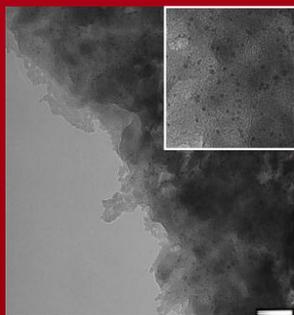
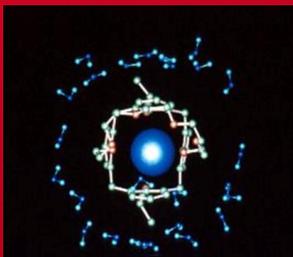


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

Développement de procédés d'extraction sélective pour le traitement des effluents liquides

Séminaire Académie des Sciences

GRANDJEAN Agnès CEA-Marcoule, DEN/DTCD/SPDE
PREVOST Thierry, AREVA NC, D&S DT

09 octobre 2014

CONTEXTE

Contexte

Les principales origines des effluents liquides lors des opérations d'assainissement / démantèlement sont

- Les effluents issus des opérations de rinçage
 - Elimination matière dispersable
 - Réduction de la dose
 - Décatégorisation des déchets

- Les boues et effluents dits « historique » entreposés dans des silos en attente de traitement
 - Amélioration niveau de sûreté des entreposages

- Les effluents de maintien en condition de sûreté ou faisant suite à une situation accidentelle de type Fukushima



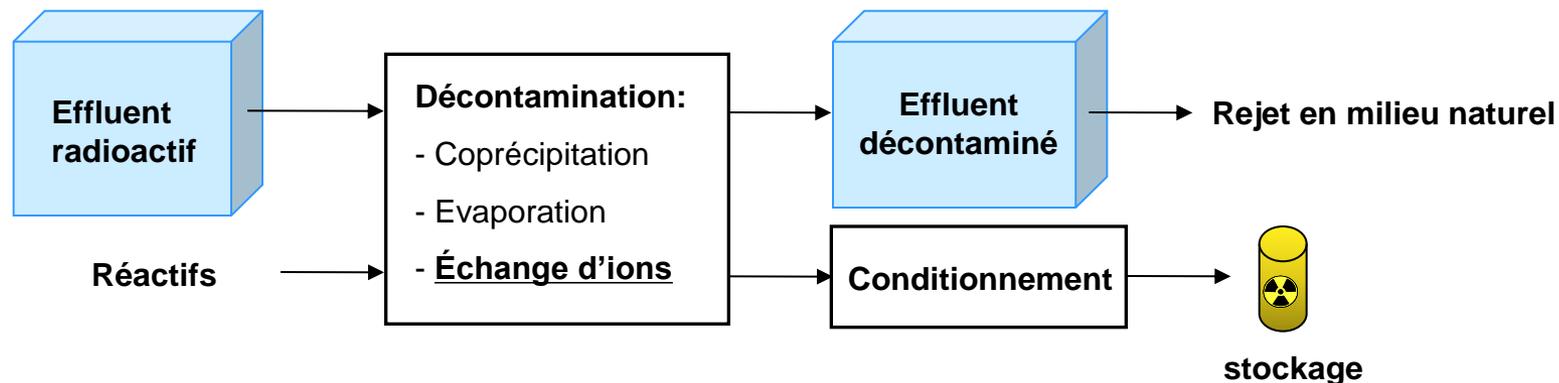
Importante quantité d'effluents liquides (plusieurs centaines de milliers de m³ dans le monde) de nature chimique et de niveau de radioactivité très variable

ENJEUX du traitement des effluents

- Minimisation des volumes de déchets radioactifs
- Maitrise de l'impact environnemental
- Réduction du coût du démantèlement
- Amélioration de la radioprotection
- Compatibilité avec le conditionnement final

APPORTS DE LA R & D

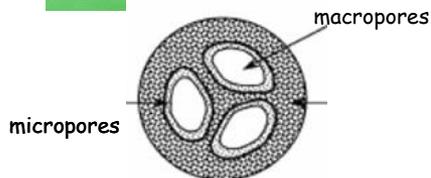
- Procédés **performants** (déchets secondaires, volume traité/heure)
- Procédés **économiques** en ressources (matière, énergie)
- Procédés **adaptables** à un environnement de site particulier
- **Création de filières** déchets adaptées



