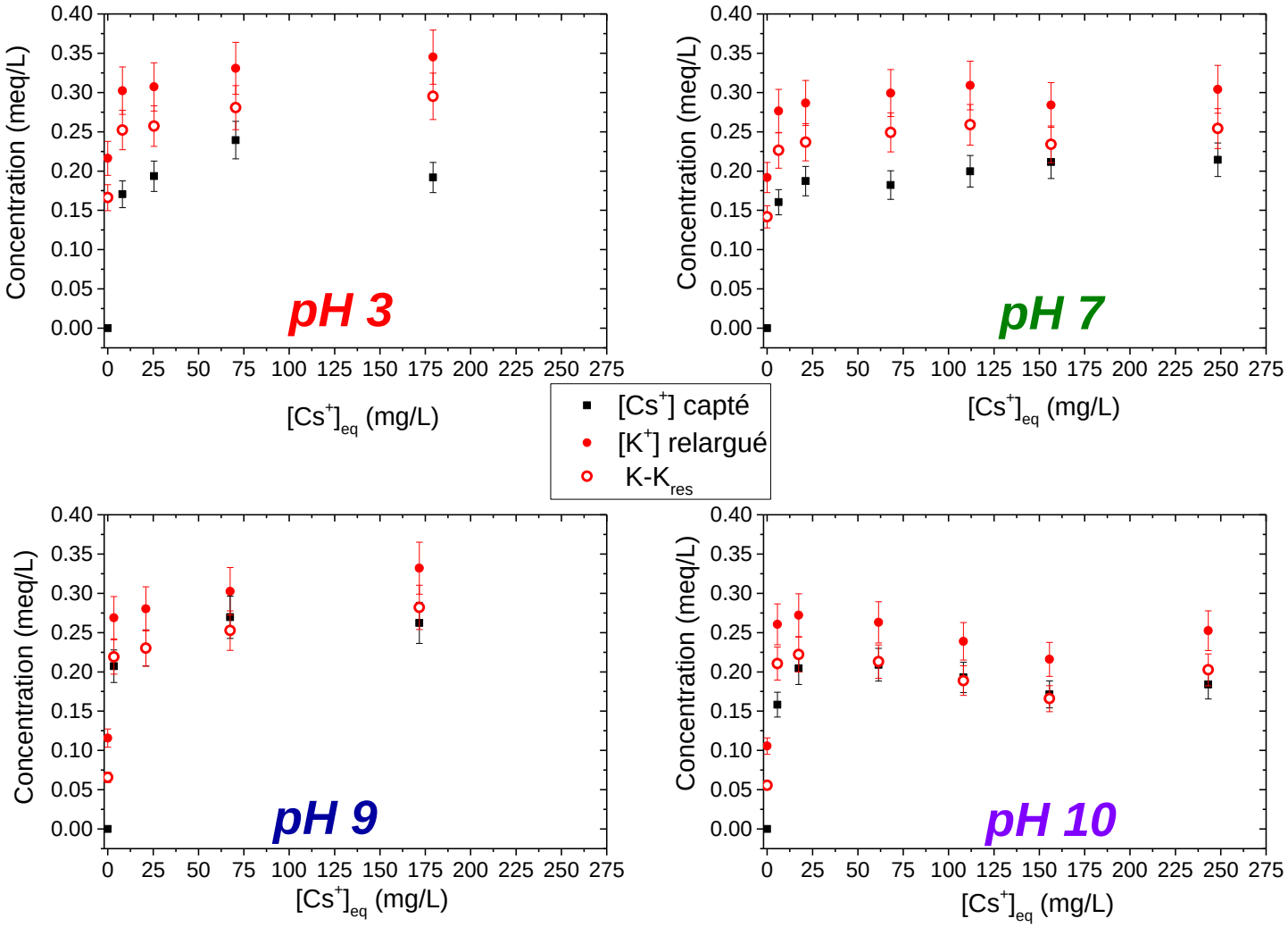


Figure 87 : Evolution des concentrations en K^+ relargués et en Cs^+ captés par le matériau en fonction de la quantité de Cs^+ restant à l'équilibre pour les différents pH. $K\text{-}K_{res}$ représente la concentration en K^+ réellement dû à l'échange d'ions

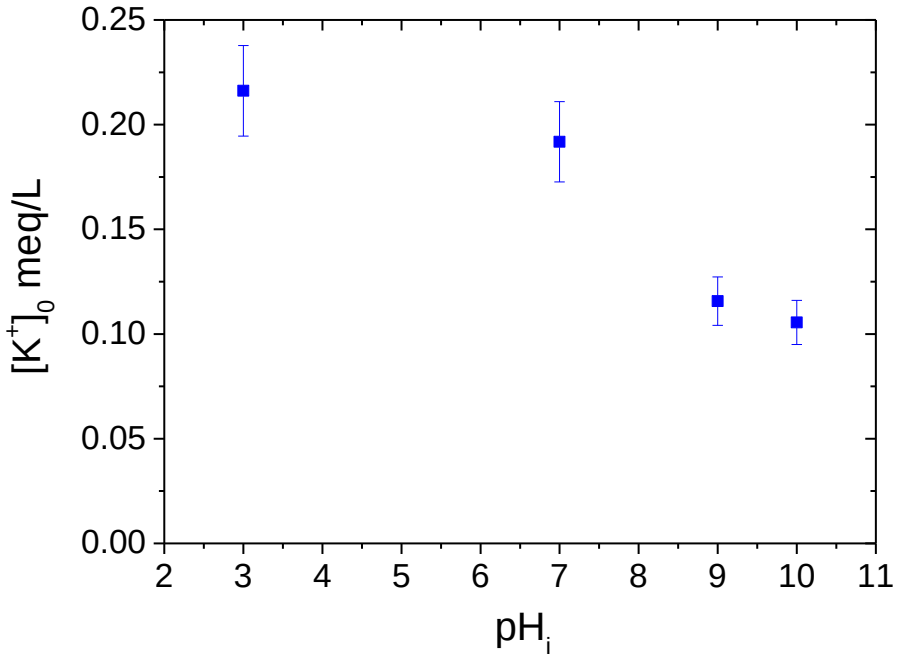


Figure 88 : Evolution de la concentration en ions K^+ relargués sans présence de Cs^+ en solution

Afin de mettre en évidence le fait qu'une grande partie des ions K^+ disponibles se retrouvent en solution, les grains de S202 correspondants au point d'isotherme réalisé à pH 7 et pour une concentration initiale en Cs^+ de 300 mg/L, ont été récupérés. Une analyse DRX ainsi qu'une analyse élémentaire ont été réalisées sur ce matériau contenant du Cs.

Les diffractogrammes du S202 avant et après sorption du césium sont reportés sur la Figure 89. Sur cette figure, certains pics caractéristiques du ferrocyanure K/Cu ont disparus (2θ=20, 40, 45 et 55°) et un pic caractéristique du ferrocyanure Cs/Cu est apparu (2θ=30°). Ceci confirme bien le fait que le matériau s'est transformé en Cs/Cu. Un décalage des pics vers les petits angles de diffractions est observé pour les pics 2θ=35, 42, 50 et 57°. Ce décalage est attribué à l'incorporation de l'ion Cs^+ qui est un ion plus gros que le K^+, entraînant une légère dilatation de la maille cristalline.

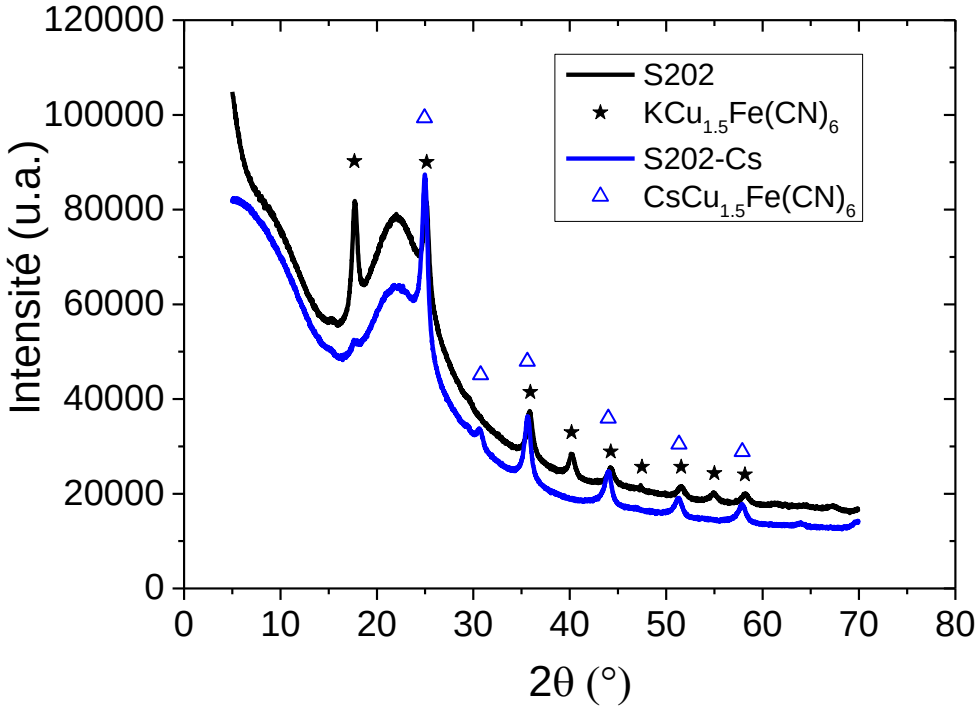


Figure 89 : Diffractogramme de DRX sur un échantillon de S202 contenant du Cs. Comparaison avec le diffractogramme DRX de S202 initial (01-075-0024 (C) $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$ et 00-024-0248 (N) $CsCu_{1.5}Fe(CN)_6$)

Afin de calculer la composition du matériau une fois l'échange K↔Cs réalisé, une analyse élémentaire d'un même lot (le même qui a été analysé en DRX auparavant) de S202 saturé en ions Cs^+ a été menée. Les résultats de l'analyse élémentaire sont reportés sur le Tableau 36. La concentration en Cu^{2+} est restée proche de celle calculée sur le S202 initial lot 1. Ces résultats confirment une fois de plus l'échange K↔Cs qui a eu lieu puisque la quantité de K^+ mesurée est nettement inférieure à la quantité initiale et a été remplacé par du Cs^+. De plus, la faible concentration mesurée confirme bien les valeurs de capacité de sorption expérimentale très proche de la CEC.

Tableau 36 : Résultat de l'analyse élémentaire sur le S202 saturé en Cs^+

	Ratios molaires			
	Cs/Fe	Cu/Fe	K/Fe	Si/Fe
S202 initial lot 1	-	1.46	1.08	58
S202 + Cs	1.18	1.48	0.08	57.7

2.2.3. Effet de matrice

Afin d'évaluer les performances du S202 dans des milieux se rapprochant des effluents radioactifs réels, des isothermes de sorption ont été réalisées en eau douce et en eau de mer selon le même protocole que précédemment mais avec le lot 2 de S202. De plus, des mesures de sorption en milieux radioactifs ont été réalisées afin d'étudier les effets compétitifs avec les différents cations présents dans les eaux naturelles. En effet, ces effets sont d'autant plus marqués que le Cs^+ est à l'état de trace.

- ***Isothermes en milieu non radioactifs***

Les résultats des isothermes réalisées en eau douce et eau de mer sont reportés sur la Figure 90. Sur cette figure, les points de sorption réalisées par ICP-MS et présentés par la suite sont également représentés. Dans le cas de l'eau douce, la capacité maximale obtenue pour les fortes concentrations en Cs est très proche de celle mesurée dans l'eau pure à pH 9 (Q_{max}=0.263 meq/g). Cependant, l'allure de cette isotherme est différente par rapport à celle obtenue à pH 9. En effet, pour les plus faibles concentrations en Cs, la pente est moins raide, entrainant alors des valeurs de capacités plus basses en eau douce pour une même concentration en Cs à l'équilibre. Cette différence peut être attribuée à la présence de cations compétiteurs tels que K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} qui seraient captés au détriment des ions Cs^+ dans ces gammes de concentrations en Cs plus basses. Dans le cas de l'eau de mer, la capacité maximale est plus basse (Q_{max}= 0.200 meq/g). L'allure de l'isotherme est cependant similaire à celle obtenue dans l'eau douce. Ceci indique que non seulement, la présence en très fortes concentrations d'ions K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} perturbent la sorption du Cs aux faibles concentrations, mais également, ces ions compétiteurs restent captés dans le matériaux même aux fortes concentrations en Cs.

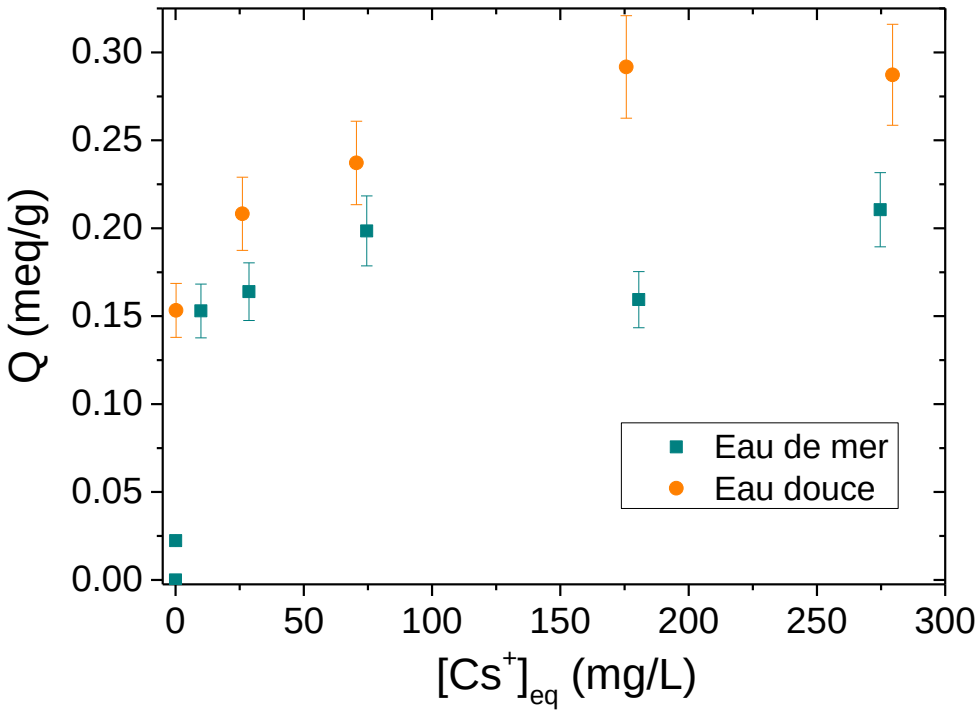


Figure 90 : Isothermes de sorption réalisées en eau douce et eau de mer avec le lot 2 de S202 1 g/L et 0 < $[Cs^+]_0$ < 300 mg/L

L'eau douce et l'eau de mer sont des milieux tamponnés. Les pH initiaux sont respectivement 7.8 et 7.9 et n'évoluent pas sur toute la gamme de concentration en Cs^+ à l'issue des 24h de contact.

Bien que l'effet compétiteur soit mis en évidence à partir de ces résultats, des essais complémentaires en milieux radioactifs permettront d'affiner les mesures des performances de décontamination du S202 dans ces milieux complexes et lorsque des concentrations en Cs^+ seront proches de celles rencontrées dans les effluents réels. Ce sont ces résultats qui sont présentés dans ce qui suit.

- ***Isothermes réalisées dans des milieux contenant des traces de Cs^+***

Le S202 a été testé en milieu radioactif avec trois types d'effluents simulés : une eau pure à pH 7, une eau douce et une eau de mer, dopées en ^{137}Cs.

Les résultats sont reportés sur la Figure 91 avec la variation du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en Cs^+ restant à l'équilibre à l'issue des 24h de contact. Les précédents points obtenus pour les concentrations en Cs^+ plus élevées ont également été reportés sur cette même figure.

Trois zones de K_d constant sont présentes sur cette figure. La valeur de K_d la plus élevée est obtenue pour la matrice eau pure à pH 7. La valeur de K_d diminue lorsque la matrice devient plus saline, pour l'eau douce puis perd une décade lorsque la matrice est de l'eau de mer. Cette tendance globale de diminution du K_d confirme que la présence d'autres cations en solution entre en compétition avec la sorption des ions Cs^+. Cette compétition est d'autant plus forte que la concentration en cations compétiteurs est élevée ($K_d^{eau\ pure} > K_d^{eau\ douce} > K_d^{eau\ de\ mer}$). Néanmoins, dans l'eau de mer, le K_d obtenu (2×10^5 mL/g) indique qu'avec 1 gramme de S202, il serait possible de décontaminer entièrement 200 L d'eau de mer contaminée avec du Cs à hauteur de 1.0×10^{-9} mol/L.

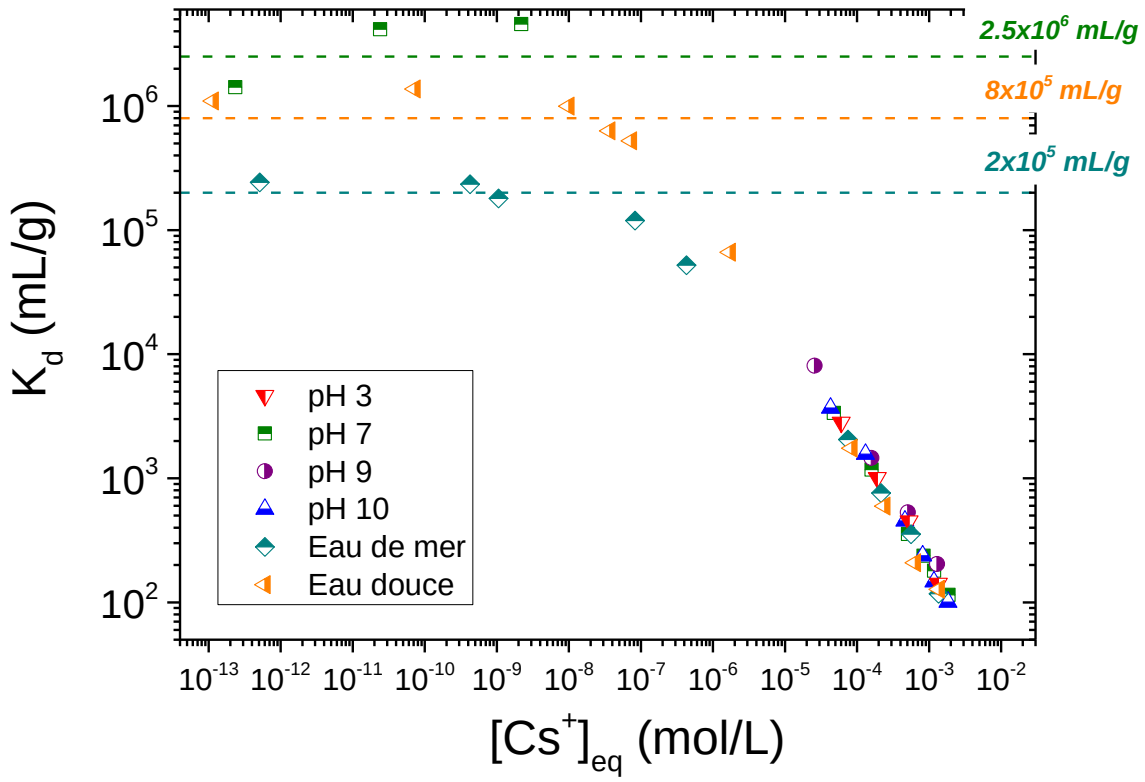


Figure 91 : Isothermes de sorption réalisées dans différents milieux aqueux pour une large gamme de concentration en Cs^+ avec S202 1 g/L. Représentation du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration en Cs^+ restant à l'équilibre

2.3. Conclusions sur les propriétés de sorption

La cinétique de sorption sur le S202 est rapide. En effet, il suffit d'une heure pour que l'équilibre de sorption soit atteint. Cette cinétique rapide est un atout pour un adsorbant destiné à être utilisé en colonne puisque des vitesses de fluide élevées pourront être employées. Le mécanisme responsable de la sorption du Cs^+ sur le matériau est un pur

processus d'échange d'ions. La quasi-totalité des ions K^+ disponibles est utilisé dans ce processus d'échange d'ions. En eau pure, et lorsque le pH est supérieur à 7, le bilan de charges obtenu donne 1 ion K^+ échangé pour 1 ion Cs^+ capté. La capacité maximale de sorption est obtenue expérimentalement à pH 9 et est proche de la CEC. Le S202 a également été testé dans des eaux de chimie plus complexes que sont l'eau douce et l'eau de mer. Les capacités maximales de sorption dans ces milieux sont plus faibles, avec une moyenne de 0.180 meq/g. Cette diminution est probablement due à la présence de cations compétiteurs qui peuvent donc être captés par le matériau au détriment du Cs^+. L'influence du milieu et de la présence de cation compétiteurs a été mise en évidence par la réalisation de mesures de sorption du Cs concentrations traces. L'évolution des coefficients de distribution est la suivante : $K_d^{eau\ pure} > K_d^{eau\ douce} > K_d^{eau\ de\ mer}$. L'eau de mer étant effectivement le milieu où les concentrations en cations compétiteurs sont les plus élevées.

3. LES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS PRISES EN COMPTE

L'étude du S202 a été plus poussée que pour le T35. En effet, les essais de sorption ont été menés dans différentes matrices salines (eau douce et eau de mer). Ces eaux contiennent des cations entrant en compétition avec le Cs^+ et tendent à faire chuter le K_d lorsque les concentrations en Cs^+ engagées sont du domaine des traces. Dans le but de modéliser la sorption dans ces différentes eaux salines, il a été nécessaire d'effectuer des essais complémentaires afin de déterminer pour chaque cation compétiteur, la valeur du coefficient de sélectivité K_v (K/cation compétiteur). Grâce à cela, une base de données thermodynamiques générale a été élaborée permettant de modéliser la sorption du Cs^+ sur le S202 quel que soit la composition de l'effluent. Dans une première partie, les équations d'échange d'ions prises en compte sont présentées et, suite à cela, les calculs des coefficients de sélectivité issus des expériences complémentaires sont détaillés.

3.1. Définition des équations d'échange d'ions

Les résultats des isothermes de sorption réalisée tout d'abord en eau pure à différents pH ont montré que l'échange d'ions était uniquement dû aux ions K^+ initialement présents dans le matériau. Ces mêmes résultats ont mis en évidence que les protons présents dans cette eau pouvaient également être captés par le matériau. Il en découle alors deux équations d'échange d'ions qui sont :

$$\overline{K^+} + Cs^+ \leftrightarrow \overline{Cs^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 137}$$

$$\overline{K^+} + H^+ \leftrightarrow \overline{H^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 138}$$

Par la suite, les isothermes de sorption menées en milieux très dilués, en matrices salines et en milieux radioactifs ont montré que d'autres cations entraient également en compétition. Ces cations sont ceux retrouvés majoritairement dans les eaux naturelles : K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}. Lee and Streat [52] ont également mis en évidence l'influence des ions Mg^{2+} sur la sorption du Cs^+ en travaillant sur un ferrocyanure massif de K/Cu. En effet, ils ont observé une

diminution de la capacité maximale d'échange d'ions lorsque le milieu était chargé en ions Mg^{2+}. Ils en ont conclu qu'une partie des ions Mg^{2+} pouvait être captée par le matériau au détriment du Cs^{+}, ce qui entraine inévitablement une diminution de la capacité de sorption. Dans ces eaux, et plus particulièrement dans l'eau douce, l'ion Ca^{2+} est majoritaire et il peut avoir un effet compétitif avec le Cs^{+}. Afin de tenir compte de cet effet, une réaction d'échange d'ions impliquant le Ca^{2+} a été prise en compte et la valeur du coefficient de sélectivité associée sera considérée comme étant égale à celle obtenue pour l'ion Mg^{2+}. En effet, par souci de temps et à cause de difficultés à mesurer le Ca^{2+} à l'état de trace par ICP-AES, l'étude a été seulement menée sur le Mg^{2+}. Les équations également prises en compte, en référence au site contenant l'ion K^{+}, sont les suivantes :

$$\overline{K^+} + Na^+ \leftrightarrow \overline{Na^+} + K^+ \qquad \textbf{Eq. 139}$$

$$2\overline{K^+} + Mg^{2+} \leftrightarrow \overline{Mg^{2+}} + 2K^+ \qquad \textbf{Eq. 140}$$

$$2\overline{K^+} + Ca^{2+} \leftrightarrow \overline{Ca^{2+}} + 2K^+ \qquad \textbf{Eq. 141}$$

A chacune de ces équations est associé un coefficient de sélectivité, selon le formalisme de Vanselow $K_{v,s}$. Dans le paragraphe qui suit, quatre coefficients de sélectivité (ceux présentés excepté le proton) sont calculés soit à partir des isothermes de sorption précédemment présentées, soit à l'aide d'expériences complémentaires détaillées pour chaque cas. Le coefficient de sélectivité de l'échange K↔H sera ajusté lors des modélisations de l'évolution du pH final dans le cas de l'isotherme à pH .7

3.2. Calculs des coefficients de sélectivité

Les quatre parties qui suivent montrent la démarche qui a été menée afin de déterminer les coefficients de sélectivité des différents échanges d'ions. Une cinquième partie résumera tous les résultats obtenus avec ces différents calculs et présentera les données utiles à la modélisation.

3.2.1. Echange K↔Cs

L'échange K↔ Cs a été mis en évidence lors de la réalisation des isothermes de sorption en eau pure à différents pH mais également lors d'expérience complémentaires réalisées en milieu radioactif.

- ***Calcul du coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs à partir des isothermes réalisées eau pure***

Le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs est calculé selon :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{X_{Cs}} \cdot (K^+)}{(Cs^+) \cdot \overline{X_K}} \qquad \textbf{Eq. 142}$$

L'échange d'ions implique deux ions monovalents, ce qui signifie que les coefficients d'activité selon le modèle de Davis sont identiques $\gamma_{Cs} = \gamma_K$. L'Eq. 142 peut donc s'écrire en remplaçant les activités des ions en solution par leurs concentrations.

Les fractions molaires $\overline{X_{Cs}}$ et $\overline{X_K}$ sont calculées selon : $\overline{X_{Cs}} = \frac{\overline{[Cs^+]}}{CEC}$ et $\overline{X_K} = 1 - \overline{X_{Cs}}$. En effet, dans le cas d'échange d'ions monovalents $\sum_i[\frac{mol}{L}] = \sum_i[\frac{eq}{L}] = CEC$.

En effectuant ce calcul, il est supposé que la fraction molaire de protons sorbés est négligeable lorsque le Cs se trouve également en solution. Etant donné que tous les ions K^+ disponibles pour un échange d'ions se retrouvent en solution, aux erreurs analytiques près, la quantité de K^+ restant dans le solide est calculée selon :

$$\overline{[K^+]} = CEC - ([K^+]_{eq} - [K^+]_{res}) \qquad \textbf{Eq. 143}$$

Avec K_{res} la quantité de K^+ issue du surplus de fabrication, estimé auparavant (K_{res}=0.05 meq/L).

Les résultats de ces calculs pour des points de l'isotherme réalisée à pH 7 sont reportés en Annexe 8-1. Ces points sont tirés d'une autre série d'isotherme réalisée à pH 7. Les résultats de ces calculs des points de l'isotherme réalisée à pH 9 sont également reportés en Annexe 8-2.

- ***Calcul du coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs à partir d'isothermes réalisées en milieu radioactif en présence de K+***

Ces mesures ont été réalisées en présence de traces de ^{137}Cs, soit environ 1.0×10^{-7} mol/L et avec une concentration connue en ions K^+. Quatre mesures ont été réalisées pour quatre concentrations en ions K^+ différentes de 5.0×10^{-4} à 1.0×10^{-2} mol/L, cette dernière correspond à la concentration en K^+ dans l'eau de mer. Pour chaque mesure, le pH est fixé à 7. La concentration en S202 dans chaque flacon est toujours fixée à 1.0 g/L et le temps de contact est de 24h. Après ce temps, la solution est filtrée et analysée en ^{137}Cs par spectrométrie gamma. Le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs se calcule selon :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{X}_{Cs} \cdot (K^+)}{(Cs^+) \cdot \overline{X}_K} \qquad \textbf{Eq. 144}$$

Dans ce cas précis, il s'agit d'un échange d'ions monovalents et selon le modèle de Davis $\gamma_{Cs}=\gamma_K$. L'Eq. 144 peut donc s'écrire :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{[Cs^+]} \cdot [K^+]}{[Cs^+] \cdot \overline{[K^+]}} = K_{d,Cs} \cdot \frac{[K^+]}{\overline{[K^+]}} \qquad \textbf{Eq. 145}$$

Ainsi en traçant $K_{d,Cs}=f(1/[K^+])$, il est possible de calculer le coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$.

Sachant que les concentrations en ions Cs^+ captés par le matériau sont infimes, la concentration en ions K^+ restant sur le matériau sera prise comme étant égale à la CEC, soit 0.286 mmol/g. Le coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ est calculé dans l'Eq. 146 grâce à la pente de la droite obtenue sur la Figure 92.

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{1482.8}{2.86 \times 10^{-4} \cdot 1000} = 5186.6 \qquad \textbf{Eq. 146}$$

Dans ces concentrations traces en Cs^+, le coefficient de sélectivité $\log\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right)$ vaut donc 3.71.

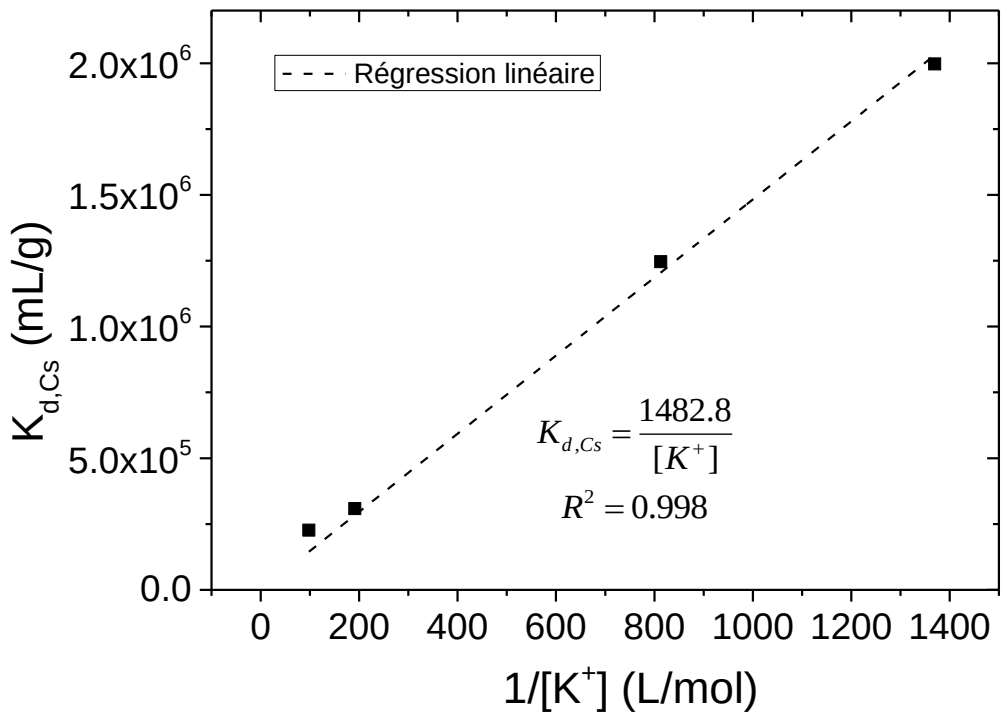


Figure 92 : Evolution du coefficient de distribution $K_{d,Cs}$ en fonction de $1/[K^+]$ pour le S202 1 g/L

- ***Conclusion sur l'échange K↔Cs***

Les tableaux de résultats reportés en Annexe 8 montrent bien une évolution du coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ en fonction de la fraction en Cs dans le matériau $\bar{X}_{Cs}$. Ce comportement est similaire à celui observé pour le T35 et plus généralement, pour des ferrocyanures [38, 49]. Afin de simplifier et d'alléger cette partie en graphique, une figure unique représentant la variation du coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ en fonction de $\bar{X}_{Cs}$ pour les différentes matrices étudiées est reportée dans le § 3.2.4.

3.2.2. Echanges Na↔Cs et K↔Na

Afin de calculer le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Na, une expérience similaire a été menée en milieu non radioactif. Afin de se placer dans le domaine où la concentration en solution de Cs^+ reste faible, l'ICP-MS a été choisie comme moyen de détection, celle-ci permettant de mesurer des concentrations traces en Cs^+.

Les mesures ont été réalisées de la manière suivante : une concentration initiale en Cs^+ a été fixée à 5.0 mg/L dans chaque flacon et la concentration en ion Na^+ a été fixée de 0 à 0.50 mol/L, cette dernière concentration en Na^+ est celle de l'eau de mer. Le pH a été fixé à 7 pour chaque mesure, la concentration en S202 a été fixée à 1 g/L et l'agitation maintenue pendant 24h. La solution finale a donc été analysée par ICP-MS pour les éléments K^+, Na^+ et Cs^+.

Dans le cas de cette expérience, il y a 3 équations d'échange d'ions à prendre en compte : l'Eq. 137 pour l'échange K↔Cs, l'Eq. 139 pour l'échange K↔Na et l'Eq. 147 suivante, pour l'échange Na↔Cs.

$$\overline{\boldsymbol{Na^+}} + \boldsymbol{Cs^+} \leftrightarrow \overline{\boldsymbol{Cs^+}} + \boldsymbol{Na^+} \qquad \textbf{Eq. 147}$$

Le coefficient de sélectivité selon le formalisme de Vanselow de ce dernier échange s'écrit :

$$\boldsymbol{K_{v,s}^{Na/Cs}} = \frac{\overline{\boldsymbol{X_{Cs}}} \cdot (\boldsymbol{Na^+})}{(\boldsymbol{Cs^+}) \cdot \overline{\boldsymbol{X_{Na}}}} \qquad \textbf{Eq. 148}$$

S'agissant là aussi d'un échange d'ions monovalents, l'Eq. 148 peut s'écrire en faisant apparaître le $K_{d,Cs}$:

$$\boldsymbol{K_{v,s}^{Na/Cs}} = \frac{\boldsymbol{K_{d,Cs}} \cdot [\boldsymbol{Na^+}]}{\overline{[\boldsymbol{Na^+}]}} \qquad \textbf{Eq. 149}$$

En faisant l'hypothèse que $K_{v,s}^{Na/Cs}$ et $\overline{[Na^+]}$ sont constants, alors le tracé de $K_{d,Cs} = f(\frac{1}{[Na^+]})$ devrait donner une droite, passant par l'origine dont la pente permettrait d'obtenir $K_{v,s}^{Na/Cs}$. Les mesures de Cs^+ restant à l'équilibre en solution ont permis de calculer un $K_{d,Cs}$ pour chaque concentration en Na^+ engagée. Le tracé de ce $K_{d,Cs}$ en fonction de $1/[Na^+]$ est reporté sur la Figure 93. Il existe bien une relation linéaire entre le $K_{d,Cs}$ et $1/[Na^+]$ dont l'équation est $K_{d,Cs} = \frac{37739}{[Na^+]}$.

Pour chaque point de cette courbe, les concentrations en K^+ et Cs^+ mesurées en solution ont permis de calculer la concentration en Na^+ sorbé dans le solide selon $\overline{[Na^+]} = CEC - (\overline{[Cs^+]} + \overline{[K^+]})$. Ces calculs sont reportés dans le tableau de l'Annexe 8-4. Les pH finaux mesurés sont proches du pH initial, indiquant ici que l'influence du proton peut être négligée. Comme les calculs en Annexe 8-4 l'indiquent, la concentration $\overline{[Na^+]}$ peut être assimilée à

une valeur constante et donc en moyenne, $\overline{[Na^+]}$ =1.89×10^{-4} mol/L. Le coefficient de sélectivité se déduit donc de l'Eq. 149 : $K_{v,s}^{Na/Cs} = \frac{37739}{1000 \cdot \overline{[Na^+]}} = 1.99 \times 10^5$, soit log($K_{v,s}^{Na/Cs}$)=5.30. Ce coefficient de sélectivité élevé indique bien que la réaction d'échange d'ions est fortement déplacée vers la sorption du Cs^+.

