

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉS DE DÉCONTAMINATION PAR CO₂ SUPERCRITIQUE ET MOUSSE DE FLOTTATION

Vincent Blet (CEA), Marc
Messalier (AREVA), Sylvain Faure
(CEA), Antoine Leybros (CEA)

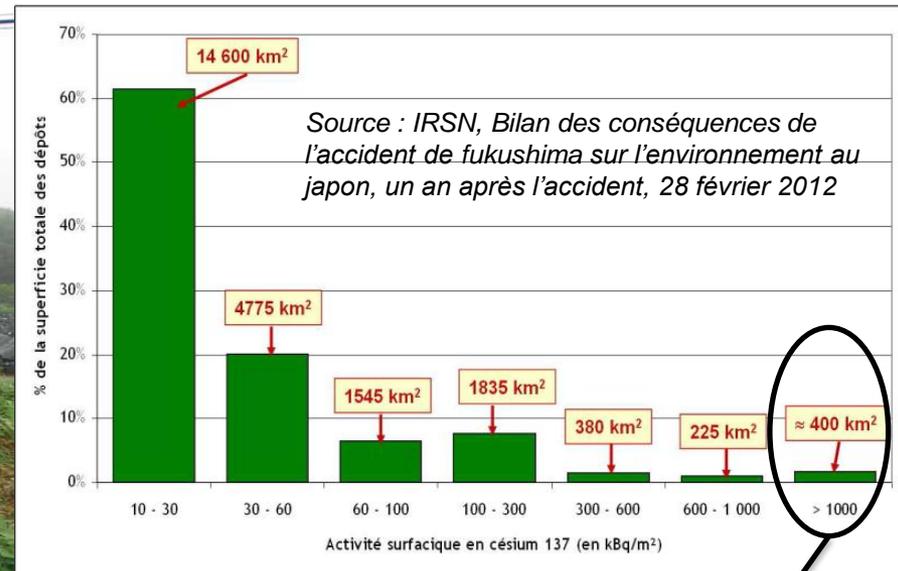
De nombreuses techniques éprouvées (*Technology reference guide for radioactively contaminated media, EPA U.S. Environmental Protection Agency, 2007 , Fukushima.*) :

Traitement	Principales techniques utilisées (non exhaustif)	Principales limitations
Extraction hors site ou sur site après excavation des terres	lavage acide/basique	effluents générés, nombre d'étapes
	Tri granulométrique (broyage, lavage)	Fraction fines (< mm) < 20%
	Désorption thermique	Coût énergétique
<i>in situ</i>	Confinement par cimentation, précipitation	Sols homogènes et perméables, Efficacité sur le long terme
	Confinement par congélation	Sols humides, Coût de la maintenance
	Confinement par vitrification	Coût énergétique
	Extraction par électromigration	Sols à faible perméabilité, coût énergétique, sélectivité
	Extraction par phytoremédiation	Efficacité faible
	Extraction par lavage in situ	Dispersion de la contamination, volume d'effluents générés, consommation d'additifs tensio-actifs..

Techniques d'immobilisation *in situ* sont adaptées à des **contaminations localisées et ne permettent pas la réutilisation** des sols

Des caractéristiques uniques liées :

- aux volumes de traitement hors normes
- aux substrats inhabituels : terres, gravats...
- à l'hétérogénéité de la contamination
- aux faibles niveaux de contamination résiduelle autorisés

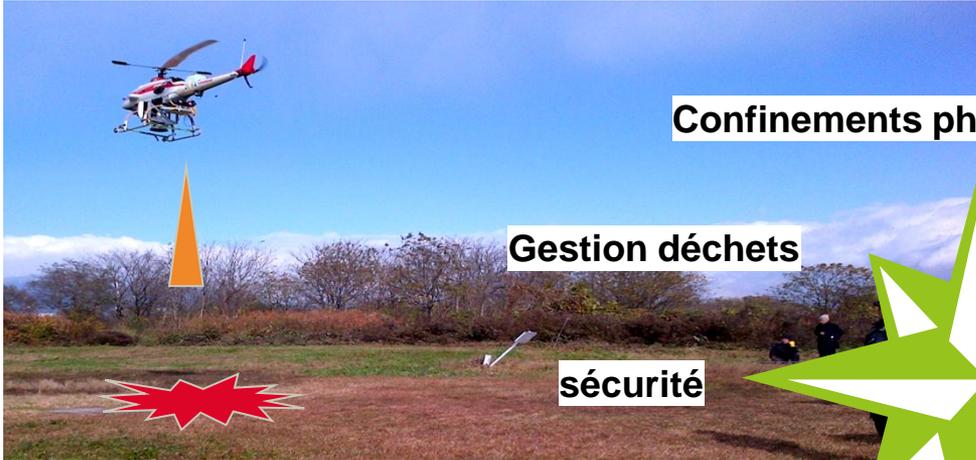


≥ 17 mSv/an

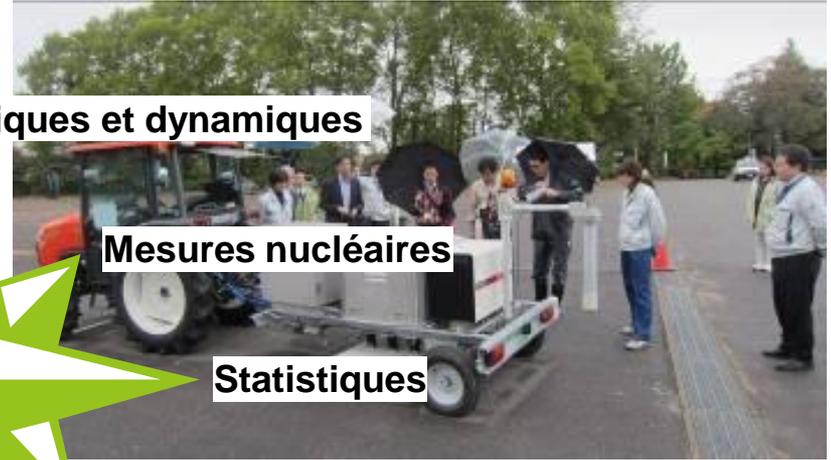
Nécessité de développer de nouveaux procédés de décontamination éco-compatibles efficaces permettant **une revalorisation ultérieure des sites décontaminés et limitant le volume de déchets secondaires**

EXEMPLE DE SOLUTIONS DEVELOPPEES ET MISES EN ŒUVRE POUR LA MESURE, LE TRI ET LA REMEDIATION DES ZONES CONTAMINEES AUTOUR DE FUKUSHIMA

Moyens de mesure aérien



Moyens de mesure terrestre



Confinements physiques et dynamiques

Gestion déchets

Mesures nucléaires

sécurité

Statistiques

Sûreté

Physico-Chimie

Mécanique/Thermique



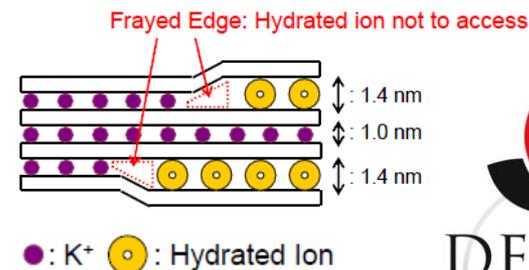
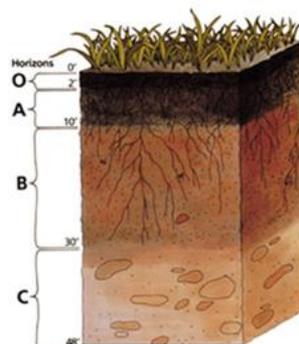
Moyens de mesure marin



Moyens de mesure et tri de sols contaminés



Pilote de flottation



Extraction par CO_2 SC

Extraire la pollution non irréversiblement piégée dans les terres/gravats

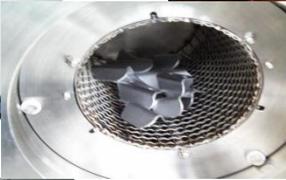
Séparation par mousses de flottation

Séparer les fractions les plus fines de terre qui concentrent la pollution

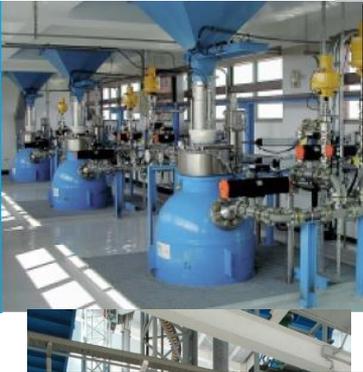
- Décatégorisation ou réutilisation (nécessité d'un seuil de libération)
- Minimisation des déchets secondaires (compatibilité aux exutoires existants)



**Nettoyage textile,
pièces mécaniques
(DFD)**



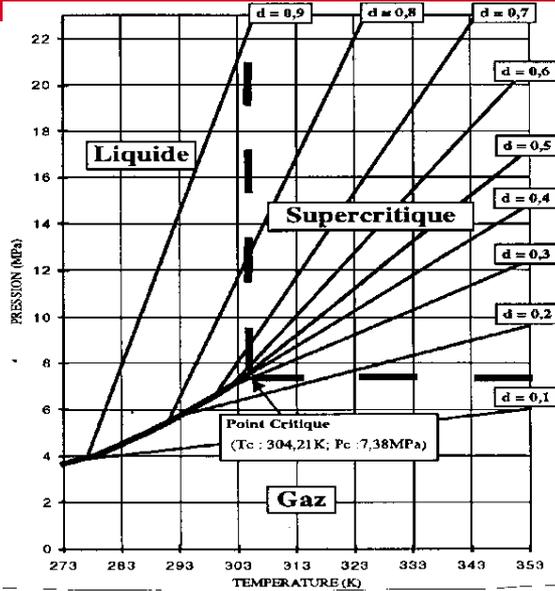
**Décontamination riz
(Natex)
90 t/j**



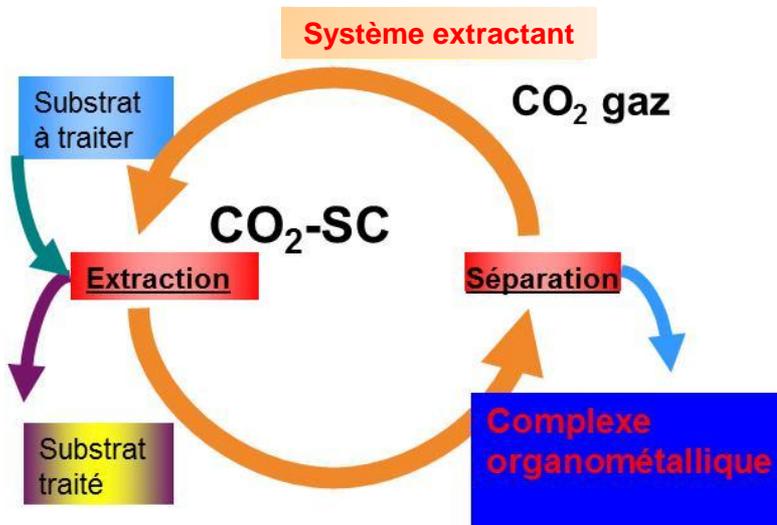
**Extraction du « gout de bouchon »
(Diam Bouchage)
5.000 t/an ~ 1 milliard de bouchons**



**Extraction d'U de cendres d'incinérateurs
(AREVA Richland)**

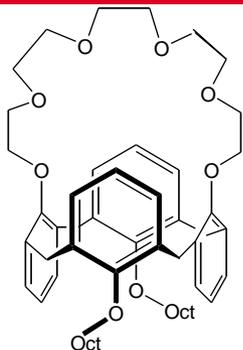


	ρ (kg.m ⁻³)	η (Pa.s)	D_{11} (m ² .s ⁻¹)
Gaz			
0,1 MPa – 300 K	0,6 à 2	(1 à 3).10 ⁻⁵	(1 à 4).10 ⁻⁵
Fluide supercritique			
au point critique	200 à 500	(1 à 3).10 ⁻⁵	0,7.10 ⁻⁷
au-delà pour T _c et 4 P _c	400 à 900	(3 à 9).10 ⁻⁵	0,2.10 ⁻⁷
Liquide			
0,1 MPa – 300 K	600 à 1600	(0,2 à 3).10 ⁻³	(0,2 à 2).10 ⁻⁹

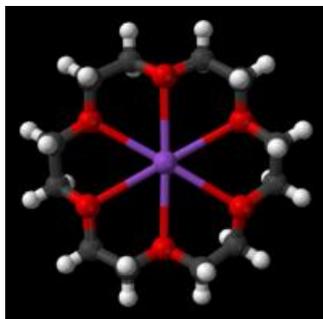


Application à l'extraction d'une pollution métallique piégée dans une matrice solide :

- ❑ *Milieu CO₂ SC apolaire* : ions métalliques insolubles nécessitent un système extractant organique spécifique
- ❑ *Milieu CO₂ SC diffusif* : transfert amélioré du système extractant dans le milieu poreux
- ❑ Séparation CO₂/complexe organométallique par simple détente



*Di-octyloxy-calix[4]arene-couronne 6
CalixOctyl*



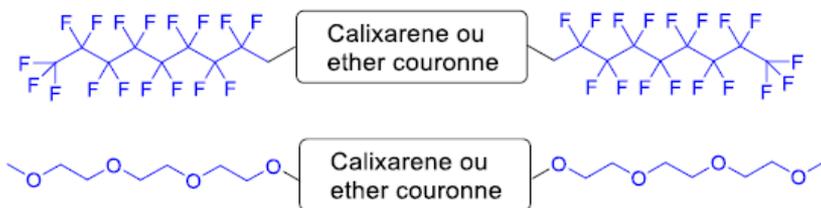
*Ether-couronne
DB18C6*



Objectif : définir un système extractant sélectif et efficace en CO₂ SC

❑ Conception d'extractants sélectifs du Cs (type CalixOctyl) :

- Solubilité dans le CO₂ supercritique (pH ~ 3, T ~ 250-300°C) ;
- Grande stabilité et cinétique rapide de formation du complexe avec le métal ;
- Compatibilité avec les filières déchets.



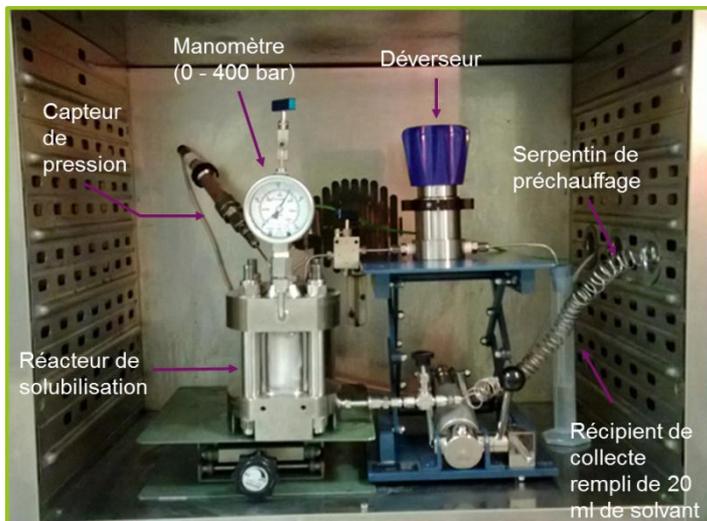
CalixOctyl $4,1 \cdot 10^{-4}$ g/L

CalixOctyl/Cs/HPFOA $1,4 \cdot 10^{-3}$ g/L

Débit de CO₂ = 10 g/min pendant 6,5 heures
P = 270 bar et T = 40°C

❑ Conception d'un échangeur cationique CO₂-phile (acide organique soluble) :

- Assurant l'électroneutralité du complexe organométallique formé ;
- Effet synergique avec l'extractant ;
- Améliorant le rendement d'extraction ;
- Compatibilité avec les filières déchets.



Dispositif expérimental en inactif
Précision obtenue = 10-15 %

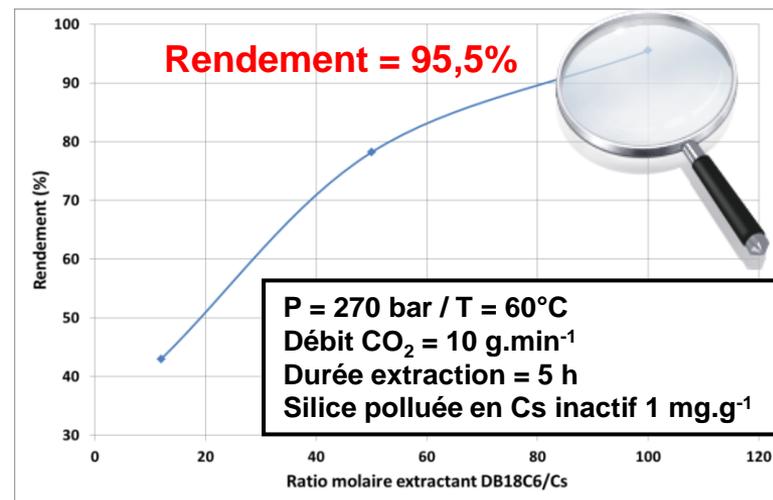


Dispositif expérimental en actif

Détermination de la solubilité des systèmes extractants par mesure gravimétrie dynamique

Extractant	Mesures solubilité CEA	Bibliographie
Ether couronne DB21C7	5,3 +/- 0,6.10 ⁻⁴ g/L (40°C / 270 bar)	DB24C8 (Shamispur et al.) 1,4.10 ⁻² g/L (45°C / 284 bar)
4 tert butylcalix[4]arene	0,7 +/- 0,6.10 ⁻⁴ g/L (40°C / 270 bar)	Calix[4]arene (Graham et al.) (40°C / 206 bar)
Di-octyloxy-calix[4]arene-couronne 6 (Calix Octyl)	4,1 +/- 0,4.10 ⁻⁴ g/L (40°C / 270 bar)	4,8.10 ⁻⁴ g/L

Shamispur et al. *Fluid Phase Equilibria* 186(2001) pp.39-46
Graham et al. *Fluid Phase Equilibria* 150-151(1998) pp.829-838

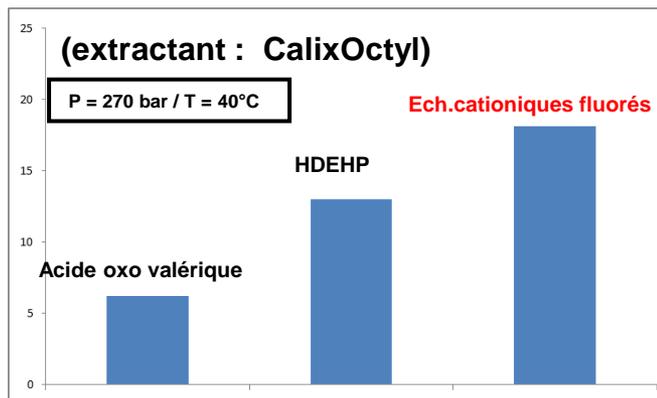


Démonstration de la faisabilité du procédé en utilisant la silice comme sol modèle

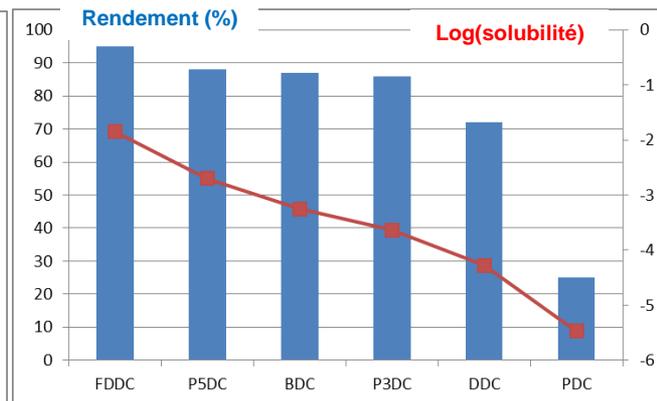
Thermodynamique

Mieux comprendre les mécanismes de solvation et de complexation en milieu CO₂ SC

Rendement d'extraction Cs en fonction échangeur cationique

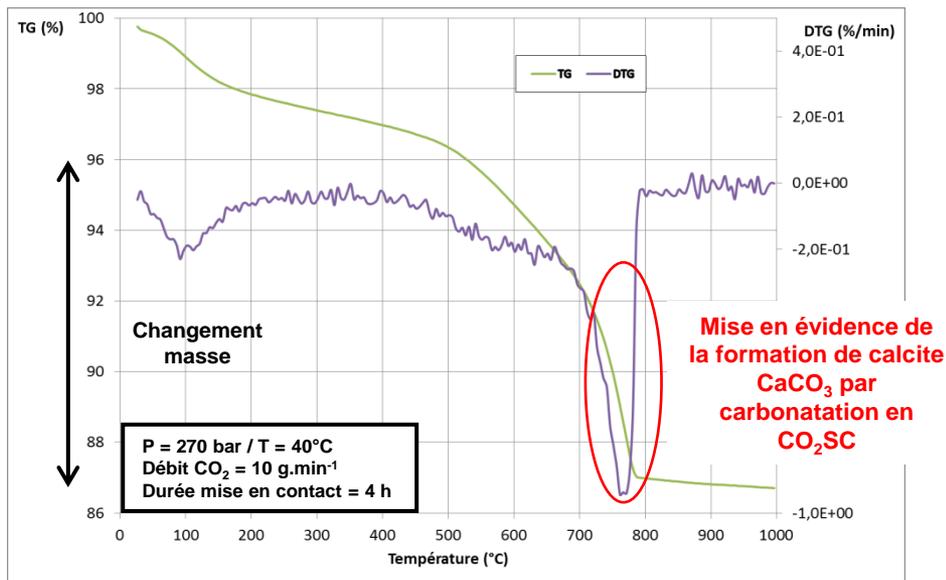


Extraction Hg à partir d'extractants dithiocarbamates (60°C / 200 atm)



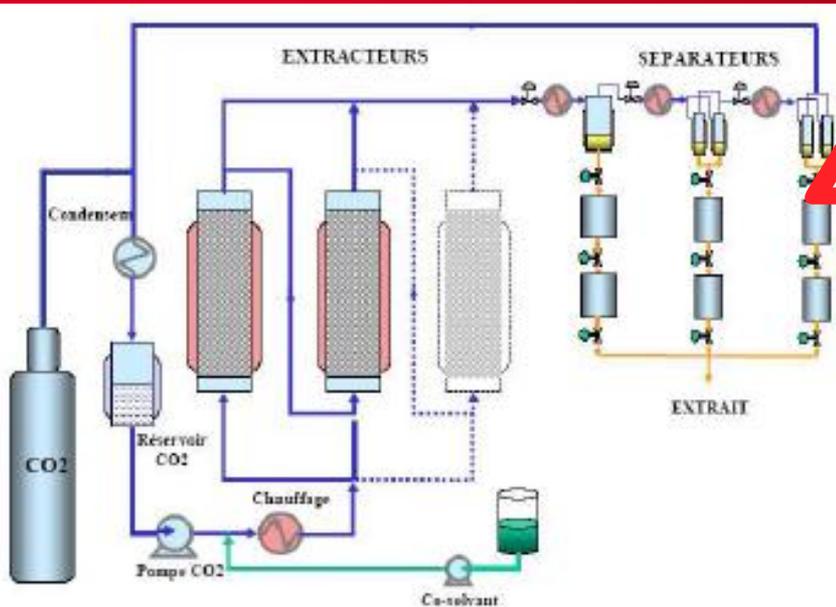
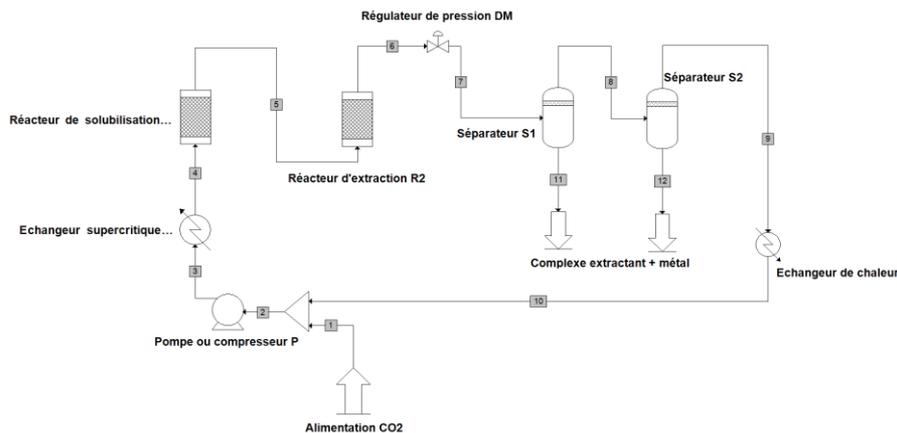
Issu de Wai et al. Analytical Chemistry 68(1996) pp.39-46

Analyse ATG de gravats après mise en contact avec le CO₂ SC



Cinétique

Favoriser la cinétique d'extraction par rapport à la carbonatation

Installation industrielle d'extraction par CO₂ supercritiqueSchéma de principe du procédé – Optimisation énergétique
PROSIM®

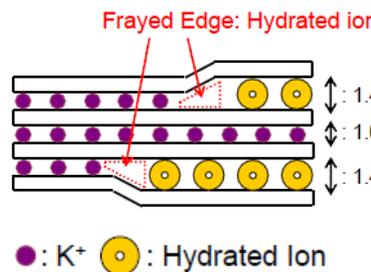
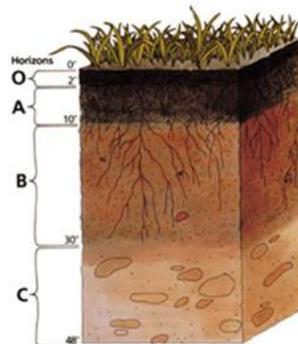
Objectif : dimensionner une unité de traitement de 1 m³

- ❑ Procédé mobile pour traitement sur site.
- ❑ Gestion de la radioprotection et nucléarisation abordable pour une taille d'1m³.
- ❑ Régénération du CO₂ en jouant sur son pouvoir solvant (variations P, T)
- ❑ Recyclage des molécules extractantes et dés extraction du Cs :
 - Séparation Cs/extractants milieu HNO₃ concentré (Wai et al.) ;
 - Dissociation Cs/complexe extractant par oxydoréduction (Smart et al.) ;

Brevets :

Wai Brevet USPTO n°5,792,357 (1998)

Smart Brevet WO 99/09223 (1999)



Extraction par CO_2 SC

Extraire la pollution non irréversiblement piégée dans les terres/gravats

Séparation par mousses de flottation

Séparer les fractions les plus fines de terre qui concentrent la pollution

- Décatégorisation ou réutilisation (nécessité d'un seuil de libération)
- Minimisation des déchets secondaires (compatibilité aux exutoires existants)

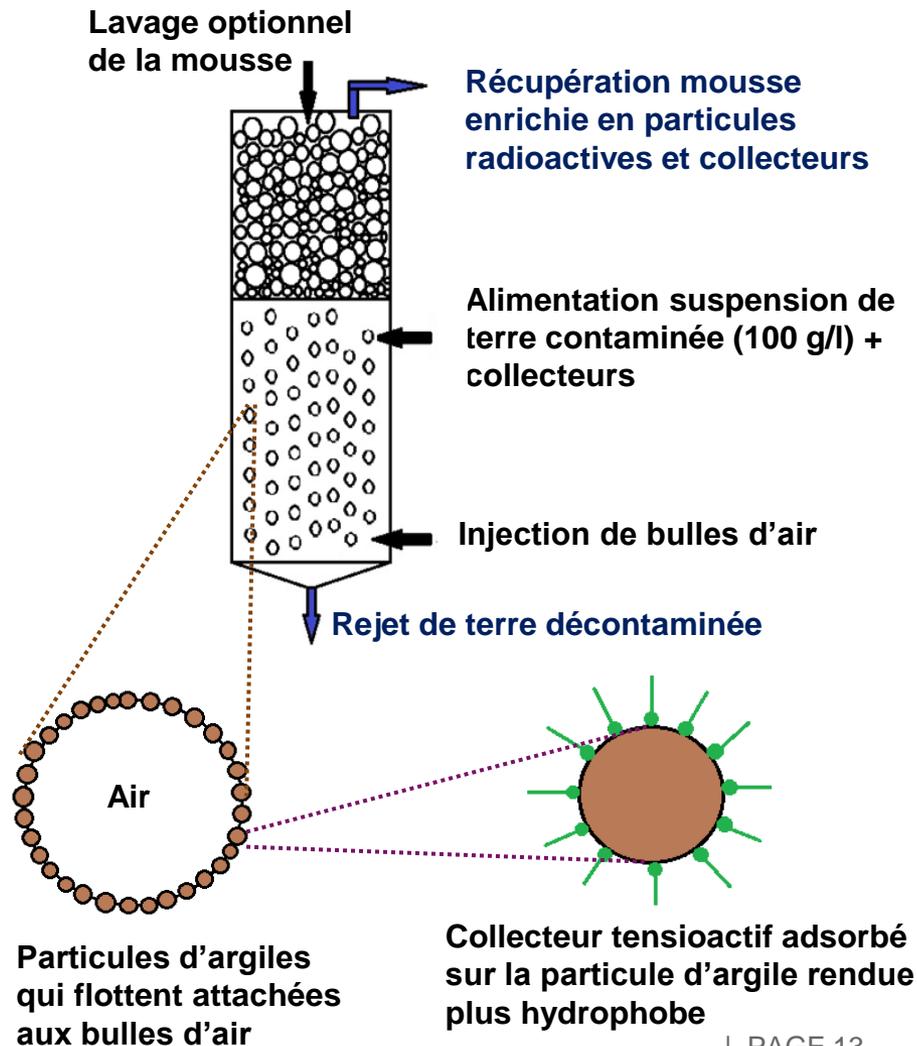
Flottation des sulfures métalliques et des minerais (~100 – 100 000 t/j)



Flottation de particules d'encre pour le désencrage du papier (~20 m3/min)



Un principe simple :

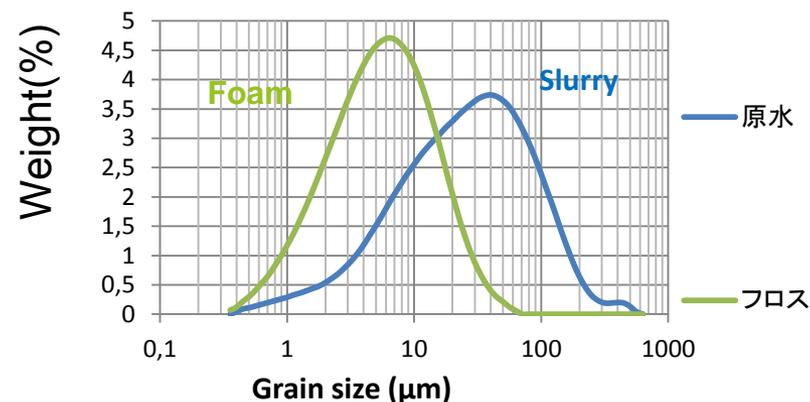


Essais préliminaires sur terres non contaminées:

- Concentration en particules : 40 à 150 g/l
- Durée maximale de fonctionnement en continu : 2 heures
- Protocole d'aspiration des mousses validé



Extraction de 10% (masse) des particules initiales (< 1 mm)

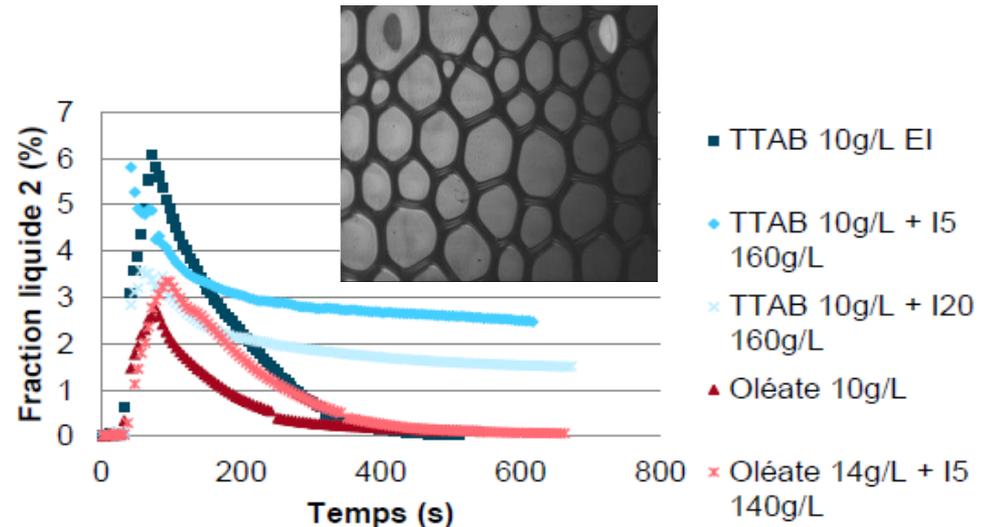
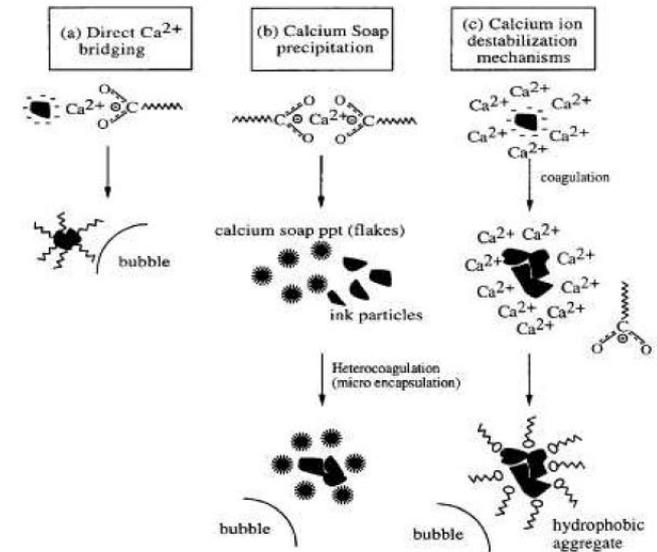


Essais à venir au Japon sur terres contaminés.

Comprendre les mécanismes de collecte et de capture des particules en fonction de la concentration en collecteurs (anionique et cationique), du pH, de la concentration en sels (Ca^{2+} , K^+) et de l'agitation

Adapter le collecteur pour optimiser la taille de bulle vis-à-vis de l'efficacité de capture des plus fines particules
(Collaboration INSA Toulouse)

Définir les conditions de stabilité des mousses d'argiles (stabilité des films et cinétique de drainage..) **pour optimiser la sélectivité** vis-à-vis des particules d'argiles hydrophobes





Objectif : dimensionner une unité de traitement de ~100 t/j

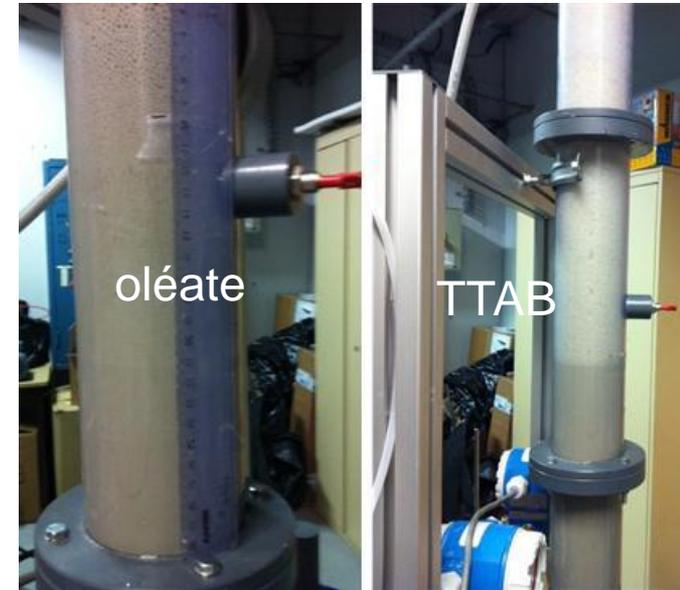
Optimisation de la conception pour :

- Homogénéiser les trains de bulles
- Déstabiliser les grands volumes de mousse aspirée
- Piloter le procédé par l'activité (terre épurée et/ou mousse)

Optimisation des paramètres opératoires

(débits, concentrations) pour :

- Adapter le système de récupération des mousses aux fluctuations de granulométrie des terres



Optimisation énergétique du procédé (PROSIM®)

Drift Flux Model

Avec: U_b : Vitesse de remontée des bulles (m/s)

ε : Gas hold up

J_l : Vitesse superficielle du liquide (m^2/s)

J_g : Vitesse superficielle du gaz (m^2/s)

C_d : Coefficient de traînée (1 pour l'hypothèse d'une sphère rigide)

$$U_b = \frac{1}{(1 - \varepsilon)^2} \times \left(\frac{J_g}{\varepsilon} + \frac{J_l}{1 - \varepsilon} \right)$$



La remédiation de sols contaminés nécessite le développement de **procédés éco-compatibles innovants et efficaces** minimisant le volume de déchets secondaires



L'extraction de la contamination par CO₂ SC ou sa séparation par mousse de flottation nécessitent de **maitriser les processus physico-chimiques aux interfaces**



L'activité massique des radiocontaminants est extrêmement faible (10 Bq de ¹³⁷Cs ~ 3.1 10⁻¹² g ~ 2.3 10⁻¹⁴ mol) ce qui impose des **expérimentations en actif** et des mesures radiologiques très fines



Le pilotage de ces procédés par l'activité nécessite la **maitrise des fluctuations de densité des milieux**



La nucléarisation des procédés nécessite des études complexes de **radioprotection et de sûreté**



Ces procédés peuvent être **valorisés hors nucléaire** que ce soit en dépollution de sites en métaux lourds ou en extraction de métaux stratégiques par exemple.