DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

www.cea.fr

TRAITEMENT DES SURFACES SOLIDES PAR GELS OU MOUSSES AVANT DÉMANTÈLEMENT : UNE PHYSICOCHIMIE AUX INTERFACES

Sylvain FAURE (CEA)
Marc MESSALIER (AREVA)

SÉMINAIRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

9 octobre 2014

LE TRAITEMENT DES SURFACES SOLIDES RADIOCONTAMINÉES

Trois types de traitements sont appliqués sur des surfaces avant démantèlement afin de détecter/localiser la contamination, la fixer et/ou l'éliminer (décontamination).

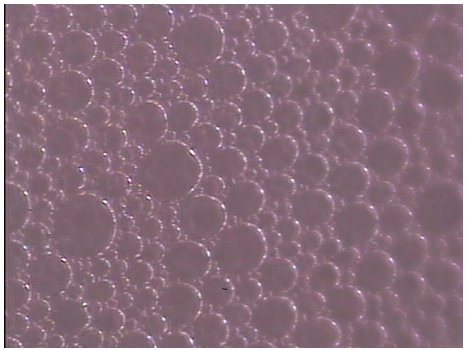
Objectifs du traitement:	Principales techniques utilisées (non exhaustif)	Principales limitations des techniques
Détection et localisation de la contamination radiologique surfacique	Contaminamètres portatifs pour contamination béta et gamma	Technologie dosante pas toujours précise
	Contaminamètres portatifs pour contamination alpha	Détection difficile (positionnement au contact de la source)
	Imagerie – gamma et alpha caméras	Technologies coûteuses (gamma caméra) et difficiles à mettre en œuvre
Fixation de la contamination	Peinture pelable Gel fixatif type FIXAPRO	Technologie satisfaisante (château de transport) Possibilité de fixatifs (pas toujours adaptés) pour les sols en cas d'accidents
Décontamination surfacique	Mécaniques : Sablage, grenaillage, érosion (béton) Chimiques : Bains ou circulations de liquides **Pulvérisation de liquides, de gels, de mousses** Electrochimiques Laser	Gestion des poussières, re-dissémination de la contamination Volumes mis en jeux (gestion des effluents secondaires) Solution électrolytiques difficiles à gérer Aérosolisation des métaux, redéposition

Besoins R&D de techniques peu couteuses, rapides, facilement déployables et réduisant le volume de déchets générés sur le terrain

EXEMPLES DE TRAITEMENT INNOVANT PAR GEL OU MOUSSE

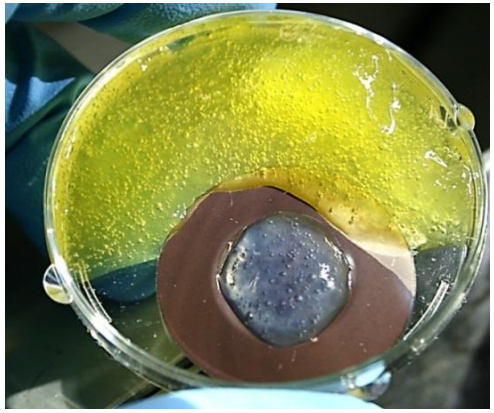
Le traitement par gels/mousses (fluide complexe) consiste à déposer **<u>au contact de la surface du matériau</u> à démanteler un film de gel ou de la mousse pour :**

GEL



MOUSSE

Détecter/localiser grâce à l'emploi d'un film de gel



Décontaminer par pulvérisation de gels aspirables

Décontaminer par remplissage avec des mousses (Cuves, GV)

Sommaire

A- Gels à révélateurs chimiques pour la détection / localisation de la contamination surfacique

- Enjeux sur le révélateur/le système gélifiant

B- Gels de décontamination auto-séchants et fracturants pour les grandes surfaces planes (métaux, bétons…)

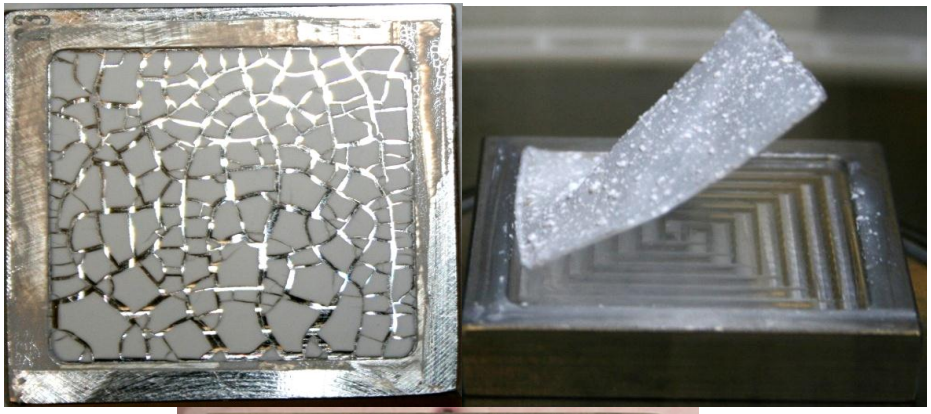
- Influence de tensioactifs
- Rôle d'additifs polymères

C- Mousses gélifiées utilisées en remplissage statique pour la décontamination de grands volumes de forme complexe

- Mousse stabilisée par polymère hydrosoluble
- Mousses à particules

Contexte industriel et objectifs des gels de révélation

Présence de contamination → Nécessité d'utiliser et/ou de développer des techniques de détection → **Nouveau gel de détection changeant de couleur dans le spectre visible**



- **Séchage, fracturation ou délamination**
- **Récupération par aspiration de paillettes ou film pelable ou film essuyable selon la formulation**

Avantages :

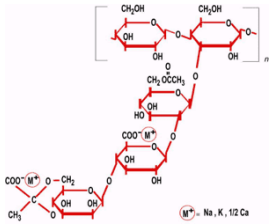
➢ **Facilité d'utilisation, faible coût, détection localisée, récupération des résidus contaminés par aspiration (paillettes délaminées) ou par essuyage (film pelable).**

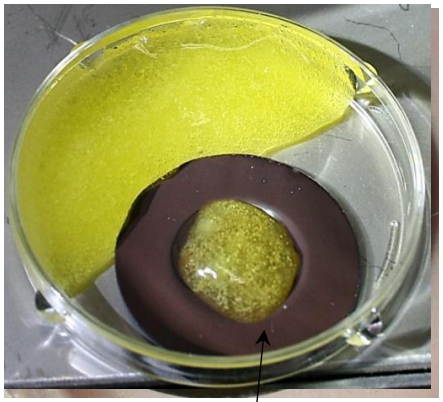
DÉTECTION D'UNE TACHE PuO_2 PAR OXYDATION DU COMPLEXE XO-Fe (II)