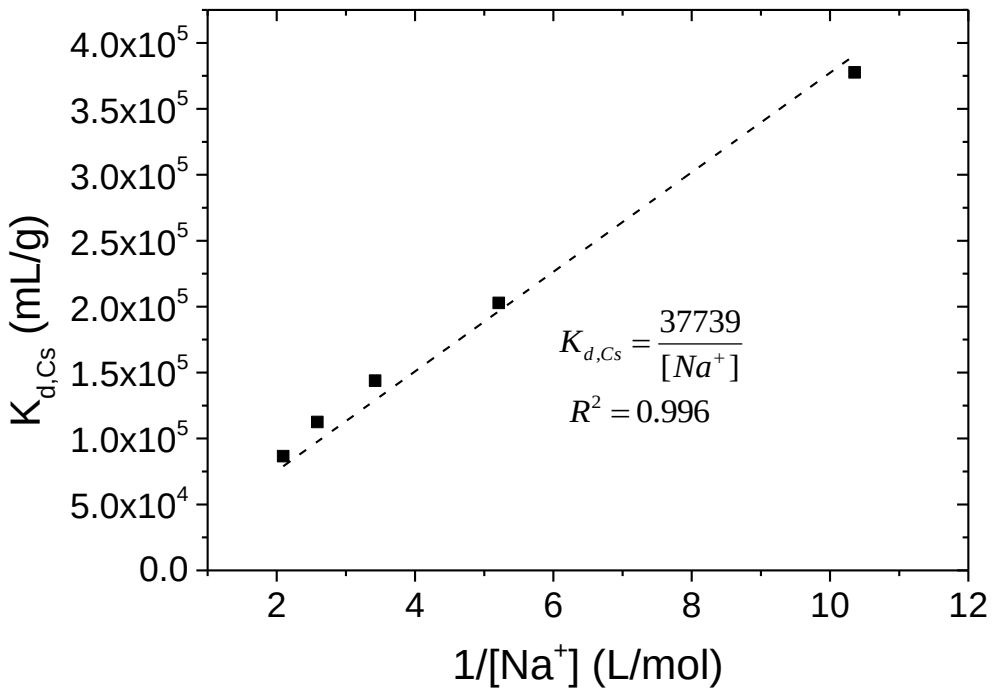


Figure 93 : Evolution du coefficient de distribution $K_{d,Cs}$ en fonction de 1/[Na^+] pour le S202 1 g/L

Grâce aux données expérimentales de cet essai, il est également possible de calculer les coefficients de sélectivité des échanges K↔Cs et K↔Na selon :

$$K_{v,s}^{K/Cs} = \frac{\overline{X_{Cs}} \cdot (K^+)}{(Cs^+) \cdot \overline{X_K}} \qquad \textbf{Eq. 150}$$

$$K_{v,s}^{K/Na} = \frac{\overline{X_{Na}} \cdot (K^+)}{(Na^+) \cdot \overline{X_{Cs}}} \qquad \textbf{Eq. 151}$$

Il est également intéressant de comparer la valeur du coefficient de sélectivité de l'échange Na↔Cs calculé selon l'Eq. 148 avec la valeur précédemment déterminée graphiquement (i.e. log($K_{v,s}^{Na/Cs}$)=5.30). Les valeurs de ces coefficients de sélectivité sont reportées en Annexe 8-4 et dans le graphique sur la Figure 94 en fonction de $\overline{X_{Cs}}$.

La valeur de la fraction molaire $\overline{X_{Cs}}$ ne varie que très peu au cours de l'essai. Ce qui indique que les valeurs de coefficients de sélectivité ne devraient pas être différentes des unes des

autres. En effet, la valeur du coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{Na/Cs}$ varie très peu et est effectivement proche de 5.30, ce qui confirme l'approche graphique réalisée précédemment. Concernant les coefficients de sélectivité des échanges K↔Cs et K↔Na, une légère variation est observée sur cette gamme très étroite de $\overline{X_{Cs}}$ mais néanmoins, nous pouvons assimiler une valeur unique de log($K_{v,s}$) pour ces deux échanges en prenant la moyenne de ces points. Pour l'échange K↔Cs, la valeur moyenne du coefficient de sélectivité vaut log($K_{v,s}^{K/Cs}$)=3.30. Cette valeur est inférieure à celle déterminée dans le *§3.2.1* en présence de traces de ^{137}Cs radioactif (log($K_{v,s}^{K/Cs}$)=3.71) du fait de la décroissance linéaire du log($K_{v,s}^{K/Cs}$) en fonction de $\overline{X_{Cs}}$. Dans le cas de l'échange K↔Na, la valeur moyenne de log($K_{v,s}^{K/Na}$) est -2.00. C'est cette valeur, faisant référence au site contenant le K^+ qui sera utilisée dans la modélisation.

Bien évidemment, ces trois réactions d'échange sont liées du fait de la propriété d'additivité des coefficients de sélectivité selon :

$$\log\left(K_{v,s}^{Na/Cs}\right) = \log\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right) - \log(K_{v,s}^{K/Na}) \qquad \textbf{Eq. 152}$$

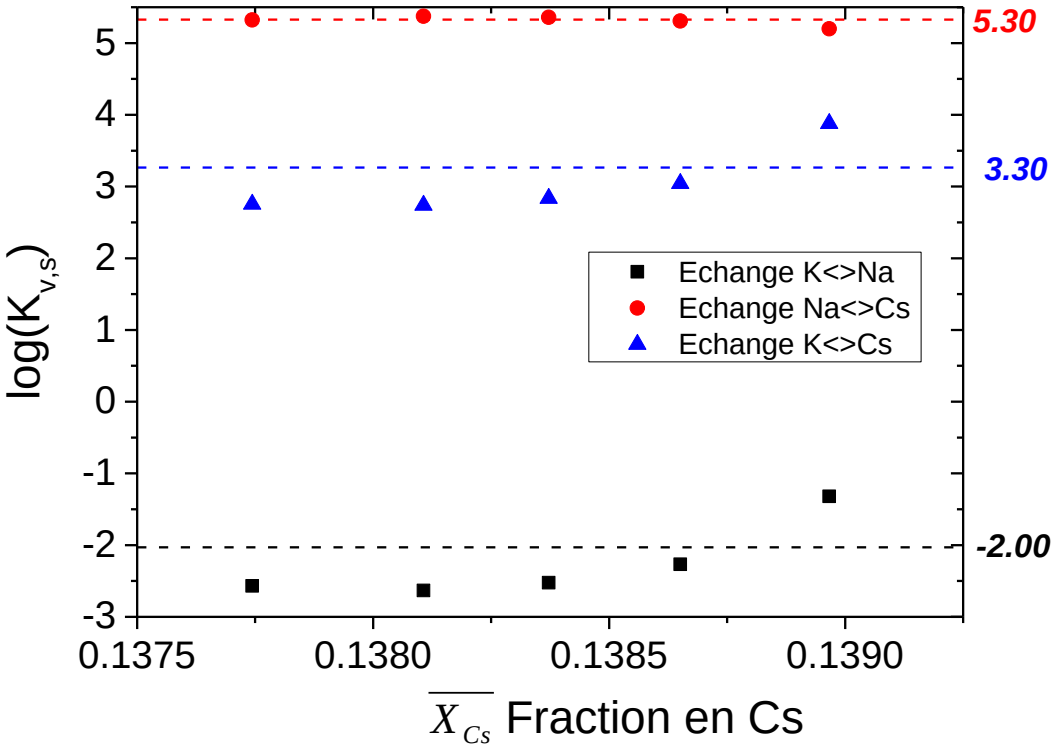


Figure 94 : Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de $\overline{X_{Cs}}$

3.2.3. Echanges Mg↔Cs et K↔Mg

Des essais similaires à ceux réalisés pour l'échange K↔Na ont été menés dans les mêmes conditions mais avec des ions Mg^{2+}. La concentration en Cs^+ dans chaque flacon a été fixée à

5.00 mg/L et la concentration en Mg^{2+} varie de 0 à 0.05 mol/L, soit jusqu'à sa concentration dans l'eau de mer. L'ICP-MS a de nouveau été choisi comme moyen de détection pour les éléments K^+, Cs^+ et Mg^{2+}. Ces mesures ont permis de calculer les différents coefficients de sélectivité selon le formalisme de Vanselow. Connaissant les concentrations en Cs^+ et K^+ dans le matériau, il est possible d'en déduire la concentration en Mg^{2+} également dans le matériau, en négligeant la quantité de proton éventuellement captés par le matériau selon :

$$\overline{[Mg^{2+}]_{eq}} = \frac{CEC - (\overline{[K^+]_{eq}} + \overline{[Cs^+]_{eq}})}{2} \qquad \textbf{Eq. 153}$$

Connaissant $\overline{[Mg^{2+}]_{eq}}$ en mol/L, la quantité totale $\overline{[T]}_{eq}$ est calculée en effectuant la somme de tous les ions dans le matériau en mol/L. Les fractions molaires en ions dans le solide se calculent selon : $\overline{X_{Mg}} = \frac{\overline{[Mg^{2+}]_{eq}}}{\overline{[T]}_{eq}}$; $\overline{X_{Cs}} = \frac{\overline{[Cs^+]_{eq}}}{\overline{[T]}_{eq}}$; $\overline{X_K} = \frac{\overline{[K^+]_{eq}}}{\overline{[T]}_{eq}}$.

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau de l'Annexe 8-5. Le calcul des coefficients de sélectivité sont reportés dans l'Eq. 154et l'Eq. 155. Ces deux échanges sont bien évidemment liés à l'échange K↔Cs, la relation est reportée dans l'Eq. 156.

$$K_{v,s}^{Mg/Cs} = \frac{\overline{X_{Cs}}^2 \cdot (Mg^{2+})}{(Cs^+)^2 \cdot \overline{X_{Mg}}} \qquad \textbf{Eq. 154}$$

$$K_{v,s}^{K/Mg} = \frac{\overline{X_{Mg}} \cdot (K^+)^2}{(Mg^{2+}) \cdot \overline{X_K}^2} \qquad \textbf{Eq. 155}$$

$$2 \cdot \log\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right) = \log\left(K_{v,s}^{Mg/Cs}\right) + \log\left(K_{v,s}^{K/Mg}\right) \qquad \textbf{Eq. 156}$$

Les valeurs des coefficients de sélectivité ainsi calculés sont reportées dans la Figure 95 en fonction de la fraction molaire en Cs dans le solide $\overline{X_{Cs}}$. Cette fraction en Cs dans le solide n'évolue que très peu durant l'essai. Des valeurs moyennes de coefficients de sélectivité ont pu être déterminées. Pour l'échange K↔Cs, la valeur moyenne du coefficient reste proche de celle déterminée pour les essais avec Na^+ (i.e. $\log(K_{v,s}^{K/Cs}) = 3.30$). Respectivement, les valeurs de coefficient de sélectivité des échanges Mg↔Cs et K↔Mg valent 11.1 et -4.50, en log.

Dans le cas d'un échange K↔Ca discuté en début de partie, le coefficient de sélectivité de cet échange sera pris comme étant aussi égal à -4.50 en log.

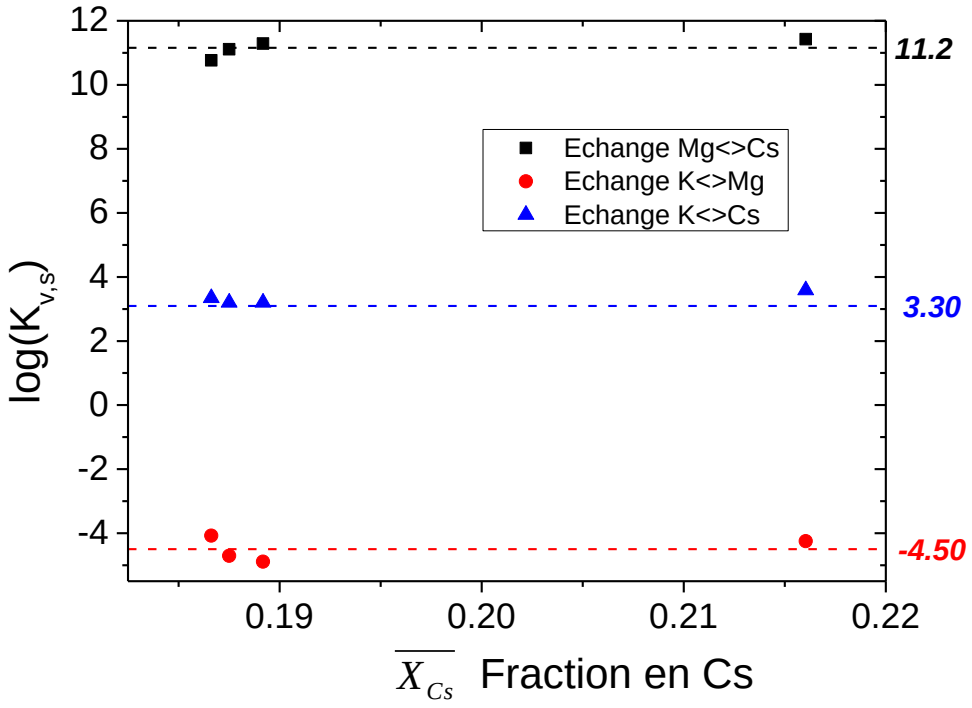


Figure 95 : Evolution des coefficients de sélectivité en fonction de $\overline{X_{Cs}}$

3.2.4. Calculs des coefficients de sélectivité en matrices salines

Maintenant que les coefficients de sélectivité des échanges compétiteurs sont connus, il est possible de calculer le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs à partir des données des isothermes réalisées dans l'eau douce et l'eau de mer. En effet, ces eaux contiennent de fortes quantités de ces cations compétiteurs entrant en compétition avec le Cs^+.

- ***Calculs du coefficient de sélectivité K↔Cs dans l'eau de mer***

La composition moyenne de l'eau de mer utilisée dans cette expérience a été analysée par ICP-AES pour les cations K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} et Sr^{2+}. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 37 ci-dessous.

Tableau 37 : Composition de l'eau de mer utilisée pour l'isotherme de sorption et valeurs des coefficients d'activité pour chaque élément

Elément	Concentration (mg/L)	Coefficient d'activité γ selon le modèle B-dot
K^+	395.4	0.630
Na^+	11010	0.670
Mg^{2+}	1343	0.310
Ca^{2+}	430.8	0.240
Sr^{2+}	7.80	Non calculé
pH	7.90	-

Le modèle B-dot a été utilisé afin de calculer les activités des ions en solution avec le code CHESS.

Ce tableau indique que l'eau de mer contient majoritairement des ions Na^+ qui vont entrer en compétition avec les ions Cs^+ mais qu'il y a également, en quantité non négligeable, des ions K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}. Sachant cela, il devient difficile de calculer des fractions molaires en Cs^+ dans le solide sachant que des ions divalents entrent en compétition. Connaissant les coefficients de sélectivité K↔Na, K↔Mg et K↔Ca, il est possible de définir la composition du S202 initial.

L'échange K↔Na est un échange d'ions monovalents, le coefficient de sélectivité associée peut donc s'écrire :

$$K_{v,s}^{K/Na} = 10^{-2.0} = \frac{\overline{[Na^+]} \cdot (K^+)}{\overline{[K^+]} \cdot (Na^+)} \qquad \textbf{Eq. 157}$$

Par itération, les concentrations $\overline{[Na^+]}$ et $\overline{[K^+]}$ ont été déterminées et valent respectivement 7.14×10^{-5} mol/L et 1.53×10^{-4} mol/L.

Les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} en phase solide ont été calculées à partir du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \overline{[Mg^{2+}]} = \dfrac{10^{-4.50} \cdot \overline{[K^+]}^2 \cdot (Mg^{2+})}{\overline{[T]} \cdot (K^+)^2} \\ \overline{[Ca^{2+}]} = \dfrac{10^{-4.50} \cdot \overline{[K^+]}^2 \cdot (Ca^{2+})}{\overline{[T]} \cdot (K^+)^2} \\ \overline{[T]} = \overline{[Na^+]} + \overline{[K^+]} + \overline{[Mg^{2+}]} + \overline{[Ca^{2+}]} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 158}$$

La résolution de ce système conduit à $\overline{[T]}$= 2.26×10^{-4} mol/L et $\overline{[Mg^{2+}]}$=1.18×10^{-6} mol/L et $\overline{[Ca^{2+}]}$=1.81×10^{-7} mol/L.

Les calculs de fractions molaires d'ions en phase solide tiennent compte de la somme de tous les ions sorbés $\overline{[T]}$. Le Tableau 38 regroupe ces valeurs de fractions molaires pour les différents cations en phase solide.

Tableau 38 : Fractions molaires des cations de l'eau de mer en phase solide sans Cs^+ en solution

Fractions molaires	$\overline{X_{Na}}$	$\overline{X_K}$	$\overline{X_{Mg}}$	$\overline{X_{Ca}}$
	0.316	0.677	5.22×10^{-3}	8.01×10^{-4}

Dans un premier temps, les points de sorption obtenus pour des concentrations en Cs^+ très faible (milieu radioactif et mesures ICP-MS) en eau de mer peuvent être utilisés afin de calculer le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs en assimilant que cette composition initiale (Cf. Tableau 38) ne varie pas. Ensuite, pour les autres points de l'isotherme de sorption où la concentration en Cs^+ en solution devient plus élevée, nous avons considéré que le matériau était entièrement chargé en ions monovalents que sont Cs^+, K^+ et Na^+. En effet les fractions molaires en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont déjà infime initialement. Ceci implique donc que les fractions molaires en Cs^+ en phase solides $\overline{X_{Cs}}$ sont calculées selon : $\overline{X_{Cs}} = \frac{\overline{[Cs^+]}}{CEC}$. Il est alors possible de déduire la valeur de $\overline{X_{Na}}$ connaissant $K_{v,s}^{Na/Cs}$ =$10^{5.3}$. Enfin, la fraction molaire en K^+ en phase solide se déduit donc selon : $\overline{X_K} = 1 - (\overline{X_{Cs}} + \overline{X_{Na}})$.

La connaissance de toutes ces valeurs a permis de calculer pour chaque point de l'isotherme en eau de mer les coefficients de sélectivité des échanges K↔Cs et K↔Na. Le tableau regroupant les données est reporté en Annexe 8-6.

- ***Calcul du coefficient de sélectivité K↔Cs dans l'eau douce***

La composition moyenne de l'eau douce utilisée pour l'isotherme de sorption a été analysée par ICP-AES pour les éléments K^+, Na^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}. Cette composition est reportée dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Composition moyenne de l'eau douce utilisée pour l'isotherme de sorption et valeurs des coefficients d'activité pour chaque élément

Elément	Concentration (mg/L)	Coefficient d'activité γ selon le modèle de Davies
K^+	1.11	0.90
Na^+	7.28	0.90
Mg^{2+}	28.25	0.66
Ca^{2+}	74.7	0.66
pH	7.90	

L'eau douce contient essentiellement des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}. L'hypothèse avancée dans le cas de l'eau de mer pour calculer les fractions molaires en ions sorbés n'est plus valable puisque la somme, en mol/L des ions sorbés doit être très différente de la CEC. Afin d'avoir une idée des quantités d'ions sorbés dans le matériau lorsque celui est mis à l'équilibre avec une eau douce, une expérience complémentaire a été menée. Un flacon contenant 1 g/L de S202 dans de l'eau douce a été agité pendant 24h. Cette première étape a pour but de répartir les cations dans le matériau selon leurs affinités. Afin de mesurer cette répartition d'ions, le matériau a été récupéré par filtration puis placer dans une solution contenant 300 mg/L de Cs^+ dans de l'eau pure, en respectant la concentration de 1g/L en S202. Le but ici est de chasser tous les cations compétiteurs présents dans le solide après la première étape dans l'eau douce. Après

24h d'agitation, la solution a été dosée pour détecter les éléments Cs^+, Na^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Composition de la solution contenant 1g/L de S202 après équilibre dans l'eau douce puis dans une eau pure contenant 300 mg/L de Cs^+ et calcul des fractions molaires en ions dans le solide initiale

Eléments i	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Concentrations en solution (mol/L)	1.01×10^{-4}	7.39×10^{-6}	2.30×10^{-5}	5.81×10^{-5}
Fractions molaires en phase solide initiale $\overline{X_i}$	0.532	0.0389	0.121	0.306

Grâce à ces résultats, il est facile de remonter à la somme totale en mol/L de tous les ions qui ont été captés lors de la première étape d'équilibre avec l'eau douce. Ce calcul a été réalisé et la somme de tous les ions dans le matériau vaut donc $\sum_i \overline{[Ions]}\ \left(\frac{mol}{L}\right)$=$1.90\times10^{-4}$ mol/L. La présence en quantité non négligeable des cations divalents entraine une quantité totale en mol/L d'ions dans le matériau plus faible que la CEC. Ainsi, il n'est pas possible de calculer les fractions molaires en ions dans le solide sans connaître cette somme pour chaque point de l'isotherme de sorption réalisée dans l'eau douce. De plus, l'écart entre les concentrations des cations dans l'eau douce initiale et en solution après 24h de contact avec le S202 est trop faible et se trouve dans l'incertitude des analyses. Néanmoins, un point de sorption a été réalisé engageant de très faibles quantités de Cs^+ permettant ainsi d'émettre l'hypothèse que la répartition des ions dans le solide n'a que très peu évoluée et reste proche de 1.90×10^{-4} mol/L. Ce calcul a été réalisé et est reporté en Annexe 8-7. Cette composition initiale déterminée expérimentalement sera confronté à la modélisation CHESS afin de valider le modèle et ces calculs.

Que ce soit dans l'eau pure à pH 7 et pH 9, dans l'eau douce ou bien dans l'eau de mer, les coefficients de sélectivité des échanges K↔Cs, K↔Na, K↔Mg et K↔Ca ont pu être calculés quel que soit le milieu. Tous ces résultats sont comparés et analysés dans la partie qui suit.

3.2.5. Coefficients de sélectivité pris en compte pour la modélisation

Après tous ces différents calculs de coefficients de sélectivité, il est maintenant important de créer ce qui va devenir la base de données thermodynamiques nécessaire à la modélisation. Toutes les valeurs du coefficient de sélectivité pour l'échange K↔Cs quelle que soit la matrice sont reportées dans la Figure 96.

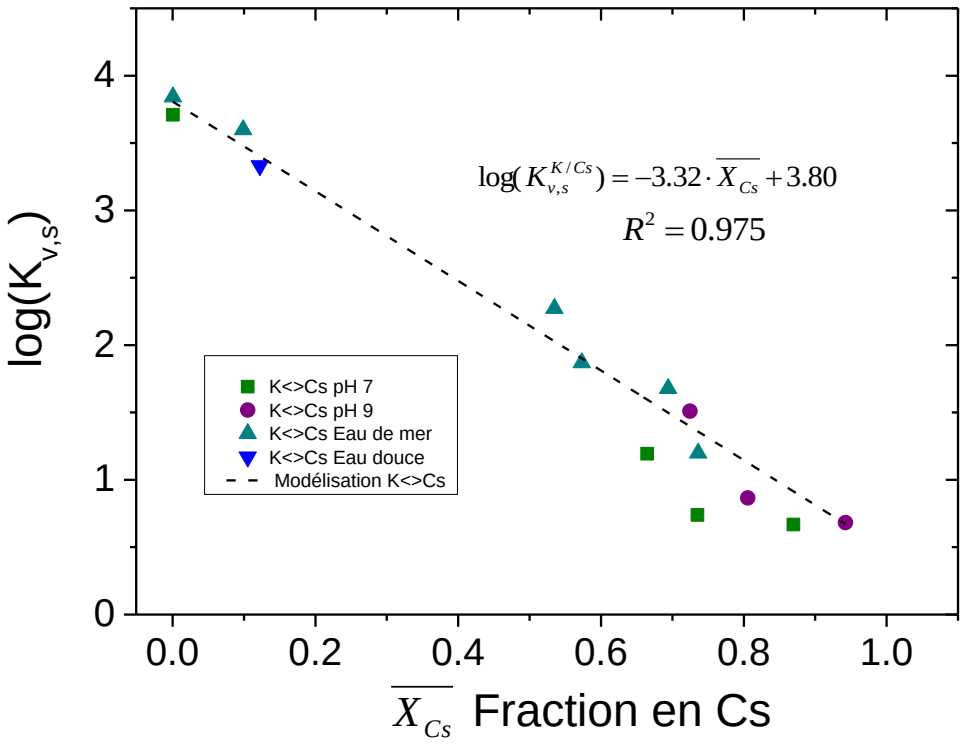


Figure 96 : Evolution du coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ en fonction de $\overline{X_{Cs}}$ pour les différentes matrices étudiées

Le coefficient de sélectivité de l'échange K↔Cs décroit linéairement, en échelle log, avec la fraction molaire en Cs dans le solide. Ce phénomène rappelle évidemment le cas du T35 [102] où une même tendance avait été observée. Le ferrocyanure initialement chargé en K^+ se transforme en un ferrocyanure chargé en Cs^+ ce qui pourrait expliquer cette décroissance. Cette évolution sera prise en compte lors de la modélisation avec la régression linéaire $\log\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right) = -3.32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3.80$.

Un tableau récapitulatif des différents échanges et des coefficients de sélectivité associés pris en compte pour la modélisation est reporté dans le Tableau 41. Les sites –OH ont été exclus de la modélisation car jugés comme ayant très peu d'influence sur les propriétés de sorption.

Tableau 41 : Echanges d'ions pris en compte dans le modèle et leurs coefficients de sélectivité associés

Echange	K↔Cs	K↔Na	K↔Mg	K↔Ca	K↔H
Equation	$\overline{K^+} + Cs^+ \leftrightarrow \overline{Cs^+} + K^+$	$\overline{K^+} + Na^+ \leftrightarrow \overline{Na^+} + K^+$	$2\overline{K^+} + Mg^{2+} \leftrightarrow \overline{Mg^{2+}} + 2K^+$	$2\overline{K^+} + Ca^{2+} \leftrightarrow \overline{Ca^{2+}} + 2K^+$	$\overline{K^+} + H^+ \leftrightarrow \overline{H^+} + K^+$
$\log(K_{v,s})$	$-3.32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3.80$	-2.00	-4.50	-4.50	1.50

Le coefficient de sélectivité de l'échange K↔H a été fixé à 1.50. Cette valeur n'influe que très peu sur les modélisations étant donné que les valeurs de pH étudiées sont supérieures ou égales à 7. Néanmoins, cette valeur a été optimisée afin de modéliser au mieux l'évolution du pH dans le cas de l'isotherme à pH 7.

4. MODELISATION DE L'ECHANGE D'IONS

Les coefficients de sélectivité ont été calculés à partir des différentes données issues des expériences de sorption. Afin de modéliser au mieux ces points expérimentaux et ce, dans les matrices eau pure, eau douce et eau de mer, il est nécessaire de pouvoir modéliser le milieu et ainsi avoir une représentation la plus réelle possible de sa chimie. Ensuite, la base de données a été implémentée avec ces nouvelles données, déterminées précédemment sur le S202. Enfin, les essais de sorption menés dans les différentes matrices aqueuses ont été modélisés et les résultats obtenus sont discutés en fin de partie.

4.1. Modélisation des matrices eau douce et eau de mer

La modélisation des matrices eau douce et eau de mer a été menée avec le code CHESS. Les compositions moyennes en cations, reportées dans le Tableau 39 et le Tableau 40, ont été utilisées pour définir les concentrations totales en cations. Pour respecter la neutralité chimique de ces eaux, les concentrations en anions ont été prises comme étant égales, sauf exception sur le HCO_3^-, aux concentrations moyennes données soit par l'étiquette dans le cas de l'eau douce, soit par des mesures officielles de compositions d'eau de mer. Dans les deux cas, la balance électrochimique est assurée par l'anion majoritaire (Cl^- pour l'eau de mer). Ces eaux, une fois prélevées de leur milieu naturel, se remettent à l'équilibre avec le CO_2 gazeux. La modélisation de ce nouvel équilibre peut entraîner la précipitation d'espèces se retrouvant en sursaturation dans le milieu. Ces précipitations n'étant pas observées expérimentalement, les minéraux concernés ont été exclus des modélisations. En effet, CHESS modélise à l'équilibre thermodynamique et fait parfois précipiter des minéraux nécessitant des conditions extrêmes de température et pression et surtout des temps de formation très long (échelle géologique).

4.1.1. Eau douce

Le script CHESS utilisé pour modéliser l'eau douce est reporté ci-contre. La concentration en HCO_3^- a été fixé à 40 mg/L afin de modéliser le pH à l'équilibre mesuré expérimentalement : pH_{eau_douce}=7.90. Ce pH mesuré est à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique d'où la présence de $pCO_2=4.00\times10^{-4}$ dans le script. Les minéraux Dolomite, Dolomite-ord (carbonates de Mg et Ca) ont été exclus de la modélisation pour les raisons évoquées plus haut [119].

```
 tot K[+] = 1.11 mg/l
 tot HCO3[-] = 40 mg/l
 tot Mg[2+] = 28.25 mg/l
 tot Ca[2+] = 74.7 mg/l
 tot SO4[2-] = 12.6 mg/l
 tot Cl[-] = 6.8 mg/l
 tot NO3[-] = 3.7 mg/l
 tot Na[+] = 7.28 mg/l

 fug CO2(g) = 4e-4
exclude colloids
exclude Dolomite, Dolomite-ord

output = eau_douce
report = full
database = ./tdb/chess_s202_full.tdb
```

4.1.2. Eau de mer

Le script CHESS utilisé pour modéliser l'eau de mer est reporté ci-contre. Le pH modélisé à l'équilibre vaut 8.10 ce qui est proche de celui mesuré expérimentalement à savoir 7.90. Les minéraux Dolomite, Dolomite-ord, Magnesite, Dolomite-dis, Calcite, Aragonite et Huntite ont été exclus de la modélisation pour les mêmes raisons que dans le cas de l'eau douce.

```
tot Na[+] = 11010 mg/l
tot Mg[2+] = 1343 mg/l
tot Ca[2+] = 430.8 mg/l
tot K[+] = 395.4 mg/l
tot Cl[-] = 20048 mg/l
tot SO4[2-] = 2809 mg/l
tot HCO3[-] = 140 mg/l

fug CO2(g) = 4e-4

balance on Cl[-]

correction-model = b-dot
exclude colloids
exclude Dolomite, Dolomite-ord, Magnesite, Dolomite-dis, Calcite,
Aragonite, Huntite
database = ./tdb/chess_s202_full.tdb

output = eau_de_mer
report = full
```

4.2. Implémentation des données dans la base de données thermodynamiques

4.2.1. Coefficients de sélectivité

Le minéral S202 est ajouté à la base de données thermodynamiques. La décroissance linéaire de $\log\left(K_{v,s}^{K/Cs}\right)$ avec $\overline{X_{Cs}}$ a été implémentée dans la base de données thermodynamique de la même façon que dans le cas du T35, en utilisant le formalisme de Vanselow. Les échanges référencés dans le Tableau 41 ont été également ajoutés à la base de données.

4.2.2. Capacité maximale

Il s'avère ici que la modélisation pour l'eau mer, pour une quantité en ions K^+ initiale dans le matériau de 0.286 meq/g, amène à une bonne représentation de la capacité maximale expérimentale obtenue. Les ions K^+ et Na^+ étant majoritaires dans cette eau, ceci indique donc que l'effet compétiteur de ces ions est bien représenté par le modèle. Dans le cas de l'eau douce, la simulation effectuée avec une quantité d'ions K^+ initiale de 0.286 meq/g permet aussi d'obtenir très correctement la valeur de capacité maximale expérimentale. Cependant, celle-ci est atteinte un peu plus rapidement dans la modélisation. Quelques hypothèses peuvent être soulevées pour améliorer ce profil, notamment l'évolution du coefficient de sélectivité d'échange du potassium avec les ions bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}), majoritaires dans cette eau, en fonction de la saturation en Cs du matériau.

Pour la suite de l'étude et pour les prochaines simulations, la quantité d'ions K^+ initiale disponibles dans le matériau sera fixée à 0.286 meq/g dans toutes les matrices aqueuses étudiées.

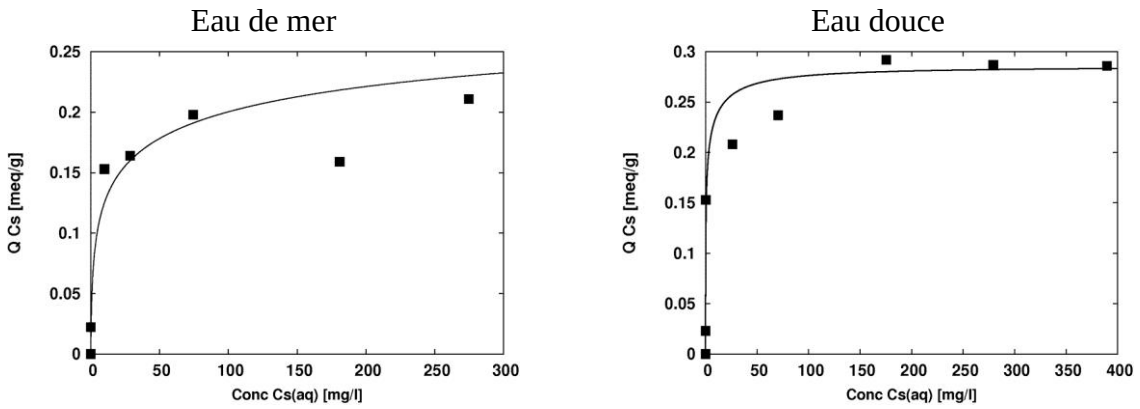


Figure 97 : Modélisation des capacités maximales obtenues pour l'eau de mer et l'eau douce (modélisation des isothermes de sorption)

4.3. Résultats des modélisations

Afin de prendre en compte la concentration en K^+ résiduelle, estimée lors des isothermes de sorption réalisées à différents pH en eau pure, une quantité additionnelle (variant de 2 à 6 mg/L) en ions K^+ est ajoutée aux scripts pour l'eau pure et l'eau de douce.

4.3.1. Vérification de la base de données

L'essai réalisé dans l'eau douce, sans présence de césium, est un bon test afin de vérifier si les coefficients de sélectivité ont été correctement implémentés. Le but de cette modélisation est de s'approcher, par le modèle, des fractions molaires qui ont été calculées expérimentalement dans le Tableau 40. Pour ce faire, 1 g/L de S202 est ajouté au script de l'eau douce (cf. *§4.1.1*) avec une concentration en K^+ prenant en compte la concentration en K^+ résiduelle de matériau (environ 0.05 mmol/L en K^+ ont été ajouté). Les résultats de la modélisation sont reportés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Modélisation de l'essai de mise à l'équilibre d'1 g/L de S202 avec l'eau douce et comparaison avec les résultats expérimentaux

Elément fixé		$\overline{K^+}$	$\overline{Na^+}$	$\overline{Ca^{2+}}$	$\overline{Mg^{2+}}$	Somme
Modélisation	Concentration mol/L	7.78×10^{-5}	2.02×10^{-6}	3.59×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.36×10^{-4}
	Fraction molaire $\overline{X_i} = \frac{\overline{ion}}{\sum \overline{ion}}$	0.572	0.0149	0.264	0.148	1
Expérience	Fraction molaire $\overline{X_i} = \frac{\overline{ion}}{\sum \overline{ion}}$	0.532	0.0389	0.306	0.121	1

Ces résultats confirment que les coefficients de sélectivité déterminés expérimentalement assurent une bonne représentation de la sorption expérimentale. Concernant la sorption des cations divalents qui sont majoritaires dans l'eau douce, l'écart entre la modélisation et l'expérience reste raisonnable (entre 15 et 20%). La fraction molaire de K^+ sorbé est la mieux représentée par la modélisation (écart de moins de 10% avec l'expérience). Finalement, c'est la modélisation de la fraction molaire en Na^+ sorbé qui s'éloigne le plus du résultat expérimental. Etant donné la faible proportion concernée, cet écart est finalement considéré comme acceptable pour la suite.

4.3.2. Modélisation des isothermes de sorption

Les résultats des modélisations des isothermes réalisées en eau pure à pH 7, en eau douce et en eau de mer, sont reportés sur la Figure 98 pour les K_d et les concentrations en K^+, et sur la Figure 99 pour les pH finaux. Les modélisations obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour l'eau pure et l'eau douce que ce soit pour le K_d, la concentration K^+ en solution ou le pH final. D'un point de vue qualitatif, lorsque la concentration en Cs^+ est à l'état de traces, les coefficients de distribution K_d modélisés au plateau évolue dans le même sens qu'expérimentalement ($K_d^{eau_pure} > K_d^{eau_douce} > K_d^{eau_mer}$). Egalement, la limite de concentration en Cs^+ pour laquelle le début du plateau est observé est décalée vers les fortes concentrations en Cs^+ lorsque la matrice devient de plus en plus chargée en cations. Le modèle respecte qualitativement ces observations. D'un point de vue quantitatif, le comportement en eau pure ainsi qu'en eau douce est bien représenté par le modèle. Cependant, pour l'eau de mer, la valeur du K_d au plateau est plus basse, impliquant alors une sous-estimation de la performance du matériau dans ce milieu. L'eau de mer est un milieu extrêmement complexe et il est fort probable que des effets apparaissant aux concentrations traces n'ont pas été pris en compte par ce modèle. Concernant l'évolution des pH finaux, l'ajout de l'échange K↔H optimisé dans la base de données permet de représenter les points expérimentaux en eau pure à pH 7.