DÉVELOPPEMENT D'UN ADSORBANT SÉLECTIF POUR UN PROCÉDÉ CONTINU : ÉTUDES LABORATOIRE

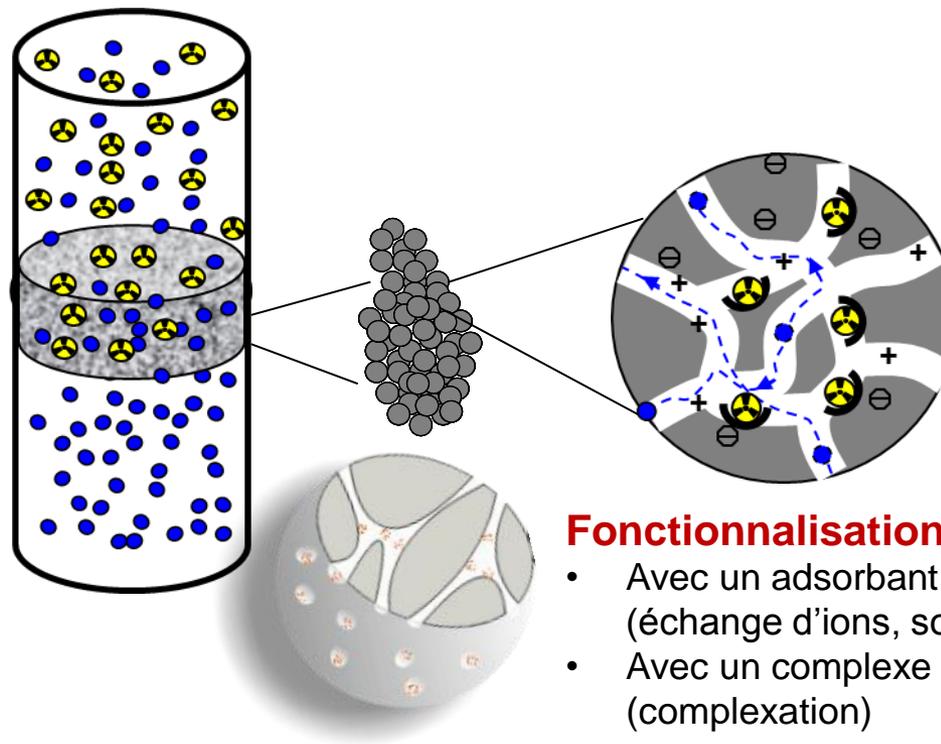
Procédé utilisé

- Lit fixe
- Lit fluidisé
- Membranes



Mise en forme

- Grains : billes de verres poreux, silica gel...
- Membranes : pour le couplage extraction-filtration
- Monolithes à double porosité : pour éviter la perte de charge.
- Feutres, éponges..

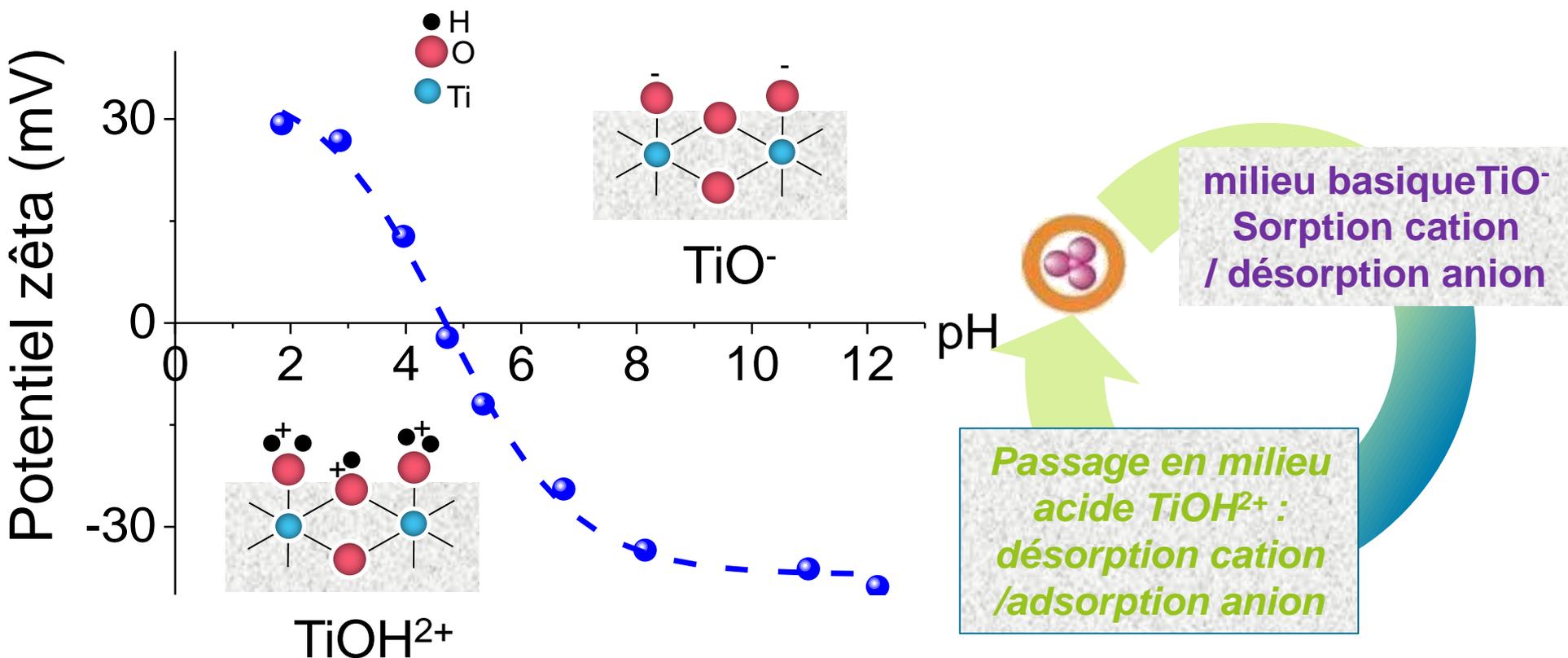


Fonctionnalisation du support

- Avec un adsorbant minéral sélectif (échange d'ions, sorption de surface)
- Avec un complexe organique sélectif (complexation)

Sans fonctionnalisation

- Support lui-même intrinsèquement extractant (échange d'ions, sorption de surface...)

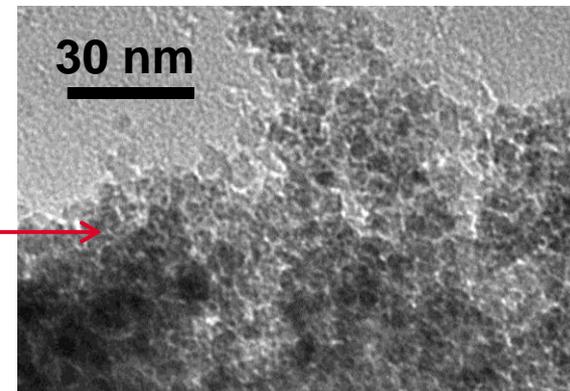
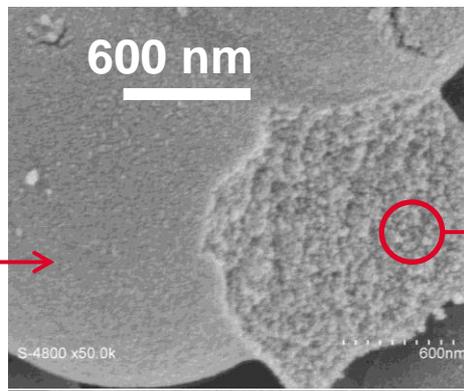
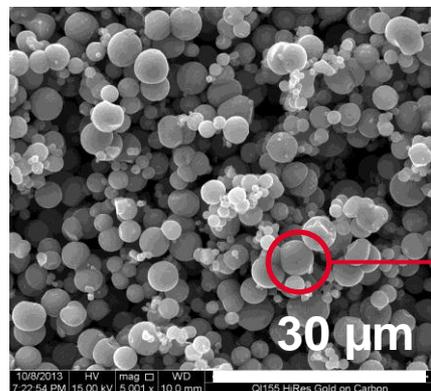


