

Le traitement et la décontamination des structures, des sols et des effluents

Les opérations d'assainissement-démantèlement produisent une grande variété de **déchets***, selon que l'on a affaire à des installations du cycle, des réacteurs ou une installation en situation post-accidentelle. Les **radionucléides*** présents dans ces déchets peuvent ainsi être soit des produits de fission et des actinides (cycle et post-accidentel), 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. Ainsi, les problèmes posés par ces opérations sont différents et nécessitent que les opérations de **décontamination***, qui concernent les structures, sols ou effluents liquides, s'inscrivent dans une vision systémique de l'assainissement-démantèlement. On ne peut décontaminer sans avoir préalablement caractérisé (voir *supra*, p. 13, « Évaluation de l'état radiologique, physique, chimique de l'installation à assainir ou à démanteler. Techniques de caractérisation »), défini le scénario d'intervention (voir *supra*, p. 57, « Opérations en milieu hostile ») et sans savoir comment gérer par la suite les déchets secondaires produits par ces opérations (voir *infra*, p. 107, « Le traitement des déchets d'assainissement-démantèlement »). Dans ce contexte, les enjeux associés à la décontamination sont principalement d'abaisser la dosimétrie des chantiers d'assainissement-démantèlement, de **décatégoriser*** les déchets produits par ces chantiers et de réduire les volumes des déchets « ultimes ». Les problèmes scientifiques et techniques qui en découlent concernent le développement de procédés

capables d'extraire efficacement les radionucléides de l'objet traité (surfaces, sols, effluents) et de les concentrer dans un déchet compatible avec une filière existante.

Pour le traitement d'une contamination fixée dans les structures, deux familles de procédés ont été développées ; l'Aspilaser® pour le décapage des bétons peints, les Aspigels® pour la décontamination de surfaces essentiellement métalliques. Pour des objets de forme complexe, des solutions à base de mousses ou de gels particuliers sont privilégiées. Dans le cas de sols contaminés plus ou moins irréversiblement, deux procédés, l'un basé sur l'extraction par CO₂ supercritique, l'autre sur la flottation par mousse sont en cours de développement.

Par ailleurs, les Stations de Traitement des Effluents Liquides (STEL) contaminés par des radionucléides sous forme ionique ont été historiquement basées sur des procédés de coprécipitation, du fait de leur robustesse vis-à-vis de compositions complexes. Cependant, ces procédés produisent des quantités importantes de boues, même si des optimisations de conception permettent de les diminuer. Pour pallier ce désavantage, et également faciliter la gestion ultérieure des déchets induits, des procédés basés sur des adsorbants innovants sont conçus. Enfin, des procédés de filtration et d'oxydation photochimique avancée sont développés pour la décontamination d'effluents liquides contenant des radionucléides sous forme particulaire ou complexifiée par des molécules organiques.

Le niveau de maturité industrielle de ces différents procédés est fortement variable ; à titre d'illustration, il peut être très élevé pour des applications ciblées des Aspigels® ou de l'Aspilaser® et encore bas, pour ces mêmes techniques, dans le cas du traitement en profondeur des bétons poreux. Dans ce qui suit, on s'efforcera d'illustrer l'état d'avancement de la R&D en décontamination conduite au CEA et, d'autre part, de souligner la cohérence des approches en mettant en lumière les performances potentielles des procédés étudiés, non seulement en termes d'efficacité de décontamination, mais également en termes de volume de déchet produit et de facilité de mise en œuvre.

Vincent BLET et Luc PARADIS

*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

Le traitement de surfaces solides contaminées

Les gels de décontamination minéraux

Le principe des gels de **décontamination*** est d'appliquer sur la surface à décontaminer un film de gel contenant des colloïdes capables de **sorber*** les **radionucléides*** présents sur la surface. Ces films se fracturent au cours de leur séchage en quelques heures pour former des paillettes millimétriques contenant la **contamination*** et facilement récupérables par brossage ou aspiration (fig. 99). Le grand intérêt de ces gels pour la décontamination vient de l'absence d'effluents liquides et de la petite quantité de déchets solides produits par le procédé. Des gels minéraux de décontamination ont été brevetés conjointement par le CEA et AREVA et sont désormais utilisés à l'échelle industrielle par les opérateurs du démantèlement pour traiter essentiellement la contamination fixée dans des couches d'oxydes métalliques [1]. Ils sont dits « aspirables » et commercialisés sous l'appellation ASPIGELS® par la société FEVDI. Ils sont fabriqués à base de suspensions colloïdales concentrées de silice ou d'alumine et sont appliqués sur la surface à décontaminer au pinceau ou par pulvérisation, afin de former des films d'épaisseur variant entre 0,5 et 2 mm.

Des formulations différentes de ces gels ont été développées et commercialisées selon la nature de la surface à traiter en



Fig. 99. Film de gel à la fin de la fracturation, observation des paillettes millimétriques.

utilisant un réactif de décontamination acide, basique et/ou oxydant. L'ajout, en faibles quantités, d'additifs **tensio-actifs*** a permis de contrôler les propriétés viscoélastiques dans le cœur du gel, mais aussi celles aux deux interfaces du film de gel avec le substrat et avec l'air. Ainsi, l'aptitude de ces gels à la pulvérisation et à l'adhésion sur les parois a été optimisée. Ces tensio-actifs permettent également de contrôler le séchage et la fracturation. La cinétique globale de réaction substrat/gel, qui fait intervenir les mécanismes de mouillage et de corrosion/complexation de surface, est ainsi pilotée par la formulation. Du fait de leurs propriétés rhéologiques particulières, ces gels peuvent être aussi utilisés comme bains de décontamination ou en nappage. Des questions restent néanmoins encore en suspens comme, par exemple, sur la possibilité de décontaminer des bétons plus en profondeur par un film de gel pulvérisé. Des travaux récents ont montré l'intérêt de l'ajout d'un super-absorbant (**PAANA***) sur l'efficacité d'un gel [5]. Le mécanisme proposé met, en particulier, en évidence le rôle joué par les ions présents en surface du substrat à traiter qui diffusent au sein du gel, provoquant ainsi le relargage, par effet de pression osmotique, de la solution décontaminante contenue au sein des billes de PAANA (fig. 100). Ce phénomène, à l'origine de l'amélioration de l'attaque du substrat et donc de sa décontamination, provoque également un abaissement local de la viscosité du gel qui contribue à un meilleur mouillage par imprégnation de la surface à décontaminer.

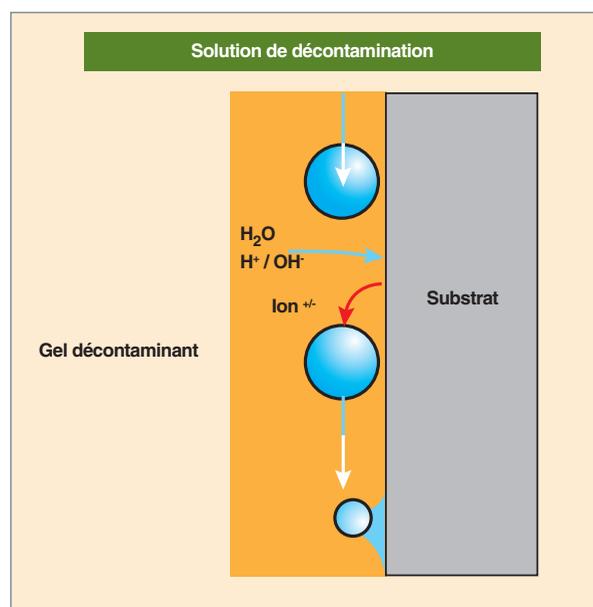


Fig. 100. Mouillage accru par effet de relargage d'eau.



Fig. 101. Illustration de la transition gel/sol/gel sur une suspension d'alumine par ajout de quantités croissantes de NaCl.

L'influence de la viscosité et de la tension interfaciale sur ce mouillage reste néanmoins à éclaircir. Par ailleurs, l'extension de la stabilité chimique de certains gels à des durées largement supérieures à quelques mois est un autre thème d'étude important pour la valorisation de ces produits.

Les gels de nappage

L'utilisation de techniques avancées de rhéologie couplées à des mesures de **potentiel zêta***, des particules d'alumine a permis de révéler l'existence de plusieurs transitions sol/gel suivant la quantité de sels présents dans la solution colloïdale d'alumine [2]. Ainsi, un simple ajout de quantités croissantes de chlorure de sodium, [NaCl], permet de faire passer la suspension d'alumine d'un état de « gel », qui adhère à une paroi verticale, puis à un état de « sol », qui s'écoule sur la paroi, puis de nouveau à un état « gel » (fig. 101).

De manière similaire, la compréhension des transitions sol/gel a également permis de breveter des gels à base de silice additivés d'un polymère thermosensible [3, 4]. Par exemple, lorsque le bain de gel contenant du carraghénane est porté à environ 55 °C, ce polymère se déstructure, ce qui diminue la viscosité du bain qui devient alors liquide. La pièce à décontaminer (acier noir, aluminium) est alors trempée dans le bain

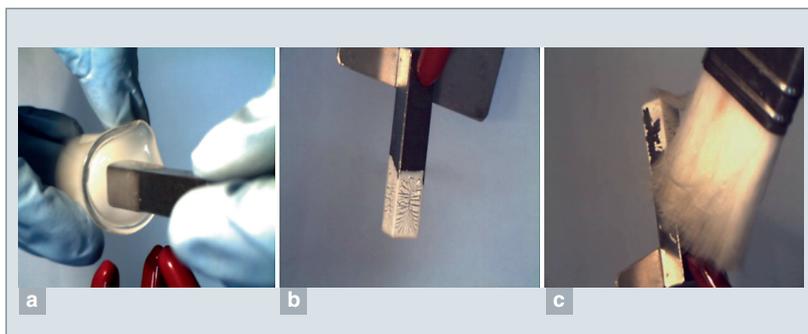


Fig. 102. Principe de la décontamination par gel de nappage de la pièce (b) après trempage rapide (a) dans un bain de gel. Les paillettes solides sont éliminées par simple brossage (c).

chaud une à deux secondes puis est retirée : le film de gel se fige en refroidissant et adhère sur la pièce sans coulure, grâce à l'augmentation rapide de la viscosité du carraghénane dès 50 °C. L'utilisation de bains de gel acides, plus corrosifs, nécessite l'emploi d'un autre polymère thermosensible plus stable chimiquement, tel que, par exemple, le **PNIPAAm***. Dans cette application, la pièce métallique à décontaminer est préalablement chauffée vers 45 °C, plongée quelques

secondes dans le bain de gel maintenu à température ambiante puis retirée. Au contact de la pièce chaude, la viscosité du bain de gel augmente brutalement et fige instantanément le réseau du gel autour de la pièce pour former un film de nappage qui ne s'écoule pas (fig. 102). Ces types de gel permettent ainsi la **décontamination*** déportée de petites pièces métalliques de nature différente et de géométrie complexe (corps de pompe, vanne, bras télémanipulateur...), sans contamination du bain de gel. L'influence des quantités respectives de silice et de polymère sur les transitions sol/gel reste cependant à clarifier pour optimiser l'efficacité de la décontamination.