Ces modélisations ont permis de confirmer que l'implémentation des échanges K↔Cs, K↔Na, K↔H, K↔Ca et K↔Mg est bien représentative des milieux eau douce et eau pure. Les résultats expérimentaux ont été raisonnablement bien modélisés pour des conditions opératoires relativement variées (la capacité maximale du Cs en eau douce demandant à être mieux estimée). La base de données thermodynamiques ainsi créée devrait permettre de modéliser correctement, du point de vue de la chimie, la décontamination en colonne d'eau douce avec ce matériau étudiée au chapitre suivant.

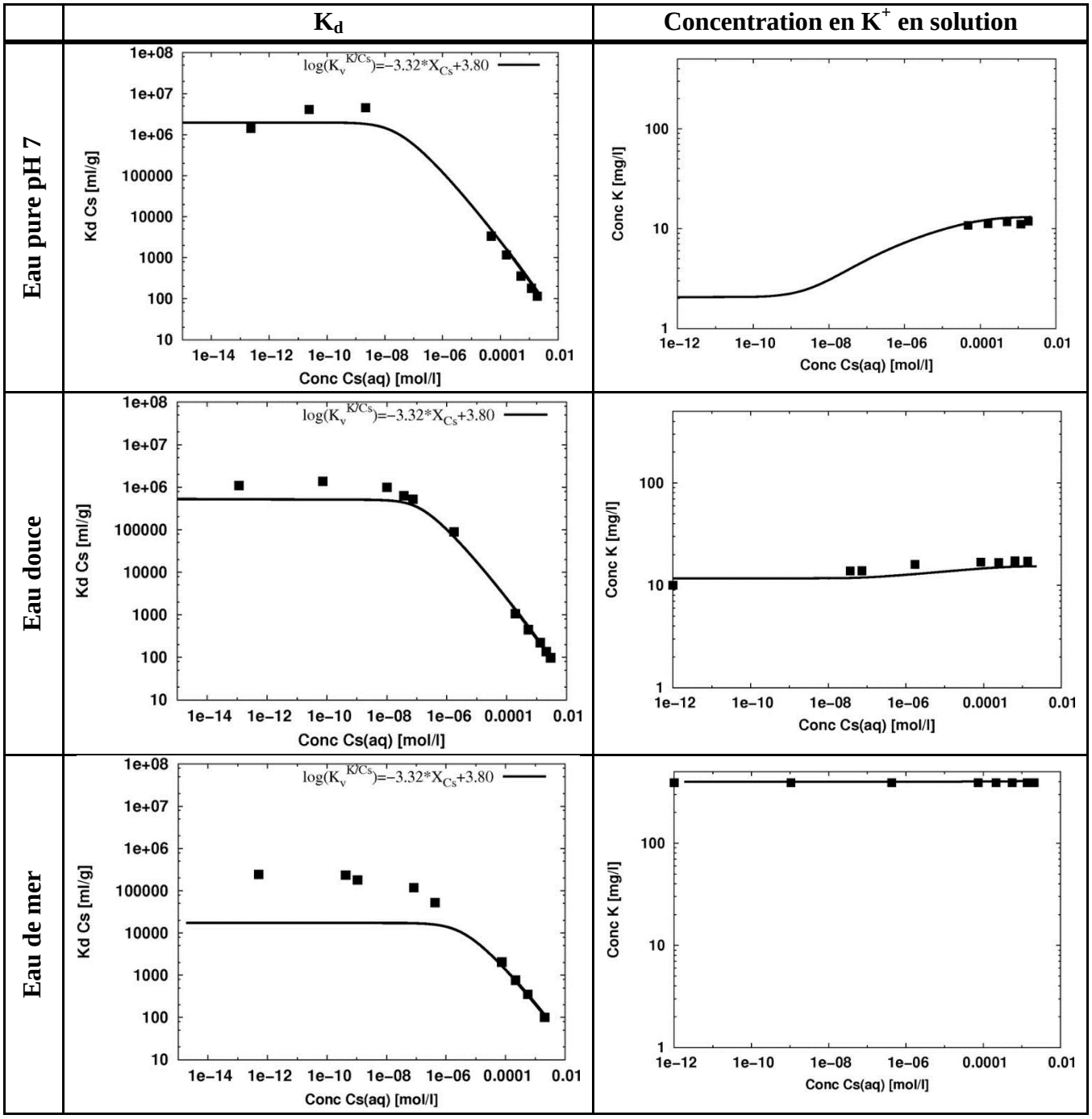


Figure 98 : Résultats des modélisations des isothermes réalisées en eau pure à pH 7, en eau douce et en eau de mer

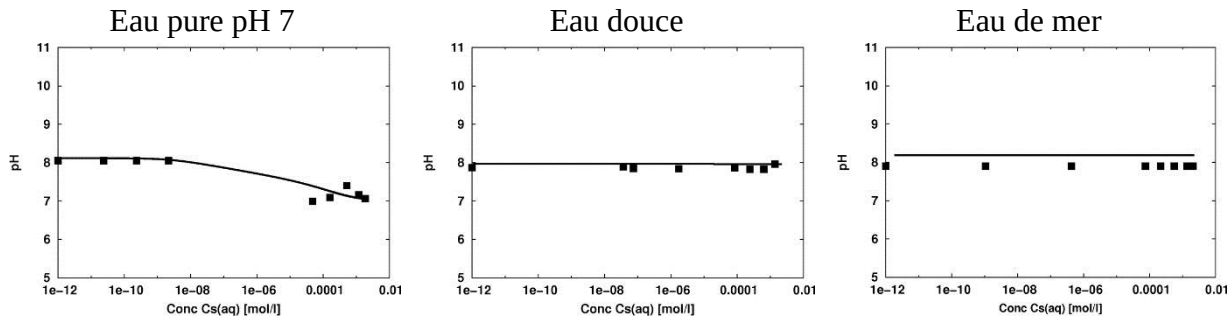


Figure 99 : Evolution du pH final pour les différentes matrices

5. CONCLUSION

Le S202 a été synthétisé au laboratoire LPSD du CEA. Ce matériau est composé d'une silice mésoporeuse constituant la matrice support à l'intérieure de laquelle les nanoparticules de ferrocyanure mixte K/Cu sont imprégnées. La synthèse du S202 est robuste et reproductible ce qui a permis d'obtenir 3 lots de 50 g de matériau de compositions chimiques similaires. La formule chimique de ce ferrocyanure K/Cu est $KCu_{1,5}Fe(CN)_6$. Les analyses DRX ont montré que sa structure cristalline se compose de mailles cubiques faces centrées formées par les ions Cu^{2+} et $Fe(CN)_6^{4-}$ tandis que les ions K^+ se situent au centre de ces mailles, compensant la charge négative. Ces ions K^+ peuvent s'échanger avec les cations en solution.

La cinétique de sorption menée sur le S202, en batch, a montré que le processus d'échange d'ions était rapide. En effet, le temps d'atteinte de l'équilibre thermodynamique est d'environ une heure. Les performances du matériau sur la sorption du Cs^+ ont été étudiées au moyen d'isothermes de sorption dans différents milieux (eau pure, eau douce et eau de mer). Ces essais ont montré que la capacité maximale d'échange d'ions était atteinte en eau pure à pH 9 et que cette capacité maximale expérimentale était équivalente à la CEC (0.286 meq/g). Cette capacité chute lorsque le milieu devient complexe (eau douce et eau de mer). Ceci est dû majoritairement à la présence d'autres cations (K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+) mais également pour l'eau douce à d'autres phénomènes non identifiés dans cette étude.

Les performances de sorption de ce matériau ont été testées dans les eaux naturelles lorsque le Cs^+ est à l'état de traces. les différentes valeurs du coefficient de distribution $K_{d,Cs}$ dans ces milieux ont pu être comparées et effectivement, lorsque le milieu devient chargé en espèces compétitives avec le Cs^+, le $K_{d,Cs}$ diminue selon $K_{d,Cs}^{eau_pure} > K_{d,Cs}^{eau_douce} > K_{d,Cs}^{eau_mer}$. Néanmoins, le matériau assure d'excellentes valeurs de $K_{d,Cs}$ en eau douce et en eau de mer comparables d'ailleurs au T35 pour l'eau de mer.

Toutes ces mesures ont été modélisées en renseignant la base de données thermodynamiques avec toutes les équations d'échange d'ions entrant en compétition dans ces eaux naturelles. De ce fait, une base de données relativement générale a été créée. Les modélisations obtenues pour les différentes matrices sont qualitativement similaires aux expériences menées en eau pure et en eau douce. La modélisation des essais en eau de mer sous-estime les Kd d'un ordre de grandeur aux très faibles teneurs en Cs, mais la tendance quantitative de l'isotherme est toutefois bien modélisée et en accord avec l'expérience.

Ce matériau est un excellent candidat en tant qu'adsorbant minéral pour son utilisation dans le procédé de décontamination en colonne. En effet, ses performances de sorption dans les eaux naturelles, sa cinétique de sorption rapide et sa sélectivité en font un adsorbant idéal pour décontaminer, à de forts débits, des effluents radioactifs issus de la catastrophe de Fukushima.

Le chapitre suivant visera à présenter le comportement du S202 en colonne par la réalisation de courbes de percée. Le couplage de la base de données ainsi créée avec les codes HYTEC et OPTIPUR gérant l'hydrodynamique permettront de modéliser les courbes de percée ainsi obtenues et d'extrapoler à plus grande échelle dans l'optique d'un développement industriel.

CHAPITRE 6

Application des matériaux à la décontamination en colonne

Ce chapitre est consacré à l'étude des matériaux en colonne. Dans une première partie, les objectifs industriels d'un tel procédé sont rappelés afin de présenter les paramètres importants pour un fonctionnement optimal que sont la vitesse du fluide et le ratio géométrique hauteur de lit sur diamètre de colonne ($H_{lit}/D_{colonne}$). Ensuite, les résultats de l'étude du T35 sont présentés. Cette partie est purement expérimentale sur ce matériau. Les différentes courbes de percée obtenues en fonction des différents paramètres opératoires ont été tracées afin de montrer l'influence de ces paramètres. L'étude a été poursuivie par la réalisation de courbes de percée sur le S202 en faisant varier les mêmes paramètres opératoires que précédemment. Ce matériau a fait l'objet d'une première étude en batch plus poussée, avec notamment la modélisation de la sorption dans l'eau douce. Forts de ces résultats, un jeu de courbes de percée a été choisi pour être confronté avec la modélisation de ces essais sur HYTEC et OPTIPUR. Ces modélisations font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

1. OBJECTIFS INDUSTRIELS

La décontamination en colonne garnie d'adsorbants minéraux utilise un procédé bien connu en génie des procédés : la réaction chimique en lit fixe. Dans notre cas, la réaction chimique est l'échange d'ions et le lit fixe est composé de grains d'adsorbants. Le schéma d'un tel procédé à échelle laboratoire est reporté dans la Figure 100 et il a été présenté dans le *Chapitre 3 §3.1.1*.

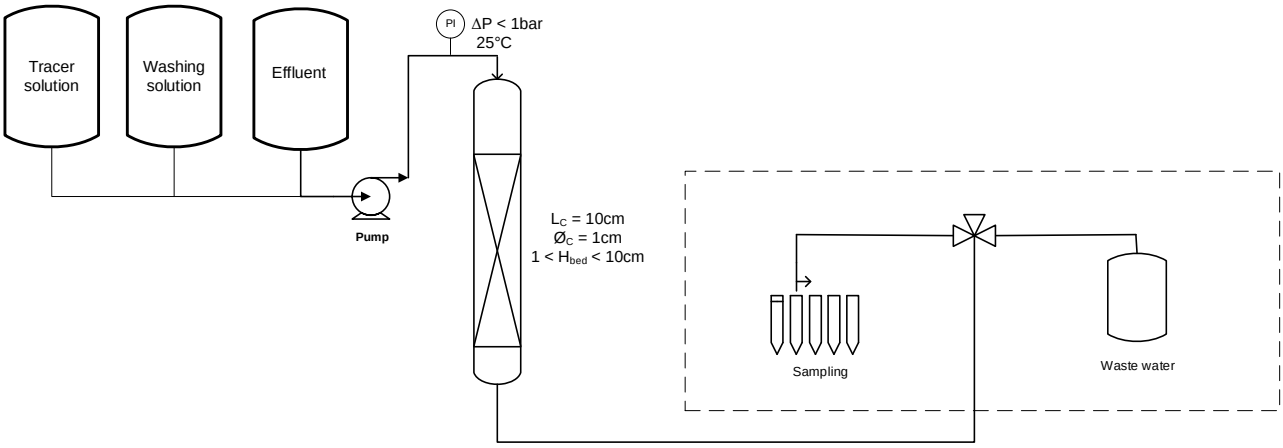


Figure 100 : Schéma d'un procédé de décontamination en colonne à échelle laboratoire

Le bon fonctionnement d'un tel procédé est, dans notre cas, défini par les caractéristiques suivantes :

* $D_{colonne}/d_p > 10$: Avec d_p la taille des grains, afin de limiter les effets de bord dans la colonne [120]
* $(H/D)_{min} < H/D < (H/D)_{max}$

- L'application d'un ratio H/D trop faible risque d'entraîner une perte trop importante de l'efficacité de décontamination de la colonne. Cependant, cette configuration peut être recherchée par les industriels puisqu'elle permet de s'affranchir des pertes de charge. L'enjeu, dans ce cas, est alors de s'assurer de la bonne répartition du fluide sur tout le lit d'adsorbant.
- L'application d'un ratio H/D trop élevé peut faire apparaître des pertes de charge en tête de colonne entraînant alors un coût de fonctionnement plus important.

* $u_{Darcy} < u_{Darcy_max}$: Pour une géométrie de colonne donnée, la vitesse de Darcy optimale est celle qui permet un échange maximal le long de la colonne tout en assurant un volume d'effluent traité suffisant en un minimum de temps. Si la vitesse du fluide dans la colonne est trop élevée, la cinétique n'a pas le temps de s'établir entièrement. La capacité maximum n'est pas atteinte et donc une fuite apparaît prématurément en sortie de colonne.

Les deux matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse ont des tailles caractéristiques de 630 µm pour le T35 et 480 µm pour le S202. Le diamètre de la plus petite colonne étudiée est de 1 cm. Le ratio D/d_p vaut donc au minimum dans notre cas 16.6. Ce ratio est supérieur à 10 ce qui devrait limiter les effets de bords. L'enjeu de ce chapitre est donc d'étudier les paramètres H/D et débit liquide afin de trouver la configuration optimum pour décontaminer un effluent donné. L'extrapolation d'un tel procédé à plus grande échelle nécessite l'utilisation de la modélisation. Une première étape à cette extrapolation consiste à reproduire les essais en colonne avec des outils de modélisation tels que HYTEC et OPTIPUR à partir de la base de données définis aux chapitres 4 et 5. L'objectif final est de prédire l'allure d'une courbe de percée dans des conditions réelles (échelle procédé, effluent réel).

2. DECONTAMINATION EN COLONNE AVEC LE T35

Les essais réalisés en batch ont montré que la cinétique de sorption des ions Cs^+ sur le T35 était limitée par la diffusion dans le matériau. En effet, un temps minimum de 4 jours de contact était nécessaire afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce résultat laisse présager pour un emploi en colonne avec de forts débits qu'une partie des ions Cs^+ contenus dans l'effluent n'aura pas le temps de migrer dans le T35 ce qui provoquera une fuite prématurée et donc un étalement de la courbe de percée. Dans ce contexte, des essais sur micro-colonne menés au laboratoire LPSD du CEA et au HRB à La Hague ont permis d'obtenir un jeu de données expérimentales. Ces essais ont montré l'influence de la vitesse. Enfin, des essais complémentaires menés au laboratoire LPSD du CEA, ont permis de mettre en évidence le relargage de K^+ et Ni^{2+} en sortie de colonne, mettant en exergue le processus d'échange d'ions qui a lieu dans la colonne.

2.1. Plan d'expériences

Le plan d'expériences élaboré pour l'étude du T35 a été mis en commun avec le laboratoire HRB d'AREVA situé à La Hague. Les essais ont tous été menés avec un effluent simulé contenant du $NaNO_3$ à 0.01 M et une concentration en Cs^+ initiale de référence à 5×10^{-4} mol/L. Un essai commun a tout d'abord été réalisé afin de valider les montages expérimentaux. Ensuite, l'influence de la vitesse du fluide a été étudiée. Le plan d'expériences est reporté dans le Tableau 43.

Tableau 43 : Plan d'expériences du T35 en colonne

Référence de l'essai	Matrice	$[Cs^+]$ effluent (mol/L)	u_{Darcy} (m/h)	H_{lit} (cm)	D colonne (cm)	H/D	V_{lit} (mL)	Q_v (mL/h)
Reproductibilité CEA	$NaNO_3$ (0.01 M)	5.0×10^{-4}	1.0	5.0	1.0	5	3.93	80 ($\pm$3)
Reproductibilité AREVA								
Variation u_{Darcy} 1	$NaNO_3$ (0.01 M)	5.0×10^{-4}	0.70	10	1.0	10	7.85	53
Variation u_{Darcy} 2			1.9					151
Variation u_{Darcy} 3			5.0					392

Des essais supplémentaires faisant varier le ratio H/D ont également été menés par AREVA. Cependant les résultats ont montré une grande divergence quant à la reproductibilité de ceux-ci. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas les présenter dans cette étude.

Nous avons mis en évidence la sorption des ions Na^+ sur le T35 lors de l'étude menée en batch (*Chapitre 4*). Bien qu'en colonne, la sorption de ces ions est possible, nous n'avons pas été en mesure de la quantifier du fait de la concentration trop élevée de $NaNO_3$.

2.2. Loi de K_d en matrice $NaNO_3$

La prédiction du volume de demi-percée obtenu pour une masse de T35 donnée et pour une composition d'effluent donnée peut être faite à partir de la régression linéaire $K_{d,Cs}=f([Cs^+]_{eq})$ reportée dans la Figure 101 dans le cas de matrice $NaNO_3$ 0.01 M. Ces données sont issues des résultats obtenus dans le *chapitre 4*.

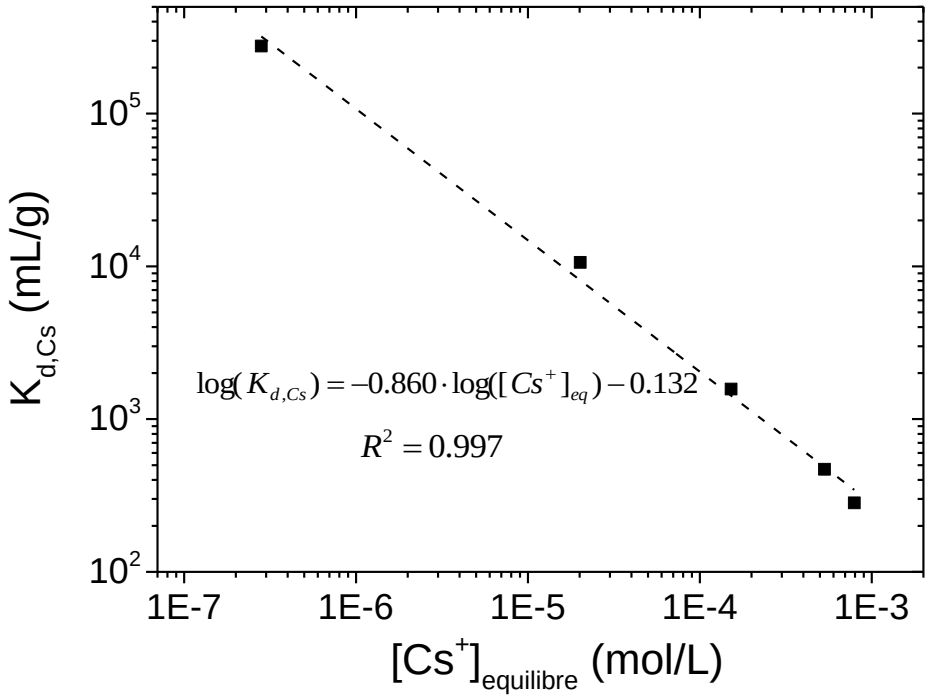


Figure 101 : Evolution de $K_{d,Cs}$ en fonction de $[Cs^+]_{eq}$ en présence de $NaNO_3$ 0.01 M pour le T35

Le coefficient de distribution $K_{d,Cs}$ en colonne est calculé en prenant la concentration en Cs^+ de l'effluent. Sachant que les concentrations en Cs^+ engagées dans le plan d'expériences sont de 5×10^{-4} mol/L en moyenne, le $K_{d,Cs}$ vaut donc 509 mL/g. En fonction de la masse de T35 introduite dans la colonne, la valeur du volume de demi-percée est déterminée selon :

$$V_{1/2} = K_{d,Cs} \times m_{T35} \qquad \textbf{Eq. 159}$$

Ce calcul permet notamment l'estimation du temps de l'expérience et de la répartition de l'échantillonnage.

2.3. Résultats des essais du plan d'expériences

Les courbes de percée obtenues pour les différents essais du plan d'expériences sont tracées en fonction du nombre de volumes de lit passé dans la colonne c'est-à-dire $\frac{Volume\ d'effluent\ passé}{Volume\ du\ lit}$. Cette représentation offre plusieurs avantages. En effet cela rend possible la comparaison des différentes courbes de percée obtenues quelle que soit la géométrie de la colonne et donc quelle que soit la masse de T35 engagée. De plus, cela permet

d'avoir directement la valeur du facteur de concentration puisque le volume de lit représente le volume de déchet final une fois l'effluent décontaminé.

2.3.1. Test de reproductibilité CEA/AREVA

Les courbes de percée obtenues pour les deux laboratoires sont reportées sur la Figure 102. Dans un souci de reproductibilité, un conditionnement préalable du lit de T35 a été mené dans les deux cas. Il s'agit de faire circuler pendant 24h une solution de $NaNO_3$ 0.01M sans aucune trace de Cs^+ afin de se débarrasser des résidus de fabrication pouvant interférer et perturber le bon déroulement de l'essai. Ce conditionnement préalable n'a été effectué que dans le cas de ces essais de reproductibilité. Aux erreurs analytiques près, ces deux courbes sont confondues, indiquant ici le bon déroulement des essais.

La masse de T35 introduite pour les deux cas est de 4.25 g. Sachant que $K_{d,Cs}$ dans ces conditions vaut 509 mL/g, le volume de demi-percée théorique pour cet essai est de 2163 mL, soit 550 volumes de lit. Expérimentalement, le volume de demi-percée vaut 514 volumes de lit. L'écart entre l'expérience et la théorie est très faible ce qui confirme, d'une part, la bonne connaissance des capacités de sorption du matériau et, d'autre part, que les conditions opératoires permettent une utilisation du T35 au maximum de ses capacités de sorption. Cependant, dans le cas d'une configuration de procédé où la colonne serait reliée à un rejet dans l'environnement, le processus devra être arrêté avant même la saturation totale de l'adsorbant. En effet, l'allure étalée de la courbe de percée obtenue dans ces conditions entraîne très rapidement en sortie de colonne des concentrations en Cs^+ qui pourraient être supérieure à une limite haute autorisée. En fonctionnement industriel, le procédé devra donc être stoppé avant la saturation totale de l'adsorbant. Dans l'optique de redresser cette courbe de percée, nous pourrions envisager alors d'effectuer ce même essai mais sur une hauteur de lit plus importante.

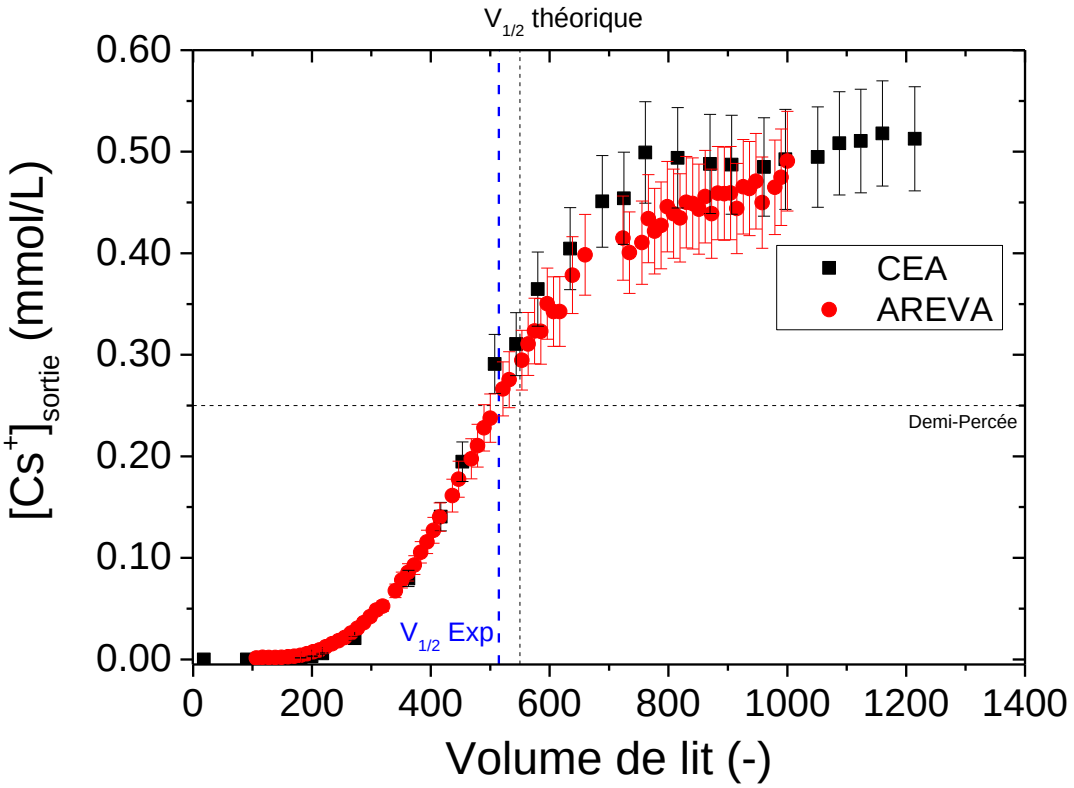


Figure 102 : Essai de reproductibilité CEA/AREVA u_{Darcy}=1 m/h et H/D=5

2.3.2. Influence de la vitesse

Les résultats des essais effectués en faisant varier la vitesse dans la colonne sont reportés dans la Figure 103. Pour ces essais, la hauteur de la colonne a été fixée à 10 cm afin de s'assurer que pour les faibles vitesses, la quantité de T35 traversées par le fluide est suffisante pour que l'échange d'ions soit maximal. Les barres d'erreurs n'ont pas été représentées dans un souci de lisibilité de cette figure. Une description qualitative de ces courbes est reportée ci-après.

La courbe de percée obtenue pour une vitesse très faible 0.70 m/h est très peu étalée indiquant ici que l'efficacité d'épuration de la colonne est améliorée par rapport à celle obtenue pour un lit de 5 cm et pour une vitesse de 1 m/h. Lorsque la vitesse passe à 1.9 m/h, la fuite apparaît plus tôt à 200 volumes de lit. La diminution du temps de résidence dans la colonne entraîne une perte d'efficacité de la colonne et un étalement plus important de la courbe de percée. Néanmoins, les capacités de sorption sont conservées puisque les deux courbes sont confondues. Lorsque la vitesse est fixée à 5 m/h, la courbe de percée obtenue est en dehors des deux autres. En effet, la fuite apparaît très tôt, après seulement 100 volumes de lit, mais il apparaît clairement que le matériau n'est plus utilisé au maximum de ses capacités puisque le volume traité est nettement inférieur aux volumes traités pour les vitesses plus lentes. Ici, la vitesse est telle qu'une très grande quantité de Cs^+ n'a pas le temps de migrer dans le matériau, se retrouvant alors directement en sortie de colonne.

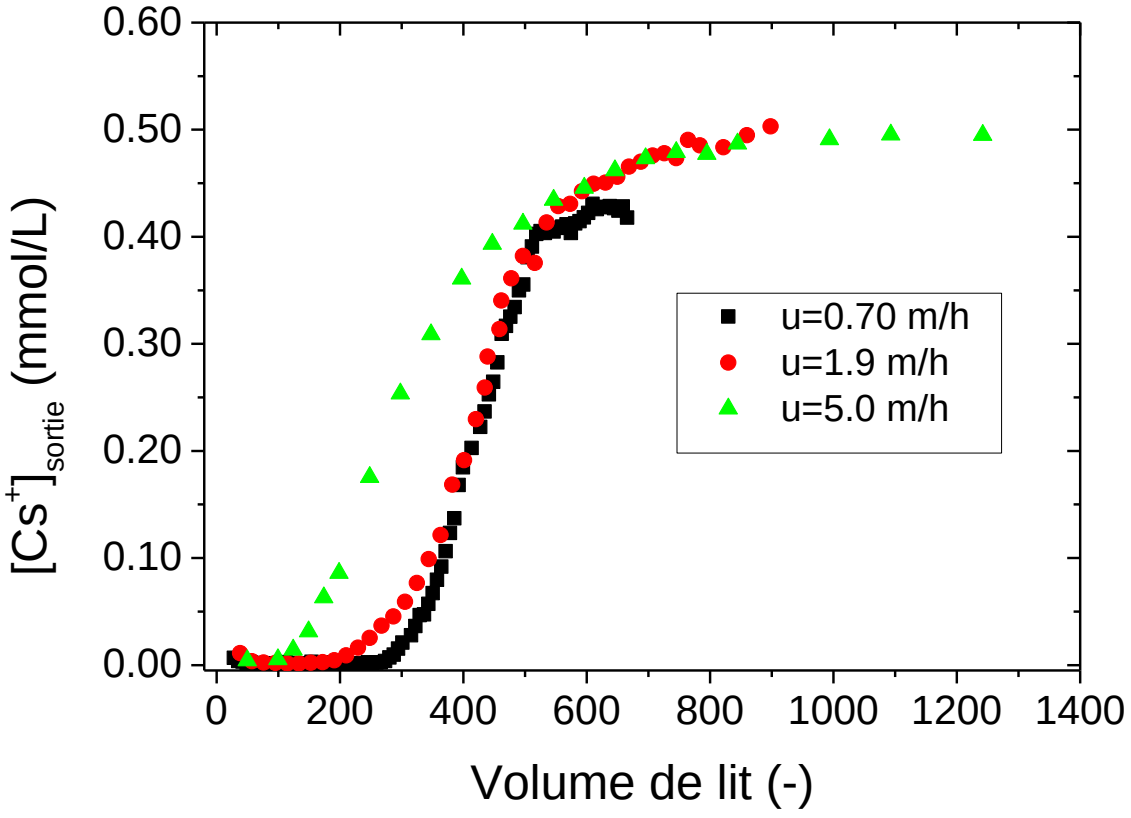


Figure 103 : Influence de la vitesse, H/D=10, H_{lit}=10 cm, D=1 cm

2.4. Essai complémentaire

Des essais complémentaires en colonne ont été menés au laboratoire LPSD du CEA. Des premiers essais ont eu pour but d'une part de mettre en évidence le phénomène de diffusion dans le lit de T35, et d'autre part, d'effectuer un bilan de charge sur le Cs^+ sorbé et les ions K^+ et Ni^{2+} relargués.

2.4.1. Mise en évidence de la diffusion dans le T35

La diffusion dans les billes de T35 est le paramètre limitant de la cinétique de sorption du Cs^+. Afin de mettre en évidence ce phénomène dans la colonne, une courbe de percée a été réalisée en discontinue. Pour ce faire, une colonne de 1 cm de diamètre remplie de T35 telle que H/D=5 a été utilisée. Le Tableau 44 regroupe les conditions opératoires de cet essai.

Tableau 44 : Conditions opératoires de l'essai de mise en évidence de la diffusion dans le lit de T35

Matrice	$[Cs^+]_0$ (mol/L)	D (cm)	H_{lit} (cm)	u_{Darcy} (m/h)
$NaNO_3$ 0.01M	$4.0x10^{-4}$	1	5	1

Au cours de l'essai, deux arrêts de 48h suivis de reprises de circulation du flux ont été faits. La courbe de percée ainsi obtenue est reportée dans la Figure 104. Après le premier arrêt de 48h, la concentration en Cs^+ détectée en sortie après la reprise du flux est en dessous des limites de détection. Le Cs^+ restant dans la porosité du lit de T35 pendant l'arrêt a eu le temps de migrer dans le T35. La concentration en Cs^+ en sortie retrouve très rapidement la valeur d'avant l'arrêt, puis suit à nouveau l'allure du début de la courbe de percée, si ce n'est décalée vers la droite. A la suite du deuxième arrêt, la concentration en Cs^+ en sortie est également beaucoup plus basse qu'avant l'arrêt mais se retrouve rapidement identique voire supérieure à la valeur d'avant l'arrêt. Un même essai a été mené sans les arrêts. La courbe de percée ainsi obtenue est très proche de celle obtenue avec les arrêts si ce n'est un léger décalage en fin de courbe de percée se retrouvant finalement dans les incertitudes de mesure.

Ce résultat montre que la diffusion dans les billes de T35 est un frein également à l'obtention de courbe de percée idéale (front raide d'un réacteur piston idéal). L'application de forts débits ou d'un ratio H/D trop faible ont un effet très vite défavorable induisant des fuites précoces en sortie de colonne.

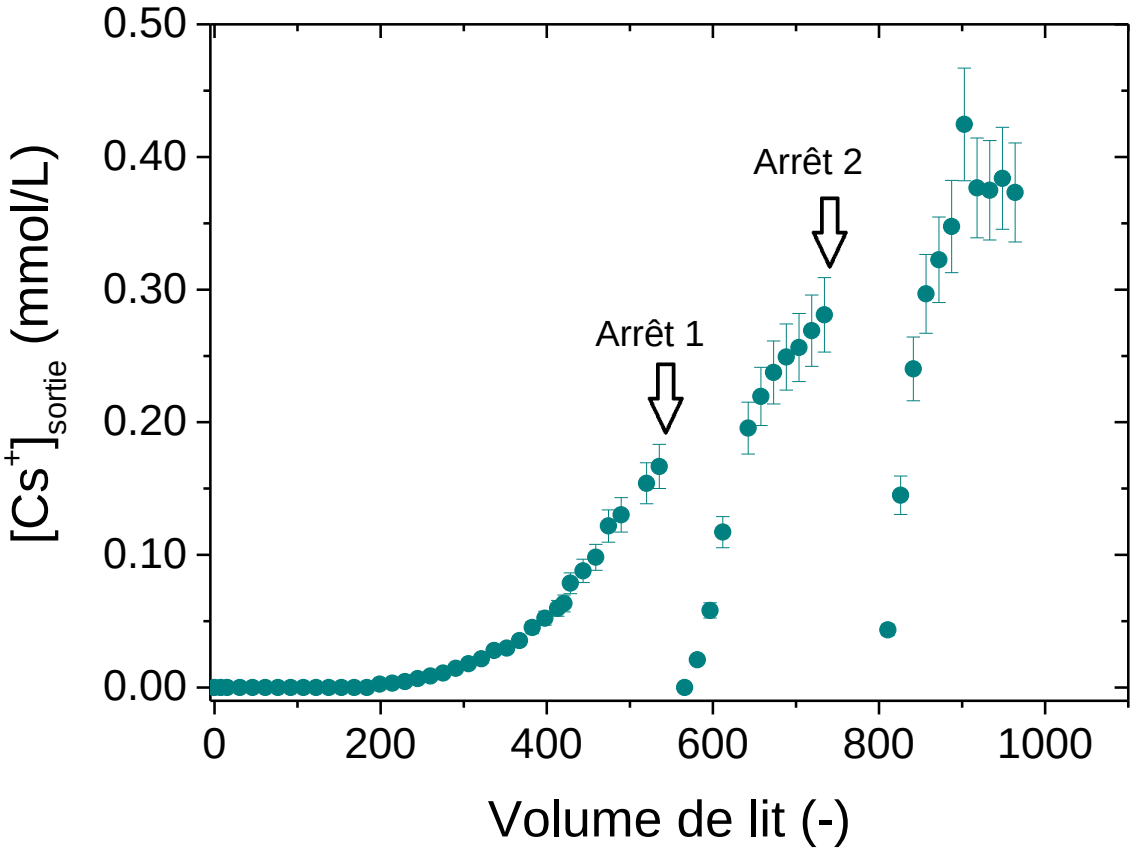


Figure 104 : Mise en évidence de la diffusion dans les billes de T35 en colonne – Courbe de percée effectuée avec u_{Darcy}=1 m/h ; H/D=5 ; $[Cs^+]_0=4\times10^{-4}$ mol/L et 2 arrêts de 48h

2.4.2. Bilan de charges en sortie de colonne

Le T35 contient une quantité non négligeable de K^+ issus de résidu de fabrication. Dans le but d'effectuer un bilan de charges sur un essai en colonne, c'est-à-dire calculer la concentration en Cs^+, en K^+ et Ni^{2+} relargués, il est nécessaire de se débarrasser de l'excès de K^+. Pour ce faire, un rinçage en colonne du lit de T35 est effectué en faisant circuler une solution de $NaNO_3$ 0.01 M sans Cs^+. Ce rinçage est effectué pendant 24h. Ensuite, l'effluent contenant le Cs^+ est introduit dans la colonne. Les conditions opératoires de cet essai sont identiques à celles reportées dans le Tableau 44.