Forces d'adsorption : électrostatique, VanDerWaals. Forces faibles
 Dépend du nombre de sites de surface : surface spécifique \leftrightarrow nanostructuration
 Réversible : possibilité de régénération
 Peu sélectif : accroître la sélectivité par le couplage procédé

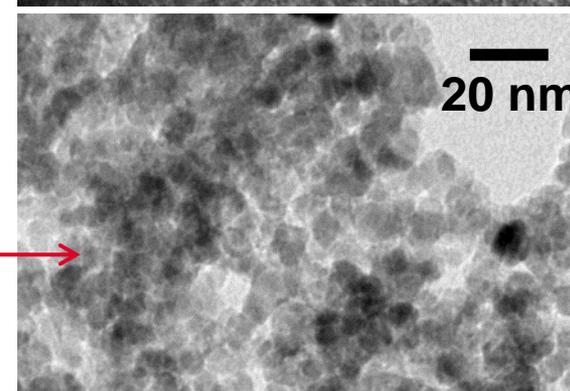
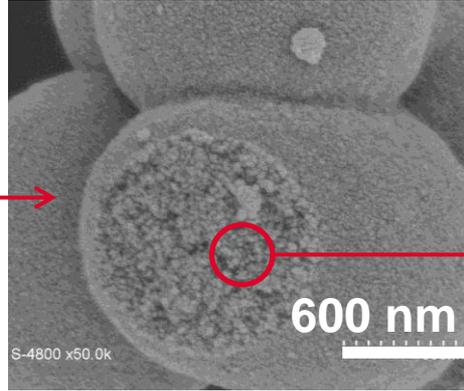
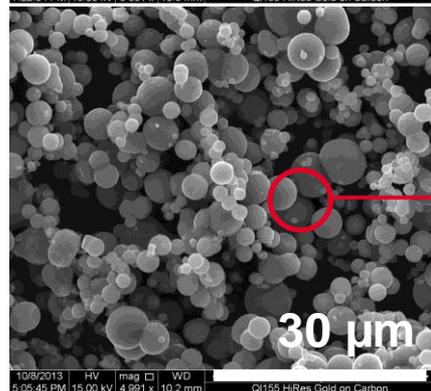
Effet de la taille des particules de TiO_2 : synthèse par CO_2 -sc

Synthèse

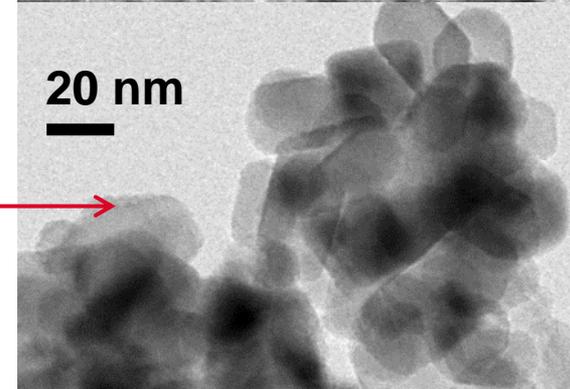
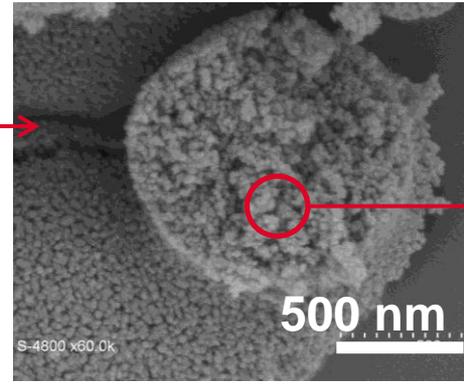
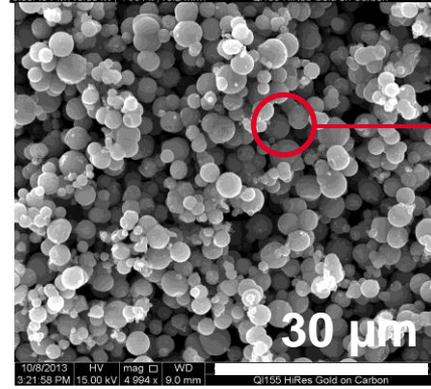
150°C
DT150
92m²/g