Protocole tache surfacique :

- **$[Xylénol\ Orange]_0$= 6. 10^{-5} mol/L**
- **$[Fe^{2+}]_0$= 4. 10-4 mol/L**
- **$[H_2SO_4]$= 2,5 10.-2 mol/L**
- **[Xanthane]= 20 $g.L^{-1}$**

- **Tache fixée inerte de PuO_2 ≈ 6 nmoles.cm^{-2}; $Activité_0$ ≈ 3720 Bq.**
- **Boite de Pétri fermée pour limiter le séchage du film de gel.**



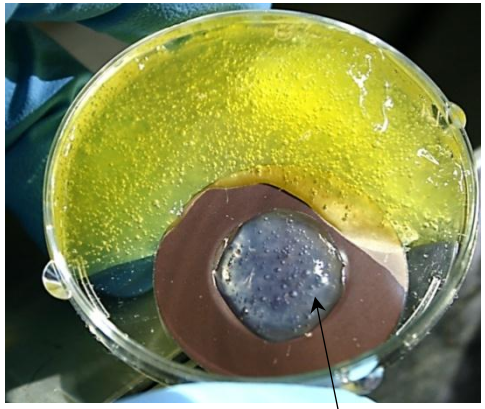


t_0

e_{gel} ≈ 6 mm étalée sur la contamination

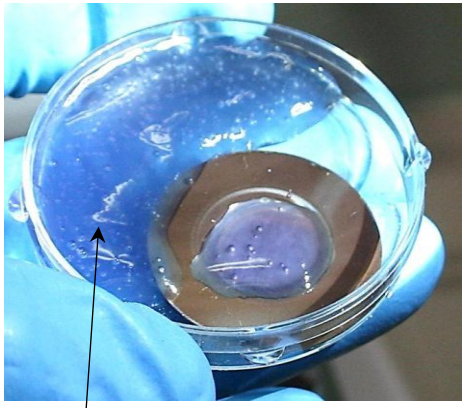
t_1=8h

Apparition de taches bleues. Dépôt non homogène



t_2=23h

Oxydation du composé Xo-Fe^{2+} en Xo-Fe^{3+}, diffusion du complexe au sein du gel.

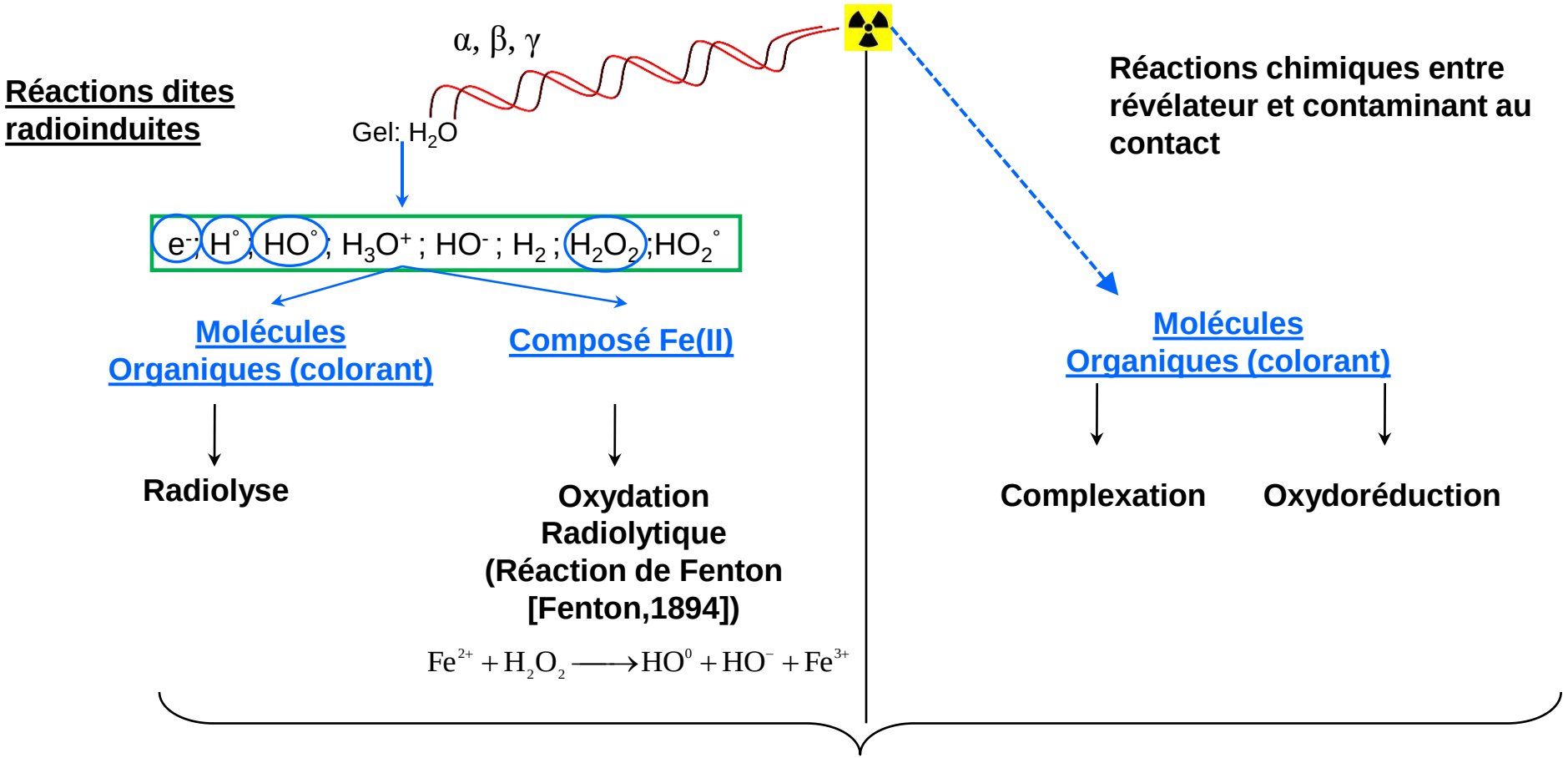


t_3=1 mois

Oxydation naturelle du gel de référence.