La courbe de percée et l'évolution des concentrations en K^+ et Ni^{2+} sont reportées sur la Figure 105 en fonction du volume d'effluent.

La quantité totale en Cs^+ captée par le T35 est calculée en réalisant l'intégrale de la surface au-dessus de la courbe de percée. Ce calcul a été réalisé à l'aide du logiciel Origin et la quantité totale de Cs^+ capté vaut 0.601 meq.

Les intégrales des surfaces des courbes de K^+ et Ni^{2+} relargués représentent les quantités de ces ions relargués par échange d'ions dans la colonne. La quantité de K^+ relargué vaut 0.486 meq et celle de Ni^{2+} vaut 0.127 meq. La somme en meq de ces deux quantités d'ions relargués vaut donc 0.613 meq ce qui est, aux erreurs analytiques près, proche de la quantité totale de Cs^+ capté 0.601 meq. Nous retrouvons, ici, dans le cas du T35, la sorption du Cs^+ due à un échange avec les ions K^+ et les ions Ni^{2+} présents initialement dans le matériau. Il est également intéressant de noter que les ratios 80% K↔Cs et 20% Ni↔Cs sont respectés (avec respectivement $\frac{0.486}{0.613}$=0.793 et $\frac{0.127}{0.613}$=0.207).

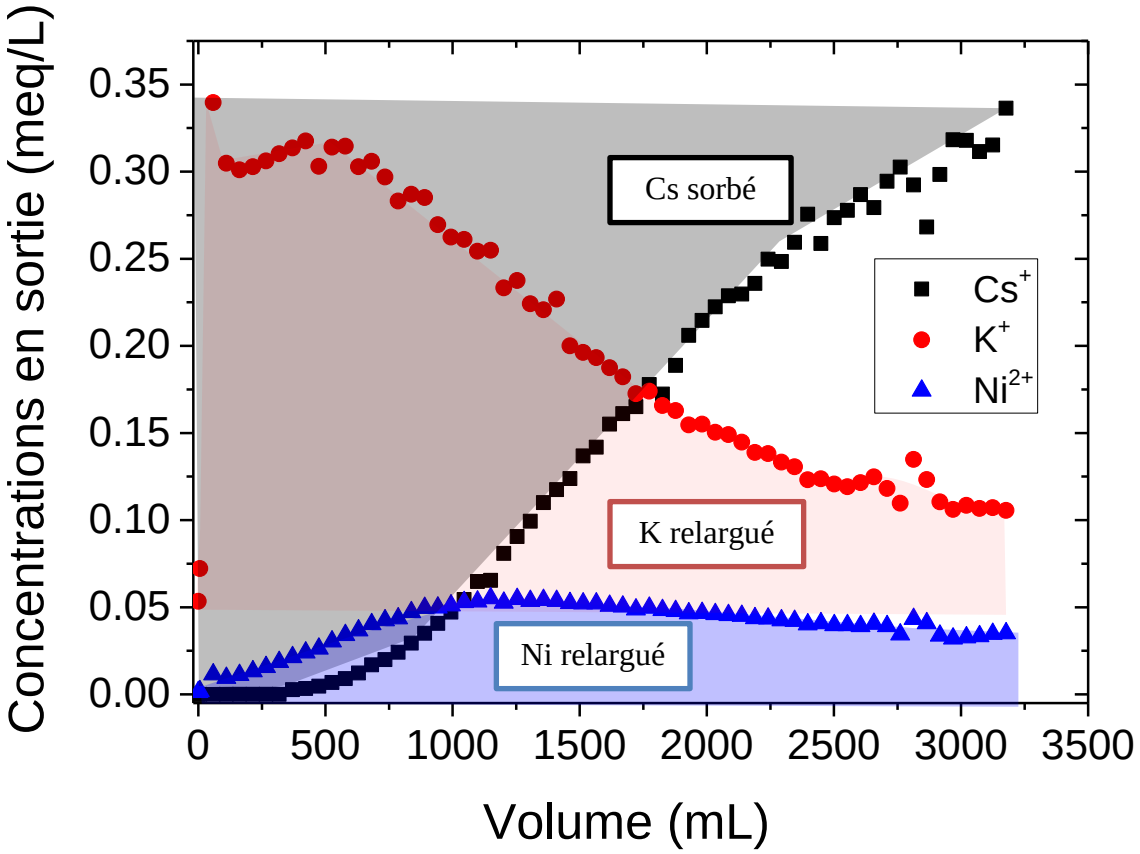


Figure 105 : Courbe de percée sur une colonne garnie de T35 u_{Darcy}= 1 m/h, avec H_{lit}=5 cm, H/D=5 et $[Cs^+]_0$= 4×10^{-4} mol/L – bilan de charge entre le Cs capté par le T35 et les ions K^+ et Ni^{2+} relargués

2.5. Conclusion sur les performances du T35 en colonne

Le comportement en colonne a été étudié au travers de divers essais commun avec le laboratoire HRB AREVA La Hague. Les résultats ont montré que les essais étaient difficilement reproductibles sans un prétraitement de conditionnement du lit avant de lancer la mesure. Le matériau a montré des performances en colonne en adéquation avec les mesures menées en batch. En effet, une très lente cinétique de sorption du césium avait été mis en évidence ce qui entraîne bien évidement une allure très étalée de la courbe de percée. Pour une utilisation optimale de ce matériau, il faudrait alors employer de faibles débits de traitement et un ratio $H_{lit}/D_{colonne} > 10$. Outre son comportement hydrodynamique, l'échange d'ions obtenu en colonne montre un échange 80% K↔Cs et 20% Ni↔Cs en colonne qui avaient été observées sur les propriétés d'échange d'ions du T35 en batch

Etant donné le frein qu'est la diffusion intraparticulaire (diffusion des ions relativement complexe dans les pores du T35), et la mauvaise reproductibilité des résultats, il a été difficile de modéliser ces courbes de percée avec le code HYTEC ou OPTIPUR. En effet, le chapitre 4 a montré que le ferrocyanure K/Ni, dont le T35 est composé, était réparti de manière assez homogène dans la porosité de la matrice $Zr(OH)_4$ poreuse sauf dans le cœur de la bille qui lui est majoritairement composé de $Zr(OH)_4$. Il a été difficile de reproduire cette répartition des sites associée à une cinétique de transfert très lente (HYTEC) avec un ou deux coefficients de transfert de masse (un fort et un lent sur OPTIPUR). C'est pourquoi il a été choisi de ne pas présenter ces modélisations pour ce matériau dans le manuscrit.

Le S202, quant à lui, présente une cinétique de diffusion plus rapide et, la bonne reproductibilité des résultats a permis de conduire une étude plus poussée sur ce matériau et plan d'expériences plus complet a été élaboré. Nous verrons dans cette partie que la matériau est composé de deux zones : une zone de surface comprenant la majorité des sites de sorption et une zone plus en profondeur, où le reste des sites est réparti. Cet accent plus fort sur le S202 est plus simple à comprendre et à modéliser à la fois sur HYTEC et sur OPTIPUR.

3. DECONTAMINATION EN COLONNE AVEC LE S202

Les essais de sorption menés en batch sur le S202 ont montré une cinétique de sorption très rapide. Cette mesure présage d'une bonne efficacité du matériau en colonne même lors de l'utilisation de forts débits. Nous avons mis en évidence, sur ce matériau, les phénomènes d'échange d'ions faisant intervenir les effets compétitifs des cations majoritairement présents dans les eaux naturelles (eau douce ou eau de mer), qui agissent sur la sorption du Cs^+. La modélisation de ces essais batch dans le cas de l'eau douce reproduit précisément les points expérimentaux, surtout aux très faibles concentrations en Cs^+. C'est pourquoi, dans le but de modéliser les essais en colonne sur ce matériau, la matrice aqueuse eau douce a été choisie pour synthétiser l'effluent contenant le Cs^+. Ce choix apporte également un poids non négligeable sur les performances de ce matériau pour décontaminer une eau naturelle. Cette partie consacrée à l'étude en colonne du S202 est divisée en trois sous parties. Dans un premier temps, le plan d'expériences et les essais expérimentaux qui en découlent sont présentés. Afin de valider les performances de ce nouveau matériau en colonne, différents essais faisant varier des paramètres opératoires tels que la vitesse de Darcy et le ratio H/D ont été menés. Un jeu de données expérimentales réunissant toutes les courbes de percée ainsi obtenues a été créé. Dans le but de modéliser ces courbes de percée, il a été nécessaire de caractériser l'hydrodynamique de l'écoulement en colonne avec ce matériau. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, des essais de distribution des temps de séjour et la création d'un abaque sur l'évolution des pertes de charge linéique ont été menés. Enfin, nous avons sélectionné quatre courbes de percée obtenues pour différentes vitesses et différentes géométries afin de les modéliser avec HYTEC et OPTIPUR et la base de données thermodynamiques créée avec CHESS.

3.1. Plan d'expériences

Le plan d'expériences élaboré dans le cas de l'étude sur les performances du S202 en colonne est reporté dans le Tableau 45. Ce plan d'expériences a été élaboré de la manière suivante :

- la matrice aqueuse choisie est de l'eau douce dans laquelle une concentration en Cs^+ est fixée à 5×10^{-4} mol/L ;
- pour chaque étude de hauteur de lit ou diamètre de colonne, la vitesse de Darcy a été fixée à 2 et 10 m/h pour mettre en évidence l'influence de celle-ci sur les performances du matériau. Une dernière expérience a été menée (ref : C15) où des prélèvements aux temps courts vont permettre de tracer directement l'évolution du facteur de décontamination, FD, en sortie de colonne en fonction du volume de lit passé. Le facteur de décontamination se calcule selon la relation : $FD=C_0/C_{sortie}$.

Tableau 45 : Plan d'expériences du S202 en colonne

	N°exp	$D_{colonne}$ (cm)	H_{lit} (cm)	H/D (-)	V_{lit} (mL)	m_{S202} (g)	u (m/h)	$[Cs]_0$ Effluent	Matrice aqueuse
Variation u_{Darcy} pour H/D=5	C4	1	5	5	3,9	2,7	2,0	5.0×10^{-4} mol/L	Eau douce (Tableau 39)
	C5	1	5	5	3,9	2,7	10,0		
Variation u_{Darcy} pour H/D=2	C7	1	2	2	1,6	1,0	2,0		
	C8	1	2	2	1,6	1,0	10,0		
Variation H/D pour u=2 m/h Influence de $D_{colonne}$	C9	2.5	0,8	0,32	3,9	2,7	2,0		
	C10	2.5	5	2	24,5	16,2	2,0		
	C12	1	0,39	0,39	0,31	0,2	2,0		
Prélèvements aux temps courts pour calculer le FD	C15	1	2	2	1,6	0,9	10,0		

3.2. Loi de K_d en matrice eau douce

Les essais en colonne ont été menés en eau douce avec une concentration en Cs^+ initiale dans l'effluent d'environ 5×10^{-4} mol/L. Comme précédemment, le volume de demi-percée des essais est estimé à partir de la valeur du $K_{d,Cs}$ de cet effluent. Afin d'estimer la valeur du $K_{d,Cs}$ en colonne, il est nécessaire de connaître l'évolution du $K_{d,Cs}$ avec la concentration en Cs^+ restant à l'équilibre en eau douce. Pour ce faire, les résultats des essais réalisés en batch avec l'eau douce (cf. *chapitre 5*) ont été reportés sur la Figure 106.

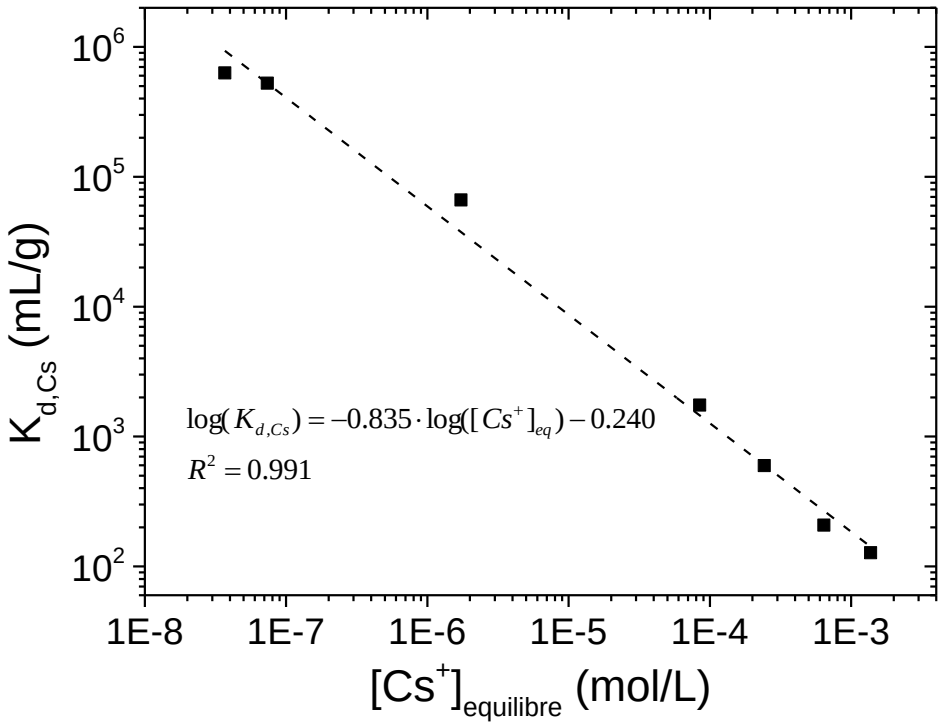


Figure 106 : Evolution du $K_{d,Cs}$ en fonction de la concentration en Cs^+ à l'équilibre en eau douce

Pour chaque essai en colonne, la concentration en Cs^+ engagée dans l'eau douce est connue et est dosée (proche de 5×10^{-4} mol/L). Ceci implique alors une valeur de $K_{d,Cs}$ en colonne d'environ 330 mL/g. Le volume de demi-percée peut alors être calculé en fonction de la masse de S202 introduite dans la colonne selon :

$$V_{1/2} = K_{d,Cs} \times m_{S202} \qquad \textbf{Eq. 160}$$

3.3. Résultats des essais du plan d'expérience

Dans le cas du S202, les courbes de percée sont représentées par le ratio C/C_0 en fonction du volume de lit passé. Contrairement au cas du T35 où les courbes de percée étaient peu reproductibles, celles obtenues dans le cas du S202 permettent une lecture graphique en fonction des différents paramètres opératoires puisque toutes les courbes se croisent en C/C_0=0.50.

3.3.1. Influence de la hauteur de lit

Les résultats des essais réalisés avec une vitesse de 2 m/h, un diamètre de colonne de 1 cm et une hauteur de lit variable sont reportés sur la Figure 107. L'allure de la courbe de percée obtenue dans le cas d'une hauteur de lit de 5 cm est idéale. En effet, le volume de demi-percée expérimental est très proche du volume de demi-percée théorique et qui plus est, correspond au front de sortie du Cs^+. Ceci signifie que contrairement à ce qui a été observé pour le T35, la

diffusion dans le matériau est suffisamment rapide dans ces conditions pour que la colonne fonctionne avec une efficacité maximale avec une faible hauteur de lit. L'intégrale au-dessus de la courbe de percée donne la quantité de Cs capté par le lit de 0.183 meq/g ce qui est très proche, aux erreurs analytiques près, à la valeur de capacité maximale expérimentale de Cs capté obtenue dans l'eau douce de 0.180 meq/g (cf. *chapitre 5 §2.2.3*).

Pour une hauteur de lit réduite à 2 cm, le début de la percée est observé bien avant la valeur du volume de demi-percée. Néanmoins, la courbe de percée obtenue coupe la précédente en C/C_0=0.50 ce qui signifie que le matériau capte la même quantité de Cs^+. Cependant, l'efficacité de la colonne diminue avec la hauteur de lit pour une vitesse de 2 m/h.

Lorsque la hauteur de lit devient plus basse, H=0.39 cm, la courbe de percée obtenue est, cette fois-ci, beaucoup plus étalée et la percée débute dès 50 volumes de lit passés. Cependant, cette courbe de percée coupe les précédentes en C/C_0=0.50 impliquant alors une capacité du matériau toujours égale à la capacité maximale expérimentale en batch (0.180 meq/g).

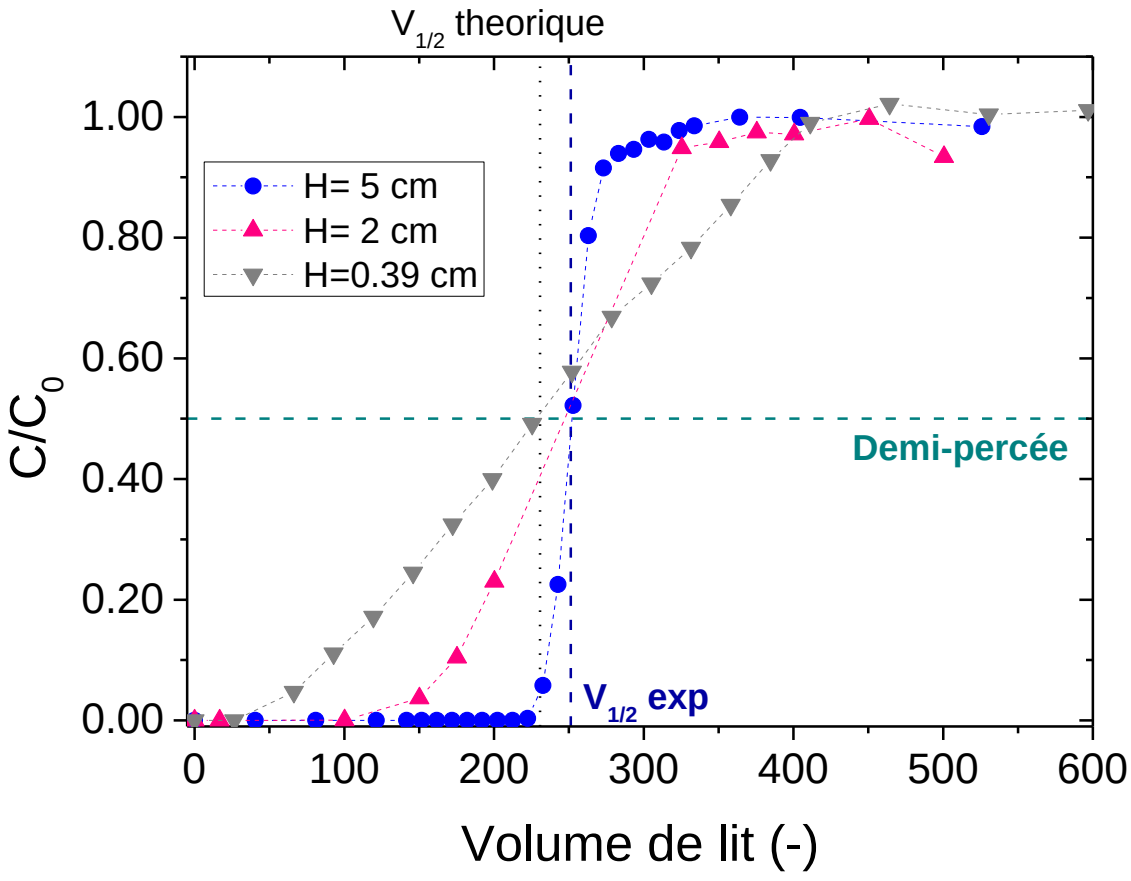


Figure 107 : Courbes de percée obtenues pour D=1 cm et u= 2 m/h

3.3.2. Influence de la vitesse

La vitesse joue un rôle important sur les performances du matériau. En effet, plus la vitesse est grande et plus la convection dominera les phénomènes de diffusion liés à l'adsorption du soluté. Ce qui signifie que les cations n'auront pas le temps d'être captés par le matériau ou alors seront captés sur une hauteur de lit plus importante. De plus, la vitesse augmente les phénomènes de dispersion qui ont tendance à abaisser les performances du système.

Pour chaque ratio H/D fixés, deux essais faisant varier la vitesse de 2 à 10 m/h ont été menés. Les résultats sont reportés sur la Figure 108.

Comme prévu, pour les deux hauteurs de lit fixées, une baisse des performances est constatée pour les vitesses les plus élevées. En effet, un léger étalement est observé dans le cas des vitesses fixées à 10 m/h. Cependant, pour une hauteur de 5 cm les performances n'ont que très faiblement diminuées, la percée est observée pour 200 volumes de lit passés ce qui est parfaitement acceptable industriellement puisque la courbe de percée présente malgré tout un front de percée très raide. Le matériau pourra alors être utilisé pour des hautes vitesses et donc de hauts débits tout en conservant ses capacités de sorption maximales.

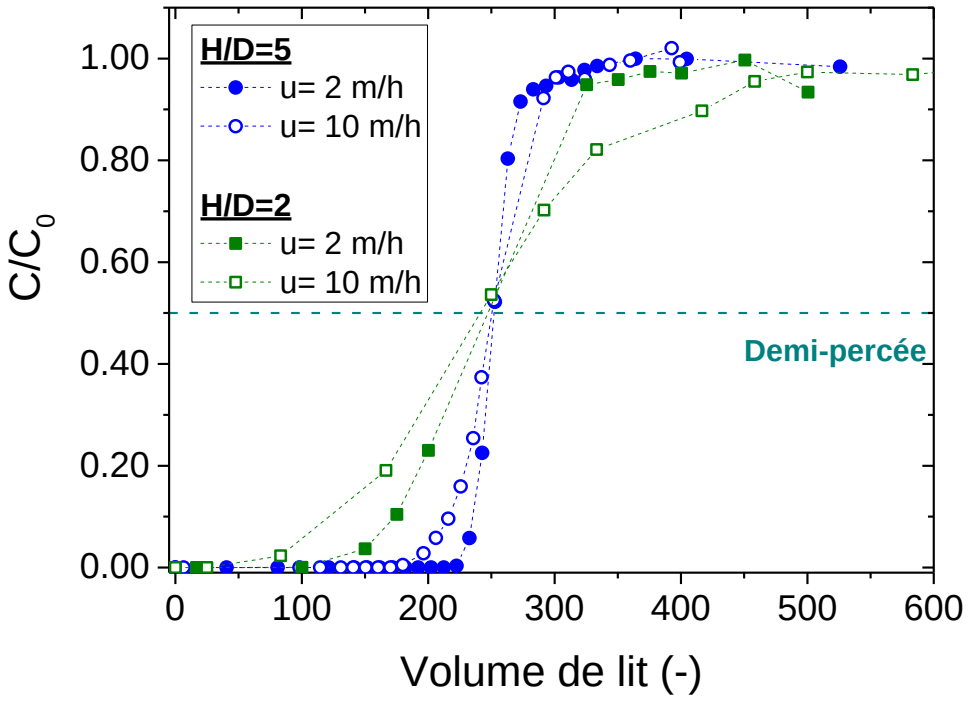


Figure 108 : Courbes de percée obtenues avec H/D = 5 et H/D = 2 : influence de la vitesse de Darcy en fonction du ratio H/D

3.3.3. Influence du diamètre de colonne

Le diamètre de la colonne n'a normalement aucune influence sur les performances du matériau a proprement parlé. Cependant avec des colonnes de grands diamètres, l'hydrodynamique se voit améliorée du fait de la disparition des effets de bord. Trois essais

ont été réalisés afin de montrer l'influence du diamètre de colonne. Les deux premiers ont été réalisés pour une hauteur de lit fixée à 5 cm et pour deux diamètres de colonne différents. Le troisième essai a été mené en changeant le diamètre de la colonne mais en conservant le volume de lit. Les résultats obtenus pour ces essais sont reportés sur la Figure 109.

Sur cette figure, nous pouvons voir que pour une même hauteur de lit (5 cm), le diamètre de colonne n'influe quasiment pas sur l'allure de la courbe de percée confirmant alors que les effets de bord sont bien négligeables pour $D_{colonne}$= 1cm. De plus, ce résultat montre également que la répartition du fluide sur tout le diamètre est homogène puisqu'aucune apparition de chemin préférentiel ne s'est révélée. Lorsque le volume de lit est conservé et que la hauteur de lit est donc fixée à 0.8 cm, la courbe de percée obtenue décroche beaucoup plus tôt. En effet, le ratio H/D, est égal dans ce cas à 0.32, est trop bas pour assurer un échange à l'équilibre le long de la colonne.

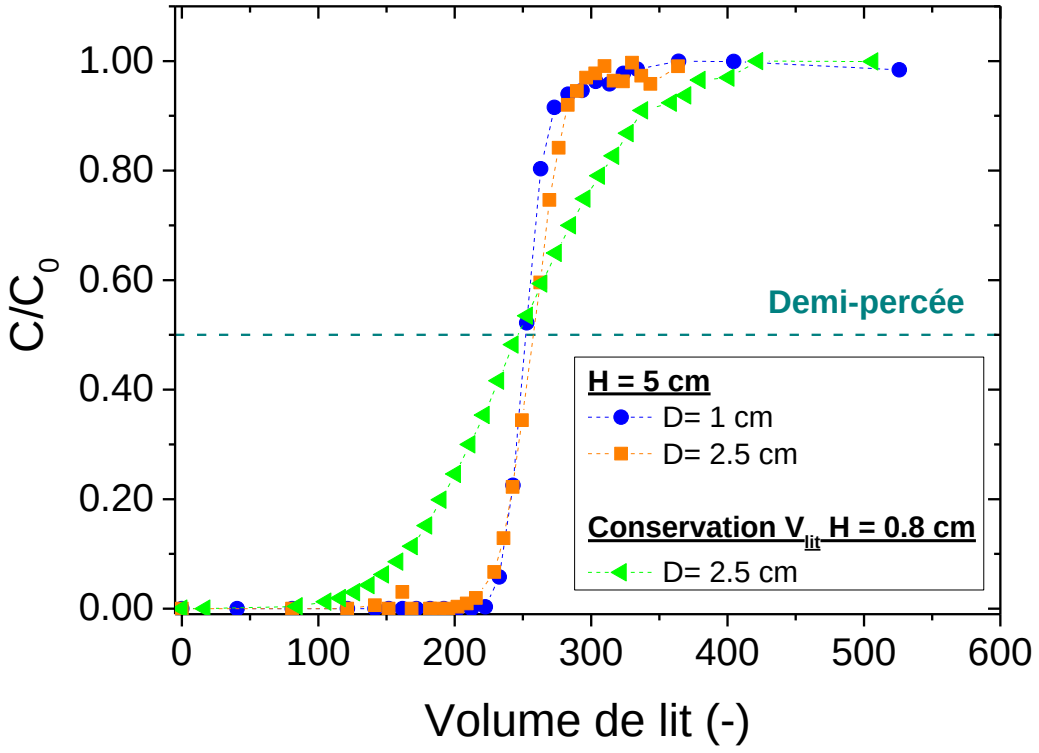


Figure 109 : Courbes de percée obtenues avec u_{Darcy}=2 m/h : influence du diamètre de colonne

3.3.4. Evolution du Facteur de Décontamination (FD)

Les résultats de l'essai référencé C15 dans le plan d'expériences ont pour but de mesurer les facteurs de décontamination lorsque le Cs^+ en sortie de colonne est présent à l'état de traces. Pour ce faire, la concentration en Cs^+ a été dosée par ICP-MS. L'évolution du FD (C_0/C_{sortie}) en fonction du volume de lit passé est reportée sur la Figure 110. Dans ces conditions, des FD supérieurs à 1000 sont obtenus. A titre de comparaison, les valeurs de FD obtenus pour les

essais référencés C4 (H/D=5, u=2 m/h) et C5 (H/D=5, u=10 m/h) ont été reportés sur ce même graphique. Compte tenu du fait que les conditions choisies (H/D=2 et u=10 m/h) ne sont pas optimisées pour une performance maximale, les valeurs de FD en sortie de colonne chutent beaucoup plus tôt que pour les ratios H/D=5 pour lesquels des FD supérieurs à 200 sont atteints après 200 volumes de lit.

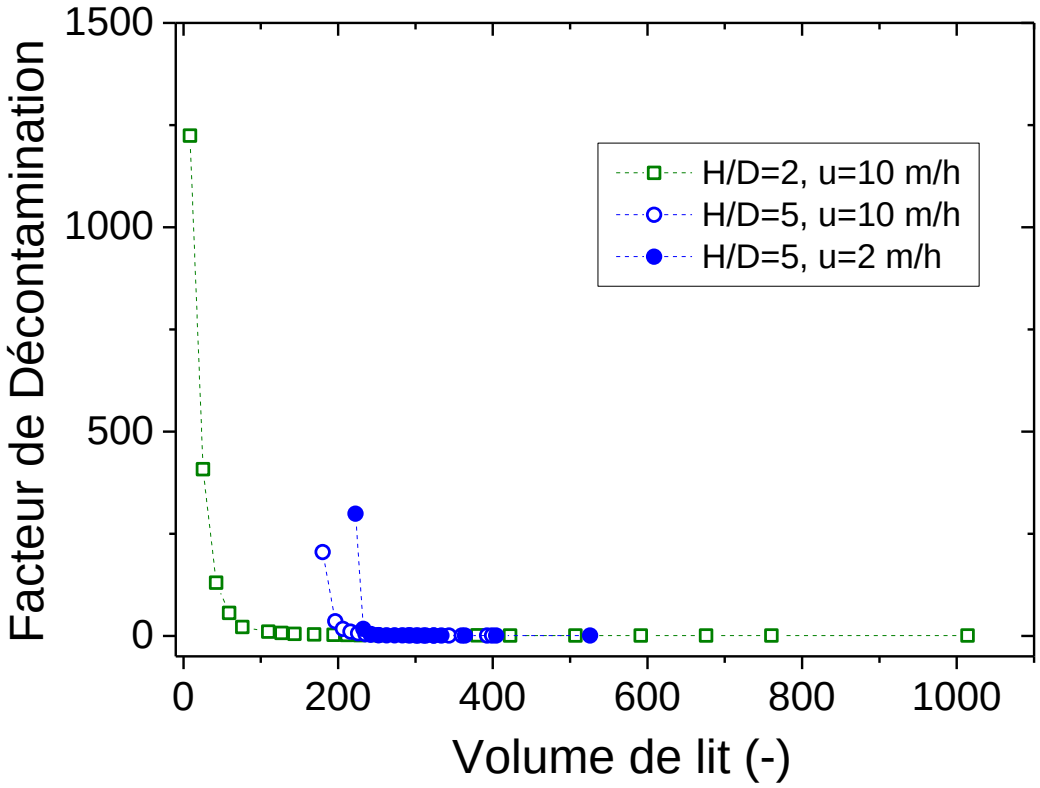


Figure 110 : Evolution du facteur de décontamination FD en fonction du volume de lit passé dans la colonne pour différents ratio H/D=2 et 5 et u=10 m/h et H/D=5 et u=2 m/h.

3.4. Mesures de distribution des temps de séjour

Les mesures de distribution des temps de séjour ont été menées par la méthode de conductimétrie. Une solution de $NaNO_3$ de conductivité initiale 106 mS a été utilisée en entrée de la colonne. Afin de s'assurer qu'aucune perturbation de type réaction chimique n'ait lieu, le lit de S202 utilisé est saturé en Cs. Les mesures ont été réalisées pour une hauteur de lit fixée à 5 cm en faisant varier la vitesse de Darcy. Ces mesures ont été réalisées pour deux diamètres de colonne : 1 cm et 2.5 cm.

L'impulsion de type Dirac a été choisie pour effectuer ces mesures. L'impulsion est réalisée en amont de la colonne sur un temps très court, inférieur à 3 secondes. En sortie de colonne, des échantillons sont prélevés et la conductivité est mesurée pour chaque point.

Les résultats ont permis de tracer la fonction distribution E(t) (cf. *Chapitre 3 §3.2.1*) en fonction du temps réduit ($t_r = \frac{t}{\tau}$). Les moments d'ordre de 0 et 1 ont été calculés à partir de l'Eq. 161.

$$\mu_n = \int_0^\infty t^n \, E(t) dt \qquad \textbf{Eq. 161}$$

Les points expérimentaux ainsi que les modélisations de ces points en fonction des paramètres Pe (nombre de Peclet défini au chapitre 3 §3.2.1) et ε (porosité totale définie au chapitre 2 §2.3.1), sont reportées dans le Tableau 46 et sur la Figure 111.

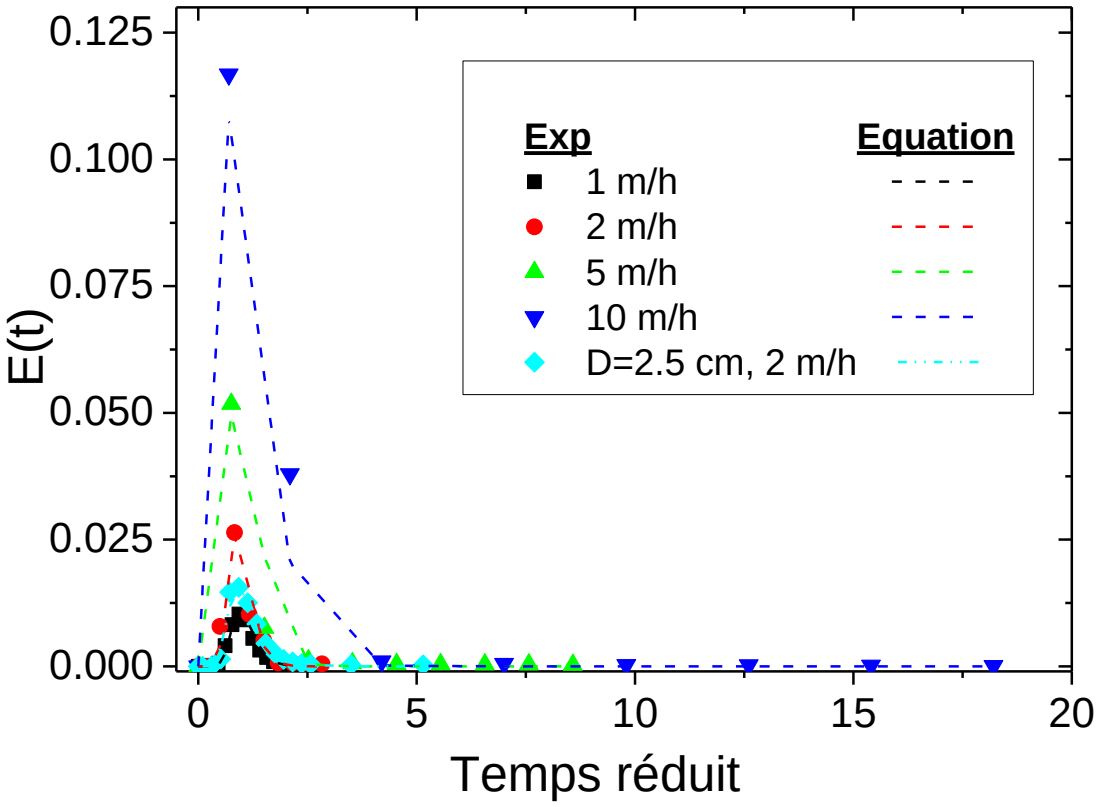


Figure 111 : Courbes de DTS : évolution de E(t) en fonction du temps réduit t_r=t/τ

Les temps de séjour moyens $\bar{t_s}$ calculés par la méthode des moments sont supérieurs d'environ 10% aux temps de passage τ (cf. Tableau 46). L'explication de cet écart pourrait être l'apparition d'un volume de solution résiduelle au-dessus du lit pouvant entraîner une légère augmentation du temps de séjour dans la colonne. Les essais ont été menés de sorte que ce volume soit minimisé. Cet écart de 10% entre $\bar{t_s}$ et τ reste néanmoins acceptable pour négliger le volume mort et estimer que $\bar{t_s} = \tau$.

La porosité totale a dû être ajustée en fonction de la vitesse afin de modéliser les points expérimentaux avec l'équation de DTS. Les valeurs vont de 0.76 pour une vitesse de 2 m/h à 0.38 pour 10 m/h. En effet, la circulation du flux se fait du haut vers le bas. Lorsque la vitesse reste inférieure ou égale à 2, le lit reste très peu tassé et comme le S202 est composé finalement de grains non sphériques et rugueux, la porosité totale accessible au fluide vaut donc 0.76. Cette porosité de 0.76 prend en compte la porosité du lit mais également la porosité du grain accessible au fluide.
Ces deux grandeurs sont reliées selon : $\varepsilon = \varepsilon_{lit} + (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \varepsilon_p$.