Les mousses de décontamination

Les procédés classiques de décontamination d'une installation de grand volume et de forme complexe - générateurs de vapeur, réacteurs... mettent en œuvre des solutions chimiques produisant des quantités significatives d'effluents. Il y a donc un enjeu à limiter ces volumes, notamment pour en simplifier la gestion ultérieure. C'est la raison pour laquelle des mousses aqueuses, stables sur plusieurs heures, contenant de faibles quantités (1 à 3 g/l) de tensio-actif moussant et de viscosant (xanthane) ont été développées et brevetées [6]. À titre d'illustration, ce type de mousse a été utilisé avec succès pour traiter le circuit secondaire du Générateur de Vapeur (GV) d'un sous-marin de la marine nationale [7]. Le procédé consiste en l'injection successive et à distance (quelques dizaines de mètres) de trois types de mousse spécifique à durée de vie contrôlée contenant 17 % de liquide. Au cours des remplissages, ces mousses mouillent la forêt de tubes et les différents dépôts adhérents d'oxydes métalliques (fig. 103). Les mousses à base d'acide phosphorique 0,5M ont permis la fragilisation et la dissolution partielle des dépôts d'oxydes de cuivre. Celles à base d'acide oxalique 0,4M fragilisent et dissolvent partiellement les dépôts d'oxydes de fer. Enfin, les mousses à base d'acide oxalique/eau oxygénée

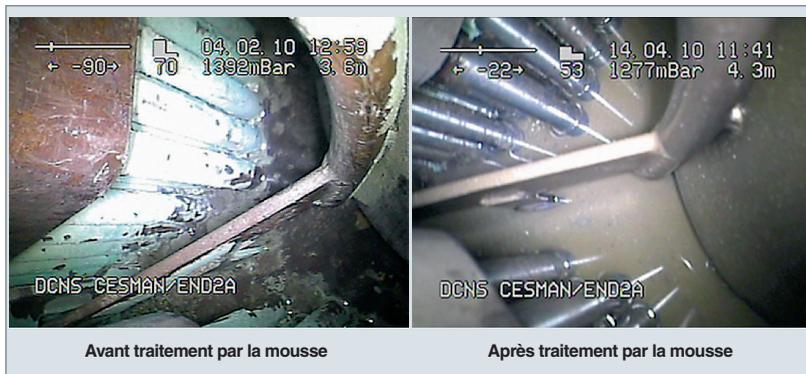


Fig. 103. Mousse en remplissage du circuit secondaire du Générateur de Vapeur (GV).

0,08M / 10M permettent de traiter les oxalates formés. Les formulations comprennent également un tensio-actif mouillant qui a amélioré la diffusion du liquide dans les dépôts poreux ou fissurés. Les mousses à base d'acide phosphorique contiennent, enfin, un agent anticorrosion nécessaire à la préservation des parties métalliques nues du GV. Les résultats visuels sont significatifs : les parois des tubes sont redevenues brillantes et leur rugosité mesurée après traitement reste compatible avec une réutilisation éventuelle.

L'efficacité de ce type de **décontamination*** est ainsi équivalente, voire supérieure à celle des lavages classiques chimiques, avec un volume d'eau (et donc *in fine* de réactifs) utilisé environ 6 à 10 fois moindre. De plus, les effluents aqueux produits ont une Demande en Carbone Organique (DCO) adaptée à un traitement classique par photocatalyse UV/TiO₂.

Afin d'augmenter encore la durée de vie des mousses et donc leur efficacité de décontamination, des nanoparticules de silice hydrophile pyrogénée (diamètre moyen : 7 nm) ont été introduites dans leur formulation à la place du xanthane, tout en conservant le tensioactif moussant. Ces particules, dont les propriétés de gélification sont bien connues, colmatent de manière surprenante en milieu confiné les films et les canaux liquides inter-bulles et bloquent le drainage des mousses (fig. 104) [8]. Cela se traduit par un temps de contact et un mouillage accrus entre les surfaces contaminées et les mousses, véritables réservoirs de réactifs, et, finalement, par une décontamination plus complète de la surface. À titre d'illustration, la durée de vie de ces mousses minérales a été pratiquement doublée par rapport aux mousses « xanthane ». Par ailleurs, ces mousses à particules présentent un autre intérêt potentiel pour la décontamination des cuves de produits de fission. En effet, il a été montré que le xanthane réagit avec le bore et les cations des produits de fission. Ces réactions conduisent à une modification profonde des propriétés rhéologiques de la mousse « xanthane », qui perd alors ses capacités de décontamination. Le remplacement du xanthane par des particules minérales, *a priori* inertes, ouvre ainsi une nouvelle possibilité d'application de ces mousses.

Une autre voie a également été explorée, qui consiste à introduire des particules d'alumine hydrophobisées à la place des tensio-actifs afin de produire des mousses purement minérales [9]. Les nanoparticules d'alumine sont rendues hydrophobes par greffage covalent de molécules fluorées à leur surface et vont s'adsorber préférentiellement sur les bulles d'air. Les mousses ainsi formulées présentent une stabilité augmentée dans le temps mais également un drainage rapide de l'eau incompatible avec une application « réactive » de décontamination.

Elles pourraient toutefois trouver un intérêt dans le domaine de la flottation de particules.

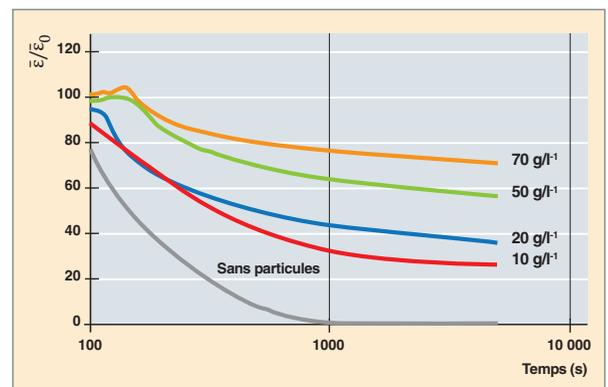


Fig. 104. Évolution de la fraction liquide globale, $\bar{\epsilon}$, normalisée par la fraction de liquide contenue initialement dans la mousse, $\bar{\epsilon}_0$ ($= 0,1 \pm 0,01$), pour des mousses produites à partir des suspensions à pH 7 sans et avec particules, à 10, 20, 50, et 70 g/L⁻¹ de silice Aerosil 380. Cette figure illustre le mécanisme de rétention de liquide dû aux suspensions de particules dans la mousse.

La décontamination par laser : l'Aspilaser®

En complément des Aspigels®, le procédé **Aspilaser®**, breveté par le CEA, s'adresse en premier lieu aux surfaces de béton peintes pour lesquelles il est impossible d'exclure une possible contamination par des aérosols ou poussières et dont la stratégie de décontamination consiste à enlever la peinture.

Le principe du procédé **Aspilaser®** est basé sur le balayage de la surface du matériau par un faisceau laser focalisé, qui provoque l'ablation par micro-explosion de la surface du matériau. Contrairement aux systèmes précédemment décrits dans la littérature, le parti pris est d'utiliser un laser de faible puissance moyenne mais ne nécessitant pas de servitude particulière (une prise de 220 V suffit). Il est associé à une tête galvanométrique qui permet de balayer le faisceau laser (ici, sur

une surface de 30 x 30 cm²) sans déplacement du porteur. De plus, un choix optimisé de balayage du faisceau laser permet de laisser la surface parfaitement propre, exempte de tout redépôt. La matière ablatée est intégralement récupérée *via* un système d'aspiration/confinement qui comprend un pré-filtre à cartouche décolmatable, des filtres THE et des filtres à charbons actifs, ce qui empêche les redépôts sur la surface. Le choix des paramètres laser permet de limiter l'ablation à la couche de peinture contaminée, sans provoquer de dommages au matériau support. Dans ces conditions, seule l'épaisseur contaminée est enlevée (ce qui ne représente que quelques centaines de micromètres de profondeur, dans le cas de la présence d'une peinture de protection), sans apport de réactif de décontamination, qui s'ajouterait aux effluents à traiter ensuite. Par ailleurs, le couplage avec une technique de mesure physique ou chimique de type *in situ* et temps réel, comme la technologie **LIBS*** par exemple, permet de suivre en temps réel l'évolution du niveau de décontamination.

Des tests de qualification du procédé Aspilaser® ont montré que, sur une peinture époxy, les profondeurs ablatées sont de l'ordre de 10 µm par passage, sans endommagement du substrat, alors que sur une peinture de nature différente, elles sont de 5 µm par passage. Le **facteur de décontamination*** (FD) a été évalué en inactif en mesurant la concentration en europium (simulant) contenu dans une peinture avant et après passage du laser. Les résultats des tests ont montré un FD supérieur à 1 000 et un redépôt inférieur à 1 pour mille. Les mesures effectuées ont démontré un taux de captation des particules ablatées supérieur à la limite de détection de l'appareillage (> 96 %).



Fig. 105. Démonstration de fonctionnement de l'Aspilaser® à l'Atelier de traitement de l'uranium de Cadarache (décontamination peinture sur béton).

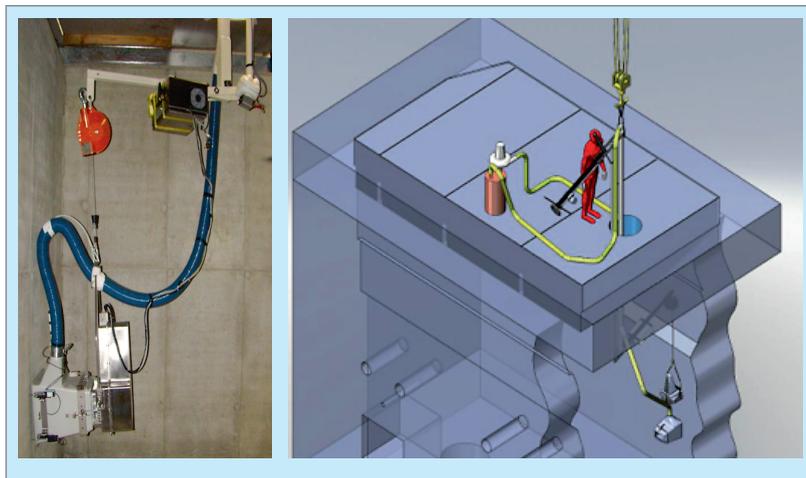


Fig. 106. Démonstration d'utilisation de l'Aspilaser® en cellule blindée, à Saclay (cellule CÉLIMÈNE, décontamination peinture sur métal).

Le procédé Aspilaser®, sur son porteur, a été validé dans les Ateliers de Traitement de l'Uranium Enrichi (ATUE) de Cadarache pour décaper la peinture sur les murs en béton (fig. 105).

L'expérience de démonstration a permis, avec une vitesse de décapage de 1m²/heure, de ramener la **radioactivité* α** à des valeurs < 0,1 Bq/cm² partout sur la surface, et en général inférieure à 0,01 Bq/cm². Lors de cette démonstration, une surface de 6 m² a ainsi été décapée sans perte de puissance dans le système d'aspiration, et en ne produisant que très peu de déchets. Un essai de décapage de peinture sur des surfaces en acier a aussi été réalisé avec succès dans un environnement très contraint de chaîne blindée dans l'installation CÉLIMÈNE de Saclay (fig. 106).

L'Aspilaser® possède ainsi trois atouts majeurs :

- Une maîtrise des volumes de déchets produits due au fait que le procédé est sélectif et n'élimine que le volume nécessaire sans produire d'autres déchets que ceux éjectés de la surface ;
- un fonctionnement entièrement robotisé et automatisé permettant de réduire les interventions humaines en ambiance contraignante (diminution de la dose reçue par le travailleur) et de travailler le cas échéant, sur des plages horaires étendues ;
- un fonctionnement sans nuisance permettant de mener de front d'autres activités de démantèlement, cette mise en parallèle d'activités pouvant s'avérer très utile, en cas de contrainte de calendrier.

Si le procédé Aspilaser® est aujourd'hui opérationnel et efficace sur les surfaces planes et non poreuses, plusieurs voies de R&D sont actuellement en cours afin d'étendre son champ d'application à :

- Des défauts surfaciques sous formes de microfissures, soupçonnés d'être à l'origine de contamination résiduelle ;
- des surfaces non planes (courbes, tuyaux, etc.), notamment en situation post-accidentelle ;
- des profondeurs plus importantes, par exemple pour des surfaces de béton pour lesquelles la couche de peinture a été abîmée et a laissé diffuser de la contamination, ou même en absence de peinture de protection.

La décontamination de sols, terres et gravats

Les mesures de dosimétrie réalisées peu après la catastrophe de Fukushima ont montré que la dose ambiante était principalement due au Cs 137, initialement émis sous forme d'aérosols, puis déposé au sol et resté dans les couches superficielles. La technique classique de **décontamination*** (mise en œuvre à Tchernobyl et à Fukushima) consiste à araser ces premiers centimètres, ce qui produit des quantités colossales de déchets, puis, optionnellement, à lixivier ces terres, ce qui requiert de grandes quantités d'eau et de réactifs chimiques. Face à ces difficultés, le CEA a lancé et pilote le projet **DEMETERRES*** financé dans le cadre de l'appel à projet Recherche en Sécurité Nucléaire et Radioprotection 2012 géré par l'ANR, au titre du programme « Investissements d'avenir ». Ce projet a pour ambition de développer un ensemble de technologies innovantes de remédiation des sols et des effluents contaminés, sélectives des radionucléides (principalement césium et strontium), non intrusives et optimisées en matière de déchets secondaires. La décontamination par CO₂ supercritique et par mousses de flottation, décrits ci-après, font partie des procédés étudiés. Ces deux procédés complémentaires sont adaptés à des contaminations fixées de manière plus ou moins réversible dans un objectif de recyclage ou de décatégorisation des matrices traitées.

La décontamination par CO₂ supercritique

L'intérêt essentiel du CO₂ comme fluide supercritique est lié à son point critique facilement accessible (T = 31 °C ; P = 74 bar). Il présente des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles des liquides et des gaz : densité comparable à celle d'un liquide, viscosité proche de celle d'un gaz et grande diffusivité. Ces propriétés confèrent au CO₂ supercritique, des propriétés de solvant particulièrement adaptées à l'extraction de polluants contenus dans des matrices solides poreuses [10]. Il présente ainsi l'avantage déterminant de pouvoir potentiellement se substituer, par exemple, aux solutions

de lavage utilisées en lixiviation des sols. Cependant, son caractère apolaire ne permet pas de solubiliser directement les radionucléides contenus dans les sols/gravats sous forme de cations métalliques. Ceci rend donc indispensable l'utilisation complémentaire d'un extractant suffisamment soluble dans le CO₂ supercritique et capable de former spécifiquement avec l'ion métallique d'intérêt un complexe stable et soluble dans le CO₂-sc. Or, la solubilité des extractants dans le CO₂ supercritique dépend de leur nature chimique et peut varier considérablement. D'après la littérature [11], le CO₂ supercritique pourrait, en effet, se comporter à la fois comme un **acide de Lewis*** faible mais aussi comme une **base de Lewis*** faible. De plus, d'autres résultats ont montré que le CO₂ pouvait intervenir dans la formation de **liaisons hydrogènes***. La compréhension de toutes ces interactions est importante pour évaluer et anticiper le caractère solvant du CO₂ à l'état supercritique. Sur cette base, il est possible, à l'heure actuelle, de concevoir des extractants ayant un caractère CO₂-phile présumé *via* des modifications de structure (fonctionnalisations par des groupements CO₂-philes), tout en conservant leur affinité spécifique envers le radionucléide cible. Par ailleurs, pour compenser les transferts de charge électrique, il faut associer à la molécule extractante (complexante) un acide organique, encore appelé « échangeur cationique », dont le proton va compenser le départ du cation au sein de la matrice poreuse et dont l'anion va assurer l'électroneutralité du complexe organométallique formé. Finalement, l'ensemble molécule extractante/groupement fonctionnels CO₂-phile/échangeur cationique constitue le système extractant (voir ci-après l'encadré intitulé « Les systèmes extractants du césium »).

Le procédé de décontamination des matrices poreuses par CO₂ supercritique consiste à faire circuler le flux de CO₂ sous pression et température contenant le système extractant solubilisé à travers la matrice à tester et d'effectuer la séparation avec le complexe organométallique formé *in situ* en jouant sur le pouvoir solvant du CO₂. Ce procédé permet de minimiser la quantité de déchets produits, car les contaminants sont séparés par simple détente du CO₂ qui est ensuite recyclé. Le schéma de principe d'une unité d'extraction est décrit (fig. 107). Une telle installation est dotée de plusieurs autoclaves d'extraction permettant un fonctionnement souple en batch avec soutirage des extraits. Compte tenu de la taille envisagée (unité de traitement d'1 m³), la version nucléarisée de ce procédé peut être aisément transportable sur site et la gestion de la radioprotection est tout à fait abordable. L'optimisation des flux énergétiques doit permettre de minimiser les coûts associés aux cycles de détente et à la recompression. La capacité à inverser la réaction d'extraction pour récupérer le contaminant et régénérer l'extractant est également un enjeu [12] dans une optique d'optimisation technico-économique. Par exemple, il est possible soit d'effectuer une désorption en utilisant une phase aqueuse d'acide nitrique concentrée, soit de dissocier les complexes organométalliques formés par oxydoréduction et/ou chauffage.

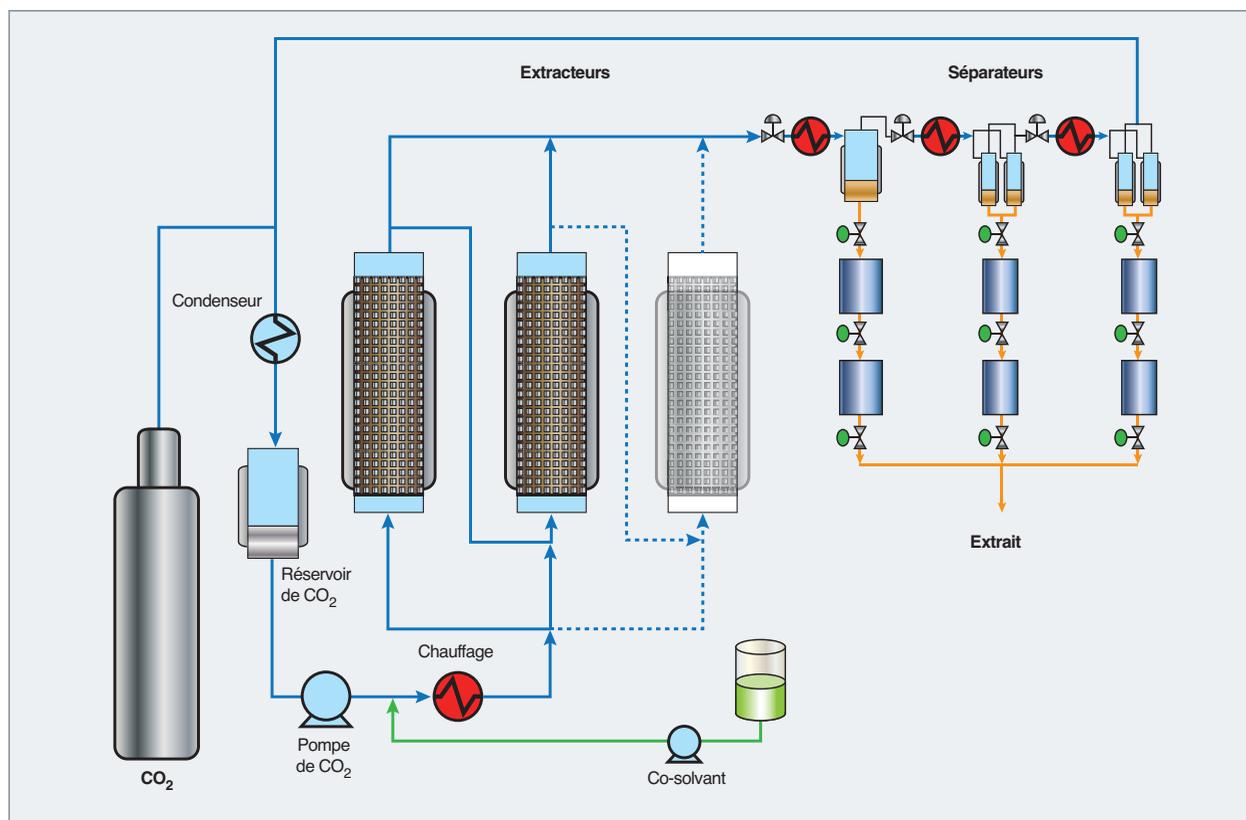


Fig. 107. Schéma de principe du procédé d'extraction par CO₂ supercritique.

Des premiers résultats encourageants sur un substrat modèle, la silice, ont été obtenus avec des rendements d'extraction du césium pouvant aller jusqu'à 95,5 %. Les différentes études montrent en effet que la solubilité du complexe métallique dans le CO₂ supercritique est un paramètre fondamental qui conditionne le rendement d'extraction. Cette solubilité est reliée aux structures de l'extractant chélatant et à l'échangeur cationique associé. Par ailleurs, la cinétique d'extraction, qui intègre les cinétiques de transfert de masse aux interfaces et dans la porosité de la matrice solide à traiter, dépend des conditions opératoires du procédé (température, pression, débit) ainsi que de la nature et de la granulométrie de cette matrice. Elle peut être concurrencée par des phénomènes de carbonatation accélérée qui provoque une diminution des pores de la matrice au détriment de l'extraction. La cinétique de carbonatation dépendant de la teneur en eau liquide dans les pores de la matrice, une augmentation de la température (toutes choses restant égales, par ailleurs) permet de la ralentir et ainsi de favoriser l'extraction. Il a également été constaté qu'un prétraitement acide de la matrice poreuse peut favoriser l'extraction mais les mécanismes impliqués, notamment vis-à-vis de la carbonatation, sont encore l'objet d'études.

Les systèmes extractants du césium

Le césium se comporte comme un acide « dur » selon la **théorie HSAB*** de Pearson : il interagira donc fortement avec des bases « dures », comme les anions ou molécules comportant des atomes d'oxygène, donneurs d'électrons et favorisant les interactions électrostatiques.

Des études d'extraction liquide-liquide, réalisées dans les années 2000 par les équipes du CEA Cadarache [13], ont montré que, parmi les différentes classes d'extractants déjà connues pour extraire le césium (les éthers-couronnes, les calixarènes, les dicarbollides, etc.), les calix[4]arènes d'éthers-couronnes-6 en conformation 1,3-alternée, et plus particulièrement ceux comprenant deux longues chaînes alkyle, possèdent une affinité remarquable pour le césium ainsi qu'une très grande sélectivité par rapport aux autres cations alcalins (fig. 108). Cependant, les chaînes alkyles n'étant pas CO₂-philes, il est nécessaire d'adapter ces extractants *via* des modifications de structure. De nouvelles fonctions CO₂-philes améliorant la solubilité de l'extractant dans le CO₂-supercritique (chaînes fluorées, étherées ou silylées) ont donc été introduites, en se plaçant au plus loin de la fonction complexante, afin de conserver les propriétés extractantes remarquables du calixarène-couronne de référence vis-à-vis du césium.

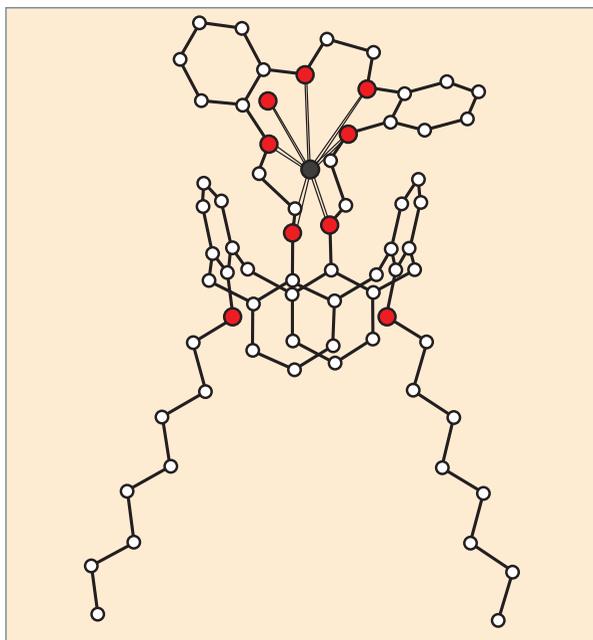


Fig. 108. Structure d'un complexe de calix[4]arène-couronne-6.

Lors de la mise en œuvre du procédé supercritique, ces molécules de calixarène-couronne fonctionnalisés interviennent en synergie avec l'échangeur cationique (un acide organique) afin d'extraire un complexe neutre de césium en phase supercritique. Il s'agit donc d'un système dit « bimoléculaire ». Une autre voie envisageable serait de combiner de manière covalente les fonctions extractant solvant et échangeur cationique au sein d'une seule et même molécule, qu'on appellera « bifonctionnelle », afin de renforcer l'interaction synergique et d'améliorer l'efficacité du système extractant (fig. 109). Ces nouveaux extractants seront toujours de type calixarène-éthers-couronnes possédant des chaînes CO₂-philes, mais sur lesquels serait greffée en plus une fonction acide jouant le rôle d'échangeur cationique.

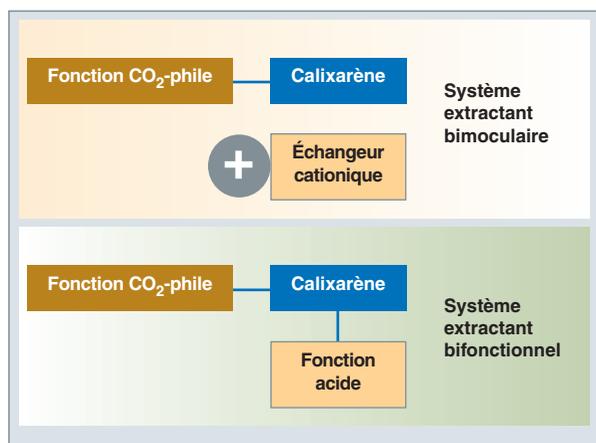


Fig. 109. Systèmes extractants du Cs optimisés pour le CO₂ supercritique.

La décontamination par mousses de flottation

Le CEA a breveté récemment un nouveau procédé de traitement des terres argileuses contaminées par du césium utilisant des mousses de flottation de particules en colonne [14]. La technique de flottation à air dispersé est en effet particulièrement adaptée à ce type de **décontamination*** : elle permet de séparer sélectivement les plus petites particules d'argiles (vermiculite, montmorillonite, illite...), qui piègent majoritairement et de manière irréversible le Cs dans leurs interfeuillets. Les plus grosses particules (> 300 μm) ou les fragments de sable, très faiblement ou pas contaminés, sont séparés par sédimentation et peuvent être remélangés aux sols non contaminés. Cette technique de flottation en colonne est également bien adaptée au traitement de grands débits (plusieurs dizaines de tonnes par heure) ou de grands volumes. De faibles quantités de tensioactifs collecteurs sont rajoutées à la pulpe initiale de terre (suspension dans l'eau) dans laquelle des bulles d'air sont dispersées (fig. 110). Ces tensioactifs favorisent l'attachement des particules d'argile hydrophobes sur ces mêmes bulles. Les colloïdes d'argiles fortement contaminés sont ainsi entraînés par les bulles en haut de colonne où ils se concentrent dans une mousse sèche. Cette écume est récupérée par débordement/raclage ou aspiration. Sa masse, ou celle du résidu solide après séchage, représente 5 à 15 % en poids initial de la terre (ce qui correspond en ordre de grandeur à la masse d'argiles contenue dans les sols) et contient environ 90 % de la contamination initiale (ce qui correspond à un **facteur de décontamination*** de 10). Le résidu solide contaminé peut être conditionné simplement par un blocage par cimentation, par exemple.

Les premiers essais réalisés sur des terres réelles ont démontré la faisabilité de la séparation granulométrique, plus ou moins sélective selon que le collecteur utilisé est un tensioactif anionique (oléate de sodium, par exemple) ou cationique (**TTAB***, par exemple). Néanmoins, la définition d'un système (collecteur/bulle) optimisé pour la flottation des argiles contaminées reste un enjeu à venir. La capture des particules par des bulles est, en effet, un phénomène complexe gouverné par une succession de processus de collision, d'attachement et de détachement mettant en jeu des interactions hydrodynamiques (impliquées dans la collision), des forces interfaciales (impliquées dans l'attachement) et de stabilisation de l'agrégat bulle/particules (qui dépend de l'hydrodynamique et des forces interfaciales et capillaires) [15]. Ainsi, les conditions opératoires (débits, agitation, pH, force ionique, chimie de la suspension liquide...), et particulièrement le collecteur tensioactif, doivent être optimisés afin que, notamment, la taille des bulles d'air soit correctement calibrée pour une capture la plus efficace possible. De plus, les mousses collectées en haut de colonne doivent être débarrassées de tout composé de type particule hydrophile ; il faut donc que le temps de drainage soit suffisant pour évacuer ces particules et assécher les mousses. Enfin, dans l'objectif de dimensionner une colonne industrielle capable de traiter une centaine de tonne de terres

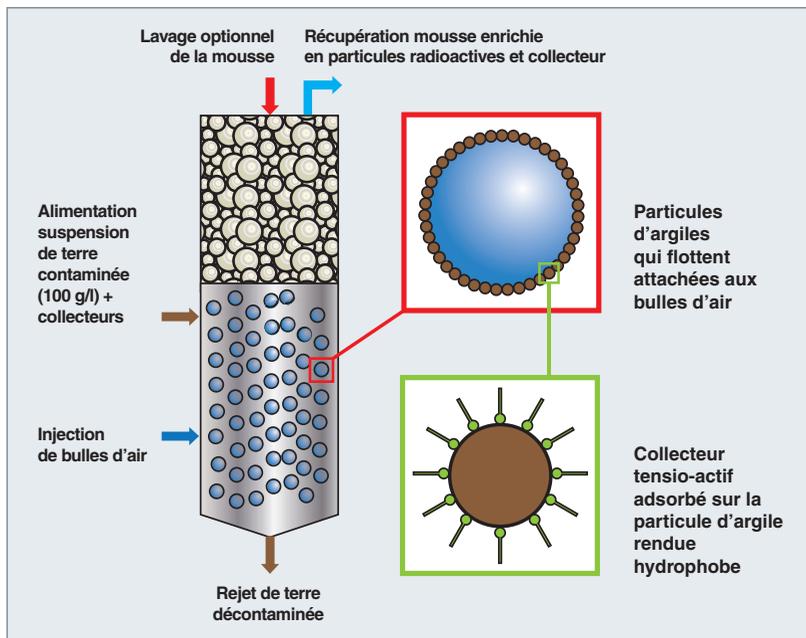


Fig. 110. Schéma de principe du procédé de flottation particulaire.

contaminées par jour, il faut s'assurer de l'homogénéité des trains de bulles et de la capacité du système de récupération des mousses à accommoder des fluctuations de composition liées à l'origine des terres. Les premiers résultats obtenus au laboratoire ont montré qu'il était possible de concentrer entre 30 et 90 % de la radioactivité contenue dans un sol contaminé en Cs 137 dans 5 à 15 % du volume initial de terre traité. Ces résultats seront progressivement extrapolés vers des débits de traitement industriels (de l'ordre de la tonne par heure de sol à traiter).

Sylvain FAURE, Antoine LEYBROS, Vincent BLET,

*Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets*

Gilles MOUTIERS

Département de physico-chimie

et Eugen ANDREIADIS

Département de radio-chimie et procédés

La décontamination des effluents aqueux

Beaucoup de procédés d'assainissement-démantèlement produisent des **effluents***, qui peuvent ou doivent subir une **décontamination***, selon divers procédés physiques ou chimiques : filtration, **sorption***, précipitation, ainsi que leurs différentes combinaisons. Le choix et la mise en œuvre d'un procédé ou du couplage de procédés de décontamination d'un effluent aqueux radioactif dépend de la nature de l'effluent (température, pH, salinité, présence ou non de traces d'organiques, présence de matières en suspension [MES]) et des contaminants radioactifs présents dans l'effluent (isotope, niveau de **radioactivité***), qui peuvent être sous forme ionique solvatée ou complexée ou encore fixée sur ou dans les MES...

Les procédés de filtration

Les procédés de filtration se déclinent classiquement en fonction de la taille des espèces à retenir, des plus grosses au plus petites. Dans cet ordre, nous pouvons citer la filtration de type « tamis » (filtre à panier métallique ou en poche tissu), les filtres « écrans » (filtres plissés) adaptés aux solides millimétriques (limailles, agrégats), la filtration sur support à pré-couche (filtre à tambour), la filtration dans la masse (filtre *kieselguhr* contenant des diatomées, cartouche non tissée)... Pour les espèces plus petites, les procédés membranaires sont bien adaptés et permettent également de séparer des **radionucléides*** complexés, voire ioniques. Ainsi, les membranes de microfiltration (MF, taille de pores de 0,2 à 1 μm) sont adaptées aux colloïdes ; les membranes d'ultrafiltration (UF, taille de pores de 5 à 100 nm) aux macromolécules (comme les composés humiques associés à l'uranium dans les nappes phréatiques des mines d'extraction), les membranes de nanofiltration (NF, taille de pores de l'ordre de 1 nm) aux molécules (tensio-actifs, complexes organométalliques) et l'Osmose Inverse (OI), à membrane dense aux ions en solution.

Par ordre croissant de difficulté, les mécanismes de séparation mettent en jeu des forces de :

- **Volume** (impliquant essentiellement la différence de masses volumiques, en filtration et MF) ;
- **surface** (associées à des effets de tension de surface et de charges, en UF et NF) ;
- **chimiques** (ions en OI).

Logiquement, les énergies à mettre en œuvre seront croissantes selon la petitesse des composés concernés. S'agissant de procédés « baro-membranaires », c'est-à-dire mettant en œuvre une force motrice de pression, celle-ci sera de quelques millibars pour la filtration de type tamis (par exemple, en filtre à poche), de l'ordre du bar pour la MF à plusieurs dizaines de bars pour l'OI.

La difficulté de séparation se traduit par deux principaux types de systèmes filtrants :

- **La filtration frontale** pour des solides millimétriques, ou les séparations avec des fibres creuses, caractérisée par un flux d'alimentation perpendiculaire au milieu filtrant ;
- **la filtration tangentielle** majoritairement mise en œuvre en séparation membranaire de type MF, UF, NF ou OI ; permettant de maîtriser au mieux les phénomènes de colmatage en érodant hydrauliquement la couche de polarisation qui correspond à la surconcentration des composés à la paroi de la membrane.

L'application de la microfiltration tangentielle sur membranes minérales tubulaires dans le domaine du traitement des effluents liquides FA ou MA a fait l'objet d'applications industrielles ou semi-industrielles. Les membranes MF et UF utilisées sont en céramique afin de résister à la radiolyse. La nanofiltration permet en outre la rétention de certains ions (bivalent et trivalent) mais ne peut retenir des ions monovalents [16]. Les membranes OI (et de NF) n'existant que sous forme organique, leur tenue sous radiolyse est également à l'étude [17]. Dans la pratique, il est souvent nécessaire d'assister la filtration de ces **effluents radioactifs*** par une coprécipitation ou une adsorption/complexation simultanée des radionucléides cibles, grâce à l'ajout de réactifs chimiques spécifiques. Le tableau 12 liste différents exemples de séparation membranaire adaptée au traitement d'effluents radioactifs, d'après [16].

Le procédé d'extraction sur phase solide

Le transfert d'un ion d'une phase aqueuse à une phase solide peut se faire selon plusieurs mécanismes (voir fig. 111) : (i) la précipitation de surface qui induit une modification de surface et l'apparition d'une nouvelle phase ; (ii) l'adsorption de l'ion à

Tableau 12.

Exemples de procédés de filtration membranaire appliqués à la décontamination d'effluents radioactifs d'après [16]				
Procédé	Matrice/ Adsorbant	Radionucléide visé	Taux de rétention	Facteur de décontamination*
Microfiltration	Fe(OH) ₃	Am 241	> 99,9 %	1 650
	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	Ce	99,4 %	208
	Na ₂ CO ₃	Sr ²⁺		462
Ultrafiltration	Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ et Ca(PO ₄)	Cs 137 et Sr 90		FD _{Cs} = 300 FD _{Sr} = 200
	PAA ou CA	Co 60	> 90 %	
	Polyélectrolytes	Co 60 et Cs 137	Co ²⁺ > 99 %	FD _{Cs} = 300
	Micelles + tensio-actifs	Am 241	≈ 100 %	
	Colloïdes de Fe(OH) ₃ et Ti	Effluent réel		
Nanofiltration	NF seule	Co ²⁺ /Na ⁺ /H ₃ BO ₃	Co ²⁺ ≈ 100 %	
	+ complexant (DPTA, EDTA*)	Gd ³⁺ et La ³⁺	Gd ³⁺ = 99 % La ³⁺ = 85 %	
	+ complexes de calixarène	Cs ⁺ /Na ⁺ [Na] 2M	Sélectivité en faveur du Cs ⁺	
Osmose inverse		Co 60 ; Ru 103 ; I 131	Co = 99 % Ru = 90 % I = 79 %	
		Cs 137 et Sr 90	Cs > 99 %	Solution en dessous des limites de rejet
		Effluent réel		Radioactivité réduite jusqu'à 14 000 fois

TR : **taux de rétention** = pourcentage de la concentration ionique initiale retenue sur la membrane, calculée à partir de la concentration ionique dans le perméat.

la surface de la phase solide soit, par **adsorption physique***, sous l'effet d'interactions faibles de type « Van der Waals » ou électrostatiques, soit par **adsorption chimique***, sous l'effet d'interactions fortes de type liaison covalente ; (iii) l'adsorption de l'ion au sein du matériau par échange d'ions.

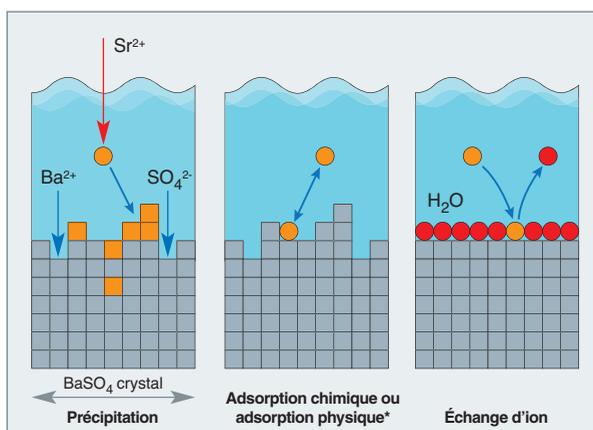


Fig. 111. Mécanismes physico-chimiques mis en jeu, lors du transfert d'un ion d'une phase liquide à une phase solide.

Les procédés de co-précipitation

Le procédé de co-précipitation est basé sur un traitement chimique consistant en la formation de sels insolubles piégeant et confinant les radionucléides. Bien adapté au traitement de grands volumes d'eaux contaminées notamment en césium et en strontium, ce procédé présente néanmoins le désavantage de générer des volumes de boues relativement importants, de l'ordre du % 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 [18]. 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 (fig. 112) [19]. De ce fait, la phase solide est retenue dans la zone de réaction et sort lentement de la partie inférieure du réacteur avec un temps moyen de séjour bien plus

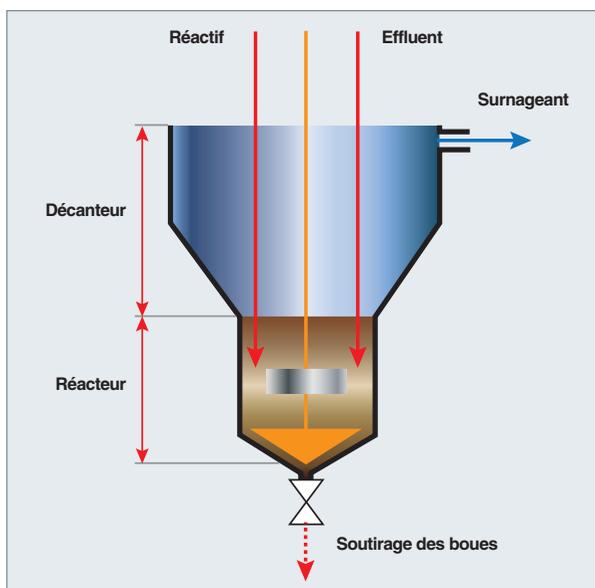


Fig. 112. Schéma du réacteur/décanteur.

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 d'effluents industriels de l'ordre de 1 500, soit vingt-cinq fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Pour un facteur de décontamina-

tion en strontium de 400 (soit quatre fois plus important que celui généralement nécessaire pour satisfaire les normes de rejet industriel), le volume de boues produites peut être diminué d'un facteur 2,5 par rapport à un procédé classique.

L'Actiflo®-Rad : un procédé de décontamination des eaux de Fukushima

À la suite du tsunami du 11 mars 2011 et à l'inondation des réacteurs de la centrale de Fukushima Dai-ichi, l'électricien TEPCO a dû mettre en œuvre, en urgence, un système de refroidissement des **cœurs*** endommagés des réacteurs par arrosage d'eau de mer. 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 vingt ans en traitement des eaux. Il s'intercale dans une chaîne 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 fig. 113. L'effluent salin issu des

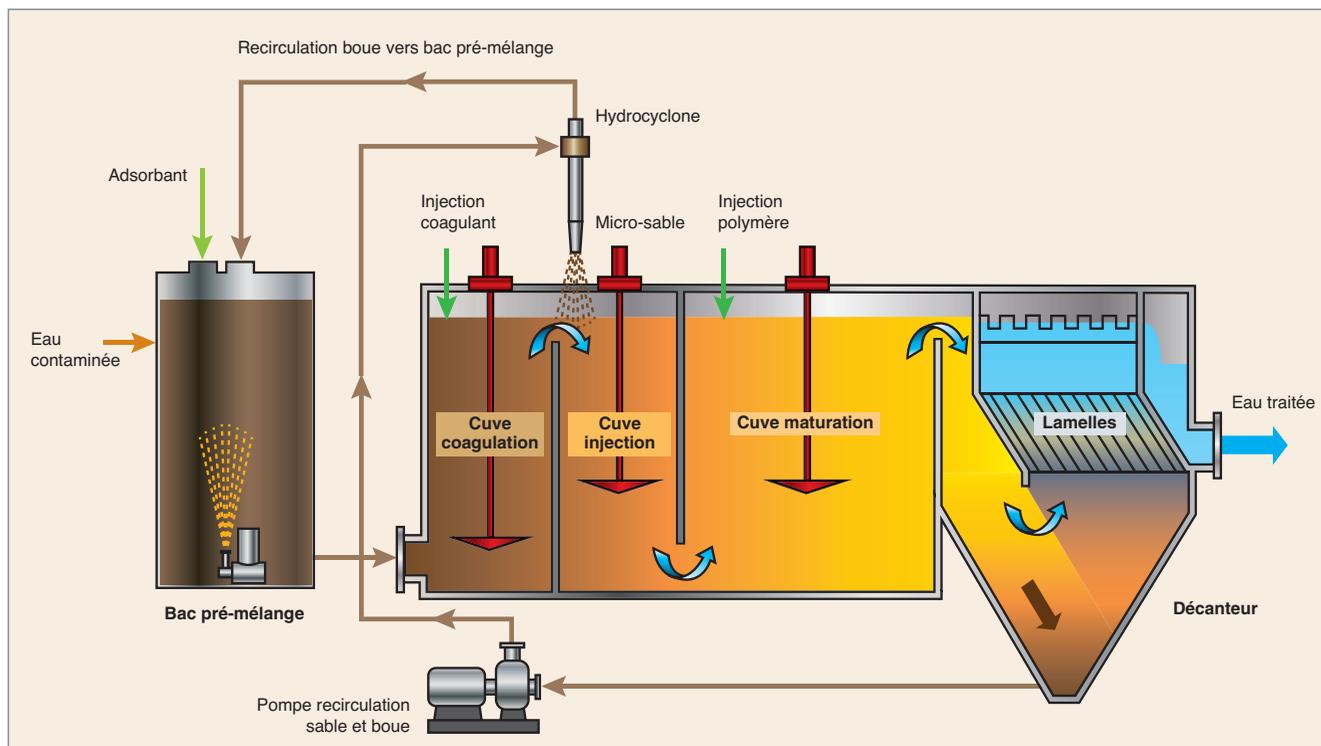


Fig. 113. Schéma de principe du procédé Actiflo®-Rad.

étapes amont (déshuileage et pré-adsorption du Cs) est préalablement mélangé à différents réactifs chargés de piéger les radionucléides cibles (hexacyanoferrate de nickel et de potassium pour sorber le césium, chlorure de baryum pour faire copécipiter 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) décanter dans la quatrième cuve, à l'intérieur de laquelle des plateaux inclinés (appelés lamelles) améliorent la séparation liquide/solides. La boue produite est pompée en bas de cette dernière cuve. Deux étages de ce type ont été implantés en série à Fukushima Dai-ichi, la différence entre les deux étages provenant de l'absence d'injection de micro-sable et d'hydrocyclone dans le premier. 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 $50 \text{ m}^3/\text{h}$). Le démarrage du procédé a eu lieu le 17 juin 2011. Le **facteur de décontamination*** en césium a été supérieur à 10^4 pendant la durée du traitement qui s'est arrêté fin septembre 2011 avec environ 80 000 tonnes d'eau de mer décontaminée et 600 m^3 de boues produites.

Les procédés d'adsorption

En solution aqueuse, la plupart des solides possèdent des groupements fonctionnels ionisables superficiels (OH, COOH) susceptibles de produire des interactions (adsorption) avec les ions en solution. Les propriétés et l'organisation de ces

groupements fonctionnels dépendent à la fois du type de matériau et de la force ionique de la phase liquide en contact. Les mécanismes impliqués dans l'adsorption des ions relèvent souvent à la fois de la physisorption et de l'adsorption chimique. Dans le cas d'une adsorption physique, les ions solvatés sont en interaction réversible avec la surface sous l'effet de forces électrostatiques et forment des complexes de sphère externe, sans perte de la sphère d'hydratation. Dans le cas d'une chimisorption, les ions sont liés chimiquement avec la surface de manière irréversible en formant des complexes de sphère interne avec une déshydratation partielle ou totale de l'ion. De nombreux modèles de partage solide/liquide de l'ion considéré existent dans la littérature. La détermination expérimentale des isothermes et des cinétiques d'adsorption permet alors, par confrontation à ces modèles, de déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique), les étapes diffusionnelles limitantes (diffusion dans les couches électrostatiques et/ou diffusion à la surface du grain) et les propriétés intrinsèques du matériau (capacité, sélectivité, énergie d'adsorption, densité de sites d'échange...). Pour cela, des essais à différentes concentrations sont réalisés, de l'état de trace (avec des isotopes radioactifs) à une concentration molaire et à différents pH et salinité de la solution. Deux produits de fission sont plus particulièrement visés par ces études, le Sr 90 et le Cs 137, car majoritaires dans les effluents à traiter. La transposition de cette démarche à des matériaux sélectifs d'autres ions d'intérêt constitue un enjeu à venir de cette recherche à la fois fondamentale et appliquée.

À titre d'illustration, l'utilisation de particules TiO_2 mettant en jeu l'**adsorption physique** a été récemment proposée pour le traitement d'effluents peu salins [20]. En effet, la charge de surface du TiO_2 dépend du pH de la solution ; à faible pH le

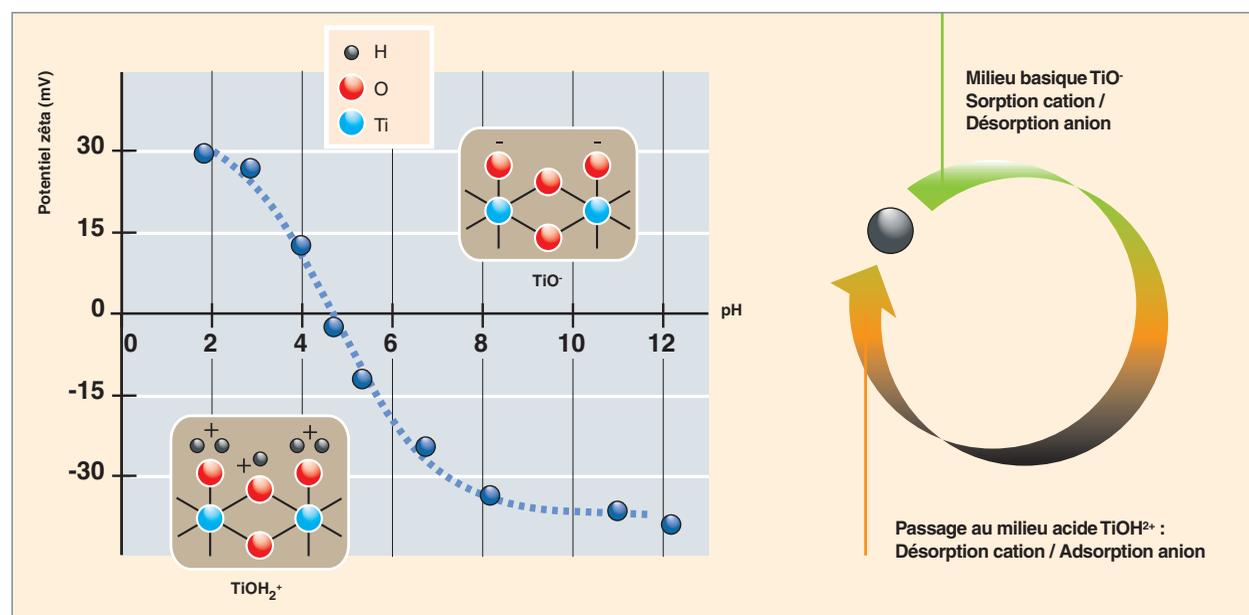


Fig. 114. Utilisation de particules TiO_2 mettant en jeu l'**adsorption physique** pour le traitement d'effluents peu salins.

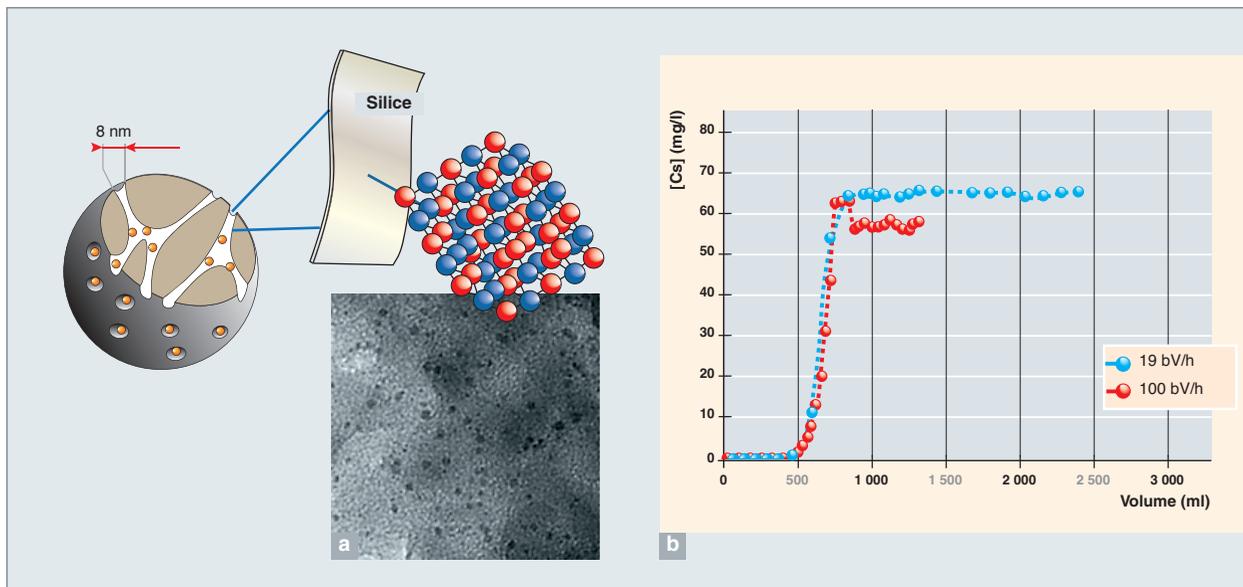


Fig. 115. (a) Schéma de principe de la silice poreuse fonctionnalisée par des nanoparticules d'hexacyanoferrates de métal de transition ; (b) Courbes de percée à 19 bV/h (76 ml/h) et 100 bV/h (0,4 l/h) obtenues sur une colonne garnie de composite KCuFC@silica (hauteur de lit 5cm, pH = 7, [Cs] = 70 mg/l, [NaNO₃] = 0,01 M)

TiO₂ peut adsorber des espèces anioniques, alors qu'à pH plus élevé il adsorbait préférentiellement des espèces cationiques (fig. 114). La sorption est alors réversible, mais peu sélective. La capacité de sorption de ces matériaux est directement liée à la surface spécifique développée par le matériau. L'utilisation de matériaux nanostructurés est alors favorable pour cette application. L'utilisation de procédés de synthèse par voie supercritique permet notamment d'obtenir des microsphères mésoporeuses de surfaces spécifiques élevées (jusqu'à 275 m²/g) ou des couches minces de TiO₂ nanostructurées déposées sur des mousses ou des membranes céramiques, présentant un fort potentiel pour le traitement d'effluents en flux continu.

Un exemple d'**adsorption chimique** (par complexation) concerne l'utilisation de supports inorganiques contenant des ligands organiques spécifiques. En effet, pour l'extraction sélective d'actinides en milieu acide, comme l'uranium, l'utilisation de ligands organiques spécifiques, contenant des groupements fonctionnels (phosphonates, amines, amides...) est nécessaire. Le greffage de ces ligands sur des supports poreux (silice, carbone...) a récemment été développé pour l'élaboration de matériaux hybrides permettant l'extraction de l'uranium en milieu fortement acide [21]. Par exemple, les capacités d'extraction de ces matériaux sont proches de 10 g d'uranium par kg de solide en milieu phosphorique et sélectifs vis-à-vis d'ions compétiteurs comme le fer.

Les procédés d'échange d'ions

Les résines organiques échangeuses d'ions sont souvent évoquées pour la dépollution des eaux et sont également utilisées dans l'industrie nucléaire par exemple pour la purification du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression français ou

pour la purification des piscines d'entreposage des combustibles usés. Leurs principaux inconvénients sont, d'une part, qu'elles sont peu sélectives, et sont donc plutôt adaptées aux effluents peu salins ci-dessus, et, d'autre part, qu'elles peuvent libérer, sous irradiation et lixiviation, des molécules potentiellement complexantes des radionucléides et augmenter ainsi leur mobilité. C'est pourquoi, depuis plusieurs années, le CEA étudie et développe des échangeurs d'ions minéraux sélectifs des radionucléides ciblés, présentant une bonne stabilité chimique/thermique/mécanique sur une large gamme de pH et de salinité, adaptés au traitement de grands volumes d'effluents et compatibles avec une filière de traitement de déchets existante (cimentation ou vitrification). Les propriétés intrinsèques de ces échangeurs ioniques sont étudiées sur des poudres pures, le plus souvent submicroniques. Pour un procédé industriel de type colonne ou cartouche, ces poudres ne peuvent pas être utilisées telles quelles, à cause de pertes de charge induites trop importantes et de possibles colmatages des réacteurs. De plus, sous cette taille submicronique, seule une partie de la surface externe du matériau est mise à contribution pour l'échange ionique. Ainsi, la R&D est axée sur le développement de matériaux innovants se présentant sous la forme d'un support poreux compatible avec de forts débits (ou grands volumes) et contenant en leur sein un échangeur cationique minéral sous forme nanométrique (fig. 115) [22-26].

Les premières études ont porté sur l'insertion de nanoparticules de la famille des hexacyanoferrates (bien connus pour leurs propriétés d'extraction sélective du césium) au sein d'un

support, qui peut être sous forme de billes [22], de membranes ou de monolithes poreux [23]. Le support poreux apporte la morphologie adéquate pour une diffusion optimale de la solution dans le cœur du matériau, la taille nanométrique de l'échangeur apporte la possibilité d'utiliser toute la capacité d'échange théorique du matériau, et la nature chimique des nanoparticules apporte la sélectivité vis-à-vis de l'élément étudié (ici, le Cs dans le cas des ferrocyanures). Les études physico-chimiques ont conduit à optimiser les différentes étapes de synthèse et les performances du matériau dénommé SORBIMATECH™. Un exemple de cette démarche est donnée par le greffage de nanoparticules (10 nm) $K_2Cu(Fe(CN)_6)$ sur des billes (400 μm) de silice poreuse (pores de 8 nm). Le composite ainsi obtenu présente une capacité de sorption élevée (jusqu'à 40 mg de Cs/g de composite) et une diffusivité apparente très élevée (équilibre atteint en moins de 2h), comme illustré sur la figure 115b. Des coefficients de distribution élevés, de l'ordre de 10^5 ml/g, ont été mesurés sur de l'eau de mer contaminée en Cs 137 et traitée par ce matériau.

Cette méthodologie a également été utilisée en collaboration avec des partenaires industriels et académiques pour développer un procédé membranaire intégré de filtration-extraction, concurrentiel par rapport aux procédés actuels en deux étapes. La porosité de la membrane est adaptée, en taille, aux particules à stopper, et sa surface est fonctionnalisée par greffage de nanoparticules de ferrocyanure, afin de sorber sélectivement le Cs (fig. 116). Les propriétés de sorption de ces membranes ont été évaluées en inactif, puis en actif, sur des

effluents chargés en nitrates ou en borates représentatifs de situations industrielles. Les résultats encourageants obtenus à l'échelle du laboratoire ont ensuite été validés sur un pilote de filtration/extraction à grande échelle (membrane de l'ordre du mètre, débit jusqu'à 100 l/h). Ces résultats permettent désormais d'envisager l'extrapolation du procédé à l'échelle industrielle et à d'autres radioéléments que le césium, ouvrant ainsi des perspectives de valorisation en traitement d'effluents radioactifs par couplage filtration particulaire-extraction ionique.

Le prétraitement par Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Dans certains effluents issus du traitement du combustible, les radionucléides (comme le cobalt 60) peuvent être complexés par des molécules organiques (comme l'EDTA*) à des concentrations « traces ». Or, les procédés de nanofiltration assistée par complexation peuvent ne pas être suffisamment efficaces pour retenir ces complexes et décontaminer l'effluent au niveau requis. Pour traiter ce type d'effluents, une stratégie consiste à minéraliser ces espèces organiques pour solubiliser intégralement les radionucléides dans une phase aqueuse, qui peut ensuite être décontaminée par sorption et/ou filtration. Parmi les différentes techniques de minéralisation, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont a priori adaptés aux eaux contenant des traces de molécules organiques (DCO < 5 g/l). Dans ces procédés, des espèces radicalaires telles que les radicaux hydroxyles $OH\cdot$ sont produites

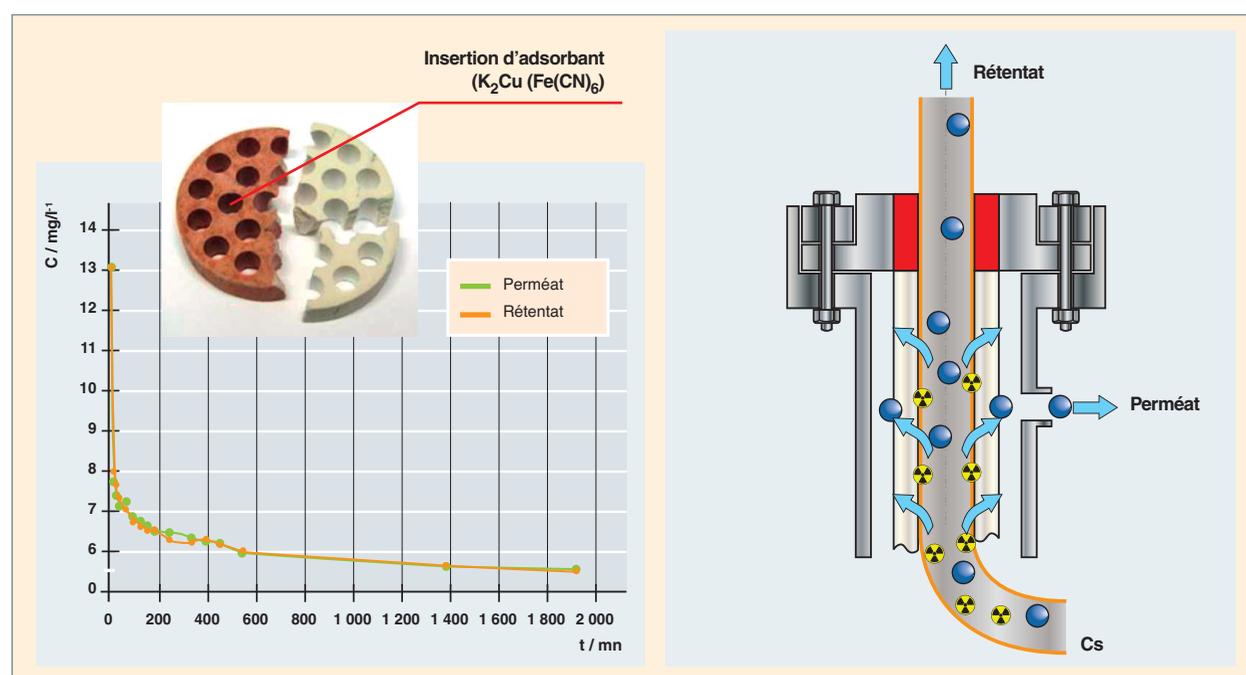


Fig. 116. À gauche : photo d'une coupe de membrane fonctionnalisée comparée à une membrane vierge et variation de la concentration en Cs dans le perméat et dans le rétentat, en fonction du temps de traitement (fonctionnement en recirculation). À droite : schéma de principe d'utilisation d'une membrane fonctionnalisée par des nanoparticules de ferrocyanures pour une application de filtration/extraction.

in situ ; du fait de leur fort pouvoir oxydant, ces espèces peuvent minéraliser totalement les molécules organiques (ou polluants) en CO_2 et H_2O . Les POA étudiés sont les suivants [27, 28] :

- La photocatalyse hétérogène UV/TiO_2 , qui est très largement utilisée en traitement des eaux usées. Ce procédé consiste à coupler des ultra-violets avec un catalyseur, ici le TiO_2 . Ce semi-conducteur est activé par le rayonnement lumineux dont la longueur d'onde doit être inférieure ou égale à 365 nm, formant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+) à sa surface. La durée de vie de ces paires e^-/h^+ est suffisamment longue pour former un système d'oxydo-réduction qui va dégrader le complexant organique adsorbé. De plus, l'eau va former des radicaux hydroxyles favorables à la dégradation de la molécule organique. Néanmoins, comme indiqué plus haut (fig. 114), ce procédé est sensible au pH ; lorsque le composé organique ionisé et la surface du TiO_2 portent la même charge, la répulsion électrostatique limite l'adsorption de la molécule organique, et donc son oxydation ;
- la photolyse d'un oxydant, qui consiste à coupler des UV avec, par exemple, du peroxyde d'hydrogène $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, qui produit des radicaux hydroxyles. Ces radicaux permettent de dégrader les polluants organiques et génèrent également d'autres espèces radicalaires oxydantes au cours de réactions secondaires. Le couplage $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nécessite une longueur d'onde de 254 nm dans les UV-C.

Ces deux types de POA (UV/TiO_2 et $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) ont été appliqués au traitement d'un même effluent contaminé en Co 60 et contenant des traces d'EDTA* et des matières en suspension

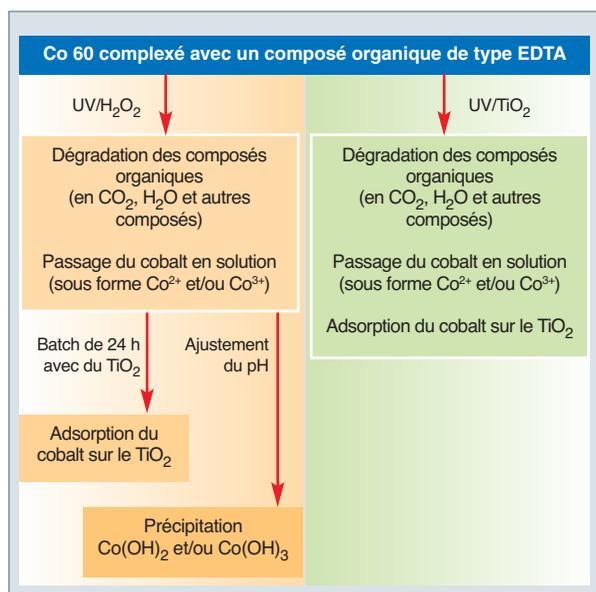


Fig. 117. Schéma des différents Procédés d'Oxydation Avancée (POA) testés en amont des opérations de décontamination (adsorption sur TiO_2 ou précipitation). L'étape de filtration finale n'est pas décrite sur la figure.

(MES). Une décontamination de l'effluent oxydé par sorption du Co 60 sur des particules de TiO_2 ou précipitation du Co 60 par ajustement du pH et filtration finale est ensuite réalisée (fig. 117).

La figure 118 reporte les **Facteurs de Décontamination*** (FD) obtenus pour ces différents traitements. Il apparaît que les deux types de traitement (UV/TiO_2 et $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ + adsorption sur TiO_2 et filtration) sont plus efficaces (FD~40) que la seule filtration (FD~17) pour décontaminer les traces de radionucléides complexes. La filtration permet en effet d'extraire le cobalt particulaire (fixé sur les matières en suspension) de l'effluent mais n'agit pas sur la fraction soluble ionique et/ou complexée.

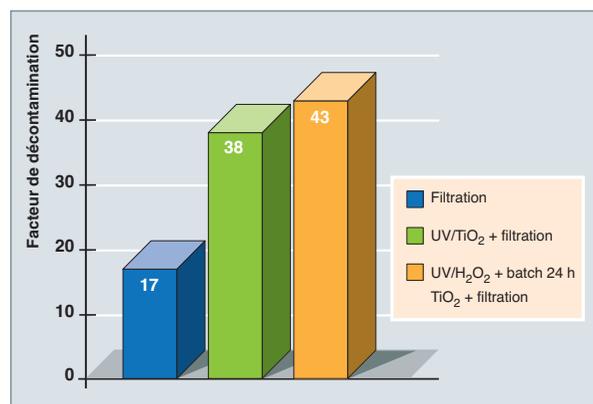


Fig. 118. Comparaison de l'efficacité des différents traitements appliqués à un même effluent (COT~ 40 ppm, DCO~ 120 ppm).

L'oxydation photochimique UV/TiO_2 ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ de cet effluent permet de dégrader l'EDTA et de resolubiliser le cobalt sous forme d'ions Co^{2+} , qui sont alors adsorbés à la surface des particules de TiO_2 (initialement présentes dans le cas de la photocatalyse ou ajoutées dans un second temps dans le cas du traitement $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). La filtration finale des MES et des particules de TiO_2 permet de compléter la décontamination [28]. Ces procédés pourraient être étendus à des effluents contenant d'autres molécules organiques et d'autres radioéléments.

Yves BARRÉ, Luc SCHRIVE, Célia LEPEYTRE, Audrey HERTZ, Agnès GRANDJEAN et Vincent BLET
 Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets

► Références

- [1] S. FAURE, B. FOURNEL, P. FUENTES et Y. LALLOT, « Procédé de traitement d'une surface par un gel de traitement, et gel de traitement », brevet WO 200308529A1 (2003).
- [2] R. CASTELLANI, A. POULESQUEN, F. GOETTMANN, Ph. MARCHAL and L. CHOPLIN, "Ions effects on sol-gel transition and rheological behavior in

- alumina slurries”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **430** (2013), pp. 39-45.
- [3] F. CUER et R. CASTELLANI, « Gel de décontamination et procédé de décontamination de surfaces par trempage utilisant ce gel », brevet WO 2013092633 (2013).
- [4] R. CASTELLANI, A. POULESQUEN, F. GOETTMANN, Ph. MARCHAL and L. CHOPLIN, “A topping gel for the treatment of nuclear contaminated small items”, *Nuclear Engineering and Design*, **278** (2014), pp. 481-490.
- [5] R. CASTELLANI, A. POULESQUEN, F. GOETTMANN, Ph. MARCHAL and L. CHOPLIN, “Efficiency enhancement of decontamination gels by a superabsorbent polymer”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **454** (2014) pp. 89-95.
- [6] S. FAURE, B. FOURNEL et P. FUENTES, « Composition, mousse et procédé de décontamination de surfaces », brevet WO2004008463 A2 (2004).
- [7] J.-M. CORRIEU, E. HERMS et S. FAURE, « Nettoyage par un procédé mousse innovant d'un échangeur de chaleur encrassé », *DCNS Research*, n°1 (2012) pp. 58-59.
- [8] S. GUIGNOT, S. FAURE, M. VIGNES-ADLER, O. PITOIS, “Liquid and particle in foamed suspensions”, *Chemical Engineering Science*, **65** (2010), pp. 2579-25.
- [9] S. FAURE, S. VOLLAND, Q. CROUZET, G. BOUTEVIN et C. LOUBAT, “Synthesis of new fluorinated foaming particles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **382** (2011), pp. 139-144.
- [10] G. ANITESCU et L. TAVLARIDES, “Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments”, *Journal of Supercritical Fluids*, **38** (2006), pp. 167-180.
- [11] E. J. BECKMAN, “A challenge for green chemistry: designing molecules that readily dissolve in carbon dioxide”, *Chemical Communications*, **17** (2004), pp. 1885-1888.
- [12] C. KERSCH, G. WITKAMP and G. WOERLEE, “Supercritical fluid extraction: a study on metal recovery and regeneration of β -diketones and organophosphorus extractants”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **23** (2005), pp. 189-212.
- [13] J.-F. DOZOL, M. DOZOL and R. M. MACIAS, “Extraction of strontium and cesium by dicarbollides, crown ethers and functionalized calixarenes », *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **38** (2000), pp. 1-22.
- [14] S. FAURE et M. MESSALIER, « Procédé de décontamination radioactive d'une terre par mousse de flottation à air dispersé et ladite mousse », brevet WO2013167728 (2013).
- [15] J. RALSTON, D. FORNASEIRO and R. HAYES, “Bubble-particle attachment and detachment in flotation”, *International Journal of Mineral Processing*, **56** (1999), pp. 133-164.
- [16] C. FERREIRA-ESMI, « Étude d'un procédé de type "rejet zéro" appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage Nanofiltration-Électro-Elution-Contrôlée », thèse de doctorat de l'université de Montpellier II (2014).
- [17] N. COMBERNOUX, L. SCHRIVE, V. LABED, Y. WYART, E. CARRETIER, A. BENONY-RHODIER and Ph. MOULIN, “Study of polyamide composite reverse osmosis membrane degradation in water under gamma rays”, *Journal of Membrane Science*, **480** (2015), pp. 64-73.
- [18] J. FLOURET, H. MUHR and E. PLASARI, “Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes”, *Chemical Engineering Science*, **77** (2012), pp. 176-183.
- [19] V. Pacary, Y. BARRE, E. PLASARI, O. COHIN, H. MUHR et C. JAUBERT-CERE, « Procédé de décontamination d'un effluent liquide comprenant un ou plusieurs éléments chimiques radioactifs par traitement en lit fluidisé », brevet WO 2010049396 A1 (2010).
- [20] M. DUCHATEAU, « Étude de l'élaboration en milieu CO₂ supercritique de films de TiO₂ supportés pour le traitement en mode dynamique d'effluents aqueux radioactifs », thèse de doctorat de l'université de Montpellier II (2014).
- [21] A. CHARLOT, S. EL MOURABIT, F. GOETTMANN, F. ARRACHART, R. TURGIS and A. GRANDJEAN, “From phosphate rocks to uranium raw materials: hybrid materials designed for selective separation of uranium from phosphoric acid”, *Rsc Advances*, **4** (2014), pp. 64138-64141.
- [22] C. DELCHET, A. TOKAREV, X. DUMAIL, G. TOQUER, Y. BARRE, Y. GUARI, C. GUERIN, J. LARIONOVA and A. GRANDJEAN, “Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials” *Rsc Advances*, **2** (2012), pp. 5707-5716.
- [23] J. CAUSSE, A. TOKAREV, J. RAVAUX, M. MOLONEY, Y. BARRE and A. GRANDJEAN, “Facile one-pot synthesis of copper hexacyanoferrate nanoparticle functionalised silica monoliths for the selective entrapment of Cs 137”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014), pp. 9461-9464.
- [24] H. KAPER, J. NICOLLE, J. CAMBÉDOUZOU and A. GRANDJEAN, “Multi-method analysis of functionalized single-walled carbon nanotubes for cesium liquid-solid extraction”, *Materials Chemistry and Physics*, **147** (2014), pp. 147-154.
- [25] A. VILLARD, B. SIBOULET, G. TOQUER, A. MERCEILLE, A. GRANDJEAN and J.-F. DUFRECHE, “Strontium selectivity in sodium nonatitanate Na₄Ti₉O₂₀·xH₂O”, *Journal of Hazardous Materials*, **283** (2015), pp. 432-438.
- [26] A. SACHSE, A. MERCEILLE, Y. BARRE, A. GRANDJEAN, F. FAJULA, A. GALARNEAU, “Macroporous LTA-monoliths for in-flow removal of radioactive strontium from aqueous effluents : application to the case of Fukushima”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **164** (2012), pp. 251-258.
- [27] K. REKAB, C. LEPEYTRE, M. DUNAND, F. DAPPOZZE, J.-M. HERRMANN and C. GUILLARD, “H₂O₂ and/or photocatalysis under UV-C irradiation for the removal of EDTA, a chelating agent present in nuclear waste waters”, *Applied Catalysis A : General*, **488** (2014), pp. 103-110.
- [28] K. REKAB, C. LEPEYTRE, F. GOETTMANN, M. DUNAND, C. GUILLARD and J.-M. HERRMANN, “Degradation of a cobalt(II)-EDTA complex by photocatalysis and H₂O₂/UV-C. Application to nuclear wastes containing Co”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **303** (2015), pp. 131-137.