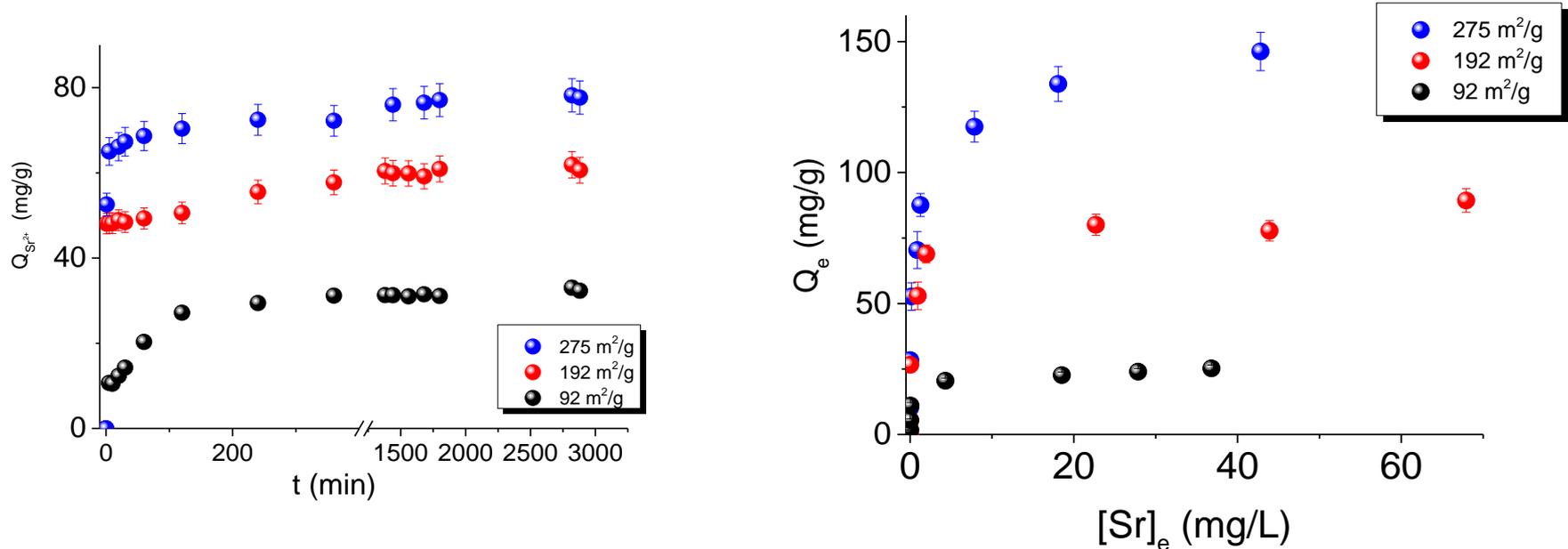
250°C
DT250
192m²/g



350°C
DT350
275m²/g



Cinétique de sorption et capacité de sorption :



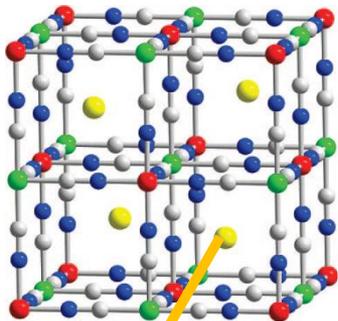
Nanostructuration favorable : grande surface spécifique
 \Leftrightarrow capacité d'adsorption plus élevée

Thèse M. DUCHATEAU
 collaboration

- mise en forme pour un procédé continu : nanoparticules supportées
- sélectivité à adapter : modification de la surface par modification chimique et/ou ajout d'un ligand sélectif

TRAITEMENT PAR ÉCHANGE D'IONS

Echangeur sélectif du Cs:
Analogue de Bleu de Prusse (ABP)

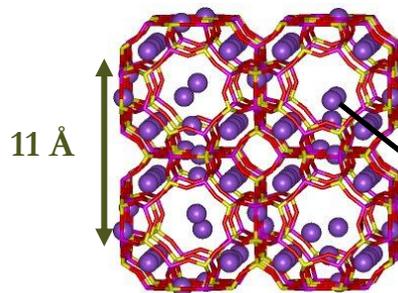


Echange $K \leftrightarrow Cs$

Très sélectif par rapport aux autres ions
 $K_d = 10^6$ mL/g eau de mer enrichie en ^{137}Cs
 $29000 Bq/L \rightarrow < 100 Bq/L$ (avec 1g/L de solide)

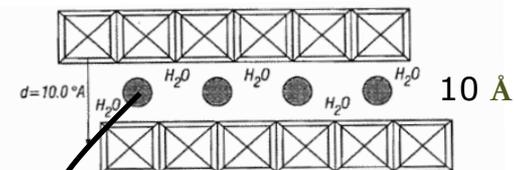
Echangeur sélectif du Sr:

Zeolithe A



11 Å

Titanate



Echange $2Na^+ \leftrightarrow Sr^{2+}$

Forte compétition avec Ca, Sr inactif en eau de mer

Echange d'ions : sorption dans le volume du grain

- ↔ Capacité proportionnelle au nombre d'ions échangeables
- ↔ Irréversibilité
- ↔ Sélectivité accrue
- ↔ Cinétique « lente » (en volume) : nanostructuration pour améliorer la cinétique

CHALLENGES :

choisir et inventer des « échangeurs » sélectifs aux ions à extraire. Forte concurrence internationale.

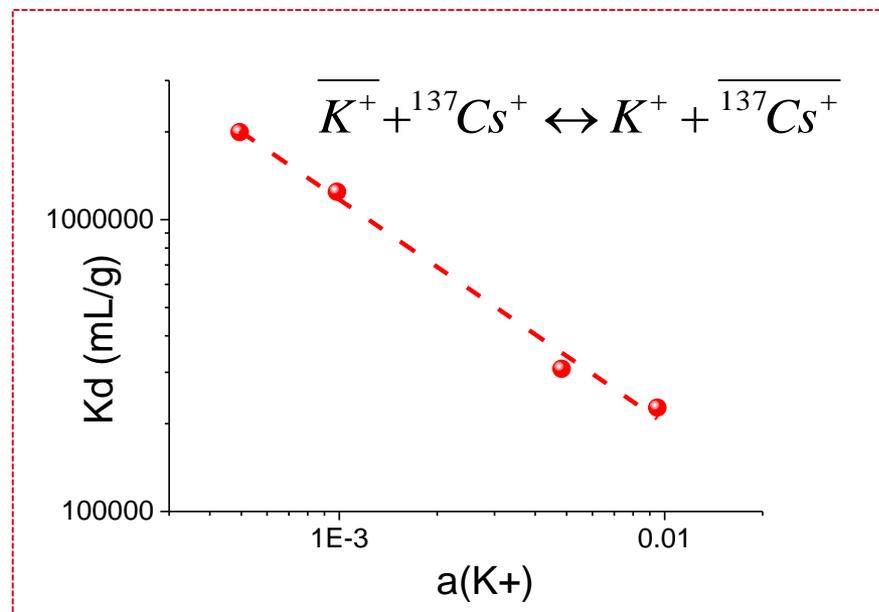
- Bien connu pour Cs : ABP. Sélectivité vis-à-vis de Na même en forte concentration
- moins pour Sr : zéolithe, titanate... Augmenter la sélectivité vis-à-vis du Ca. Pb : eau de mer, présence de Sr non actif.
- autres radionucléides (Co, Ru...), et anions (iodates, technécate...) : tout reste à inventer.

Valider les propriétés à l'état de trace.

- Modélisation des mécanismes d'échange d'ions
- Expérimentations représentatives en milieu radioactif

Vérifier les performances en fonction des paramètres procédés

- Température, pH, redox...
- Débit, volume..



Adsorbant minéraux sous forme de poudre: Taille nanométrique favorable pour la cinétique et la capacité



Incompatible avec procédé continu
Incompatible pour la filière « déchet »

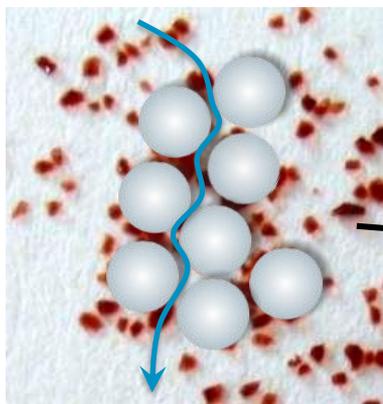


insertion de nanoparticules d'adsorbants sur un support adapté au procédé

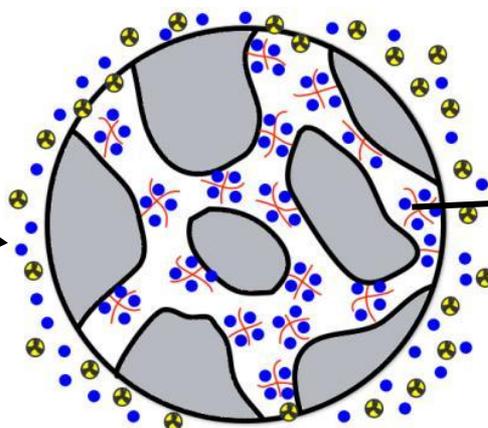
Quels supports ? Billes (colonne), membrane, monolithes (mousse céramique), feutres, tissus...

INTERFACES : transport à différentes échelles

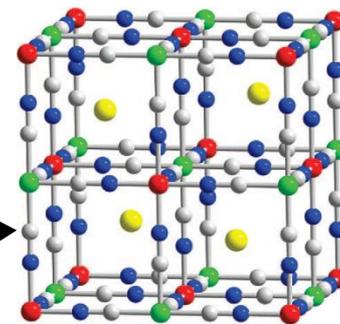
Exemple : support grain de silice poreux



Macroscopique :
échelle du grains
(~ 500µm)



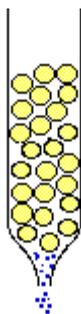
Mésoscopique :
échelle de la porosité
(10-30 nm)



Nanoscopique :
échelle de l'adsorbant
(fonction extractante)
(<1nm)

PROCÉDÉ COLONNE (LABORATOIRE)

$V = 3.9\text{mL}$

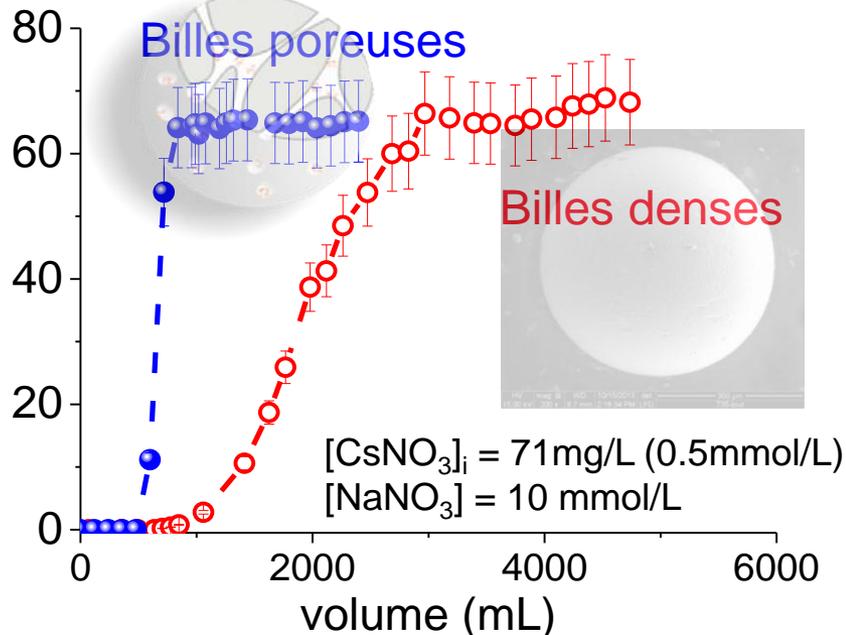


5cm

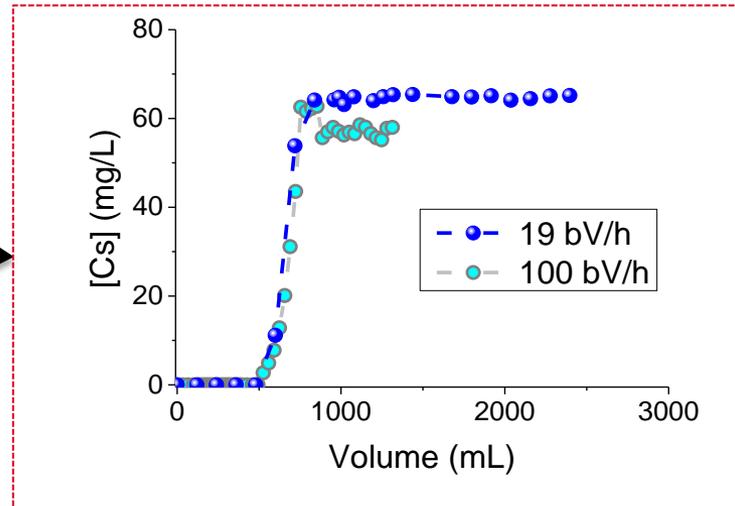
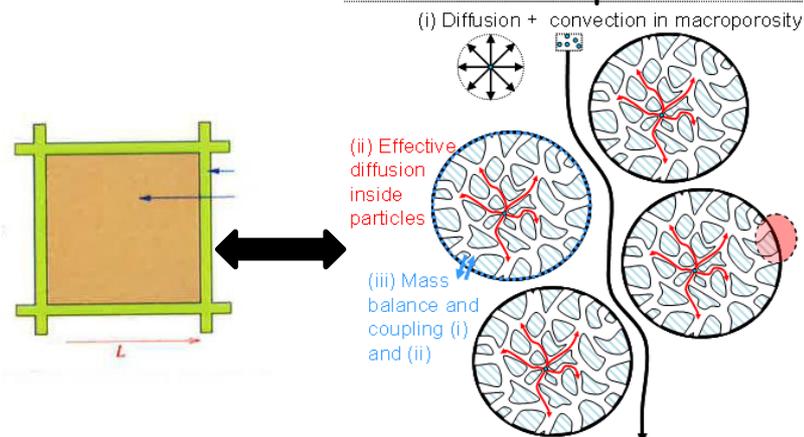
1cm

Avec $K_d = 10^6\text{ml/g}$,
 2m^3 d'effluent traité
 avec 4mL de colonne
 Débit jusqu'à 0.4L/h

$[\text{Cs}^+]_{\text{sortie}}$ (mg/L)

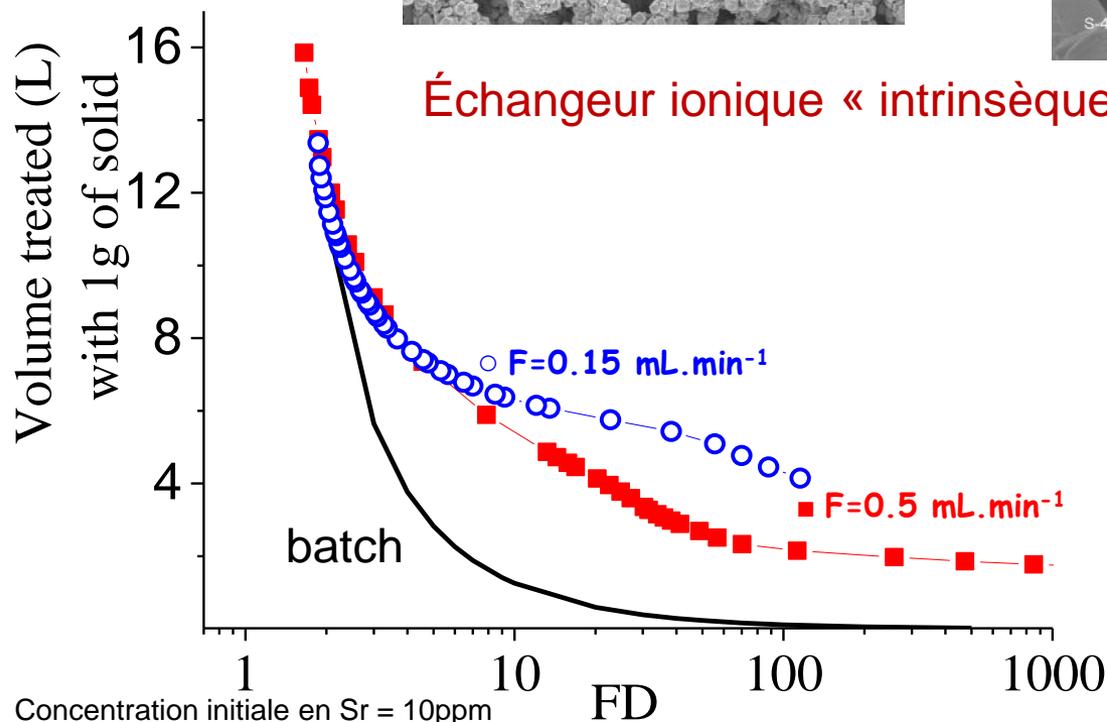
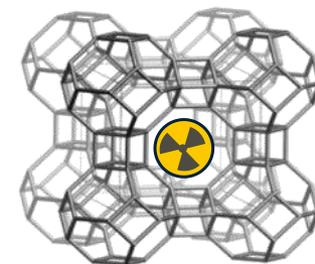
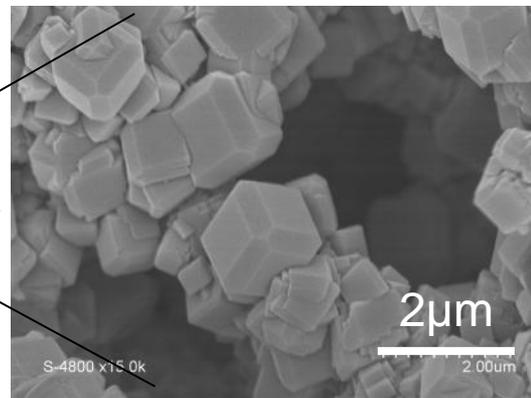
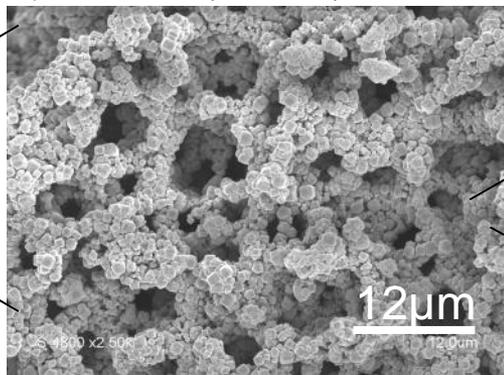
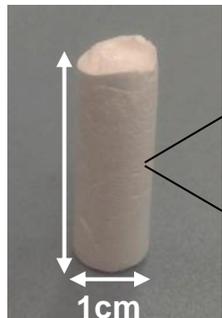


Modélisation chimie-transport

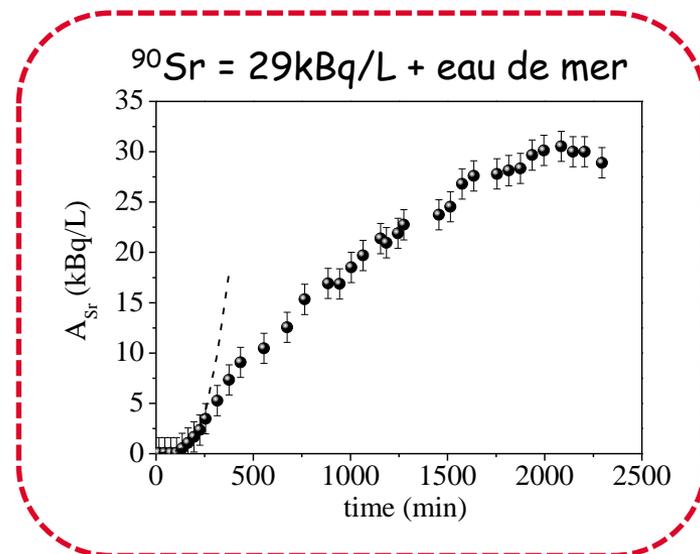


Macroporosité : pas de perte de charge

Murs : grains de zéolithe A



Échangeur ionique « intrinsèque » : zéolithe A



Concentration initiale en Sr = 10ppm
Facteur Décontamination = 10
1g de monolithe traite 6.4L (8j)

Microporous and Mesoporous Materials, 164 (2012) 251-258
Separation and Purification Technology, 96 (2012), 81-88

Compatibilité avec la filière « déchet »:

- tenue à la radiolyse
- « dispersabilité » des matériaux après extraction des radioéléments
 - favoriser les matériaux millimétriques (ou centimétriques)
 - « emprisonner » les billes
- Devenir du matériau :
 - Conditionnement du matériau en tant que déchet
 - Régénération (diminution volume, radioprotection)

Elargissement des études vers d'autres radionucléides que Cs:

- Couplage matériaux - procédés pour augmenter les performances
- Extraction des Anions
- Eléments complexés en solution.
- Prise en compte des éléments avec une spéciation complexe
- Extraction de l'U d'effluents + dé-extraction pour valorisation

Même type d'approche pour la valorisation d'ions « polluants »:

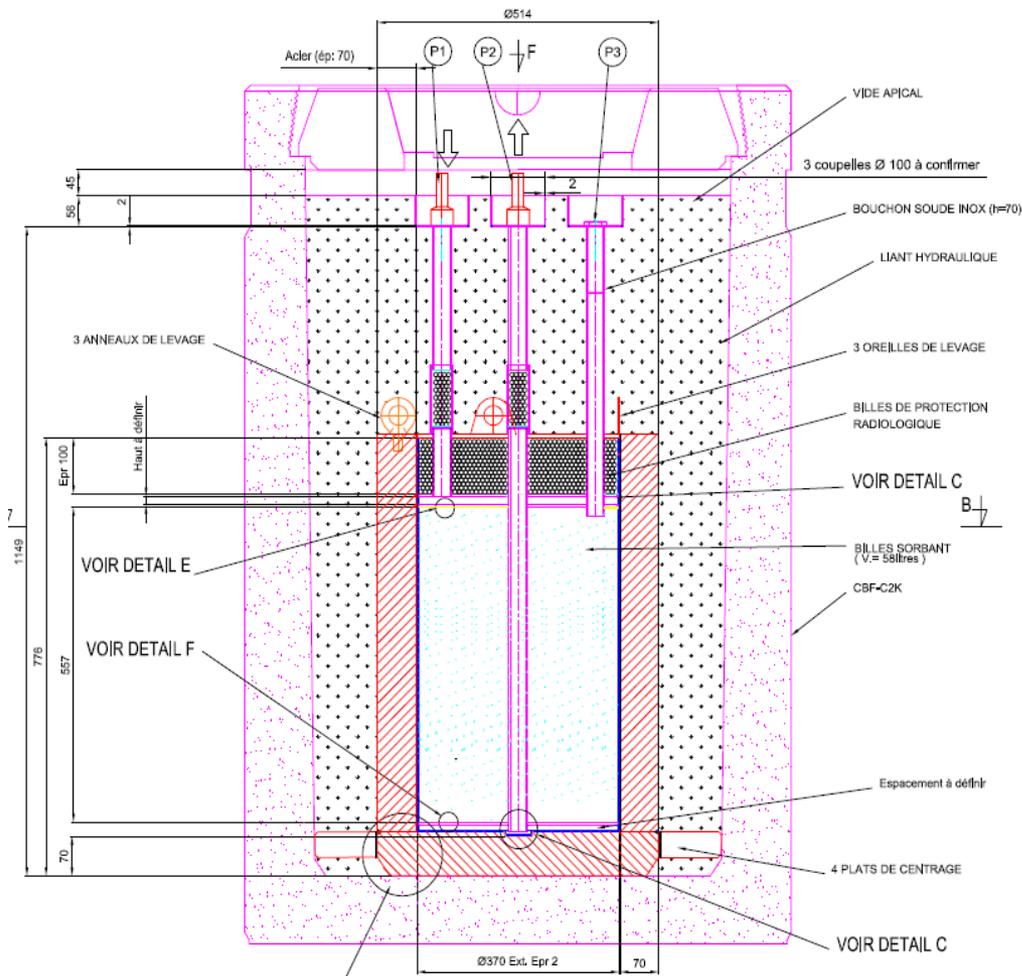
- Extraction d'ions lourds polluants + dé-extraction pour économie circulaire
 - Fonctionnalisation de surface de supports avec des ligands organiques bas coût
 - sélectifs adaptés à chaque type d'élément à extraire
 - Cyclage de procédés : extraction - déextraction

PROCEDES INDUSTRIELS

Développement d'une colonne préconfinée

■ Réduction des opérations de transfert et des investissements

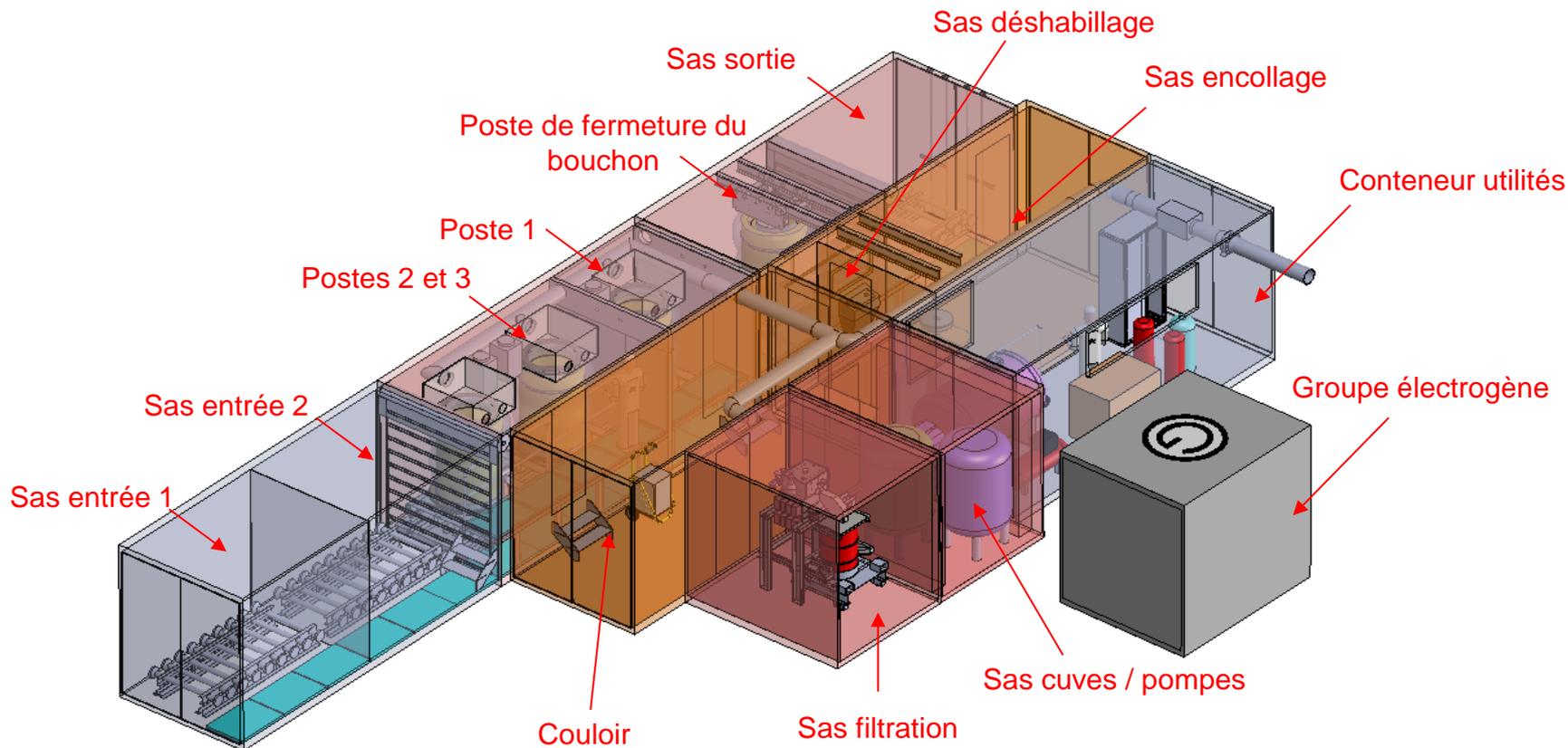
■ Adaptation aux contraintes particulières des sites en démantèlement



Développement de filtre utilisant des feutres textiles greffés



Développement d'unité mobile de traitement d'effluents



Installation autonome Composée de conteneurs ISO 10, 20, 40 pieds

CONCLUSIONS

Transfert de la contamination : liquide => solide

Devenir du solide «adsorbant » à prendre en compte lors de sa conception et de sa mise en œuvre procédés. Compromis entre « capacité extraction élevée » et « gestion des déchets »

Adaptabilité à la nature de l'effluent et du contaminant

Accroissement des performances à partir de la fonctionnalisation des matériaux et/ou couplage avec aux procédés (complexation-filtration, redox, pH, T...)

Contamination radioactive : concentration en contaminant très faible

Mécanismes réactionnels, chimie aux interfaces, spéciation en solution devant tenir compte de l'effet « trace ».

Valorisation dans le domaine du recyclage

Connaissances et savoir faire pouvant être mis à profit pour l'extraction sélective d'ions « valorisables » => cyclage « extraction » - « dé-extraction »