Aux vitesses plus rapides, la forte circulation du flux tend à tasser le lit, réduisant ainsi la porosité accessible au fluide. De plus, cette vitesse est telle qu'une partie de la porosité du grain peut ne plus être accessible au fluide. La porosité totale tend donc vers 0.38 lorsque la vitesse du fluide est de 10 m/h.

Les valeurs du nombre de Peclet tendent à diminuer lorsque la vitesse augmente. Plus la vitesse dans la colonne est élevée et plus il y a de dispersion axiale et donc plus l'écoulement dans la colonne s'éloigne du modèle piston idéal (Pe=100).

Concernant les valeurs du coefficient de dispersivité α ($\alpha = \frac{D_A}{u}$), elles sont toutes proches de la valeur de 1.0×10^{-3} m. Ces valeurs seront utilisées lors de la modélisation des courbes de percée.

Tableau 46 : Exploitation des mesures de DTS – Calcul des nombres de Peclet et des coefficients de dispersion axiale et dispersivité α

Paramètres de l'équation DTS $E(t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{Pe}{\pi.\tau.t}}\ \exp\left[-\frac{Pe(\tau-t)^2}{4.\tau.t}\right]$								**Dispersion axiale $Pe = \frac{u\,H_{lit}}{D_A}$**	
u (m/h)	**D (cm)**	**μ_0 (s)**	**μ_1 (s^2)**	**$\bar{t_s} = \frac{\mu_1}{\mu_0}$ (s)**	**$\tau = \frac{V_{lit}\cdot\varepsilon}{Q_v}$ (s)**	**ε**	**Pe**	**Coefficient de dispersion D_A (m^2/s)**	**Dispersivité α (m)**
1		18.7	2721	145	141	0.76	28	4.96×10^{-7}	1.79×10^{-3}
2	**1**	3.65	219	59.9	54.3	0.60	25	1.11×10^{-6}	2.00×10^{-3}
5		6.24	135	21.7	19.8	0.56	20	3.47×10^{-6}	2.30×10^{-3}
10		3.78	40.5	10.7	7.14	0.38	10	1.38×10^{-5}	5.00×10^{-3}
2	**2.5**	8.54	809	94.7	72.8	0.60	15	1.85×10^{-6}	3.33×10^{-3}

3.5. Evolution de la perte de charge linéique : loi de Kozeny-Carman

La perte de charge dans un milieu poreux en régime laminaire est proportionnelle à la vitesse d'écoulement en régime laminaire (i.e. Re'_p<4). Dans ces conditions, des mesures de pertes de charge ont été menées avec une colonne de diamètre 1 cm et pour une hauteur de lit H_{lit}=2.8 cm. Ces mesures ont été faites avec le S202 et en faisant circuler de l'eau déionisée. Les

mesures de pertes de charge en fonction de la vitesse sont reportées dans la Figure 112. A partir de l'équation de Kozeny-Carman, il est possible de calculer la surface spécifique correspondant au milieu poreux qu'est la colonne garnie. Le tableau regroupe les résultats de ces calculs en considérant les deux valeurs de porosité de lit extrêmes que nous avons fixées (0.60 et 0.40) estimées à partir des valeurs de porosité totale des mesures de distribution des temps de séjour.

Tableau 47 : Calculs des surfaces spécifique selon les valeurs extrêmes de porosité de lit (h_k=4.5)

Porosité du lit (ε_{lit})	**0.40**	**0.60**
$S_{spé}$ (m^2/m^3)	2.14×10^5	6.86×10^5

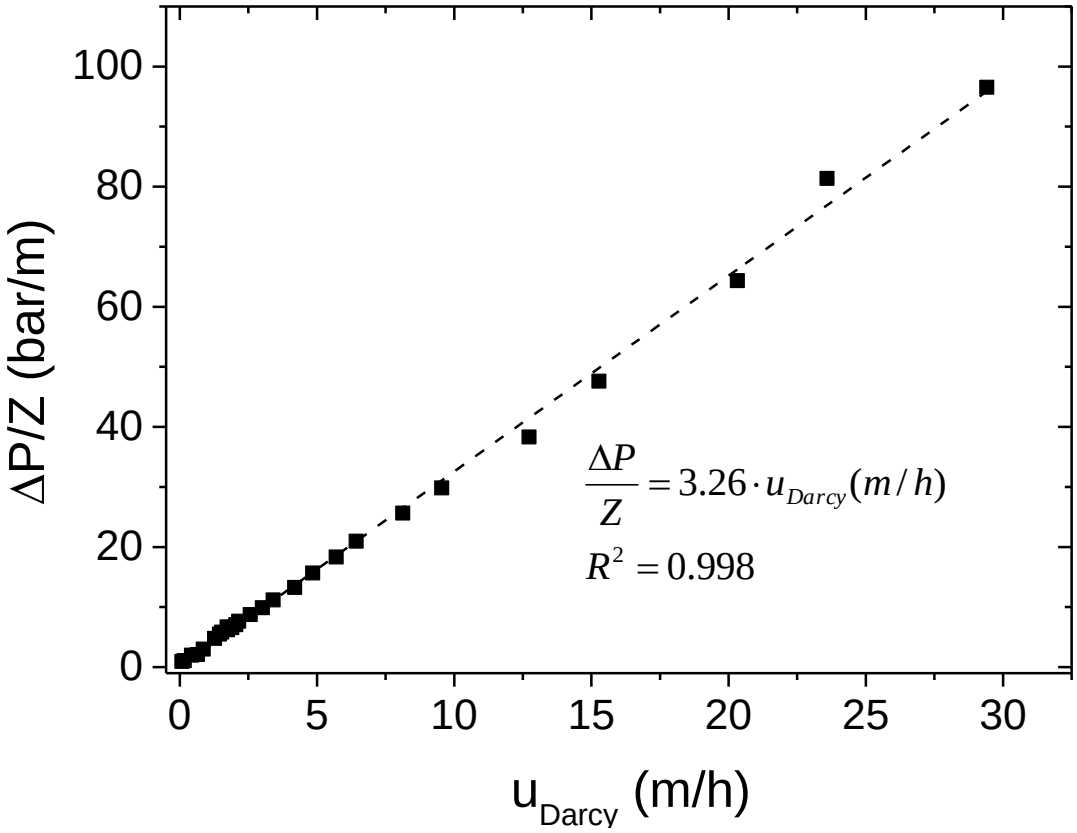


Figure 112 : Evolution des pertes de charge linéiques avec la vitesse de Darcy – Application de la loi de Kozeny-Carman

Cette figure apporte un premier abaque sur le fonctionnement du S202 en colonne. Connaissant maintenant le comportement du S202 en colonne, il est possible alors d'extrapoler le volume d'effluent que pourrait décontaminer un lit de 50 cm de S202 dans une colonne respectant le ratio H/D = 5. C'est ce qui est expliqué dans le paragraphe qui suit.

3.6. Conclusion et extrapolation du procédé à plus grande échelle

Le comportement en colonne du S202 se rapproche du comportement idéal que l'industriel cherche à obtenir. En effet, pour une vitesse de l'ordre de 10 m/h et un ratio H/D supérieur à 2, les courbes de percée obtenues permettent une utilisation optimale du matériau. Une extrapolation simple de ces résultats permettrait de dimensionner une unité à échelle pilote. En effet, en fonctionnant à une vitesse de 10 m/h, il serait alors possible de décontaminer entièrement 1080 m^3 d'eau douce contaminée avec 10^{-8} mol/L de ^{137}Cs. Les conditions opératoires sont reportées sur la Figure 113.

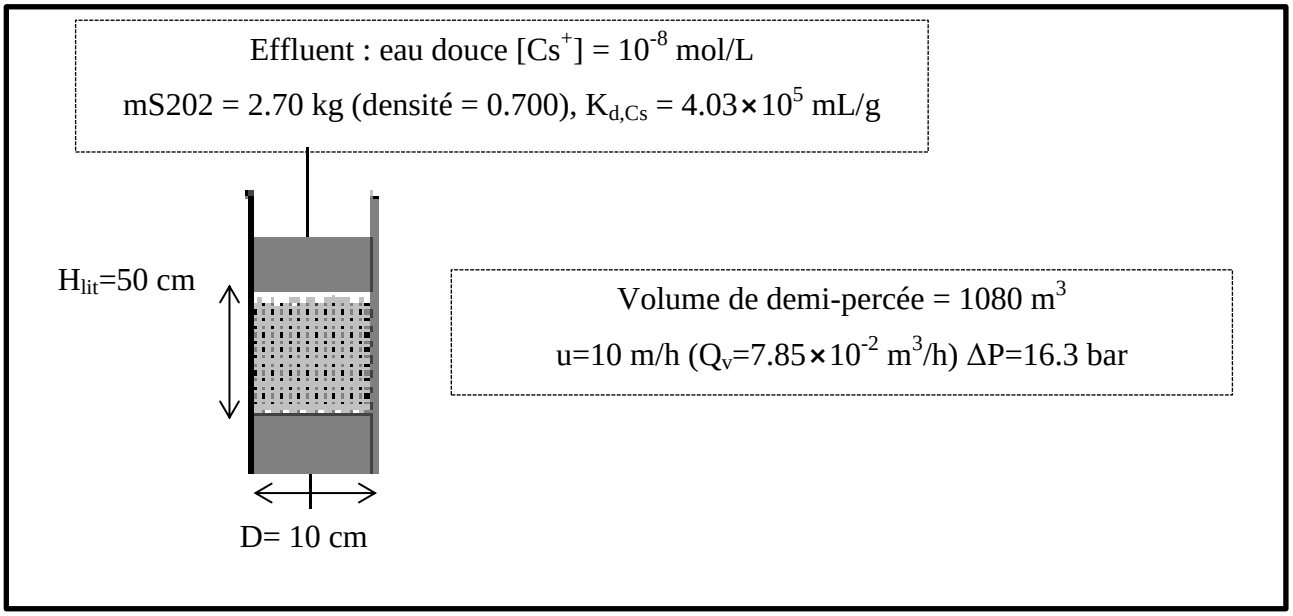


Figure 113 : Dimensionnement d'une unité de décontamination d'eau douce contenant du Cs^+ à 10^{-8} mol/L

Ce calcul purement théorique ne prend cependant pas en compte les contraintes qui seraient imposées par l'organisme responsable du stockage des déchets (ex : ANDRA en France) qui imposerait un volume maximale de déchet par volume de colonne mais également, une concentration limite de rejet en sortie de colonne par exemple (valeur de FD minimale en sortie de colonne). Néanmoins, ces 1080 m^3 d'effluent contenant 10^{-8} mol/L de ^{137}Cs représenteraient au final une activité de 4.70 TBq qui devra être conditionnée. Il est possible alors que les restrictions de l'ANDRA, imposant une activité limite de colis de déchet pour l'entreposage de surface, soient dépassées. De plus, d'un point de vue technico-économique, les temps de traitement pour ces 1080 $m^{3,}$ à ce débit, sont bien trop longs et la perte de charge trop élevée.

La solution permettant de concilier les restrictions de d'entreposage et un faible coût en fonctionnement du procédé serait l'emploi de colonnes « galettes », fonctionnant en série ou en parallèle. En effet, nous avons vu que ce format de colonne permettait de conserver les performances de sorption, dans le cas du S202, moyennant une bonne répartition du fluide.

4. MODELISATION DES COURBES DE PERCEE DU S202

Dans cette partie, nous nous attacherons à modéliser certaines courbes de percée obtenues précédemment, dans un premier temps, avec l'outil HYTEC puis, OPTIPUR sera utilisé en complément afin d'affiner les modélisations ainsi obtenues. Quatre expériences ont été choisies pour la modélisation, il s'agit de C4, C5, C8 et C15. Les paramètres d'entrée utilisés dans HYTEC sont présentés dans ce qui suit comprenant : les données chimiques, les données hydrodynamiques et les données liées à la cinétique de transfert de matière. Enfin des données propres à la modélisation sont définies. Suite à cela, les résultats des modélisations sont présentés prenant en compte des études de sensibilité sur les paramètres tels que la taille des grains et le coefficient de diffusion de pore. Enfin, l'outil OPTIPUR a été utilisé pour la modélisation des courbes expérimentales C4, C5, C8 et C15 en considérant un lit mélangé de grain permettant ainsi d'utiliser deux coefficients de transfert de masse différents.

4.1. Paramètres d'entrée

4.1.1. Données chimiques

La base de données thermodynamiques utilisée pour modéliser les isothermes obtenues en batch a été utilisée pour effectuer ces modélisations en colonne. Cette base de données a été transposée dans le cas de l'utilisation d'OPTIPUR. Le même formalisme est utilisé entre HYTEC et OPTIPUR à l'exception de la capacité maximale qui est exprimée en mol par litre de lit (volume de bidon) dans OPTIPUR et non en mol/kg d'adsorbants comme dans CHESS et HYTEC. La composition chimique de l'effluent est définie dans le Tableau 39 avec en plus du Cs à hauteur de 5×10^{-4} mol/L. La concentration en S202 dans HYTEC dans la colonne est calculé, en double porosité selon :

$$[S202]_{col} = \frac{m_{S202}}{V_{lit} \cdot \varepsilon_p} \qquad \textbf{Eq. 162}$$

4.1.2. Données hydrodynamiques

Le Tableau 48 reprend les différentes données hydrodynamiques fixées pour la modélisation. Tandis que la vitesse est définie dans le plan d'expériences, la dispersivité est estimée et a été ajustée à partir des mesures de temps de séjour tout comme la porosité de lit. La porosité de grain est estimée dans le chapitre 5 par des mesures de porosité. Enfin le coefficient de diffusion effectif dans l'eau intergrain est défini comme étant la valeur moyenne de coefficient de diffusion des ions Cs^+ et K^+ dans l'eau [121].

Tableau 48 : Données fixées pour la modélisation des courbes de percée des expériences C4, C5, C8 et C15

Données fixées par l'expérience	H/D=2		H/D=5	
Référence	C8	C15	C4	C5
u (m/h)	10	10	2	10
Dispersivité (m)	1.9×10^{-3}		10^{-3}	1.9×10^{-3}
D_e^I (m^2/s)	2×10^{-9}			
Porosité du lit (ε_I ou ε_{lit})	0.40	0.40	0.60	0.40
Porosité du grain (ε_p)	0.17			
Concentration en S202 kg/L	3.76		4.0	

4.1.3. Base de données thermodynamiques

Dans les simulations en colonne, la concentration en ions K^+ disponibles pour l'échange d'ions a été fixée à 0.188 meq/g (au lieu de 0.28 meq/g) afin d'obtenir des temps de sortie comparables avec les expériences. Cet ajustement s'explique en bonne partie par la raison suivante. Les courbes de percée ont été réalisées avec une concentration en Cs dans l'eau douce à 65 mg/g. Sur l'isotherme de sorption réalisée en eau douce sur le S202 (cf. Figure 97 Chapitre 5), la capacité mesurée à l'équilibre avec cette concentration en Cs vaut environ 0.21 meq/g. Le modèle quant à lui surestime la capacité correspondant à 65 mg/g en donnant une valeur de 0.27 meq/g. Il n'a pas été possible de réajuster dans le temps imparti les constantes de sélectivités pour corriger cette petite surestimation.

4.1.4. Données de cinétique de transfert de matière

La notion de cinétique de transfert de matière a été abordée dans le *chapitre 2 §4.2*.

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varepsilon_I T^I{}_i}{\partial t} = L^I(\tilde{T}^I{}_i) + J_{\tilde{T}_i} \\ \dfrac{\partial \varepsilon_{II} T^{II}{}_i}{\partial t} = \qquad -J_{\tilde{T}_i} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 163}$$

Outre les données hydrodynamiques classiques, la résolution du système de l'Eq. 163 nécessite la définition de $J_{\tilde{T}_i}$, un flux diffusif pur de la forme :

$$J_{\tilde{T}_i} = grad(D_e{}^i \tilde{T}_i) a_{sp\acute{e}} \qquad \textbf{Eq. 164}$$

$D_e{}^i$ est le coefficient de diffusion intraparticulaire.

En considérant une zone unique de localisation de la zone d'échange à une distance δ de la surface de la particule, ce flux peut être approximé par

$$J_{\tilde{T}_i} = \frac{D_e{}^i}{\delta}\left(\tilde{T}_i{}^{II} - \tilde{T}_i{}^{I}\right) a_{sp\acute{e}} \qquad \textbf{Eq. 165}$$

Dans le cas de HYTEC, l'option double porosité suppose que la zone d'échange est située au centre d'un carré de longueur caractéristique L, soit δ=L/2. La surface d'échange correspond au côté de ce carré et la surface spécifique est donc égale à $a_{spé} = 4/L$.

Dans le cas d'OPTIPUR, les paramètres d'entrée sont le coefficient de transfert de masse $k = \frac{{D_e}^i}{\delta(1-\varepsilon_I)}$ et la surface spécifique exprimé sous la forme d'un diamètre équivalent $a_{spé} = 6/d_p$ (expression de la surface spécifique d'une sphère). La surface d'échange est la surface de la sphère. Une comparaison des paramètres de modélisation par rapport aux paramètres physiques est détaillée en Annexe 10.

Ainsi, dans HYTEC et OPTIPUR, la connaissance du coefficient de diffusion effectif intraparticulaire D_e^i et de la surface spécifique de la particule est nécessaire. Le coefficient de diffusion effectif dans le grain et la taille des blocs sont directement connectés dans l'Eq. 165. Ils forment un couple de données ajustables afin de modéliser au mieux les courbes de percée. Connaissant les ordres de grandeur pour ce couple, la gamme d'étude peut donc être réduite comme cela est reporté dans le Tableau 49.

Il est possible d'estimer la gamme de valeur dans laquelle la surface spécifique du matériau sera comprise. En effet, cette gamme va du grain dense (surface spécifique de l'octaèdre régulier) au grain poreux dont la surface spécifique a été calculée à partir de l'équation de Kozeny-Carman (cf. Tableau 47).

Tableau 49 : Paramètres ajustables pour la modélisation des courbes de percée et valeurs de celles-ci ajustées avec HYTEC après modélisation (cf. Annexe 10)

Données ajustables	Gamme d'ajustement	Données ajustées
Coefficient de diffusion de pore D_p^{II} (m^2/s)	$2\times10^{-9} – 1\times10^{-10}$	1×10^{-9}
Surface spécifique ($a_{spé}$ m^2/m^3)	15000 - 6.86×10^5	1.48×10^5
Taille des blocs ($4/a_{spé}$ µm)	266 – 5.8	27

4.1.5. Maillage de la colonne

Nous avons choisi d'effectuer la modélisation en 1D en négligeant la diffusion radiale En effet, le dispositif expérimental d'homogénéisation de l'écoulement dans toute la largeur de la colonne et les débits relativement importants, justifient cette approximation.

Le maillage de la colonne doit être ajusté de manière à ce qu'1/2 maille soit inférieure aux valeurs de dispersivités hydrodynamiques calculées à partir des mesures de distribution des temps de séjour ; ceci afin de pouvoir bien représenter la réalité. Dans notre cas précis, les valeurs de dispersivité valent 2×10^{-3} m et 5×10^{-3} m pour des vitesses de 2 m/h et 10 m/h respectivement. Le nombre de nœuds dans la colonne a donc été fixé à 30 et 15, à des largeurs de maille inférieures ou égales à 1.3×10^{-3} m. Ce maillage permet des résultats de modélisation viables et des temps de calcul raisonnables. Dans OPTIPUR, le nombre de maille est fixé à 50 pour tous les essais.

4.2. Résultats des modélisations sur HYTEC

4.2.1. Modélisation des essais C4, C5 et C8

Après ajustement des paramètres du Tableau 49 sur la courbe C4, les modélisations des courbes de percée C4, C5 et C8 ont été obtenues et sont reportées sur la Figure 114. Les valeurs finales des paramètres ajustables sont effectivement comprises dans les gammes de valeurs ce qui appuie leurs significations physiques. Le script HYTEC utilisé pour modéliser la courbe de percée C4 est reporté en Annexe 9.

Les modélisations des courbes de percée C4 et C5 sont très proches des points expérimentaux d'un point de vue de la percée initiale et offrent également une bonne représentation du relargage en K^+ en sortie de colonne. Le pic initial en K^+ est cependant plus haut lors de l'expérience. Ceci peut être attribué à la présence du résidu de K^+ dans le matériau, non pris en compte dans le modèle. Il existe cependant un léger décalage entre la modélisation et les points expérimentaux sur la deuxième moitié de la percée. Ce décalage s'intensifie avec la vitesse qui augmente entre C4 et C5. Nous verrons par la suite que ce décalage est dû à la présence de sites de sorption plus difficiles d'accès en colonne impliquant alors ce léger étalement de la courbe de percée. Le pH modélisé en sortie de colonne reste stable, autour de 8.0, au cours du temps.

Concernant la modélisation de la courbe C8, ce décalage est plus important entre les points expérimentaux et la modélisation. Afin de mettre en évidence la présence de sites qui seraient effectivement difficiles d'accès en colonne, une seconde modélisation a été menée avec un coefficient de diffusion de pore nettement plus faible de $2x10^{-10}$ m^2/s. Cette modélisation est reportée sur le même graphique. En utilisant un coefficient de diffusion de pore plus faible, la tendance de la deuxième moitié de la courbe de percée ainsi modélisée se rapproche effectivement des points expérimentaux. Cependant, une fuite prématurée est observée dès les premiers points. Ces observations semblent montrer que le comportement général serait finalement un mixte de ces deux coefficients de diffusion intraparticulaire. Physiquement, un grain de S202 serait en fait composé de deux zones (deux volumes) contenant chacune une proportion de la totalité des sites. Plus la zone sera profonde dans le grain et plus lente sera la diffusion dans cette zone.

Cette représentation du S202 en deux zones fait l'objet de la partie consacrée à OPTIPUR plus loin.

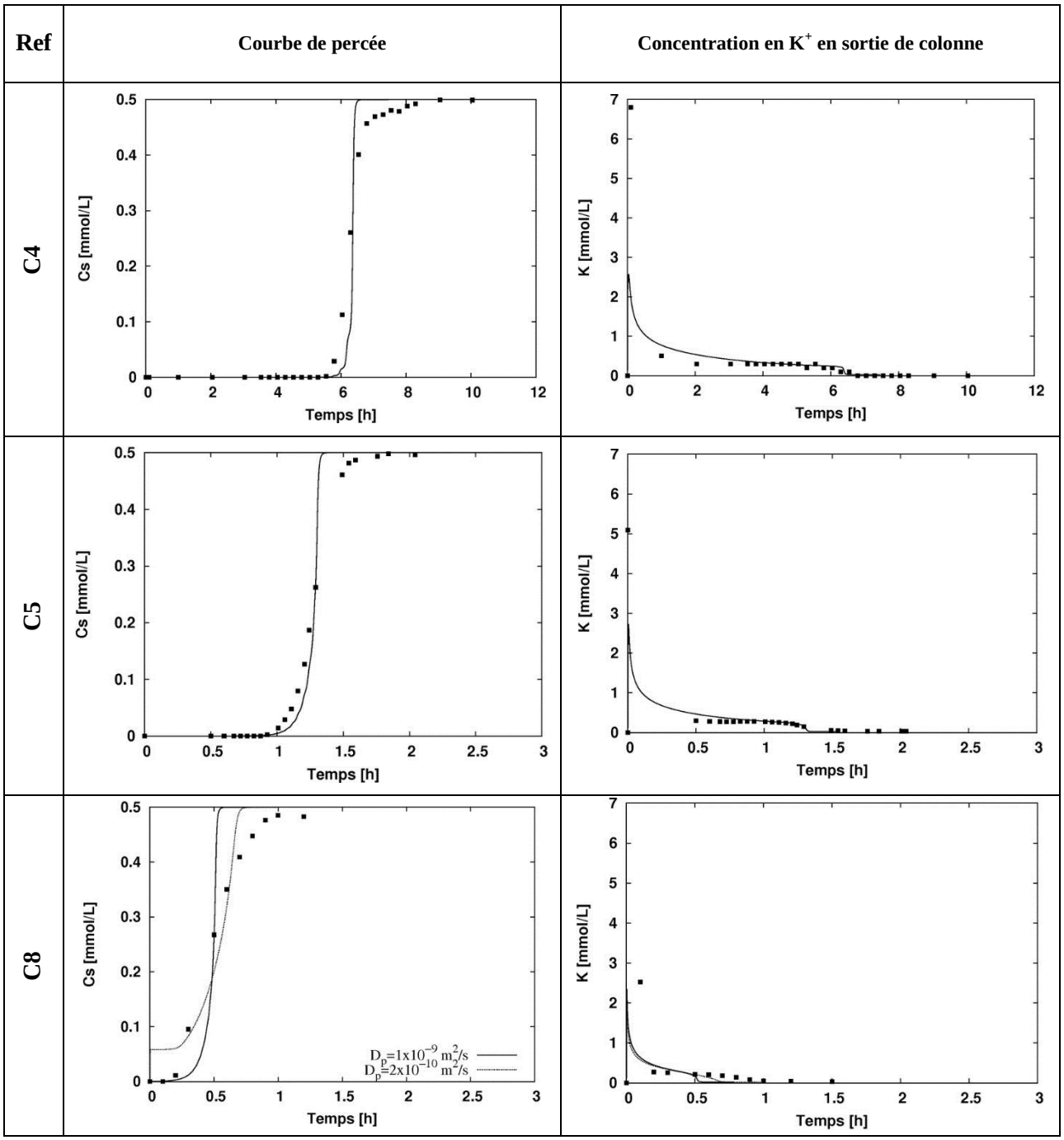


Figure 114 : Modélisations des expériences C4, C5 et C8 avec HYTEC

4.2.2. Modélisation du facteur de décontamination (essai C15)

L'expérience C15 a été réalisée dans le but de récolter des points très tôt en sortie de colonne afin de tracer l'évolution du Facteur de Décontamination (FD) en sortie de colonne. Lors d'un traitement en colonne avec un rejet directement relié à l'environnement, il est important de connaitre l'évolution de ce facteur de décontamination puisque selon les autorisations de rejets, le traitement devra être arrêté dès l'atteinte du FD fixé par ces contraintes environnementales. Le FD évoluant en $1/[Cs]_{sortie}$, les valeurs limites sont très rapidement atteintes. La modélisation du FD sur l'expérience C15 est reportée sur la Figure 115. Les

paramètres de modélisation utilisés sont ceux du Tableau 49. Il existe un bon accord général sur la tendance de ces deux courbes. L'erreur sur ces mesures expérimentales est de l'ordre de 20%. Le modèle permet une bonne correspondance avec l'expérience pour des FD supérieurs à 400 en sortie de colonne. Une légère divergence entre le modèle et l'expérience est observée par la suite. Mais il faut tout de même rappeler que les conditions expérimentales de cette expérience sont défavorables et pourraient également expliquer l'écart observé entre la modélisation et l'expérience. L'allure de la courbe est finalement bien reproduite par modélisation.

Finalement, l'emploi d'un coefficient de diffusion élevé dans HYTEC apporte une bonne représentation de la fuite en sortie de colonne et permet finalement de prédire les facteurs de décontamination en sortie de colonne qui, pour une application industrielle, sont les valeurs suivies lors de l'exploitation.

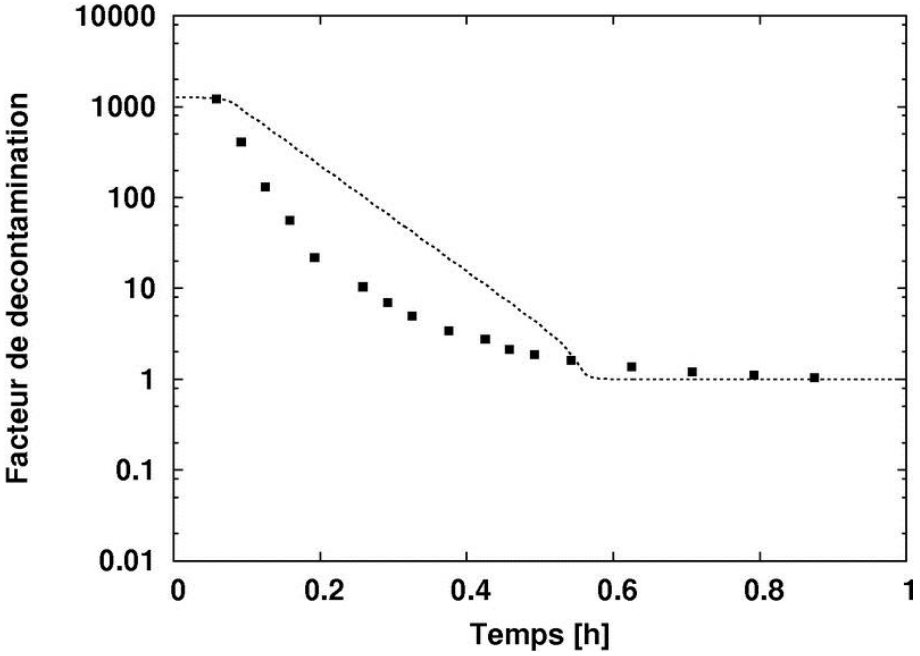


Figure 115 : Modélisation du Facteur de Décontamination en sortie de colonne et comparaison avec l'expérience C15

4.3. Lits mélangés sur OPTIPUR

Dans le cas du S202, l'emploi d'HYTEC en double porosité ne permet pas de modéliser entièrement les courbes de percée. Afin de mieux comprendre les phénomènes de cinétique de transfert, l'outil OPTIPUR a été utilisé avec l'option lit mélangé permettant ainsi de prendre en compte deux « zones » d'échange.

Pour ce faire, deux zones sont donc définies (cf. Figure 116). La zone 2 a une épaisseur de 20 µm correspondant à la zone de surface possédant une plus forte densité de sites observée sur les images MEB (Tableau 33 du chapitre 5). La zone 1 modélise l'ensemble des autres sites. Pour la zone 2, les images MEB et analyses EDX permettent de définir une position moyenne des sites à 10 µm de la surface. Pour la zone 1, cette position semble a priori difficile à définir.

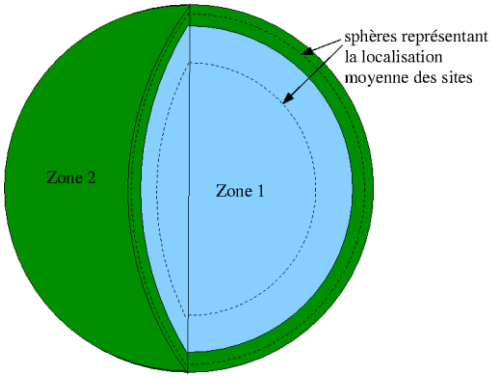


Figure 116 : Représentation des deux zones où sont réparties les nanoparticules dans la porosité de la silice

Les données utilisées pour la modélisation sur OPTIPUR sont reportées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Données utilisées pour la modélisation des courbes de percée à l'aide de lits mélangés dans OPTIPUR

Zones	1	2
Concentrations en sites	35%	65%
δ (µm)	70	10
k (m/s)	4.0×10^{-6}	6.3×10^{-5}
Coefficient de diffusion de pore correspondant (avec ε_I=0.60) (m^2/s)	6.58×10^{-10}	1.48×10^{-9}
Coefficient de diffusion de pore correspondant (avec ε_I=0.40) (m^2/s)	9.88×10^{-10}	2.20×10^{-9}

Les résultats des modélisations sur OPTIPUR sont reportés dans la Figure 118. Une comparaison de la modélisation des expériences pour C4 et des FD pour C15 (représentation du facteur de décontamination) entre HYTEC et OPTIPUR sont reportées sur la Figure 117.

L'emploi des lits mélangés, dans ce cas, a permis de modéliser plus finement les courbes de percée. La fuite initiale est bien reproduite grâce aux données de la zone 2 tandis que les données de la zone 1 ont permis d'ajuster la fin de la courbe de percée. L'ajustement des paramètres reportés dans le Tableau 50 a été faite sur la courbe C8. Comme on pouvait s'y attendre, la zone intermédiaire est moins bien représentée. En effet, au vu des images MEB, les sites d'échange semblent répartis de façon homogène dans chacune des deux zones de la particule mais la modélisation ne tient compte que de deux localisations extrêmes des sites de sorption. Pour affiner ces résultats il faudrait alors prendre en compte la zone intermédiaire

entre les zones 1 et 2. Cette zone de transition permettrait certainement de diminuer ce changement brutal de pente des modélisations qui n'est pas observé expérimentalement.

Concernant les essais C4 et C5, la sortie initiale est bien reproduite avec une bonne corrélation jusqu'au milieu de la courbe. Par contre, la fin de la courbe de percée, n'est pas aussi bien reproduite que pour l'essai C8 (Figure 118).

Le facteur de contamination est relativement bien reproduit par OPTIPUR. La différence entre les deux modélisations sur l'expérience C4 reste faible mais visible. Enfin, l'utilisation d'OPTIPUR ne modifie que peu, par rapport à HYTEC, les courbes en K^+ (cf. Figure 118).

L'interprétation de ces modélisations OPTIPUR permet de voir la répartition des sites de sorption dans le volume du S202 comme étant plus ou moins en profondeur dans le matériau. Le paramètre k, qui a été ajusté, fixe finalement la profondeur de ces sites induisant une variation du coefficient de diffusion.

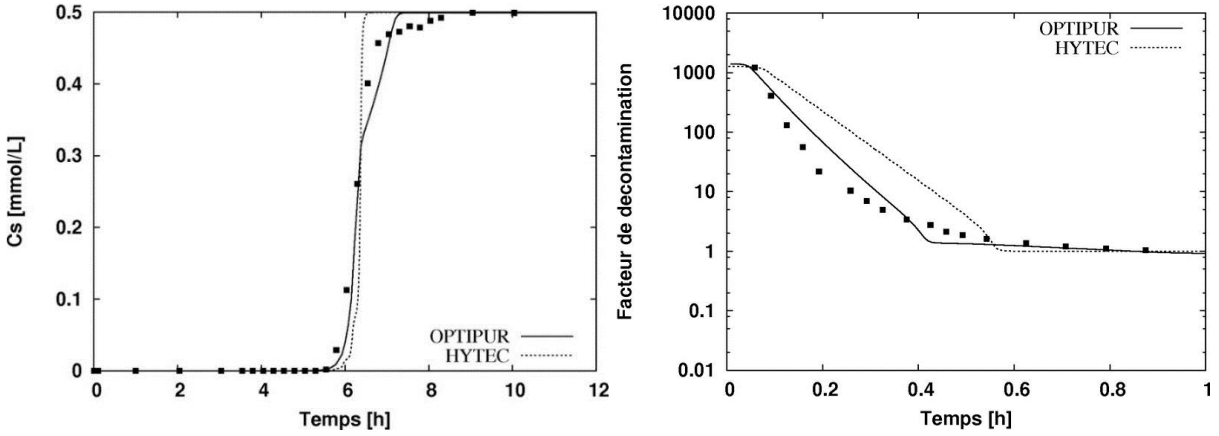


Figure 117 : Comparaison HYTEC et OPTIPUR (expérience C4 à gauche et C15 avec le FD à droite)

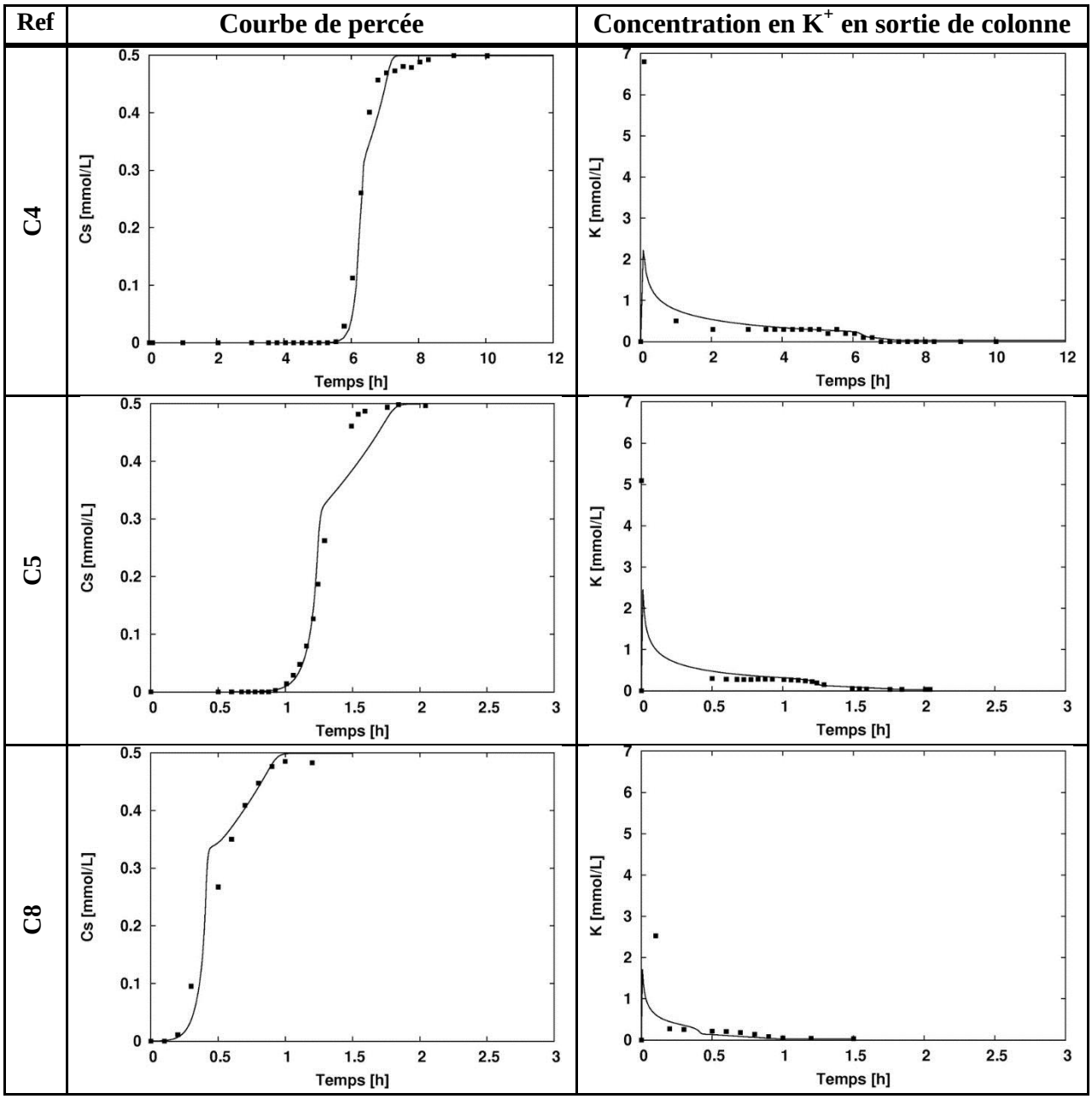


Figure 118 : Modélisation des courbes C4, C5, C8 sur OPTIPUR avec l'utilisation de lit mélangé

5. CONCLUSION

Les deux matériaux T35 et S202 ont été testés en colonne de laboratoire. Les paramètres opératoires tels que la vitesse de Darcy et le ratio $H_{lit}/D_{colonne}$ ont été étudiés au travers de plan d'expériences élaborés dans cette optique.