- **Détection d'une tache de PuO_2 (fixée) par oxydation radio-induite de Xo-Fe(II). t_r= 23 h.**
- **Essai réalisé aussi sur tache de Cs137, détection par le rayonnement béta**
- **Perspective: Camera spectrale, détection du changement de couleur du gel par imagerie spectrophotométrie (3D)**

Enjeux sur la formulation du gel: choix du couple révélateur/gélifiant



Changement de couleur souhaité dans le domaine du visible

- **Mécanisme de détection de la contamination fixée (oxydée) souhaité par réaction radiochimique et interaction du rayonnement avec le révélateur du gel**
- **Choix du couple révélateur /gélifiant?**

Enjeux sur la formulation du gel: choix du couple révélateur/gélifiant

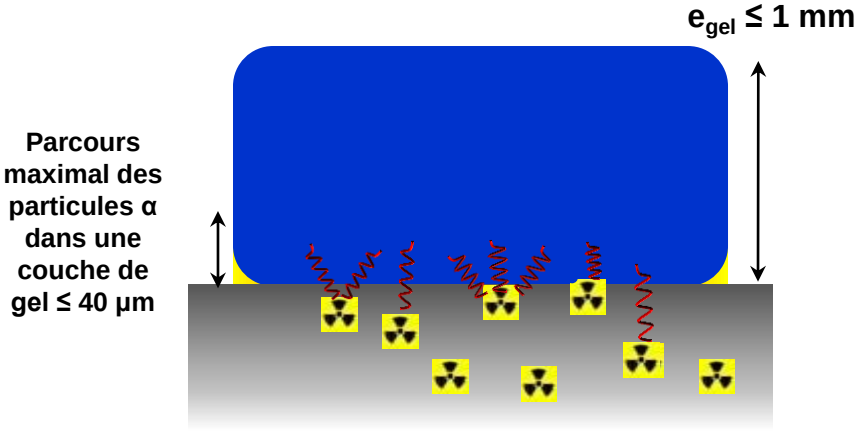
- **1ère génération: gel silice ou xanthane utilisant un colorant organique radiosensible qui se décolore. Pas assez sensible.**

Dégradation lente de l'Erg par radiolyse γ (cinétique d'ordre 1). La radiolyse est responsable de la décoloration.

F. Azar, H.-B. Yang, L. Venault, S. Faure, "Degradation of Erioglaucine Dye Under γ-irradiation" *Procedia Chemistry*, 7, 2012, *Pages 647-653*

- **2ème génération: gel hybride xanthane transparent (essuyable) ou xanthane/silice (pelable) contenant du Fe(II)-Xo:**

➡ **Oxydation radiolytique avec temps de révélation rapide < 24 heures**



- L'épaisseur faible (**<< 1 mm**) des films de gels favorise la sensibilité au changement de couleur car diminution du temps de parcours du complexe Xo-Fe^{3+}vers la surface mais diminue le temps de séchage qui doit rester supérieur au temps de révélation.

- **Questions :**
  - **Influence des particules de xanthane sur la diffusion du complexe Xo-Fe^{3+} dans un film de gel**
  - **Modèle de diffusion de la couleur en 3D (Xo-Fe^{3+}) couplé au modèle de séchage du film**

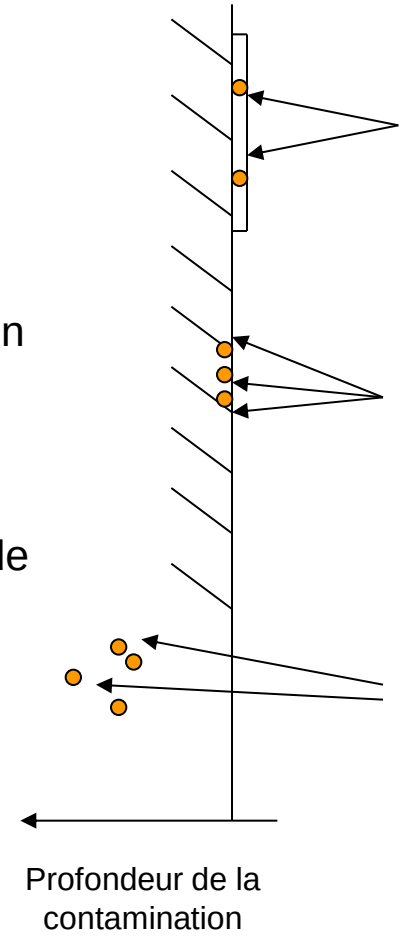
F. Azar, M. Messalier, L. Venault, S. Faure, BREVET CEA/AREVA, 27 JUILLET 2014

Objectifs de la décontamination radiologique des solides : transfert de la contamination

Différents types de contamination dite « fixée »

Solide: métal (aciers, aluminium,…), béton (matériaux poreux), plastiques…

- = Radionucléide



Contamination en surface contenue dans de la graisse ou dans un dépôt adhérent (il faut dissoudre)

Contamination en sub-surface dans la couche d'oxyde (il faut corroder)

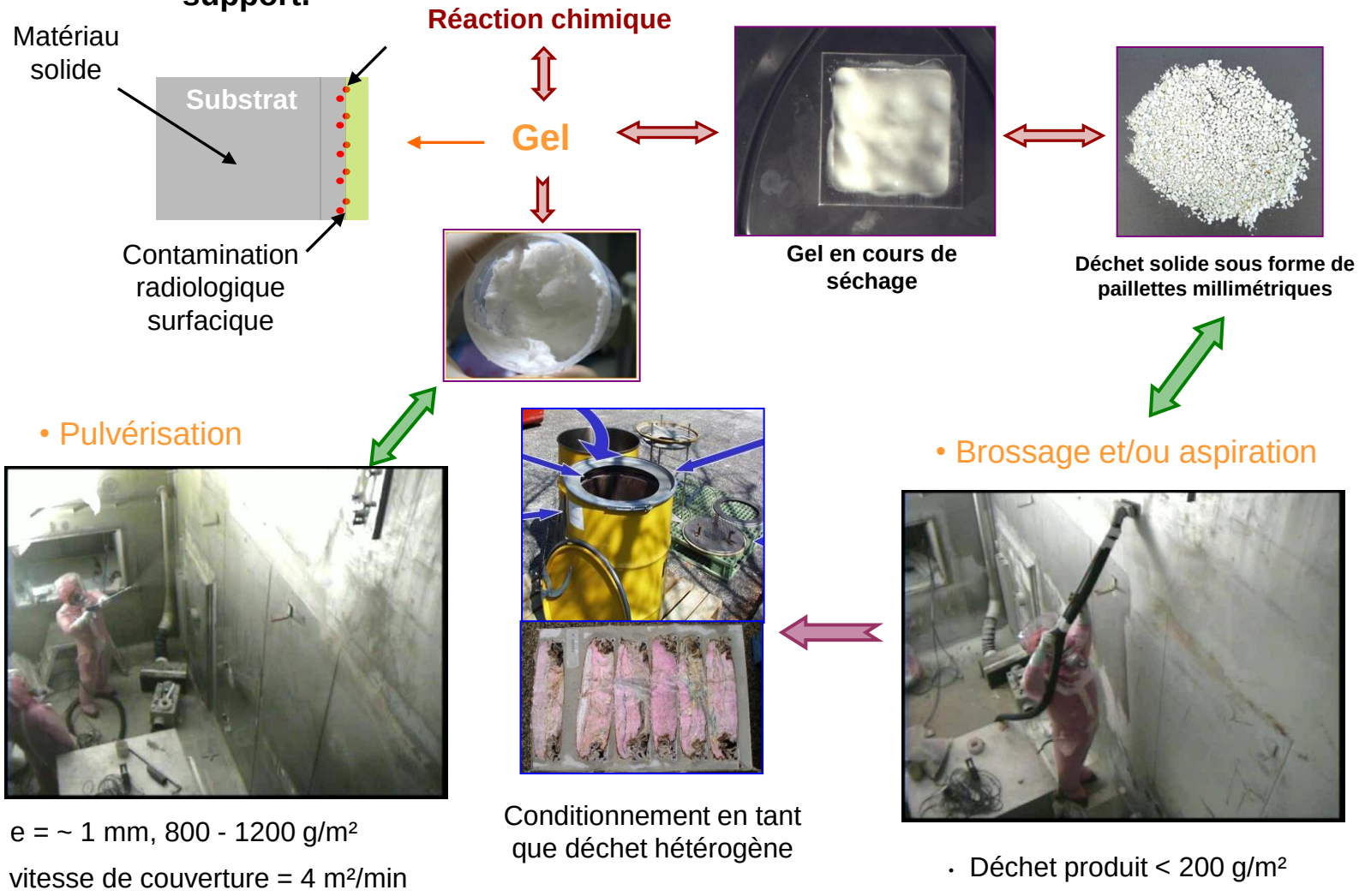
Contamination en profondeur (il faut déplacer)

DECONTAMINATION = Procédé spécifique pour **transférer** la contamination du solide vers **un liquide, un gaz ou un autre solide**

où elle peut être plus facilement traitée

Les gels de décontamination autoséchants et fracturants

Objectif : **Décontamination de surfaces solides par érosion chimique du matériau support.**



- e = ~ 1 mm, 800 - 1200 g/m²
- vitesse de couverture = 4 m²/min

- Déchet produit < 200 g/m²

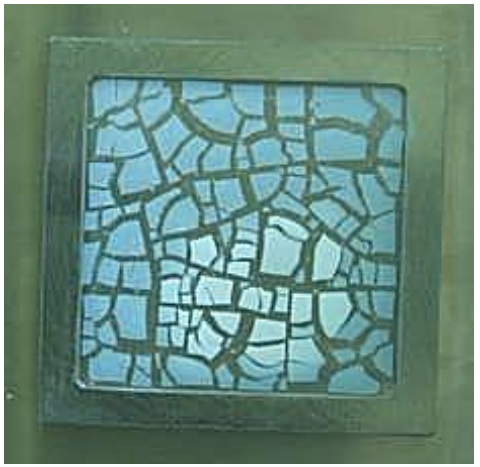
Influence de la rhéologie, du séchage et la fracturation sur la réactivité chimique en paroi du gel?

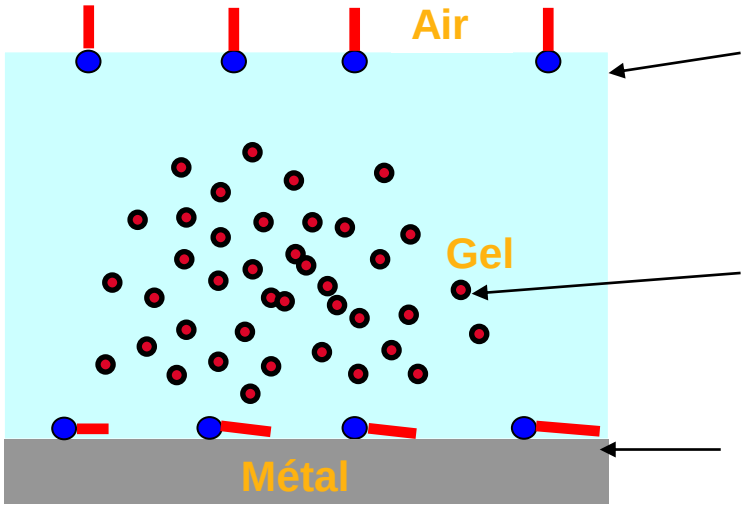
Influence de tensioactifs sur les interfaces des gels de décontamination autoséchants et fracturants

•**Améliorer la rhéologie** du gel (thixotropie et fluide à seuil) : aptitude à la pulvérisation et adhésion pour une réactivité améliorée

• **Contrôle les cinétiques de séchage et la fracturation** de manière à obtenir des paillettes millimétriques

•**Contrôler la cinétique de réaction substrat/gel: mouillage et corrosion/complexation de surface**





Interface 1 eau/air: rôle sur la vitesse de séchage et la formation des fractures à la surface: influence sur la taille des paillettes

Interface 2 particules/eau: rhéologie et rigidité dans le film de gel

Interface 3 eau/paroi : contrôle de la vitesse de corrosion

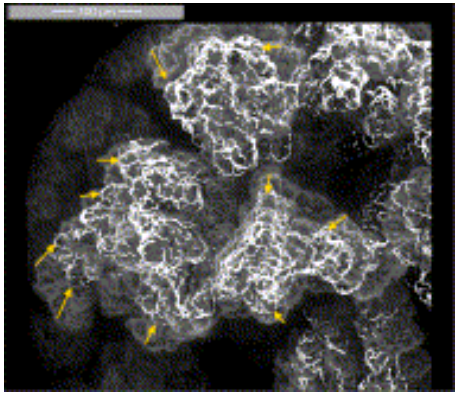
Enjeux :

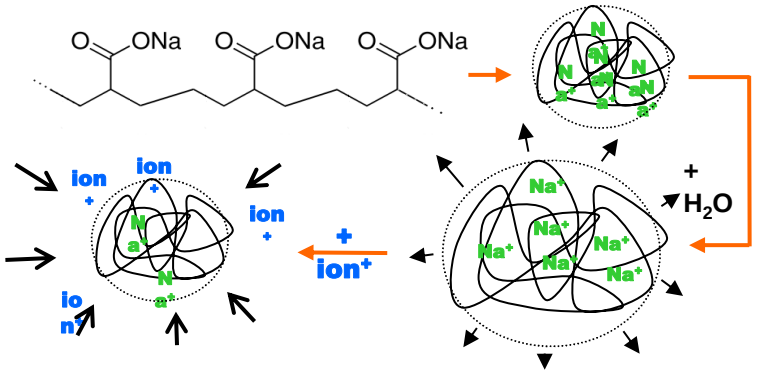
- **Quel est le paramètre prépondérant sur la taille des paillettes?** Etude des couplages en fonction de l'épaisseur du film entre tension interfaciale à la surface eau-air, rigidité du gel et mécanique de la fracturation

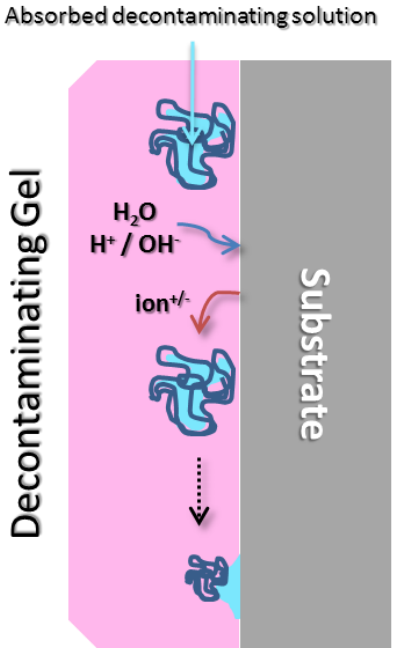
Rôle d'un superabsorbant sur l'efficacité d'un gel de décontamination

- **Gel d'alumine** + superabsorbant **(PAANa)**

- Utilisé pour **ralentir le séchage** sur substrats cimentaires et mieux mouiller la porosité : efficacité de décontamination améliorée à temps identique
- **Mécanisme proposé**: relargage de solutions par effets de pression osmotique et augmentation du mouillage à la paroi.



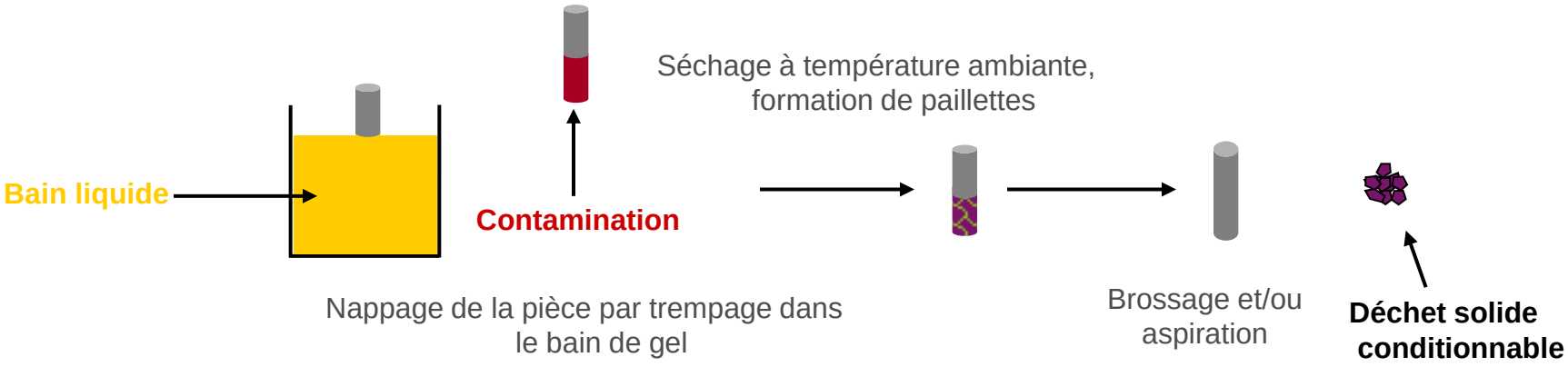




Question : influence de la viscosité locale versus tension interfaciale sur le mouillage ?

- ***F. Cuer and S. Faure,*** *Biological decontamination gel, and method for decontaminating surfaces using said gel. World Patent* ***WO 12/001046, 2012***
- ***R. Castellani et al,*** *Efficiency enhancement of decontamination gels by a superabsorbent polymer,* ***Colloids and Surface A, 2014, 454: p. 89-95***

Rôle d'additifs polymère pour formuler des gels de nappage



Avantages :

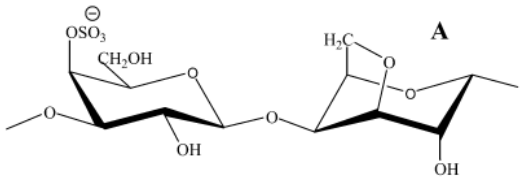
- Déchets 100% solides directement conditionnables
- Peu d'opérations manuelles par des opérateurs
- Possibilité de traiter des pièces à géométrie complexe.

Prérequis :

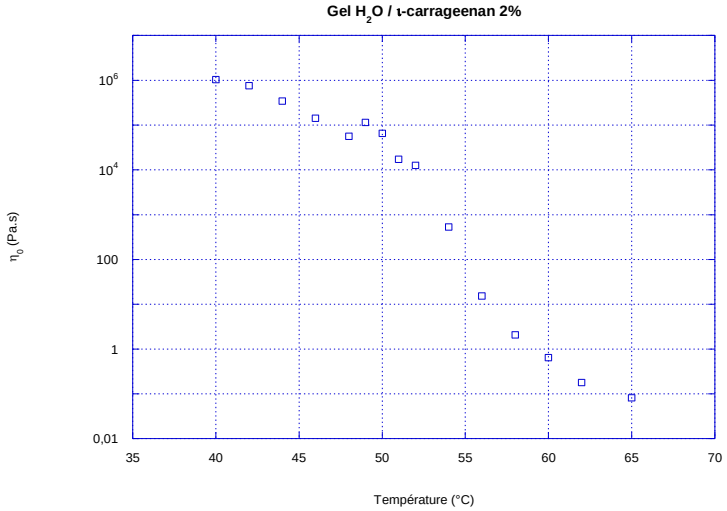
- Caractéristiques rhéologiques particulières (liquide / tenue sur le substrat)
- Formulation qui corrode la pièce
- Formulation permettant la formation de paillettes solides.

Rôle d'additifs polymère pour formuler des gels de nappage

1ère voie : Polysaccharide Carraghénane thermosensible:



- **Solide à basse température (< 35°C)**
- **Liquide à « haute » température (> 50°C)**
- **Adapté aux formulations alcalines mais instable en milieu acide.**



On trempe la pièce dans un bain chaud, le film de gel fige sans coulure en refroidissant.

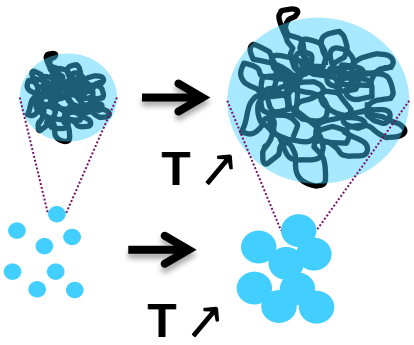
- **Le polymère se déstructure à plus haute température et la viscosité diminue fortement (devient liquide).**

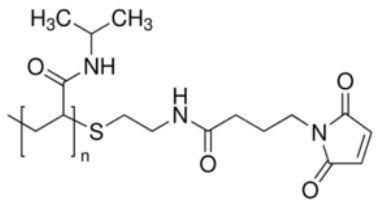
- **Effet de la rigidité du gel sur l'adhésion d'un film en paroi?**

Rôle d'additifs polymère pour formuler des gels de nappage

2ème voie : PNIPAM poly(N-isopropylacrylamide)**:**

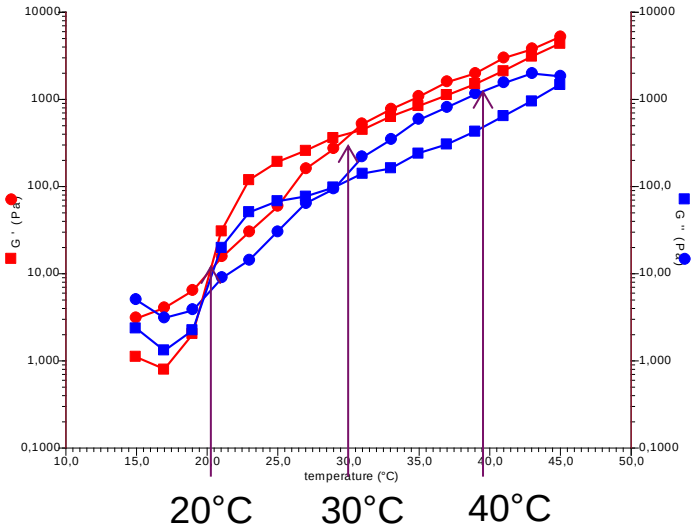
- liquide à basse température (< 30°C)
- solide à chaud >35°C





Les billes de PNIPAM gonflent avec la température et rigidifient le réseau du gel

G' et G''



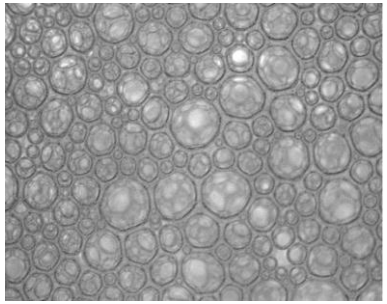
Gel acide silice aérosil 5% en poids, 5% en poids PNIPAm avec HNO3 (1M)

On trempe la pièce chaude > 40°C dans un bain froid, le film de gel fige sans coulure en se réchauffant

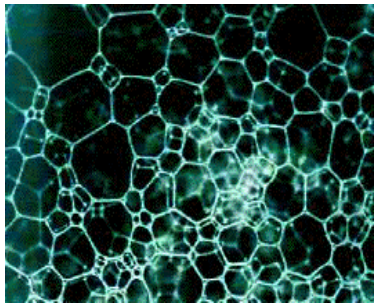
➡ Adhésion du film en fonction de la température? Interaction avec le rayonnement

C- Des mousses aqueuses humides pour la décontamination

<u>Définition d'une mousse aqueuse</u> : Dispersion de bulles de gaz dans une phase aqueuse continue liquide thermodynamiquement instable (de quelques secondes à plusieurs jours)



- **<u>Humide à bulles sphériques</u>** (fraction liquide > 5%



- ~~**Mousse sèche à bulles polyédriques**~~ <5%)

En remplissage
ou
En circulation
ou
En pulvérisation

•Réduction des effluents liquides générés
•Traitement: dilution STEL puis cimentation ou vitrification

Mousse en remplissage stabilisées par le xanthane GELIFOAM (brevet CEA/AREVA WO 2004 008463)

Formulation: Mousses gélifiées par polymère rhéofluidifiant (xanthane)

- Utilisation **en remplissage** pour la **décontamination interne de grands volumes et de forme complexe (boites à gants, cellules blindées, cuve PF, GV**, tubulures**):**

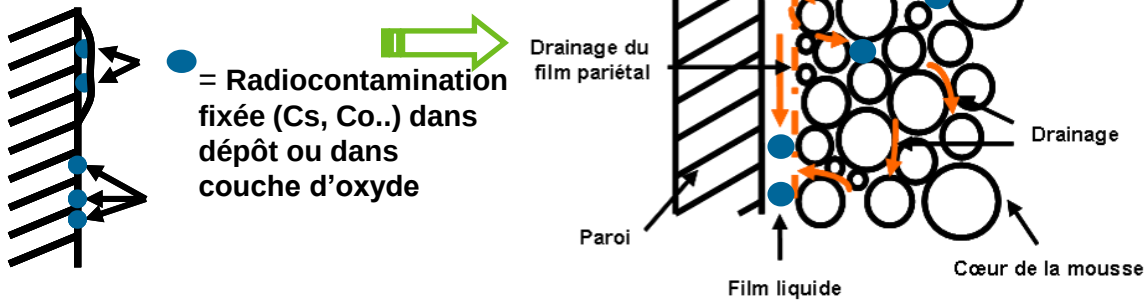
- **Temps d'action: 2 à 5 heures**

Nettoyage GV par mousse (avant/après)
Water chemistry in PWR International conference, S. Faure et al 2012

-Mécanismes de décontamination des solides par mousse:

-Par **mouillage des solides** (épaisseur 5 à 50µm) puis **transfert par dissolution/complexation** des contaminants dans les films/canaux liquides de la mousse

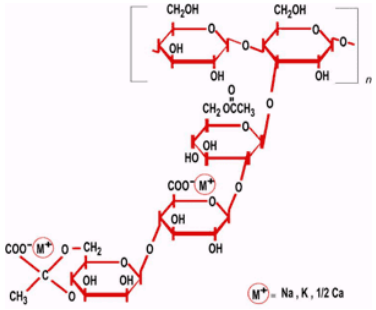
-**Efficacité de décontamination équivalente à celle du liquide** et contrôlée par la durée de vie de la mousse



Mousse en remplissage stabilisées par le xanthane GELIFOAM (brevet CEA/AREVA WO 2004 008463)

- **Moussage et stabilisation des bulles et films d'eau par adsorption rapide à l'interface air-eau de tensioactif moussant :** utilisation d'un **sucre biodégradable GLUCOPON® type APG**

- **Objectif : Retarder** le drainage **pour stabiliser la mousse en remplissage** par ajout d'un polysacchride **viscosant rhéofluidifiant** de type xanthane : obtention d'un fluide viscosé **à seuil** confiné dans les canaux de la mousse qui allonge la durée de vie de la mousse



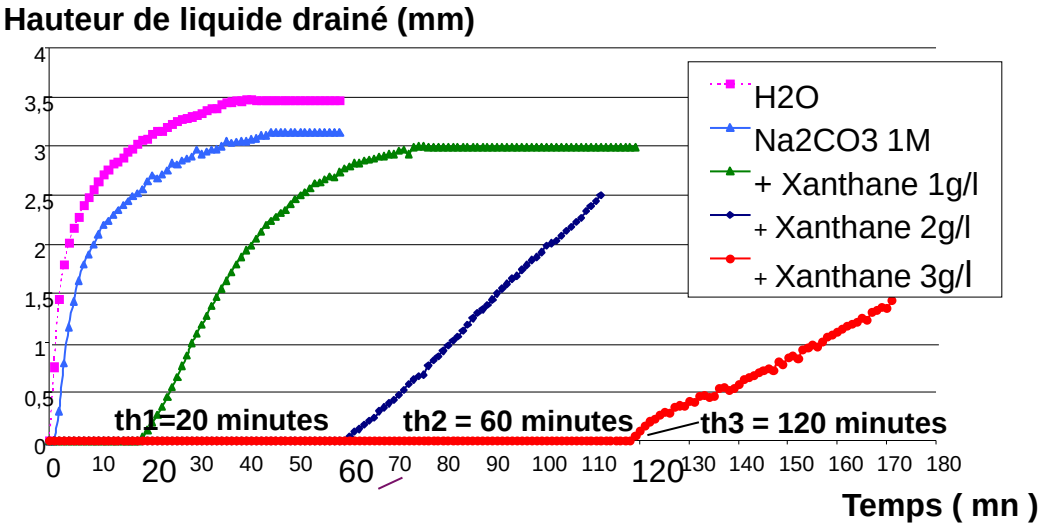
$$t_h \approx \frac{\delta_\varepsilon^{1/2} \cdot \gamma \cdot \mu}{K_{1/2} \cdot \rho^2 \cdot g^2 \cdot D_0^3} \cdot \frac{\left(\varepsilon_c^{1/2} - \varepsilon_0^{1/2}\right)^2}{\varepsilon_0^{1/2} \cdot \varepsilon_0^{3/2}}$$

K = 0.008 ; δ = 0.171

Hilgenfeldt, Koeler, Phys. Rew. Letters, Vol 86, number 20, 2001, 4704-4707

Influence de la quantité de xanthane sur le "hold-up time"

Mousse carbonatée 10% eau

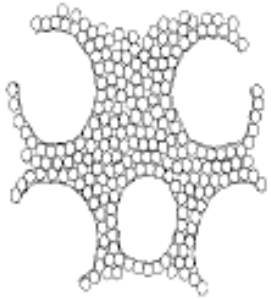


Le drainage gravitationnel ne commence qu'à partir d'un temps noté th. Peut –on remonter à la contrainte seuil en milieu confiné? (écoulement dans les canaux de la mousse)

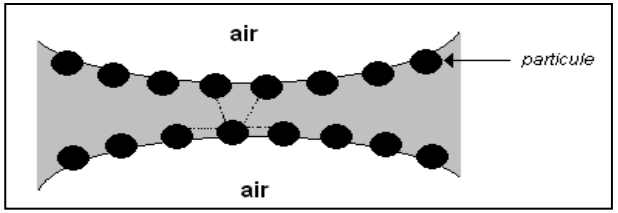
Vers des mousses stabilisées par des nanoparticules

Objectifs appliqués grâce aux nanoparticules :

- **Réduire et peut-être supprimer** les quantités d'organiques classiques, tensioactifs et viscosants, utilisées pour stabiliser les mousses de décontamination de 2ème génération
- **Faciliter le traitement de l'effluent liquide** par séparation solide/liquide: sédimentation/filtration
- **Formuler** des **mousses** piégeant la contamination dans/sur les particules (filière déchets solides)
- Formulation de **mousses oxydantes stables**

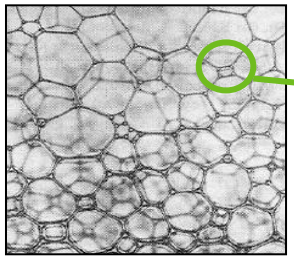


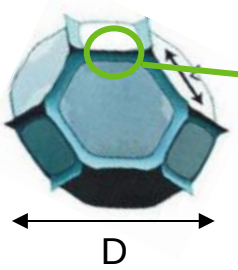
1ère voie: particules hydrophiles

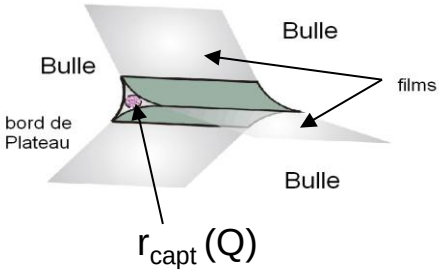


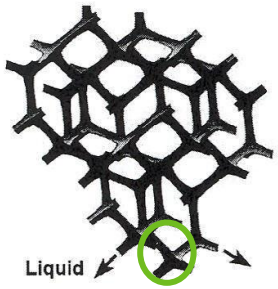
2ème voie: particules hydrophobisées aux interfaces

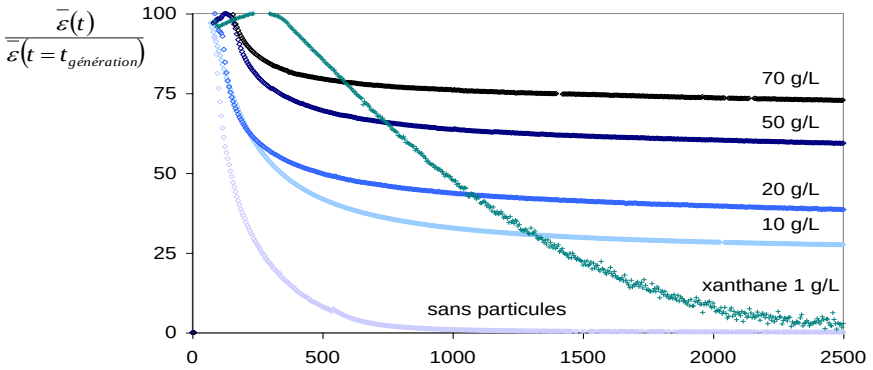
1ère voie: remplacer le xanthane? Stabilisation des mousses par les particules hydrophiles de silice dans les canaux de la mousse

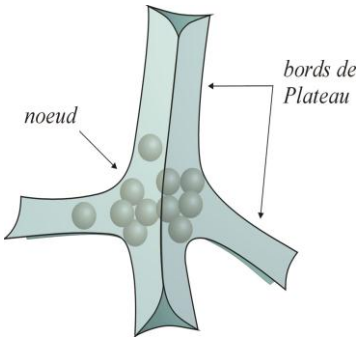












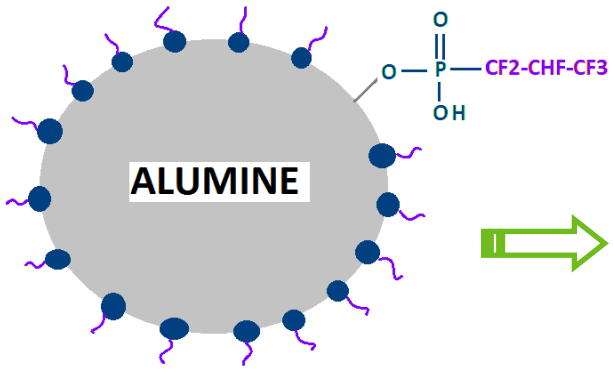
- **Courbe de drainage d'une mousse d'APG en fonction du temps ralentie en fonction de la concentration en silice fumée (10 à 70 g/l):** **Rétention importante du liquide** dans la mousse et stabilisation par effet de colmatage par des agrégats de particules gélifiés dans les nœuds et les bords de Plateau de la mousse
- **Mousse stables humides sur plusieurs heures à efficacité de décontamination accrue**

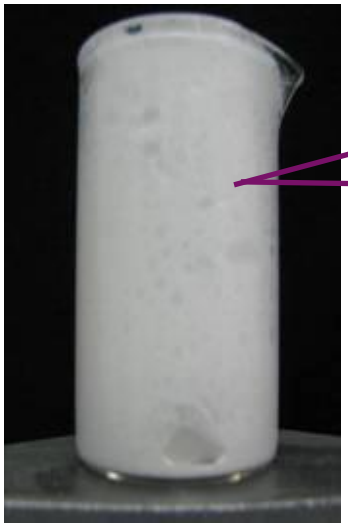
- S. Guignot et S. Faure , Brevet CEA/AREVA (WO 2008 101855 A1)
-S. Guignot, S. Faure et al, Chemical Engineering Science 65 (2010) 2579–2585

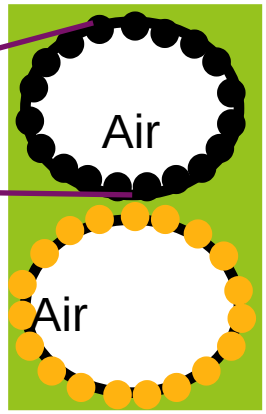
2ème voie: mousses de décontamination à particules aux interfaces

Mousses à « particules hydrophobisées »

Synthèse de particules moussantes minérales alternatives aux tensioactifs moussant organiques par greffage d'oligomères fluorés pour contrôler l'hydrophobicité de la particule







Les particules hydrophobisées par les greffons fluorés s'attachent aux bulles d'air

Particule hydrophobie > hydrophilie

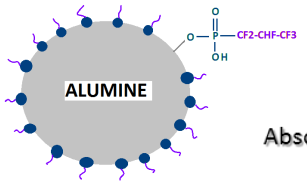
Particule hydrophobie < hydrophilie

- **On obtient des mousses minérales sans tensioactifs organiques assez sèches et peu mouillantes.**
- **Peut-on coupler avec des particules hydrophiles ou un polymère hydrosoluble pour augmenter la fraction liquide? (en cours)**

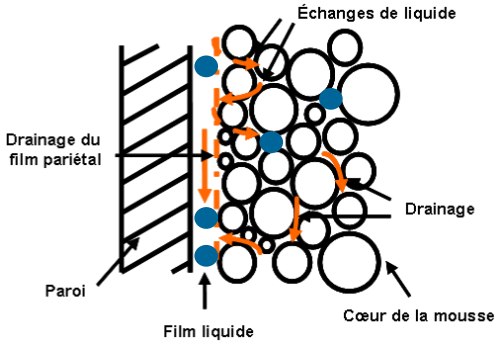
S. Faure, S. Volland et al , "Synthesis of new fluorinated foaming particles", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 382, Issues 1–3, 5 June 2011, Pages 139-144

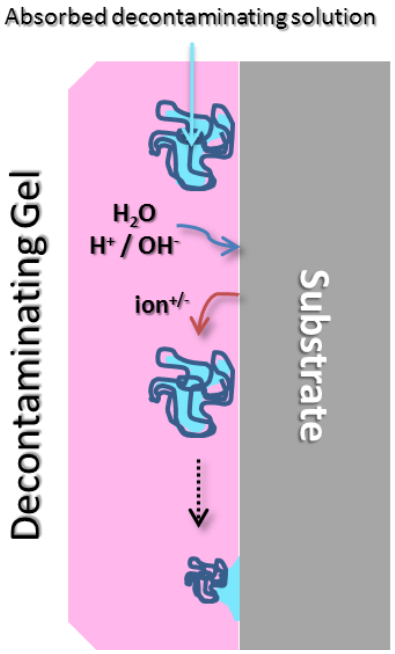
Conclusion/Perspectives

Un ensemble de **phénomènes physico-chimiques aux interfaces** influencent l'efficacité de détection ou de décontamination, par un fluide complexe de type gel ou mousse, d'un contaminant fixé sur un substrat solide :



- ***Séchage***
- ***Fracturation***
- ***Mouillage***
- ***Adhésion***
- ***Adsorption de tensioactifs***
- ***Agrégation de particules***
- ***Stabilité de bulles***





Objectifs : Poursuivre la compréhension de chacun des phénomènes séparément et étudier leurs couplages en vue d'améliorer l'efficacité des traitements