Le matériau T35 a fait l'objet d'une étude conjointe avec le laboratoire HRB de La Hague d'AREVA. La cinétique de sorption préalablement obtenue en batch avait montré une diffusion lente du Cs^+ dans les pores du matériau. Ce phénomène a entraîné l'obtention de courbes de percée très étalées lors de l'emploi de forts débits. Ces résultats confirment les préconisations du fabricant conseillant un débit d'utilisation entre 10 et 30 BV/h, soit, dans le cas d'un volume de lit de 3.9 mL (H/D=5), une gamme de débit de 39 à 117 mL/h. Le T35 est donc un bon candidat pour la décontamination du Cs^+ en circuit fermé, c'est-à-dire sans rejet directement dans l'environnement en sortie de colonne ou alors en circuit ouvert mais avec une hauteur de lit supérieure à 10 cm. Par ailleurs, il a été difficile d'obtenir des courbes comparables et d'effectuer des expériences reproductibles. Pour ce faire, un conditionnement préalable du lit a été nécessaire dans le but de mesurer en sortie de colonne les concentrations en K^+ et Ni^{2+} relargués par échange d'ions. Cet essai a permis de mettre en évidence l'échange $K \leftrightarrow Cs$ correspondant à 80% de la totalité du Cs^+ capté et l'échange $Ni \leftrightarrow Cs$ correspondant à 20%. Ces proportions correspondent à celles déterminées lors de l'étude menée en batch.

Une étude similaire a été menée sur le S202. Ce matériau a montré d'excellentes performances en colonne qui ont conduit aux tracés de courbes de percée traduisant un comportement idéal en colonne (front de saturation raide en sortie de colonne). Les essais faisant varier la vitesse de Darcy de 2 m/h à 10 m/h ont montré que le matériau continuait à capter la même quantité de Cs, et ce, sans apparition de front de diffusion (front de saturation toujours raide en sortie de colonne). Les études sur le ratio H/D ont montré qu'un ratio inférieur à 2 était la limite à la bonne réalisation de la sorption le long du lit. Pour un ratio H/D =5, le S202 est plus efficace à une vitesse de 10 m/h que le T35 à une vitesse de 1 m/h. Les performances de ce matériau en colonne en font finalement un excellent candidat à la décontamination d'effluent en circuit ouvert (rejet dans l'environnement). La faisabilité d'un tel procédé (dimensionnement, temps de traitement) ne peut se faire sans la réalisation au préalable de modélisation d'essais à échelle laboratoire. Les modélisations ont été faites tout d'abord à l'aide du code HYTEC. L'optimisation du couple (diffusion intraparticulaire D_e^{II} et taille des blocs) a été réalisée afin de représenter au mieux les données expérimentales. Ces valeurs sont physiquement adaptées à un tel procédé et valide, qui plus est les données préalablement obtenues lors des études de perte de charge. Un affinement de la modélisation a été obtenu grâce à l'utilisation du code OPTIPUR. Grâce à cela, la modélisation des courbes de percée a pu être affinée. Ce modèle ainsi établi avec HYTEC et OPTIPUR à partir d'essais de laboratoire est un premier pas vers la prédiction par modélisation d'un point de percée pour un effluent donné dans une colonne de géométrie donnée. Une modélisation des essais a échelle pilote permettrait de valider et de renforcer encore plus ce modèle.

CONCLUSION GENERALE

Le procédé de traitement en colonne garnie d'adsorbants minéraux constitue une alternative aux traitements actuellement mis en œuvre que ce soit pour traiter les effluents issus de l'industrie nucléaire ou pour traiter les effluents post-accidentels tels que ceux présents sur le site de FUKUSHIMA.

Lors de cette thèse, deux adsorbants minéraux sélectifs du Cs ont été étudiés: le TERMOXID 35 et le SORBMATECH 202. Ces matériaux sont tous deux basés sur des nanoparticules de ferrocyanures mixtes K/Ni (T35) et K/Cu (S202) déposées sur une matrice solide poreuse $Zr(OH)_4$ pour le T35 ou SiO_2 pour le S202. Deux approches expérimentales complémentaires ont été appliquées aux deux matériaux, des études en batch et en colonne.

Dans un premier temps, l'étude batch a consisté à caractériser la structure cristalline, par des mesures DRX, et la composition chimique par des analyses élémentaires, de ces matériaux. Dans un second temps, leurs performances de rétention ont été étudiées en termes de cinétiques de sorption et d'isothermes de sorption en présence de Cs (en milieu trace avec le ^{137}Cs et en milieu plus concentré avec le ^{133}Cs) dans des solutions aqueuses allant de la simple eau pure à différents pH à de l'eau de mer, en passant par de l'eau douce. Nous avons pu démontrer l'efficacité de ces matériaux pour capter le Cs à l'état de trace en eau de mer puisque des valeurs de $K_{d,Cs}$ de l'ordre de 10^5 mL/g ont été obtenues dans ces conditions. A partir des mesures d'isothermes de sorption, les mécanismes d'échange d'ions ont été mis en évidence et des coefficients de sélectivité ont pu être calculés, selon le formalisme de Vanselow, mettant en jeu les cations majoritaires dans ces eaux naturelles (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Ces coefficients de sélectivité ont été implémentés dans la base de données thermodynamiques de CHESS permettant ainsi de modéliser la sorption du Cs sur ces deux matériaux en prenant en compte la majorité des effets compétitifs dus à la présence d'autres ions.

Plus particulièrement, c'est à travers la première étude menée sur le T35 qu'ont été appréhendés les mécanismes d'échange d'ions du ferrocyanure K/Ni composant ce matériau. En effet, la formule chimique de ce ferrocyanure, $K_{1.34}Ni_{0.33}[NiFe(CN)_6]$ indique que ce matériau dispose d'ions K^+ échangeables mais également et dans une moindre mesure d'ions Ni^{2+}. Les mesures en batch menées sur ce matériau ont conduit à différentes observations :

- La diffusion du Cs dans le matériau est très lente, l'équilibre thermodynamique étant atteint au bout de 4 jours ;
- La sorption du Cs^+ est dûe à 80% à un échange K↔Cs et à 20% à un échange Ni↔Cs ;
- Les pH trop acides (< 3) ont tendance à détruire le matériau avec une possible oxydation du Fe^{II} en Fe^{III} et le relargage d'ions Ni^{2+} et K^+ supplémentaires au seul échange d'ions ;
- La capacité maximale expérimentale de sorption vaut 0.223 meq/g et équivaut à 20% de la CEC théorique. Cet écart est probablement lié à une agglomération des nanoparticules de ferrocyanure dans le $Zr(OH)_4$ empêchant le Cs^+ d'être en contact avec toute la surface des nanoparticules ;

- Il a été démontré par un calcul thermodynamique que la sélectivité de ce ferrocyanure était simplement due à une préférence de l'ion K^+ pour la phase liquide. Cette préférence compense énergétiquement la présence du Cs^+ en phase solide.

Les essais menés avec le Cs^+ à l'état de traces ont permis de mettre en évidence l'effet compétiteur des ions K^+ et Na^+ avec notamment une diminution de la valeur du $K_{d,Cs}$ en présence de ces ions (3.0×10^5 mL/g) par rapport à la valeur obtenue dans l'eau pure (10^6 mL/g).

La détermination des différents coefficients de sélectivité pour les quatre réactions d'échanges d'ions identifiées K↔Cs, K↔Ni, K↔Na et K↔H a été réalisée à partir de l'isotherme obtenue à pH 7. Il a été mis en évidence que le coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Cs}$ décroit en fonction de la fraction molaire en Cs^+ sur le matériau. La modélisation de ces isothermes de sorption a été faite en renseignant la base de données thermodynamiques de CHESS avec ces différentes réactions et les coefficients de sélectivité associés.

Cette première étude menée sur le T35 a permis de mettre en place une méthodologie expérimentale et de modélisation pour l'étude d'adsorbants minéraux dont le mécanisme de sorption est l'échange d'ions. Cette méthodologie permet entre autre le calcul des coefficients de sélectivité associés à chaque cation compétiteur mis en évidence. Afin d'accroitre la connaissance des phénomènes de sorption sur ce matériau, des mesures de sorption réalisées en eau douce et en eau de mer sur une large gamme de concentration en Cs pourraient être faites. Ces différents résultats permettraient de mettre en évidence l'effet compétiteur des autres ions alcalinoterreux, présents majoritairement dans l'eau douce. C'est notamment le travail qui a été accompli pour l'étude du S202.

Le S202 est un matériau qui a été synthétisé lors de cette thèse. Ce travail permet donc de recueillir les premières connaissances sur ce matériau.

Ce matériau est issu de plusieurs études réalisées au CEA depuis quelques années. La méthode de synthèse a été optimisée afin de pouvoir aisément transposer à plus grande échelle la fabrication du S202. Ce matériau est composé de nanoparticules de ferrocyanure K/Cu dont la formule chimique est proche de $KCu_{1.5}Fe(CN)_6$. Les mesures d'adsorption d'azote et les calculs de surface spécifique par la méthode BET ont montré que l'incorporation de ces nanoparticules ne colmatait pas la mésoporosité de la silice initiale, permettant ainsi l'accès du Cs à ces nanoparticules. Les différents tests menés en batch ont permis de mettre en évidence les phénomènes suivants :

- La cinétique de sorption du Cs^+ sur le S202 est très rapide, le temps d'atteinte de l'équilibre thermodynamique étant d'une heure ;
- La capacité maximale de sorption est très proche de la CEC (environ 0.286 meq/g) et la quasi-totalité des ions K^+ se retrouvent en solution. Aucune trace de Cu^{2+} n'est détectée aux pH > 3 ;
- La présence de Cu^{2+} en solution à pH 3 indique une possible dégradation du matériau comme pour le T35.

Des essais plus poussés ont été réalisés sur le S202 avec notamment des isothermes de sorption réalisées en eau douce et en eau de mer. Les capacités maximales expérimentales obtenues dans ces conditions restent proches de celles obtenues dans le cas d'eau pure à pH 7. Néanmoins, lorsque ce sont des traces de Cs^+ qui sont engagées, une différence notable est remarquée par rapport aux valeurs de $K_{d,Cs}$. En effet, selon la nature de l'effluent, le coefficient de distribution évolue selon : $K_{d,Cs}^{eau_pure} > K_{d,Cs}^{eau_douce} > K_{d,Cs}^{eau_mer}$. Ceci va dans le sens de la salinité des eaux employées mettant alors en évidence les effets compétitifs des ions majoritairement présents dans ces eaux naturelles (Na^+, K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Des essais complémentaires sur l'influence des ions K^+, Na^+ et Mg^{2+} (l'effet de Ca^{2+} a été considéré équivalent à Mg^{2+}) ont permis de mesurer et de calculer les coefficients de sélectivité des échanges K↔Cs, K↔Na, K↔Mg, K↔Ca ; sans oublier l'effet du proton K↔H qui a, lui, été ajusté par la modélisation. La décroissance de $K_{v,s}^{K/Cs}$ en fonction de la fraction en Cs^+ sur le matériau a été également mise en évidence. Cette dépendance pour l'échange K↔Cs et tous les autres coefficients de sélectivité ont été implémentés dans la base de données thermodynamiques de CHESS. Nous avons ainsi créé une base de données très générale utilisable pour modéliser la sorption du Cs sur ce matériau quelle que soit la composition de l'eau et le pH. La confrontation de la modélisation avec les résultats expérimentaux a montré une bonne simulation de la sorption pour les eaux pure et douce. Les effets compétitifs des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, majoritairement présents dans l'eau douce, se sont révélés relativement bien maitrisés par la modélisation de l'état initial du matériau en contact avec l'eau d'Evian. Le possible effet de ces ions sur la capacité maximale de rétention reste toutefois à préciser. Des études complémentaires sur ce matériau pour cette eau devraient permettre de répondre à ces interrogations avec par exemple l'étude sur le Ca^{2+} et le Mg^{2+} combiné, par exemple. Dans le cas de l'eau de mer, un léger écart entre la modélisation de la sorption et l'expérience a été observé, notamment pour les K_d aux très faibles teneurs en Cs. Cet écart reste toutefois à confirmer car seulement une mesure a été réalisée en présence de trace de Cs^+.

La seconde grande partie de cette thèse a porté sur l'étude de ces deux matériaux en colonne de laboratoire par la réalisation de courbes de percée en eau douce. Les débits pouvant être tolérés par un tel montage sont bien plus bas de ceux qui seraient employés industriellement. De ce fait, nous avons fait le choix de montrer l'influence de deux paramètres importants et transposables à plus grande échelle : la vitesse linéique et le ratio géométrique hauteur de lit sur diamètre de colonne (H/D). Ainsi, il a fallu trouver le bon couple de données (u ; H/D) correspondant à une vitesse du fluide suffisante pour traiter rapidement un maximum d'effluent, mais avec une hauteur de lit également suffisante pour assurer un contact assez long dans la colonne pour assurer un échange à l'équilibre en sortie.

Le T35 s'est révélé être un moins bon candidat pour l'emploi de forts débits en colonne que le S202. En effet, l'allure étalée des courbes de percée obtenues dans le cas du T35 montre la difficulté du Cs à migrer dans la bille, malgré un ratio H/D de 5. Des fuites précoces en sortie de colonne sont observées bien avant les temps de demi-percée théoriques indiquant qu'en traitement réel, le procédé devrait être stoppé avant même l'utilisation du matériau au

maximum de ses capacités. Finalement, ce matériau pourrait être utilisé dans le cas d'un circuit fermé (sortie non reliée à l'environnement) ou en circuit ouvert mais pour des ratios H/D supérieurs à 10 et des vitesses basses d'environ 1 à 2 m/h. Ces performances moyennes sont corrélées avec le temps de 4 jours nécessaire, en batch, pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Le S202 quant à lui s'est révélé être un excellent candidat pour décontaminer des effluents en circuit ouvert. En effet, pour un ratio H/D de 5, les fronts de saturation obtenus pour des vitesses de 2 m/h et 10 m/h sont raides et confondus. Ceci indique qu'à fort débit, le matériau conserve l'intégralité de ses capacités de sorption. La fuite est cependant enregistrée un peu plus tôt dans le cas de la vitesse de 10 m/h mais cela reste acceptable.

Les ratios H/D inférieurs à 1 ont l'avantage de pouvoir appliquer de forts débits sans risque d'apparition de fortes pertes de charge. En effet, cette forme dite « en galette » permet d'éviter l'apparition de pertes de charge lors du fonctionnement. Mais elle représente un défi technique puisqu'il faut s'assurer de la bonne répartition du fluide sur toute la surface du lit afin d'éviter des chemins préférentiels dans la colonne.

La modélisation des courbes de percée obtenues dans le cas du S202 a été effectuée via deux outils. Ces deux outils, HYTEC et OPTIPUR, utilisent la même base de données thermodynamiques. Dans un premier temps, la modélisation de ces courbes a été effectuée avec HYTEC. La résolution des équations de transport réactif a été menée en double porosité faisant alors apparaitre deux zones : interstitielle entre les grains et une zone « matrice » représentant le volume interne d'un grain. HYTEC résout les équations de transport réactif en assignant à chacune de ces zones une porosité et un coefficient de diffusion effectif. En injectant dans le modèle un coefficient de diffusion très rapide (10^{-9} m^2/s) il a été possible de bien reproduire la fuite précoce de ces courbes de percée mais pas la fin de ces courbes, après le passage du front.

L'emploi d'OPTIPUR dans ces simulations a permis de mieux simuler la diffusion du Cs dans le grain de S202 et ainsi, mieux modéliser la totalité des courbes de percée. En effet, l'option de lits mélangés d'OPTIPUR a permis d'effectuer un mélange de deux zones de grains de S202 disposant de volume et de coefficient de diffusion différents. Les coefficients de transferts de masse ajustés pour ces modélisations sur OPTIPUR ont permis de répartir les grains plus ou moins en profondeur sur tout le volume induisant alors des coefficients de diffusion différents dans le grain.

Les modélisations des courbes de percée réalisées sur le S202 en colonne de laboratoire sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les mesures ayant toutefois été menées avec des concentrations en Cs^+ éloignées des concentrations réelles des effluents radioactifs, une validation par la réalisation d'essais sur une eau douce dopée en ^{137}Cs devra être menée. Ces résultats devront être confrontés à la modélisation par le suivi du facteur de décontamination en sortie de colonne.

Cette thèse a donc complété les connaissances de la littérature concernant les mécanismes d'échange d'ions du Cs^+ sur les ferrocyanures K/Ni et K/Cu. Les protocoles d'études mis en place dans ce travail pourront être transposés à d'autres matériaux échangeurs d'ions. Pourront s'en suivre des modélisations sur CHESS, HYTEC ou OPTIPUR afin de comprendre au mieux les mécanismes d'échange d'ions.

Ce travail a également permis de comprendre et confirmer que pour avoir les meilleures performances en colonne, un adsorbant minéral se doit, d'être poreux (voire mésoporeux) et d'avoir des sites actifs accessibles aux ions diffusant dans la porosité, comme dans le cas des nanoparticules de ferrocyanure. De plus, ce matériau doit avoir une cinétique d'échange ou d'extraction locale très rapide.

Maintenant que ces matériaux ont été caractérisés et que les réactions d'échange d'ions sont appréhendées, il est important d'étudier l'exutoire de tels matériaux. En effet, leur but est de concentrer la radioactivité d'effluents liquides dans leur matrice solide. Le matériau devient alors émetteur (β-γ) dans le cas du ^{137}Cs. L'exutoire privilégié pour ce type de décontamination est l'entreposage de surface. C'est-à-dire au final, obtenir un colis de déchets FA-MA. La piste de recherche pour poursuivre cette étude sur l'exutoire de tels déchets finaux est l'étude du comportement de ces matériaux (T35, S202) sous radiolyse et leurs interactions avec le colis d'entreposage ou la matrice de stockage, qui pourra être nécessaire si l'activité est trop élevée.

REFERENCES BILIOGRAPHIQUES

1. Bonin, B., *Nuclear Waste Management*, in *International School Nuclear Engineering*. 2013: INSTN-CEA Marcoule.
2. Bonin, B., *Une monographie de la Direction de l'energie nucléaire: Le conditionnement des déchets nucléaies*, ed. J.-F. Parisot. 2008, CEA Saclay.
3. Bourgeois, M., *Retraitement du combustible Procédés, ingénierie et usines.* Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs, 2000. **base documentaire : TIB457DUO**(ref. article : bn3652).
4. Pacary, V., *Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : De la modélisation à la conception de nouveaux procédés*, Génie des Procédés et des Produits, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2008**, Ph.D.
5. Flouret, J., *Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs*, Ecole dorctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement, Université de Lorraine, **2013**, Ph.D.
6. Flouret, J., Y. Barre, H. Muhr, and E. Plasari, *Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes.* Chemical Engineering Science, 2012. **77**: p. 176-183.
7. Mabrouk, A., *Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les Réacteurs à Eau sous Pression. Application et validation d'un modèle dédié*, Centre Energétique et Procédés, Mines ParisTech, **2012**, Ph.D.
8. Gressier, F., *Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression*, Géosciences et Ressources Naturelles, Mines ParisTech, **2008**, Ph.D
9. Helfferich, F.G., *Ion Exchange*. 1962: Dover Publications.
10. Sharygin, L., A. Muromskii, M. Kalyagina, and S. Borovkov, *A granular inorganic cation-exchanger selective to cesium.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2007. **44**(5): p. 767-773.
11. Sharygin, L.M. and A.Y. Muromskii, *Inorganic Sorbent for Selective Treatment of Liquid Radioactive Waste.* Radiochemistry, 2004. **46**(2): p. 185-189.
12. Sharygin, L.M., A.Y. Muromskii, O.M. Saraev, N.N. Oshkanov, V.G. Morozov, and V.V. Lebedev, *Purification of the water in spent-fuel holding ponds using radiation-resistant inorganic sorbent.* Atomic Energy, 2001. **91**(2): p. 653-657.
13. van der Lee, J., *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*. Ecole des Mines de Paris. **Technical Report LHM/RD/98/39**, 1998.
14. van der Lee, J., *Modelisation du comportement geochimique et du transport des radionucleides en presence de colloides*, Ecole des Mines de Paris, **1997**, Ph.D.
15. van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet, *Presentation and application of the reactive transport code HYTEC.* Computational Methods in Water Resources, Vols 1 and 2, Proceedings, 2002. **47**: p. 599-606.
16. van der Lee, J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet, *Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC.* Computers & Geosciences, 2003. **29**(3): p. 265-275.
17. Bachet, M., L. Jauberty, L. De Windt, E. Tevissen, C. de Dieuleveult, and H. Schneider, *Comparison of Mass Transfer Coefficient Approach and Nernst-Planck Formulation in the Reactive Transport Modeling of Co, Ni, and Ag Removal by Mixed-Bed Ion-Exchange Resins.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(27): p. 11096-11106.
18. Jacobs, A.A., E.M. Flanigen, J.C. Jansen, and H. Van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*: elsevier.
19. Crini, G.B., P. M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées - Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, ed. P.u.d. Franche-Comté. 2007.
20. IAEA, *Application of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers*. International Atomic Energy Agency. **Technical reports series N°408**, 2002.
21. Sinha, P.K. and V. Krishnasamy, *Fixation of Caesium, Strontium and Thorium Ions in Commercial Synthetic Zeolite Matrices by Thermal Treatment.* Journal of Nuclear Science and Technology, 1996. **33**(4): p. 333-340.

22. Sinha, P.K., K.B. Lal, P.K. Panicker, and V. Krishnasamy, *A Comparative Study on Indigenously Available Synthetic Zeolites for Removal of Strontium from Solutions by Ion-Exchange.* Radiochimica Acta, 1995. **75**: p. 157-163.
23. Dyer, A. and S. Aggarwal, *Removal of fission products from mixed solvents using zeolites.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997. **221**(1): p. 235-238.
24. Merceille, A., *Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium*, Sciences Chimiques, Université de Montpellier II, **2012**, PhD thesis.
25. Osmanlioglue, A.E., *Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey.* Journal of Hazardous Material, 2006. **137**(1): p. 332-335.
26. Inagaki, K., T. Hijikata, T. Tsukada, T. Koyama, K. Ishikawa, S. Ono, and S. Suzuki, *Early construction and operation of the highly contaminated water treatment system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (III) – a unique simulation code to evaluate time-dependent Cs adsorption/desorption behavior in column system.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2014. **51**(7-8): p. 906-915.
27. Tsukada, T., K. Uozumi, T. Hijikata, T. Koyama, K. Ishikawa, S. Ono, S. Suzuki, M.S. Denton, R. Keenan, and G. Bonhomme, *Early construction and operation of highly contaminated water treatment system in Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (I) – Ion exchange properties of KURION herschelite in simulating contaminated water.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2014. **51**(7-8): p. 886-893.
28. Nenoff, T.M. and J.L. Krumhansl, *Cs+ Removal from Seawater by Commercially Available Molecular Sieves.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012. **30**(1): p. 33-40.
29. Clearfield, A., A. Tripathi, D. Medvedev, A.J. Celestian, and J.B. Parise, *In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates.* Journal of Materials Science, 2006. **41**(5): p. 1325-1333.
30. Ayrault, S., *Préparation, structure cristalline et propriétés des hexacyanoferrates de cuivre. Application à la sorption du césium.*, Radioéléments, Rayonnement, Radiochimie, Université de Paris-Sud UFR Scientifique d'Orsay, **1995**, Ph.D.
31. Delchet, C., *Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles: Application au Césium*, Sciences Chimiques - Chimie et Physicochimie des Matériaux, Université de Monptellier II, **2013**, Ph.D.
32. Haas, P.A., *A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions.* Separation Science and Technology, 1993. **28**(17-18): p. 2479-2506.
33. Ayers, J.B. and W.H. Waggoner, *Synthesis and properties of two series of heavy metal hexacyanoferrates.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1971. **33**(3): p. 721-733.
34. Kawamura, S., S. Shibata, and K. Kurotaki, *Adsorption Characteristics of Radionuclides on Nickel Hexacyanoferrate(II).* Analytica Chimica Acta, 1976. **81**(1): p. 91-97.
35. Loosneskovic, C., M. Fedoroff, and M.O. Mecherri, *Ion Fixation Kinetics and Column Performance of Nickel and Zinc Hexacyanoferrates(II).* Analyst, 1990. **115**(7): p. 981-987.
36. Mimura, H., J. Lehto, and R. Harjula, *Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II)s.* Journal of Nuclear Science and Technology, 1997. **34**(5): p. 484-489.
37. Mimura, H., J. Lehto, and R. Harjula, *Chemical and thermal stability of potassium nickel hexacyanoferrate(II).* Journal of Nuclear Science and Technology, 1997. **34**(6): p. 582-587.
38. Mimura, H., N. Kageyama, K. Akiba, M. Yoneya, and Y. Miyamoto, *Ion-Exchange Properties Of Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II) Compounds.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. **16**(4): p. 1013-1031.
39. Loos-Neskovic, C., M. Fedoroff, and G. Revel, *Use of Radioisotopes for Retention Study on Nickel Ferrocyanide.* Journal of Radioanalytical Chemistry, 1976. **30**(2): p. 533-545.
40. Ismail, I.M., M.R. El-Sourougy, N.A. Moneim, and H.F. Aly, *Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **237**(1-2): p. 97-102.
41. Gellings, P.J., *Structure of some Hexacyanoferrates (2) of Type K2M2FE(CN)6.* Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt, 1967. **54**(5-6): p. 296-&.

42. Kuznetso.Vg, E.V. Popova, and G.B. Seifer, *X-Ray Diffraction Study of Mixed Cesium Ferrocyanides with Divalent Metal Series.* Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1970. **15**(8): p. 2105-&.
43. Loos-Neskovic, C., M. Fedoroff, and E. Garnier, *Preparation, composition and structure of some nickel and zinc ferrocyanides: Experimental results.* Talanta, 1989. **36**(7): p. 749-759.
44. Barton, G.B., J.L. Hepworth, E.D. McClanahan, R.L. Moore, and H.H. Vantuyl, *Chemical Processing Wastes - Recovering Fission Products.* Industrial and Engineering Chemistry, 1958. **50**(2): p. 212-216.
45. Loosneskovic, C. and M. Fedoroff, *Fixation Mechanisms of Cesium on Nickel and Zinc Ferrocyanides.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1989. **7**(1): p. 131-158.
46. Prout, W.E., E.R. Russell, and H.J. Groh, *Ion Exchange Absorption of Cesium by Potassium Hexacyanocobalt (2) ferrate (2).* Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1965. **27**(2): p. 473-&.
47. Ganzerli.Mt, S. Meloni, and V. Maxia, *Adsorption of Monovalent ions on Zinc Ferrocyanide.* Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1972. **34**(4): p. 1427-&.
48. Loos-Neskovic, C., S. Abousahl, and M. Fedoroff, *Column-usable Inorganic Fixator Preparation by Localized Growth on a Solid Alkaline Ferrocyanide.* Journal of Materials Science, 1990. **25**(1B): p. 677-682.
49. Letho, J., S. Haukka, and R. Harjula, *Mechanism of Caesium Ion Exchange on Potassium Cobalt Hexacyanoferrates(II).* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990. **3**: p. 1007-1011.
50. Loos-Neskovic, C., S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D.J. Jones, and B. Merinov, *Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium.* Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 1817-1828.
51. Abousahl, S., C. Loos-Neskovic, and M. Fedoroff, *Mechanism of the preparation of insoluble compounds by local growth in aqueous solution.* Journal of Crystal Growth, 1994. **137**(3–4): p. 569-576.
52. Lee, E.F.T. and M. Streat, *Sorption of Caesium by Complex Hexacyanoferrates III. A Study of the Sorption Properties of Potassium Copper Ferrocyanide.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1983. **33**(2): p. 80 86.
53. Watari, K., K. Imai, and M. Izawa, *Isolation of 137Cs with Copper Ferrocyanide-Anion Exchange Resin.* Journal of Nuclear Science and Technology, 1967. **4**(4): p. 190-194.
54. Valsala, T.P., S.C. Roy, J.G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, and V. Venugopal, *Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 1148-1153.
55. Bratskaya, S., A. Musyanovych, V. Zheleznov, A. Synytska, D. Marinin, F. Simon, and V. Avramenko, *Polymer-Inorganic Coatings Containing Nanosized Sorbents Selective to Radionuclides. 1. Latex/Cobalt Hexacyanoferrate(II) Composites for Cesium Fixation.* Acs Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(19): p. 16769-16776.
56. Konecny, C. and R. Caletka, *Adsorption Properties of Insoluble Hexacyanoferrates(II) Supported on Silica-gel.* Journal of Radioanalytical Chemistry, 1973. **14**(2): p. 255-266.
57. Loos-Neskovic, C., C. Vidal-Madjar, B. Jimenez, A. Pantazaki, V. Federici, A. Tamburini, M. Fedoroff, and E. Persidou, *A copper hexacyanoferrate/polymer/silica composite as selective sorbent for the decontamination of radioactive caesium.* Radiochimica Acta, 1999. **85**(3-4): p. 143-148.
58. Park, Y., C. Kim, and S.J. Choi, *Selective removal of Cs using copper ferrocyanide incorporated on organically functionalized silica supports.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015. **303**(1): p. 199-208.
59. Sharygin, L. and A. Muromskii, *New inorganic sorbent for ion-selective purification of liquid radioactive wastes.* Atomic Energy, 2000. **89**(2): p. 658-662.
60. Sharygin, L.M., *The sol-gel method of producing spherical granular sorbents based on hydrated titanium, tin and zirgonium oxides.* The Ural Conf. Radiochemistry, 2001: p. 76-90.

61. Mimura, H., M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera, *Selective removal of cesium from sodium nitrate solutions by potassium nickel hexacyanoferrate-loaded chabazites.* Separation Science and Technology, 1999. **34**(1): p. 17-28.
62. Ali, I.O., T.M. Salama, M.S. Thabet, K.S. El-Nasser, and A.M. Hassan, *Encapsulation of ferro- and ferricyanide complexes inside ZSM-5 zeolite synthesized from rice straw: Implications for synthesis of Prussian blue pigment.* Materials Chemistry and Physics, 2013. **140**(1): p. 81-88.
63. Liu, C.Q., Y.Q. Huang, N. Naismith, and J. Economy, *Novel polymeric chelating fibers for selective removal of mercury and cesium from water.* Environmental Science & Technology, 2003. **37**(18): p. 4261-4268.
64. Galysh, V.V., M.T. Kartel, V.V. Milyutin, E.M. Pakhlov, O.I. Oranska, Y.I. Gornikov, J. Sedliacik, and R. Lagana, *Composite cellulose-inorganic sorbents for Cs-137 recovery.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014. **301**(2): p. 315-321.
65. Vincent, C., A. Hertz, T. Vincent, Y. Barré, and E. Guibal, *Immobilization of inorganic ion-exchanger into biopolymer foams – Application to cesium sorption.* Chemical Engineering Journal, 2014. **236**(0): p. 202-211.
66. Vincent, T., C. Vincent, Y. Barre, Y. Guari, G. Le Saout, and E. Guibal, *Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(26): p. 10007-10021.
67. Parab, H. and M. Sudersanan, *Engineering a lignocellulosic biosorbent - Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies.* Water Research, 2010. **44**(3): p. 854-860.
68. Kawatake, K. and N. Shigemoto, *Preparation of potassium iron(III) hexacyanoferrate(II) supported on activated carbon and Cs uptake performance of the sorbent.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2012. **49**(11-12): p. 1048-1056.
69. Wang, L., M. Feng, C.X. Liu, Y.S. Zhao, S.Q. Li, H. Wang, L. Yan, G. Tian, and S.J. Li, *Supporting of Potassium Copper Hexacyanoferrate on Porous Activated Carbon Substrate for Cesium Separation.* Separation Science and Technology, 2009. **44**(16): p. 4023-4035.
70. Sharygin, L.M., A.Y. Muromskii, M.L. Kalyagina, S.I. Borovkov, V.V. Gost'kov, and P.P. Kachan, *Precipitation-sorption technology for purifyin the regeneration solutions of condensate-removal filters at the Smolensk nuclear plant.* Atomic Energy, 2003. **95**(1): p. 466-472.
71. Sharygin, L.M., A.Y. Muromskii, V.E. Moiseev, A.R. Tsekh, and A.V. Vaver, *Sorption purification of liquid radioactive wastes from nuclear power plants.* Atomic Energy, 1997. **83**(1): p. 493-499.
72. Delchet, C., A. Tokarev, X. Dumail, G. Toquer, Y. Barré, G. Yannick, C. Guerin, J. Larionova, and A. Grandjean, *Extraction of radioactive cesium using innovative fonctionalized porous materials.* RSC Advances, 2012. **2**: p. 5707-5716.
73. Zhao, D.Y., J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores.* Science, 1998. **279**(5350): p. 548-552.
74. Folch, B., Y. Guari, J. Larionova, C. Luna, C. Sangregorio, C. Innocenti, A. Caneschi, and C. Guerin, *Synthesis and behaviour of size controlled cyano-bridged coordination polymer nanoparticles within hybrid mesoporous silica.* New Journal of Chemistry, 2008. **32**(2): p. 273-282.
75. Turgis, R., G. Arrachart, C. Delchet, C. Rey, Y. Barre, S. Pellet-Rostaing, Y. Guari, J. Larionova, and A. Grandjean, *An Original "Click and Bind" Approach for Immobilizing Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles on Mesoporous Silica.* Chemistry of Materials, 2013. **25**(21): p. 4447-4453.
76. Helgeson, H.C., *Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures.* American Journal of Science, 1969. **267**(7): p. 729-&.
77. Bethke, C.M., *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. 2007: Cambridge University Press.

78. Vanselow, A.P., *Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites soil colloids and zeolites.* Soil Science, 1932. **33**: p. 95-113.
79. Argersinger, W.J., A.W. Davidson, and O.D. Bonner, *Thermodynamics and Ion Exchange Phenomena.* Transactions of The Kansas Academy of Science, 1950. **53**(3): p. 404-410.
80. Gaines, G.L. and H.C. Thomas, *Adsorption Studies on Clay Minerals.2. A Formulation of The Thermodynamics of Exchange Adsorption.* Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(4): p. 714-718.
81. Gapon, E.N., *Theory of exchange adsorption.* Russian Journal of General Chemistry, 1933. **3**: p. 667-669.
82. Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs*, ed. T.D.-. Lavoisier. 1993.
83. Scacchi, G., *Cinétique et catalyse*. 2011: Tec & Doc Lavoisier.
84. Ho, Y.S. and G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat.* Chemical Engineering Journal, 1998. **70**: p. 115-124.
85. Crini, G., H.N. Peindy, F. Gimbert, and C. Robert, *Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kintec and equilibrium studies.* Separation and Purification Technology, 2007. **53**: p. 97-110.
86. Horseman, S.T., J.J.W. Higgo, J. Alexander, and J.F. Harrington, *Water, Gas and Solute Movement Through Argillaceous Media*. NEA. **REPORT CC-96/1**, 1996.
87. de Marsily, G., *Quantitative Hydrogeology - Groundwater Hydrology fo Engineers*. 1986: Harcourt Brace Jovanovich.
88. Weber, W.J. and J.M. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solutions.* J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Eng., 1963. **89**: p. 31-39.
89. Boyd, G.E., J. Schubert, and A.W. Adamson, *The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. I.Ion-exchange Equilibria.* Journal of American Chemical Society, 1947. **69**(11): p. 2818–2829.
90. Reichenberg, D., *Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange.* Journal of American Chemical Society, 1953. **75**(3): p. 589-597.
91. Vermeulen, T., M.D. LeVan, N.K. Hiester, and G. Klein, *Adsorption and Ion Exchange*, in *Perry's Chemical Engineers' Handbook - Sixth Edition*, McGraw-Hill, Editor. 1984.
92. Lagneau, V., *R2D2 - Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid*. Ecole des Mines de Paris **Rapport Technique LHM/RD**, 2005.
93. Simeone, D., *Utilisation de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés : application à la zircone*. CEA. **CEA-R-5975**, 2001.
94. Levasseur, S., *Contribution à l'étude des phases Lix(Co,M)O2 en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effet combiné de la surstœchiométrie en lithium et de la substitution (M= Ni, Mg)*, Université de Bordeaux 1, **2001**, Ph.D.
95. Rouquerol, J., D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report).* Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
96. Sing, K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity.* Pure and Applied Chemistry, 1982. **54**(11): p. 2201-2218.
97. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
98. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.* Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
99. Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*. 2 ed. 1972, Oregon State University: John Wiley & Sons.
100. Houzelot, J.-L., *Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques.* Techniques de l'ingénieur, 2013. **base documentaire : TIB330DUO**(ref. article : j4014).

101. Wolery, T., *EQ3/6. A software package for geochemical modelling of aqueous systems: package overview and installation guide (version 7.0)*. Lawrence Livermore National Laboratory, USA. **Technical Report UCRL-MA-110662 PT I**, 1992.
102. Michel, C., Y. Barré, C. de Dieuleveult, A. Grandjean, and L. De Windt, *Cs ion exchange by a potassium nickel hexacyanoferrate loaded on a granular support.* Chemical Engineering Science, 2015. **137**: p. 904-913.
103. Sheha, R.R. and S.H. El-Khouly, *Adsorption and diffusion of cesium ions in zirconium(IV) iodomolybdate exchanger.* Chemical Engineering Research and Design, 2013. **91**(5): p. 942-954.
104. El-Kamash, A.M., *Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**: p. 432-445.
105. Mon, J., Y. Deng, M. Flury, and J.B. Harsh, *Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane.* Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1–3): p. 277-286.
106. Kozaki, T., H. Sato, S. Sato, and H. Ohashi, *Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite.* Engineering Geology, 1999. **54**(1–2): p. 223-230.
107. Gressier, F., J. Van der Lee, H. Schneider, and M. Bachet. *Variation of selectivity coefficients: impact on column effeciency*. in *IEX 2008*. 2008. University of Hertfodshire - UK111-118: Recent Advances in Ion Exchange Theory & Practice.
108. Teppen, B.J. and D.M. Miller, *Hydration Energy Determines Isovalent Cation Exchange Selectivity by Clay Minerals.* Soil Science Society of America Journal, 2005. **70**: p. 31-40.
109. Van Loon, L. and M. Glaus, *Mechanical Compaction of Smectite Clays Increases Ion Exchange Selectivity for Cesium.* Environmental Science and Technology, 2008. **42**: p. 1600-1604.
110. Marcus, Y., *Thermodynamics of Solvation of Ions.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991. **87**(18): p. 2995-2999.
111. Lebed, P.J., J.-D. Savoie, J. Florek, F. Bilodeau, D. Larivière, and F. Kleitz, *Large Pore Mesostructured Organosilica-Phosphonate Hybrids as Highly Efficient and Regenerable Sorbents for Uranium Sequestration.* Chemistry of Materials, 2012. **24**(21): p. 4166-4176.
112. Zumdahl, S.S. and M. Rouleau, *Chimie générale*. 1999: De Boeck Université.
113. Lebed, P.J., J.D. Savoie, J. Florek, F. Bilodeau, D. Lariviere, and F. Kleitz, *Large Pore Mesostructured Organosilica-Phosphonate Hybrids as Highly Efficient and Regenerable Sorbents for Uranium Sequestration.* Chemistry of Materials, 2012. **24**(21): p. 4166-4176.
114. Benyahya, L. and J.-M. Garnier, *Effect of salicylic acid upon trace-metal sorption (Cd(II), Zn(II), Co(II), and Mn(II)) onto alumina, silica and kaolinite as a function of pH.* Environmental Science and Technology, 1999. **33**: p. 1398-1407.
115. Bonnissel-Gissinger, P., M. Alnot, J.P. Lickes, J.J. Ehrhardt, and P. Behra, *Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides. II : α-FeOOH (Goethite) and amorphous silica.* Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **215**: p. 313-322.
116. Rouquerol, J., F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, and R. Denoyel, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux.* Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux, 2003. **base documentaire : TIB383DUO**(ref. article : p1050).
117. Vogelsberger, W., A. Seidel, and G. Rudakoff, *Solubility of Silica-Gel in Water*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1992. **88**(3): p. 473-476.
118. Vogelsberger, W., T. Mittelbach, and A. Seidel, *A Contribution to the Study of the Solubility of Oxidic Solids in Water: The Disolution Kinetics of Silica Gel and its Interpretation.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 1996. **100**: p. 1118-1127.
119. Land, L.S., *Failure to Precipitate Dolomite at 25 °C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years.* Aquatic Geochemistry, 1998. **4**: p. 361-368.
120. Ribiero, A.M., P. Neto, and C. Pinho, *Mean Porosity and Pressure Drop Measurements in Packed Beds of Monosized Spheres: Side Wall Effects.* International Review of Chemical Engineering 2010. **2**(1): p. 40-46.

121. Nakashima, S., *Diffusivity of ions in pore water as a quantitative basis for rock deformation rate estimates.* Tectonophysics, 1995. **245**(3–4): p. 185-203.
122. Cho, G., J. Dodds, and J. Santamarina, *Particle Shape Effects on Packing Density, Stiffness, and Strength: Natural and Crushed Sands.* Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2006. **132**(5): p. 591-602.

ANNEXES

Annexe 1 : Conversion Bq/L en mol/L

L'activité en Bq représente le nombre de désintégration par seconde d'une espèce. Cette activité est reliée au nombre de noyaux restant à l'instant t N(t) selon :

$A(t) = \lambda N(t)$ (1)

Avec λ la constante radioactive exprimée en s^{-1}

La décroissance radioactive suit une loi exponentielle selon :

$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$ (2)

Avec N_0 le nombre de noyaux initial

Par définition, la période radioactive est le temps au bout duquel la moitié des noyaux ont été désintégrés :

$T_{1/2} = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$ (3)

D'où

$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}$ (4)

En reportant la définition de λ dans l'équation 1, l'équation s'écrit :

$N(t) = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \cdot A(t)$ (5)

Et donc

$[concentration]\left(\frac{mol}{L}\right) = \frac{N(t)}{N_A} = \frac{T_{1/2}}{\ln(2) \cdot N_A} \cdot A$ (6)

Avec A en Bq/L

N_A : constante d'Avogadro 6.023×10^{23} atomes/mol

$T_{1/2}$: période radioactive $30 \times 365.25 \times 24 \times 3600 = 9.47 \times 10^8$ secondes (cas du ^{137}Cs)

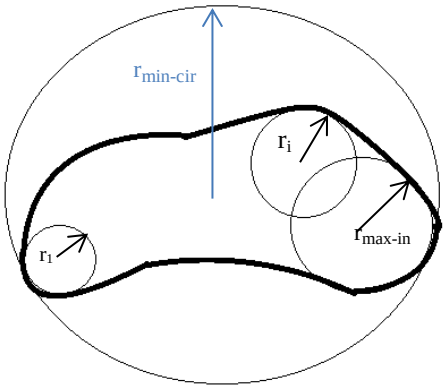
$$\boxed{[137Cs] = 2.27 \times 10^{-15} \cdot A}$$

Annexe 2 : Facteurs de formes de particules et écoulement dans les milieux poreux

Du fait de sa simplicité, la sphère est prise comme forme de référence pour évaluer la taille et la forme des particules irrégulières. Ainsi, différents diamètres équivalents et facteurs de formes peuvent être définis en référence à la sphère et seuls ceux utiles dans cette étude ont été reportés dans le tableau ci-après. Plus le facteur de forme sera différent de 1 plus la forme de particule s'éloignera de la sphère.

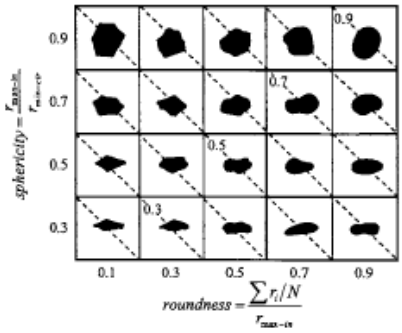
Définitions des diamètres équivalents et facteurs de forme d'une particule quelconque de taille caractéristique L (taille moyenne donnée par une mesure granulométrique)

Symbole	Nom	Définition
d_v	Diamètre de la sphère de même volume V que la particule	$d_v = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{1/3}$
a_{spe}	Surface spécifique : rapport entre la surface A de la particule sur le volume V	$a_{spe} = \frac{A}{V}$
d_g	Diamètre de la sphère de même surface spécifique que la particule	$d_g = \Phi_v \cdot d_v = \frac{6}{a_{sp}}$
Φ_v	Facteur de forme volumique (définition 1): rapport entre la surface de la sphère de même volume que la particule sur la surface de la particule A	$\Phi_{v1} = \frac{\pi d_v^2}{A}$ Utilisé en génie des procédés
	Facteur de forme volumique (définition 2): rapport entre le volume de la particule et sa taille caractéristique au cube	$\Phi_{v2} = \frac{V}{L^3}$ Utilisé en cristallisation (facteur de forme par rapport au cube)
S	Sphéricité : Rapport entre le rayon du cercle inscrit et le rayon du cercle circonscrit à la particule	$S = \frac{r_{max-in}}{r_{min-cir}}$ $S \leq 1$
R_c	Circularité : Moyenne des rayons inscrits sur le plus grand rayon inscrit à la particule	$R_c = \frac{\frac{\sum_i r_i}{N}}{r_{max-in}}$
ρ	Régularité : texture de surface de la particule [122]	$\rho = \frac{(R_c + S)}{2}$



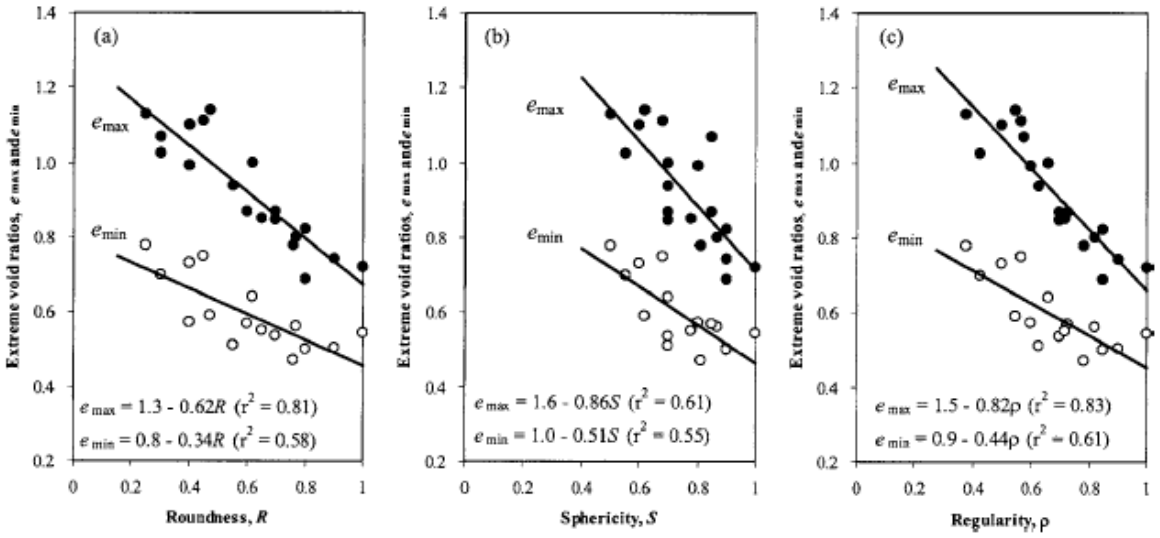
Surface projetée d'un grain et représentation des cercles inscrits et circonscrit pour les calculs de sphéricité *S* et de circularité R_c

Cho et al. [122] dans leur travaux ont étudié l'effet de la forme de grain de sable naturel et broyé sur leur comportement en lit. Ils ont regroupé dans un tableau les formes des grains en fonction des trois facteurs de formes que sont : la sphéricité, la circularité et la régularité. Ce tableau est reporté sur la figure suivante.



Formes de grain en fonction de la sphéricité (lignes), de la circularité (colonnes) et de la régularité (diagonales)

Ces travaux ont menés les auteurs à la construction de courbes représentant des porosités de lit obtenus sur différents lots de grains de sable. Ces courbes sont reportées sur la figure suivante. Ainsi, en fonction des paramètres morphologiques des grains, il est possible d'avoir un encadrement de la porosité du lit. Ces résultats seront utiles et feront références lors de l'étude du S202 en colonne.



Effet de la forme de particules sur les porosités extrêmes de lit ε_{min} et ε_{max} (a) effet de la circularité (b) effet de la sphéricité et (b) effet de la régularité [122]

Annexe 3 : Caractérisation du solide

- **3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)**

Les analyses des rayons X sont réalisées sur un diffractomètre X'Pert PRO-PANalytical équipé d'une anticathode en Cuivre de longueur d'onde Kα=1.5418 Å. Pour s'affranchir du rayonnement Kβ du cuivre, un filtre nickel est placé en sortie du tube de rayons X, avant le détecteur. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre à goniométrie de type θ-θ Bragg Brentano. Le faisceau sortant du tube à rayon X mobile est dirigé sur l'échantillon fixe à analyser et le faisceau diffracté est collecté grâce à un détecteur de rayons X également mobile.

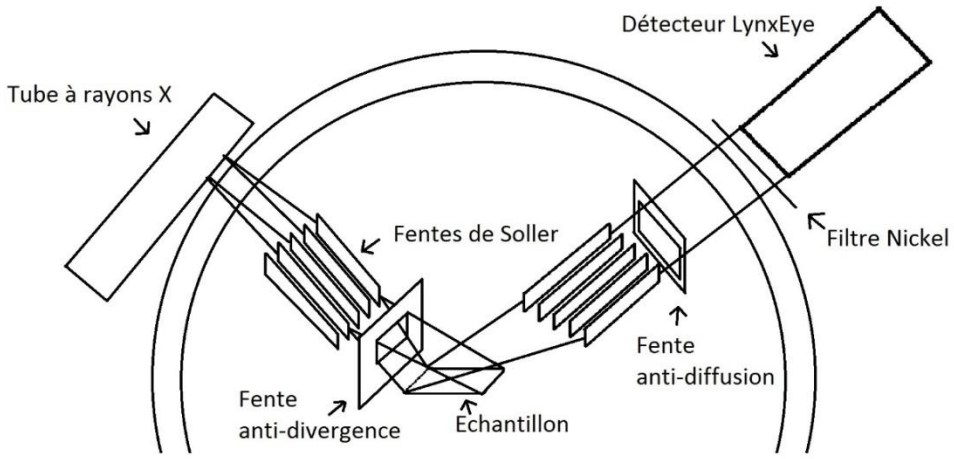
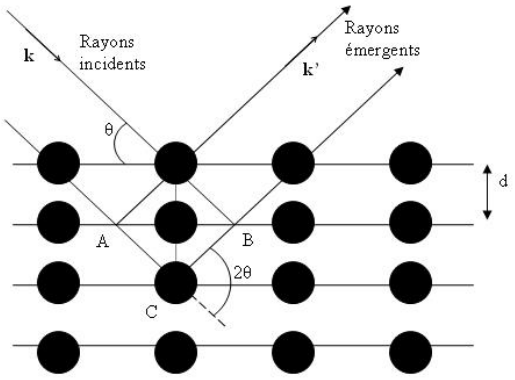


Schéma d'un diffractomètre à rayon X

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure ci-après. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d. L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut AC+CB=4dsinθ. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2 \times 4dsin\theta = p\lambda$.

Où d est la distance des plans diffractés, θ l'angle de diffraction de Bragg et λ la longueur d'onde des rayons X.



Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

- **3.2. Affinement de RIETVELD**

a) Principe des affinements structuraux par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld consiste à ajuster le profil expérimental d'un diagramme de diffraction X à un profil calculé à partir d'une hypothèse structurale.

Le programme d'affinement minimise la résultante, qui est la différence entre l'ensemble des points du diagramme expérimental et le diagramme calculé, par une méthode des moindres carrés.

L'algorithme permet l'affinement de différents types de paramètres[7] :

- Les paramètres de profil de raie déterminant la fonction de résolution du diffractomètre

Dans cette étude le profil des pics de diffraction X est modélisé par une fonction pseudo-Voigt PV :

$PV= \eta L+(1-\eta)G$

Avec :
L : composante Lorentzienne,
G : composante Gaussienne,
η : Paramètre de mélange définissant la forme des pics, variable en fonction de l'angle de diffraction 2θ selon l'équation $\eta = \eta 0+ X(2\theta)$ où X donne la contribution de la distribution spectrale en fonction de la radiation utilisée.
L'élargissement des raies peut être d'origine instrumentale ou bien provenir de l'échantillon. Mais cet élargissement est également fonction de la position angulaire des pics. Cette dépendance angulaire est définie par une variation de type Caglioti : $H^2=U\tan^2\theta+V\tan\theta+W$

[7] S. Levasseur, "Contribution à l'étude des phases $Li_x(Co,M)O_2$ en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effet combiné de la surstœchiométrie en lithium et de la substitution (M= Ni, Mg)", Thèse université de Bordeaux 1, Décembre 2001.

Avec U, V et W coefficients de Caglioti.

Le fond continu est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution des pics de diffraction n'existe.

- Les paramètres structuraux (Paramètre de maille, position atomique, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacement atomique isotrope).

b) Facteurs de reliabilité

La qualité d'un affinement de Rietveld est déterminée par l'accord entre le diagramme mesuré et celui calculé. Elle peut être estimée à partir de différents facteurs de reliabilité qui doivent être les plus faibles possibles.

Le facteur R_{Bragg}, associé à une structure donnée est basé sur les intensités intégrées :

$$R_B = \frac{\sum_i \left| I_i(obs) - I_i(calc) \right|}{\sum_i I_i(obs)}$$

Où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i.
Le modèle structural est supposé correct pour une valeur de R_{Bragg} inférieure à environ 5 %[8].

Le facteur R_{wp} profil pondéré, associé à l'ensemble du diagramme :

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left[y_i(obs) - Y_i(calc) \right]^2}{\sum_i w_i y_i{}^2(obs)}}$$

Où y_i(obs) est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$, y_i(cal) est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$, w_i est le poids statistique.

Pour des expériences de laboratoire, R_{wp} doit être inférieur à environ 10 %[8].

c) Paramètres instrumentaux et structuraux utilises

Les paramètres instrumentaux donnés par le LPSD et utilisés pour la modélisation sont les suivants (cf. figure 1):

- Tube au Cu,
- Rayon du goniomètre = 230 mm,

[8] D. Simeone, "Utilisation de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés : application à la zircone", Rapport CEA, CEA-R-5975, 2001

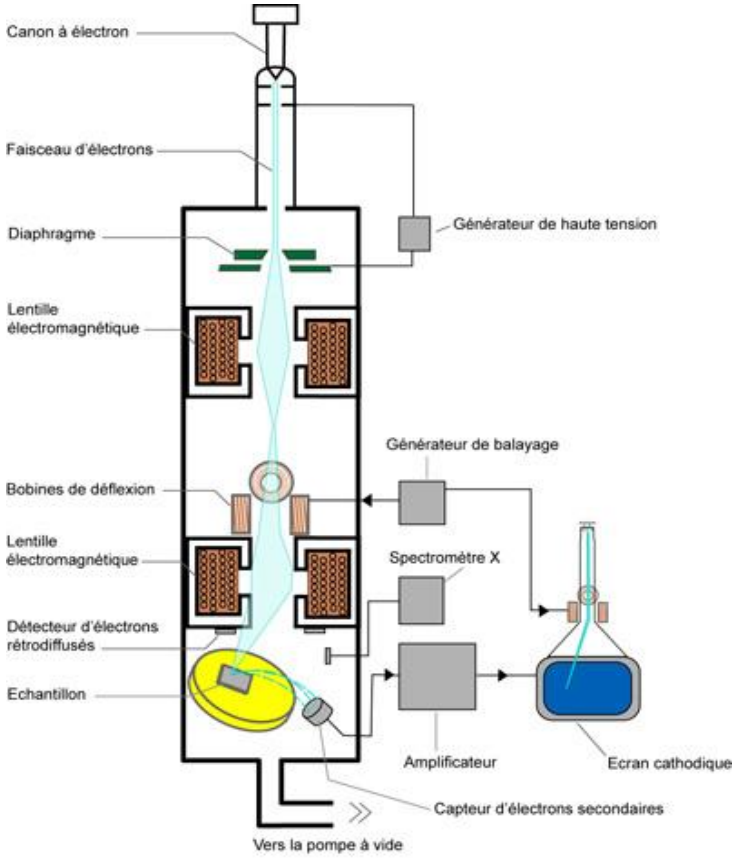
- Fente anti divergence = 1/4° et fente anti diffusion = 1/2 °,
- Fente de soller = 0.04 rad,
- Detecteur lineaire et pas de monochromateur.

▪ 3.3. Microscopie Electronique

a) MEB

La microscopie optique est limitée en résolution spatiale et en profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet d'améliorer cette résolution de deux à trois ordres de grandeur. Il s'agit d'une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (électrons rétro diffusés, électrons secondaires). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Principe de fonctionnement :



Représentation schématique d'un MEB

Avant d'être accélérés par un champ électrique, les électrons, particules portant une charge négative, sont extraits d'un filament chauffé (effet thermo ionique) ou d'une pointe portée à un très haut potentiel négatif (émission de champ).

Formation de l'image :

Les atomes de la surface sont bombardés par cette pluie d'électrons. Soit l'électron rebondit sur l'atome (électron rétro diffusé), soit il excite l'atome en perturbant son nuage électronique. Dans ce dernier cas, l'atome se désexcite en rejetant un électron. Lorsque celui-ci se retrouve à l'extérieur du matériau, c'est un « électron secondaire » qui est moins rapide et qui peut donc être capté à l'aide d'une sonde portée à un potentiel faiblement positif. La quantité de ces électrons secondaires ne dépend que de l'angle d'incidence du faisceau : plus le faisceau est rasant, plus le volume excité est grand, et donc plus la production de ces électrons est importante. Cela a pour conséquence l'effet de contraste topographique : les pentes bien orientées par rapport au détecteur paraissent plus lumineuses alors que celles qui envoient leurs électrons secondaires du côté opposé à celui du détecteur paraissent sombres. En revanche, les électrons rétro diffusés proviennent d'un volume plus important : les électrons primaires traversent plusieurs couches atomiques avant de rebondir. Cette fois, la nature chimique du matériau influence leur nombre : plus l'atome est lourd, plus grand est son nombre de charges et plus difficile est l'absorption de l'électron. Le contraste résultant est donc de nature chimique.

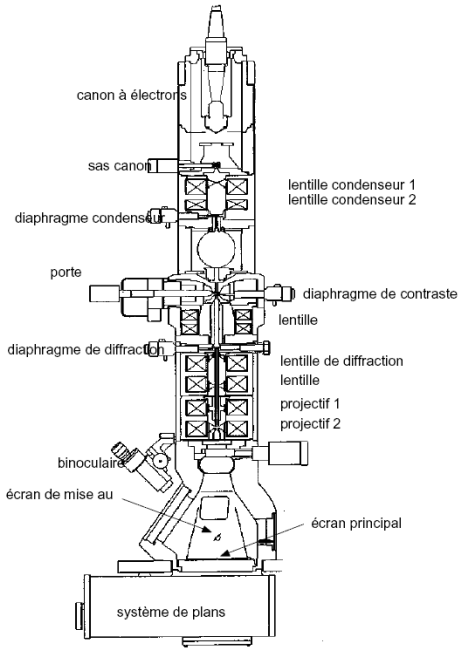
Résolution de l'image :

Grâce au microscope électronique à balayage, il est possible de voir la surface d'objets, de bactéries, de matériaux… La grande profondeur de champ est un atout de ce microscope. La résolution (1 nanomètre) est en revanche moins bonne que celle du Microscope Electronique en Transmission (0,1 nanomètre).

b) MET

Principe de fonctionnement :

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission.



Représentation schématique d'un MET

Formation de l'image

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images.

Sur le schéma ci-dessous sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes.

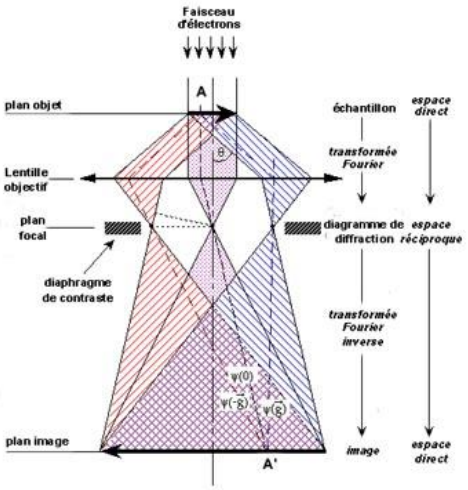


Schéma des rayons d'électrons et traitements de l'information

Dans notre cas d'étude, les matériaux que nous étudions ont une taille de l'ordre du µm. Au MET, il n'est pas possible d'analyser directement ces matériaux. Les électrons ne peuvent traverser qu'une très fine couche de matière. C'est pourquoi la technique de gravure FIB a été utilisée pour le S202.

Préparation FIB :

Les appareils récents permettant la mise en œuvre de la technique FIB sont équipés de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions Ga ; ce sont les appareils de type Dual Beam. La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage conventionnel, et les caractéristiques de cette colonne électronique sont comparables à celles d'un excellent microscope électronique à balayage. Le second canon émet un faisceau d'ions Ga dont il est possible de faire varier l'énergie (5 - 30 kV) et l'intensité (1 pA - 20 nA). S'ils sont suffisamment accélérés, les ions Ga sont capables d'arracher les atomes de l'échantillon.

Le positionnement précis du faisceau d'ions rend alors possible la réalisation par érosion d'un motif ayant la forme désirée. C'est ce faisceau d'ions qui permet la préparation de coupes ultraminces dans les échantillons géologiques observables en MET.

Avantages du FIB:

- La localisation et le prélèvement précis de la zone d'intérêt avec une résolution spatiale de l'ordre de 50 nm, associé avec une cartographie chimique ;

- Insensibilité aux duretés relatives des matériaux : ce point est crucial dans le cas d'échantillons présentant des hétérogénéités de dureté, ce qui est fréquemment le cas pour les structures lamellaires et pour les interfaces entre minéraux et matière organique ;
- La préparation de lames minces sur échantillons poreux est également rendue possible ;
- Le taux de récupération des lames minces est proche de 100%.

Préparation d'une section polie pour FIB:

Dans un premier temps, une section polie est réalisée sur le matériau. Une photo de l'enrobé ainsi que de la zone où se situe le grain est reportée sur les figures suivantes.

Photo de l'enrobé et repérage de la zone où le grain de S202 se situe

Le grain est ensuite repéré à l'aide d'un microscope optique (grossissement x10 sur la figure ci-dessus). La découpe au FIB est réalisée selon les pointillés représentés sur la figure ci-dessous.

Photo réalisée au microscope optique (grossissement x10) du grain de S202. Les pointillés représentent la zone où a été faite la découpe FIB : prélèvement d'une lamelle du matériau sur 40 µm en longueur et environ 10µm en profondeur

La lame ainsi prélevée est placée sur une grille en « M » et envoyée pour analyse au MET.

Annexe 4 : Techniques d'analyses d'ions en solution

- **4.1. ICP-AES et ICP-MS**

Un ICP-AES ou ICP-MS, appareil qui résulte du couplage entre un plasma d'argon induit par haute fréquence et un détecteur, est un instrument de mesure destiné à réaliser des analyses élémentaires soit par spectrométrie atomique (ICP-AES) ou par spectrométrie de masse (ICP-MS). Ces appareils se caractérisent par une grande souplesse, tant en ce qui concerne le type d'échantillon analysé (liquide aqueux ou solvants organiques, solutions chargées en sels dissous…), que des éléments analysés (plus de 70), et cela à plusieurs longueurs d'onde.

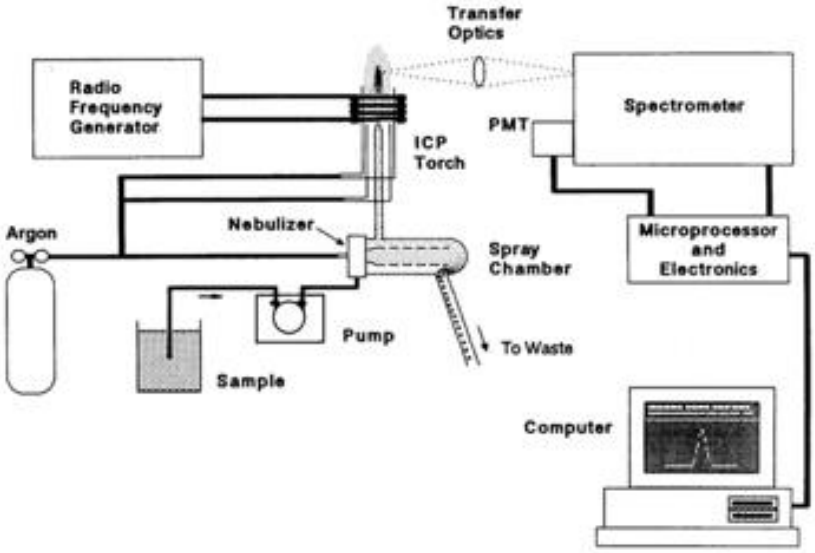
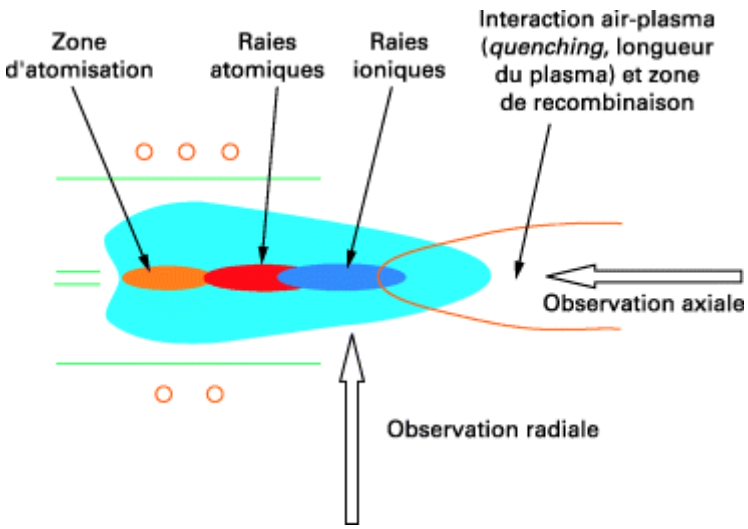


Schéma de principe de l'ICP

Pour l'analyse chimique, on utilise généralement un plasma de gaz rare, dont les propriétés sont relativement indépendantes de l'échantillon. Pour cela, on ionise le gaz rare à l'aide d'électrons accélérés par un champ électromagnétique. Ces électrons sont créés préalablement par une décharge annexe. Ils rentrent ainsi en collision avec les atomes du gaz rare et les ionisent. Dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur. Le rôle de la torche est de permettre la formation d'un plasma stable, d'isoler le plasma de la spire pour éviter un arc, et de permettre l'introduction de l'échantillon. Elle doit être réalisée dans un matériau résistant à la température du bord du plasma (2 000 K), transparent pour le tube extérieur si l'on souhaite utiliser le mode d'observation radial, et être un isolant électrique. De plus, ses dimensions doivent être reproductibles pour obtenir des performances constantes de torche à torche. Le quartz est le seul matériau répondant à ces critères.

Deux modes d'observation des échantillons sont possibles: le mode radial, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe du plasma, et axial, c'est-à-dire le long de cet axe. Généralement, les éléments majeurs sont analysés en mode radial, et les mineurs en mode axial. Pour doser le baryum et le strontium dans nos échantillons, la visée axiale a toujours été utilisée.



Modes d'observation : axial = parallèle à l'axe du plasma et radial = perpendiculaire à cet axe

- **4.2. Chromatographie Cationique**

La chromatographie cationique utilisée est une Methrom 881 Compact IC pro.

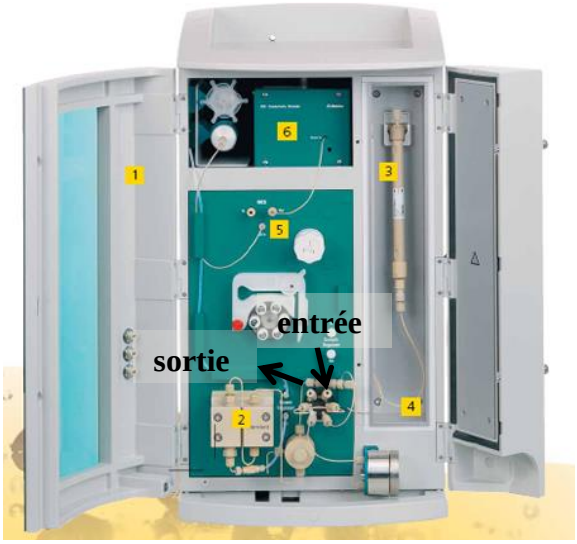


Photo de l'appareil Methrom 881

L'appareil dispose d'une pompe (2) permettant la circulation de l'échantillon dans la colonne (3). Dans notre cas d'étude, la colonne est d'abord pré-conditionnée à 40°C pendant 2 heures. Ce temps permet de fixer le débit circulant dans la colonne à 1 mL/min et la pression à 10 bar. Le détecteur (6) est placé en sortie de colonne numérise le signal, la conductivité est transmise directement au logiciel pilotant l'appareil.

Pour une analyse multi cation K, Na et Cs, un étalonnage est réalisé à l'aide d'un standart multication contenant 10 mg/L de K et Ni, et un standard de 1000 mg/L contenant uniquement du Cs. L'étalonnage est effectué dans l'eau pure. Le temps d'analyse par

échantillon est fixé à 20 min. Ce temps est nécessaire à ce que tous les éléments puissent sortir de la colonne par rapport à leur temps de rétention :

Temps de rétention des éléments Na K et Cs

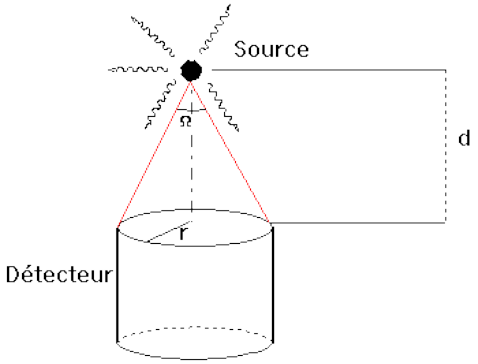
Elément	Na	K	Cs
Temps de rétention (min)	4.8 min	9.3 min	13.1 min

Avec METROSEP C3 250/4.0 DEBIT:1ml/min T°:40°C Eluant eau/ HNO_3 à 3mM.

- **4.3. Scintillation γ**

Les spectromètres conventionnels sont à base de semi-conducteur, généralement au germanium "hyperpur" (GeHP), de type coaxial ou plan. Leur usage métrologique nécessite des détecteurs étalonnés en rendement avec des incertitudes de l'ordre de 1 % ou mieux.

L'étalonnage des détecteurs est classiquement réalisé avec des sources radioactives étalonnées en activité.



Détermination expérimentale : Avec une source de référence (ponctuelle) constituée du dépôt d'un radionucléide, situé à une distance d du cristal de détection, on enregistre un spectre pendant une durée d'acquisition t.

Pour chaque énergie E émise par la source, on observe dans le spectre un pic dont la surface N(E) est proportionnelle au nombre de photons émis par la source et au rendement du détecteur pour l'énergie considérée.

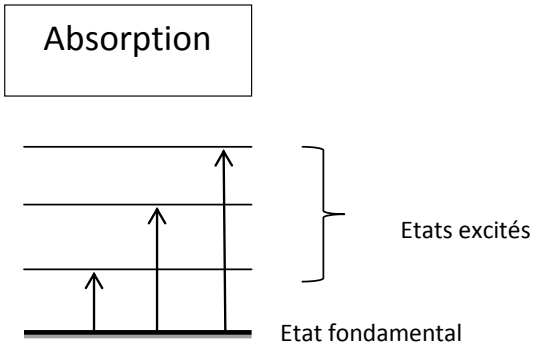
- **4.4. Spectrométrie Absorption Atomique ou Emission de flamme**

Ces deux techniques sont disponibles via l'appareil PERKIN ELMER disponible au laboratoire. Le principe des deux méthodes est expliqué dans ce qui suit.

a) Absorption Atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie. Cette méthode d'analyse élémentaire nécessite que les éléments à doser soient transformés à l'état d'atomes libres (atomisation). Pour cela l'échantillon est aspiré dans une flamme pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient

détruites. Dans ces conditions une partie des atomes reste dans l'état d'énergie fondamental, l'autre partie étant à l'état excité.
Les atomes libres qui se trouvent à l'état fondamental peuvent alors absorber des photons permettant le passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à l'autre. Pour cela, compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, les photons doivent posséder exactement l'énergie nécessaire pour permettre le passage d'un état à l'autre. Ces énergies sont caractéristiques de chaque espèce et sont liées à la fréquence ν ou à la longueur d'onde λ des photons par la loi $E= h.\nu$ ou $E= h/\lambda$ où h est la constante de Plank qui est égale à $6{,}62606957\times10^{-34}$ J.s.



Absorption de photons

Le principe de la mesure consiste à éclairer les atomes par une source lumineuse composée des longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément à doser. Les atomes, en fonction de leur concentration, vont absorber une partie plus ou moins importante de cette lumière pour passer à leur état excité. La comparaison des intensités lumineuses incidente et sortante permet de déduire, grâce à un étalonnage préalable, la concentration de l'élément à doser.
La figure ci-dessous schématise le principe du spectromètre d'absorption atomique destiné à faire ces mesures. Les différents éléments sont décrits par la suite.

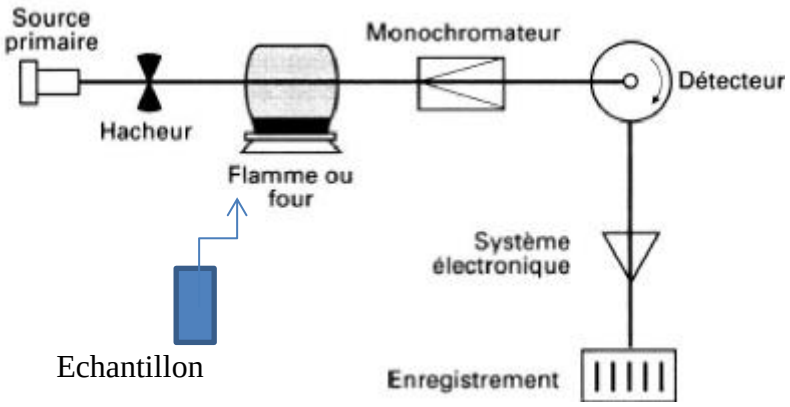
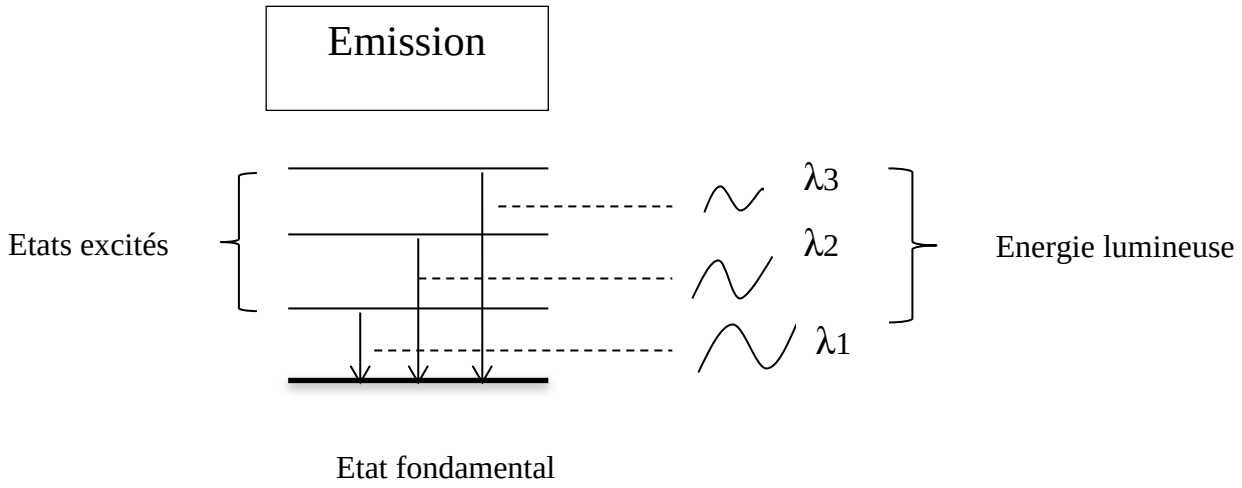


Schéma de principe de la spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée dans les cas de matrices chargées en sels dans lesquelles certains éléments peuvent interférer avec le césium. Cette méthode nécessite un étalonnage.

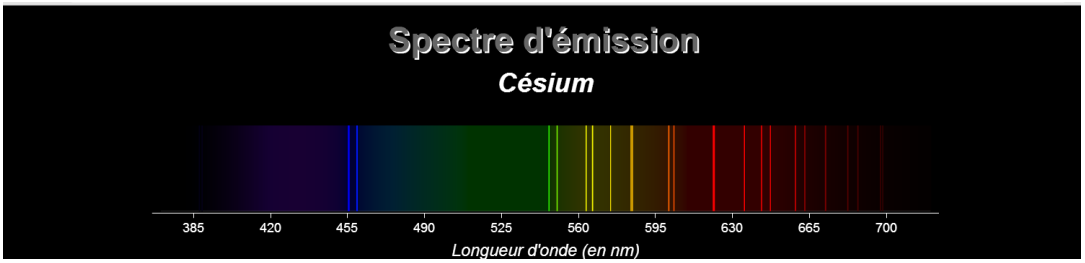
b) Emission de flamme

L'émission de flamme, repose sur l'émission lumineuse générée par des atomes initialement excités par une flamme et porté à une température de 2000 à 3000 °C qui repassent à l'état fondamental. Le spectre obtenu est caractéristique de l'atome dosé.
Cette technique utilise ainsi la partie des atomes portés à leur état excité dans la flamme, contrairement à l'absorption atomique qui utilise les atomes restés à leur état fondamental.



Emission de photons

La figure ci-dessous donne, à titre d'illustration le spectre d'émission du Césium dans la plage de **lumière visible**. On voit que les raies caractéristiques sont plus ou moins intenses. Selon la raie choisie, la mesure peut dont être plus ou moins sensible. Il est à noter que d'autre raies caractéristiques sont émises dans le **proche infra-rouge notamment celle à 852,12 nm** qui est la raie la plus sensible pour le césium.



Spectre d'émission du Césium dans le visible

c) Choix du mode absorption ou émission pour l'analyse du Cs

Des tests de répétabilités ont été effectués sur cet appareil dans les deux modes. Ces tests ont été menés sur différentes matrices contenant du Cs allant d'une simple eau pure acidifiée à une eau douce (même eau douce qu'utilisée pour les expériences au cours de cette thèse). Un tableau récapitulatif est reporté en D'après ces résultats il est possible d'utiliser l'émission dans tous les cas mais il est conseillé d'utiliser l'absorption quand cela est possible et notamment pour les concentrations élevées. En effet cette méthode permet d'une part de moins diluer l'échantillon (et donc de diminuer les incertitudes liées à la dilution) et, d'autre part, de s'affranchir d'éventuelles interférences pour des échantillons qui ne contiendrait pas

que du césium. Par contre, si les concentrations sont basses ou si la matrice ne permet pas d'avoir assez de sensibilité, il faudra choisir le mode émission.

Tableau récapitulatif des essais de répétabilité lors de l'utilisation de l'Absorption ou de l'Emission. Les concentrations font références à des concentrations en Cs.

Matrice	Absorption				Emission			
Eau Evian	<1ppm	Non	>1ppm	Non	<1ppm	Oui	>1ppm	Oui
$NaNO_3$ 10^{-2}M	<1ppm	Non	>1ppm	Oui	<1ppm	Oui	>1ppm	Oui
HNO_3 + KCl	<1ppm	Non	>1ppm	Oui	<1ppm	Oui	>1ppm	Oui

L'étalonnage réalisé avant le passage des échantillons est réalisé en prenant en compte la matrice des échantillons. Pour analyser une série d'échantillon contenant du Cs en matrice $NaNO_3$ 10^{-2} M, la gamme d'étalonnage sera faite dans du NaNO3 10^{-2}M.

Annexe 5: Calcul des coefficients de sélectivité pour le T35

- **5.1. A partir des résultats de l'isotherme à pH 7**

Calculés avec CHESS		Concentrations en ions dans le solide				Fractions molaires			Coefficients de sélectivité à partir de la formule de Vanselow			Déduit des propriétés additives
γ^{+}	γ^{2+}	$\overline{[T]}$ mol/l	$\overline{[Ni^{2+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^{+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Cs^{+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_{K}}$	$\overline{X_{Ni}}$	$K_{v,s}^{K/Cs}$	$K_{v,s}^{Ni/Cs}$	$K_{v,s}^{K/Ni}$	$K_{v,s}^{K/Ni}$
0,989	0,957	1,96E-04	2,46E-05	9,74E-05	7,44E-05	0,379	0,496	0,125	1034	703415502	1,52E-03	1,52E-03
0,983	0,934	2,48E-04	9,28E-06	4,13E-05	1,98E-04	0,797	0,166	0,037	26	442521	1,46E-03	1,48E-03
0,977	0,913	2,37E-04	4,17E-06	2,71E-05	2,05E-04	0,868	0,114	0,018	7	33261	1,37E-03	1,40E-03
0,969	0,882	2,49E-04	3,07E-06	1,02E-05	2,35E-04	0,946	0,041	0,012	8	6247	8,70E-03	9,06E-03
0,962	0,857	2,20E-04	0,00E+00	1,04E-05	2,10E-04	0,953	0,047	0,000	4	-	-	-

$\overline{X_{Cs}}$	$\log(K_v^{K/Cs})$	$\log(K_v^{Ni/Cs})$	$\log(K_v^{K/Ni})$
0,379	3,01	8,67	-2,65
0,797	1,41	5,31	-2,50
0,868	0,83	3,97	-2,31
0,946	0,88	3,14	-1,41
0,953	0,57	2,75	-1,63

Calcul des concentrations en ions dans le solide avec [solide]=1 g/L:

$$\overline{[Ni^{2+}]_{eq}} = [Ni^{2+}]_{Qmax} - [Ni^{2+}]_{eq}$$

$$\overline{[K^{+}]_{eq}} = [K^{+}]_{Qmax} - [K^{+}]_{eq}$$

$$\overline{[Cs^{+}]_{eq}} = [Cs^{+}]_{0} - [Cs^{+}]_{eq}$$

Avec $[Ni^{2+}]_{Qmax} = 0.026\ mmol/L$, $[K^{+}]_{Qmax} = 0.177 mmol/l$ et $[Cs^{+}]_{0} = 0 - 1.12\ mmol/L$

Et $\overline{[T]} = \overline{[Ni^{2+}]_{eq}} + \overline{[K^{+}]_{eq}} + \overline{[Cs^{+}]_{eq}}$

- **5.2. A partir des résultats de l'expérience de sorption en présence de K^+ et $[Cs^+]_0$ = 10 mg/L**

Données expérimentales					Concentration en ions dans le solide			Fractions molaires			Coefficient de sélectivité		Calculés avec CHESS	
$[K^+]_0$ mol/L	$[Cs^+]_0$ mol/L	$[Ni^{2+}]_{eq}$ mol/L	$[K^+]_{eq}$ mol/L	$[Cs^+]_{eq}$ mol/L	$\overline{[Ni^{2+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_K}$	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_{Ni}}$	$K_v^{K/Cs}$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$	γ^+	γ^{2+}
0.1	7.52E-05	2.33E-05	0.10	8.87E-06	1.11E-05	1.57E-04	6.63E-05	0.67	0.28	0.05	4957	3.70	0.796	0.341
0.3	7.52E-05	2.79E-05	0.30	1.42E-05	6.47E-06	1.72E-04	6.10E-05	0.72	0.25	0.03	7476	3.87	0.796	0.341
0.5	7.52E-05	3.19E-05	0.49	1.75E-05	2.56E-06	1.83E-04	5.76E-05	0.75	0.24	0.01	8691	3.94	0.796	0.341
0.6	7.52E-05	3.13E-05	0.65	1.93E-05	3.07E-06	1.84E-04	5.58E-05	0.76	0.23	0.01	10241	4.01	0.751	0.206
0.8	7.52E-05	3.05E-05	0.82	2.43E-05	3.92E-06	1.95E-04	5.08E-05	0.77	0.21	0.02	9178	3.96	0.751	0.206
0.99	7.52E-05	3.44E-05	1.07	2.42E-05	0.00E+00	1.57E-04	5.10E-05	0.79	0.21	0.00	11549	4.06	0.751	0.206

- **5.3 A partir des résultats de sorption en milieu radioactif en présence de K^+**

Données expérimentales			Concentration dans le solide		Fraction molaire	Coefficient de sélectivité	
$[K^+]_0$ mol/L	$[Cs^+]_0$ mol/L	$[Cs^+]_f$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$K_{v,s}^{K/Cs}$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$
1,26E-03	1,13E-07	1,67E-10	1,13E-07	1.77E-05	5,75E-04	4715	3,67

- **5.4 : Isothermes de sorption de Na^+**

Concentrations dans le solide			Fractions molaires			Coefficient de sélectivité	
$\overline{[Na^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Nt^{2+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Na}}$	$\overline{X_K}$	$\overline{X_{Nt}}$	$K_{v,s}^{K/Na}$	$\log(K_{v,s}^{K/Na})$
2,99E-02	1,34E-04	2,06E-05	0,00E+00	8,66E-01	1,34E-01	-	-
3,22E-02	1,23E-04	2,13E-05	1,71E-01	7,07E-01	1,22E-01	4,96E-02	-1,30
1,80E-01	1,24E-04	2,12E-05	1,82E-01	6,99E-01	1,19E-01	2,87E-02	-1,54
1,93E-01	1,06E-04	2,08E-05	5,86E-01	3,46E-01	6,77E-02	5,68E-02	-1,25

Annexe 6 : Fichier d'entrée type de la modélisation de l'isotherme à pH 10 pour le T35

```
# Geometry and hydrogeology
# -------------------------
domain = 0,0 0.001,0 0.001,0.001 0,0.001 m

zone termoxid35 {
  geometry = rectangle 0.0005,0.0005,0.001,0.001 m, nodes = 2,1
  geochem = termoxid35
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 1
  temperature = 25 C
}

# Geochemistry
# ------------
unit termoxid35 {
  pH = 7
  mineral T35 = 1 g/l
  act K[+] = 2e-5
  act Ni[2+] = 0.4e-8
  mineral Cs-source = 2.16 mmol/l #Dissolution d'une source de Cs
  mineral NaOH-source = 0.28 mmol/l #Dissolution rapide de NaOH pour
fixer le pH
}
database = ../tdb/full-11sites.tdb
exclude colloids, minerals
include Ni(OH)2

define mineral Cs-source {
  composition = 1 Cs[+], 1 NO3[-]
  logK = -100
  kinetics {
    rate = -2e-9 mol/m2/s
    surface = 1 m2/l
    y-term, species = Cs-source
  }
}

define mineral NaOH-source {
  composition = 1 Na[+], 1 H2O, -1 H[+]
  logK = -100
  kinetics {
    rate = -1e-4 mol/m2/s
    surface = 1 m2/l
```

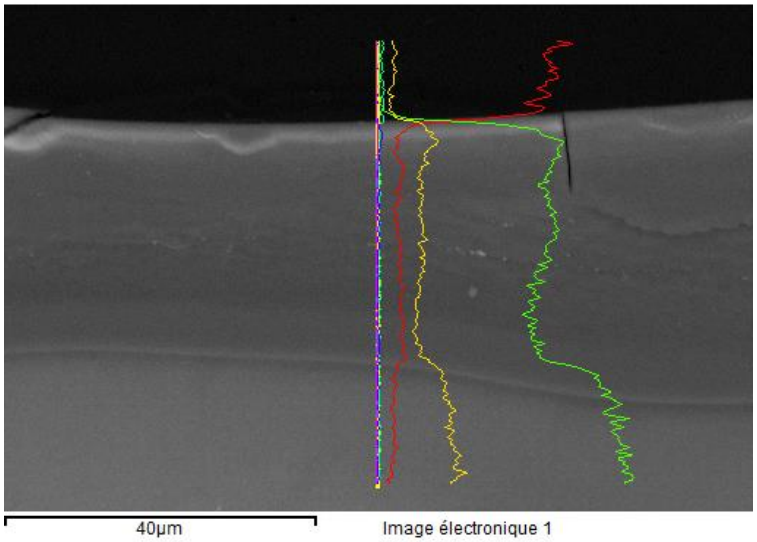
```
    y-term, species = NaOH-source
  }
}

# Simulation parameters
# ---------------------
duration = 15 d
timestep = variable {
  start = 1 s
  maximum = 100 s
}

# Output specifications
# ---------------------
output = iso-ph10-full-11sites
samples = 2000
verbose = enabled

select Cs-source in mol/l
select aqueous{K[+]}, fixed{K[+]} in mol/l
select aqueous{Cs[+]}, fixed{Cs[+]} in mol/l
select aqueous{Ni[2+]}, fixed{Ni[2+]} in mol/l
select pH
select minerals in mol/l
```

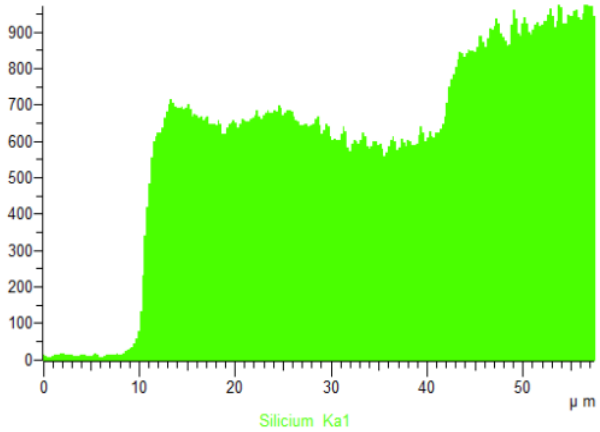
Annexe 7 : Spectre EDX sur une section polie de S202

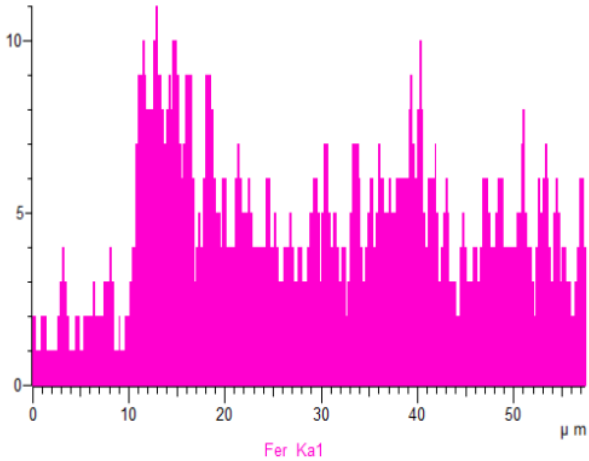
Rouge : C

Vert : Si

Jaune : O







Annexe 8 : Calcul des coefficients de sélectivité pour le S202

- **8.1. A partir des résultats de l'isotherme à pH 7**

Concentrations en ions dans le solide		Fractions molaires		Coefficients de sélectivité à partir de la formule de Vanselow
$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_K}$	$K_{v,s}^{K/Cs}$
3,08E-05	1,90E-04	0,664	0,335	15,6
1,62E-05	2,05E-04	0,735	0,264	5,48
7,74E-06	2,42E-04	0,870	0,130	4,65

Avec $\overline{X_K} = 1 - \overline{X_{Cs}}$ puisque tout le K^+ initialement présent dans le matériau peut s'échanger et CEC=0.286 mmol/g et en négligeant l'effet du proton.

- **8.2. A partir des résultats de l'isotherme à pH 9**

Concentrations en ions dans le solide		Fractions molaires		Coefficients de sélectivité à partir de la formule de Vanselow
$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_K}$	$K_{v,s}^{K/Cs}$
6,70E-05	2,07E-04	0,725	0,234	32,35
5,57E-05	2,30E-04	0,806	0,195	7,33
3,34E-05	2,70E-04	0,942	0,117	4,81

- **8.3. Tableau de résultats pour l'échange K↔Cs en eau pure**

	Eau pure pH 7		Eau pure pH 9	
	$\overline{X_{Cs}}$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$	$\overline{X_{Cs}}$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$
Essais avec ^{137}Cs	0,000410	3,71	0,725	1,51
	0,665	1,19	0,806	0,87
	0,735	0,74	0,942	0,68
	0,870	0,67		

- **8.4. Calcul des coefficients de sélectivité Na↔Cs et K↔Na**

Concentrations en solution			Concentrations en phase solide			Fractions molaires dans le solide			Coefficients de sélectivité		
$[Na^+]_{eq}$ mol/L	$[K^+]_{eq}$ mol/L	$[Cs^+]_{eq}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Na^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_K}$	$\overline{X_{Na}}$	$log(K_{v,s}^{K/Cs})$	$log(K_{v,s}^{K/Na})$	$log(K_{v,s}^{Na/Cs})$
0,097	2,70E-04	1,05E-07	3,97E-05	1,63E-05	2,30E-04	0,139	0,057	0,804	3,88	-1,32	5,20
0,192	2,31E-04	1,95E-07	3,97E-05	5,47E-05	1,92E-04	0,139	0,191	0,670	3,04	-2,27	5,31
0,292	2,24E-04	2,75E-07	3,96E-05	6,23E-05	1,84E-04	0,138	0,218	0,644	2,84	-2,52	5,36
0,387	2,24E-04	3,51E-07	3,95E-05	6,23E-05	1,84E-04	0,138	0,218	0,644	2,74	-2,63	5,37
0,478	2,36E-04	4,55E-07	3,94E-05	4,96E-05	1,97E-04	0,138	0,173	0,689	2,75	-2,57	5,32

- **8.5. Calculs des coefficients de sélectivité Mg↔Cs et K↔Mg**

Coefficients d'activité selon le modèle de Davis		Concentrations en solution			Concentrations en phase solide				Fractions molaires dans le solide		
γ^{+}	γ^{2+}	$(Mg^{2+})_{eq}$ mol/L	$(K^{+})_{eq}$ mol/L	$(Cs^{+})_{eq}$ mol/L	$\overline{[Cs^{+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[K^{+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[Mg^{2+}]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[T]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_{Mg}}$	$\overline{X_{K}}$
0,789	0,942	7,14E-04	1,48E-04	3,19E-08	3,76E-05	7,90E-05	8,47E-05	2,01E-04	0,187	0,421	0,392
0,614	0,885	2,93E-03	1,41E-04	4,33E-08	3,75E-05	7,69E-05	8,58E-05	2,00E-04	0,188	0,428	0,384
0,532	0,854	4,82E-03	1,39E-04	4,49E-08	3,75E-05	7,33E-05	8,76E-05	1,98E-04	0,189	0,441	0,370
0,336	0,761	1,60E-02	1,62E-04	6,58E-08	3,75E-05	2,37E-05	1,12E-04	1,74E-04	0,216	0,647	0,137

Suite du tableau :

Coefficients de sélectivité calculés selon le formalisme de Vanselow		
$\log(K_{v,s}^{Mg/Cs})$	$\log(K_{v,s}^{K/Mg})$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$
10,7	-4,08	3,34
11,1	-4,71	3,20
11,3	-4,89	3,20
11,4	-4,25	3,59

Avec $\overline{[Mg^{2+}]_{eq}} = \frac{CEC-(\overline{[K^{+}]_{eq}}+\overline{[Cs^{+}]_{eq}})}{2}$ en mol/L

Et $\overline{[T]_{eq}} = \overline{[Mg^{2+}]_{eq}} + \overline{[K^{+}]_{eq}} + \overline{[Cs^{+}]_{eq}}$ en mol/L

- **8.6. Calculs des coefficients de sélectivité K↔Cs et K↔Na à partir de l'isotherme réalisée en eau de mer**

Coefficients d'activité selon le modèle B-dot	
Elément	**γ**
Na^+	0.67
K^+	0.63
Mg^{2+}	0.31
Ca^{2+}	0.24
Cs^+	0.59

Concentrations en solution			Concentrations en phase solide	Fractions molaires dans le solide		
$(Na^+)_{eq}$ mol/L	$(K^+)_{eq}$ mol/L	$(Cs^+)_{eq}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_{Na}}$	$\overline{X_K}$
0,321	6,88E-03	6,24E-10	9,67E-08	4,28E-04	0.316	0,677
0,321	6,88E-03	2,53E-07	2,23E-05	0,0988	0,316	0,677
0,321	6,88E-03	4,40E-05	1,53E-04	0,535	0,020	0,446
0,321	6,88E-03	1,27E-04	1,64E-04	0,573	0,007	0,420
0,321	6,88E-03	3,30E-04	1,98E-04	0,694	0,003	0,303
0,321	6,88E-03	1,22E-03	2,11E-04	0,736	0,001	0,263

Coefficients de sélectivité calculés selon le formalisme de Vanselow	
$\log(K_{v,s}^{K/Na})$	$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$
-2,00	3,84
-2,00	3,60
-3,03	2,27
-3,43	1,87
-3,62	1,68
-4,10	1,20

- **8.7. Calcul des coefficients de sélectivité K↔C, K↔Na, K↔Mg et K↔Ca à partir du point de sorption réalisé dans l'eau douce pour une faible concentration en Cs^+**

Concentrations en solution					Concentrations en ions en phase solide		Fractions molaires en phase solide				
$(Na^+)_{eq}$ mol/L	$(Ca^{2+})_{eq}$ mol/L	$(Cs^+)_{eq}$ mol/L	$(Mg^+)_{eq}$ mol/L	$(K^+)_{eq}$ mol/L	$\overline{[Cs^+]_{eq}}$ mol/L	$\overline{[T]_{eq}}$ mol/L	$\overline{X_{Cs}}$	$\overline{X_{Mg}}$	$\overline{X_K}$	$\overline{X_{Ca}}$	$\overline{X_{Na}}$
2,87E-04	1,28E-03	3,35E-08	7,81E-04	3,13E-04	2,32E-05	2,13E-04	0,109	0,108	0,475	0,273	0,0347

$\log(K_{v,s}^{K/Cs})$	$\log(K_{v,s}^{K/Mg})$	$\log(K_{v,s}^{K/Ca})$
3,33	-4,22	-4,03

Coefficients d'activité selon le modèle de Davies	
Elément	**γ**
Na^+	0.91
K^+	0.91
Mg^{2+}	0.68
Ca^{2+}	0.68

Annexe 9 : Fichier HYTEC pour la modélisation en colonne de l'expérience C4 sur le S202

```
# Geometry and hydrogeology
# -------------------------
domain = 0,0 0.05,0 0.05,0.01 0,0.01 m

flow-regime = stationary

zone S202 {
  geometry = rectangle 0.025,0.005,0.05,0.01 m, nodes = 50,1
  geochem = solution
  permeability = 1e-6 m/s
  storage = 1e-4
  dispersivity = 1e-3 m
  diffusion-coeff = 2e-9 m2/s
  porosity = 0.60
  block-matrix {
#    block-size = 90e-6 m
    block-size = 27e-6 m
    geochem = S202
    diffusion-coeff = 1e-9 m2/s
    porosity = 0.17
  }
}
boundary injection {
  coordinates = 0,0 0,0.01 m
  flow-condition = constant-flow at 5.55e-4,0 m/s # Udarcy=2 m/h
  transport-condition = flux using injection
}

boundary out {
  coordinates = 0.05,0 0.05,0.01 m
  flow-condition = constant-head at 0 m
}

# Geochemistry
# ------------
unit S202 {
  mineral s202 = 4 kg/l
  tot K[+] = 1e-20 mol/l
  tot Cs[+] = 1e-20 mol/l
  tot Na[+] = 1e-20 mmol/l
  tot NO3[-] = 1e-10 mmol/l
  tot Ca[2+] = 1e-10 mmol/l
  tot Mg[2+] = 1e-10 mmol/l
  tot Cl[-] = 1e-10 mmol/l
```

```
  tot SO4[2-] = 1e-10 mmol/l
}

unit solution {
  tot K[+] = 1.11 mg/l
  tot HCO3[-] = 40 mg/l
  tot Mg[2+] = 28.25 mg/l
  tot Ca[2+] = 74.7 mg/l
  tot SO4[2-] = 12.6 mg/l
  tot Cl[-] = 6.8 mg/l
  tot NO3[-] = 3.7 mg/l
  tot Na[+] = 7.28 mg/l
  fug CO2(g) = 0.0004

balance on SO4[2-]
}

unit injection {
  tot Cs[+] = 66.41 mg/l
  tot K[+] = 1.11 mg/l
  tot HCO3[-] = 40 mg/l
  tot Mg[2+] = 28.25 mg/l
  tot Ca[2+] = 74.7 mg/l
  tot SO4[2-] = 12.6 mg/l
  tot Cl[-] = 6.8 mg/l
  tot NO3[-] = 3.7 mg/l
  tot Na[+] = 7.28 mg/l
  fug CO2(g) = 0.0004

balance on SO4[2-]

}

database = ../tdb/chess_s202_full188.tdb
exclude colloids, minerals


# Simulation parameters
# ---------------------
duration = 8 h
timestep = variable {
  start = 1 s
  maximum = 20 s
  courant-factor = 50
}

# Output specifications
# ---------------------
```

```
output = col_s202_evian_c4-dp
sample = 1000
verbose = enabled

select x-flowrate, y-flowrate in m/h
select pH
select aqueous{K[+]}, fixed{K[+]} in mol/l
select aqueous{Cs[+]}, fixed{Cs[+]} in mol/l
```

Annexe 10 : Analogie paramètres physiques et paramètres de modélisation HYTEC et OPTIPUR

Les paramètres d'entrée dans les modèles sont à adapter par rapport à notre système d'étude. L'analogie avec les termes physiques de ce flux diffusif, et ceux entrés dans la modélisation pour HYTEC et OPTIPUR est reportée dans le tableau ci-après.

Paramètres physiques transposés dans HYTEC et OPTIPUR

Analogie	Paramètres physiques	Paramètres dans HYTEC	Paramètres dans OPTIPUR
Surface spécifique	$a_{spé}$	$4/L$	$6/d_p$
Coefficient de diffusion dans le grain	${D_e}^i$	$D_p^{II} = \frac{{D_e}^{II}}{\varepsilon_{II}}$	
Distance de la zone d'échange	δ	L/2	
Coefficient de transfert de masse	$\frac{{D_e}^i}{\delta}$		k

Dans HYTEC, c'est le coefficient de diffusion de pore D_p qu'il faut renseigner. Il est lié au coefficient de diffusion effectif de selon : $D_p^{II} = \frac{{D_e}^{II}}{\varepsilon_{II}}$.

Si l'on définit L en fonction de la surface spécifique ($L = 4/a_{spé}$) et pour une valeur ${D_e}^i$ fixée, alors la distance δ pourra être calculée selon l'équation suivante :

$$\boldsymbol{{D_e}^{II} = {D_e}^i \frac{L/2}{\delta}}$$

Propriétés physico-chimiques et modélisation

du fonctionnement en colonne d'adsorbants minéraux sélectifs du Cs

RESUME :
Suite à la catastrophe nucléaire de Fukushima Dai-Ichi, des milliers de tonnes d'eau douce et d'eau de mer ont été utilisées pour le refroidissement des réacteurs ou contaminées du fait des infiltrations souterraines. La décontamination de ces eaux est rendue difficile par la présence d'autres cations (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) présents naturellement dans ces eaux. Un procédé de décontamination en colonne garnie de deux types adsorbants minéraux, le TERMOXID 35 et le SORBMATECH® 202, a été étudié dans ce contexte. Le premier est un adsorbant commercial constitué du ferrocyanure mixte K/Ni imprégnés sur une matrice solide $Zr(OH)_4$. Le second, synthétisé au CEA, est composé de ferrocyanure K/Cu imprégnés sur une matrice solide SiO_2. Ces deux matériaux se sont révélés extrêmement efficaces pour décontaminer le Cs dans l'eau de mer avec des $K_{d,Cs}$ de l'ordre de 10^5 mL/g.

Les études menées en batch dans différentes solutions (eau pure, eau douce et eau de mer) ont permis de mettre en évidence les cinétiques de sorption ainsi que les mécanismes d'échange d'ions responsables de la sorption du Cs^+ en tenant compte des effets compétitifs des cations des eaux naturelles. La modélisation des batchs a été menée avec le code géochimique CHESS en prenant en compte ces effets compétitifs selon le formalisme de Vanselow et les coefficients de sélectivité en constituant une base de données thermodynamiques spécifique. Les performances de ces matériaux ont ensuite été testées en colonne. Les paramètres opératoires tels que la vitesse de Darcy et le ratio H/D ont été étudiés pour définir les conditions de bon fonctionnement de ce procédé. Le T35 s'est révélé être moins performant du fait notamment de la diffusion lente du Cs dans les pores de ce matériau. Le S202 s'est révélé être un bon candidat pour l'application de forts débits de traitement. Les courbes de percée ainsi obtenues dans l'eau douce ont par ailleurs fait l'objet de modélisation avec les codes de transport réactif HYTEC et OPTIPUR couplés à la base CHESS de données thermodynamiques. Cette démarche permettra de mieux dimensionner les unités de décontamination définies par l'exploitant.

Mots clés : décontamination du Cs, échangeur d'ions, ferrocyanures, modélisation, HYTEC, OPTIPUR

Cs-selective mineral adsorbents in columns : physico-chemical properties and modeling

ABSTRACT:
Following the nuclear disaster in Fukushima Dai-Ichi, thousands of tons of fresh water and seawater were used for cooling the reactors or contaminated as a result of groundwater seepage. Decontamination of these waters is complicated by the presence of other cations (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) naturally present in these waters. Decontamination process in columns packed was studied in this context with two types of mineral adsorbents: the TERMOXID 35 and the SORBMATECH® 202. The first one is a commercial adsorbent and consists of mixed ferrocyanide K/Ni impregnated over a solid matrix $Zr(OH)_4$. The second one was synthesized in CEA and is composed of ferrocyanide K/Cu impregnated over a solid matrix SiO_2. Both materials have shown a high efficiency for Cs decontamination in seawater with $K_{d,Cs}$ of about 10^5 mL/g.

Batch studies conducted in different solutions (pure water, fresh water and seawater) allowed determining sorption kinetics and ion exchange mechanisms responsible for the sorption of Cs^+, taking into account competitive effects of the natural water cations (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Modelling of batchs was performed with the geochemical code CHESS considering competitive effects according to the Vanselow formalism and selectivity coefficients, developing a specific thermodynamic database. The performances of these materials were then tested in column. The operating parameters such as Darcy's velocity and the H/D ratio were studied for a proper functioning of this process. The T35 has proven to be less efficient mainly because of the slow diffusion of Cs in the pores of the material. The S202 has proven to be a good candidate for the application of high flow rates. The breakthrough curves obtained in fresh water have been modelled with the reactive transport codes HYTEC and OPTIPUR using the CHESS thermodynamic database. This approach will eventually help to support the design of a decontamination unit by the operator.

Keywords : Cs decontamination, ion exchanger, ferrocyanides, modeling, HYTEC, OPTIPUR

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY