



**HAL**  
open science

# Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs

Julie Flouret

► **To cite this version:**

Julie Flouret. Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0161 . tel-01750401

**HAL Id: tel-01750401**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750401>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

UNIVERSITE DE LORRAINE  
Ecole Nationale Supérieure des Industries  
Chimiques



Ecole doctorale Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement

---

## THESE

Présentée par

**Julie FLOURET**

*Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy*

en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

---

### **Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs**

---

**Soutenance publique prévue le 26 septembre 2013 devant le jury composé de :**

Dr. Denis MANGIN	Université Claude Bernard, Lyon 1	Rapporteur
Dr. Christine FRANCES	INP, Toulouse	Rapporteur
Dr. Bruno FOURNEL	CEA, Marcoule	Examineur
Dr. Hervé MUHR	LRGP-CNRS, Nancy	Directeur de thèse
Prof. Edouard PLASARI	ENSIC, Nancy	Co-directeur
Dr. Yves BARRE	CEA, Marcoule	Co-encadrant
Ing. Thierry PREVOST	AREVA NC, Paris	Invité

---

*Thèse préparée au Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination au sein  
du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Marcoule*





## REMERCIEMENTS

---

Avant tout, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse grâce à qui ma journée de soutenance restera unique et inoubliable. Je remercie Christine Frances et Denis Mangin d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, pour leurs commentaires pertinents et la discussion pendant les questions. Merci également à Bruno Fournel pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail tout au long de ces trois ans et ceci jusqu'à la soutenance. Un merci plus particulier aux trois derniers membres de ce jury : Yves Barré, Edouard Plasari et Hervé Muhr, qui ont également été mes encadrants et directeurs de thèse.

Tout d'abord, Yves je te remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse passionnant. Merci de m'avoir fait confiance aussi rapidement, de m'avoir laissé mener mon projet avec tant d'autonomie et d'avoir été là au quotidien pour moi. Je me souviendrai de tous nos échanges scientifiques et interprétations des résultats, mais aussi de nos nombreuses conversations sur la course, les randonnées et les bons vins ! J'ai eu beaucoup de chance d'avoir eu un encadrant de thèse aussi à l'écoute, disponible et aussi investi dans mon sujet de thèse.

Hervé, un immense merci pour ta grande disponibilité tout au long de ces trois ans et le suivi administratif de cette thèse. Merci d'avoir relu mon manuscrit avec autant d'attention et de souci du détail, j'ai beaucoup apprécié. Merci également pour ton aide pour l'organisation de ma soutenance.

Edouard, je ne te remercierai jamais assez de m'avoir transmis une petite partie de ton savoir « colossal » sur la précipitation. J'ai beaucoup apprécié nos nombreuses conversations téléphoniques et les quelques jours passés à Nancy à travailler ensemble. Cela m'a énormément aidé et permis d'aboutir à un tel résultat final.

Côté analyses, je voudrais adresser des remerciements sincères à Johann Ravaux pour tous les clichés MEB de très grande qualité. Merci également au LMAC pour les nombreuses analyses ICP-MS.

Je voudrais à présent remercier l'ensemble des personnes de mon laboratoire : le LPSD, ainsi que ceux de mon ex-laboratoire du LPAD faisant désormais partie du LCFI. Cela a été un plaisir de travailler avec vous tous, dans une ambiance aussi chaleureuse et conviviale. Je garde énormément de très bons souvenirs de ces trois ans passés avec vous : réunions d'échanges scientifiques, séminaires, présentations...mais aussi pots de départ ou d'arrivée, croissants le matin, galettes en janvier, raclette en hiver !! Tous ces bons moments m'ont permis de décompresser et de travailler sereinement durant ces trois ans qui n'ont pas toujours été faciles...

Merci à tous ceux du bâtiment 438 pour m'avoir supporté tous les jours et pour tout ce que vous m'avez apporté durant cette thèse.

Un immense merci à Caroline Michel, la meilleure de toutes les stagiaires. Sans toi, je n'aurai jamais pu faire autant d'expériences en si peu de temps, cela m'a permis de me dédoubler pendant six mois ! Ton aide a été très précieuse et je garde d'excellents souvenirs de ce travail ensemble.

Un clin d'œil particulier pour Kamal Rebab qui a su me motiver pendant la dernière phase de rédaction intensive. Un cadeau à la fin de chaque chapitre ça fonctionne plutôt bien et encore plus quand c'est à base de chocolat !! Merci encore pour tous ces kgs de gourmandises.

Je voudrais aussi remercier les 3 folles du 438 : Virginie Fremy, Amélie Ludwig et Myriam Dunand. Sans vous, ces trois ans n'auraient pas été pareil !! Je suis vraiment heureuse de vous avoir rencontrées ou (re)-rencontrées pour Amélie. Plus que des collègues de bureau, vous êtes pour moi devenues de véritables amies. Longues conversations, nombreux conseils, innombrables fous-rires et pauses thé ont rythmé ces trois ans. J'ai passé d'excellents moments avec vous au sein du CEA mais aussi à l'extérieur : EVJF, mariage de Mymy, séance shopping, restos et repas conviviaux chez les unes/les autres. Et je sais (en tous cas je l'espère) que ce n'est pas fini !!

A présent, je voudrais remercier mes parents qui m'ont toujours tant soutenu tout au long de ces années d'étude. Vous avez toujours été là pour moi et tout fait pour que je me sente au mieux dans chaque nouvel endroit, chaque nouvelle étape de ma vie et pour ça, je ne vous remercierai jamais assez...Je suis heureuse de vous avoir rendus aussi fiers le jour de ma soutenance et heureuse d'être votre fille tout simplement. Merci également à mon frère Romain d'avoir annulé ses cours de maths exprès pour moi, et fait le déplacement jusque Nancy pour me voir soutenir. Merci d'être le meilleur de tous les frères et d'être prêt à tout faire pour moi !!

Un immense merci à toutes les personnes qui ont fait le déplacement jusque Nancy afin d'assister à ma soutenance. Sans vous cette journée n'aurait pas été aussi belle et remplie d'émotions.

Merci à Yves, Betty, Alain et Maryline de n'avoir pas hésité une seule seconde après mon invitation et d'être venus depuis la Picardie et la Bretagne pour me voir. Cela m'a extrêmement touché.

Merci à ma meilleure amie, Marie, d'avoir raté deux trains mais d'avoir quand même été là pour les questions. Je suis heureuse que t'aies pu être là pour ce jour si particulier pour moi.

Merci à toutes mes amies les plus chères de l'ENSIC d'avoir aussi fait le déplacement et d'avoir suivi mes trois ans de thèse d'aussi près : Sophie, Lulu, Alice, Evy et Chloé. Bientôt à votre tour et moi aussi je serai là pour vous soutenir. Un merci tout particulier à ma chausseuse pour les nombreuses conversations téléphoniques hebdomadaires à se raconter nos thèses et nos vies ! Cela m'a fait beaucoup de bien. Lulu, merci aussi pour ton accueil durant mes quelques voyages à Nancy et d'avoir géré les commandes à la boulangerie pour mon pot.

Enfin, je tiens à remercier la personne qui partage ma vie depuis presque 6 ans : Florian. Merci pour ton immense soutien durant cette thèse, ton écoute et ta compréhension. Merci d'avoir toujours eu les attentions dont j'avais besoin et de m'avoir tant encouragé jusqu'au dernier jour « un peu » stressant !! J'ai tellement de chance de t'avoir dans ma vie, merci d'être aussi magique avec moi et de me rendre si heureuse. Je t'aime de tout mon cœur.

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>13</b>
<b>PARTIE I</b> .....	<b>19</b>
<b>CONTEXTE INDUSTRIEL ET ETAT DE L'ART</b> .....	<b>19</b>
<b>CHAPITRE I : DECONTAMINATION DES EFFLUENTS RADIOACTIFS</b> .....	<b>21</b>
1. <i>PRESENTATION DES EFFLUENTS RADIOACTIFS</i> .....	21
1.1. <b>Origine</b> .....	21
1.2. <b>Caractéristiques des effluents FA-MA</b> .....	22
2. <i>PROCEDES MIS EN ŒUVRE POUR LE TRAITEMENT D'EFFLUENTS FA-MA</i> .....	23
2.1. <b>L'évaporation</b> .....	23
2.2. <b>Le traitement chimique</b> .....	24
2.3. <b>Colonnes échangeuses d'ions</b> .....	25
3. <i>LE PROCEDE DE COPRECIPITATION</i> .....	26
3.1. <b>Choix des adsorbants</b> .....	27
3.2. <b>Les procédés utilisés industriellement</b> .....	28
4. <i>OBJECTIFS ET ENJEUX DE L'ETUDE</i> .....	28
4.1. <b>Systèmes étudiés</b> .....	29
4.2. <b>Démarche adoptée</b> .....	29
5. <i>REFERENCES</i> .....	30
<b>CHAPITRE II : ETAT DE L'ART SUR LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM</b> .....	<b>31</b>
1. <i>LA PRECIPITATION</i> .....	31
1.1. <b>La sursaturation</b> .....	31
1.2. <b>La nucléation</b> .....	32
1.3. <b>La croissance cristalline</b> .....	34
1.4. <b>Agglomération, Agrégation, Brisure</b> .....	36
2. <i>LA PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM</i> .....	36
2.1. <b>Données générales sur le sulfate de baryum</b> .....	37
2.2. <b>Cinétique de nucléation</b> .....	37
2.3. <b>Cinétique de croissance</b> .....	39
2.4. <b>Influence de la non stœchiométrie des réactifs</b> .....	40
2.5. <b>Influence de la présence d'électrolytes en solution</b> .....	41
3. <i>LA COPRECIPITATION</i> .....	42
3.1. <b>Thermodynamique de la coprécipitation</b> .....	43
3.2. <b>Approche cinétique de la coprécipitation</b> .....	44
4. <i>LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM</i> .....	44
4.1. <b>Influence des paramètres physico-chimiques</b> .....	44
4.2. <b>Modélisation de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum</b> .....	46
4.3. <b>Optimisation du traitement continu</b> .....	53
5. <i>METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES CINETIQUES</i> .....	55
5.1. <b>Méthodes phénoménologiques</b> .....	55
5.2. <b>Méthodes simultanées</b> .....	58
6. <i>REFERENCES</i> .....	60
<b>CHAPITRE III : SYNTHESE DES CONNAISSANCES SUR LA DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPFenI</b> .....	<b>65</b>
1. <i>LES DIFFERENTS ADSORBANTS UTILISES POUR LA DECONTAMINATION DU CESIUM 137</i> .....	65
1.1. <b>Les résines organiques</b> .....	65
1.2. <b>Les adsorbants minéraux</b> .....	66
1.3. <b>Comparaison des adsorbants pour la décontamination du césium en milieu salin</b> .....	68
2. <i>PHENOMENE COLLOIDAL</i> .....	69

3.	<i>PHENOMENE DE SORPTION A L'INTERFACE LIQUIDE /SOLIDE</i> .....	70
3.1.	<b>Les différents mécanismes de sorption</b> .....	70
3.2.	<b>Modèles théoriques de cinétique et de thermodynamique</b> .....	71
3.3.	<b>Isotherme de sorption</b> .....	74
4.	<i>PROPRIETES DU PPFéNi</i> .....	76
4.1.	<b>Préparation du PPFéNi</b> .....	76
4.2.	<b>Structure cristallographique et propriétés d'échangeur ionique</b> .....	76
4.3.	<b>Paramètres influençant les propriétés du PPFéNi</b> .....	77
5.	<i>REFERENCES</i> .....	78
<b>PARTIE II</b> .....		<b>83</b>
<b>ETUDE DE LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM</b> .....		<b>83</b>
CHAPITRE IV : ETUDE DES CINETIQUES DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE CRISTALLINE DU SULFATE DE BARYUM .....		
		85
1.	<i>MONTAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTALE</i> .....	85
1.1.	<b>Méthode expérimentale</b> .....	85
1.2.	<b>Dispositif expérimental</b> .....	87
1.3.	<b>Procédure expérimentale</b> .....	88
2.	<i>RESULTATS EXPERIMENTAUX EN REACTEUR CONTINU</i> .....	92
2.1.	<b>Influence de la puissance dissipée par agitation</b> .....	92
2.2.	<b>Influence de la concentration en sulfate de baryum</b> .....	94
2.3.	<b>Influence du ratio molaire sulfate/baryum</b> .....	97
2.4.	<b>Influence du temps de passage à concentration en sulfate constante</b> .....	98
2.5.	<b>Bilan sur l'étude cinétique en réacteur continu</b> .....	100
3.	<i>TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES DONNEES CINETIQUES EXPERIMENTALES CONCERNANT LA PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM</i> .....	102
3.1.	<b>En réacteur continu classique</b> .....	102
3.2.	<b>En réacteur/décanteur continu</b> .....	106
3.3.	<b>Bilan</b> .....	110
4.	<i>REFERENCES</i> .....	111
CHAPITRE V : COMPARAISON PAR MODELISATION DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU .....		
		113
1.	<i>ELABORATION DU MODELE DE COPRECIPITATION</i> .....	113
1.1.	<b>En réacteur/décanteur continu</b> .....	114
1.2.	<b>En réacteur continu classique</b> .....	118
2.	<i>APPROCHE SIMPLIFIEE</i> .....	118
2.1.	<b>Expressions théoriques simplifiées</b> .....	119
2.2.	<b>Comparaison du réacteur/décanteur continu et du réacteur continu classique</b> .....	120
2.3.	<b>Validation de l'approche simplifiée</b> .....	123
3.	<i>MODELISATION DES PROCEDES</i> .....	124
3.1.	<b>Incorporation des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline au modèle</b> .....	124
3.2.	<b>Méthode de résolution du modèle : algorithme</b> .....	125
3.3.	<b>Simulation des procédés</b> .....	125
4.	<i>REFERENCES</i> .....	131
CHAPITRE VI : COMPARAISON PAR VOIE EXPERIMENTALE DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU .....		
		133
1.	<i>LE REACTEUR CONTINU CLASSIQUE</i> .....	133
1.1.	<b>Procédure expérimentale</b> .....	133
1.2.	<b>Résultats expérimentaux</b> .....	133
2.	<i>LE REACTEUR/DECANTEUR CONTINU</i> .....	138
2.1.	<b>Pilote expérimental</b> .....	138
2.2.	<b>Procédure expérimentale</b> .....	139

2.3. Méthodes d'analyse .....	141
2.4. Résultats expérimentaux .....	142
3. CARACTERISATION DE LA REPARTITION DU STRONTIUM DANS LE PRECIPITE DE SULFATE DE BARYUM .....	155
4. REFERENCES .....	159
CONCLUSION DE LA PARTIE II .....	161
<b>PARTIE III.....</b>	<b>163</b>
<b>ETUDE DE LA SORPTION DU CESIUM PAR LE PPFENi.....</b>	<b>163</b>
CHAPITRE VII : CARACTERISATION DU PRECIPITE PREFORME DE FERROCYANURE MIXTE DE NICKEL ET DE POTASSIUM (NOTE PPFENi) ET ETUDE DU PHENOMENE DE SORPTION DU CESIUM .....	
1. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU PPFENi .....	165
1.1. Description des modes de synthèse .....	165
1.2. Diffraction des rayons X sur poudre .....	166
1.3. Analyse élémentaire.....	167
1.4. Isotherme d'adsorption.....	168
1.5. Distribution de taille du PPFENi.....	172
1.6. Potentiel Zêta.....	173
2. ETUDE EN REACTEUR FERME DE LA SORPTION DU CESIUM PAR LE PPFENi.....	175
2.1. Influence du ratio molaire Ni/Fe et du mode de préparation du PPFENi.....	176
2.2. Influence de la quantité de solide utilisée.....	179
2.3. Validation de l'isotherme en actif.....	183
3. REFERENCES.....	185
CHAPITRE VIII : COMPARAISON PAR MODELISATION DES DIFFERENTS PROCEDES : FERME, CONTINU CLASSIQUE ET REACTEUR/DECANTEUR CONTINU .....	
1. APPROCHE SEMI-QUALITATIVE DES DIFFERENTS TYPES DE PROCEDE.....	187
1.1. Cinétique d'adsorption en réacteur fermé.....	187
1.2. Modélisation de l'adsorption du césium par le PPFENi en réacteur/décanteur continu .....	189
1.3. Comparaison qualitative des différents procédés.....	192
2. PRISE EN COMPTE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES.....	194
2.1. Procédé « batch » .....	196
2.2. Procédé continu classique.....	197
2.3. Procédé réacteur/décanteur continu .....	199
2.4. Comparaison du procédé continu classique et du réacteur/décanteur continu .....	200
3. PRISE EN COMPTE DE LA POLYDISPERSITE DU PPFENi ET DU PROFIL DE CONCENTRATION DE CESIUM DANS CHAQUE PARTICULE .....	202
4. REFERENCES.....	207
CHAPITRE IX : COMPARAISON PAR VOIE EXPERIMENTALE DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU .....	
1. DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPFENi EN REACTEUR CONTINU CLASSIQUE .....	209
1.1. Dispositif expérimental et déroulement d'une expérience .....	209
1.2. Résultats expérimentaux .....	212
2. DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPFENi EN REACTEUR/DECANTEUR CONTINU.....	213
2.1. Dispositif expérimental et déroulement de l'essai.....	213
2.2. Résultats expérimentaux .....	214
3. COMPARAISON DU MODELE ET DES EXPERIENCES.....	217
CONCLUSION DE LA PARTIE III .....	219
<b>PARTIE IV .....</b>	<b>221</b>
<b>TRAITEMENT COMPLET ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>221</b>

CHAPITRE X : TRAITEMENT SIMULTANE DU CESIUM ET DU STRONTIUM PAR LE PPF <sub>eNi</sub> ET LE BaSO <sub>4</sub> EN	
REACTEUR/DECANTEUR .....	223
1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DEROULEMENT DES ESSAIS.....	223
2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	225
2.1. Granulométrie et imagerie MEB .....	225
2.2. Concentration en solide dans le réacteur.....	228
2.3. Concentration en fines dans la surverse .....	229
2.4. Décontamination en césium .....	230
2.5. Rejets en nickel .....	231
2.6. Décontamination en strontium .....	232
3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	235
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>237</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>245</b>
<b>PUBLICATION .....</b>	<b>291</b>

## NOMENCLATURE

Symboles	Définitions	Unités
$a_i$	Activité de l'espèce i en solution	-
$a_{i,e}$	Activité de l'espèce i en solution à l'état d'équilibre	-
$a_s$	Surface spécifique d'adsorption	$m^2.kg^{-1}$
A	Paramètre cinétique dépendant du mode de nucléation	$nucléi.m^{-3}.s^{-1}$
$A_{ind}$	Constante utilisée dans le calcul du temps d'induction	s
B	Paramètre cinétique dépendant du mode de nucléation	-
C	Concentration de la substance à précipiter en solution	$mol.m^{-3}$
C	Concentration de l'espèce (césium) en solution à l'équilibre	$kg.m^{-3}$
C	Constante utilisée dans la méthode BET	-
$C_A$	Concentration en adsorbant en solution (PPFeNi)	$kg.m^{-3}$
$C_{A,0}$	Concentration initiale en adsorbant (PPFeNi)	$kg.m^{-3}$
$C_c$	Concentration des cristaux en suspension	$kg.m^{-3}$
$C_e$	Concentration de la substance à précipiter à l'état d'équilibre	$mol.m^{-3}$
$C_{eq}$	Concentration de l'espèce (césium) à l'équilibre de saturation	$kg.m^{-3}$
$C_0$	Concentration initiale de l'espèce (césium) en solution	$kg.m^{-3}$
CEC	Capacité d'échange cationique	$meq.g^{-1}$
$d_a$	Diamètre du mobile d'agitation	m
$d_e$	Diamètre hydraulique de la particule	m
$d_p$	Diamètre des particules les plus grosses (agrégats) à mettre en suspension	m
D	Coefficient de diffusion moléculaire	$m^2.s^{-1}$
$D_e$	Coefficient de diffusion effectif	$m^2.s^{-1}$
E(t)	Distribution de temps de séjour	$s^{-1}$
$f_v$	Fraction volumique des cristaux	%
g	Intensité du champ de pesanteur	$m.s^{-2}$
g(L)	Distribution de taille en masse des cristaux	$m^{-1}$
G	Vitesse de croissance cristalline	$m.s^{-1}$
k	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
k	Constante de coprécipitation	-
k'	Constante utilisée dans le modèle de coprécipitation	$m^3_{liquide}.m^{-2}_{solide}$
$k_a$	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir	$m^3.kg^{-1}$
$k_d$	Coefficient de transfert de matière	$m.s^{-1}$
$k_{diff}$	Constante de vitesse de diffusion	$mol.g^{-1}.s^{-1/2}$
$k_g$	Constante cinétique de croissance cristalline	$m.s^{-1}.(mol.m^{-3})^{-g}$
$k_{N,p}$	Constante cinétique de la nucléation primaire (homogène et hétérogène)	$m^{-3}.s^{-1}.(mol.m^{-3})^{-n}$
$k_{N,s}$	Constante cinétique de la nucléation secondaire	SI
K	Constante utilisée dans la formule de Scherrer	-
K	Constante globale d'adsorption	$m^3.kg^{-1}$
K	Constante cinétique reliant la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance	-
$K_0, K_{\infty}, a, b$	Constantes utilisées pour corrélérer les lois cinétiques en fonction des sulfates	-
$K_{Cs/Na}$	Coefficient de sélectivité du césium vis-à-vis du sodium	-
$K_D$	Coefficient de distribution	$mL.g^{-1}$
$l_a$	Longueur de parcours libre de l'anion dans l'électrolyte	$m^2.kmol\ ohm^{-1}$
$l_k$	Longueur de parcours libre du cation dans l'électrolyte	$m^2.kmol\ ohm^{-1}$
L	Taille caractéristique des cristaux	m
$L_{43}$	Taille moyenne en masse des cristaux	m

$L_{50}$	Taille médiane	m
$L_{crit}$	Taille d'un nucléi de taille critique	m
$m$	Masse de l'adsorbant (PPFeNi)	g
$m_k$	Moment d'ordre k	$m^k \cdot m^{-3}$
$M_C$	Masse molaire des cristaux	$kg \cdot mol^{-1}$
$n_T$	Quantité molaire d'élément trace	mol
$n, p, m, g$	Ordres cinétiques	-
$N$	Vitesse de rotation du mobile d'agitation	$s^{-1}$
$N_A$	Nombre d'Avogadro	$mol^{-1}$
$N_{JS}$	Vitesse minimale de mise en suspension	$s^{-1}$
$N_p$	Nombre de puissance du mobile d'agitation	-
$P_N$	Pression normale	Pa
$P_s$	Produit de solubilité	$(mol \cdot m^{-3})^2$
$P/P^\circ$	Pression relative d'équilibre	-
$q$	Débit de soutirage de la phase solide (réacteur/décanteur)	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q$	Débit volumique total de traitement	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_E$	Débit volumique du flux d'entrée de la suspension	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_S$	Débit volumique du flux de sortie de la suspension	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_1$	Débit d'effluent à traiter	$m^3 \cdot s^{-1}$
$Q_2$	Débit de réactif utilisé (PPFeNi)	$m^3 \cdot s^{-1}$
$r_N$	Vitesse de nucléation	$nucléi \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$r_{N,hom}$	Vitesse de nucléation primaire homogène	$nucléi \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$r_{N,hét}$	Vitesse de nucléation primaire hétérogène	$nucléi \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$r_{N,max}$	Vitesse de nucléation maximale ( $\approx 10^{36}$ )	$nucléi \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$R$	Ratio molaire sulfate/baryum ou nickel/fer en solution	-
$R$	Constante des gaz parfaits	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$R_A$	Distribution des vitesses d'agrégation	$m^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$R_B$	Distribution des vitesses de brisure	$m^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$R_0$	Rayon d'une particule élémentaire de PPFeNi	m
$Re_A$	Nombre de Reynolds correspondant à l'agitation	-
$s$	Variable de la fonction transformée de Laplace	-
$s$	Sursaturation absolue	$mol \cdot m^{-3}$
$S$	Sursaturation relative	-
$S$	Surface d'adsorption spécifique BET	$m^2 \cdot g^{-1}$
$S_z$	Paramètre de Zwietering	-
$t$	Temps	s
$t_{ad}$	Temps d'adsorption	s
$t_{ind}$	Temps d'induction	s
$T$	Température absolue	K
$T_N$	Température normale	K
$Tr$	Concentration en élément trace en solution	$mol \cdot m^{-3}$
$Tr_C$	Concentration en élément trace au sein du cristal	$mol \cdot m^{-3}$
$Tr_E$	Concentration en élément trace en solution dans le flux d'entrée	$mol \cdot m^{-3}$
$Tr_{in}$	Concentration en élément trace à l'interface solide-liquide	$mol \cdot m^{-3}$
$Tr_S$	Concentration en élément trace adsorbé par unité de surface du cristal	$mol \cdot m^{-2}$
$v_C$	Volume d'une particule élémentaire de sulfate de baryum	$m^3$
$V$	Volume du réacteur	$m^3$
$V$	Volume du cristal	$m^3$
$V_a/m_s$	Volume adsorbé par gramme d'adsorbant	$m^3 \cdot g^{-1}$



$w_{ads}$	Fraction d'élément trace adsorbé au sein de chaque particule élémentaire	-
$W_{ads}$	Fraction d'élément trace adsorbé dans l'ensemble du volume de l'adsorbant	-
$W_{max}$	Fraction maximale d'élément trace adsorbé	-
$X_s$	Pourcentage massique de la phase solide	-
$z_a$	Charge de l'anion	-
$z_k$	Charge du cation	-
<b>Lettres grecques</b>		
$\alpha$	Ratio des débits d'effluent et de réactif (PPFeNi)	-
$\beta$	Largeur de la raie sur le diffractogramme X	rad
$\gamma^\pm$	Coefficient d'activité	-
$\delta$	Fonction Delta de Dirac	-
$\varepsilon$	Puissance dissipée par agitation	W.kg <sup>-1</sup>
$2\theta$	Angle de Bragg au sommet de la raie	rad
$\lambda$	Longueur d'onde monochromatique (diffraction X)	m
$\lambda$	Paramètre de séparation solide-liquide du réacteur/décanteur	-
$\mu$	Viscosité de la solution	Pa.s
$\nu$	Viscosité cinématique de la solution	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\zeta$	Potentiel Zêta	mV
$\rho$	Masse volumique de la solution	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_c$	Masse volumique de la phase solide (BaSO <sub>4</sub> ou PPFeNi)	kg.m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Rapport de sursaturation	-
$\sigma$	Ecart-type	-
$\sigma_m$	Aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide	m <sup>2</sup>
$\tau$	Temps de passage	s
$\tau_s$	Tortuosité de surface des cristaux	-
$\phi_s$	Facteur de forme surfacique	-
$\phi_v$	Facteur de forme volumique	-
$\Delta G_{cr}$	Excès d'énergie libre du noyau dans la solution	J
$\Phi_s$	Titre massique de la phase solide	-
$\Psi_E$	Distribution de taille en nombre des cristaux contenus dans le flux d'entrée	m <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup>
$\Psi_s$	Distribution de taille en nombre des cristaux en sortie de réacteur	m <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup>
<b>Acronymes</b>		
BET	Brunauer, Emmet et Teller	
BJH	Barret, Joyner et Halenda	
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique	
FA-MA	Faible et Moyenne Activité	
FD	Facteur de Décontamination	
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry	
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry	
MSCPR	Mixed Suspension Classified Product Removal (réacteur/décanteur continu)	
MSMPR	Mixed Suspension Mixed Product Removal (réacteur continu classique)	
PPFeNi	Précipité Préformé de Ferrocyanure mixte de nickel et de potassium	
STE3	Station de Traitement des Effluents n°3 du site AREVA à La Hague	
STEL	Station de Traitement des Effluents Liquides	



# INTRODUCTION



## INTRODUCTION

L'industrie nucléaire produit différents types d'effluents radioactifs pour lesquels des traitements adaptés sont nécessaires afin d'en extraire les éléments radioactifs qui les contaminent : strontium 90 et césium 137 principalement. Différentes techniques peuvent être utilisées pour décontaminer ces effluents, mais la difficulté majeure est liée à leur composition complexe : force ionique élevée, présence de nombreux ions (essentiellement alcalins et alcalino-terreux), variabilité du pH. Le procédé retenu depuis les années 1960 à l'échelle industrielle est le traitement chimique, également appelé procédé de coprécipitation. Ce procédé est notamment mis en œuvre sur la station de retraitement du combustible STE3 à La Hague, ainsi que sur la station de traitement des effluents liquides (STEL) de Marcoule. Ce procédé a été choisi car il présente de nombreux avantages : il permet de traiter d'importants volumes d'effluents, sa mise en œuvre industrielle est simple et peu coûteuse, il est robuste car efficace dans des milieux de composition complexe. Son intérêt majeur est de réaliser un transfert des contaminants d'une phase liquide vers une phase solide facilement séparable et stockable. Cependant, ce procédé présente un inconvénient majeur : il produit une quantité de boues élevée qu'il faut ensuite conditionner et stocker. Le procédé de coprécipitation est basé sur l'utilisation d'adsorbants spécifiques pour chaque type d'élément radioactif. Le sulfate de baryum est utilisé pour coprécipiter les ions strontium 90. Le césium 137 est récupéré grâce à un échangeur ionique : le précipité préformé mixte de ferrocyanure de nickel et de potassium, noté PPF<sub>e</sub>Ni.

Actuellement, deux mises en œuvre industrielles du traitement par coprécipitation existent : le procédé semi-fermé à la STEL de Marcoule et le procédé continu à La Hague. Il a été démontré que le procédé semi-fermé est actuellement la meilleure configuration industrielle pour traiter les effluents radioactifs. L'objectif de ce travail de thèse est d'optimiser le procédé de coprécipitation continu grâce à une technologie innovante : le réacteur/décanteur. Le réacteur/décanteur est constitué de deux zones. La partie inférieure est un réacteur agité mécaniquement et chicané, tandis que la partie supérieure de plus grand diamètre a pour fonction de réaliser la séparation liquide/solide. 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 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.

Optimiser le procédé de coprécipitation continu consiste à améliorer l'efficacité de décontamination des effluents tout en réduisant le volume de boues générées. Les systèmes étudiés sont d'une part, la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, et d'autre part la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. La démarche de l'étude consiste à étudier chaque système modèle de manière isolée dans un premier temps, puis de manière simultanée. Pour chaque système, une modélisation des mécanismes est couplée à des essais expérimentaux en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu.

Ce mémoire est composé de quatre parties principales :

- La **Partie I** a pour but de présenter le contexte industriel et de faire un état de l'art sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, ainsi que sur la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. Cette partie comporte trois chapitres distincts.

Le Chapitre I présente le contexte industriel de la thèse. Les effluents radioactifs de faible et moyenne activités sont décrits, ainsi que les différents procédés actuels de traitement de ces effluents. L'objectif est de positionner le procédé de coprécipitation par rapport aux autres techniques existantes. Puis les enjeux et la démarche de la thèse sont détaillés.

Le Chapitre II présente un état de l'art sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Un rappel sur les théories de la précipitation et de la coprécipitation est fait afin de définir de manière précise les notions utiles pour notre étude. Les données utiles concernant la précipitation du sulfate de baryum sont également présentées. Les études précédentes portant sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum sont rappelées afin de situer notre étude dans son contexte. Enfin, les méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de nucléation et de croissance sont présentées afin de choisir la méthode la plus appropriée à nos conditions opératoires.

Le Chapitre III fait la synthèse des connaissances sur la décontamination du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni (précipité préformé mixte de nickel et de potassium). Les différents adsorbants utilisés pour la décontamination du césium <sup>137</sup> sont tout d'abord présentés. Puis le phénomène colloïdal est décrit, ainsi que les mécanismes de sorption à l'interface liquide/solide. La préparation du PPF<sub>e</sub>Ni ainsi que ses propriétés d'échangeur ionique sont également présentées.

- La **Partie II** concerne la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Elle est divisée en trois chapitres.

Le Chapitre IV présente l'étude des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum en milieu représentatif des effluents réels (milieu NaNO<sub>3</sub> 0,5M). Ces cinétiques sont déterminées afin d'être intégrées au modèle de coprécipitation en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu.

Le Chapitre V est consacré à la modélisation de la coprécipitation en réacteur/décanteur continu. Une comparaison entre le réacteur continu classique et le réacteur/décanteur continu est effectuée afin de prédire les avantages du réacteur/décanteur comparé au procédé continu classique. Les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline déterminées précédemment sont incorporées au modèle afin de simuler la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les deux types de procédé : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu.

Le Chapitre VI compare par voie expérimentale le réacteur continu classique et le réacteur/décanteur continu. Des campagnes d'essais expérimentaux sont menées sur chacun des procédés afin de les comparer. L'enjeu est d'optimiser l'efficacité de décontamination en strontium tout en réduisant le volume de boues générées.

- La **Partie III** est consacrée à l'étude de la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. Elle est également composée de trois chapitres.

Le Chapitre VII a pour but de caractériser les propriétés structurales du PPF<sub>e</sub>Ni, car très peu de données existent dans la littérature. Des études de cinétique et des isothermes de sorption sont également réalisées afin d'obtenir les données nécessaires à la modélisation du phénomène.

Le Chapitre VIII porte sur la modélisation de la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. Plusieurs configurations de traitement sont étudiées : réacteur fermé, réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu. Les efficacités de décontamination en césium sont plus spécifiquement analysées.

Le Chapitre IX compare expérimentalement le réacteur/décanteur continu et le réacteur continu classique lors d'essais de sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. L'accord entre le modèle et les expériences peut ainsi être discuté.

- La **Partie IV** consiste à réaliser un traitement complet en réacteur/décanteur continu, et donne des perspectives d'optimisation du procédé pour une éventuelle application industrielle. Cette partie est composée d'un seul chapitre.

Le Chapitre X étudie la faisabilité de décontaminer simultanément un effluent en césium et en strontium en réacteur/décanteur continu. La volonté est de rendre le procédé compact et prometteur pour une transposition à l'échelle industrielle. Des perspectives d'amélioration sont également proposées afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur/décanteur pour décontaminer les effluents chargés en césium et en strontium.





**PARTIE I**

**CONTEXTE INDUSTRIEL ET**

**ETAT DE L'ART**



# CHAPITRE I : DECONTAMINATION DES EFFLUENTS RADIOACTIFS

## 1. PRESENTATION DES EFFLUENTS RADIOACTIFS

### 1.1. Origine

La majeure partie des effluents radioactifs provient de l'industrie électronucléaire qui utilise et génère des matières radioactives dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire. Les effluents radioactifs proviennent également de la médecine nucléaire, d'industries non nucléaires (extraction des terres rares) ou encore du secteur défense (fabrication d'armes atomiques).

Dans le cadre d'une centrale nucléaire classique de type REP (Réacteur à Eau sous Pression), les effluents à décontaminer avant un rejet ultime dans l'environnement contiennent essentiellement :

- des produits de fission engendrés par la réaction nucléaire au sein du combustible (ex : césium 137, strontium 90, iode 131...);
- des produits de corrosion des métaux présents dans le circuit primaire. Ils sont rendus radioactifs par le bombardement des neutrons (ex : cobalt 58 qui vient de l'activation du nickel stable par les neutrons, cobalt 60, nickel 63, manganèse 54 qui vient du bombardement neutronique sur le fer, antimoine 124...).

Afin d'extraire ces radionucléides présents dans les effluents, un certain nombre de résines échangeuses d'ions est mis en place sur les circuits primaires et secondaires. Les centrales composant le parc électronucléaire français ne sont pas génératrices de grandes quantités de déchets liquides. Les déchets liquides radioactifs proviennent principalement des installations de retraitement du combustible usé, de la décontamination lors des opérations de maintenance, mais aussi des installations de recherche technique et scientifique.

Les effluents liquides contaminés ne peuvent être rejetés tels quels dans l'environnement. Les conditions de rejet sont rigoureusement réglementées et contrôlées de manière à garantir un très faible impact sur l'environnement et une parfaite innocuité sanitaire. Comme le montre la Figure 1, l'eau est en lien direct ou indirect avec notre écosystème, d'où l'importance du traitement des effluents liquides avant leur sortie des installations. La décontamination des effluents radioactifs consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité sous la forme d'un composé solide afin de réduire les volumes de déchets ultimes : en moyenne, un colis de déchets est composé en volume de 15% de déchets pour 85% d'enrobage/emballage. De plus, la présence de liquide est à proscrire dans les lieux de stockage car, en cas de rupture de confinement, le risque de dispersion de la radioactivité est très élevé.

Les effluents sont classés selon leur activité radioactive : de très faible activité à haute activité. Dans le cadre de notre étude, on cible les effluents de faible et de moyenne activité, appelés couramment effluents FA-MA, qui sont présentés dans la partie 1.2. suivante.

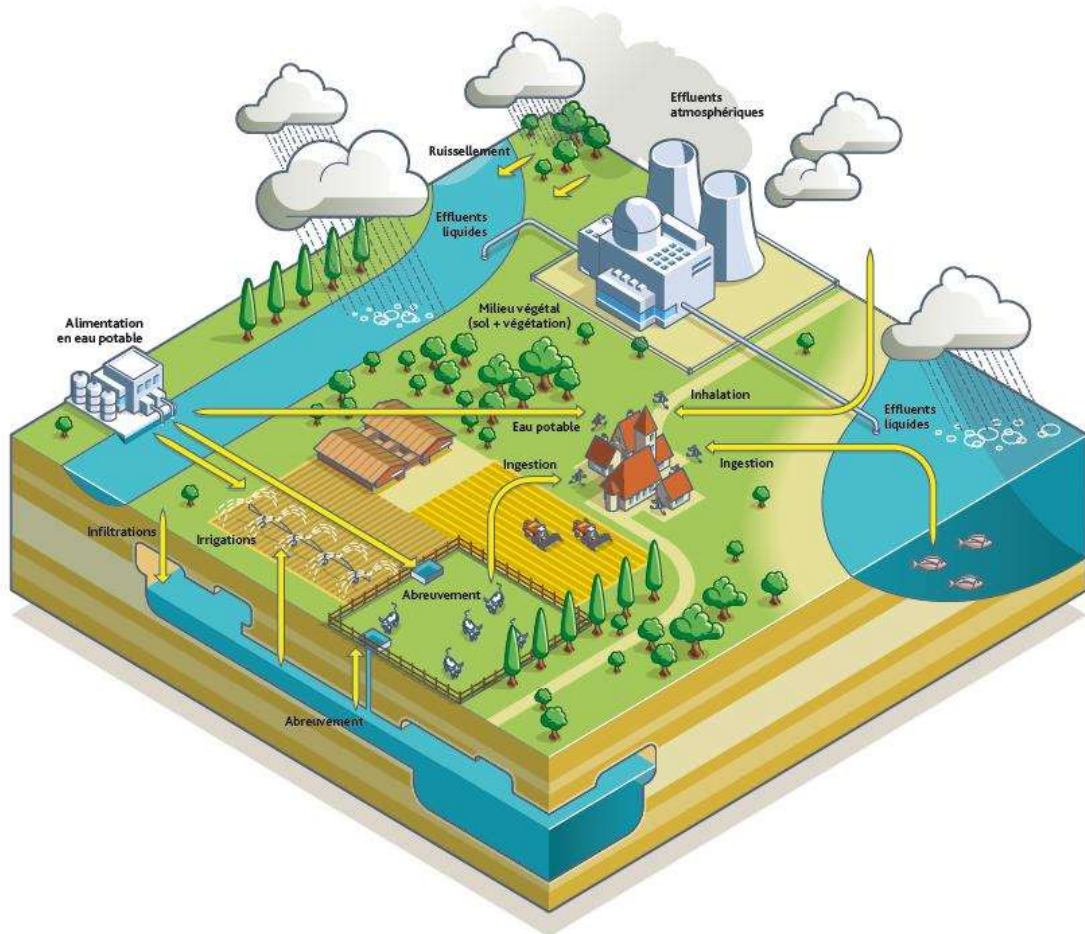


Figure 1 : Influence d'une installation nucléaire sur l'écosystème

## 1.2. Caractéristiques des effluents FA-MA

La composition des effluents varie d'un site à l'autre et au cours du temps selon les opérations réalisées sur le site. Généralement, les effluents aqueux sont caractérisés par leur salinité (entre 10 et 100 g/L) principalement due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Les effluents contiennent également des phosphates, des sulfates, des chlorures ainsi que des ions aluminium, fer, fluor, manganèse, bore ; le tout en proportions variables. De plus, les déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants...).

La contamination  $\alpha$  des effluents est due principalement à la présence de plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ), d'américium ( $^{241}\text{Am}$ ), de neptunium ( $^{237}\text{Np}$ ) et d'uranium ( $^{238}\text{U}$ ). Tandis que les radionucléides contribuant à l'émission de rayonnement  $\beta$ - $\gamma$  sont des isotopes radioactifs du césium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), du strontium ( $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ), du ruthénium ( $^{106}\text{Ru}$ ) et du cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ). La période des principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA est donnée dans le Tableau 1.

Rayonnement	Radionucléide	Période
Emetteurs $\alpha$	$^{238}\text{U}$ , $^{230}\text{Th}$	$7,52 \times 10^4$ ans pour $^{230}\text{Th}$
	$^{238}\text{Pu}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$	$2,44 \times 10^4$ ans pour $^{239}\text{Pu}$
	$^{241}\text{Am}$	$4,33 \times 10^2$ ans
	$^{237}\text{Np}$	$2,14 \times 10^6$ ans
Emetteurs $\beta$ - $\gamma$	$^{134}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$	30 ans pour $^{137}\text{Cs}$
	$^{106}\text{Ru}$	1 an
	$^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$	29 ans pour $^{90}\text{Sr}$
	$^{58}\text{Co}$ , $^{60}\text{Co}$	5 ans pour $^{60}\text{Co}$

**Tableau 1 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur période**

Lors de l'étape de traitement des effluents FA-MA, le césium 137 et le strontium 90 sont plus spécialement ciblés car ils sont abondants dans le combustible irradié. Lors du retraitement du combustible irradié, le césium 137 et le strontium 90 sont en effet extraits avec les autres produits de fission. De plus, leur période d'environ 30 ans les rend particulièrement radiotoxiques. Cette période étant trop longue pour que la décroissance ait lieu dans un intervalle de temps raisonnable, il est nécessaire de les extraire.

Les normes radiochimiques pour les effluents FA-MA appliquées sur la station de traitement des effluents liquides de Marcoule sont présentées dans le Tableau 2.

	Faible Activité (FA)	Moyenne Activité (MA)
Emetteurs $\beta$ - $\gamma$ (GBq/m <sup>3</sup> )	<0,37	<37
$^{137}\text{Cs}$ ou $^{90}\text{Sr}$ (GBq/m <sup>3</sup> )	<0,037	<37
Emetteurs $\alpha$ (GBq/m <sup>3</sup> )	$3,7 \cdot 10^{-4}$	<16 (Pu<50g)

**Tableau 2 : Normes radiochimiques des effluents FA-MA mises en œuvre à Marcoule**

## 2. PROCÉDES MIS EN ŒUVRE POUR LE TRAITEMENT D'EFFLUENTS FA-MA

Le panel des techniques de traitement des effluents FA-MA est large. Cinq familles de techniques peuvent être distinguées : l'évaporation, le traitement chimique, les échangeurs d'ions, les procédés membranaires et les procédés électriques. Les trois premières sont les plus utilisées industriellement, en particulier pour le traitement de volumes importants, et seront donc détaillées dans ce paragraphe.

### 2.1. L'évaporation

L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer l'activité radiologique dans un volume réduit. Les concentrats obtenus ont une concentration en sels généralement comprise entre 250 et 300 g/L mais peut atteindre 750 g/L. Le concentrat sera selon son niveau de radioactivité, incinéré, compacté et cimenté ou bien vitrifié.

Cette technique est particulièrement efficace mais très coûteuse (forte consommation d'énergie). De plus, certaines compositions d'effluent sont incompatibles avec un traitement par évaporation : effluents de forte salinité (entartrage), effluents contenant des composés organiques (formation de mousse et réaction violente à haute température avec les nitrates), effluents contenant des espèces telles que les chlorures, les sulfates et les phosphates (problèmes de corrosion à haute température). Il est donc souvent nécessaire de disposer, en plus de l'évaporation, d'une autre technique de traitement.

## 2.2. Le traitement chimique

Le traitement chimique, présenté sur la Figure 2, est souvent la seule technique permettant de traiter les effluents qui ne peuvent être traités par évaporation. Parfois, certains effluents sont d'abord concentrés par évaporation puis traités chimiquement. Le traitement chimique consiste à introduire ou former des particules solides dans l'effluent liquide afin de transférer les radionucléides de la phase liquide vers la phase solide. Ces particules sont ensuite séparées au cours d'une seconde étape généralement par décantation et/ou filtration. A l'issue du traitement chimique, on obtient une phase aqueuse décontaminée et une phase riche en particules solides contenant les radionucléides qui sera conditionnée de manière appropriée. Trois mécanismes peuvent être mis en jeu pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide : la coprécipitation, l'adsorption et l'échange d'ions.

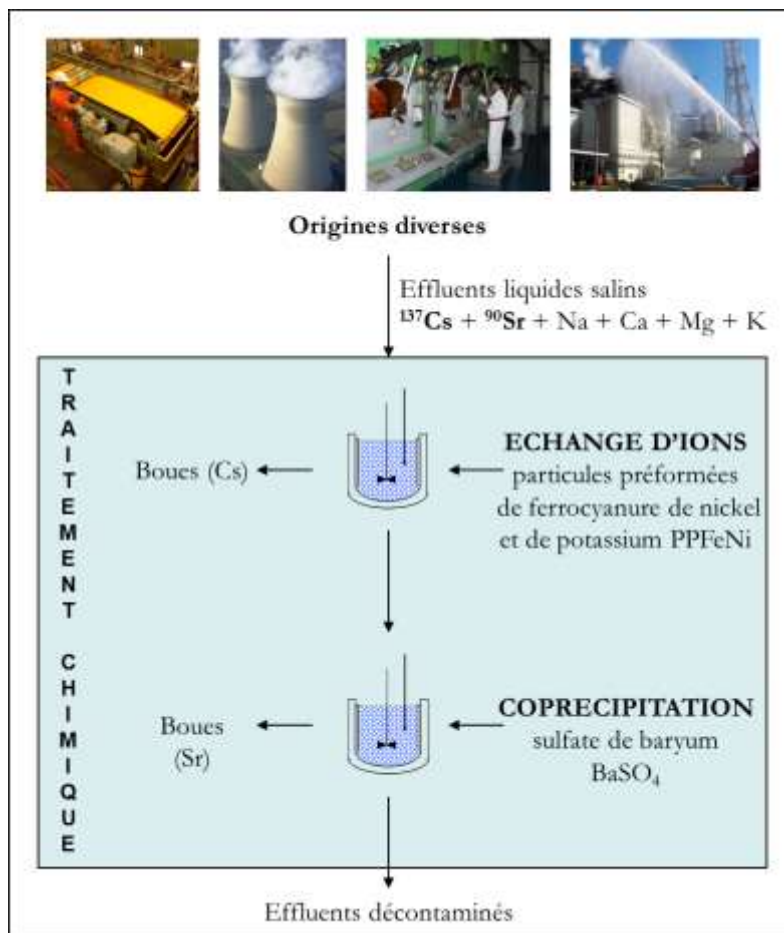


Figure 2 : Procédé de traitement chimique mis en œuvre industriellement pour décontaminer les effluents FA-MA en césium 137 et strontium 90

Actuellement, le  $^{137}\text{Cs}$  des effluents radioactifs est récupéré grâce à un échangeur ionique, le précipité préformé mixte de ferrocyanure de nickel et de potassium noté PPF<sub>e</sub>Ni. Le strontium des effluents non évaporables de faible et moyenne activité est traité par coprécipitation avec du sulfate de baryum à pH basique.

### **2.2.1. La coprécipitation**

Dans les effluents FA-MA, la quantité de radionucléides est très faible (inférieure au ppm). Dans ces conditions, la précipitation en sels insolubles des radionucléides par ajout d'un ion n'est pas envisageable car elle nécessiterait une quantité de réactifs très importante pour satisfaire à la solubilité du composé. Pour cette raison, un « entraîneur » est ajouté. Celui-ci peut-être un isotope naturel du radionucléide à extraire ou un élément du même groupe proche dans la classification périodique. La formation du précipité est réalisée par addition d'un ion ou par variation du pH dans le milieu. L'ion ajouté est choisi de telle façon que le composé formé avec l'entraîneur soit le moins soluble possible.

L'intérêt de ce procédé est qu'une fois la réaction de coprécipitation achevée, la concentration en solution du contaminant trace est plus faible que la solubilité de sa phase solide pure. Une description plus détaillée de ce phénomène est présentée dans le paragraphe 3. de ce chapitre.

### **2.2.2. L'adsorption**

L'adsorption en phase liquide est le processus au cours duquel des radionucléides contenus dans le liquide viennent se fixer sur la surface d'un solide. Le phénomène d'adsorption intervient également dans le cas d'un traitement par coprécipitation car une fois les particules formées, leur surface est active et donc capable de retenir des radionucléides.

### **2.2.3. L'échange d'ions**

Un échangeur d'ions est un composé insoluble qui, après solvatation, possède un ion qui peut être échangé avec un ion de même charge contenu dans le solvant. Ces matériaux peuvent être soit ajoutés à l'effluent puis séparés par décantation et/ou filtration, soit immobilisés dans un lit. Une description plus complète des procédés d'échange d'ions en colonne est effectuée dans le paragraphe 2.3. suivant.

## **2.3. Colonnes échangeuses d'ions**

Le traitement des effluents en colonne échangeuse d'ions est illustré sur la Figure 3. Ce procédé consiste à faire circuler l'effluent sur un échangeur d'ions placé dans une colonne. Cette technique compacte est utilisée avec succès dans des conditions très variées de salinité ou d'acidité grâce au choix d'un support très sélectif. Cependant, cette technique n'est généralement mise en œuvre que lorsque la composition de l'effluent est parfaitement définie et stable dans le temps. En effet, une variation de la composition de l'effluent peut avoir une grande influence sur l'efficacité et la durée de vie de l'échangeur. Le procédé en colonne est ainsi utilisé dans de nombreux cas de traitement « à la source », c'est-à-dire lorsqu'un effluent ne constitue pas un assemblage de divers effluents.

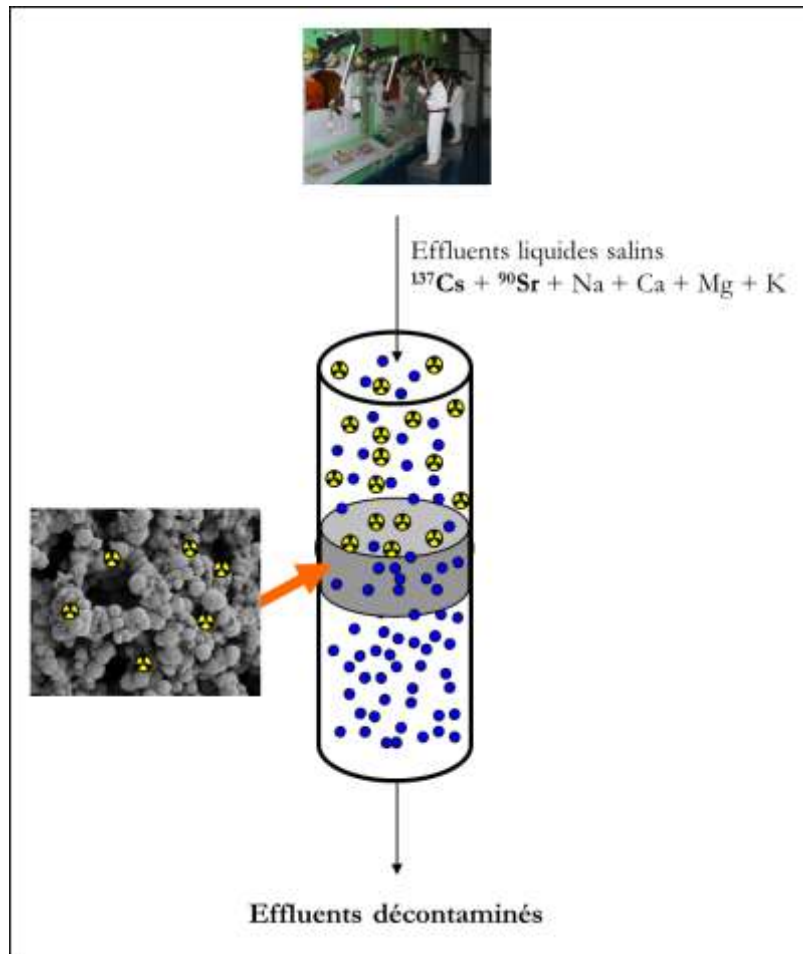


Figure 3 : Colonne échangeuse d'ions pour la rétention de radionucléides

De nombreux travaux de recherche consistent à synthétiser des adsorbants utilisables en colonne. Les ferrocyanures de cobalt ont été synthétisés pour être utilisables en colonne (Harjula et al., 1994). Plus récemment, des adsorbants minéraux spécifiques du strontium dont la mise en œuvre en colonne est possible ont été synthétisés (Merceille, 2012). Ce procédé alternatif au traitement chimique est intéressant, car il permet d'une part de réduire le volume de déchets générés et également de s'affranchir de la présence d'ions sulfates, posant actuellement des problèmes lors de la cimentation des déchets. Cependant, les matériaux synthétisés ne sont pas suffisamment sélectifs du strontium vis-à-vis des autres cations présents dans les effluents tels le calcium et le sodium, ce qui rend pour l'instant totalement impossible le traitement des effluents industriels par cette voie. De même pour la décontamination du césium, des voies innovantes sont étudiées tel que le greffage du PPFenI sur des billes de verre (Delchet, 2013).

### 3. LE PROCÉDE DE COPRECIPITATION

Le procédé de coprécipitation est utilisé depuis de nombreuses années à l'échelle industrielle. Dans les années 1960, le premier procédé mis en place pour décontaminer les effluents liquides des sites nucléaires fut un traitement chimique. Il s'agissait d'une neutralisation à la soude, aux carbonates ou à la chaux. En 1976, un procédé plus élaboré a été mis en place sur une nouvelle chaîne de traitement (STE3) à l'usine de La Hague.



Ce traitement est basé sur l'utilisation d'adsorbants spécifiques pour chaque type d'élément radioactif. Le traitement chimique, également appelé traitement par coprécipitation, est actuellement la technique la plus utilisée dans le monde pour traiter des effluents faiblement ou moyennement radioactifs (FA-MA) (IAEA, 2000) et de composition complexe. En effet, il s'agit d'un procédé industriellement facile à mettre en œuvre, robuste et peu cher. Son intérêt majeur est de réaliser un transfert des contaminants d'une phase liquide vers une phase solide facilement séparable et stockable. Les réactifs utilisés lors du traitement par coprécipitation ainsi que les procédés mis en œuvre sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 3.1. Choix des adsorbants

Le choix d'un adsorbant doit prendre en compte de nombreux paramètres : les objectifs de décontamination recherchés, l'élimination spécifique d'un ou de l'ensemble des radionucléides, les normes de rejet, le type d'effluent et le volume à traiter, le conditionnement final des déchets ainsi que l'aspect économique du procédé. Il est donc important de tenir compte à la fois des caractéristiques amont et aval du traitement afin de définir au mieux l'adsorbant et le procédé associé.

Les radionucléides majoritaires dans les effluents sont les émetteurs  $\alpha$ , le césium et le strontium. Les émetteurs  $\alpha$  ne sont pas différenciés car leur comportement dans le procédé de décontamination est similaire. L'utilisation des hydroxydes de fer et de cuivre pour insolubiliser les émetteurs  $\alpha$ , comme le plutonium et l'américium, est très efficace (IAEA, 1984). Cependant, leur efficacité sur le césium et le strontium est faible. Pour réaliser une décontamination plus efficace de ces deux radionucléides, le choix d'un adsorbant plus sélectif est nécessaire, comme le montre le Tableau 3.

Radionucléides	Adsorbants	pH
$^{90}\text{Sr}$	Hydroxyde de fer	7-13
	Phosphates de calcium ou de fer	>11
	Carbonate de calcium	10,5
	Dioxyde de manganèse	>11
	Sulfate de baryum	>8,5
	Oxyde de titane	
$^{137}\text{Cs}$	Ferrocyanures	6-10
	Zéolithe	7-11
	Tétraphénylborate	1-13

**Tableau 3 : Les différents adsorbants utilisés pour la décontamination sélective en strontium 90 et en césium 137 (IAEA, 1984)**

Pour le césium 137, les adsorbants les plus utilisés industriellement sont les ferrocyanures de cuivre et de nickel car leur efficacité reste très élevée en milieu fortement salin. Le ferrocyanure mixte de nickel et de potassium (PPFeNi) est notamment utilisé sur la station de retraitement du combustible STE3 à La Hague ainsi que sur la station de traitement des effluents liquides de Marcoule. Les carbonates de calcium et de baryum, ainsi que le sulfate de baryum sont utilisés depuis de nombreuses années afin de piéger le strontium 90. Le traitement par coprécipitation avec le sulfate de baryum est désormais le plus répandu pour la décontamination spécifique en strontium.

### **3.2. Les procédés utilisés industriellement**

Il existe actuellement deux types de mise en œuvre du traitement par coprécipitation :

- le procédé continu : l'effluent traverse une série de réacteurs en cascade dans lesquels les réactifs sont successivement ajoutés. Il s'agit du procédé existant à La Hague et dimensionné pour traiter 100 000 m<sup>3</sup> d'effluent par an. De nombreuses campagnes industrielles ont cherché à améliorer le procédé de traitement initial. Un schéma de la chaîne de traitement actuel est présenté en Annexe 1.
- le procédé semi-fermé : les réactifs sont ajoutés successivement dans un volume d'effluent donné. Ce type de traitement est réalisé à la Station des Traitements des Effluents Liquides (STEL) de Marcoule. La séquence de traitement est présentée en Annexe 2.

Le choix du procédé est conditionné par le volume d'effluents à traiter. En effet, si le volume est important, on aura tendance à choisir le mode de traitement continu. Par contre, si les volumes d'effluents sont réduits, le procédé semi-fermé sera privilégié.

Dans les deux cas, une suspension est obtenue où les éléments radioactifs contenus initialement dans la phase liquide sont transférés vers la phase solide. L'étape finale du traitement consiste à réaliser une séparation liquide/solide afin de récupérer les particules solides introduites ou formées in situ. Cette étape peut être facilitée en ajoutant à la suspension un coagulant et/ou un floculant. Deux techniques peuvent ensuite être utilisées : la décantation et/ou la filtration. L'objectif de cette étape est de concentrer les boues de façon à ce qu'elles puissent être incorporées à une matrice de confinement en vue de leur immobilisation. Sur la chaîne de La Hague (cf. : Annexe 1), un décanteur est placé en fin de chaîne pour laisser décanter la suspension obtenue en fin de traitement chimique. Le surnageant issu de cette étape est ensuite filtré sur des filtres à bougies à précouche de diatomées pour retenir les fines particules. A la STEL de Marcoule, une fois la décantation effectuée dans le réacteur semi-fermé, une partie du surnageant est pompée et le fond de cuve est envoyé vers un filtre rotatif à précouche de diatomées.

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

De nombreuses études R&D ont été réalisées en vue d'améliorer le procédé de décontamination par coprécipitation. En effet, la mise au point et l'amélioration des centres de traitement des effluents ont été l'objet de nombreux travaux de recherche depuis les années 60 afin de déterminer les adsorbants les plus performants en tenant compte des conditions physico-chimiques complexes des effluents (salinité, MES, réactifs...) souvent variables au cours du temps. Cependant, le procédé a été essentiellement conçu à partir de connaissances empiriques. La première approche Génie des Procédés a été réalisée par Pacary lors de son doctorat (Pacary, 2008). Ce travail a permis d'avancer sur la compréhension du phénomène de coprécipitation grâce au couplage de la modélisation et des études expérimentales réalisées en réacteur continu et semi-fermé. Les expériences menées lors de son étude ont également conduit à une optimisation du procédé de coprécipitation actuel avec la conception d'un réacteur innovant : le réacteur/décanteur. Ce réacteur/décanteur fait l'objet de ce travail de thèse.

Plus précisément, l'objectif est de réaliser l'optimisation du procédé de coprécipitation en réacteur/décanteur grâce à la modélisation couplée à des essais expérimentaux. Le cadre de cette étude est tout d'abord défini par le choix des systèmes modèles présentés dans la partie 4.1. La démarche adoptée est également décrite dans la partie 4.2. suivante.

#### 4.1. Systèmes étudiés

Notre étude a pour but d'optimiser le procédé de traitement chimique mis en œuvre à l'échelle industrielle. Le choix des adsorbants sélectifs ainsi que du milieu chimique est ainsi fait afin de simuler au mieux les conditions industrielles. Dans un premier temps, on s'intéresse à la décontamination des effluents en strontium par le sulfate de baryum afin de poursuivre les travaux de Pacary (Pacary, 2008). Le sulfate de baryum a été retenu comme adsorbant pour deux raisons : d'une part, il est utilisé sur la plupart des STEL, à La Hague et à Marcoule notamment, et d'autre part, il s'agit d'un composé qui a été très étudié et qui fait souvent office de référence dans l'étude de la précipitation. Il reste à l'heure actuelle le matériau le plus sélectif vis-à-vis du strontium et donne les meilleures efficacités de décontamination sur des effluents réels salins (type La Hague ou Fukushima (Barré et al., 2011)). Afin de modéliser au mieux le procédé industriel complet, l'étude est ensuite élargie à la décontamination du césium par le PPFenNi (précipité préformé de ferrocyanure mixte de nickel et de potassium). Contrairement au sulfate de baryum, très peu d'études existent concernant le PPFenNi et sont donc nécessaires pour modéliser le procédé de décontamination du césium.

Les adsorbants retenus, le  $\text{BaSO}_4$  pour le strontium et le PPFenNi pour le césium, sont ceux actuellement utilisés sur la station de retraitement du combustible STE3 à La Hague ainsi que sur la station de traitement des effluents liquides de Marcoule. Ils ont également été utilisés sur le procédé Actiflo-Rad mis en place par Areva en partenariat avec Veolia afin de traiter les effluents contaminés de Fukushima.

Le milieu choisi est un milieu salin contenant 0,5 mol/L de nitrate de sodium afin de prendre en compte la force ionique élevée des effluents.

#### 4.2. Démarche adoptée

La démarche de l'étude consiste à étudier chaque système modèle de manière isolée dans un premier temps, puis de manière simultanée. L'objectif est de modéliser le procédé innovant « réacteur/décanteur », tout en le comparant au procédé actuellement mis en œuvre à l'usine de La Hague : le procédé continu classique. L'étude comporte trois parties majeures :

Tout d'abord, l'étude de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum est approfondie. L'acquisition des lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum en milieu salin est effectuée en réacteur continu afin de les incorporer au modèle de coprécipitation. Une comparaison par modélisation du réacteur continu classique et du réacteur/décanteur est réalisée afin de prédire les avantages du réacteur/décanteur comparé au procédé continu classique. Des campagnes d'essais expérimentaux sur chacun des procédés permettent également de les comparer, l'objectif étant d'optimiser l'efficacité de décontamination en strontium tout en réduisant le volume de boues générées.

Ensuite, la décontamination du césium par le PPFenNi est étudiée en détail. Une caractérisation préliminaire du matériau ainsi que des études de cinétique et d'isotherme de sorption sont avant

tout nécessaires pour modéliser le phénomène. La sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni est modélisée pour chaque type de procédé : batch, continu et réacteur/décanteur afin de pouvoir les comparer. Le procédé continu classique et le procédé réacteur/décanteur sont également comparés par voie expérimentale.

Pour chaque système étudié strontium/sulfate de baryum et césium/PPF<sub>e</sub>Ni, l'accord modèle-expériences peut ainsi être discuté et permet d'approfondir l'interprétation des résultats expérimentaux.

Enfin, la dernière partie consiste à réaliser un traitement complet en réacteur/décanteur, c'est-à-dire un traitement simultané du strontium et du césium par le sulfate de baryum et le PPF<sub>e</sub>Ni. Cette dernière partie a pour but de s'approcher encore plus des conditions industrielles et de prouver que le réacteur/décanteur est un dispositif compact permettant une décontamination simultanée en plusieurs radionucléides. Les conditions de validité des modèles élaborés ainsi que la transposition du pilote à l'échelle industrielle seront discutées.

## 5. REFERENCES

Barré, Y., Lepeytre, C., Serve, G., 2011. Etudes sur le traitement chimique pour la décontamination des effluents de Fukushima, DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT/2011/14 IND. A. CEA Marcoule.

Delchet, C., 2013. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles : Application au césium, Thèse de l'Université de Montpellier II, France.

Harjula, R., Lehto, J., Tusa, E.H., Paavola, A., 1994. Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger - Process development. Nuclear Technology 107, 272-278.

IAEA, 1984. Treatment of Low and Intermediate Level Liquid Radioactive Wastes, Technical Report Series n°236. IAEA, Vienna.

IAEA, 2000. Radioactive Waste Management Profiles, A compilation of data from the waste management database n°3. IAEA, Vienna.

Merceille, A., 2012. Etude d'échangeurs d'ions minéraux pour la décontamination liquide en strontium, Thèse de l'Université de Montpellier II, France.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

## CHAPITRE II : ETAT DE L'ART SUR LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM

Le phénomène de coprécipitation intervenant dans le traitement chimique des effluents liquides radioactifs peut être décomposé en deux processus ayant lieu simultanément : la formation de la phase solide hôte par précipitation et l'incorporation dans celle-ci du composé présent à l'état de traces dans la solution. La synthèse des connaissances relatives aux deux procédés montre qu'il existe une continuité entre les théories décrivant précipitation et coprécipitation. Une synthèse bibliographique est donc présentée pour chacun des processus afin d'identifier les mécanismes impliqués et la force motrice de chacun. Pour chaque procédé, un état de l'art est présenté concernant spécifiquement le sulfate de baryum.

### 1. LA PRECIPITATION

La précipitation est induite par la mise en contact de deux espèces solubles qui réagissent pour former un produit moins soluble de structure organisée et régulière appelé cristal. La précipitation est un phénomène complexe car elle met en jeu à la fois des phénomènes chimiques et physiques. Cette complexité se manifeste par une grande sensibilité aux conditions opératoires. La précipitation est caractérisée par deux processus principaux : la naissance des cristaux communément appelée la nucléation, et la croissance cristalline. Ces deux phénomènes déterminent la distribution de taille des cristaux : en effet, une nucléation prédominante favorise la formation de fines particules tandis qu'une croissance cristalline prédominante favorise au contraire la formation de grosses particules. D'autres processus tels que l'agglomération ou la brisure influencent également la taille et la forme des cristaux obtenus. Les cinétiques de ces processus dépendent du degré de sursaturation de la solution représentant ainsi le principal paramètre de contrôle de la qualité du produit cristallisé.

#### 1.1. La sursaturation

La sursaturation est la force motrice des procédés de cristallisation. Il existe plusieurs façons de définir et de quantifier la sursaturation :

- La sursaturation absolue  $s$

Elle représente la différence de concentration entre la solution réelle et l'équilibre thermodynamique.

$$s = C - C_e \quad (1)$$

Où :

$C$  est la concentration de la substance à précipiter en solution au cours de la précipitation (en masse ou mole par unité de volume) ;

$C_e$  est la concentration de la substance à précipiter en solution à l'état d'équilibre (en masse ou mole par unité de volume).

Pour que la précipitation ait lieu, il faut que  $s > 0$  soit  $C > C_e$ .

- La sursaturation relative S

La sursaturation relative permet de comparer la différence de concentrations par rapport à la concentration à l'état d'équilibre.

$$S = \frac{C - C_e}{C_e} = \sigma - 1 \quad (2)$$

Avec  $\sigma$  le rapport de sursaturation :  $\sigma = \frac{C}{C_e}$

Dans le cas de la précipitation du sulfate de baryum, l'étude de la sursaturation est relativement plus complexe car il s'agit d'une substance ionique. L'équation de la réaction entre les ions est la suivante :



L'expression de la sursaturation absolue est alors :

$$s = (a_{Ba} a_{SO_4})^{1/2} - (a_{Ba,e} a_{SO_4,e})^{1/2} = \gamma^{\pm} (C_{Ba} C_{SO_4})^{1/2} - P_s^{1/2} \quad (4)$$

Avec :  $a_{Ba}$  et  $a_{SO_4}$  les activités des ions baryum et sulfate en solution ;

$a_{Ba,e}$  et  $a_{SO_4,e}$  les activités des ions baryum et sulfate en solution à l'état d'équilibre ;

$\gamma^{\pm}$  le coefficient d'activité associé aux ions  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  ;

$P_s$  le produit de solubilité de  $BaSO_4$  ( $mol \cdot m^{-3}$ )<sup>2</sup>.

Les coefficients d'activité sont déterminés à l'aide de la corrélation de Bromley (Bromley, 1973) présentée en Annexe 3. En effet, la méthode de Bromley est particulièrement adaptée pour le calcul des coefficients d'activité en milieu salin.

## 1.2. La nucléation

La nucléation correspond à la formation de la plus petite entité cristalline appelée « germe » ou « nucléus ». Une fois la sursaturation établie, un certain laps de temps, appelé temps d'induction, est nécessaire pour que les germes apparaissent. La nucléation joue un rôle important au cours de la précipitation car bien qu'elle ne consomme que très peu de matière, c'est elle qui détermine le nombre et donc la taille des cristaux formés. Cette étape se fait selon plusieurs mécanismes qui peuvent être classés en deux groupes : la nucléation primaire et la nucléation secondaire. Les différents mécanismes de nucléation sont présentés schématiquement sur la Figure 4 . D'un point de vue général, la vitesse globale de nucléation est la somme des vitesses de nucléation primaire homogène, primaire hétérogène, secondaire de surface et secondaire d'attrition.

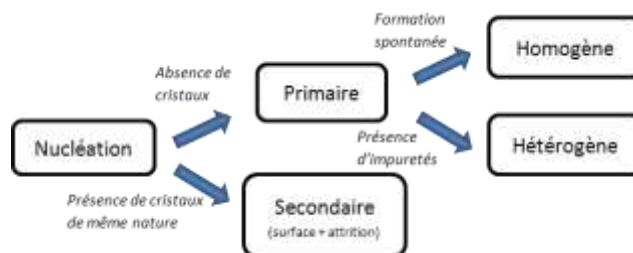


Figure 4 : Les différents modes de nucléation

### 1.2.1. La nucléation primaire

La nucléation est dite primaire lorsque les germes apparaissent spontanément dans une solution claire. La nucléation primaire peut être homogène ou hétérogène selon si les cristaux apparaissent respectivement au sein même de la solution ou en contact avec une interface solide (parois du cristalliseur, agitateur, particules solides...).

- Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène a lieu spontanément en solution. Les noyaux solides sont formés dans la phase liquide. Le phénomène le plus probable pour qu'une particule solide se forme dans une solution liquide est le suivant :



A représente une molécule de la substance soluble dans la solution.  $A_2, A_3 \dots A_{n-1}$  représentent des « embryons » à durée de vie très courte.  $A_n$  représente la formation d'un embryon de taille critique s'apparentant à une phase solide. Ce sont ces derniers embryons qui arrivent à croître pour donner des cristaux. Les noyaux sont des embryons qui atteignent cette taille critique. L'expression de la vitesse de nucléation primaire homogène est de type Arrhenius :

$$r_{N, \text{hom}} = r_{N, \text{max}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right) \quad (5)$$

Où :

$r_{N, \text{hom}}$  est la vitesse de nucléation primaire homogène en nucléi.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>;

$r_{N, \text{max}}$  est la constante représentant la vitesse maximale possible de nucléation en nucléi.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>;

$\Delta G_{cr}$  est l'excès d'énergie libre du noyau en J ;

$k$  est la constante de Boltzmann (1,381 × 10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>) ;

$T$  est la température en K.

- Nucléation primaire hétérogène

Ce processus a lieu à partir d'impuretés solides dans la solution. La nucléation y est favorisée car chaque particule étrangère sert de base sur laquelle des noyaux peuvent se former. Thermodynamiquement parlant, la valeur de  $\Delta G_{cr}$  est diminuée par la présence de surfaces solides. Les parois des cristalliseurs, les agitateurs ou tout objet solide se trouvant en contact avec la solution sursaturée peuvent aussi servir à engendrer des noyaux.

Pour déterminer la vitesse de nucléation primaire à la fois homogène et hétérogène, deux formules (6) et (7) sont couramment utilisées. La formule (6) est une formule empirique :

$$r_N = k_{N,p} S^n \quad (6)$$

Où  $k_{N,p}$  est la constante cinétique de nucléation primaire en unité SI ;  
L'ordre cinétique  $n$  prend des valeurs de 3 à 6 pour la nucléation primaire hétérogène et de 6 à 100 pour la nucléation primaire homogène.

Selon la théorie de Volmer et Weber (Volmer and Weber, 1926), la loi cinétique de nucléation primaire peut également s'exprimer selon la formule (7). Cette formule théorique est issue de l'équation (5).

$$r_N = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(\ln \sigma)^2}\right) \quad (7)$$

Où  $A$  et  $B$  sont des constantes qui dépendent du mode de nucléation (homogène ou hétérogène) et  $\sigma$  est le rapport de sursaturation défini précédemment.

### **1.2.2. La nucléation secondaire**

La nucléation secondaire regroupe deux processus : la nucléation secondaire de surface et la nucléation secondaire d'attrition. La nucléation secondaire de surface consiste en la formation de dendrites sur la surface des cristaux déjà présents en solution due à la croissance irrégulière de surface. La nucléation secondaire d'attrition est due principalement aux contacts cristal-cristal, cristal-agitateur et cristal-paroi du cristalliseur. Cette dernière est notamment prépondérante devant tous les autres mécanismes lorsque la sursaturation est très faible. La vitesse de nucléation secondaire peut être exprimée par la formule empirique suivante :

$$r_N = k_{N,s} \varepsilon^p C_c^m S^n \quad (8)$$

Où :

$k_{N,s}$  est la constante cinétique de la nucléation secondaire en unité SI ;

$\varepsilon$  est la puissance dissipée par agitation en  $W.kg^{-1}$  ;

$C_c$  est la concentration de cristaux en suspension en  $kg.m^{-3}$ .

Les valeurs de  $k_{N,s}$ ,  $p$ ,  $m$  et  $n$  peuvent être déterminées expérimentalement.

### **1.3. La croissance cristalline**

La croissance cristalline correspond à l'évolution spontanée des germes de taille critique vers un état de plus grande stabilité. Elle a lieu tant que la sursaturation persiste, puis s'interrompt lorsque l'équilibre est atteint. C'est un des principaux processus influençant la qualité du produit cristallin, c'est-à-dire la distribution de taille des cristaux, leur morphologie et leur pureté.

La vitesse linéaire de croissance cristalline  $G$  s'exprime de la manière suivante :



$$G = \frac{dL}{dt} \quad (9)$$

Où  $L$  est la taille caractéristique du cristal (en m) et  $t$  le temps (en s).

La vitesse linéaire de croissance cristalline est la plus largement utilisée pour deux raisons :

- Les distributions de taille sont exprimées en fonction de la taille caractéristique des cristaux ;
- Les appareils de mesure granulométrique donnent directement la taille caractéristique des cristaux, il est donc facile de suivre la variation de ce paramètre en fonction du temps.

Le mécanisme de croissance peut être décomposé en deux étapes principales et successives :

- 1- Transfert de matière correspondant à l'arrivée des molécules (ou ions) du sein de la solution à la surface du cristal ;
- 2- Intégration des molécules (ou ions) dans le réseau cristallin.

Si le processus limitant est le transfert de matière de la solution vers la surface du cristal, la croissance est contrôlée par un régime diffusionnel. Au contraire, si le processus d'intégration est limitant, alors la croissance cristalline est contrôlée par un régime d'intégration.

Dans les deux cas, la formule générale est la suivante :

$$G = k_g s^g \quad (10)$$

Où  $k_g$  est la constante cinétique de croissance cristalline et  $g$  est l'ordre cinétique.

- Cas du régime d'intégration

L'ordre cinétique  $g$  varie de 1 à 2 lorsque la sursaturation est faible. A plus forte sursaturation, il se peut que l'ordre  $g$  prenne des valeurs entre 2 et 6.

- Cas du régime diffusionnel

Lorsque l'étape limitante est la diffusion du soluté à la surface du cristal, le coefficient de transfert de matière  $k_d$  intervient dans l'expression (10) qui devient :

$$G = \frac{k_d M_c \phi_s}{3 \rho_c \phi_v} s \text{ et } g = 1 \quad (11)$$

Où :

$\Phi_s$  et  $\Phi_v$  sont respectivement les facteurs de formes surfacique et volumique ;

$M_c$  est la masse molaire du cristal en  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$\rho_c$  est la masse volumique du cristal en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Dans le cas de cristallisoirs parfaitement agités, le coefficient de transfert  $k_d$  peut être déterminé par la corrélation d'Armenante et Kirwan (Armenante and Kirwan, 1989) :

$$\frac{k_d d_e}{D} = 2 + 0,52 \left( \frac{d_e^{4/3} \rho \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,33} \quad (12)$$

Où :

$\mu$  et  $\rho$  sont respectivement la viscosité (Pa.s) et la masse volumique de la solution ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$D$  est le coefficient de diffusion moléculaire en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  ;

$\varepsilon$  est la puissance spécifique dissipée par le mobile d'agitation en  $\text{W.kg}^{-1}$  ;

$d_e$  est le diamètre hydraulique de la particule en m.

La puissance dissipée  $\varepsilon$  s'exprime en fonction des caractéristiques du mobile d'agitation et de la cuve par :

$$\varepsilon = \frac{N_p N^3 d_a^5}{V} \quad (13)$$

Où :

$N_p$  est le nombre de puissance du mobile d'agitation ;

$N$  la vitesse de rotation du mobile d'agitation en  $\text{s}^{-1}$  ;

$d_a$  le diamètre du mobile en m et  $V$  le volume du réacteur en  $\text{m}^3$ .

Le diamètre hydraulique  $d_e$  est lié à la taille caractéristique de la particule  $L$  par la relation suivante :

$$d_e = \left( \frac{6\phi_v}{\pi} \right)^{1/3} L \quad (14)$$

#### 1.4. Agglomération, Agrégation, Brisure

Selon les conditions physiques et chimiques (agitation, composition...) du milieu, les cristaux peuvent évoluer différemment, ce qui modifie leur aspect final.

L'agrégation consiste à unifier des particules primaires qui sont ensuite cimentées entre elles par des ponts cristallins. Contrairement à l'agglomération, l'agrégation a lieu lorsque la sursaturation est élevée. L'agglomération peut se produire en solution saturée ou sous-saturée et met en jeu des forces de liaison interparticulaires beaucoup plus faibles, comme les forces de Van der Waals.

La brisure des particules est induite par des chocs. Elle n'a aucun lien avec la sursaturation. Les chocs peuvent être : sur les parois, avec l'agitateur, entre particules ; mais ils peuvent aussi être induits par le cisaillement créé par l'agitation. Ce processus s'applique essentiellement aux particules agrégées et ne dépend que des conditions opératoires de précipitation.

## 2. LA PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM

Le sulfate de baryum est un précipité de référence pour les études de précipitation. Il existe donc une littérature abondante concernant la précipitation de ce composé. La synthèse bibliographique qui suit n'est pas exhaustive, mais a pour seul objectif de présenter les caractéristiques de la précipitation du sulfate de baryum qui seront utiles dans le cadre de notre étude.

## 2.1. Données générales sur le sulfate de baryum

Le sulfate de baryum est un composé blanc très utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses années. Il intervient dans la fabrication des verres, de certaines peintures, de revêtements de sols et dans l'industrie papetière. Le sulfate de baryum est le sel de sulfate présentant la plus faible solubilité. Le produit de solubilité du  $\text{BaSO}_4$  à 25°C est égal à  $1,10 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$  (Söhnel and Garside, 1992).

Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique. Les valeurs de ses paramètres de maille sont les suivantes :  $a = 8,88 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,16 \text{ \AA}$  (Miyake et al., 1978).

La masse molaire du  $\text{BaSO}_4$  est égale à 233,4 g/mol et sa masse volumique est de 4500 kg/m<sup>3</sup>. Ces données sont valables à 25°C.

## 2.2. Cinétique de nucléation

De nombreuses publications ont pour objet l'étude de la cinétique de nucléation du sulfate de baryum. Les premiers travaux ont été proposés par Nielsen (Nielsen, 1961) et sont aujourd'hui parmi les plus fréquemment cités. Nielsen a effectué ses expériences en mélangeant des volumes équivalents de solutions de chlorure de baryum et de sulfate de sodium. Pour les faibles sursaturations, les expériences ont été réalisées en bécher agité mécaniquement, tandis que pour les fortes sursaturations, le mélange des réactifs s'est fait dans un tube en T. Grâce à ses expériences, Nielsen a déterminé la cinétique de nucléation du sulfate de baryum en comptant le nombre de particules produites par microscopie. Il a également effectué une mesure du temps d'induction. Les résultats obtenus en faisant ainsi varier la sursaturation initiale sont présentés sur la Figure 5.

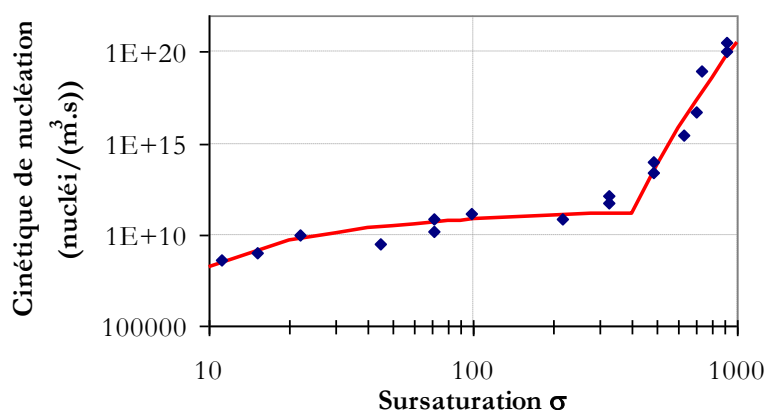


Figure 5 : Cinétique de nucléation pour la précipitation stœchiométrique du sulfate de baryum mesurée par Nielsen (Nielsen, 1961) en fonction de la sursaturation initiale (en bleu) - Corrélation de Vicum (Vicum, 2005) établie à partir des points expérimentaux de Nielsen (en rouge)

Ce graphe met en évidence une rupture dans le comportement du système qui est caractéristique de la transition entre nucléation primaire hétérogène et nucléation primaire homogène. En effet, pour les sursaturations inférieures à environ 400, la cinétique de nucléation augmente lentement. Nielsen observe alors que le nombre de cristaux produits est constant, mais que le temps d'induction diminue quand la sursaturation initiale augmente. Au-delà d'environ 400, le nombre de cristaux produits augmente fortement et le temps d'induction diminue également fortement.

Comme présenté dans la partie 1.2., la relation suivante (7) est souvent utilisée pour décrire les cinétiques de nucléation :

$$r_N = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(\ln \sigma)^2}\right) \quad (7)$$

En s'appuyant sur les données expérimentales de Nielsen, Vicum (Vicum, 2005) estime les paramètres cinétiques  $A$  et  $B$  de l'équation précédente :

Pour  $\sigma \leq 400$ ,  $A = 5,36 \times 10^{11}$  nucléi /( $m^3 \cdot s$ ) et  $B = 43,1$

Pour  $\sigma \geq 400$ ,  $A = 1,24 \times 10^{49}$  nucléi /( $m^3 \cdot s$ ) et  $B = 3137$

L'accord entre la fonction obtenue et les points expérimentaux de Nielsen est présenté sur la Figure 5. Aoun (Aoun, 1996) propose une synthèse bibliographique des cinétiques de nucléation rapportées dans la littérature. Il en résulte que peu d'études ont abouti à l'expression de lois cinétiques.

Ainsi, seuls Nielsen (Nielsen, 1961, 1964, 1969), Angerhöfer (Angerhöfer, 1994), Van Leeuwen et al. (Van Leeuwen et al., 1995) et Aoun (Aoun, 1996) ont proposé des lois cinétiques de nucléation primaire pour le sulfate de baryum. Les données expérimentales de ces auteurs sont présentées sur la Figure 6 suivante.

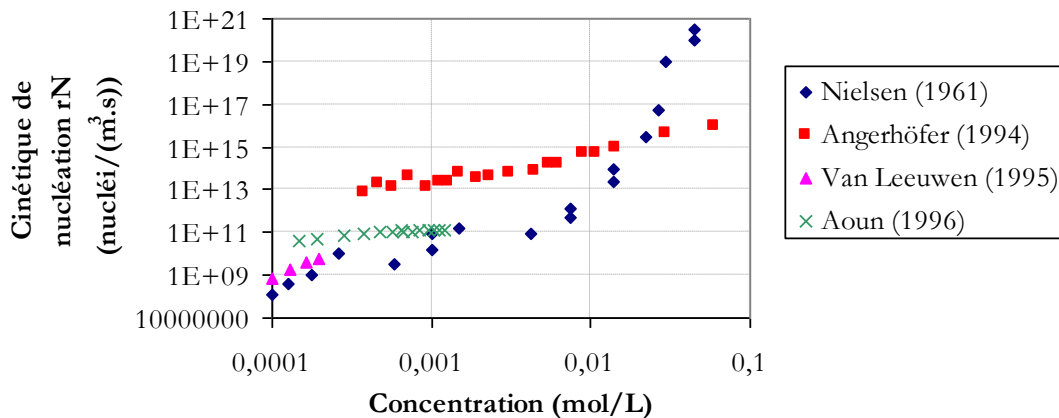


Figure 6 : Détermination expérimentale des cinétiques de nucléation du sulfate de baryum

La Figure 6 montre que l'écart entre les vitesses de nucléation mesurées par les différents auteurs peut être important. La zone de prédominance de la nucléation primaire hétérogène a été la plus étudiée. Pour décrire la cinétique de nucléation primaire homogène, les résultats de Nielsen sont donc généralement utilisés.

Pour les composés très peu solubles comme le  $BaSO_4$ , la nucléation secondaire est négligeable devant les mécanismes de nucléation primaire. Cette affirmation est soutenue par Söhnel et Garside (Söhnel and Garside, 1992) car le nombre de particules créées par nucléation primaire est élevé, ce qui rend insignifiant la quantité de cristaux créés par nucléation secondaire. De plus, les particules formées sont souvent trop petites pour que les mécanismes de nucléation secondaire puissent intervenir.

### 2.3. Cinétique de croissance

Quand la sursaturation est très élevée, le transfert de matière vers l'interface devient l'étape limitante dans le processus de croissance (régime diffusionnel). Selon Nielsen et Toft (Nielsen and Toft, 1984), la diffusion à l'interface devient limitante quand la vitesse de croissance dépasse  $10^{-8}$  m/s. Au-delà de ce seuil, la vitesse de croissance varie alors linéairement avec la sursaturation.

D'après Nielsen (Nielsen, 1958), la limite de sursaturation entre les deux régimes est proche de 32 (ce qui correspond à une concentration des réactifs après mélange de  $4 \times 10^{-4}$  mol/L).

Cependant, Angerhöfer (Angerhöfer, 1994) et Aoun (Aoun, 1996) n'observent pas le passage en régime diffusionnel dans leur étude limitée à un rapport de sursaturation de 100.

Quand la sursaturation est inférieure à ce seuil (régime d'intégration), la cinétique de croissance est souvent exprimée sous forme d'une loi puissance (10) du type (cf : partie 1.3) :

$$G = k_g s^g \quad (10)$$

Où  $k_g$  est la constante cinétique de croissance cristalline et  $g$  est l'ordre cinétique.

L'ordre cinétique  $g$  varie selon les auteurs entre 1 et 4,8, mais des valeurs se situant entre 2 et 3 sont le plus souvent rencontrées.

Comme pour les cinétiques de nucléation, Aoun (Aoun, 1996) a réalisé une synthèse bibliographique des données cinétiques de croissance de  $\text{BaSO}_4$ . Les données les plus pertinentes ainsi que ses résultats sont présentés sur la Figure 7.

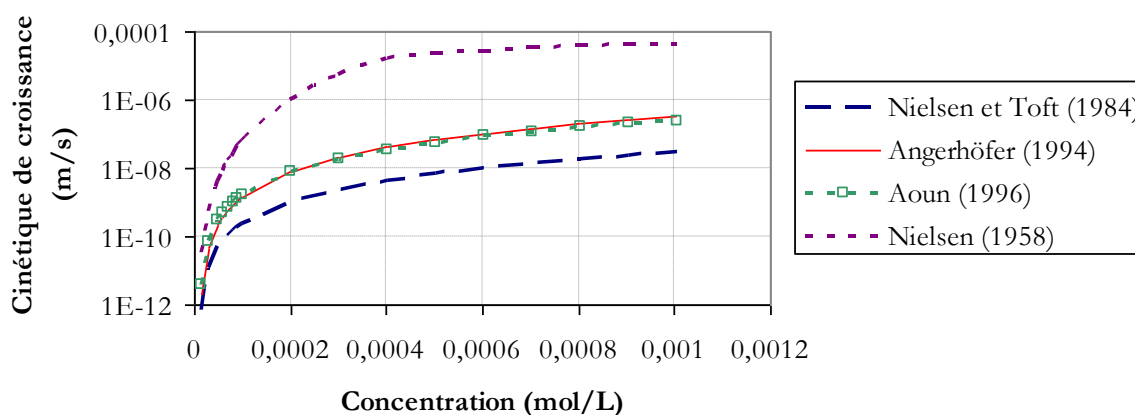


Figure 7: Comparaison des données cinétiques de croissance du  $\text{BaSO}_4$  en conditions stoechiométriques

Cette figure met à nouveau en évidence les écarts observés entre les différents auteurs. Cependant, elle montre qu'Aoun (Aoun, 1996) et Angerhöfer (Angerhöfer, 1994) obtiennent un accord satisfaisant entre leurs résultats (écart d'environ 30%).

## 2.4. Influence de la non stœchiométrie des réactifs

Aoun et al. (Aoun et al., 1996) sont les seuls à avoir quantifié l'influence du rapport stœchiométrique entre anion et cation sur les cinétiques de nucléation et de croissance du  $\text{BaSO}_4$ . Les auteurs ont étudié le système en milieu dilué entre  $0,375 \times 10^{-3}$  et  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/L de  $\text{BaSO}_4$ . La réaction est réalisée en mélangeant le plus rapidement possible deux solutions de 10 L de  $\text{BaCl}_2$  et de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Pour un rapport stœchiométrique  $R = [\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  compris entre 0,1 et 10, Aoun propose une loi de nucléation de type (7). Afin de prendre en compte les coefficients d'activité, les paramètres cinétiques  $A$  et  $B$  sont recalculés et exprimés en fonction de  $R$  :

$$\text{Si } R \leq 1, A = 2,63 \cdot 10^{11} \cdot \exp(2,64 \cdot |\log R|) \text{ et } B = -26,99 \cdot \ln(R) + 13,70$$

$$\text{Si } R \geq 1, A = 2,63 \cdot 10^{11} \cdot \exp(5,48 \cdot \log R) \text{ et } B = -26,99 \cdot \ln(R) + 13,70$$

De même, pour la cinétique de croissance, les paramètres  $k_g$  et  $g$  sont exprimés en fonction du rapport stœchiométrique  $R$  pour  $0,1 < R < 10$ , en reprenant la formule (10):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } R \leq 1, k_g = 2,7 \times 10^{-5} \cdot 10^{-1,99 \cdot R} \\ \text{Si } R \geq 1, k_g = 1,1 \times 10^{-5} \cdot 10^{-1,57/R} \end{array} \right\} \text{L'ordre cinétique } g=2,1.$$

La Figure 8 indique que la cinétique de nucléation varie de 6% par rapport aux conditions stœchiométriques dans le cas d'un excès de sulfate correspondant à un rapport  $R=[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  de 0,1. La variation est plus significative dans le cas d'un excès de baryum : Aoun (Aoun, 1996) observe un écart d'un facteur 15 entre la stœchiométrie et un rapport  $R$  de 10.

Par ailleurs, la cinétique de croissance varie sensiblement quand on s'éloigne de la stœchiométrie (cf. : Figure 9). Entre  $R=1$  et  $R=0,1$ , la cinétique de croissance varie d'un facteur 60 tandis qu'un facteur 25 est estimé entre  $R=1$  et  $R=10$ .

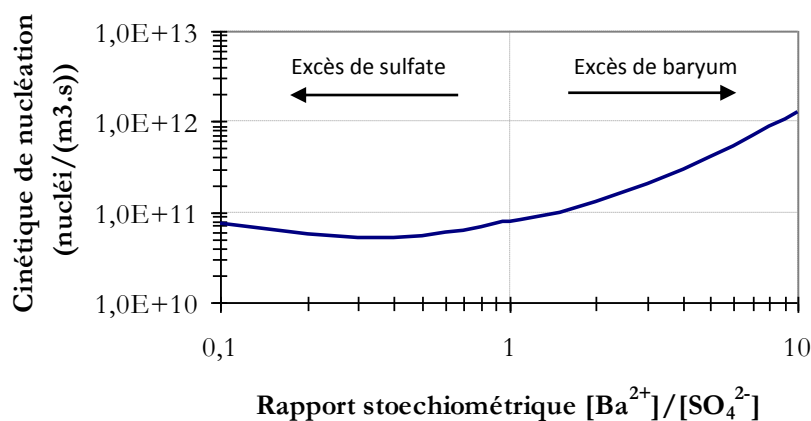


Figure 8 : Cinétique de nucléation du  $\text{BaSO}_4$  en fonction du rapport stœchiométrique  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  selon les paramètres de la loi de Aoun (Aoun, 1996)

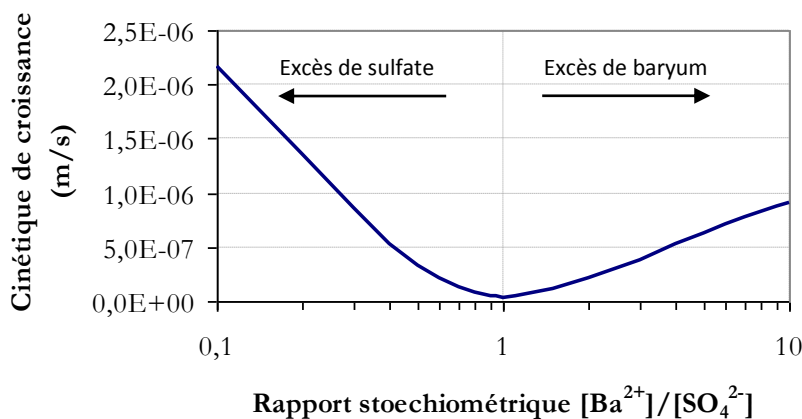


Figure 9 : Cinétique de croissance du  $\text{BaSO}_4$  en fonction du rapport stœchiométrique  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$  selon les paramètres de la loi de Aoun (Aoun, 1996)

La non stœchiométrie agit donc sur la précipitation du sulfate de baryum en modifiant les cinétiques de nucléation et de croissance des précipités. Plus spécifiquement, en présence d'un excès de sulfate, comme dans le cas du traitement par coprécipitation des effluents, la cinétique de nucléation augmente faiblement tandis que la cinétique de croissance augmente fortement.

D'après ces résultats, cela conduirait donc à la formation de particules plus grosses en présence d'un excès de sulfate. Nous chercherons à vérifier l'influence des ions sulfates sur la précipitation du sulfate de baryum dans nos conditions expérimentales.

## 2.5. Influence de la présence d'électrolytes en solution

Une des caractéristiques principales des effluents est leur force ionique élevée, avec une présence importante de nitrate de sodium. Barnier (Barnier, 1998) estime que la concentration en  $\text{NaNO}_3$  des effluents est généralement comprise entre 5 et 450 g/L, soit entre 0,06 et 5,3 mol/L. Le traitement par coprécipitation consistant à réaliser la précipitation dans l'effluent, ce paramètre doit absolument être pris en compte.

La présence d'un électrolyte en solution a deux conséquences majeures :

- le cation (ou anion) de l'électrolyte peut se substituer au cation (ou anion) accompagnant l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  (ou  $\text{Ba}^{2+}$ ) ;
- la concentration de cet électrolyte va influencer directement les cinétiques de nucléation et de croissance.

### 2.5.1. Influence de la nature du contre ion

Une étude détaillée de l'effet de la nature du contre ion a été effectuée par Aoun (Aoun, 1996). Pour cela, des précipitations de  $\text{BaSO}_4$  en conditions stœchiométriques ont été réalisées avec différents sels de sulfate et de baryum. Il en ressort que la cinétique de croissance est peu influencée par la nature du contre ion alors que la cinétique de nucléation est fortement impactée. Aoun (Aoun, 1996) montre également que le contre ion a un effet sur la morphologie des cristaux.

### 2.5.2. Influence de la force ionique

La présence de sels dans la solution diminue les coefficients d'activité des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et augmente donc la solubilité du  $\text{BaSO}_4$ . Cette diminution des coefficients d'activité a pour conséquence la diminution de la sursaturation (Lamer and Dinegar, 1951) et devrait donc favoriser la production de cristaux de taille importante ; or l'expérience montre que c'est l'effet contraire qui se produit.

He et al. (He et al., 1995) ont constaté une diminution du temps d'induction d'un facteur 8 quand la concentration en NaCl passe de  $0,2 \times 10^{-3}$  à 0,5 mol/L. Or empiriquement, on observe que le produit de la vitesse de nucléation et du temps d'induction est une constante pour un système de concentrations données, donc la présence d'électrolytes augmente la cinétique de nucléation.

Grâce à un suivi *in situ* de la précipitation par microscope à force atomique, Risthaus et al. (Risthaus et al., 2001) ont observé que la vitesse de croissance est plus rapide dans un milieu salin. Selon les directions de croissance, la vitesse peut être multipliée par un facteur 5 à 10 quand la charge saline du milieu passe de 0 à 0,75 mol/L en NaCl.

La présence d'électrolytes conduit donc à l'augmentation des cinétiques de nucléation et de croissance.

## 3. LA COPRECIPITATION

Le phénomène de coprécipitation peut être décomposé en deux processus simultanés :

- La formation de la phase solide hôte ( $\text{BaSO}_4$ ) par précipitation ;
- L'intégration dans celle-ci du composé présent à l'état de traces (Sr) dans la solution.

La Figure 10 illustre ces deux processus dans le cas de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum.

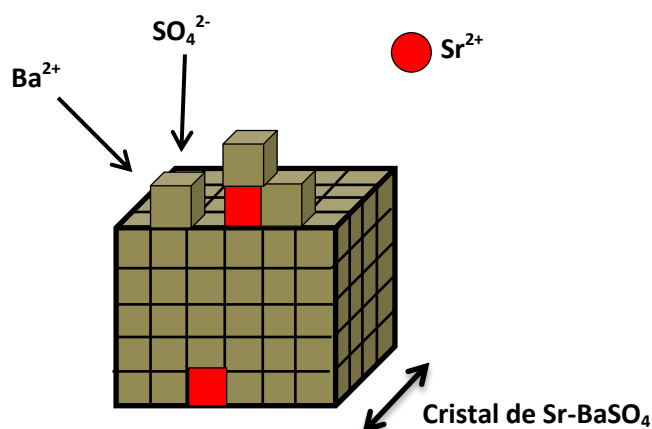


Figure 10 : Schéma illustrant le phénomène de coprécipitation des ions  $\text{Sr}^{2+}$  par le  $\text{BaSO}_4$

La synthèse des connaissances sur la coprécipitation fait apparaître deux approches : l'approche thermodynamique qui permet de caractériser le système à l'équilibre ; et l'approche cinétique qui caractérise l'incorporation du radioélément dans le précipité.



### 3.1. Thermodynamique de la coprécipitation

Afin d'apporter une base théorique à la coprécipitation, des modèles thermodynamiques ont été proposés afin de prévoir la partition d'un composé entre solide et solution à partir des propriétés de phase aqueuse et solide. L'approche thermodynamique de Lippmann (Lippmann, 1977) est la plus utilisée d'autant plus qu'elle possède l'avantage de donner un formalisme graphique qui permet de visualiser facilement les équilibres de phase. Ainsi les diagrammes de phase de Lippmann permettent de mettre en évidence les différents états d'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Ces états d'équilibre sont définis par des couples (composition de la phase solide/composition de la phase liquide).

Le diagramme de Lippmann rassemble les courbes du solidus et du solutus. Pour cela, l'abscisse du diagramme correspond à la fraction molaire en trace dans le solide pour la courbe du solidus, et à la fraction molaire en trace dans la solution pour la courbe du solutus. L'axe des ordonnées représente le produit de solubilité total à l'équilibre, noté  $\Sigma\Pi_{eq}$ . Pour le système  $BaSO_4$ - $SrSO_4$ , le diagramme de Lippmann est représenté sur la Figure 11. Ainsi sur cette figure, on peut lire qu'une solution composée de 98%mol de strontium est en équilibre avec un solide contenant 2%mol de strontium.

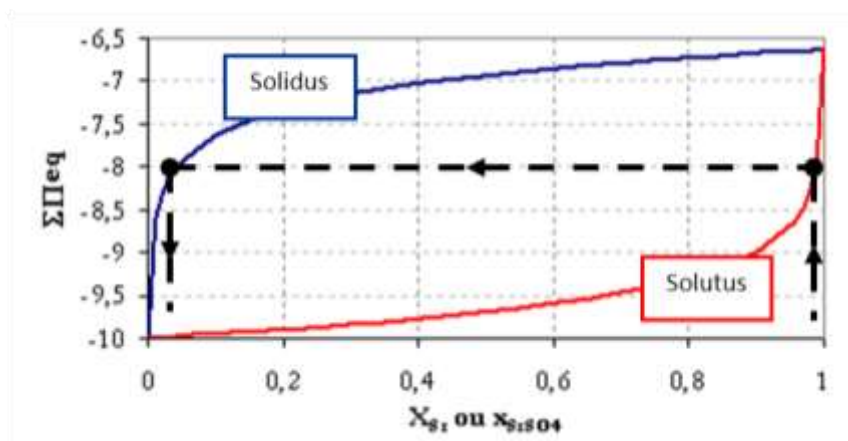


Figure 11 : Diagramme de Lippmann du système  $BaSO_4$ - $SrSO_4$  dans l'hypothèse d'une solution solide idéale ( $pK_{BaSO_4} = -9,98$  et  $pK_{SrSO_4} = -6,63$ )

Une solution dont la composition induit un produit de solubilité total se trouvant en dessous de la courbe du solutus dans le diagramme de Lippmann est dite sous-saturée et ne conduit pas à la formation de solide. Si  $\Sigma\Pi_{eq}$  est au-dessus de la courbe du solutus alors un certain nombre d'états d'équilibre sont possibles avec la phase solide. En traçant des lignes horizontales sur le diagramme, il est possible de déterminer les différents équilibres thermodynamiques possibles entre solide et solution. L'approche thermodynamique s'appuie donc essentiellement sur le rapport des produits de solubilité des phases pures. Si la différence de solubilité entre les deux phases pures est grande, la préférence thermodynamique va vers un enrichissement de la phase solide en le composé le plus insoluble.

Cependant, l'approche de Lippmann n'est valable que si les deux substances précipitent séparément, et que les sursaturations absolues des deux constituants sont positives. Si l'un des constituants a une sursaturation négative, la coprécipitation se fait par adsorption sur la surface. C'est pourquoi nous proposons d'utiliser le modèle de coprécipitation décrit dans la partie 4.2. pour notre cas.

### **3.2. Approche cinétique de la coprécipitation**

L'état thermodynamique est atteint lorsque tout le volume du cristal est en équilibre avec la solution qui l'entoure. Or, dans le cas du traitement des effluents, la formation des particules de  $\text{BaSO}_4$  est réalisée trop rapidement pour que l'équilibre thermodynamique entre solide et solution soit atteint. Ainsi, pour décrire les phénomènes intervenant lorsque la formation du précipité est rapide, les aspects cinétiques sont fondamentaux.

La cinétique de formation de la phase hôte est régie par les lois de nucléation et de croissance cristalline. La cinétique de croissance cristalline influence l'incorporation de l'élément trace au sein de la phase solide : la probabilité d'incorporation d'une trace est directement liée à la cinétique de formation des couches successives de matière à la surface du précipité. La cinétique de nucléation détermine le nombre et donc la taille finale des cristaux : par conséquent, c'est elle qui fixe la surface d'échange avec la solution.

Il est donc important de pouvoir maîtriser ces cinétiques afin d'obtenir la meilleure surface d'échange possible et de favoriser ainsi l'intégration du strontium dans la matrice  $\text{BaSO}_4$ .

Plus la vitesse de nucléation est élevée, plus le nombre de cristaux est important. Plus la vitesse de croissance est faible, plus les cristaux sont fins, ce qui maximise la surface d'échange spécifique. Les conditions optimales pour le traitement des effluents correspondent donc à une cinétique de croissance du sulfate de baryum faible couplée à une cinétique de nucléation élevée. En théorie, ces conditions sont difficiles à obtenir puisque lorsque la sursaturation augmente, les cinétiques de nucléation et de croissance augmentent également (cf. : équations (6) et (10)). L'étude des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline dans nos conditions expérimentales est donc cruciale afin de maîtriser le procédé de coprécipitation et de l'optimiser. Les méthodes expérimentales de détermination des cinétiques sont décrites dans la partie 5. de ce chapitre.

## **4. LA COPRECIPITATION DU STRONTIUM PAR LE SULFATE DE BARYUM**

Cette partie a pour but de synthétiser les différentes études de R&D menées sur le traitement par coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Dans un premier temps, les expériences étudiant l'influence des paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, non stœchiométrie) sont présentées. Ensuite, les travaux de thèse de Pacary (Pacary, 2008) sont décrits de manière synthétique afin de servir de base à notre travail : la modélisation du système de coprécipitation est explicitée, puis les dispositifs permettant d'améliorer le procédé continu de traitement chimique sont présentés.

### **4.1. Influence des paramètres physico-chimiques**

#### ***4.1.1. Influence du pH et de la force ionique***

Jonker (Jonker, 1976) montre que le pH n'a pas d'influence sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum pour des valeurs comprises entre 5 et 10.

En revanche, la force ionique du milieu a une influence très importante sur la fraction de strontium coprécipité. Dans le cas du traitement des effluents réels de l'usine de retraitement de La Hague, Chauvet (Chauvet, 1988) montre que la fraction de strontium coprécipité chute avec la quantité de nitrate présent en solution : comme le montre la Figure 12, cette fraction est supérieure à 99% pour une concentration en nitrate inférieure à 1 mol/L et est inférieure à 97% pour une concentration de 3 mol/L. Du point de vue du procédé industriel, cela représente une chute importante de l'efficacité du traitement.

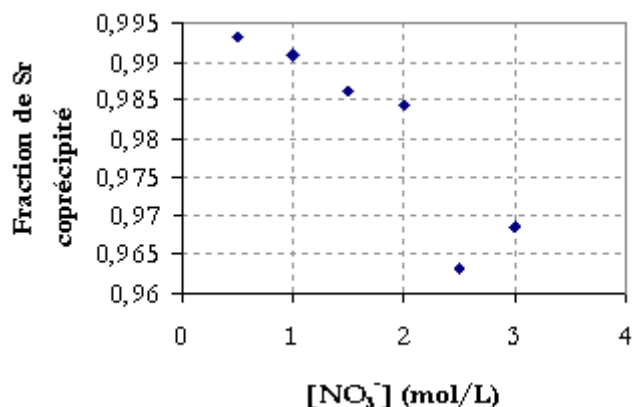


Figure 12 : Influence de la concentration en nitrate sur la fraction de strontium coprécipité par BaSO<sub>4</sub> lors d'un traitement sur effluent réel de La Hague

#### 4.1.2. Influence de la non stœchiométrie

En introduisant des cristaux de BaSO<sub>4</sub> préformés, Cohen et Gordon (Cohen and Gordon, 1961) observent une nette augmentation de la quantité de strontium coprécipité lorsqu'un excès de sulfate est présent. Ils montrent qu'au contraire, un excès de baryum est très défavorable. L'effet de la non stœchiométrie a été démontré lors de la mise au point du traitement des effluents liquides radioactifs. Ainsi, Theret (Theret, 2000) cite les expériences de Chauvet et Berton (Chauvet and Berton, 1968) qui montrent l'effet du rapport stœchiométrique entre baryum et sulfate sur la décontamination d'un effluent nitrique dopé en strontium. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 13.

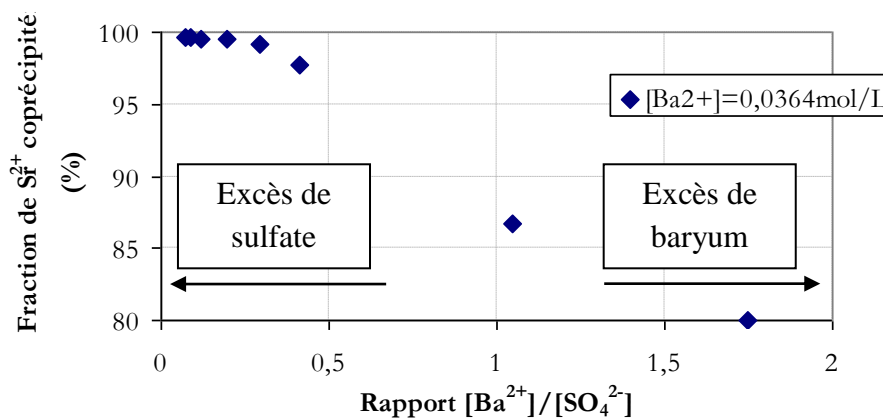


Figure 13 : Evolution de la quantité de strontium coprécipité en fonction du rapport molaire [Ba<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]

Ces résultats montrent qu'un excès de baryum est néfaste à l'incorporation du strontium. Un excès de sulfate supérieur à 3 (rapport  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  inférieur à 0,3) permet de coprécipiter plus de 99% du strontium présent initialement. Ainsi, le rapport  $[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$  généralement recommandé est compris entre 2,7 et 4,7 (Theret, 2000).

Il existe une corrélation entre ces observations et le potentiel Zêta  $\zeta$  des particules de sulfate de baryum. Le potentiel  $\zeta$  correspond à la charge que la particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. L'effet de l'excès de sulfate sur le potentiel  $\zeta$  des particules de  $BaSO_4$  a été mis en évidence par Kucher et al. (Kucher et al., 2006). Les auteurs mesurent le potentiel  $\zeta$  des particules formées en présence de différents excès de sulfate ou de baryum (cf. : Figure 14).

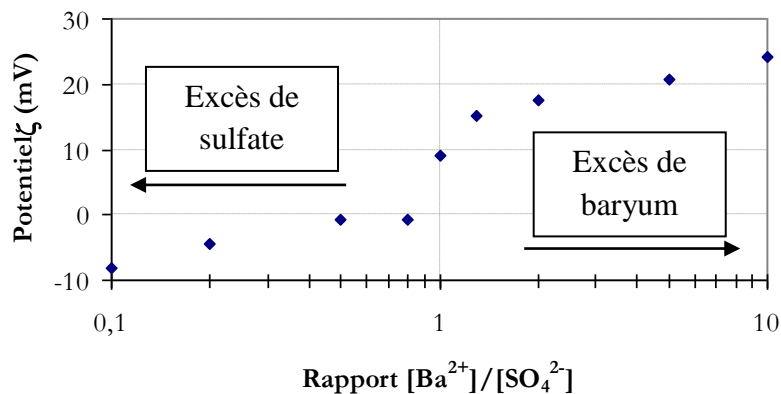


Figure 14 : Evolution du potentiel  $\zeta$  en fonction du rapport molaire  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$

Kucher et al. (Kucher et al., 2006) montrent que les particules de  $BaSO_4$  formées par mélange des réactifs en quantités stœchiométriques ou en présence d'un excès de baryum conduit à un potentiel de surface positif. En présence d'un excès de sulfate, le potentiel  $\zeta$  est proche de 0 pour un faible excès (rapport  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  compris entre 0,5 et 1) puis devient de plus en plus négatif quand l'excès de sulfate augmente.

Pour expliquer le fait qu'un excès d'ions baryum conduit à un potentiel  $\zeta$  très positif, Eble (Eble, 2000) met en évidence que l'affinité des ions baryum pour la surface de  $BaSO_4$  est plus grande que celle des ions sulfate. L'analyse conjointe de la Figure 13 et de la Figure 14 montre qu'un potentiel  $\zeta$  négatif est favorable à la coprécipitation d'une quantité importante de strontium.

#### 4.2. Modélisation de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum

Le travail de thèse de Pacary (Pacary, 2008) a permis d'élaborer un modèle de coprécipitation permettant de calculer la quantité de strontium coprécipité lors de la formation d'une population de cristaux dans des conditions données. Cette modélisation prenant en compte les caractéristiques de formation de la population de cristaux a été conçue à partir du formalisme du bilan de population. Dans cette étude, le phénomène de coprécipitation est assimilé à une adsorption d'un composé présent en faible concentration sur un cristal en formation. Une fois à l'interface solide/liquide, le composé trace est directement incorporé. Il n'y a donc pas d'accumulation du composé trace dans la couche limite autour des cristaux.

Le système modèle est donc un adsorbant dont la surface est continuellement renouvelée par des apports de phase adsorbante. Selon la vitesse de croissance des particules, deux hypothèses sont envisageables :

- soit l'équilibre d'adsorption est atteint avant qu'une nouvelle couche de phase adsorbante se soit formée à la surface du cristal, c'est-à-dire que la concentration en élément trace à la surface du solide est liée à la concentration en solution selon la loi de Langmuir ;
- soit l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint et la concentration en composé trace à la surface des cristaux est inférieure à celle d'équilibre.

#### 4.2.1. Adsorption à la surface d'un cristal en formation

##### 4.2.1.1. *Adsorption plus rapide que la croissance du cristal*

Soit  $Tr_s$  la concentration en composé trace adsorbé par unité de surface de cristal. Dans la mesure où la concentration de ce composé est faible, l'isotherme d'adsorption de Langmuir prise dans sa partie linéaire est utilisée pour relier  $Tr_s$  à la concentration de l'élément trace en solution  $Tr$  à l'équilibre. Cette équation est la suivante :

$$Tr_s = k' Tr \quad (15)$$

Où  $k'$  est une constante (en  $m^3_{\text{liquide}}/m^2_{\text{solide}}$ ).

Supposons que le cristal soit constitué de couches superposées et que la surface du cristal soit plane comme représentée sur la Figure 15.

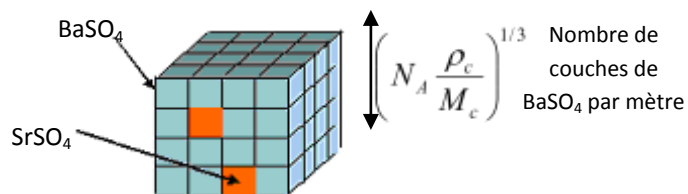


Figure 15 : Schéma représentant un cristal de sulfate de baryum en formation où des ions strontium sont incorporés

Dans ces conditions, si la répartition du composé trace est uniforme dans le cristal, alors la concentration en élément trace dans la phase solide  $Tr_c$  peut s'exprimer en fonction de la concentration en composé trace à la surface du solide  $Tr_s$  par l'intermédiaire du nombre de couches de  $BaSO_4$  par mètre dans la phase hôte :

$$Tr_c = \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr_s = k' \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr \quad (16)$$

Où :

$Tr_c$  est la concentration en composé trace dans la phase solide ( $mol.m^{-3}$ ) ;

$Tr_s$  est la concentration en composé trace à la surface du solide ( $mol.m^{-2}$ ) ;

$N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022.10^{23} mol^{-1}$ ) ;

$\rho_c$  est la masse volumique de la phase adsorbante ( $kg.m^{-3}$ ) ;

$M_c$  est la masse molaire de la phase adsorbante ( $kg.mol^{-1}$ ).

Les propriétés de la phase solide formée sont supposées ne pas être influencées par la faible quantité de composé trace incorporé. Or pour tenir compte de la tortuosité de surface des cristaux, un facteur correctif noté  $\tau_s$  est introduit. Finalement, l'équation reliant la concentration en élément trace dans la phase solide et la concentration dans la solution à l'équilibre est la suivante :

$$Tr_c = k' \tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} Tr \quad (17)$$

$$\text{Posons : } k = k' \tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} \text{ en m}^3_{\text{liquide}}/\text{m}^3_{\text{solide}} \quad (18)$$

Une relation linéaire est alors obtenue entre la concentration en composé trace dans le cristal  $Tr_c$  et la concentration en solution  $Tr$  :

$$Tr_c = kTr \quad (19)$$

Le paramètre  $k$  peut donc être interprété comme un coefficient de partage du composé trace entre solide et solution.

#### 4.2.1.2. Adsorption plus lente que la croissance du cristal

Supposons maintenant que l'équilibre d'adsorption ne soit pas atteint avant qu'une nouvelle couche de matière se forme à la surface des cristaux. Selon le modèle de Nernst (Nernst, 1891), il existe alors une couche limite à la surface des cristaux dans laquelle la concentration en trace est plus faible que dans la solution (cf. : Figure 16). Notons la concentration en trace à l'interface solide-liquide  $Tr_{in}$ . Dans ce cas, la loi d'adsorption s'exprime en fonction de la concentration dans la couche limite, soit :

$$Tr_c = kTr_{in} \quad (20)$$

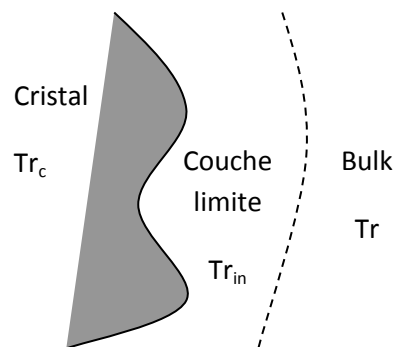


Figure 16 : Représentation schématique de la couche limite à la surface des cristaux dans le cas où le système n'est pas à l'équilibre d'adsorption

#### 4.2.2. Le bilan de population

Le bilan de population consiste à exprimer la variation de la distribution de taille des particules. Plusieurs définitions de la distribution de taille peuvent être rencontrées. Dans cette étude, c'est la distribution de taille en nombre notée  $\Psi(L)$  qui est utilisée. Le produit  $\Psi(L).dL$  représente le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  par unité de volume dans le réacteur.

Le schéma de la Figure 17 présente les différentes contributions prises en compte dans le bilan de population.

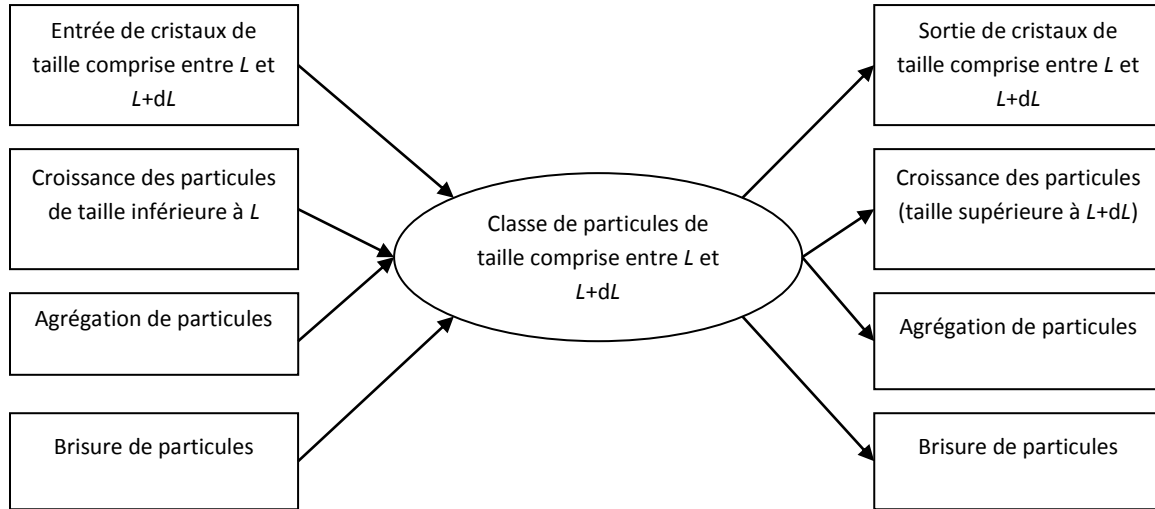


Figure 17 : Schéma représentant les différentes contributions à la classe de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$

Le bilan de population s'écrit de la manière suivante (Villermoux, 1995) :

$$\frac{1}{V} \frac{\partial(\psi \cdot V)}{\partial t} + \frac{\partial(\psi \cdot G)}{\partial L} + \frac{Q_S \cdot \Psi_S - Q_E \cdot \Psi_E}{V} = r_N \cdot \delta(L - L_{crit}) + R_A - R_B \quad (21)$$

$Q_E$  est le débit volumique d'introduction de la suspension contenant les cristaux ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$\Psi_E(L, t)$  est la distribution de taille en nombre des cristaux contenus dans le flux d'entrée ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$Q_S$  est le débit volumique du flux de sortie de suspension ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$\Psi_S(L, t)$  est la distribution de taille en nombre des cristaux contenus dans le flux de sortie ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ;

$V$  est le volume de suspension dans le dispositif ( $\text{m}^3$ ) ;

$G(L)$  est la vitesse de croissance cristalline linéaire ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$R_A(L, t)$  est la distribution des vitesses d'agrégation ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$R_A(L, t) \cdot dL$  est le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  créées par agrégation par unité de temps et de volume ;

$R_B(L, t)$  est la distribution des vitesses de brisure ( $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$R_B(L, t) \cdot dL$  est le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  créées par brisure par unité de temps et de volume ;

$r_N(t)$  est la vitesse de nucléation ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$L_{crit}$  est la taille d'un nucléi de taille critique (m) ;

$\delta(L - L_{crit})$  est la fonction delta de Dirac.

#### 4.2.3. Résolution et validation du modèle

L'application du modèle de coprécipitation au traitement en réacteur continu et en réacteur fermé donne les équations (22) et (23) suivantes, à l'état hors équilibre (Pacary, 2008).

En réacteur continu, hors équilibre :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + 3k\phi_v \int_{L_{crit}}^{\infty} \left[ \int_{L_{crit}}^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_v k G(L')}{\phi_s k_d(L')}} dL' \right] \Psi(L) dL} \quad (22)$$

Où :

$Tr$  est la concentration en élément trace en sortie du réacteur ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

$Tr_E$  est la concentration initiale en élément trace dans le réacteur ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

$k$  est la constante de coprécipitation définie par l'équation (18) ( $\text{m}^3_{\text{liquide}}/\text{m}^3_{\text{solide}}$ ).

Cette équation (22) permet de calculer la concentration résiduelle en composé trace dans les conditions d'adsorption hors équilibre.

En réacteur fermé, hors équilibre :

$$\ln \frac{Tr(t)}{Tr_E} = -3k\phi_v \int_0^t \left[ \int_{L_{crit}}^{\infty} L^2 \left[ \frac{G(L,t)}{1 + \frac{3k\phi_v G(L,t)}{\phi_s k_d(L,t)}} \right] \Psi(L,t) dL \right] dt \quad (23)$$

Cette équation (23) est applicable pour tous les systèmes fermés.

La résolution du modèle de coprécipitation peut être effectuée indépendamment de la résolution du bilan de population. Comme le montre l'équation (22) dans le cas du réacteur continu en régime permanent, la distribution de taille et la vitesse de croissance étant des constantes, le calcul de la concentration en composé trace est direct par intégration sur la taille des cristaux. En revanche, comme le montre l'équation (23) dans le cas du réacteur fermé, pour déterminer la concentration en composé trace à un instant  $t$ , il est nécessaire de connaître l'historique de formation de la population de cristaux entre 0 et  $t$  afin de pouvoir réaliser l'intégration temporelle. Un modèle a également été développé en réacteur semi-fermé en tenant compte de la variation du volume due à l'injection du réactif. Seule une solution numérique existe afin de résoudre le système d'équations différentielles obtenu.

Afin de valider le modèle, celui-ci a été appliqué à la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les conditions de concentrations industrielles utilisées sur l'usine STE3 de La Hague. Les deux mises en œuvre classiques de traitement ont été testées : réacteur continu (utilisé à La Hague) et réacteur semi-fermé (utilisé sur la STEL de Marcoule).

Pour chacune des mises en œuvre de traitement, les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum proposées par Aoun (Aoun, 1996) ont été utilisées. Les résultats obtenus montrent que la modélisation permet d'identifier l'influence des paramètres de procédé sur la quantité de strontium coprécipité. Les résultats des simulations sont comparés aux observations expérimentales menées dans les mêmes conditions. Les paramètres étudiés sont le temps de passage (pour le réacteur continu), le temps d'injection (pour le réacteur semi-fermé), la puissance dissipée par agitation et la quantité de sulfate de baryum produite.



#### 4.2.3.1. Réacteur continu

En réacteur continu, le modèle montre que l'efficacité de décontamination est améliorée quand le temps de passage augmente dans le réacteur. Ceci est dû à une diminution de la sursaturation avec le temps de passage entraînant ainsi une diminution de la vitesse de croissance des précipités. L'étude expérimentale a également mis en évidence une amélioration de l'efficacité de traitement, ainsi qu'une chute de la vitesse de croissance avec le temps de passage. Cependant, une évolution linéaire du facteur de décontamination en fonction du temps de passage est observée expérimentalement, ce qui n'est pas le cas avec le modèle. L'asymptote d'efficacité mise en évidence par le modèle n'est approchée qu'en l'absence de nitrate de sodium dans l'effluent. En effet, la présence de cet électrolyte augmente la vitesse de croissance du précipité et atténue également les charges de surface indispensables au transfert du strontium vers l'interface liquide/solide. L'écart entre le modèle et les expériences est donc principalement dû à l'utilisation des cinétiques d'Aoun (Aoun, 1996) qui ont été déterminées sans présence de nitrate de sodium. Dans notre étude, il sera nécessaire de déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance du  $\text{BaSO}_4$  dans un milieu  $\text{NaNO}_3$  représentatif des effluents réels.

D'après le modèle, l'amélioration du transfert de matière par augmentation de la puissance dissipée par agitation permet de diminuer légèrement la vitesse de croissance des cristaux. Cela conduit donc à une faible amélioration de l'efficacité de traitement. Toutefois, l'expérience montre un impact de l'agitation plus important que celui prévu par le modèle. Ces observations expérimentales ne sont pas interprétées pour le moment.

Dans le cas du réacteur continu, le modèle prévoit une relation linéaire entre la quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit lors du traitement et le facteur de décontamination. Cette évolution linéaire est confirmée par les expériences. Ce résultat montre que la quantité de  $\text{BaSO}_4$  fixe les performances de décontamination, la variation de la vitesse de croissance des particules étant négligeable.

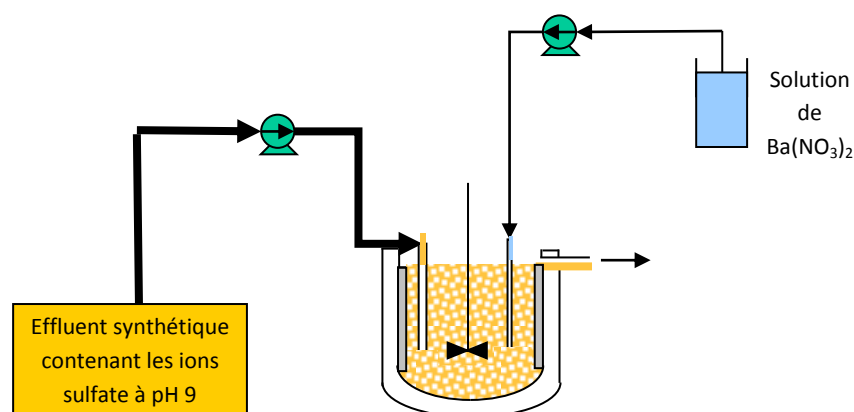


Figure 18 : Schéma représentant le fonctionnement du réacteur en mode continu

#### 4.2.3.2. Réacteur semi-fermé

En réacteur semi-fermé, les simulations mettent en évidence une amélioration de la décontamination en strontium lorsque la solution de nitrate de baryum est introduite lentement. Lorsque la puissance dissipée par agitation est augmentée, le modèle prévoit une très faible amélioration de l'efficacité de décontamination. Dans les deux cas, cela s'explique par une diminution de la vitesse de croissance cristalline modérée. Lors des expériences dans les conditions de référence simulant les conditions industrielles de La Hague, le temps d'injection de la solution de nitrate de baryum et la puissance dissipée par agitation n'ont aucune influence sur la concentration résiduelle en strontium. La quantité de sulfate de baryum formée a été réduite afin de diminuer l'efficacité du procédé et de confirmer ces évolutions expérimentales. Ainsi, dans ces nouvelles conditions de traitement plus défavorables à la coprécipitation, l'augmentation du temps d'injection entraîne une diminution de la concentration résiduelle en strontium. Cette observation est conforme au modèle d'un point de vue qualitatif. Aucune influence de la puissance dissipée par agitation n'a été observée, tandis que le modèle prévoit une légère amélioration du facteur de décontamination.

D'autre part, la variation de la concentration en strontium n'est pas linéaire en fonction de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  précipitée, comme observé en réacteur continu. La concentration en strontium suit qualitativement une loi exponentielle inverse en fonction de la surface développée par la population de cristaux. Ce résultat est confirmé expérimentalement.

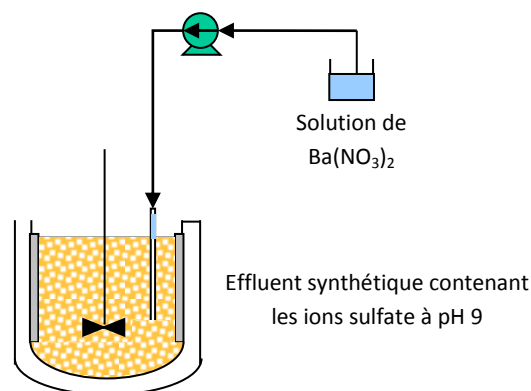


Figure 19 : Schéma représentant le fonctionnement du réacteur en mode semi-fermé

#### 4.2.3.3. Bilan

De manière générale, un bon accord qualitatif est obtenu entre le modèle et les expériences. Seule la forte influence de la vitesse d'agitation observée en réacteur continu n'est pas expliquée par le modèle. La modélisation proposée a permis de mettre en évidence qu'une diminution de la vitesse de croissance est favorable à la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Le modèle prouve que le réacteur semi-fermé permet une meilleure décontamination que le réacteur continu. Les expériences confirment ce résultat puisque le réacteur semi-fermé permet d'atteindre un facteur de décontamination 5 fois plus élevé que le réacteur continu. Cela est dû à une vitesse de réaction plus rapide en réacteur semi-fermé en raison de la plus forte concentration en strontium initiale. Ainsi, le réacteur semi-fermé est actuellement la meilleure configuration de traitement industriel.

### 4.3. Optimisation du traitement continu

Des améliorations permettant d'augmenter l'efficacité du traitement continu ont été étudiées. Suite à l'élaboration du modèle et à sa validation expérimentale, les observations et interprétations dégagées permettent de définir les conditions optimales de traitement. Il faut que la phase solide possède une surface d'échange importante avec la solution, suite à une vitesse de nucléation élevée ainsi qu'une vitesse de croissance faible.

Afin de limiter la quantité de solide générée par le procédé, il est donc intéressant de recycler le  $\text{BaSO}_4$  formé. En réacteur continu classique, dans les conditions opératoires simulant le traitement industriel de La Hague, la concentration en sulfate de baryum est de  $4,49 \text{ g.L}^{-1}$ , d'où une surface d'échange modérée. Afin d'augmenter cette surface d'échange, la solution la plus pertinente est d'effectuer un recyclage du solide. Ainsi la concentration en solide est très élevée, entre 150 et  $200 \text{ g.L}^{-1}$ , ce qui permet d'atteindre des bonnes efficacités de décontamination en strontium. Il est donc possible d'atteindre le même facteur de décontamination qu'en réacteur continu mais avec une quantité de  $\text{BaSO}_4$  produite plus faible, ce qui est très intéressant d'un point de vue industriel.

Dans cette optique, trois dispositifs ont été testés avec succès (Pacary, 2008). Ces dispositifs présentent des atouts de taille pour un traitement optimisé des effluents et ont d'ailleurs fait l'objet d'un brevet (Pacary et al., 2008).

#### 4.3.1. Le recyclage de $\text{BaSO}_4$

Le dispositif expérimental comprend un réacteur continu et un décanteur en série disposés de telle manière que la suspension issue de la surverse du réacteur soit acheminée par gravité vers le décanteur, comme illustré sur la Figure 20.

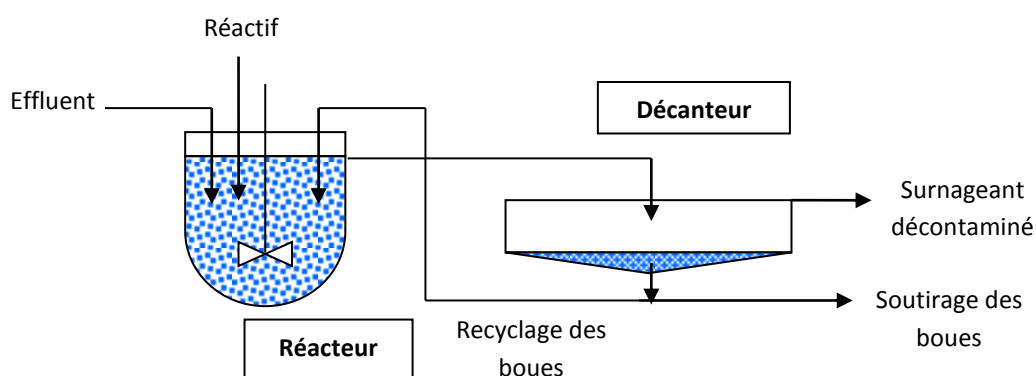


Figure 20 : Schéma du traitement continu avec recyclage

Le procédé possède deux avantages principaux. D'une part, l'augmentation de la quantité de particules solides dans le réacteur, du fait de l'injection de solide en provenance du décanteur, a pour conséquence une augmentation de la quantité d'éléments radioactifs captés : une amélioration de l'efficacité du procédé d'un facteur 4 est observée par rapport au procédé sans recyclage. Le procédé continu avec recyclage atteint ainsi la même efficacité que le réacteur semi-fermé qui est la meilleure configuration de traitement industriel. D'autre part, le recyclage du solide permet une diminution de la quantité de boues produites en réduisant la quantité de réactif utilisé.

### 4.3.2. Le réacteur à lit fluidisé

Un procédé effectuant un recyclage total du solide a été testé par Cohin et al. (Cohin et al., 2007) : il s'agit du réacteur à lit fluidisé. Le procédé de coprécipitation du strontium avec le sulfate de baryum dans ce type de réacteur permet d'atteindre une efficacité intermédiaire entre procédé continu et semi-fermé pour une même quantité de  $\text{BaSO}_4$  produit par  $\text{m}^3$  d'effluent. Les avantages majeurs du lit fluidisé sont son faible encombrement, son fonctionnement parfaitement continu une fois le lit de solide constitué, et surtout la très bonne séparation solide/liquide qu'il assure. Le procédé est représenté sur la Figure 21 suivante.

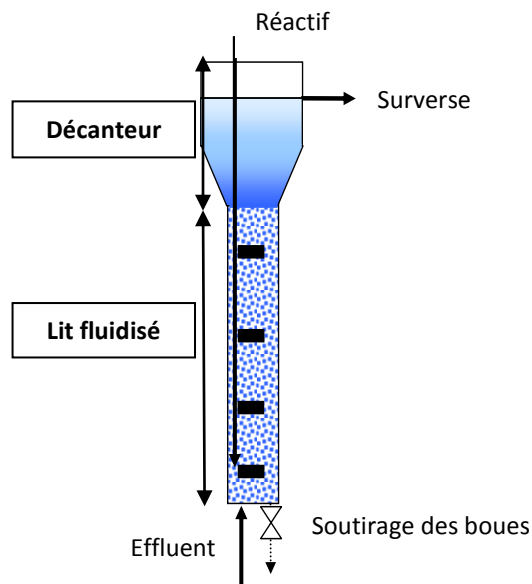


Figure 21 : Schéma du réacteur à lit fluidisé

### 4.3.3. Le réacteur/décanteur

Une dernière configuration a été étudiée afin d'optimiser le traitement : il s'agit du réacteur/décanteur fonctionnant sur le principe du lit fluidisé. Ce dispositif est constitué de deux zones. La partie inférieure est un réacteur agité et chicané où l'effluent et la solution de nitrate de baryum sont introduits. La partie supérieure (décanteur) a pour fonction de réaliser une séparation solide/liquide. Un schéma du réacteur/décanteur est présenté sur la Figure 22. Un dispositif similaire a été utilisé avec succès par Pastor et al. (Pastor et al., 2008; Pastor et al., 2010) pour précipiter les phosphates sous forme de struvite. L'application visée est le traitement des eaux usées des stations d'épuration.

Le réacteur/décanteur est un dispositif compact permettant de traiter de manière efficace des débits d'effluents importants. Le réacteur/décanteur permet d'atteindre une efficacité supérieure à celle du procédé semi-fermé. Cependant, des études sont nécessaires pour optimiser son fonctionnement et également modéliser son comportement, ce qui est précisément l'objet de cette thèse.

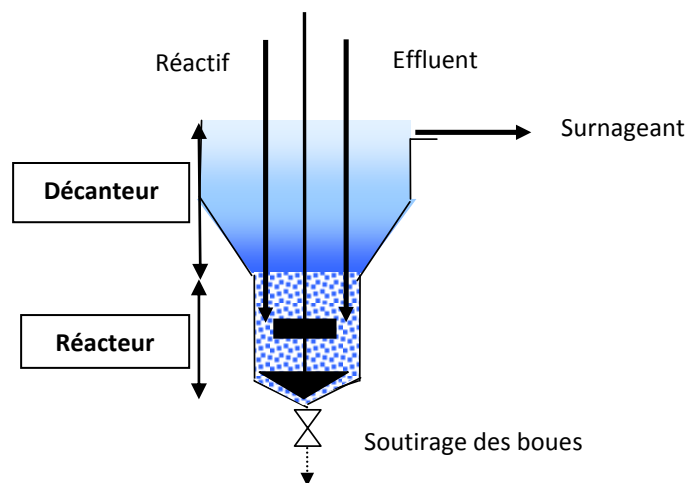


Figure 22 : Schéma du réacteur/décanteur

## 5. METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES CINETIQUES

Il est indispensable d'étudier les cinétiques de nucléation et de croissance dans les conditions expérimentales du procédé industriel afin de rendre le modèle de coprécipitation le plus proche possible de la réalité. En effet, aucune étude n'a été réalisée en milieu salin  $\text{NaNO}_3$  0,5 mol/L. De plus, les études d'Aoun (Aoun, 1996) ont été réalisées en milieu extrêmement dilué entre  $0,375 \cdot 10^{-3}$  et  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de  $\text{BaSO}_4$ , tandis que dans les conditions du procédé, la concentration en  $\text{BaSO}_4$  est de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

L'étude des mécanismes de précipitation est complexe en raison de la rapidité et de la simultanéité des phénomènes. Plusieurs méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de précipitation existent dans la littérature et peuvent être classées en deux catégories : les méthodes phénoménologiques et les méthodes simultanées. Une description de ces méthodes est effectuée afin de pouvoir choisir la plus adaptée à notre étude.

### 5.1. Méthodes phénoménologiques

Les méthodes phénoménologiques consistent à isoler les différents mécanismes afin de les étudier séparément. Elles imposent des conditions expérimentales strictes, mais l'exploitation des résultats est simplifiée et fiable.

#### 5.1.1. Etude de la nucléation primaire seule

##### 5.1.1.1. Détermination du temps d'induction

Une première approche simplifiée consiste à mesurer le temps d'induction. Rapide et facile à mettre en œuvre, cette méthode présente l'avantage de fournir des informations sur la cinétique de nucléation. Le temps d'induction représente le temps écoulé entre l'établissement de la sursaturation et l'apparition des premiers germes. En pratique, il est difficile à mesurer à cause de son caractère subjectif. C'est pourquoi expérimentalement, il correspond au temps écoulé entre le moment de mélange des réactifs et le moment où la solution se trouble (apparition des premiers cristaux observables).

D'un point de vue analytique, les temps d'induction peuvent être mesurés visuellement (à l'œil nu), par turbidimétrie ou encore par dispersion de la lumière. La mesure du temps d'induction dépend fortement de la sensibilité de l'appareil de mesure, mais également de la pureté de la solution, ce qui peut fausser les cinétiques de nucléation obtenues.

Le temps d'induction peut s'exprimer en fonction de la sursaturation par la relation suivante :

$$t_{ind} = A_{ind} \exp\left(\frac{B}{(\ln S)^2}\right) \quad (24)$$

Où  $A_{ind}$  est une constante et  $B$  le paramètre cinétique de la nucléation primaire.

Le tracé du graphe  $\ln(t_{ind})$  en fonction de  $1/(\ln S)^2$  conduit généralement à une rupture de pente qui délimite les deux domaines de prépondérance des mécanismes de nucléation primaire homogène et primaire hétérogène.

Cette méthode qualitative ne permet pas de déterminer une loi cinétique avec précision. Elle ne sera donc pas utilisée pour notre étude.

#### **5.1.1.2. Utilisation d'un tube de nucléation**

La rapidité de la nucléation implique une forte sensibilité à l'état de mélange. Pour des essais expérimentaux, un des premiers problèmes à résoudre est donc de s'affranchir de cette influence du mélange. Pour des temps d'induction très courts, inférieurs à la seconde (ce qui est très souvent le cas en précipitation), le temps nécessaire à la mise en contact intime des réactifs par les méthodes classiques de mélange, est du même ordre de grandeur, voire plus long, que le temps d'induction. Il est donc indispensable d'utiliser d'autres techniques que les agitateurs traditionnels afin d'assurer une mise en contact des réactifs extrêmement rapide.

Pour cela, en 1969, Nielsen, pionnier dans l'étude des cinétiques de nucléation, propose une méthode de type « stopped-flow » (Nielsen, 1969). Le principe du montage développé par Nielsen pour la détermination des cinétiques de nucléation est présenté sur la Figure 23. Deux réservoirs, contenant les réactifs de précipitation, sont reliés à un système sur ressort, permettant d'injecter simultanément les réactifs dans un tube de nucléation, où ils sont mélangés très rapidement. La forte sursaturation ainsi créée dans le tube déclenche le processus de nucléation primaire. Le mélange est aussitôt dilué dans un grand volume agité de façon à faire chuter la sursaturation pour stopper la nucléation. Le temps de nucléation correspond donc au temps écoulé entre la mise en contact des réactifs et la dilution. Au sein du volume de dilution, les conditions doivent permettre la croissance des germes afin de rendre leur détection possible, tout en évitant les phénomènes de nucléation et d'agglomération. Pour cela, l'ajout d'un agent dispersant peut être recommandé. A la fin de l'expérience, le nombre de cristaux formés dans le tube de nucléation est obtenu à l'aide d'un granulomètre.

La vitesse de nucléation  $r_N$  est déterminée expérimentalement par la relation (25) :

$$r_N = \frac{N}{V_{tube} t_{exp}} \quad (25)$$

Où  $N$  : nombre de germes formés ;  $V_{tube}$  : volume du tube de nucléation ;  $t_{exp}$  : temps de l'expérience.

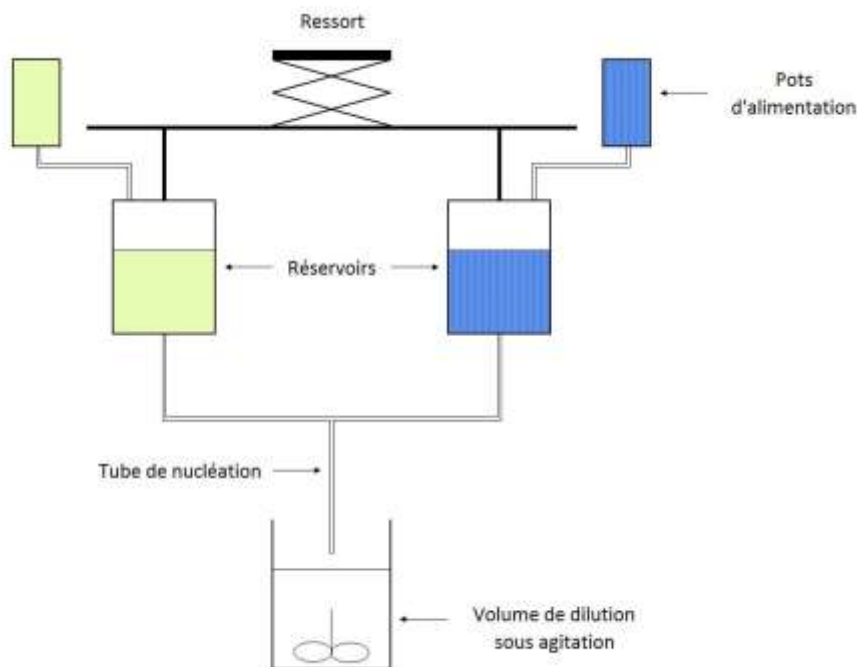


Figure 23 : Principe du montage pour la détermination de la cinétique de nucléation

Cette méthode « stopped-flow » est encore largement plébiscitée dans la mesure où l'utilisation d'un tube de nucléation permet de s'affranchir des phénomènes de micromélange, et également de contrôler la sursaturation et la vitesse de nucléation. Pour étudier la nucléation de la précipitation oxalique, un montage inspiré de celui de Nielsen a été conçu et réalisé dans le cadre des travaux de thèse d'Andrieu (Andrieu, 1999). Ce montage a également été utilisé avec succès pour déterminer la cinétique de nucléation primaire au cours de la coprécipitation de solutions solides d'oxalates d'actinides (Parmentier, 2012).

Cette méthode est intéressante, mais elle couvre des gammes de sursaturation très élevées, ce qui n'est pas le cas en réacteur continu. En effet, en réacteur continu, la sursaturation au sein du réacteur est égale à la sursaturation de sortie, donc très faible. Afin d'être représentatif des conditions industrielles et du type de procédé mis en œuvre, cette méthode ne pourra pas être appliquée dans notre cas. Une méthode simultanée sera donc privilégiée pour déterminer à la fois la cinétique de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum (cf. : partie 5.2).

### 5.1.2. Etude de la croissance cristalline seule

L'approche expérimentale de la croissance cristalline dépend de l'information recherchée. Les études fondamentales et l'observation des changements de forme des cristaux se font à partir d'un seul cristal, isolé et fixé dans une cellule de croissance. Cependant, pour l'acquisition de grandeurs moyennes qui interviennent dans le dimensionnement et la modélisation des réacteurs industriels, l'étude doit porter sur un échantillon de cristaux.

### **5.1.2.1. Etude d'un seul cristal fixé**

De nombreuses informations peuvent être obtenues par l'étude d'un seul cristal fixé. En effet, il est possible d'observer la structure des surfaces et de suivre leurs évolutions au cours de la croissance, de mesurer la masse et la densité du cristal, de déterminer la cinétique de croissance de chacune des faces. Chaque face étant caractérisée par son propre taux de croissance, il est difficile de corréliser ces vitesses au taux de croissance global du cristal. Celui-ci peut s'obtenir par gravimétrie, en pesant individuellement le cristal et en enregistrant l'augmentation de son poids au cours du temps. Pour cela, une microbalance à quartz peut être utilisée (Breuner, 2005). Par contre, l'expérience doit être répétée sur un très grand nombre de cristaux de façon à obtenir une valeur moyenne représentative du taux de croissance global.

### **5.1.2.2. Etude d'un échantillon de cristaux**

Une autre méthode consiste à étudier un échantillon de cristaux de granulométrie initiale connue. La croissance est alors suivie par l'évolution de la concentration en solution. Cette technique suppose que la surface totale des cristaux reste constante au cours de l'expérience, la quantité de croissance étant négligeable devant la charge cristalline initialement introduite. Pour des systèmes lents, le suivi peut se faire par prélèvements d'échantillons réguliers, mais pour des cinétiques rapides, le processus de croissance doit être suivi en continu. La simplicité du traitement mathématique des résultats expérimentaux représente l'avantage majeur de cette méthode. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir d'informations sur les processus de croissance, mais estime seulement la valeur moyenne de la croissance cristalline.

Cette méthode a été développée par Andrieu (Andrieu, 1999) lors de sa thèse concernant l'étude cinétique de la précipitation oxalique. Elle a ensuite été reprise pour déterminer la cinétique de croissance du carbonate de baryum (Salvatori et al., 2002a), celle de l'acide L-glutamique (Linderberg and Mazotti, 2008) et celle de la coprecipitation oxalique (Parmentier, 2012).

## **5.2. Méthodes simultanées**

Les méthodes simultanées permettent d'étudier les différents processus au cours d'une même expérience. La détermination simultanée des cinétiques de nucléation et de croissance se fait grâce à la résolution numérique du bilan de population couplée à une détermination des paramètres cinétiques du système. L'inconvénient majeur de ces méthodes provient d'une optimisation numérique délicate du fait du nombre important de paramètres libres qui entrent en jeu. Ces méthodes peuvent s'appliquer à partir d'expériences en réacteur ouvert (mode continu) ou en réacteur fermé (mode « batch »).

### **5.2.1. En mode continu**

En fonctionnement continu, l'établissement du régime permanent est difficile et coûteux à cause des quantités importantes de matière consommée. Cependant, la détermination des lois cinétiques est relativement simple car les différentes conditions opératoires ne varient pas au cours du temps, ce qui simplifie la résolution des équations du bilan de population et de conservation de matière.

L'intégration du bilan de population pour un réacteur continu parfaitement agité en régime permanent conduit à la relation (26) :



$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (26)$$

Où :

$\Psi_s$  est la distribution de taille en nombre des cristaux ;

$L$  est la taille caractéristique des cristaux ;

$r_N$  est la vitesse de nucléation ;

$G$  est la vitesse linéaire de croissance cristalline.

Le tracé de  $\ln\Psi_s$  en fonction de  $L$  permet donc d'obtenir les lois cinétiques du système.

Matynia et al. (Matynia et al., 2005) ont étudié la précipitation du sulfate de baryum dans un cristalliseur MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Les cinétiques de nucléation et de croissance ont été estimées par le modèle de Rojkowski en utilisant la distribution de taille des cristaux et en supposant la croissance dépendante de la taille des cristaux.

Cette méthode simultanée et facile à mettre en œuvre est celle retenue pour cette étude. Des essais en réacteur continu couplés à une analyse granulométrique vont ainsi nous permettre de déterminer les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum dans les conditions du procédé industriel.

### **5.2.2. En mode « batch »**

Les expériences en réacteur fermé sont plus simples à mener et moins coûteuses qu'en réacteur ouvert car les quantités de matière ainsi que le temps de travail sont moins importants. Cependant, la résolution des équations régissant le processus discontinu pose un vrai problème à cause de l'évolution des conditions opératoires. Les méthodes de mesure peuvent se fonder soit sur la diminution de la sursaturation en solution, soit sur la distribution de taille des cristaux ou bien sur les deux simultanément (Aoun, 1996).

#### ***5.2.2.1. A partir du profil de désursaturation***

Plusieurs auteurs ((Palwe et al., 1985), (Garside et al., 1982)) ont essayé de déterminer les lois cinétiques de précipitation à partir des mesures du profil de désursaturation de la solution en fonction du temps en régime discontinu. Généralement, ces auteurs réalisent un lissage de ce profil, puis une estimation des paramètres cinétiques par optimisation non linéaire. Différentes méthodes numériques d'optimisation sont utilisées sans souvent présenter explicitement les procédures de calcul.

#### ***5.2.2.2. A partir de l'analyse granulométrique***

Tavare et Garside (Tavare and Garside, 1986) ont développé la méthode des moments permettant d'éviter la complexité de la résolution du bilan de population. L'intérêt de cette méthode est d'identifier simultanément les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline à partir de l'analyse granulométrique lors d'une précipitation en mode batch. Le moment d'ordre  $k$   $m_k(t)$  de la distribution de taille en nombre est défini par :

$$m_k(t) = \int_0^{+\infty} L^k \Psi(L,t) dL \quad (27)$$

Les moments des fonctions de distribution de taille expérimentale sont connus à deux instants différents  $t_1$  et  $t_2=t_1+\Delta t$ , avec un intervalle de temps  $\Delta t$  relativement faible pour pouvoir supposer que les vitesses de nucléation et de croissance cristalline ont peu varié et sont égales à leurs valeurs moyennes,  $r_N$  et  $G$  respectivement. A partir du bilan de population pour un cristalliseur parfaitement agité, en absence de brisure et d'agglomération et en supposant la vitesse de croissance indépendante de la taille des cristaux, ces vitesses sont reliées aux moments par les relations suivantes :

$$r_N = \frac{m_0(t_2) - m_0(t_1)}{\Delta t} \text{ et } G = \frac{m_1(t_2) - m_1(t_1)}{m_0 \Delta t} = \frac{m_2(t_2) - m_2(t_1)}{2m_1 \Delta t} \quad (28)$$

Selon Tavaré et Garside (Tavaré and Garside, 1986), cette méthode est peu sensible aux fluctuations observées sur les données expérimentales, mais dépend essentiellement de la méthode numérique utilisée pour calculer les différents moments. La méthode des moments a été utilisée lors de nombreuses études cinétiques ((Mignon et al., 1996), (Salvatori et al., 2002b), (Barbier et al., 2009)).

## 6. REFERENCES

Andrieu, M., 1999. Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Angerhöfer, M., 1994. Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat, Technische Universität of München, Allemagne.

Aoun, M., 1996. Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stoechiométrie variable, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1996. Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? *Chemical Engineering Science* 51, 2449-2458.

Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chemical Engineering Science* 44, 2781-2796.

Barbier, E., Coste, M., Genin, A., Jung, D., Lemoine, C., Logette, S., Muhr, H., 2009. Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of gypsum. *Chemical Engineering Science* 64, 363-369.

Barnier, H., 1998. Adsorbants minéraux et traitement des effluents radioactifs: quelques recommandations élémentaires pour la définition d'une formulation, Note technique CEA, NT SEP 98/687.

Breuner, E., 2005. Etude de l'inclusion d'ions métalliques dans les cristaux de molybdate de zirconium et son impact sur les cinétiques de formation, Thèse Université Paris VI, France.

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *Aiche Journal* 19, 313-320.

Chauvet, P., 1988. Efficacité du traitement STE3, SEDFMA/SETED-88/355, Exposé présenté lors de la réunion COGEMA-SED-LH/DRDD du 05/10/1988.

Chauvet, P., Berton, Y., 1968. Décontamination des effluents de dégainage chimique des combustibles irradiés, SECA 062.

Cohen, A.I., Gordon, L., 1961. Co-precipitation in some binary sulphate systems. *Talanta* 7, 195-211.

Cohin, O., Plasari, E., Muhr, H., 2007. Décontamination des solutions contenant des traces de  $Sr^{2+}$  par un procédé de coprécipitation avec le sulfate de baryum en lit fluidisé, P073-088-CEA, France.

Eble, A., 2000. Precipitation of nanoscale crystals with particular reference to interfacial energy, TU München, Allemagne.

Garside, J., Gibilaro, L.G., Tavare, N.S., 1982. Evaluation of crystal growth kinetics from a desupersaturation curve using initial derivatives. *Chemical Engineering Science* 37, 1625-1628.

He, S.L., Oddo, J.E., Tomson, M.B., 1995. The nucleation kinetics of barium-sulfate in NaCl solutions up to 6M and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 174, 319-326.

Jonker, G.S., 1976. The removal of radiostrontium by precipitation, Technische Hogeschool Delft, Pays-Bas.

Kucher, M., Babic, D., Kind, M., 2006. Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45, 900-907.

Lamer, V.K., Dinegar, R.H., 1951. The limiting degrees of supersaturation of the sparingly soluble sulfates. *Journal of the American Chemical Society* 73, 380-385.

Linderberg, C., Mazotti, M., 2008. Design of precipitation processes for nano and micro particles, Proceedings on the 17<sup>th</sup> Industrial Symposium on Industrial Crystallisation, Maastricht, Pays-Bas.

Lippmann, F., 1977. The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals. *Neus Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen* 130, 243-263.

Matynia, A., Piotrowski, K., Koralewska, J., 2005. Barium sulphate crystallization kinetics in the process of barium ions precipitation by means of crystalline ammonium sulphate addition. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 44, 485-495.

Mignon, D., Manth, T., Offermann, H., 1996. Kinetic modelling of batch precipitation reactions. *Chemical Engineering Science* 51, 2565-2570.

Miyake, M., Minato, I., Morikawa, H., Iwai, S., 1978. Crystal structures and sulfate force constants of barite, celestite, and anglesite. *American Mineralogist* 63, 506-510.

Nernst, W., 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapour. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 8, 110-139.

Nielsen, A.E., 1958. The kinetics of crystal growth in barium sulfate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 12, 951-958.

Nielsen, A.E., 1961. Homogeneous nucleation in barium sulfate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 15, 441-442.

Nielsen, A.E., 1964. *Kinetics of precipitation*, Pergamon, Oxford.

Nielsen, A.E., 1969. Nucleation and growth of crystals at high supersaturation. *Kristall und Technik* 4, 17-38.

Nielsen, A.E., Toft, J.M., 1984. Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth* 67, 278-288.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation: de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Pacary, V., Barré, Y., Plasari, E., Cohin, O., Muhr, H., Jaubert-Céré, C., 2008. Procédé de décontamination d'un effluent liquide comprenant un ou plusieurs éléments chimiques radioactifs par traitement en lit fluidisé, FD 10580, n°EN 08/57288, France.

Palwe, B.G., Chivate, M.R., Tavaré, N.S., 1985. Growth kinetics of ammonium nitrate crystals in a draft tube baffled agitated batch crystallizer. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24, 914-919.

Parmentier, D., 2012. Etude cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline au cours de la coprécipitation de solutions solides d'oxalates d'actinides, Thèse de l'Université de Lorraine, France.

Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., Seco, A., 2008. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology* 99, 6285-6291.

Pastor, L., Mangin, D., Ferrer, J., Seco, A., 2010. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology* 101, 118-125.

Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U., Putnis, A., 2001. Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 201-214.

Salvatori, F., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J.-M., 2002a. Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate. *Powder Technology* 128, 114-123.

Salvatori, F., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J.M., 2002b. Determination of the nucleation and crystal growth kinetics of precipitation processes involving simultaneous gas release. *Chemical Engineering Transactions* 1, 293-298.

Söhnel, O., Garside, J., 1992. *Precipitation: basics principles and industrial applications*, Butterworth-Heinemann Ltd., Grande-Bretagne.

Tavare, N.S., Garside, J., 1986. Simultaneous estimation of crystal nucleation and growth kinetics from batch experiments. *Chemical Engineering Research & Design* 64, 109-118.

Theret, F., 2000. Note de synthèse sur la R&D réalisée par le CEA sur le traitement des effluents MA des sites de La Hague et Marcoule, Note technique SGN.

Van Leeuwen, M.L.J., Bruinsma, O.S.L., Van Rosmalen, G.M., 1995. 3-Zone approach for precipitation of barium sulphate, XI International Conference on Crystal Growth, Pays-Bas.

Vicum, L., 2005. Investigation of the influence of the turbulent mixing on precipitation processes carried out in stirred tank reactors, Institute of technology Zurich, Suisse.

Villiermaux, J., 1995. *Génie de la réaction chimique* (2nd edition). Tec&Doc- Lavoisier, Paris.

Volmer, M., Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 119, 277-301.



## **CHAPITRE III : SYNTHESE DES CONNAISSANCES SUR LA DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPF<sub>FeNi</sub>**

Ce chapitre a pour objectif de faire un état de l'art sur la décontamination du césium par le PPF<sub>FeNi</sub>, précipité préformé de ferrocyanure mixte de nickel et de potassium. Une première partie permettra de faire la synthèse sur l'ensemble des adsorbants organiques et minéraux utilisés pour la décontamination des effluents nucléaires chargés en césium 137. Une fois le PPF<sub>FeNi</sub> situé dans son contexte, le phénomène colloïdal est décrit puisque le PPF<sub>FeNi</sub> forme une solution colloïdale constituée de fines particules en suspension. Le phénomène de sorption à l'interface liquide/solide est ensuite détaillé ainsi que les mécanismes mis en jeu. De plus, les modèles utilisés pour les études de cinétique et d'isotherme de sorption sont présentés. Le mode de synthèse et les propriétés du PPF<sub>FeNi</sub> sont présentés dans une dernière partie.

### **1. LES DIFFERENTS ADSORBANTS UTILISES POUR LA DECONTAMINATION DU CESIUM 137**

Il existe un grand nombre d'échangeurs ioniques, organiques et minéraux, qui peuvent être utilisés pour décontaminer des effluents radioactifs chargés en césium 137. Le but de cette partie est de faire un état de l'art des échangeurs existants. La plupart de ces échangeurs et de leurs caractéristiques sont décrits dans la littérature. AREVA et le CEA ont également mené des essais de R&D sur ces différents matériaux, notamment suite à l'accident nucléaire de Fukushima (Barré et al., 2011a).

#### **1.1. Les résines organiques**

Pour décontaminer les effluents de piscine ou les eaux de circuit primaire des centrales nucléaires, des procédés en colonne avec des résines échangeuses d'ions sont utilisés depuis de nombreuses années (Gressier, 2008). Ces résines sont constituées d'un squelette polystyrénique dont les chaînes de polymère sont réticulées par du divinylbenzène. Les noyaux benzéniques sont fonctionnalisés par des acides sulfoniques dans le cas des résines échangeuses de cations ou bien par des ammoniums quaternaires dans le cas des résines échangeuses d'anions. Ces résines sont utilisées dans des eaux très faiblement chargées en sels et sont très peu sélectives.

D'autres résines poly(vinyl pyridine) commerciales peuvent éliminer les terres rares et les métaux de transition. Le cas du césium est plus complexe car ses propriétés chimiques dans l'eau sont très voisines de celles des autres alcalins. Il a été montré que les résines résorcinol formol possédaient une excellente sélectivité vis-à-vis du césium (IAEA, 2002). Cette sélectivité peut être encore améliorée par la technique de l'empreinte moléculaire (« molecular printing ») : la sélectivité vis-à-vis du césium est 20 fois supérieure à celle vis-à-vis du sodium. Les polymères à empreintes moléculaires sont des réseaux de polymères réticulés où ont été créées des cavités spécifiques à un type particulier d'atome (ici le césium). Ces résines possèdent des capacités de sorption du césium très élevées même en milieu basique (jusqu'à 1 g de césium /g de résine), et restent efficaces jusqu'à un pH de 6.

La plupart des échangeurs commerciaux sont organiques. Ils ont une capacité d'échange importante, mais sont généralement très peu sélectifs vis-à-vis des radioéléments dès que la salinité de l'effluent dépasse une concentration supérieure à 5 g/L en  $\text{NaNO}_3$ . Or, la concentration en  $\text{NaNO}_3$  des effluents radioactifs de faible et moyenne activité est généralement comprise entre 10 et 100 g/L. De plus, les résines organiques sont sensibles à la radiolyse et dégagent du dihydrogène, ce qui pose un réel problème de stockage à long terme. Ces résines sont donc surtout utilisées pour traiter des effluents faiblement actifs et faiblement salins. Pour traiter les effluents salins de faible et moyenne activité, de nombreuses études R&D ont donc été menées pour développer des échangeurs minéraux sélectifs du césium.

## **1.2. Les adsorbants minéraux**

Il existe une large littérature sur l'utilisation de matériaux inorganiques pour la décontamination d'effluents radioactifs. Les principaux adsorbants minéraux sont ici classés par famille : zéolithes, ferrocyanures et silico-titanates.

### **1.2.1. Zéolithes**

Les zéolithes sont des minéraux microporeux de la famille des aluminosilicates hydratés. Les zéolithes possèdent des propriétés d'échange ionique dues à la mobilité exceptionnelle des cations contenus dans leur structure. Le réseau cristallin des zéolithes est composé de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$  liés par des ponts oxygène. Il en résulte une structure spatiale complexe avec des cavités régulières. Grâce à leur structure, les zéolithes présentent une surface spécifique très importante (20 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Le tétraèdre  $\text{AlO}_4$  présente une charge négative, qui doit être équilibrée. On retrouve donc des cations, tels que le calcium, le magnésium, le potassium... dans le réseau cristallin de la zéolithe. Ces cations sont ainsi échangeables avec les ions césium. Une partie des zéolithes est régénérable en utilisant une solution saline (chlorure de sodium, permanganate de potassium...) afin d'inverser l'équilibre d'échange ionique.

Les zéolithes sont utilisées depuis de nombreuses années dans le domaine du traitement des eaux pour éliminer la présence de certains cations. Il existe des zéolithes naturelles et des zéolithes synthétiques. Leur extraction et leur fabrication est courante : les zéolithes ont donc un faible coût. Elles présentent aussi les avantages d'être sélectives vis-à-vis du césium et d'avoir une bonne capacité d'échange cationique (Borai et al., 2009). Les inconvénients majeurs des zéolithes sont leur baisse de performance en présence d'ions sodium et leur utilisation impossible à des pH extrêmes.

#### **1.2.1.1. *Zéolithes naturelles***

Parmi les 48 zéolithes naturelles, la chabazite, la clinoptilolite et la mordenite sont utilisées comme échangeurs minéraux pour capter les ions césium. La clinoptilolite est la plus largement utilisée car elle est présente majoritairement dans de nombreux gisements. Elle est sélective du césium devant d'autres radionucléides tels que le strontium et le cobalt (Ames, 1960). De nombreuses études sur la décontamination du césium par les zéolithes naturelles existent dans la littérature (Abusafa and Yucel, 2002; Ahmet Erdal, 2006; Elizondo et al., 2000; Smiciklas et al., 2007; Wang and Peng, 2010). L'inconvénient d'une zéolithe naturelle par rapport à une zéolithe synthétique est qu'elle a une composition différente selon les gisements : ses propriétés peuvent donc varier légèrement.



### **1.2.1.2. Zéolithes synthétiques**

De nombreuses études existent également dans la littérature concernant le traitement des effluents en césium par des zéolithes synthétiques (Mimura and Akiba, 1993; Samanta, 1999; Sinha et al., 1995). Comme les zéolithes naturelles, les zéolithes synthétiques permettent une bonne décontamination des effluents en césium pour des effluents peu salins. Cependant, en milieu fortement salin, leur sélectivité est plus faible et la capacité d'échange cationique vis-à-vis du césium diminue.

### **1.2.2. Ferrocyanures**

Les ferrocyanures mixtes de type  $M_xK_yFe(CN)_6$  avec M un métal (Ni, Co, Cu...) sont les plus couramment utilisés pour la décontamination des effluents en césium car ils présentent une plus grande capacité d'échange que les ferrocyanures métalliques sans potassium dans leur structure. La capacité à piéger le césium varie selon la composition du ferrocyanure dans l'ordre suivant :  $Co > Ni > Zn > Cu > Fe$ . Les ferrocyanures sont composés d'une partie  $Fe(CN)_6$ , chargée 4- qui crée des liaisons avec des alcalins et alcalino-terreux, formant ainsi un réseau cristallin. Les cations de la structure s'échangent avec les ions césium  $Cs^+$  lors de la réaction. Le précipité préformé de ferrocyanure mixte de nickel-potassium, noté PPFéNi, appartient à cette famille. Sa structure cristallographique et ses propriétés d'échangeur ionique sélectif du césium sont détaillées dans la partie 4.2.

Les principaux avantages des ferrocyanures sont leur très grande sélectivité pour le césium, même en milieu fortement salin, et leur grande capacité d'échange. Les principaux inconvénients sont leur prix élevé et leur inefficacité en présence de potassium et ou d'ammonium (Barré et al., 2011b; Haas, 1993). De nombreuses études existent dans la littérature afin de déterminer les capacités de sorption de divers ferrocyanures (Ayrault et al., 1998; Lehto et al., 1987; Loos-Neskovic et al., 2004; Loos-Neskovic and Fedoroff, 1989; Zhang et al., 2009).

#### **1.2.2.1. Le bleu de Prusse**

Le ferrocyanure de fer, ou bleu de Prusse, de formule  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ , est utilisé sous forme de comprimé, pour complexer le césium contenu dans le corps en cas d'ingestion, car il est non toxique. Il a été utilisé sous forme de complément alimentaire pour les animaux, dans des pays de la région de Tchernobyl, pour diminuer la radioactivité de la viande et du lait. Cette campagne a permis de diminuer de 30% à 50% la radioactivité ingérée par les populations de cette région (AIEA, 1993). Le ferrocyanure de fer peut également être greffé sur des matrices microporeuses et être utilisé en colonne pour piéger le césium contenu dans un effluent.

#### **1.2.2.2. Le Termoxid 35**

Produit industriellement par la société russe Termoxid, le Termoxid 35 est un échangeur minéral sous forme granulaire synthétisé en utilisant un procédé sol-gel. La taille et la forme des particules permettent le remplissage d'une colonne en vue d'un procédé continu de décontamination d'effluent. Le Termoxid 35 est un matériau composite à base de ferrocyanure mixte de nickel-potassium (PPFéNi), fixé sur un support d'hydroxyde de zirconium fortement hydraté (40% eau) (Sharygin et al., 2007). C'est un échangeur très performant pour la décontamination en césium des effluents. Il a une capacité et une sélectivité élevées même en présence de forte concentration en

sodium. Cet échangeur a une bonne tenue mécanique et ses performances ne sont pas altérées après un long stockage. Par contre, le Termodid 35 ne convient pas pour le traitement d'effluents acides, il n'est utilisable que dans une gamme pH de 7,5 à 11,5 avec un optimum entre 9 et 10.

### **1.2.2.3. Les verres greffés**

Le procédé de traitement chimique produisant beaucoup de boues, un procédé alternatif intéressant est le traitement en colonne. Or, les échangeurs d'ions minéraux, tels que les ferrocyanures, se présentent généralement à l'issue de leur synthèse sous la forme de particules beaucoup trop fines pour une application en colonne. Pour pallier à ce problème, il est nécessaire de greffer les adsorbants sur un support non dispersable (feutres de carbone, tissus, billes de verre...).

Une voie de synthèse et de greffage du PPF<sub>FeNi</sub> dans la porosité de verres greffés a été breveté récemment (Grandjean et al., 2009). Ce procédé de greffage fait intervenir une fonction pyridine. N'importe quel hexacyanoferrate de métal de transition (avec ou sans potassium) peut être greffé sur ce groupement pyridine. Des ferricyanures de nickel, cobalt et cuivre ont été greffés sur des billes de verre par cette voie de synthèse (Delchet et al., 2012). Ces verres sont très sélectifs du césium, mais présentent des capacités relativement faibles rapportées à la masse de matériau. Le greffage de ferrocyanures mixtes contenant du potassium permettrait d'obtenir de meilleurs résultats.

### **1.2.3. Silico-titanates**

Les cristaux de silico-titanates sont composés d'octaèdres de titane et d'octaèdres de silicate, liés par des oxygènes. Ils sont structurés en feuillets, entre lesquels se trouvent des cations, qui compensent leur charge négative, et des molécules d'eau. Ils ont une forte capacité d'échange de cations monovalents et divalents. Les silico-titanates ne sont pas seulement sélectifs du césium, ils captent également le strontium. Ils sont applicables à des effluents très variés : eau de mer, milieu fortement acide ou basique, présence d'autres radioéléments. Ils présentent une grande capacité de sorption. Cependant, leurs performances sont altérées en présence de potassium.

Parmi les silico-titanates cristallins, le produit commercial IONSIV IE-911 a été étudié par le Sandia National Laboratories et l'Université A&M du Texas pour décontaminer en césium et strontium des effluents basiques des sites nucléaires d'Hanford et de Savannah River (Bostick et al., 2001; Rapko et al., 2005). Le IONSIV IE-911 est un silico-titanate de formule  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui est moins sélectif du césium que le ferrocyanure, mais qui présente l'avantage de décontaminer aussi les effluents en strontium (Decaillon, 2000). Ce produit se présente sous forme de particules utilisables dans un procédé de traitement en colonne.

## **1.3. Comparaison des adsorbants pour la décontamination du césium en milieu salin**

Dans le Tableau 4 suivant, les valeurs de coefficient de sélectivité césium/sodium obtenues pour différents types d'échangeur sont présentées en fonction de la concentration en sodium dans l'effluent (IAEA, 2002).

Echangeur	Concentration en Na (mol/L)	Coefficient Sélectivité Cs/Na
Résine sulfonique	1,0	<10
Résine sélective du césium	6,0	11 400
Zéolithe (mordénite)	0,1	450
Silico-titanate	5,7	18 000
Ferrocyanure	5,0	1 500 000

**Tableau 4 : Sélectivité du césium vis-à-vis du sodium pour différents types d'échangeurs ioniques**

Ce tableau prouve que les ferrocyanures sont les adsorbants les plus sélectifs du césium vis-à-vis du sodium. Malgré les nombreuses études R&D menées, aucun adsorbant minéral n'est pour le moment compétitif avec les ferrocyanures en termes de sélectivité. Le PPFéNi appartenant à cette famille a été retenu pour le traitement spécifique en césium 137 sur les sites de La Hague et de Marcoule depuis les années 1960. Les performances de décontamination du PPFéNi sont rapportées dans différents documents techniques internes CEA (compte-rendus de réunion essentiellement), mais aucune étude des mécanismes de sorption du césium par le PPFéNi n'existe dans la littérature. L'objectif du travail de thèse est justement d'étudier ces mécanismes et de les modéliser.

## 2. PHENOMENE COLLOIDAL

Le PPFéNi forme une solution colloïdale constituée de fines particules en suspension. Cette partie a donc pour but de définir le phénomène colloïdal et les différentes forces intervenant pour assurer la stabilité d'une solution colloïdale.

Les solutions colloïdales (ou sols) sont constituées de fines particules ou micelles en suspension. Des particules de masse et de taille suffisamment faibles, sensibles au mouvement brownien forment dans l'eau une suspension homogène stable, un sol, si elles se repoussent et s'éloignent les unes des autres de manière à se disperser spontanément dans le liquide. Si au contraire elles s'attirent et s'agrègent pour former des amas plus ou moins compacts, elles se séparent du liquide et flocculent (Jolivet, 1994).

La stabilité d'une solution colloïdale exige donc des forces répulsives entre les particules afin qu'une barrière énergétique *cinétique* limite leur approche. Ces forces peuvent résulter de l'existence de charges électrostatiques sur les surfaces. Le pH de la solution, la nature et la concentration des électrolytes sont dans ce cas les paramètres à considérer. La stabilité des dispersions peut aussi provenir de l'adsorption de macromolécules qui assurent l'encombrement stérique entre les surfaces. La force de l'interaction surface-macromolécule et le taux de couverture des particules sont alors les facteurs qui régissent la dispersabilité des particules dans le milieu.

D'un autre point de vue, la stabilité dans le temps des solutions colloïdales n'est pas toujours assurée. Le murissement d'Ostwald désigne l'ensemble des transformations qui conduisent les particules initiales dans un état de plus grande stabilité *thermodynamique*. La force motrice est la tension interfaciale qui permet d'abaisser l'enthalpie libre de formation de la dispersion par variation de l'aire de la surface du système. La stabilisation des particules vis-à-vis du vieillissement requiert donc le contrôle de la tension interfaciale. Elle dépend directement des phénomènes d'adsorption qui sont eux-mêmes régis par le pH et la force ionique de la solution.

Ces deux aspects de la stabilité des dispersions colloïdales mettent donc en jeu des forces de nature différente qui sont contrôlées par les mêmes paramètres opératoires : le pH et la force ionique de la solution. Les phénomènes de sorption à la surface des particules jouent un rôle important sur la stabilité des solutions colloïdales. Les mécanismes mis en jeu lors de la sorption à l'interface liquide/solide sont donc décrits en détail dans la partie 3. suivante.

### 3. PHENOMENE DE SORPTION A L'INTERFACE LIQUIDE /SOLIDE

L'objectif de cette partie est de présenter les principaux processus physico-chimiques à l'interface liquide/solide permettant le piégeage des éléments, ainsi que les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire ces mécanismes.

#### 3.1. Les différents mécanismes de sorption

La sorption représente tout transfert d'ions ou de molécules d'une phase liquide vers une phase solide. Les différents mécanismes de sorption sont décrits sur la Figure 24. La sorption peut engendrer l'apparition d'une couche superficielle ou un phénomène de diffusion dans le réseau cristallin.

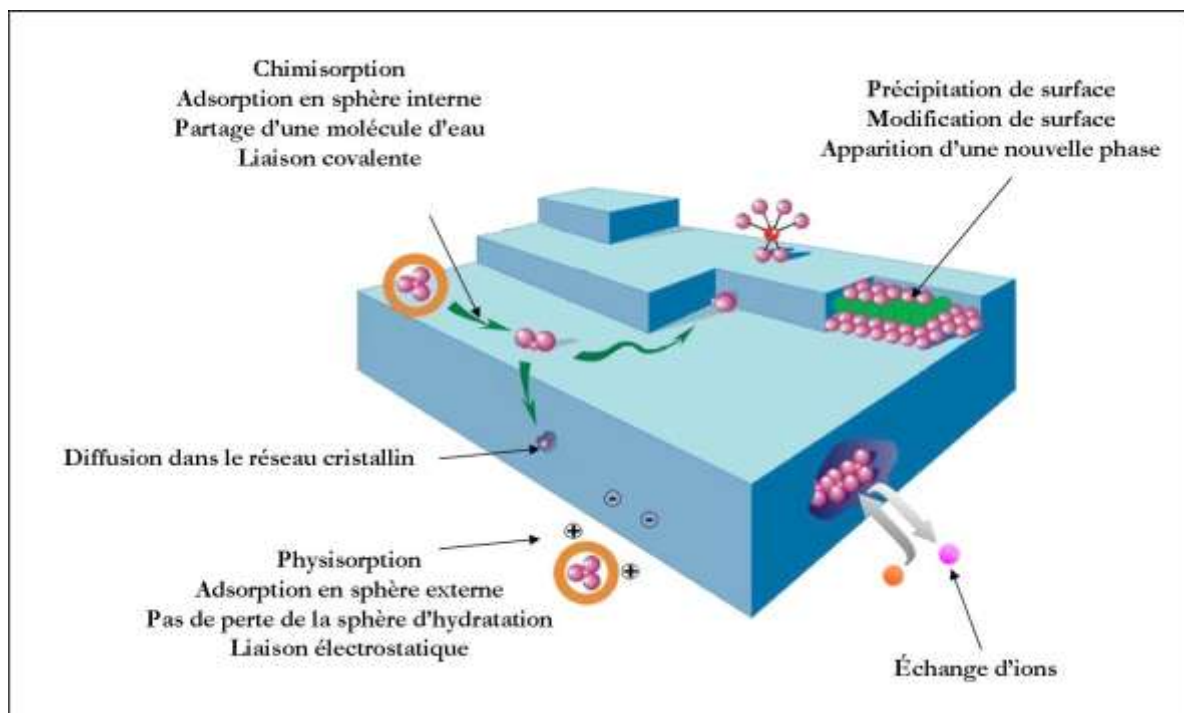


Figure 24 : Les différents mécanismes de sorption (Manceau et al., 2002)

- Le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption comprend la physisorption (adsorption physique) et la chimisorption (adsorption chimique).

Dans le cas de la **physisorption**, aussi appelée adsorption en sphère externe, les ions monoatomiques sont retenus sur la phase solide sans perdre de molécules d'eau de leur sphère d'hydratation. Il s'agit alors d'une liaison électrostatique, réversible, non spécifique et rapide.

Dans le cas de la **chimisorption**, également appelée adsorption en sphère interne ou complexation de surface, les ions perdent a minima une molécule d'eau de leur sphère d'hydratation. Le solide présente une affinité suffisamment forte pour l'ion pour qu'il se forme une liaison forte de type liaison ionique ou covalente. Celle-ci est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et de durée très variable, de quelques minutes à plusieurs jours. La chimisorption est plus sélective d'un ion donné que la physisorption qui interagit avec tous les ions de même charge.

- Le phénomène de précipitation de surface

La précipitation de surface correspond à la modification de la surface du solide par apparition d'une nouvelle phase : soit par accroissement de la surface solide, soit par formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide. Il s'agit en général d'un phénomène assez lent.

- L'échange ionique

Comme son nom l'indique, l'échange d'ions correspond à l'échange d'un cation (ou anion) du solide avec un cation (ou anion) présent en solution.

### 3.2. Modèles théoriques de cinétique et de thermodynamique

De nombreux modèles basés sur les phénomènes intervenant à l'interface solide-liquide ont été développés. Dans cette partie, le but n'est pas de présenter de façon exhaustive ces différents modèles, mais d'en donner les principales caractéristiques. Deux aspects sont à considérer :

- L'aspect cinétique qui peut être appréhendé par des mesures de cinétique de sorption ;
- L'aspect thermodynamique qui peut être approché par des isothermes de sorption.

#### 3.2.1. Modèle cinétique

La cinétique de sorption a une grande importance sur la répartition des espèces entre le solide et la solution en contact avec ce dernier. La détermination expérimentale consiste à suivre la sorption de l'espèce étudiée par le solide en fonction du temps de contact. L'étude cinétique a pour but de connaître la vitesse à laquelle s'établit l'équilibre thermodynamique, mais également quels mécanismes réactionnels entrent en jeu pour atteindre cet état d'équilibre.

Les courbes de cinétique de sorption représentent la quantité de césium adsorbée  $Q_{ads}$  en fonction du temps  $t$ . Elles permettent de déterminer le temps de contact nécessaire entre le solide et la solution afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique, comme le montre la Figure 25 suivante.

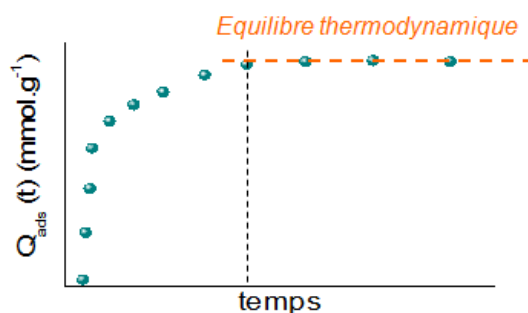


Figure 25 : Schéma représentatif d'une cinétique de sorption

Expérimentalement, la quantité de césium adsorbée à un instant  $t$ , notée  $Q_{ads}$ , est déterminée par différence entre la concentration en césium de la solution initiale (notée  $C_0$ ) et la concentration en césium de la solution à cet instant donné  $t$  (notée  $C$ ). Elle est exprimée en millimole par gramme de matériau et définie par l'expression suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (29)$$

Où :

$Q_{ads}$  est la quantité de césium adsorbée par le PPFéNi à l'instant  $t$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$  ;

$C_0$  est la concentration initiale en césium en  $\text{mmol.L}^{-1}$  ;

$C$  est la concentration en césium à un temps  $t$  en  $\text{mmol.L}^{-1}$  ;

$V$  est le volume de la solution contenant le césium en L ;

$m$  est la masse de PPFéNi en g.

La modélisation de la loi cinétique peut se faire en utilisant deux types de modèle :

- Un modèle d'ordre cinétique ;
- Un modèle diffusif.

### 3.2.1.1. Modèle d'ordre cinétique

Le terme « ordre cinétique » de réaction est utilisé lorsque la cinétique est étudiée en solution. Lorsque la cinétique est basée sur la capacité de sorption dans un solide, le terme « pseudo-ordre » de réaction est alors considéré. Les pseudo-ordres de réaction les plus souvent observés expérimentalement sont reportés dans le Tableau 5 (Crini et al., 2007). Les lois cinétiques et les modèles associés sont également présentés dans ce tableau.

Pseudo-ordre	Loi de vitesse de sorption	Loi cinétique après intégration et linéarisation	Modèle
1	$\frac{dQ_{ads}}{dt} = k(Q_{max} - Q_{ads})$	$\ln(Q_{max} - Q_{ads}) = \ln(Q_{max}) - k \cdot t$	Modèle de Lagergren (Lagergren, 1898)
2	$\frac{dQ_{ads}}{dt} = k(Q_{max} - Q_{ads})^2$	$\frac{t}{Q_{ads}} = \frac{1}{k \cdot Q_{max}^2} + \frac{1}{Q_{max}} \cdot t$	Modèle de Ho et Mc Kay (Ho and McKay, 1998)

Tableau 5 : Lois cinétiques de pseudo-ordres 1 et 2 : les plus observées expérimentalement

Où :

$Q_{ads}$  est la quantité adsorbée au temps  $t$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$  ;

$Q_{max}$  est la quantité maximale adsorbée à l'équilibre en  $\text{mmol.g}^{-1}$  ;

$k$  est la constante cinétique de sorption en  $\text{min}^{-1}$  (loi pseudo-ordre 1) ou en  $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  (loi pseudo-ordre 2).

Si les données expérimentales sont compatibles avec l'un de ces deux modèles, on en déduit que cette sorption répond bien au pseudo-ordre de réaction choisi et que le mécanisme est probablement de l'échange d'ions. Les données expérimentales obtenues dans le cas de la sorption du césium par le PPFéNi sont présentées dans le Chapitre VII.

### 3.2.1.2. Modèle diffusif

Lorsqu'un grain de solide est mis en contact avec une solution contenant un ion à extraire, plusieurs étapes limitantes de la cinétique de sorption peuvent intervenir (Gressier, 2008).

Ces différentes étapes sont schématisées sur la Figure 26 et interviennent lors de la sorption du césium par le PPFéNi.

1. Dans un premier temps, le césium libre en solution va migrer dans la phase liquide.
2. Le césium atteint ensuite une fine couche de transition entre le liquide et le solide appelée couche limite (ou couche de Nernst) dans laquelle il va diffuser lentement.
3. Il s'adsorbe à la surface du matériau PPFéNi puis poursuit sa diffusion au sein du solide.
4. L'échange ionique a finalement lieu.

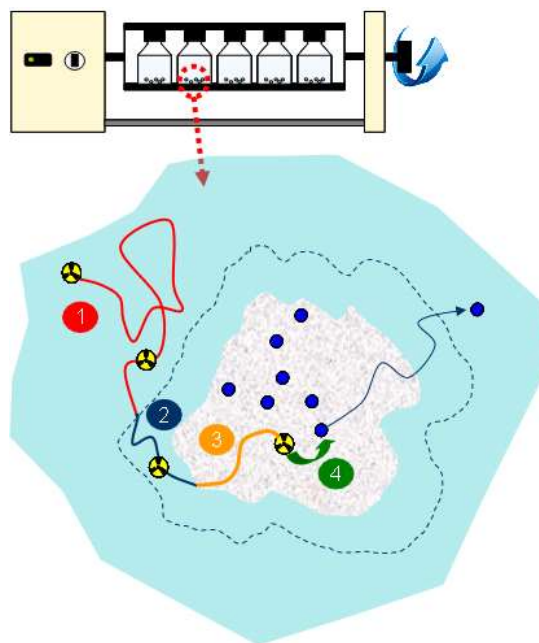


Figure 26 : Différentes étapes durant l'échange ionique

Une fois l'échange ionique réalisé, les étapes précédentes ont alors lieu en sens inverse. L'élément chimique libéré par la structure solide diffuse dans le matériau jusqu'à l'interface externe où il va se désorber rapidement, puis diffuser dans la couche limite avant de poursuivre sa migration dans la solution.

Certaines de ces étapes peuvent être limitantes pour la cinétique de sorption. Le modèle de diffusion de Weber et Morris (Weber and Morris, 1963) permet de déterminer ces étapes limitantes en traçant la quantité de césium adsorbée en fonction de la racine carrée du temps. Les régressions linéaires ainsi obtenues permettent ensuite de déterminer les constantes des vitesses de diffusion  $k_{diff}$  lors de chaque étape limitante à partir de l'équation suivante :

$$Q_{ads} = k_{diff} \cdot \sqrt{t} + C^{ste} \quad (30)$$

Lorsque le système est suffisamment agité, la diffusion dans le liquide (étape 1) n'est pas considérée comme limitante puisqu'elle ne dépend pas du temps. Les étapes limitantes peuvent donc être soit la diffusion au travers de la couche limite (étape 2), soit la diffusion au sein du matériau (étape 3). L'étape 4 (adsorption et échange ionique) sera considérée comme non limitante et non diffusive car représentative d'un échange.

Les graphes du modèle de diffusion  $Q_{ads}=f(\sqrt{t})$  permettent de déterminer le nombre d'étapes limitantes. Plusieurs cas peuvent se présenter :

- Le graphe du modèle de diffusion ne présente pas de portion linéaire avant l'équilibre : cela signifie qu'il n'existe pas d'étape limitante dans le système.
- Le graphe du modèle de diffusion présente une seule portion linéaire avant l'équilibre : cela signifie qu'une seule étape est limitante dans notre système. De plus, si la droite passe par zéro, cela indique que l'étape limitante est la diffusion des espèces au sein du matériau (Crini et al., 2007; Gressier, 2008).
- Le graphe du modèle de diffusion présente deux portions linéaires avant l'équilibre : cela signifie que les deux étapes de diffusion, à la fois dans la couche limite et au sein du matériau, sont les étapes limitantes du système.

### 3.3. Isotherme de sorption

L'aspect thermodynamique a pour but de caractériser la composition chimique d'un système à l'équilibre, indépendamment de la variable temporelle. Les isothermes de sorption permettent de mesurer la quantité de césium adsorbée par le PPFenI en fonction de la quantité de césium restante en solution à l'équilibre. Un schéma représentatif d'une isotherme de sorption est présenté sur la Figure 27.

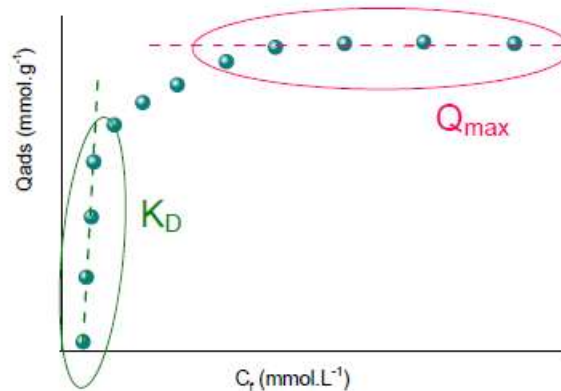


Figure 27 : Schéma représentatif d'une isotherme de sorption

D'une part, l'efficacité de sorption est évaluée à partir du coefficient de distribution noté  $K_D$ . Ce coefficient est obtenu pour les faibles concentrations en césium et défini par la relation suivante :

$$K_D = \frac{Q_{ads}}{C} = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} = (FD - 1) \cdot \frac{V}{m} \quad (31)$$



Où :

$Q_{ads}$  est la quantité de césium adsorbée par le PPFéNi en  $\text{mmol.g}^{-1}$  ;

$C$  est la concentration à l'équilibre de césium en solution en  $\text{mmol.L}^{-1}$  ;

$C_0$  est la concentration initiale de césium en solution en  $\text{mmol.L}^{-1}$  ;

$V$  est le volume de solution en L ;

$m$  est la masse d'adsorbant en g ;

$FD$  est le facteur de décontamination défini par le rapport  $C_0/C$ .

La méthode la plus appropriée pour déterminer la sélectivité d'un adsorbant consiste à effectuer les tests de sorption avec des solutions de césium radioactif ( $^{137}\text{Cs}$ ), les concentrations mises en jeu étant extrêmement faibles.

D'autre part, la représentation graphique de l'isotherme permet de déterminer la capacité maximale de sorption notée  $Q_{max}$ . Comme le montre le schéma de la Figure 27, la quantité maximale de césium adsorbée par le matériau est obtenue au pallier de l'isotherme, pour les concentrations en césium les plus élevées. Plusieurs modèles (Gressier, 2008; Limousin et al., 2007) ont été proposés pour représenter la sorption d'un élément, dont le plus classique est le modèle de Langmuir (Langmuir, 1918). Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut supposer que :

- La sorption se fait sur une surface homogène, en monocouche ;
- Il n'existe aucune interaction entre les molécules sorbées ;
- La réaction de sorption est instantanée et réversible ;
- Un site de surface ne peut sorber qu'une seule espèce présente en solution ;
- Le nombre total de sites est fixe et correspond à la capacité maximale de sorption ;
- L'énergie d'adsorption est indépendante du taux d'occupation des sites ;
- Tous les sites ont la même affinité pour l'espèce présente en solution ;
- L'énergie de formation du complexe de surface est constante quel que soit le taux de recouvrement.

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$Q_{ads} = Q_{max} \frac{k_a C}{1 + k_a C} \quad (32)$$

Où :

$Q_{ads}$  est la quantité de césium adsorbée au temps  $t$  ;

$Q_{max}$  est la capacité maximale d'adsorption du PPFéNi ;

$C$  est la concentration de césium en solution au temps  $t$  ;

$k_a$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.

Une régression non linéaire peut être effectuée pour déterminer directement les paramètres thermodynamiques  $k_a$  et  $Q_{max}$ . L'équation de Langmuir peut également être linéarisée sous la forme :

$$\frac{C}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{max} k_a} + \frac{1}{Q_{max}} C \quad (33)$$

En traçant le rapport  $C/Q_{ads}$  en fonction de la concentration  $C$ , le modèle de Langmuir sera vérifié si on obtient une droite. Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine permettent ainsi d'accéder aux valeurs de  $k_a$  et  $Q_{max}$ .

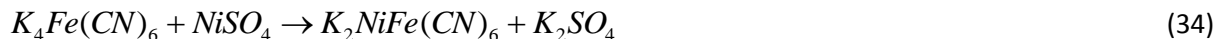
Il est important de noter que les résultats peuvent être différents selon le type de régression utilisée : régression non linéaire à deux paramètres libres ou régression linéaire. Pour notre étude, une régression non linéaire sera envisagée à l'aide du logiciel Easyplot afin de modéliser directement nos données expérimentales.

#### 4. PROPRIETES DU PPFENi

Tout d'abord, la synthèse du PPFENi est décrite dans une première partie. Puis, la structure cristallographique ainsi que les propriétés d'échangeur d'ions du matériau sont présentées. Une dernière partie présente les paramètres ayant une influence sur les propriétés du PPFENi, et par conséquent sur ses capacités de sorption du césium.

##### 4.1. Préparation du PPFENi

La précipitation du ferrocyanure mixte de nickel et de potassium est généralement réalisée à partir du sulfate de nickel  $NiSO_4$  et du ferrocyanure de potassium  $K_4Fe(CN)_6$  mélangés à partir des deux réactifs préparés en solution. La réaction de précipitation est la suivante :



Selon le site nucléaire, il existe deux modes de fabrication différents du PPFENi :

- A La Hague sur la chaîne de retraitement du combustible STE3, la précipitation du PPFENi est réalisée par mélange de solutions préalablement préparées. Une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium est mélangée avec une solution de sulfate de nickel, ce qui donne une suspension de PPFENi à 30 g/L. Le ratio molaire Ni/Fe est égal à 1,29. Il est à noter que ce mode de synthèse est celui qui a été appliqué dans le procédé Actiflo-Rad pour traiter les effluents contaminés de Fukushima.
- A la STEL de Marcoule, la préparation du PPFENi est réalisée juste avant le traitement. Avant d'être injectés dans la cuve de traitement (18 m<sup>3</sup>), les deux réactifs de base (ferrocyanure de potassium et sulfate de nickel) sont ajoutés ensemble sous forme solide dans une cuve agitée de 700 L de telle sorte que le ratio molaire Ni/Fe soit égal à 1,07.

Ces deux modes de préparation différents pourraient influencer l'efficacité de décontamination en césium. Une étude comparative a donc été réalisée dans le cadre de cette thèse et sera présentée dans le Chapitre VII de ce manuscrit.

##### 4.2. Structure cristallographique et propriétés d'échangeur ionique

La structure cristallographique confère au ferrocyanure mixte de nickel et de potassium des propriétés d'échangeur de cations sélectifs au césium. Les atomes  $Fe^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sont entourés par 6 groupes cyanure  $CN^-$  disposés selon un octaèdre, comme présenté sur la Figure 28.

Les octaèdres sont reliés entre eux par des liaisons ...Fe-CN-Ni-NC-Fe... et forment une maille cubique à faces centrées (Loos-Neskovic and Fedoroff, 1989; Mimura et al., 1997). La dimension moyenne de la maille cubique à faces centrées est de 10,2 Å. Afin de préserver l'électroneutralité de cette structure chargée négativement, les sites interstitiels sont occupés par des cations potassium  $K^+$ . Les ions césium  $Cs^+$  vont ainsi s'échanger avec les ions potassium  $K^+$  de la structure. Les composés ferrocyanures présentent une bonne sélectivité pour les matériaux alcalins avec des valeurs décroissantes selon l'ordre suivant :  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ . Cette séquence correspond à des valeurs décroissantes de rayons ioniques et des solubilités des complexes formés avec les ferrocyanures croissantes (Des Ligneris, 1969). L'affinité du PPFéNi pour le césium est donc très forte et contribue à rendre la sorption du césium quasiment irréversible (Tessier and Ravat, 2000).

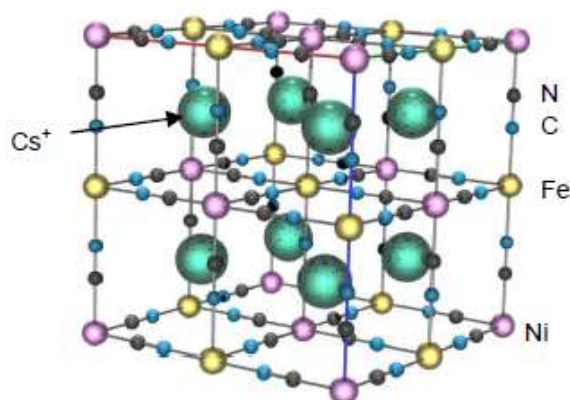


Figure 28 : Cellule élémentaire d'un précipité de ferrocyanure mixte de nickel et de potassium de formule  $K_2NiFe(CN)_6 \cdot 2H_2O$

Si on considère la formule  $K_2NiFe(CN)_6$ , la capacité maximale théorique d'échange est de deux ions césium par ion fer. Cependant, la capacité maximale déterminée expérimentalement est généralement inférieure à la capacité maximale calculée qui correspondrait à un échange total des ions potassium par les ions césium. Ce résultat traduirait la difficulté d'atteindre les sites cationiques situés au cœur des précipités. Les réactions d'échange d'ions auraient donc lieu dans les premières couches cristallines situées en surface des précipités (Lehto et al., 1987).

#### 4.3. Paramètres influençant les propriétés du PPFéNi

Les conditions opératoires telles que la température, le pH, la concentration des réactifs, la proportion des réactifs Ni/Fe, les conditions de mélange des réactifs, ainsi que les modes de séparation et de séchage du précipité ont un impact sur la composition chimique et les propriétés du PPFéNi obtenu (Des Ligneris, 1969; Haas, 1993; Loos-Neskovic and Fedoroff, 1989). Un paramètre opératoire très important est le rapport molaire des réactifs Ni/Fe, car il influence les propriétés de sorption et la taille des précipités. D'après les travaux de thèse de J. Des Ligneris (Des Ligneris, 1969), le rapport Ni/Fe optimal se situe entre 1 et 1,5 : ainsi l'efficacité de sorption en césium est maximale et le caractère colloïdal minimal.

Des analyses de diffraction des rayons X et des analyses chimiques élémentaires réalisées sur des échantillons synthétisés au laboratoire montrent que le PPFéNi synthétisé dans ces conditions est constitué majoritairement du ferrocyanure mixte de nickel-potassium de formule  $K_2NiFe(CN)_6$  et d'un ferrocyanure pur de nickel de formule  $Ni_2Fe(CN)_6$  (Barré et al., 2005; Tessier and Ravat, 2000).

Les précipités de ferrocyanure obtenus selon cette réaction de précipitation forment des particules d'un diamètre moyen de 5 µm. Des clichés MEB montrent que les précipités sont constitués de cristaux de 30 à 60 nm agrégés les uns aux autres (Mimura et al., 1997).

Comme les conditions opératoires influencent beaucoup les propriétés du PPFéNi, le PPFéNi sera synthétisé et caractérisé dans les conditions simulant le procédé industriel afin de rendre notre étude la plus précise possible. Différents moyens d'analyse seront mis en œuvre pour une caractérisation complète du PPFéNi : diffraction des rayons X, isotherme d'adsorption, granulométrie, imagerie et potentiel Zêta.

## 5. REFERENCES

Abusafa, A., Yucel, H., 2002. Removal of (137)Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. *Separation and Purification Technology* 28, 103-116.

Ahmet Erdal, O., 2006. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 137, 332-335.

AIEA, 1993. Réduction de la contamination des denrées alimentaires par le césium dans la région de Tchernobyl, AIEA Bulletin, pp. 18-23.

Ames, L.L., 1960. The cation sieve properties of clinoptilolite. *American Mineralogist* 45, 689-700.

Ayrault, S., Jimenez, B., Garnier, E., Fedoroff, M., Jones, D.J., Loos-Neskovic, C., 1998. Sorption mechanisms of cesium on (Cu<sub>2</sub>FeII)-Fe-II(CN)(6) and Cu-3(II) Fe-III(CN)(6) (2): Hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure. *Journal of Solid State Chemistry* 141, 475-485.

Barré, Y., Lefeuvre, T., Guichard, A., 2005. Etude des ferrocyanures de nickel et de cobalt en vue de la maîtrise des rejets nickel, Note technique DTCD/SPDE/2005/22.

Barré, Y., Lepeyre, C., Grandjean, A., Pellet-Rostaing, S., 2011a. Les adsorbants pour la décontamination des effluents : application au cas particulier de Fukushima, Note technique DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT/2011/ IND. A.

Barré, Y., Lepeyre, C., Serve, G., 2011b. Etudes sur le traitement chimique pour la décontamination des effluents de Fukushima, Note technique DTCD/SPDE/2011/DO 14.

Borai, E.H., Harjula, R., Malinen, L., Paajanen, A., 2009. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *Journal of Hazardous Materials* 172, 416-422.

Bostick, D.T., DePaoli, S.M., Guo, B., 2001. Treatment of low-level radioactive wastewaters with IONSIV (TM) IE-911 and chabazite zeolite. *Separation Science and Technology* 36, 975-998.

Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., 2007. Removal of Cl Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology* 53, 97-110.

Decaillon, J.-G., 2000. Synthèse et étude d'échangeurs d'ions inorganiques en vue de la dépollution en césium et strontium d'effluents radioactif, Thèse de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, France.

Delchet, C., Tokarev, A., Dumail, X., Toquer, G., Barre, Y., Guari, Y., Guerin, C., Larionova, J., Grandjean, A., 2012. Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *Rsc Advances* 2, 5707-5716.

Des Ligneris, J., 1969. Etude des solutions colloïdales de ferrocyanure de nickel, Thèse de la Faculté des sciences de l'université de Clermont-Ferrand, France.

Elizondo, N.V., Ballesteros, E., Kharisov, B.I., 2000. Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 27-30.

Grandjean, A., Barré, Y., Guari, Y., Larionova, J., Guérin, C., 2009. Matériau solide nanocomposite à base d'hexa- et octacyanometallates, son procédé de préparation et procédé de fixation de polluants minéraux le mettant en oeuvre, Demande de dépôt de brevet n° 09 53379 du 20/05/09.

Gressier, F., 2008. Etude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression, Thèse en Géosciences et Ressources Naturelles de l'école des Mines de Paris, France.

Haas, P.A., 1993. A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions. *Separation Science and Technology* 28, 2479-2506.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340.

IAEA, 2002. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, Technical Report Series n°408. IAEA, Vienna.

Jolivet, J.P., 1994. De la solution à l'oxyde, Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes. EDP Sciences.

Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1-39.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-1403.

Lehto, J., Harjula, R., Wallace, J., 1987. Absorption of cesium on potassium cobalt hexacyanoferrate(II). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* 111, 297-304.

Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249-275.

Loos-Neskovic, C., Ayrault, S., Badillo, V., Jimenez, B., Garnier, E., Fedoroff, M., Jones, D.J., Merinov, B., 2004. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *Journal of Solid State Chemistry* 177, 1817-1828.

Loos-Neskovic, C., Fedoroff, M., 1989. Fixation mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 7, 131-158.

Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, in: Fenter, P.A., Rivers, M.L., Sturchio, N.C., Sutton, S.R. (Eds.), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Sciences*, pp. 341-428.

Mimura, H., Akiba, K., 1993. Adsorption behavior of cesium and strontium on synthetic zeolite-P. *Journal of Nuclear Science and Technology* 30, 436-443.

Mimura, H., Lehto, J., Harjula, R., 1997. Chemical and thermal stability of potassium nickel hexacyanoferrate(II). *Journal of Nuclear Science and Technology* 34, 582-587.

Rapko, B.M., Sinkov, S.I., Levitskaia, T.G., 2005. Removal of Cs-137 from dissolved Hanford tank saltcake by treatment with (IONSIVIE)-I-(R)-911. *Separation Science and Technology* 40, 91-107.

Samanta, S.K., 1999. Cesium sorption behavior of a mordenite type synthetic zeolite and its modified form obtained by acid treatment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 240, 585-588.

Sharygin, L., Muromskiy, A., Kalyagina, M., Borovkov, S., 2007. A granular inorganic cation-exchanger selective to cesium. *Journal of Nuclear Science and Technology* 44, 767-773.

Sinha, P.K., Panicker, P.K., Amalraj, R.V., Krishnasamy, V., 1995. Treatment of radioactive liquid waste containing cesium by indigenously available synthetic zeolites - A comparative study. *Waste Management* 15, 149-157.

Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007. Removal of Cs<sup>1+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science* 35, 139-144.

Tessier, V., Ravat, C., 2000. Etude des interactions radionucléides/sels peu solubles du procédé STE3, NT SEP 00/04, CEA Marcoule.

Wang, S.B., Peng, Y.L., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings American Society of Civil Engineers*, 31-63.

Zhang, C.-P., Gu, P., Zhao, J., Zhang, D., Deng, Y., 2009. Research on the treatment of liquid waste containing cesium by an adsorption–microfiltration process with potassium zinc hexacyanoferrate. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1057-1062.





**PARTIE II**

**ETUDE DE LA**

**COPRECIPITATION DU**

**STRONTIUM PAR LE SULFATE**

**DE BARYUM**



## CHAPITRE IV : ETUDE DES CINÉTIQUES DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE CRISTALLINE DU SULFATE DE BARYUM

La modélisation de la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum nécessite de connaître les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline dans nos conditions expérimentales. Une étude a donc été réalisée en réacteur continu parfaitement mélangé en milieu salin ( $\text{NaNO}_3$  0,5M) pour déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du  $\text{BaSO}_4$  dans les conditions opératoires utilisées sur STE3 à La Hague. Les lois cinétiques ainsi obtenues seront ensuite incorporées au modèle de coprécipitation en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu.

### 1. MONTAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

#### 1.1. Méthode expérimentale

Comme présenté dans la partie 5.2.1. du Chapitre II, la détermination des lois cinétiques de nucléation et de croissance est relativement simple en réacteur continu parfaitement agité. En effet, les conditions opératoires ne varient pas au cours du temps, ce qui simplifie la résolution des équations du bilan de population et de conservation de matière. Le principal inconvénient de cette méthode est l'établissement du régime permanent qui consomme des quantités importantes de réactifs.

Les lois cinétiques sont calculées à partir des équations de bilan de population appliquées au cristalliseur continu parfaitement agité. Pour ce type de réacteur, la composition de la suspension à la sortie est égale à la composition de la suspension dans le réacteur. La sursaturation a la même valeur dans tout le volume du réacteur, donc les vitesses de nucléation et de croissance cristalline ont des valeurs constantes. Si le volume du réacteur ne varie pas et si les phénomènes d'agrégation et de brisure sont négligeables, le bilan de matière caractéristique du cristalliseur parfaitement agité est le suivant :

$$G \frac{d\Psi_S(L)}{dL} + \frac{\Psi_S(L)}{\tau} = r_N \delta(L - L_{crit}) \quad (35)$$

Où :

$L$  est la taille caractéristique des cristaux en m ;

$\Psi_S(L)$  est la distribution de taille en nombre des cristaux en  $\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

$r_N$  est la vitesse de nucléation en nucléi. $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$G$  est la vitesse linéaire de croissance cristalline en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$\tau$  est le temps de passage dans le réacteur en s ;

$\delta(L)$  est la fonction delta de Dirac exprimant symboliquement que les particules créées par la nucléation ont une taille égale à  $L_{crit}$ . On considère  $L_{crit} \ll L$ , soit :

$$G \frac{d\Psi_s(L)}{dL} + \frac{\Psi_s(L)}{\tau} = r_N \delta(L) \quad (36)$$

Cette équation (36) est l'équation caractéristique du cristalliseur continu parfaitement agité, exprimant la distribution de taille des cristaux en fonction des conditions opératoires comme le temps de passage, et les vitesses de nucléation et de croissance cristalline. Afin de résoudre cette équation, il est nécessaire de connaître une condition. Il est facile d'obtenir une condition par un raisonnement très simple : toutes les particules sortant du réacteur sont produites dans le réacteur par nucléation, donc :

$$Q \int_0^{\infty} \Psi_s(L) dL = r_N V \text{ ou } \int_0^{\infty} \Psi_s(L) dL = r_N \tau \quad (37)$$

Avec la condition (37), la résolution de l'équation différentielle (36) entre zéro et l'infini donne l'équation suivante :

$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (38)$$

La distribution de taille en nombre des cristaux sortant du réacteur continu parfaitement agité est une exponentielle décroissante. Ce résultat montre que le réacteur continu parfaitement agité représente un appareil efficace d'expérimentation pour déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. En prenant le logarithme de l'équation (38), on obtient :

$$\ln \Psi_s(L) = \ln \frac{r_N}{G} - \frac{1}{G\tau} L \quad (39)$$

A partir des données du granulomètre laser, le tracé de  $\ln \Psi_s(L)$  en fonction de  $L$  donne une droite de pente  $-1/G\tau$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(r_N/G)$ . Une fois la pente et l'ordonnée à l'origine déterminées, il est facile d'accéder aux valeurs des vitesses de nucléation et de croissance cristalline.

La méthode de détermination des cinétiques à partir de l'analyse granulométrique est détaillée en Annexe 4. Cette méthode nécessite la connaissance du facteur de forme volumique  $\phi_v$  afin de calculer la distribution de taille en nombre  $\Psi_s(L)$  à partir des données brutes du granulomètre laser. Des images MEB sont donc réalisées pour déterminer le facteur de forme volumique  $\phi_v$  pour chacune des expériences en fonction de la morphologie des cristaux.

Dans notre cas, les cristaux élémentaires obtenus forment des agglomérats ouverts. Cela signifie que les monocristaux se comportent comme s'ils étaient libres en solution, leur croissance n'est pas freinée par le phénomène d'agglomération. L'utilisation d'un dispersant efficace et d'ultrasons dans la cuve du granulomètre permettent de disperser ces agglomérats en cristaux élémentaires (cf. : partie 1.3.2.). Afin de déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance, la distribution de taille des cristaux élémentaires est utilisée. Pour chaque expérience, on obtient bien une droite avec un coefficient de corrélation  $R^2$  satisfaisant, de l'ordre de  $R^2=0,99$ , ce qui signifie que la méthode choisie peut effectivement s'appliquer. Un exemple de droite obtenue est fourni en Annexe 4.

## 1.2. Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 29. Les dimensions du réacteur continu parfaitement mélangé utilisés sont détaillées en Annexe 5. Le volume du réacteur est de 2,5 L. Le mobile d'agitation est une hélice à quatre pâles inclinées.

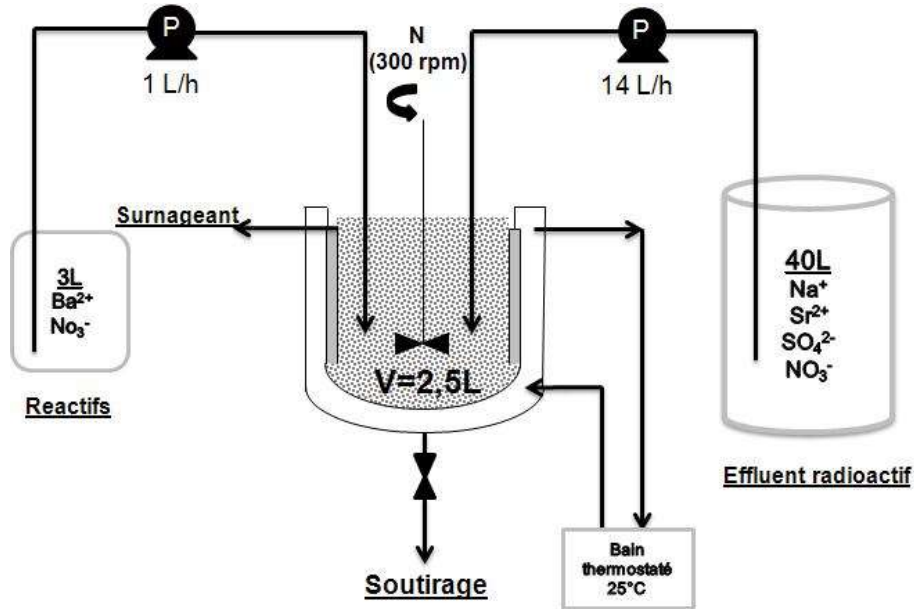


Figure 29 : Schéma du réacteur continu parfaitement mélangé

La vitesse d'agitation fixée pour les expériences en réacteur continu est calculée à partir de la corrélation (40) (Zwietering, 1958) permettant de déterminer la vitesse minimale de mise en suspension complète. Une mise en suspension est dite complète lorsqu'aucune particule ne reste plus de manière stable au fond de la cuve ou à la surface du liquide. Pour cela, toutes les particules doivent non seulement être décollées du fond ou disparaître de la surface, mais la puissance en suspension doit aussi être suffisante pour éviter leur redéposition ou leur remontée. La vitesse minimale de mise en suspension  $N_{JS}$  se calcule donc de la manière suivante :

$$N_{JS} = S_z \frac{\nu^{0,1} d_p^{0,2}}{d_a^{0,85}} \left( g \frac{(\rho_c - \rho)}{\rho} \right)^{0,45} \left( \frac{\rho_c \Phi_s}{\rho (1 - \Phi_s)} \right)^{0,13} = S_z \frac{\nu^{0,1} d_p^{0,2}}{d_a^{0,85}} \left( g \frac{(\rho_c - \rho)}{\rho} \right)^{0,45} X_s^{0,13} \quad (40)$$

Où :

$N_{JS}$  est la vitesse minimale de mise en suspension ( $s^{-1}$ ) ;

$S_z$  est le paramètre de Zwietering (-) ;

$\nu$  est la viscosité cinématique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) ;

$d_p$  est le diamètre des particules les plus grosses (agglomérats) à mettre en suspension (m) ;

$d_a$  est le diamètre du mobile d'agitation (m) ;

$g$  est l'intensité du champ de pesanteur ( $m \cdot s^{-2}$ ) ;

$\rho_c$  est la masse volumique de la phase solide ( $kg \cdot m^{-3}$ ) ;

$\rho$  est la masse volumique de la phase liquide ( $kg \cdot m^{-3}$ ) ;

$\Phi_s$  est le titre massique de la phase solide (-) ;

$X_s$  est le pourcentage massique de la phase solide (-).

Des tables des valeurs du paramètre de Zwietering  $S_z$  sont données par Ibrahim et Nienow (Ibrahim and Nienow, 1996) pour un grand nombre de géométries de cuves et d'agitateurs.  $S_z$  dépend du rapport du diamètre de cuve au diamètre externe d'agitateur, du rapport de la distance entre le fond de cuve et l'agitateur, de la forme du fond de cuve et du type d'agitateur.

Dans le cadre de nos expériences, on choisit d'utiliser une hélice à 4 pâles inclinées de diamètre externe 76 mm dans la position standard du génie des procédés (1/3 du fond du réacteur), d'où une valeur de  $S_z=6,2$  d'après les valeurs tabulées.

Le calcul numérique fournit une vitesse minimale de mise en suspension égale à  $3,1 \text{ s}^{-1}$  en considérant des agglomérats d'une dizaine de microns. Pour les réacteurs industriels, il est recommandé de se placer au moins 50% au-dessus de cette vitesse critique, soit à une vitesse de  $4,7 \text{ s}^{-1}$  qui correspond à environ  $300 \text{ min}^{-1}$ . La vitesse d'agitation de référence pour les expériences de détermination des cinétiques de précipitation est donc  $N=300 \text{ min}^{-1}$ .

Une photo du montage expérimental est présentée sur la Figure 30 suivante :

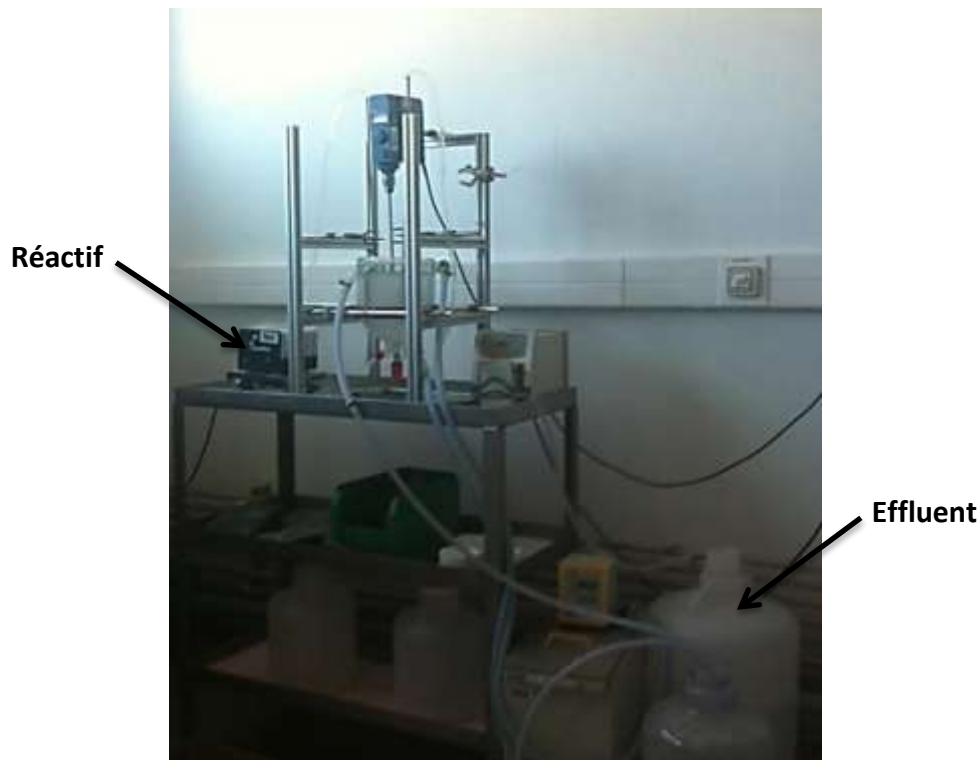


Figure 30 : Photo du montage expérimental utilisé pour la détermination des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum en milieu salin

### 1.3. Procédure expérimentale

L'étude consiste à déterminer les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum dans un milieu simulant un effluent contaminé en strontium (10 ppm) en réacteur continu parfaitement mélangé. Les concentrations en sulfate et en baryum, ainsi que la salinité de l'effluent ont été fixées de manière à simuler les conditions industrielles. Les concentrations en réactif utilisées à la STEL de Marcoule sont différentes de celles de La Hague, comme présenté dans le Tableau 6 suivant.

	Type de réacteur	$R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$	$[BaSO_4]$ (g.L <sup>-1</sup> )
STEL Marcoule	Semi-fermé	3	Varie selon la composition des effluents
STE3 La Hague	Continu	4,86	4,49

Tableau 6 : Conditions opératoires de coprécipitation dans les unités industrielles de traitement d'effluents à Marcoule et La Hague

Les conditions prises pour référence sont les conditions de La Hague avec  $R=4,86$  et  $[BaSO_4]=4,49$  g/L. Le temps de passage  $\tau$  est également identique à celui utilisé à La Hague :  $\tau=10$  minutes. La durée des expériences est de deux heures afin d'assurer le régime permanent. Pour chaque expérience, un bilan de matière est résolu afin de pouvoir préparer les solutions (effluent et réactif) avec les bonnes concentrations. Le débit de sortie  $Q$  est déduit du temps de passage  $\tau$  selon la relation (41) :

$$\tau = \frac{V}{Q} \Rightarrow Q = \frac{V}{\tau} \quad (41)$$

La concentration en strontium dans l'effluent à traiter est fixée à 10 ppm, ceci pour deux raisons. D'une part, il s'agit de simuler des traces de strontium radioactif dans les effluents industriels tout en restant supérieur à la limite de détection du strontium par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) : cette limite de détection est de 0,5 ppb. D'autre part, ceci permet d'être en dessous de la concentration d'équilibre pour laquelle la précipitation de  $SrSO_4$  a lieu. En effet l'équation d'équilibre de la réaction est :

$$10^{-pK_{SrSO_4}} = (\gamma^\pm)^2 [Sr^{2+}]_{eq} \cdot [SO_4^{2-}]_{eq} \quad (42)$$

Avec  $pK_{SrSO_4}=6,63$  et  $\gamma^\pm$  calculé avec la méthode de Bromley (Bromley, 1973) (cf. : Annexe 3), on trouve une concentration en  $Sr^{2+}$  à l'équilibre de  $1,40 \cdot 10^{-4}$  mol/L, soit 12,2 ppm.

Les concentrations de l'effluent et du réactif dans les conditions de référence sont reportées dans le Tableau 7 : les concentrations initiales et concentrations après mélange sans réaction sont indiquées.

	Produits utilisés	Concentrations initiales (mol/L)		Concentrations dans le réacteur (mol/L)
Effluent $Q=14,0$ L/h	NaNO <sub>3</sub> (salinité)	Na <sup>+</sup>	0,50	0,487
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,50	0,487
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sup>2+</sup>	$1,14 \cdot 10^{-4}$ (10 ppm)	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	0,20	0,187	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,10	0,0934	
Réactif $Q=1,00$ L/h	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	0,291	0,0192
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,582	0,0384

Tableau 7 : Concentrations initiales et concentrations après mélange sans réaction des éléments composant l'effluent et le réactif, selon les conditions de référence simulant le procédé industriel de La Hague avec  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]=4,86$ ,  $\tau=10$ min,  $[BaSO_4]=4,49$  g/L et  $N=300$  min<sup>-1</sup>

### 1.3.1. Déroulement d'une expérience

Le réacteur est tout d'abord rempli d'effluent à l'aide d'une pompe (pompe HEIDOLPH) jusqu'à la surverse puis l'agitation est mise en route. Le débit est fixé à 14,0 L/h. Un premier prélèvement au niveau de la vanne de soutirage est fait pour vérifier la valeur de la concentration en strontium à  $t=0$  min, puis le chronomètre est démarré lorsque le réactif est introduit (pompe ISMATEC) au débit de 1,00 L/h dans le réacteur. La précipitation du sulfate de baryum est immédiate : on observe l'apparition d'un nuage blanc au niveau de la canne d'injection du réactif.

La durée de l'expérience est de deux heures afin de s'assurer que le régime permanent est bien atteint. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps. Chaque échantillon est filtré à 0,22  $\mu\text{m}$  pour l'analyse de la concentration en strontium et baryum par ICP-AES.

Aux temps  $t=60, 80$  et  $120$  min, une analyse granulométrique avec le granulomètre laser CILAS est effectuée afin d'accéder à la distribution de taille des cristaux élémentaires, et d'en déduire les vitesses de nucléation et croissance cristalline.

### 1.3.2. Méthodes d'analyse

- Analyse ICP-AES

Des échantillons de 10 mL sont prélevés au cours de l'expérience par la vanne de soutirage du réacteur. Ces échantillons sont immédiatement filtrés grâce à des seringues équipées de filtres de type Millipore de seuil de coupure 0,22  $\mu\text{m}$ . Les concentrations en strontium et baryum sont ensuite analysées par ICP-AES. Le principe de fonctionnement de cet appareil est expliqué en Annexe 6. Ainsi, sur chaque prélèvement au temps  $t$ , le facteur de décontamination noté FD peut être calculé avec la formule suivante :

$$FD = \frac{[Sr^{2+}]_{t=0}}{[Sr^{2+}]_t} \quad (43)$$

- Analyse granulométrique

La granulométrie est étudiée avec le granulomètre laser CILAS 1090L. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont fournies en Annexe 7. Pour déterminer la taille des agglomérats et des cristaux élémentaires de sulfate de baryum, des échantillons de 50 mL sont prélevés par la vanne de soutirage du réacteur. Ceux-ci sont ensuite transférés dans la cuve d'analyse du granulomètre laser. La matrice solution utilisée pour remplir la cuve est une solution de même force ionique que l'échantillon ( $\text{NaNO}_3$  0,5M) et saturée en  $\text{BaSO}_4$  afin d'éviter la dissolution des cristaux. L'analyse de l'échantillon est effectuée dans l'heure suivant le prélèvement afin d'éviter une évolution de la taille des particules. Un protocole d'analyse a été mis au point pour analyser l'échantillon avec précision. En effet, les cristaux élémentaires étant agglomérés, une première série de mesures est effectuée afin de déterminer la taille moyenne des agglomérats. Puis, la mesure de la taille moyenne des cristaux élémentaires est effectuée. Pour cela, 5 mL d'une solution d'hexamétophosphate de sodium 0,1M sont ajoutés dans la cuve d'analyse afin de favoriser la dispersion des cristaux. Il s'agit du dispersant recommandé pour l'analyse du  $\text{BaSO}_4$ . Enfin, le générateur d'ultrasons est activé à une puissance maximale de 35 W pendant 10 min.



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

L'exploitation des données granulométriques concernant les cristaux élémentaires permet de remonter à la vitesse de nucléation et de croissance de  $\text{BaSO}_4$ , comme présenté précédemment dans la partie 1.1 et détaillé en Annexe 4. Les valeurs des vitesses de nucléation et de croissance obtenues sont celles calculées au temps  $t=120$  min en fin d'expérience. Les autres analyses granulométriques à  $t=60$  et  $80$  min permettent de vérifier l'établissement du régime continu, ainsi que la reproductibilité des résultats.

Afin de comparer plus facilement les données obtenues concernant la taille des particules, nous utilisons la taille moyenne en masse  $L_{43}$  calculée selon la formule suivante :

$$L_{43} = \sum_i \bar{L}_i \frac{f_{vi} \%}{100} \quad (44)$$

Avec le granulomètre laser, une caméra CCD (Charged-Coupled Device) est montée sur un microscope inversé et associée à un analyseur de la taille et de la forme des particules. Il est ainsi possible d'accéder à la forme des cristaux de  $\text{BaSO}_4$  pour chaque expérience. Cependant, ceci reste simplement qualitatif et ne permet pas de calculer précisément des facteurs de forme volumiques. Pour cela, des analyses complémentaires sur un Microscope Electronique à Balayage (MEB) doivent être effectuées.

- Imagerie MEB

Le fonctionnement du MEB est expliqué en Annexe 8. Il est utilisé afin de vérifier l'information relative à la taille des cristaux et surtout de visualiser leur morphologie. Pour cela, des échantillons de 50 mL sont prélevés par la vanne de soutirage du réacteur en fin d'expérience. Ils sont filtrés sous vide sur une membrane de seuil de coupure  $0,22 \mu\text{m}$ , puis rincés avec de l'eau déionisée saturée en  $\text{BaSO}_4$  pour éliminer les réactifs. Les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve à  $30^\circ\text{C}$  durant une nuit. Quelques milligrammes de solide sont remis en suspension dans l'éthanol. Une goutte de cette suspension est alors déposée sur un plot recouvert d'un scotch double face en carbone destiné à l'analyse MEB, et l'éthanol est évaporé. Pour certains échantillons, une métallisation au carbone a été effectuée afin d'améliorer la qualité de l'image.

### **1.3.3. Plan d'expériences**

Les paramètres de procédé retenus pour cette étude sont :

- la puissance dissipée par agitation : de  $\epsilon=0,0238$  à  $0,642 \text{ W.kg}^{-1}$  ;
- la concentration en sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  : de 1 à  $5 \text{ g.L}^{-1}$  ;
- le ratio molaire sulfate/baryum R : de 1 à 7 ;
- le temps de passage à concentration constante en ions sulfate : de  $\tau=5$  à 40 min.

Cette étude couvre une large gamme de conditions opératoires afin de rendre notre étude cinétique la plus complète et précise possible.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX EN REACTEUR CONTINU

### 2.1. Influence de la puissance dissipée par agitation

Il est intéressant d'évaluer l'influence de la puissance dissipée par agitation sur les cinétiques afin de déterminer si la croissance est limitée par le transfert de matière ou par l'intégration au réseau cristallin. Une série d'expériences a été réalisée à quatre vitesses d'agitation différentes : 150, 200, 300 et 450 min<sup>-1</sup>. Le mobile d'agitation est une hélice à quatre pâles inclinées. La puissance dissipée par unité de masse est alors calculée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{N_p N^3 d_a^5}{V} \quad (45)$$

Où :

$N_p$  est le nombre de puissance du mobile d'agitation, dépendant du mobile d'agitation choisi (-) ;

$N$  est la vitesse de rotation du mobile d'agitation (en s<sup>-1</sup>) ;

$d_a$  est le diamètre du mobile (en m) et  $V$  le volume du réacteur (en m<sup>3</sup>).

$N_p$  est constant si le régime d'agitation est turbulent, soit si le nombre de Reynolds  $Re_A > 2000$ . Le nombre de Reynolds  $Re_A$  est défini par l'équation (46) :

$$Re_A = \frac{\rho N d_a^2}{\mu} \quad (46)$$

Le Tableau 8 regroupe les valeurs de  $Re_A$  ainsi que les valeurs de la puissance dissipée  $\varepsilon$  pour chaque expérience. Les calculs ont été effectués avec :  $\rho=1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\mu=0,001 \text{ Pa.s}$ ,  $N_p=1,5$  et  $V=0,0025 \text{ m}^3$ .

N (min <sup>-1</sup> )	150	200	300	450
$Re_A$	14 440	19 253	28 880	43 320
$\varepsilon \text{ (W.kg}^{-1}\text{)}$	0,0238	0,0563	0,190	0,642

Tableau 8 : Calculs de la puissance dissipée par agitation  $\varepsilon$  et du nombre de Reynolds  $Re_A$  pour chaque vitesse d'agitation expérimentée

La Figure 31 montre que la taille moyenne des agglomérats est constante autour de 12  $\mu\text{m}$ . De même, on constate que la taille moyenne des cristaux élémentaires varie peu avec la puissance dissipée par agitation avec une valeur constante d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  (cf. : Figure 32). Un comportement légèrement différent est observé lorsque la vitesse d'agitation est de 150 min<sup>-1</sup> : cela peut s'expliquer par le fait que la vitesse d'agitation soit inférieure à la vitesse minimale de Zwietering de 200 min<sup>-1</sup>. Lorsque la vitesse d'agitation est supérieure à cette vitesse critique, la puissance dissipée par agitation n'a donc pas d'influence sur la taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires.

L'influence de la puissance dissipée par agitation sur les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline est présentée respectivement sur les Figure 33 et Figure 34. Les résultats de ces expériences montrent qu'il n'y a pas ou très peu d'influence de la puissance dissipée par agitation sur les cinétiques de nucléation et de croissance. Ces résultats permettent d'affirmer que la croissance cristalline n'est pas contrôlée par le transfert de matière : la vitesse de croissance n'est pas proportionnelle à  $N^{0,5}$ , donc le régime de croissance n'est pas diffusionnel (cf. : partie 1.3. du Chapitre II). Le mécanisme d'intégration dans le réseau cristallin est donc limitant.

Concernant la nucléation, nous pouvons affirmer que la nucléation secondaire n'est pas prépondérante dans nos conditions expérimentales. En effet, la nucléation secondaire est influencée par la puissance dissipée par agitation (cf. : partie 1.2.2. du Chapitre II).

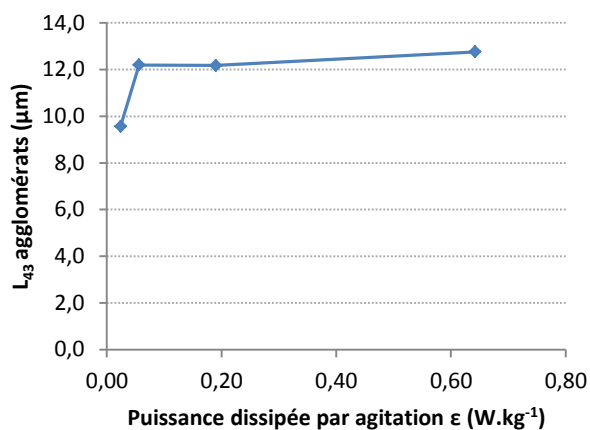


Figure 31 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction de la puissance dissipée par agitation  $\epsilon$

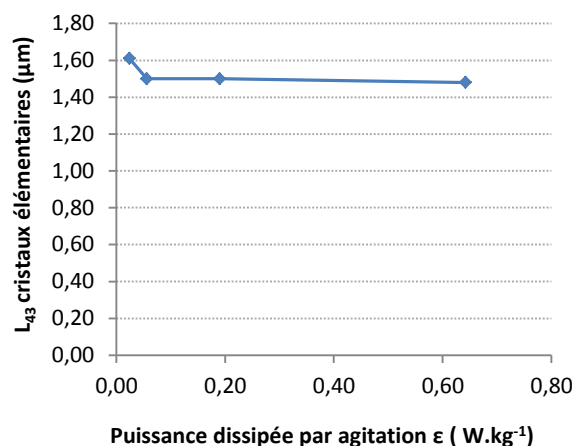


Figure 32 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction de la puissance dissipée par agitation  $\epsilon$

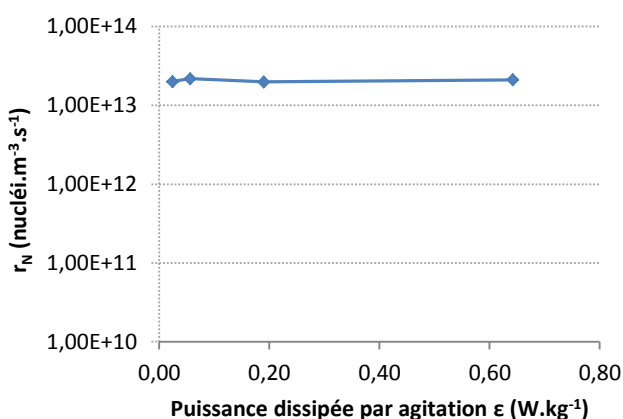


Figure 33 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction de la puissance dissipée par agitation  $\epsilon$

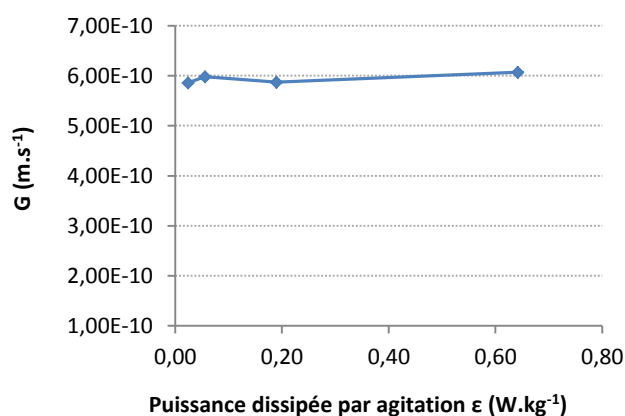


Figure 34 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la puissance dissipée par agitation  $\epsilon$

Les analyses ICP-AES ont permis de suivre la concentration en baryum dans le réacteur en fonction du temps. Ces résultats sont présentés sur la Figure 35. A partir de la concentration en baryum mesurée expérimentalement, un calcul de la sursaturation est effectué en tenant compte des coefficients d'activité selon la méthode de Bromley (cf. : Annexe 3). Le rapport de sursaturation prend une valeur moyenne constante de 2,58 pour les différentes expériences. Ces valeurs constantes confirment bien que l'agitation n'a d'effet ni sur la cinétique de nucléation, ni sur la cinétique de croissance. En utilisant cette valeur de sursaturation, la cinétique de nucléation primaire homogène a été estimée à partir de la loi d'Aoun (Aoun et al., 1996). Une valeur de  $r_N$  de l'ordre de  $10^{-17}$  nucléi.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> est obtenue, ce qui signifie que la nucléation primaire homogène est négligeable dans nos conditions expérimentales.

Le mécanisme de nucléation primaire hétérogène semble le plus probable pour définir la cinétique de nucléation du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  dans un milieu salin  $\text{NaNO}_3$  0,5M.

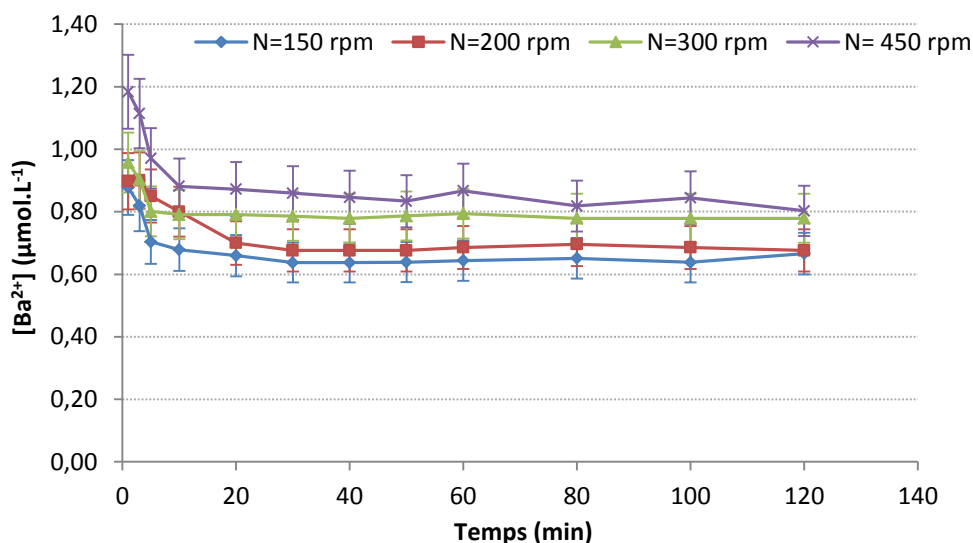


Figure 35 : Suivi de la concentration en ions baryum dans le réacteur pour chaque vitesse d'agitation expérimentée

Au vu de ces premiers résultats de concentration en baryum, la sursaturation peut être estimée, mais ne peut pas être calculée de façon suffisamment précise pour déterminer les lois cinétiques de précipitation en fonction de la sursaturation. En effet, les concentrations mesurées sont trop faibles (inférieures à la  $\mu\text{mole}$ ) avec une incertitude de  $\pm 10\%$ . Les résultats de dosage en baryum par ICP-AES ne seront donc plus exploités dans la suite de l'étude cinétique.

## 2.2. Influence de la concentration en sulfate de baryum

Une série d'expériences a été réalisée afin de voir l'influence de la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur sur les cinétiques de précipitation. La concentration en sulfate de baryum, notée  $C_c$ , est modifiée en faisant varier à la fois la concentration en nitrate de baryum dans le réactif et la concentration en sulfate de sodium dans l'effluent. Les expériences réalisées sont :  $C_c = 1,00$  ;  $2,00$  ;  $2,50$  ;  $3,00$  ;  $4,00$  ;  $4,49$  et  $5,00 \text{ g.L}^{-1}$ . La concentration en ions sulfate en sortie de réacteur varie donc selon les expériences, comme présenté dans le Tableau 9 suivant. Le ratio molaire  $\text{SO}_4/\text{Ba}$  reste constant et égal à  $4,86$  pour chacune de ces expériences.

$C_c \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	1,00	2,00	2,50	3,00	4,00	4,49	5,00
$[\text{SO}_4]_0 \text{ mol.L}^{-1}$	0,0208	0,0416	0,0521	0,0625	0,0833	0,0934	0,104
$[\text{SO}_4]_{\text{sortie}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,0165	0,0331	0,0414	0,0496	0,0662	0,0742	0,0826

Tableau 9 : Calcul de la concentration en ions sulfate dans le réacteur après mélange sans réaction (indice 0), et en sortie de réacteur en régime permanent

Pour ces expériences, les bilans de matière sont différents des conditions de référence. A titre d'exemple, le bilan et les explications des calculs pour l'expérience mettant en jeu une concentration en sulfate de baryum  $C_c = 5,00 \text{ g.L}^{-1}$  sont présentés en Annexe 9. Le temps de passage, ainsi que les débits sont conservés : ils sont identiques à ceux de l'expérience de référence (cf. : Tableau 7).

Quelques observations ont été faites sur l'aspect de la solution dans le réacteur au cours de la réaction.

Pour de faibles concentrations en sulfate de baryum ( $C_c < 3,00 \text{ g.L}^{-1}$ ), la solution est très claire au début de la réaction pendant environ dix minutes puis, elle devient de plus en plus trouble (photo de la Figure 36). Lorsque la concentration en solide augmente, la solution est instantanément trouble et prend très rapidement une couleur blanche (photo de la Figure 37).



Figure 36 : Expérience  $C_c=1,00 \text{ g.L}^{-1}$  après 1h de réaction



Figure 37 : Expérience  $C_c=4,49 \text{ g.L}^{-1}$  après 1h de réaction

L'influence de la concentration en sulfate de baryum sur la granulométrie des agglomérats et des cristaux élémentaires est présentée en Annexe 10. La Figure 38 montre que la taille moyenne des agglomérats diminue fortement lorsque la concentration en sulfate de baryum produit dans le réacteur augmente. D'après la Figure 39, on constate que cette évolution est liée à une diminution importante de la taille moyenne des cristaux élémentaires avec la concentration en  $\text{BaSO}_4$ . Un saut important concernant la taille moyenne des cristaux élémentaires est notamment observé entre  $2,00$  et  $3,00 \text{ g.L}^{-1}$  : la taille moyenne des cristaux élémentaires passe de  $15 \mu\text{m}$  à seulement  $2 \mu\text{m}$ .

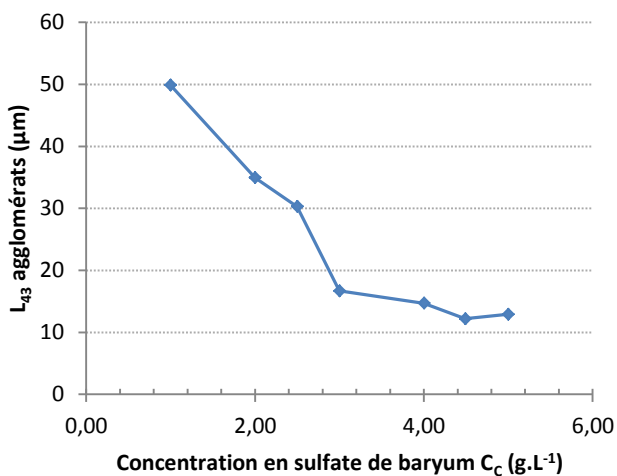


Figure 38 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction de la concentration en sulfate de baryum

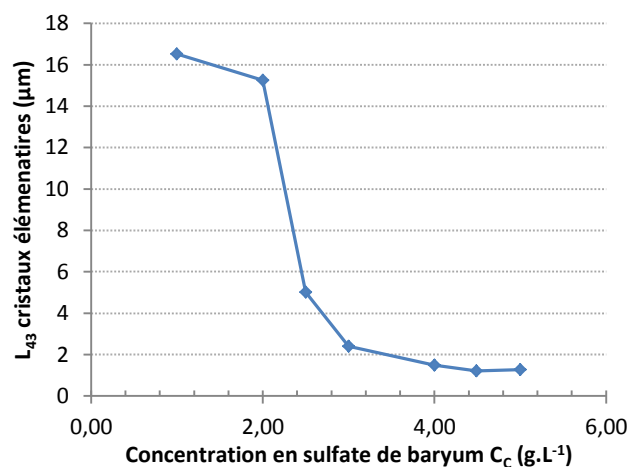


Figure 39 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction de la concentration en sulfate de baryum

Des images MEB des cristaux obtenus en fin d'expérience sont présentées en Annexe 11. Les clichés montrent une variation importante de la morphologie des cristaux avec la concentration en sulfate de baryum. Dans ces conditions, il est nécessaire de déterminer le facteur de forme volumique  $\phi_V$  pour les différentes concentrations en  $\text{BaSO}_4$  afin de calculer les cinétiques avec le plus de précision possible. Toutefois, la détermination du facteur de forme volumique est assez complexe et présente une incertitude estimée à +/- 20%. Les calculs des facteurs de forme volumique  $\phi_V$  sont détaillés en Annexe 12.

La vitesse de nucléation est directement impactée par cette incertitude de +/- 20% car le facteur de forme volumique joue sur sa valeur. La vitesse de croissance est quant à elle déterminée avec une bonne précision.

Une fois les valeurs de  $\phi_V$  connues, l'exploitation des données granulométriques permet donc de déterminer l'évolution de la vitesse de nucléation  $r_N$  et de la vitesse de croissance  $G$  en fonction de la concentration en  $\text{BaSO}_4$ . La Figure 40 montre que la vitesse de nucléation augmente avec la concentration en  $\text{BaSO}_4$ . Au contraire, la vitesse de croissance est freinée lorsque la concentration en  $\text{BaSO}_4$  augmente (cf. : Figure 41).

Cette diminution de la vitesse de croissance est en contradiction avec le modèle de coprécipitation qui prévoit une augmentation des cinétiques de nucléation et de croissance avec la concentration en sulfate de baryum (Pacary, 2008). Or, lorsque la concentration en sulfate de baryum augmente, la concentration en ions sulfate augmente également comme présenté dans le Tableau 9. L'hypothèse alors envisagée pour expliquer ce phénomène est le rôle joué par les ions sulfate sur la vitesse de croissance : nous supposons que les ions sulfate bloquent la croissance cristalline du sulfate de baryum.

Afin de vérifier cette hypothèse, une autre série d'expériences a été réalisée en faisant varier uniquement la concentration en ions sulfate et en maintenant la concentration en ions baryum constante (cf. : partie 2.3.).

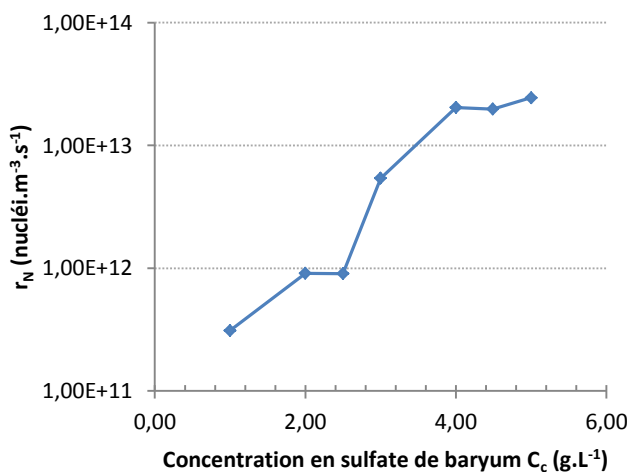


Figure 40 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction de la concentration en sulfate de baryum

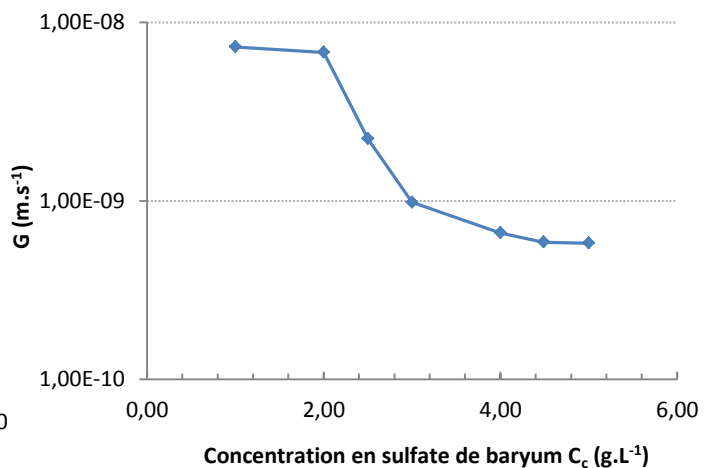


Figure 41 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en sulfate de baryum

### 2.3. Influence du ratio molaire sulfate/baryum

Une série d'expériences a été menée pour étudier l'influence de la concentration en sulfate sur les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum. Ces expériences consistent à faire varier le ratio molaire  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$  en changeant uniquement la concentration en ions sulfate de l'effluent. La concentration en baryum dans le réactif reste constante et égale à  $0,291 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le ratio molaire est calculé à partir des concentrations dans le réacteur après mélange sans réaction. Le temps de passage et les débits sont les mêmes que ceux de l'expérience de référence. Ainsi, la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur reste constante et égale à  $4,49 \text{ g.L}^{-1}$ .

Les ratios molaires étudiés sont :  $R=1$  ;  $2$  ;  $3$  ;  $4,86$  et  $7$ . Le Tableau 10 regroupe les concentrations en ions sulfate initiales dans le réacteur, et celles en sortie en régime permanent pour chaque ratio molaire  $R$ . Les concentrations de sortie ont été obtenues par un calcul de bilan de matière.

$R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$	1	2	3	4,86	7
$[SO_4^{2-}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,0192	0,0385	0,0577	0,0934	0,135
$[SO_4^{2-}]_{\text{sortie}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\approx \sqrt{P_s}$	0,0192	0,0385	0,0742	0,115

Tableau 10 : Concentrations en ions sulfate dans le réacteur après mélange et avant précipitation (indice 0), et à la sortie du réacteur en régime permanent pour chaque ratio molaire  $R$

L'influence du ratio molaire sulfate/baryum sur la granulométrie des agglomérats et des cristaux élémentaires est présentée en Annexe 13. Les Figure 42 et Figure 43 montrent une forte diminution de la taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires de sulfate de baryum avec la concentration en sulfate.

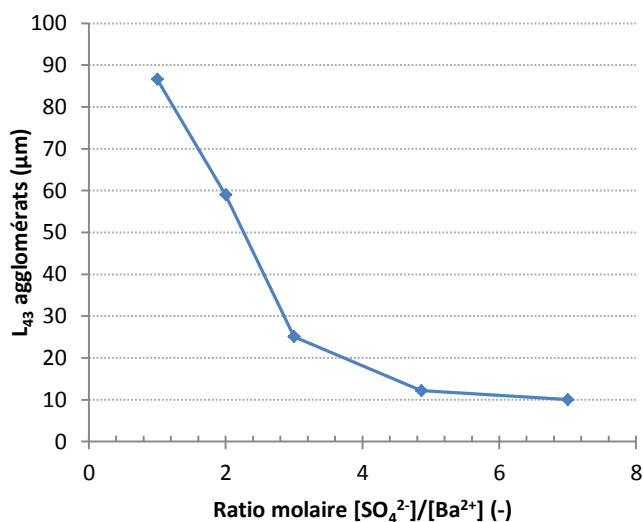


Figure 42 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du ratio molaire  $[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$

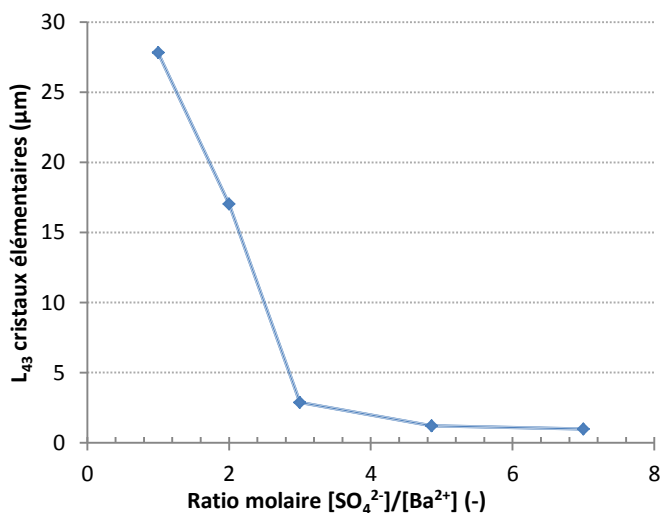


Figure 43 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction du ratio molaire  $[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$

La taille des agglomérats et des cristaux élémentaires dépend fortement de la concentration en ions sulfate. Il est donc nécessaire d'étudier la morphologie des cristaux dans ces conditions opératoires. Des images MEB ont été réalisées sur les cristaux obtenus en fin d'expérience. Ces analyses MEB permettent de déterminer le facteur de forme volumique  $\phi_v$  pour chaque ratio molaire étudié. Les clichés MEB et calculs de  $\phi_v$  sont respectivement présentés en Annexes 14 et 15. Les valeurs de  $\phi_v$  obtenues permettent ainsi de calculer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline en fonction du ratio molaire sulfate/baryum.

La Figure 44 montre que la vitesse de nucléation augmente fortement avec le ratio molaire sulfate/baryum, donc avec la concentration en ions sulfate. Au contraire, la vitesse de croissance est ralentie à mesure que la concentration en sulfate augmente (cf. : Figure 45).

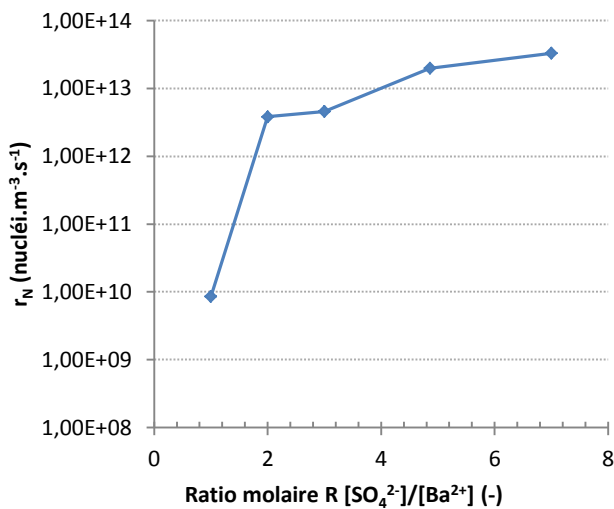


Figure 44 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction du ratio molaire  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$

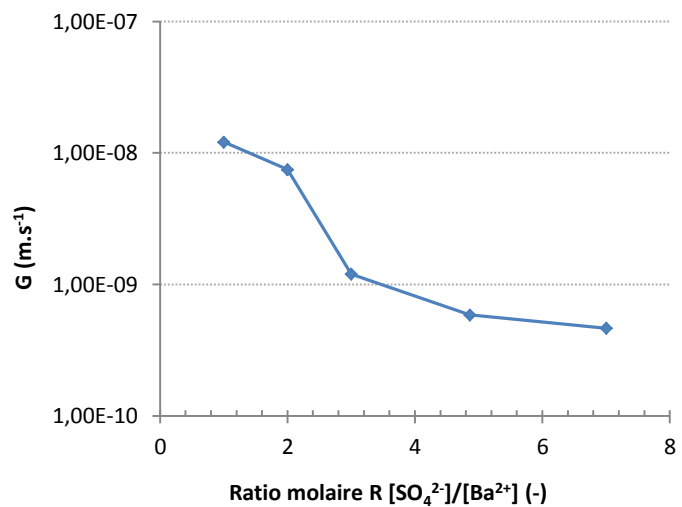


Figure 45 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction du ratio molaire  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$

Ces expériences confirment donc la forte influence de la concentration des ions sulfate sur la cinétique de croissance cristalline : les ions sulfate freinent la croissance cristalline des cristaux de sulfate de baryum. L'inhibition de la croissance par les ions sulfate entraîne une augmentation exponentielle de la nucléation. Sur la Figure 45, on constate également une diminution d'un facteur 10 pour la vitesse de croissance lorsque  $R$  passe de 2 à 3. Ce saut se retrouve aussi sur la taille moyenne des cristaux élémentaires qui passe de  $17\ \mu\text{m}$  lorsque  $R=2$  à  $3\ \mu\text{m}$  pour  $R=3$  (cf. : Figure 43). Lorsque le ratio molaire est supérieur à 4,86, les vitesses de nucléation et de croissance semblent atteindre un palier.

#### 2.4. Influence du temps de passage à concentration en sulfate constante

Afin de faire varier uniquement la sursaturation, l'influence du temps de passage est étudiée en maintenant la concentration en ions sulfate constante. Les concentrations en sulfate et en baryum étant fixes pour chaque expérience, la variation du temps de passage influe directement sur la sursaturation. En effet, lorsque le temps de passage augmente, les débits sont plus faibles et donc la sursaturation diminue. Si notre hypothèse est validée, les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline devraient diminuer lorsque la sursaturation diminue.



La concentration en sulfate de baryum est fixée à  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$  et le ratio molaire R est fixé à 4,86. Les valeurs de temps de passage étudiées sont :  $\tau = 4,25 \text{ min}$  ;  $10 \text{ min}$  ;  $20 \text{ min}$  et  $40 \text{ min}$ .

Afin de déterminer les débits pour chaque essai, le système d'équations (47) suivant a été résolu : les concentrations en sulfate  $[\text{SO}_4^{2-}]$  et en baryum  $[\text{Ba}^{2+}]$ , le temps de passage  $\tau$ , et le ratio molaire sulfate/baryum R sont connus.

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{Q_{\text{effluent}} [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{effluent}}}{Q_{\text{réactif}} [\text{Ba}^{2+}]_{\text{réactif}}} = 4,86 \\ \tau = \frac{V}{Q_{\text{sortie}}} \\ Q_{\text{sortie}} = Q_{\text{effluent}} + Q_{\text{réactif}} \end{array} \right. \quad (47)$$

L'influence du temps de passage sur la granulométrie des agglomérats et des cristaux élémentaires est présentée en Annexe 16. La Figure 46 montre que la taille moyenne des agglomérats est du même ordre de grandeur pour la gamme de temps de passage étudiée : la taille moyenne des agglomérats est d'environ  $50 \mu\text{m}$ . Concernant les cristaux élémentaires, on peut observer une augmentation faible de leur taille moyenne sur la Figure 47 : la taille moyenne des cristaux élémentaires passe de  $16 \mu\text{m}$  lorsque  $\tau \leq 10 \text{ min}$  à  $20 \mu\text{m}$  lorsque  $\tau \geq 20 \text{ min}$ .

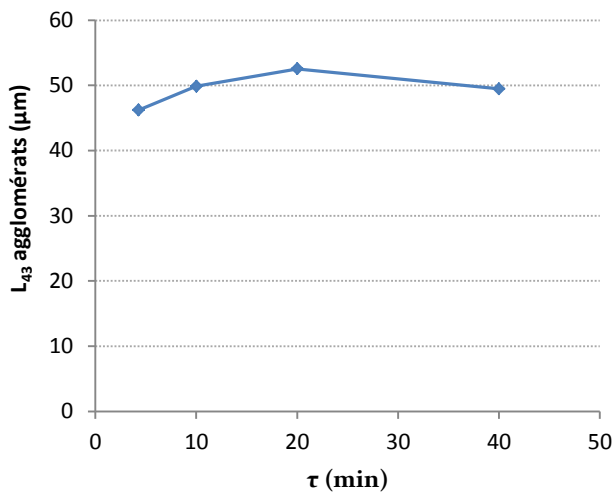


Figure 46 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction de  $\tau$

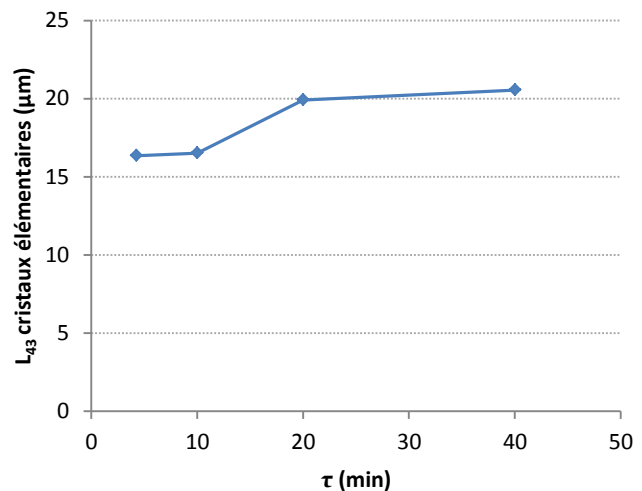


Figure 47 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction de  $\tau$

Des images ont été réalisées avec le MEB environnemental pour chacune des expériences afin de déterminer le facteur de forme volumique  $\phi_v$ , et ensuite calculer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Les photos MEB sont présentées en Annexe 17. La morphologie des cristaux est considérée comme identique à celle obtenue pour l'expérience  $C_c=1,00 \text{ g.L}^{-1}$  et  $\tau=10 \text{ min}$ . Le calcul du facteur de forme volumique  $\phi_v$  est donc celui détaillé en Annexe 12 pour la concentration en sulfate de baryum  $C_c=1,00 \text{ g.L}^{-1}$  : la valeur de  $\phi_v$  calculée est  $0,00243$ .

Les valeurs des vitesses de nucléation  $r_N$  et de croissance cristalline  $G$  en fonction du temps de passage sont présentées sur les Figure 48 et Figure 49. Les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline diminuent avec le temps de passage, conformément aux résultats attendus. La concentration en ions sulfate étant fixée pour tous les essais, la diminution des vitesses de nucléation et de croissance est seulement due à la diminution de la sursaturation lorsque le temps de passage augmente. Ceci est conforme au modèle de coprécipitation (Pacary, 2008).

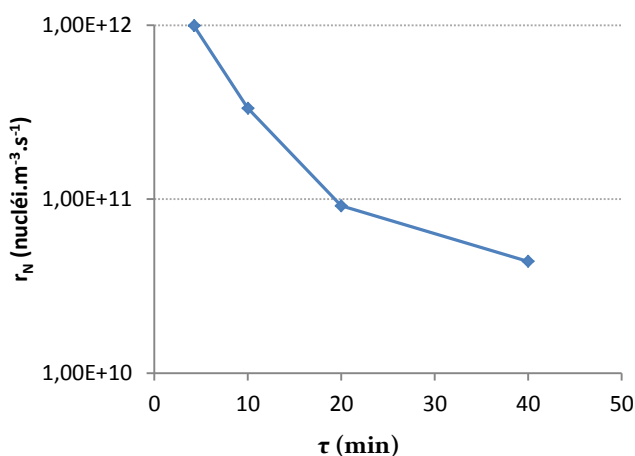


Figure 48 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction du temps de passage  $\tau$

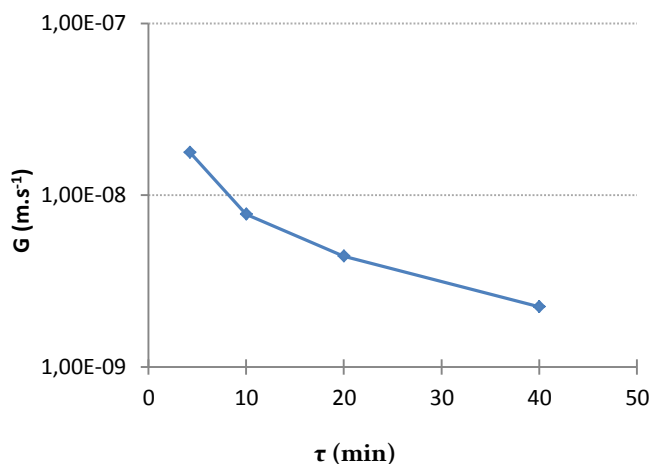
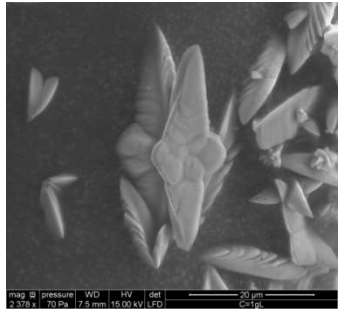
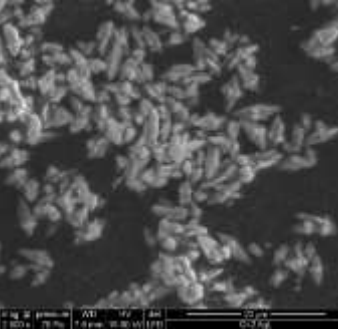
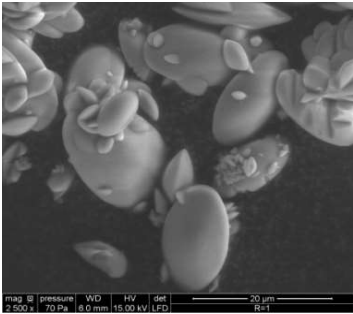
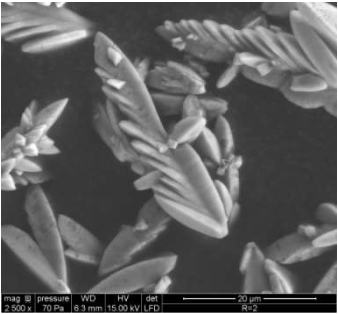
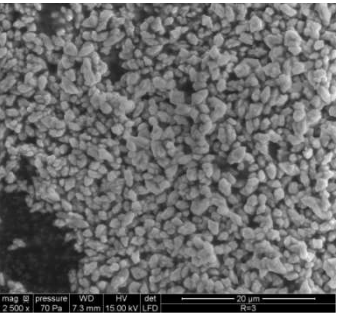
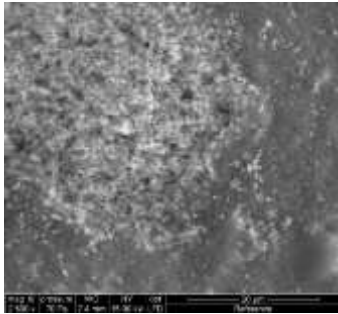
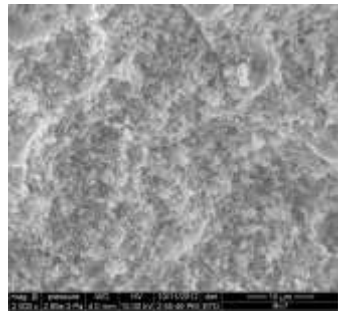


Figure 49 : Evolution de la vitesse de croissance en fonction du temps de passage  $\tau$

## 2.5. Bilan sur l'étude cinétique en réacteur continu

La vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur les cinétiques de nucléation et de croissance du sulfate de baryum. Cela nous permet de déterminer les mécanismes de croissance et de nucléation dans nos conditions expérimentales en milieu salin  $\text{NaNO}_3$  0,5M. Le mécanisme d'intégration dans le réseau cristallin est le processus limitant la croissance cristalline : la croissance se déroule donc en régime d'intégration dit aussi « régime chimique ». Concernant le phénomène de nucléation, le mécanisme de nucléation secondaire n'est pas prépondérant, car il serait directement impacté par la puissance dissipée par agitation. Une comparaison avec la loi cinétique d'Aoun (Aoun et al., 1996) nous permet d'affirmer que la nucléation primaire homogène est négligeable dans nos conditions opératoires. Le mécanisme le plus probable est donc celui de la nucléation primaire hétérogène.

L'étude de l'influence de la concentration en sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  sur les cinétiques de nucléation  $r_N$  et de croissance  $G$  a mis en évidence un phénomène contraire aux lois cinétiques de précipitation :  $r_N$  et  $G$  ne varient pas dans le même sens lorsque la concentration en  $\text{BaSO}_4$  augmente. Nous avons alors supposé que la concentration en ions sulfate freinait la vitesse de croissance cristalline. Afin de valider cette hypothèse, l'influence du ratio molaire sulfate/baryum a été étudiée. La stratégie a consisté à faire varier uniquement la concentration en sulfate en maintenant la concentration en baryum constante. Les résultats de ces expériences confirment bien que la concentration en sulfate freine la vitesse de croissance. Ceci a également été vérifié par les images MEB des cristaux obtenus en fin d'expérience. Le Tableau 11 met en évidence l'influence des ions sulfate sur la taille moyenne et la morphologie des cristaux. Plus la concentration en ions sulfate augmente, plus la taille des cristaux diminue de manière significative.

	R=1	R=2	R=3	R=4,86	R=7
$C_c=1,00 \text{ g/L}$					16,52 $\mu\text{m}$
$C_c=2,50 \text{ g/L}$					5,01 $\mu\text{m}$
$C_c=4,49 \text{ g/L}$					
	27,82 $\mu\text{m}$	17,02 $\mu\text{m}$	2,87 $\mu\text{m}$	1,21 $\mu\text{m}$	0,98 $\mu\text{m}$

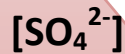


Tableau 11 : Photos MEB environnemental pour les expériences étudiant l'influence de la concentration en sulfate de baryum  $C_c$  (en colonne) et du ratio molaire  $R=\text{sulfate/baryum}$  (en ligne) – Même échelle utilisée pour l'ensemble des photos MEB

Taille moyenne des cristaux

### 3. TRAITEMENT MATHEMATIQUE DES DONNEES CINETIQUES EXPERIMENTALES CONCERNANT LA PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM

Cette partie a pour objectif de traiter l'ensemble des données cinétiques obtenues en vue de les incorporer au modèle de coprécipitation. L'enjeu final est de pouvoir comparer le procédé continu classique utilisé industriellement à La Hague au procédé continu innovant : le réacteur/décanteur faisant l'objet de ce travail de thèse. Une loi cinétique est donc déterminée pour chacun des procédés en milieu  $\text{NaNO}_3$  0,5M. Puis, ces lois seront incorporées aux modèles de coprécipitation en réacteur continu classique d'une part, et en réacteur/décanteur continu d'autre part.

Pour les deux types de procédé, on peut exprimer les vitesses de nucléation  $r_N$  et de croissance cristalline  $G$  en fonction de la sursaturation absolue  $s$  selon les équations (48) et (49) :

$$r_N = k_N s^n \quad (48)$$

$$G = k_g s^g \quad (49)$$

Comme nous l'avons vu, il est extrêmement difficile de déterminer la sursaturation en réacteur continu. Pour cette raison, il est devenu assez courant d'exprimer la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse de croissance cristalline. L'équation (49) donne ainsi :

$$s = \left( \frac{G}{k_g} \right)^{1/g} \quad (50)$$

et :

$$r_N = \frac{k_N}{(k_g)^{n/g}} G^{n/g} = K G^{n/g} \quad \text{où } K = \frac{k_N}{(k_g)^{n/g}} \quad (51)$$

Les exposants  $n$  et  $g$  sont des nombres positifs (de plus, en général  $n > g$ ), donc  $n/g$  doit être positif (et généralement,  $n/g > 1$ ).

#### 3.1. En réacteur continu classique

##### 3.1.1. Expériences à temps de passage constant

La Figure 50 représente la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline pour différentes concentrations en sulfate et pour un temps de passage constant de 10 minutes. Les données expérimentales utilisées correspondent à celles des parties 2.2 et 2.3 où l'influence de la concentration en sulfate de baryum et du ratio molaire sulfate/baryum a été étudiée. Les résultats expérimentaux obtenus donnent une valeur de  $n/g$  fortement négative, ce qui montre une forte influence de la concentration des ions sulfate sur les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum. Ce phénomène a déjà été observé durant les travaux de thèse de Planteur (Planteur, 2013) où les ions sulfate bloquaient la croissance cristalline du peroxyde d'uranium  $\text{UO}_4$ .

Dans notre cas, cela peut s'expliquer par une forte influence des ions sulfate sur le potentiel Zêta (Kucher et al., 2006) (cf. : partie 4.1.2. du chapitre II) et sur la double couche électrique. Les ions sulfate freinent ainsi l'intégration dans le réseau cristallin, et donc la croissance cristalline.

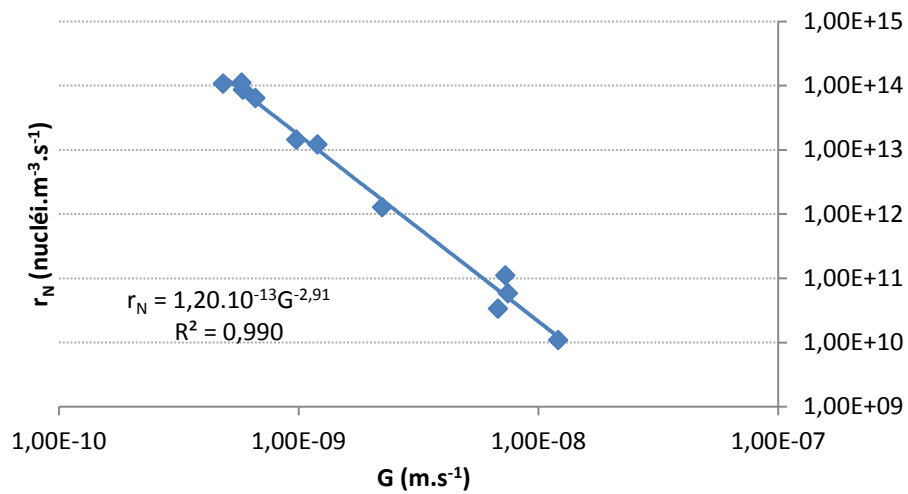


Figure 50 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline correspondante pour différentes concentrations en sulfate et un temps de passage constant  $\tau=10\text{min}$

Afin de s'affranchir de ce phénomène de « freinage » de la croissance par les ions sulfate, la stratégie consiste à traiter des expériences menées à concentration en sulfate constante.

### 3.1.2. Expériences à concentration constante en ions sulfate

Des expériences ont été menées à concentration en sulfate constante, mais avec des temps de passage différents afin de faire varier uniquement la sursaturation (cf. : partie 2.4). La Figure 51 présente la variation de la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline pour différents temps de passage.

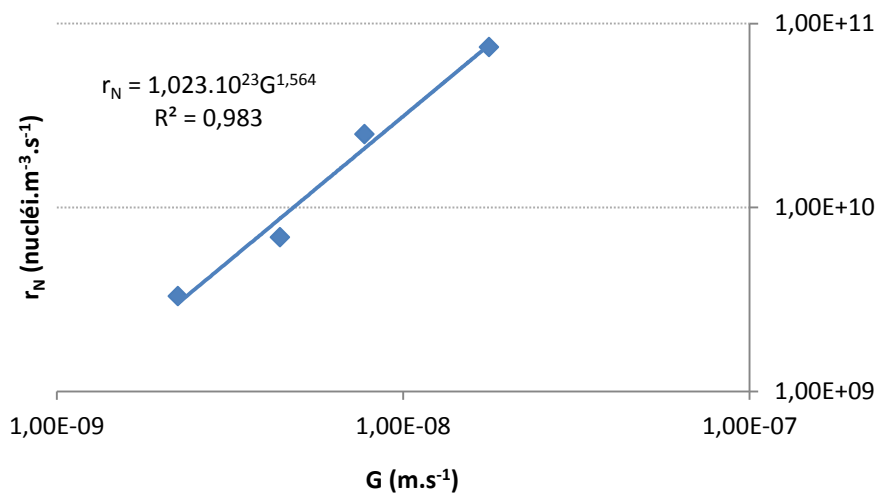


Figure 51 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline correspondante pour différents temps de passage et une concentration constante en ions sulfate de 0,0165 mol/L

Ce graphe donne une loi puissance exprimant la vitesse de nucléation  $r_N$  en fonction de la vitesse de croissance  $G$  avec un coefficient de corrélation très satisfaisant :

$$r_N = 1,023 \cdot 10^{23} G^{1,564} \quad (52)$$

Maintenant, on fait l'hypothèse que pour toutes les concentrations en sulfate, l'exposant  $n/g$  a la même valeur. Basé sur cette hypothèse, on peut écrire la relation (53) suivante :

$$K = \frac{k_N}{(k_g)^{n/g}} = \frac{r_N}{G^{n/g}} = f([SO_4^{2-}]) \quad (53)$$

En retraitant les données expérimentales de la Figure 50 pour différentes concentrations en sulfate, la fonction expérimentale  $K = f([SO_4^{2-}])$  est obtenue et tracée sur la Figure 52. Une expression semi-empirique d'adsorption avec saturation de surface du type (54) est alors déterminée (Frikha et al., 2005) :

$$\ln K = \ln K_\infty - \frac{\ln K_\infty - \ln K_0}{1 + a[SO_4^{2-}]^b} \quad (54)$$

La régression non linéaire donne :  $\ln K_0 = 52,15$ ,  $\ln K_\infty = 66,54$ ,  $a = 1,40 \cdot 10^4$  et  $b = 2,83$  avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0,964$ . En utilisant ces valeurs, on obtient donc :

$$K = 7,83 \cdot 10^{28} \exp\left(-\frac{14,39}{1 + 1,40 \cdot 10^4 [SO_4^{2-}]^{2,83}}\right) \quad (55)$$

avec  $[SO_4^{2-}]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $K$  en unité SI.

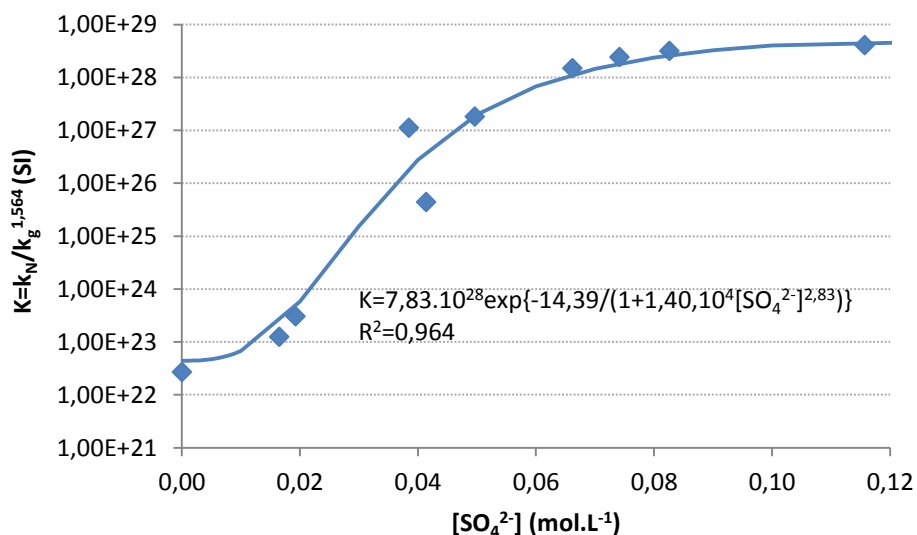


Figure 52 : Variation de la constante cinétique  $K$  en fonction de la concentration en ions sulfate – Corrélation semi-empirique de type adsorption avec saturation de surface (Frikha et al., 2005)

### 3.1.3. Validation du modèle avec l'ensemble des expériences

Dans le cas du réacteur continu parfaitement mélangé, la concentration en sulfate de baryum  $C_c$  (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) s'exprime selon l'équation (56) :

$$C_c = 6\phi_v\rho_c \frac{r_N}{G} (G\tau)^4 \quad (56)$$

En substituant  $r_N$  selon l'équation (51), cela donne :

$$C_c = 6\phi_v\rho_c KG^{3+n/g} \tau^4 \quad (57)$$

D'où :

$$G = \left( \frac{C_c}{6\phi_v\rho_c K \tau^4} \right)^{1/(3+n/g)} \quad (58)$$

La taille moyenne des cristaux élémentaires  $L_{43}$  s'exprime de la manière suivante :

$$L_{43} = 4G\tau = 4 \cdot \left( \frac{C_c}{6\phi_v\rho_c K} \right)^{1/(3+n/g)} \cdot \tau^{\frac{n/g-1}{n/g+3}} \quad (59)$$

Dans le cas du réacteur continu parfaitement mélangé, on a  $n/g = 1,564$  d'après l'équation (52), donc la formule (59) prend la forme suivante :

$$L_{43} = 4G\tau = 4 \cdot \left( \frac{C_c}{6\phi_v\rho_c K} \right)^{0,219} \cdot \tau^{0,124} \quad (60)$$

où  $C_c$  est en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et où la constante  $K$  est calculée selon la formule (55).

La concentration en solide  $C_c$  et la concentration en sulfate  $[\text{SO}_4^{2-}]$  dans le réacteur sont respectivement :

$$C_c = [\text{Ba}^{2+}]_0 \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]_0 - [\text{Ba}^{2+}]_0 \quad (61)$$

où  $[\text{Ba}^{2+}]_0$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]_0$  sont les concentrations initiales (d'entrée) après mélange et avant précipitation.

L'équation (60) associée aux formules (55) et (61) exprime la variation de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction de tous les paramètres de procédé en réacteur continu classique. La Figure 53 montre la comparaison entre les tailles moyennes expérimentales fournies par le granulomètre laser et les tailles moyennes calculées selon la formule (60). Pour cette figure, l'ensemble des données expérimentales obtenues dans la partie 2. (cf. : parties 2.2, 2.3 et 2.4) a été traité. Un très bon accord entre le modèle et les expériences est obtenu avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,98$ .

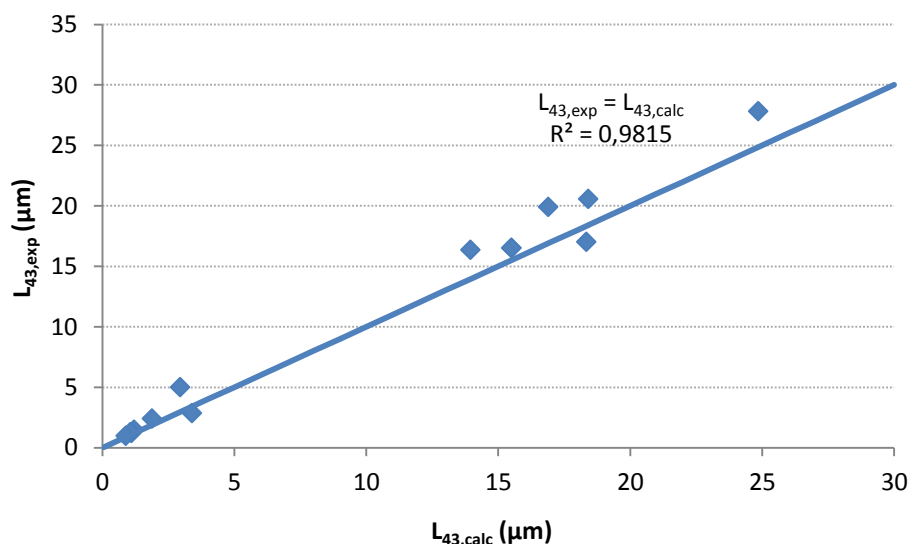


Figure 53 : Comparaison entre les tailles moyennes des cristaux élémentaires de sulfate de baryum obtenues expérimentalement par granulométrie laser (en ordonnée) et calculées à partir de l'équation (60) (en abscisse) en réacteur continu classique

### 3.2. En réacteur/décanteur continu

Afin de comparer le procédé réacteur/décanteur continu au réacteur continu classique, les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont également été déterminées en réacteur/décanteur. La même méthode qu'en réacteur continu classique a été utilisée (cf. : partie 3.1) après avoir été testée avec succès. Moins d'expériences qu'en réacteur continu classique ont été menées car les essais sont très lourds à mener : environ 200 L d'effluent sont générés pour chaque essai.

Les conditions de référence simulant les conditions industrielles de La Hague sont mises en œuvre. L'influence du temps de passage à concentration constante en ions sulfate a d'abord été étudiée afin de faire varier uniquement la sursaturation. Puis la quantité de réactif mis en œuvre par rapport au traitement de référence a été variée, en modifiant ainsi la concentration en ions sulfate. Dans cette partie, on s'intéresse seulement aux données cinétiques : valeurs des vitesses de nucléation  $r_N$  et de croissance cristalline  $G$  obtenues en réacteur/décanteur.

La Figure 54 montre l'influence du temps de passage sur les cinétiques de nucléation et de croissance en réacteur/décanteur continu. Comme pour le réacteur continu classique (cf. : partie 2.4.), l'augmentation du temps de passage a pour conséquence une diminution de la sursaturation. Cela engendre donc une diminution simultanée de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance. En réacteur/décanteur, la sursaturation est bien plus faible qu'en réacteur continu classique à cause de la forte concentration en sulfate de baryum dans le réacteur. En effet, la concentration en sulfate de baryum est très élevée dans le réacteur/décanteur, elle atteint  $180 \text{ g.L}^{-1}$  alors qu'elle n'est que de  $4,49 \text{ g.L}^{-1}$  en réacteur continu classique. La sursaturation plus faible en réacteur/décanteur explique donc des valeurs de vitesse de croissance  $G$  beaucoup plus faibles :  $G \approx 6.10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$  en réacteur continu classique, tandis que  $G \approx 2.10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$  en réacteur/décanteur pour les conditions de référence. La vitesse de nucléation est légèrement plus faible en réacteur/décanteur, mais du même ordre de grandeur ( $\approx 10^{13} \text{ nucléi.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ), toujours dans les conditions de référence.



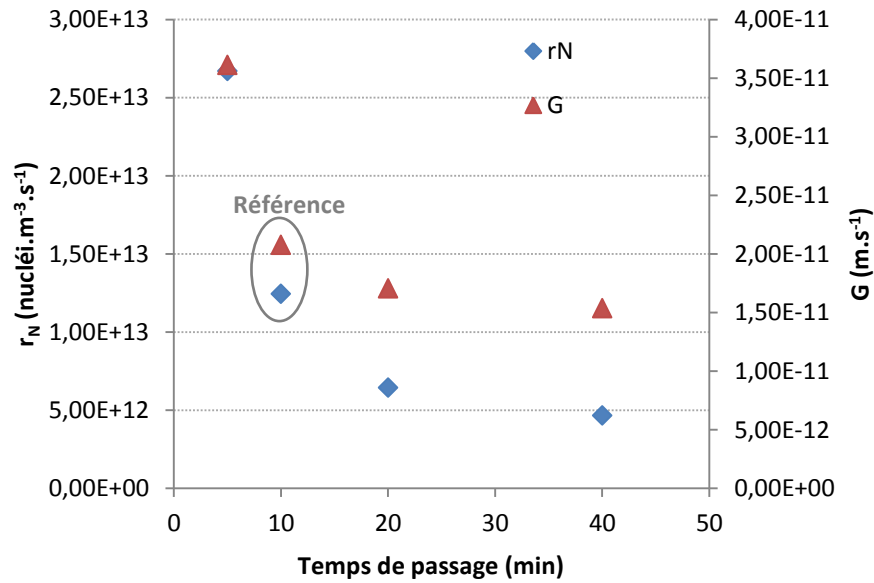


Figure 54 : Influence du temps de passage sur la vitesse de nucléation  $r_N$  et sur la vitesse de croissance cristalline  $G$  en réacteur/décanteur continu

La Figure 55 montre l'influence de la fraction de réactifs mis en jeu par rapport au traitement de référence sur les cinétiques de nucléation et de croissance en réacteur/décanteur continu. La cinétique de nucléation reste constante :  $r_N \approx 1,30.10^{13} \text{ nucléi.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . La vitesse de croissance diminue lorsque la quantité de réactifs mis en jeu augmente, ce qui s'explique par l'augmentation de la concentration en ions sulfate en sortie du réacteur/décanteur. Le même phénomène qu'en réacteur continu classique est observé dès que la concentration en ions sulfate est augmentée.

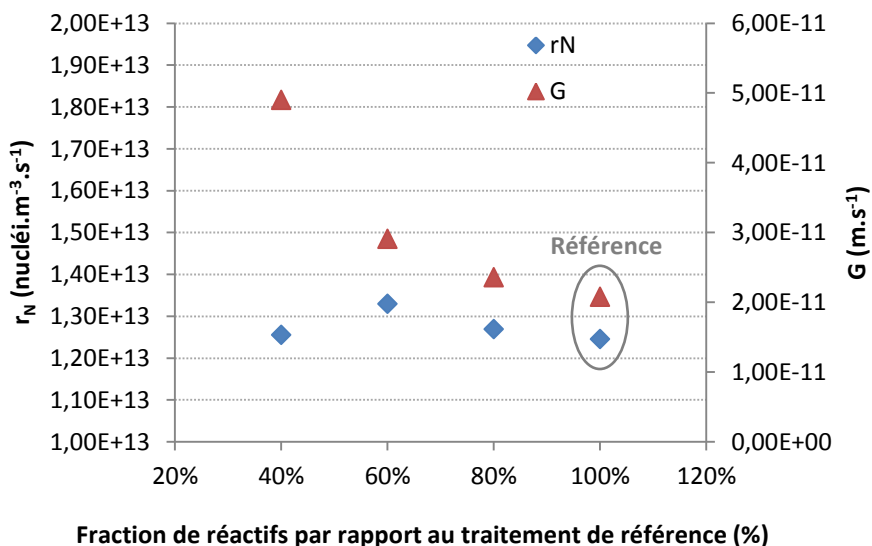
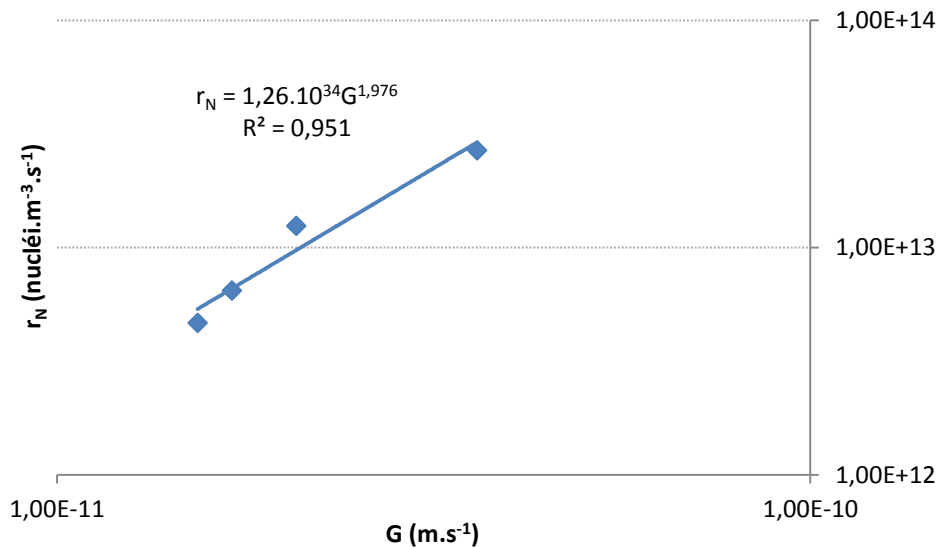


Figure 55 : Influence de la fraction de réactifs mis en jeu par rapport au traitement de référence sur les cinétiques de nucléation et de croissance du sulfate de baryum en réacteur/décanteur continu

### 3.2.1. Expériences à concentration constante en ions sulfate

En utilisant le même raisonnement que dans la partie 3.1.2 en réacteur continu classique, la vitesse de nucléation  $r_N$  est tracée en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline  $G$  pour différents temps de passage et une concentration constante en ions sulfate de 0,0742 mol/L. La Figure 56 montre que  $r_N$  est liée à  $G$  par une loi puissance d'ordre  $n/g = 1,976$  avec un coefficient de corrélation satisfaisant  $R^2=0,95$  :

$$r_N = 1,26 \cdot 10^{34} G^{1,976} \quad (62)$$



**Figure 56 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction de la vitesse linéaire de croissance cristalline correspondante pour différents temps de passage et une concentration constante en ions sulfate de 0,0742 mol/L**

Comme précédemment, on cherche à déterminer la fonction expérimentale  $K$  en fonction de la concentration en ions sulfate  $[SO_4^{2-}]$ . Pour cela, on suppose que pour toutes les concentrations en sulfate, l'exposant  $n/g$  a la même valeur :  $n/g = 1,976$ . A partir de nos données expérimentales, la constante cinétique  $K$  est calculée pour chaque concentration en sulfate. La Figure 57 représente la fonction expérimentale  $K = f([SO_4^{2-}])$ . Les données expérimentales sont parfaitement corrélées par la loi polynomiale du second degré suivante :

$$K = -2,00 \cdot 10^{37} [SO_4^{2-}]^2 + 2,43 \cdot 10^{36} [SO_4^{2-}] - 5,38 \cdot 10^{34} \quad (63)$$

avec  $[SO_4^{2-}]$  en mol.L<sup>-1</sup> et  $K$  en unité SI.

Il est à noter que l'expérience avec la concentration en sulfate la plus basse de  $3,01 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> a été refaite afin de s'assurer de la tendance observée sur la Figure 57. Il serait désormais nécessaire de faire des expériences à concentration en sulfate intermédiaire entre  $3,01 \cdot 10^{-2}$  et  $7,42 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> afin de valider la loi polynômiale empirique (63).

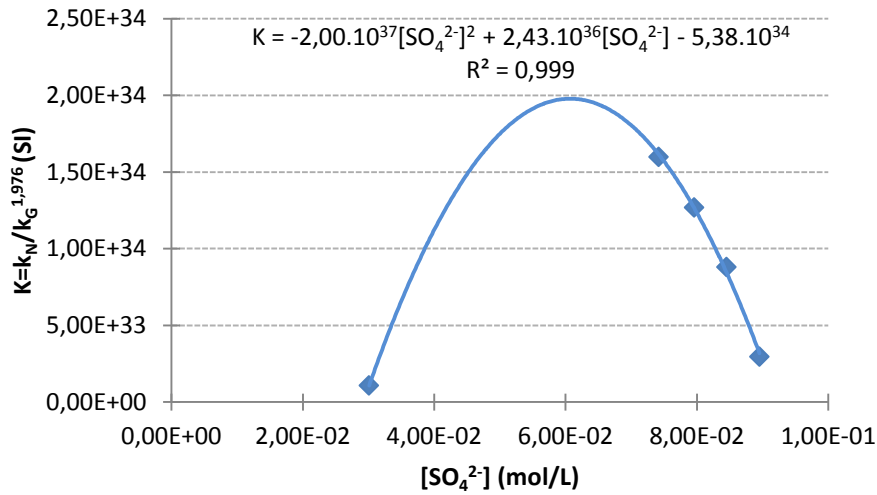


Figure 57 : Variation de la constante cinétique K en fonction de la concentration en ions sulfate – Corrélation empirique polynômiale du second degré

### 3.2.2. Validation du modèle avec l'ensemble des expériences

Dans le cas du réacteur/décanteur continu, on a :

$$C_c = 6\phi_v \rho_c \frac{r_N}{G} (\lambda G \tau)^4 \quad (64)$$

En substituant  $r_N$  selon l'équation (51) identique pour les deux types de procédé, cela donne :

$$C_c = 6\phi_v \rho_c K G^{3+n/g} \lambda^4 \tau^4 \quad (65)$$

D'où :

$$G = \left( \frac{C_c}{6\phi_v \rho_c K (\lambda \tau)^4} \right)^{1/(3+n/g)} \quad (66)$$

La taille moyenne  $L_{43}$  des cristaux élémentaires s'exprime selon l'équation suivante :

$$L_{43} = 4\lambda G \tau = 4 \left( \frac{C_c}{6\phi_v \rho_c K} \right)^{1/(3+n/g)} \cdot (\lambda \tau)^{\frac{n/g-1}{n/g+3}} \quad (67)$$

Dans le cas du réacteur/décanteur,  $n/g = 1,976$  donc la formule (67) s'écrit :

$$L_{43} = 4\lambda G \tau = 4 \cdot \left( \frac{C_c}{6\phi_v \rho_c K} \right)^{0,201} \cdot (\lambda \tau)^{0,196} \quad (68)$$

où  $C_c$  est en  $\text{kg m}^{-3}$  et où la constante K est calculée selon la formule (63).

La concentration en solide et la concentration en sulfate dans le réacteur/décanteur continu sont déterminées de la même manière qu'en réacteur continu classique selon les formules (61). L'équation (68) associée aux formules (61) et (63) exprime la variation de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction de tous les paramètres de procédé en réacteur/décanteur. La Figure 58 montre la comparaison entre les tailles moyennes expérimentales fournies par le granulomètre laser et les tailles moyennes calculées selon la formule (68). Pour le calcul des tailles moyennes, un paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda=20$  est utilisé ; celui-ci a été estimé en faisant le ratio des concentrations en solide dans chacun des procédés : réacteur/décanteur continu et réacteur continu classique (Flouret et al., 2012). Un accord satisfaisant entre le modèle et les expériences est obtenu avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,95$ .

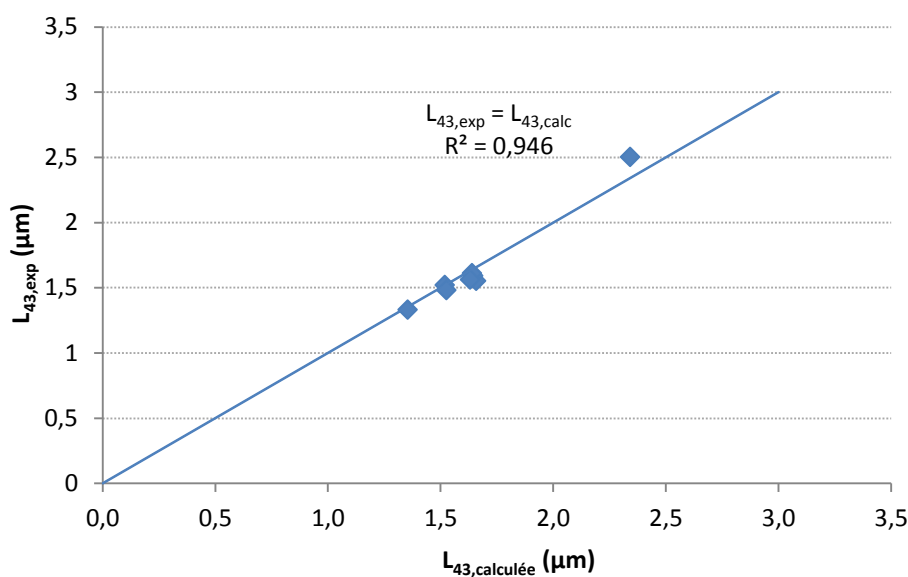


Figure 58 : Comparaison entre les tailles moyennes des cristaux élémentaires de sulfate de baryum obtenues expérimentalement par granulométrie laser (en ordonnée) et calculées à partir de l'équation (68) (en abscisse) en réacteur/décanteur continu

### 3.3. Bilan

Le traitement mathématique des données cinétiques a permis d'obtenir une loi cinétique pour chacun des procédés continus étudiés : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu.

En réacteur continu classique :  $r_N = KG^{1,564}$  avec  $K = 7,83 \cdot 10^{28} \exp\left(-\frac{14,39}{1 + 1,40 \cdot 10^4 [SO_4^{2-}]^{2,83}}\right)$

En réacteur/décanteur :  $r_N = KG^{1,976}$  avec  $K = -2,00 \cdot 10^{37} [SO_4^{2-}]^2 + 2,43 \cdot 10^{36} [SO_4^{2-}] - 5,38 \cdot 10^{34}$

Les cinétiques sont différentes pour ces deux types de procédé car le réacteur/décanteur couvre une zone de sursaturation extrêmement faible, due à la très forte concentration en sulfate de baryum. Les ions sulfate ont une très forte influence sur les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum en milieu  $NaNO_3$  0,5M quel que soit le type de procédé. Il est donc indispensable de corréliser les données cinétiques en fonction de la concentration en ions sulfate.

#### 4. REFERENCES

Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1996. Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? *Chemical Engineering Science* 51, 2449-2458.

Bromley, L.A., 1973. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *Aiche Journal* 19, 313-320.

Flouret, J., Barré, Y., Muhr, H., Plasari, E., 2012. Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes. *Chemical Engineering Science* 77, 176-183.

Frikha, N., Sellami, J., Muhr, H., Plasari, E., 2005. Study on the influence of citrate ion concentration and non stoichiometric ratio on the crystal growth kinetics of calcium carbonate (calcite), *Proceedings of the 16th International Symposium on Industrial Crystallization, Vol.1*, 73-78. VDI Verlag GmbH, Düsseldorf.

Ibrahim, S., Nienow, A.W., 1996. Particle suspension in the turbulent regime: The effect of impeller type and impeller/vessel configuration. *Chemical Engineering Research & Design* 74, 679-688.

Kucher, M., Babic, D., Kind, M., 2006. Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 45, 900-907.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation: de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Planteur, S., 2013. Etude thermodynamique et cinétique de la nucléation primaire et de la croissance cristalline en vue de la modélisation de la précipitation du peroxyde d'uranium en lit fluidisé, Thèse de l'Université de Lorraine, France.

Zwietering, T.N., 1958. Suspending of solid particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science* 8, 244-253.



## **CHAPITRE V : COMPARAISON PAR MODELISATION DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU**

Ce chapitre a pour objectif de comparer par modélisation le réacteur/décanteur continu au réacteur continu classique actuellement mis en œuvre à l'usine de retraitement du combustible de La Hague. L'enjeu du modèle de coprécipitation consiste à prendre en compte les caractéristiques des précipités de sulfate de baryum formés sur la quantité de strontium coprécipité. L'objectif de la modélisation est de prédire les résultats expérimentaux et de réduire ainsi le nombre d'essais sur le pilote réacteur/décanteur. En effet, les essais en réacteur/décanteur sont particulièrement lourds à mener en termes de gestion des effluents : environ 200 L d'effluents sont générés pour chaque essai.

A partir du formalisme du bilan de population, un modèle a été élaboré permettant de décrire le phénomène de coprécipitation en prenant en compte les caractéristiques des cristaux formés (Pacary et al., 2008). Le modèle a ensuite été appliqué au réacteur semi-fermé (type STEL Marcoule) et réacteur continu (type STE3 La Hague). Ce modèle est robuste et permet d'identifier qualitativement l'influence des différents paramètres de procédé sur l'efficacité de décontamination des effluents en strontium (cf. : partie 4.2.3. du Chapitre II). La principale limite de ce modèle est l'utilisation des cinétiques de nucléation et de croissance d'Aoun (Aoun et al., 1996) qui ne sont pas adaptées dans nos conditions expérimentales : milieu salin  $\text{NaNO}_3$  0,5M avec excès de sulfate. L'intérêt de ce travail de thèse est d'améliorer le modèle de coprécipitation existant en incorporant les lois cinétiques déterminées dans le Chapitre IV.

Dans ce chapitre, le modèle de coprécipitation est tout d'abord appliqué au cas du réacteur/décanteur continu. Un rappel est également fait dans le cas du réacteur continu classique. Une approche semi-qualitative est ensuite menée afin de comparer les deux types de procédé et de montrer les avantages du réacteur/décanteur continu par rapport au réacteur continu classique. Puis, les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline sont incorporées au modèle afin de simuler plus finement le traitement par coprécipitation dans chacune des deux configurations de traitement. Les simulations sont validées avec des résultats expérimentaux pour chaque type de procédé : réacteur continu classique d'une part, et réacteur/décanteur continu d'autre part.

### **1. ELABORATION DU MODELE DE COPRECIPITATION**

Le modèle de coprécipitation suppose que le radioélément est attiré vers la surface du cristal par un phénomène d'adsorption, puis qu'une fois à l'interface solide/liquide, le radioélément est incorporé par les apports de matière successifs à l'interface du cristal en croissance. La modélisation du phénomène de coprécipitation est décrite de manière détaillée dans la partie 4.2. du Chapitre II.

Le modèle est appliqué au procédé réacteur/décanteur continu dans un premier temps : l'ensemble du raisonnement et les équations associées sont présentés. Concernant le procédé continu classique, seules les expressions finales du modèle issues des travaux de Pacary (Pacary, 2008) sont rappelées.

### 1.1. En réacteur/décanteur continu

Afin de prédire l'influence des paramètres de procédé sur la décontamination et optimiser le procédé de coprécipitation en réacteur/décanteur continu, un modèle a été élaboré. Ce modèle s'appuie sur le formalisme du bilan de population et complète la modélisation déjà réalisée par Pacary (Pacary et al., 2008) en réacteur continu et semi-fermé. La Figure 59 présente le schéma de principe du réacteur/décanteur continu. Le débit entrant dans le réacteur/décanteur  $Q$  est divisé en deux flux sortants : le débit de boues  $q$  et le débit de liquide clair  $Q-q$ . Le terme  $\Psi_S(L)$  représente la distribution de taille en nombre des particules dans le réacteur, et à la sortie de l'installation. Le volume du réacteur  $V$  est lié au temps de passage par la relation :  $\tau = V/Q$ .

L'efficacité de séparation solide-liquide dépend du paramètre  $\lambda$  défini par le ratio :  $\lambda = Q/q$ .

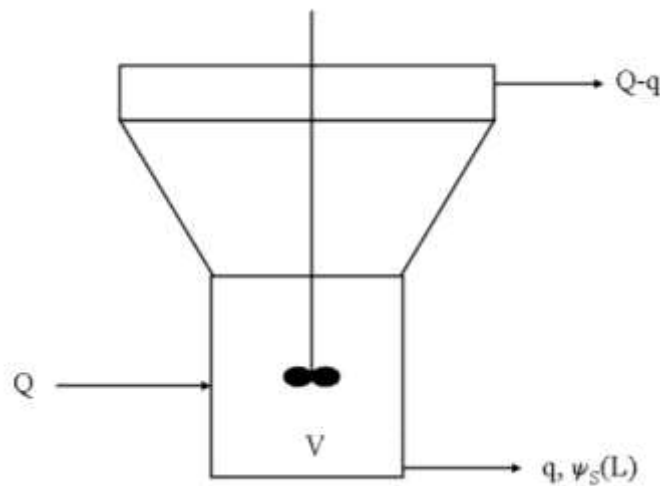


Figure 59 : Schéma de principe du réacteur/décanteur : procédé continu avec classification

#### 1.1.1. Bilan de population

Le bilan de population consiste à exprimer la variation de la distribution de taille en nombre des particules. Les différents termes de ce bilan sont décrits dans la partie 4.2.2. du Chapitre II. Dans ce travail de modélisation, le bilan de population est écrit en supposant que le réacteur fonctionne de manière parfaitement agitée et que le régime stationnaire est atteint. L'agglomération et la brisure sont supposées négligeables, ainsi que la taille des nucléi par rapport à la taille des cristaux. En considérant ces hypothèses, le bilan de population de la fraction de taille variant entre  $L$  et  $L+dL$  s'écrit selon l'expression mathématique suivante :

$$r_N V \delta(L) dL = d[G(L) V \Psi_S(L)] + q \Psi_S(L) dL \quad (69)$$

où  $r_N$  est la vitesse de nucléation,  $G(L)$  la vitesse de croissance et  $\delta(L)$  est la fonction de Dirac.

A partir de l'équation du bilan de population (69) et sachant que toutes les particules présentes dans le réacteur sont formées par nucléation, l'équation différentielle suivante est obtenue :



$$\frac{d[G(L)\Psi_s(L)]}{dL} + \frac{\Psi_s(L)}{\lambda\tau} = r_N\delta(L) \text{ avec la condition limite } \int_0^{\infty} \Psi_s(L)dL = r_N\tau\lambda \quad (70)$$

En intégrant l'équation (70) par rapport à la taille, une expression analytique de la distribution de taille en nombre dans le réacteur/décanteur est obtenue :

$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G(L)} \exp\left(-\frac{1}{\lambda\tau} \int_0^L \frac{dL}{G(L)}\right) \quad (71)$$

### 1.1.2. Facteur de décontamination

La cinétique d'adsorption est généralement lente par rapport à la vitesse de croissance du cristal, donc l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint dans le réacteur/décanteur. Par conséquent, un gradient de concentration à l'interface solide-liquide existe comme le montre la Figure 60. En effet, selon le modèle de Nernst (Nernst, 1891), il existe une couche limite à la surface des cristaux dans laquelle la concentration en trace est plus faible que dans la solution environnante.

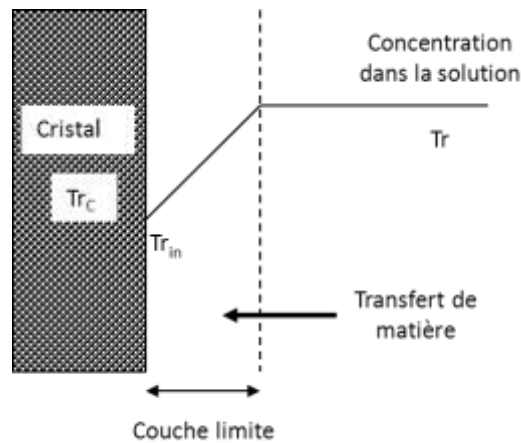


Figure 60 : Représentation schématique de la couche limite à l'interface solide-liquide

Dans ce cas, la loi d'adsorption s'exprime pour chaque cristal en fonction de la concentration dans la couche limite selon la relation suivante :

$$Tr_c = kTr_{in} \quad (72)$$

Où :

$Tr_c$  est la concentration en composé trace au sein des cristaux ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

$Tr_{in}$  est la concentration en composé trace à l'interface solide/liquide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;

$k$  représente une constante globale d'équilibre adimensionnelle égale à :

$$k = k'\tau_s \left( N_A \frac{\rho_c}{M_c} \right)^{1/3} \quad (73)$$

Dans l'équation (73),  $k'$  est la constante d'équilibre de Langmuir (en  $\text{m}^3_{\text{liquide}} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{solide}}$ ),  $\tau_s$  - la tortuosité de surface des cristaux,  $N_A$  - le nombre d'Avogadro,  $\rho_c$  et  $M_c$  - la masse volumique et la masse molaire de la phase adsorbante.

La quantité d'élément trace contenue dans la couche de surface d'une particule de taille  $L$  est obtenue en faisant le bilan de matière entre les instants  $t$  et  $t+dt$  alors que le volume de la particule passe de  $v_c$  à  $v_c+dv_c$ . Ce bilan (74) montre que la quantité de trace incorporée dans le volume  $dv_c$  est égale au flux de transfert du strontium vers la surface du cristal.

$$Tr_c(L)dv_c = k_d(L)\phi_s L^2 (Tr - Tr_{in})dt \quad (74)$$

Le volume de la particule s'écrit:  $v_c = \phi_v L^3$ . En dérivant cette relation par rapport au temps, l'équation (75) est obtenue :

$$\frac{dv_c}{dt} = 3\phi_v L^2 \frac{dL}{dt} = 3\phi_v L^2 G(L) \text{ puisque } G(L) = \frac{dL}{dt} \quad (75)$$

En substituant les équations (72) et (75) au sein de l'équation (74), une expression de la concentration en élément trace dans la couche diffusionnelle des particules de taille  $L$  est obtenue :

$$Tr_{in}(L) = \frac{1}{1 + \frac{3\phi_v k G(L)}{\phi_s k_d(L)}} Tr \quad (76)$$

Pour chaque couche d'épaisseur  $dL$ , la quantité molaire d'élément trace notée ici  $dn_T$  est calculée grâce à l'équation (77). La seconde égalité est obtenue en utilisant la relation (75).

$$dn_T = Tr_c(L)dv_c = 3\phi_v L^2 Tr_c(L)dL \quad (77)$$

En utilisant l'équation (72) et en intégrant l'équation (77) par rapport à la taille  $L$ , la quantité molaire d'élément trace contenue dans un cristal de taille  $L$  est obtenue :

$$n_T(L) = 3\phi_v k \int_0^L Tr_{in}(L') L'^2 dL' \quad (78)$$

La quantité de trace copécipitée peut aussi s'exprimer à partir du bilan de matière global sur le réacteur/décanteur continu selon l'équation (79) :

$$Q(Tr_E - Tr) = q \int_0^\infty n_T(L) \Psi_s(L) dL \quad (79)$$

Où  $Tr_E$  est la concentration initiale en composé trace ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

En remplaçant  $n_T$  par son expression (78) dans l'équation (79), l'expression suivante est obtenue :

$$Q(Tr_E - Tr) = 3q\phi_v k \int_0^\infty \left( \int_0^L Tr_{in}(L') L'^2 dL' \right) \Psi_s(L) dL \quad (80)$$

En insérant l'expression de la concentration à l'interface  $Tr_{in}$  (76) et en utilisant la relation  $\lambda = Q/q$ , l'expression théorique de la concentration en composé trace en sortie du réacteur/décanteur continu est alors obtenue :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + \frac{3\phi_V k}{\lambda} \int_0^\infty \left[ \int_0^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_V k G(L')}{\phi_S k_d(L')}} dL' \right] \cdot \Psi_S(L) dL} \quad (81)$$

Le facteur de décontamination peut ainsi être calculé selon l'expression suivante :

$$FD = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + \frac{3\phi_V k}{\lambda} \int_0^\infty \left[ \int_0^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_V k G(L')}{\phi_S k_d(L')}} dL' \right] \cdot \Psi_S(L) dL \quad (82)$$

De plus, il est intéressant de comparer les valeurs de facteur de décontamination obtenues par rapport à celles que l'on aurait si l'équilibre d'adsorption était atteint. Dans ce cas, le bilan global en élément trace en régime permanent s'écrit :

$$QTr_E = QTr + \phi_V m_3 Tr_C q \quad (83)$$

Où  $m_3$  est le moment d'ordre 3 de la distribution de taille en nombre définie par la relation (71).

Lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, une relation linéaire du même type que l'équation (72) est obtenue entre la concentration en composé trace au sein du cristal  $Tr_C$  et la concentration en solution  $Tr$  :

$$Tr_C = kTr \quad (84)$$

En insérant l'équation (84) traduisant le phénomène de coprécipitation à l'équilibre dans l'équation (83), la concentration en composé trace à la sortie du réacteur/décanteur peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + \frac{k\phi_V m_3}{\lambda}} \quad (85)$$

D'où l'expression du facteur de décontamination à l'équilibre :

$$FD_{eq} = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + \frac{k\phi_V m_3}{\lambda} \quad (86)$$

La décontamination est maximale quand l'équilibre à l'interface solide-liquide est atteint. En effet, la concentration résiduelle en strontium dans la solution est uniquement fonction de la quantité d'adsorbant produit.

## 1.2. En réacteur continu classique

La modélisation en réacteur continu classique a été effectuée par Pacary lors de son travail de thèse (Pacary, 2008). Seules les expressions finales du modèle nous sont utiles et sont donc présentées dans cette partie.

La résolution du bilan de population donne l'expression de la distribution de taille en nombre des cristaux en réacteur continu classique :

$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G(L)} \exp\left(-\frac{1}{\tau} \int_0^L \frac{dL'}{G(L')}\right) \quad (87)$$

L'expression de la concentration en composé trace dans la solution en sortie du réacteur parfaitement agité continu est la suivante :

$$\frac{Tr}{Tr_E} = \frac{1}{1 + 3\phi_v k \int_0^\infty \left[ \int_0^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_v k G(L')}{\phi_s k_d(L')}} dL' \right] \Psi_s(L) dL} \quad (88)$$

D'où l'expression du facteur de décontamination en réacteur continu classique :

$$FD = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + 3\phi_v k \int_0^\infty \left[ \int_0^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_v k G(L')}{\phi_s k_d(L')}} dL' \right] \Psi_s(L) dL \quad (89)$$

Si l'équilibre d'adsorption est atteint, on a :

$$FD_{eq} = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + k\phi_v m_3 \quad (90)$$

## 2. APPROCHE SIMPLIFIEE

A première vue, les expressions obtenues pour les deux types de procédé se ressemblent. La principale différence est liée à la présence du paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda$  dans les expressions caractéristiques du procédé en réacteur/décanteur continu.

Afin de pouvoir expliquer pourquoi le réacteur/décanteur continu permet d'obtenir une meilleure efficacité de décontamination que le réacteur continu classique, un raisonnement mathématique simplifié est mené (Flouret et al., 2012). Dans cette partie, on suppose que la vitesse de croissance  $G$ , le coefficient de transfert  $k_d$  ainsi que la concentration en trace dans la couche diffusionnelle  $Tr_{in}$  sont indépendants de la taille des cristaux afin de pouvoir réaliser les intégrations sur la taille des cristaux. L'objectif est ainsi d'obtenir des expressions mathématiques plus faciles à comparer que dans la partie 1. précédente.

## 2.1. Expressions théoriques simplifiées

La distribution de taille en nombre des particules dans le réacteur/décanteur continu (cf. : équation (71)) s'exprime alors selon la relation suivante :

$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{\lambda G \tau}\right) \quad (91)$$

La concentration en solide de la suspension (en  $\text{kg.m}^{-3}$ ) se calcule en utilisant l'équation suivante :

$$C_c = \phi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 \Psi_s(L) dL = \phi_v \rho_c \frac{r_N}{G} \int_0^{\infty} L^3 \exp\left(-\frac{L}{\lambda G \tau}\right) dL = 6 \phi_v \rho_c \frac{r_N}{G} (\lambda G \tau)^4 \quad (92)$$

Où  $\phi_v$  est le facteur de forme volumique et  $\rho_c$  la masse volumique des particules.

De plus, la taille moyenne des cristaux est obtenue en faisant le rapport du moment d'ordre 4 et du moment d'ordre 3 de la distribution de taille des particules (91) :

$$L_{43} = \frac{\int_0^{\infty} L^4 \Psi_s(L) dL}{\int_0^{\infty} L^3 \Psi_s(L) dL} = 4 \lambda G \tau \quad (93)$$

En considérant ces hypothèses, l'équation (78) de la partie 1.1.2. devient :

$$n_T = \Phi_v L^3 k T r_{in} \quad (94)$$

En remplaçant  $n_T$  par son expression (94), l'équation (79) s'écrit alors :

$$Q(T r_E - T r) = q \phi_v k T r_{in} \int_0^{\infty} L^3 \Psi_s(L) dL \quad (95)$$

La distribution de taille  $\Psi_s(L)$  peut être remplacée par son expression (91), ce qui donne après intégration sur la taille des cristaux :

$$Q(T r_E - T r) = 6 q \phi_v k T r_{in} \frac{r_N}{G} (\lambda G \tau)^4 \quad (96)$$

En utilisant la relation  $\lambda = Q/q$  et en substituant l'équation (76) dans l'équation (96) précédente, on obtient l'expression simplifiée du facteur de décontamination en réacteur/décanteur continu :

$$FD = \frac{T r_E}{T r} = 1 + \frac{6 k \phi_v r_N G^3 \lambda^3 \tau^4}{1 + \frac{3 \phi_v k G}{k_d \phi_s}} \quad (97)$$

En adoptant le même raisonnement, les expressions théoriques simplifiées pour le réacteur continu classique sont obtenues.

Le Tableau 12 compare les distributions de taille en nombre des particules, leur taille moyenne, la concentration solide en suspension ainsi que le facteur de décontamination pour les deux configurations de traitement continu :

- le réacteur continu classique noté MSMPR (« Mixed Suspension Mixed Product Removal ») ;
- le réacteur/décanteur continu noté MSCPR (« Mixed Suspension Classified Product Removal »).

	MSMPR (1)	MSCPR (2)
Distribution de taille en nombre ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\Psi_{s,1}(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)$	$\Psi_{s,2}(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{\lambda G\tau}\right)$
Taille moyenne des cristaux (m)	$L_{43,1} = 4G\tau$	$L_{43,2} = 4\lambda G\tau$
Concentration du solide en suspension ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$C_{c,1} = 6\phi_V \rho_C \frac{r_N}{G} (G\tau)^4$	$C_{c,2} = 6\phi_V \rho_C \frac{r_N}{G} (\lambda G\tau)^4$
Facteur de décontamination (-)	$FD_1 = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + \frac{6k\phi_V r_N G^3 \tau^4}{1 + \frac{3\phi_V kG}{k_d \phi_S}}$	$FD_2 = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + \frac{6k\phi_V r_N G^3 \lambda^3 \tau^4}{1 + \frac{3\phi_V kG}{k_d \phi_S}}$

**Tableau 12 : Comparaison des deux configurations de traitement continu : le réacteur continu classique (MSMPR) et le réacteur/décanteur continu (MSCPR)**

## 2.2. Comparaison du réacteur/décanteur continu et du réacteur continu classique

Les expressions du facteur de décontamination obtenues pour les réacteurs MSMPR et MSCPR présentées dans le Tableau 12 vont être comparées dans deux cas de figure :

- la même sursaturation ;
- le même temps de passage.

Les expériences ont montré que les facteurs de décontamination atteignent des valeurs élevées dans les deux configurations de traitement : entre 60 et 300 (Flouret, 2009; Pacary, 2008). Donc 1 est négligeable devant l'autre terme de l'expression du FD pour chacun des deux réacteurs. Ainsi on obtient les expressions suivantes :

$$FD_1 \approx \frac{6k\phi_V r_{N,1} G_1^3 \tau_1^4}{1 + \frac{3\phi_V kG_1}{k_d \phi_S}} \quad \text{et} \quad FD_2 \approx \frac{6k\phi_V r_{N,2} G_2^3 \lambda^3 \tau_2^4}{1 + \frac{3\phi_V kG_2}{k_d \phi_S}} \quad (98)$$

Les indices 1 et 2 correspondent respectivement au réacteur continu classique MSMPR et au réacteur/décanteur continu MSCPR.

### 2.2.1. Sursaturations identiques

Supposons que la sursaturation est identique dans les deux réacteurs, c'est-à-dire que le rendement de précipitation du sulfate de baryum est le même. Pour la vitesse de nucléation (mécanisme de nucléation primaire hétérogène) et la vitesse de croissance (mécanisme d'intégration), considérons les expressions suivantes couramment utilisées :

$$r_N = k_N s^n \text{ et } G = k_G s^g \quad (99)$$

Où  $s$  est la sursaturation absolue,  $k_N$ ,  $k_G$ ,  $n$  et  $g$  des constantes cinétiques.

Si la sursaturation est supposée identique pour les deux réacteurs, les vitesses de nucléation  $r_N$  et  $G$  sont aussi égales puisqu'elles dépendent uniquement de la sursaturation :

$$r_{N,1} = r_{N,2} \text{ et } G_1 = G_2 \quad (100)$$

Le ratio suivant est alors obtenu :

$$\frac{FD_2}{FD_1} = \lambda^3 \left( \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^4 \quad (101)$$

Cherchons à exprimer le ratio  $\tau_2/\tau_1$  en fonction du paramètre  $\lambda$ . D'après le Tableau 12, le ratio entre les concentrations de solide en suspension dans chacun des réacteurs s'exprime selon l'équation (102).

$$\frac{C_{C,1}}{C_{C,2}} = \left( \frac{\tau_1}{\lambda \tau_2} \right)^4 \quad (102)$$

D'où :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \lambda \left( \frac{C_{C,1}}{C_{C,2}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (103)$$

Le flux de la phase solide sortant du réacteur est le même dans les deux types de configuration, ce qui donne donc l'équation (104) :

$$QC_{C,1} = qC_{C,2} \quad (104)$$

Comme  $\lambda = \frac{Q}{q}$ , l'expression (105) est alors obtenue :

$$\frac{C_{C,2}}{C_{C,1}} = \lambda \quad (105)$$

D'où :

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (106)$$

En substituant l'équation (106) à l'équation (101), une égalité des facteurs de décontamination dans les deux types de procédé est obtenue :

$$\frac{FD_2}{FD_1} = 1 \quad (107)$$

Lorsque la sursaturation est identique au sein des deux réacteurs MSMPR et MSCPR, l'efficacité de décontamination est donc la même. Cependant, comme  $\tau_1 = V_1/Q$  et  $\tau_2 = V_2/Q$ , la relation (106) permet de déduire l'équation suivante comparant les volumes de précipitation de chacun des réacteurs :

$$\frac{V_2}{V_1} = \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (108)$$

Cette relation montre que le volume de la zone de précipitation peut sensiblement être réduit en utilisant le réacteur/décanteur continu. En effet,  $V_1 \gg V_2$  car  $\lambda$  présente des valeurs relativement élevées (de l'ordre de la dizaine). Selon l'équation (105), le paramètre de séparation solide-liquide peut être estimé dans notre cas en utilisant les résultats expérimentaux relatifs à la concentration de solide en suspension dans chacun des réacteurs (Flouret, 2009; Pacary, 2008). Comme  $C_{c,1} = 5 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $C_{c,2} = 100 \text{ kg.m}^{-3}$ , une valeur de  $\lambda = 20$  est ainsi obtenue. Cela signifie que le volume du réacteur peut être réduit d'un facteur 10 d'après l'équation (108). Pour une même efficacité de décontamination que le réacteur continu classique, le réacteur/décanteur permet donc l'intensification du procédé de coprécipitation.

### 2.2.2. Temps de passage identiques

Dans ce cas, il est plus difficile de déterminer une expression simple pour comparer les deux configurations de traitement. Considérons les expressions des facteurs de décontamination en réacteur continu classique  $FD_1$  et en réacteur/décanteur continu  $FD_2$  (cf. : équation (98)). Les termes du dénominateur présentent les ordres de grandeur suivants :  $k = 10^5$ ,  $G = 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ ,  $k_d = 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  et  $3\phi_n/\phi_s = 0,5$  (Pacary, 2008). Le terme de droite du dénominateur vaut environ 5, donc pour une première approximation, 1 peut être négligé devant ce terme :

$$FD_1 \approx 2k_d \phi_s r_{N,1} G_1^2 \tau_1^4 \quad \text{et} \quad FD_2 \approx 2k_d \phi_s r_{N,2} G_2^2 \lambda^3 \tau_2^4 \quad (109)$$

Ce qui donne le ratio suivant :

$$\frac{FD_2}{FD_1} = \frac{r_{N,2} G_2^2 \lambda^3}{r_{N,1} G_1^2} = \lambda^3 \left( \frac{s_2}{s_1} \right)^{n+2g} \quad (110)$$



A partir du Tableau 12, le rapport entre les concentrations en solide dans chacun des réacteurs est le suivant :

$$\frac{C_{C,2}}{C_{C,1}} = \frac{r_{N,2}G_2^3\lambda^4}{r_{N,1}G_1^3} = \lambda^4 \left( \frac{s_2}{s_1} \right)^{n+3g} \quad (111)$$

En utilisant l'équation (105) et en remplaçant les cinétiques de nucléation et de croissance par leurs expressions respectives (99), l'égalité suivante est déduite :

$$\frac{C_{C,2}}{C_{C,1}} = \lambda = \lambda^4 \left( \frac{s_2}{s_1} \right)^{n+3g} \quad (112)$$

D'où :

$$\frac{s_2}{s_1} = \lambda^{-\frac{3}{n+3g}} \quad (113)$$

Cette relation (113) montre que la sursaturation est plus faible dans le réacteur/décanteur continu qu'en réacteur continu classique, à temps de passage identique. En substituant l'équation (113) à l'équation (110), cela donne :

$$\frac{FD_2}{FD_1} = \lambda^3 \cdot \lambda^{-3\frac{n+2g}{n+3g}} = \lambda^{\frac{3g}{n+3g}} \quad (114)$$

La relation (114) montre que le réacteur/décanteur continu permet de réaliser une efficacité de décontamination sensiblement plus élevée que le réacteur continu classique pour un temps de passage donné. Afin d'estimer la valeur de l'exposant de l'expression (114), les lois cinétiques déterminées dans le Chapitre IV sont utilisées. L'exposant n/g a une valeur de l'ordre de 2 pour les deux types de réacteur : réacteur continu classique MSMR et réacteur/décanteur continu MSCPR. En remplaçant n/g par sa valeur dans l'équation (114), on obtient alors :

$$\frac{FD_2}{FD_1} = \lambda^{0,6} \quad (115)$$

Dans cette étude, le paramètre  $\lambda$  est égal à 20 (d'après la partie 2.2.1.), donc l'équation (115) montre que le facteur de décontamination est environ 6 fois meilleur dans le réacteur/décanteur continu que dans le réacteur continu classique pour un temps de passage fixé.

### 2.3. Validation de l'approche simplifiée

L'approche simplifiée qui vient d'être présentée a été validée par les résultats expérimentaux obtenus à la fois lors du travail de thèse de Pacary en réacteur continu classique (Pacary, 2008) et lors de mon stage ingénieur en réacteur/décanteur continu (Flouret, 2009). Les conditions expérimentales choisies simulent le procédé industriel de La Hague. A temps de passage identiques et compositions de l'effluent et du réactif similaires, les facteurs de décontamination obtenus pour chaque procédé sont représentés sur la Figure 61.

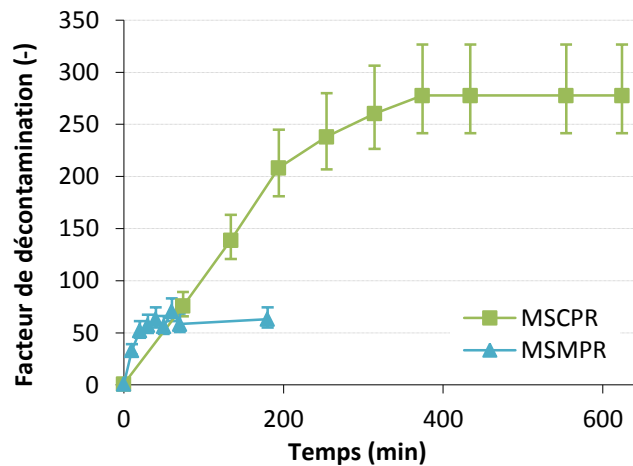


Figure 61 : Facteurs de décontamination obtenus en réacteur/décanteur continu (MSCPR) et en réacteur continu classique (MSMPR) avec un temps de passage identique de 10 minutes, dans les conditions opératoires simulant le procédé industriel de La Hague

Ce graphe montre que le réacteur/décanteur continu permet d'atteindre un facteur de décontamination de l'ordre de 275. Le réacteur continu classique atteint un facteur de décontamination de 60 seulement. Le facteur de décontamination en strontium est donc environ 5 fois meilleur en réacteur/décanteur qu'en réacteur continu classique, ce qui est conforme à l'approche simplifiée menée.

Seul le cas correspondant à la partie 2.2.2. où les temps de passage sont identiques a été validé expérimentalement. Le cas des sursaturations identiques exposé dans la partie 2.2.1. n'a pas pu être traité expérimentalement, la sursaturation étant très difficile à mesurer dans nos conditions opératoires.

### 3. MODELISATION DES PROCÉDES

#### 3.1. Incorporation des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline au modèle

Afin de rendre le modèle de coprécipitation plus précis, il est nécessaire de prendre en compte les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline déterminées dans nos conditions expérimentales (cf. : Chapitre IV).

Pour les deux procédés, les lois cinétiques déterminées dans nos conditions expérimentales sont donc incorporées au modèle de coprécipitation afin de s'approcher au mieux des résultats expérimentaux. La résolution du modèle de coprécipitation peut être effectuée indépendamment de la résolution du bilan de population. En effet, chacun des procédés fonctionne en continu, donc une fois en régime permanent, la distribution de taille et la vitesse de croissance sont des constantes. Le calcul de la concentration en composé trace s'effectue alors directement par intégration sur la taille des cristaux. Une fois la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance calculée, il est facile de déterminer la distribution de taille en nombre puisqu'une solution analytique existe pour chaque procédé.

### 3.2. Méthode de résolution du modèle : algorithme

Le même algorithme de résolution est utilisé afin de résoudre le modèle de coprécipitation en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu. Les données d'entrée telles que la vitesse d'agitation, les facteurs de forme volumique et surfacique des cristaux, la concentration en sulfate et la constante de coprécipitation sont adaptées à chaque mise en œuvre. Les corrélations déterminées expérimentalement permettent de calculer la constante cinétique  $K$  pour chaque procédé. Les lois permettant de déterminer la vitesse de nucléation  $r_N$  et la vitesse de croissance  $G$  changent également selon le type de procédé, comme présenté dans le Chapitre IV. L'algorithme programmé pour déterminer la concentration résiduelle en strontium pour chaque procédé est présenté sur la Figure 62. Les différentes équations utilisées dans le programme Scilab sont précisées avec leur numéro.

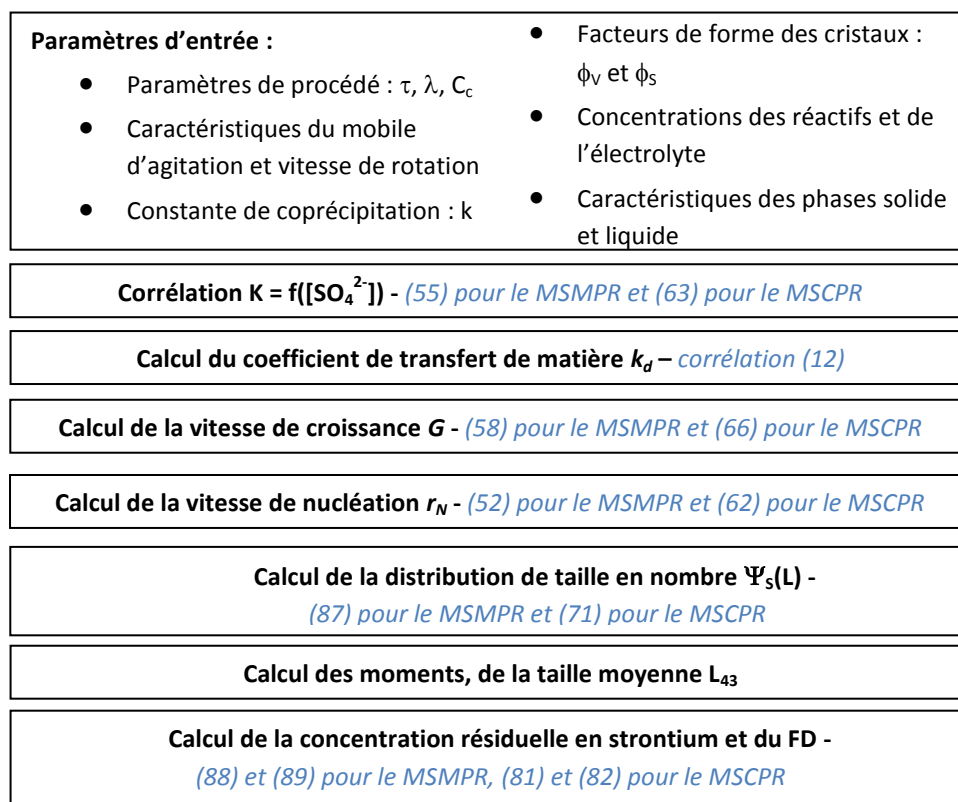


Figure 62 : Algorithme de résolution du modèle de coprécipitation pour les 2 types de procédé : réacteur continu classique MSMPR et réacteur/décanteur continu MSCPR

### 3.3. Simulation des procédés

Dans cette partie, seule l'influence du temps de passage est présentée pour chacun des procédés. L'intérêt de cette partie est de valider notre modèle sur des résultats expérimentaux afin de tester sa robustesse et sa précision. D'autres paramètres opératoires ont également été étudiés tels que la vitesse d'agitation ou la quantité de réactifs, mais les simulations ne seront pas présentées ici. Un bon accord a été obtenu entre les résultats expérimentaux et le modèle pour chaque paramètre étudié. Les résultats expérimentaux seront tous présentés dans le Chapitre VI afin de montrer l'influence de chaque paramètre opératoire étudié.

### 3.3.1. Simulations en réacteur continu classique : MSMPR

Le code Scilab simulant la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur continu classique est fourni en Annexe 18. Les simulations ont été réalisées sans aucun paramètre libre. Les données expérimentales utilisées sont celles correspondant à une concentration en sulfate de baryum de 1 g/L dans le réacteur, soit une concentration en sulfate de sortie de 0,0165 mol/L. Il s'agit du seul jeu de données expérimentales dont nous disposons où l'influence du temps de passage a été étudiée. Dans ces conditions expérimentales, un facteur de forme volumique  $\phi_v=0,032$  et un facteur de forme surfacique  $\phi_s=0,7376$  ont été déterminés (cf. : Annexe 19). Les Figure 63 et Figure 64 suivantes représentent respectivement la vitesse de nucléation et la vitesse linéaire de croissance cristalline en fonction du temps de passage. Un excellent accord entre le modèle et les données expérimentales est obtenu, ce qui prouve la robustesse de notre modèle.

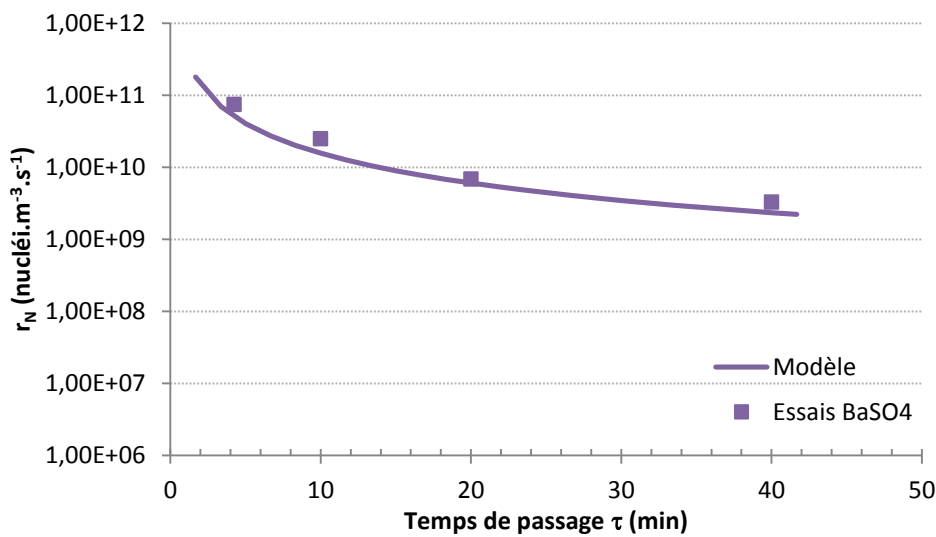


Figure 63 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction du temps de passage en réacteur continu classique (MSMPR)

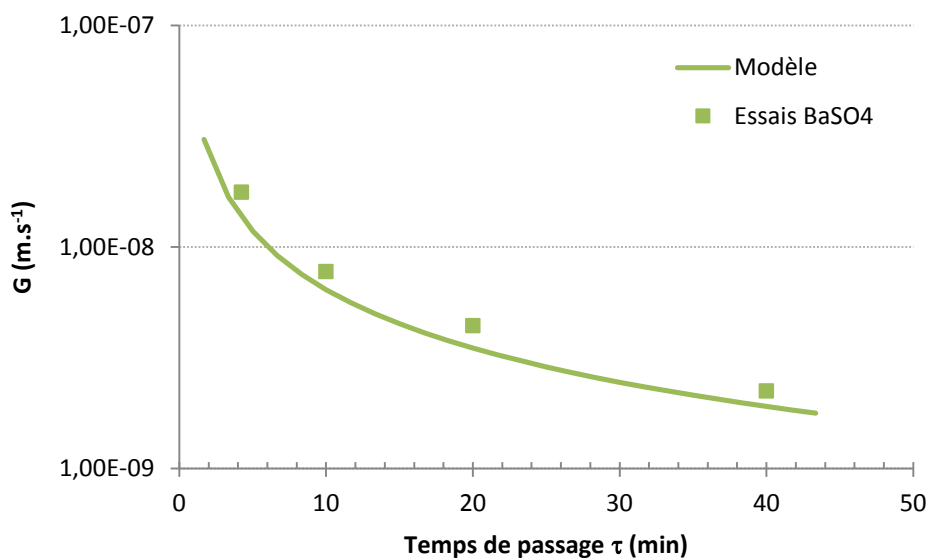


Figure 64 : Variation de la vitesse linéaire de croissance cristalline en fonction du temps de passage en réacteur continu sans classification (MSMPR)

La Figure 65 représente la variation de la taille moyenne des cristaux de sulfate de baryum en fonction du temps de passage. Le modèle et les points expérimentaux suivent la même évolution : une augmentation de la taille moyenne en fonction du temps de passage est obtenue. Le modèle sous-estime les valeurs expérimentales obtenues, en moyenne de 12 %.

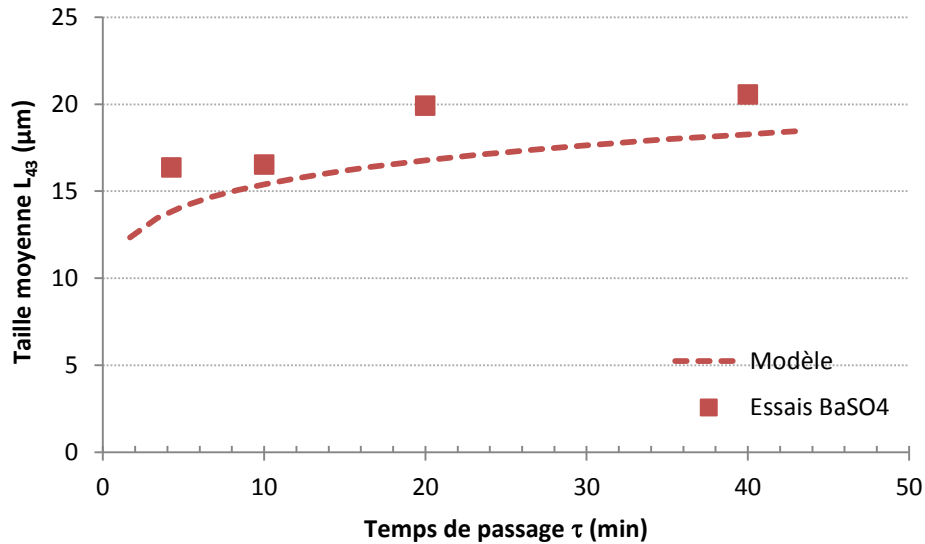


Figure 65 : Evolution de la taille moyenne des cristaux de sulfate de baryum en fonction du temps de passage en réacteur continu classique (MSMPR)

La Figure 66 montre l'évolution de la concentration résiduelle en strontium en fonction du temps de passage. La même tendance est observée pour les résultats simulés et expérimentaux : la concentration résiduelle en strontium est d'autant plus faible que le temps de passage augmente. Cependant, le modèle atteint un palier plus rapidement que le montrent les résultats expérimentaux. Pour les temps de passage de 5 et 10 minutes, le pourcentage d'erreur est de l'ordre de 40 %. Un bon accord est obtenu pour les temps de passage supérieurs à 20 minutes.

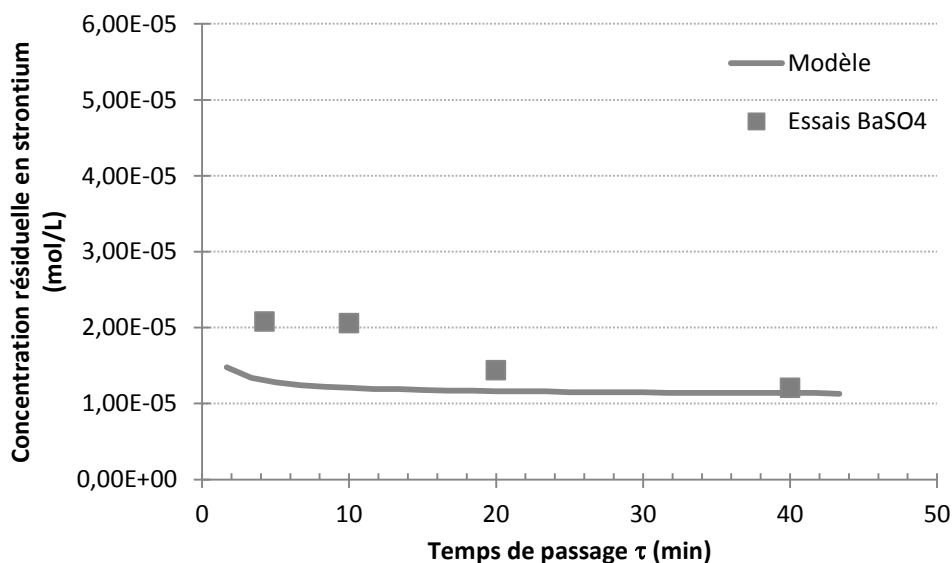


Figure 66 : Evolution de la concentration résiduelle en strontium en fonction du temps de passage en réacteur continu classique (MSMPR)

### 3.3.2. Simulations en réacteur/décanteur continu : MSCPR

Le code Scilab simulant la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur/décanteur continu est fourni en Annexe 20. Les simulations ont été réalisées sans aucun paramètre libre. L'influence du temps de passage a été étudiée en réacteur/décanteur dans les conditions de référence, c'est-à-dire avec un ratio sulfate/baryum égal à 4,86 et une concentration en sulfate de sortie de 0,0742 mol/L. Dans ces conditions expérimentales, un facteur de forme volumique  $\phi_v=0,3$  et un facteur de forme surfacique  $\phi_s=2,20$  ont été déterminés (cf. : Annexe 21).

Les Figure 67 et Figure 68 suivantes représentent respectivement la concentration en solide obtenue en réacteur/décanteur, et le paramètre de séparation solide/liquide en fonction du temps de passage. La concentration en solide  $C_c$  dans le réacteur/décanteur est déterminée en utilisant l'équation (105), à partir de la concentration en réacteur continu classique dans les conditions de référence et du paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda$ . Pour ces deux paramètres opératoires, un excellent accord est obtenu entre les données expérimentales et le modèle avec un pourcentage d'erreur inférieur à 5 %.

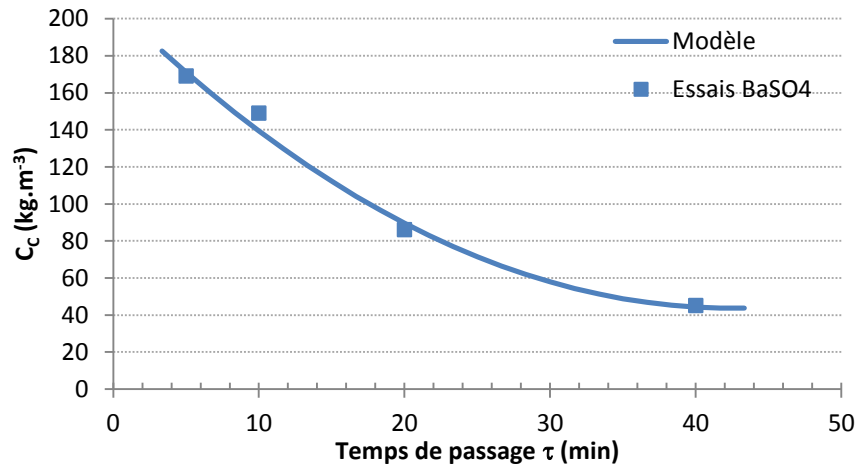


Figure 67 : Variation de la concentration en solide  $C_c$  en fonction du temps de passage  $\tau$  en réacteur/décanteur continu (MSCPR)

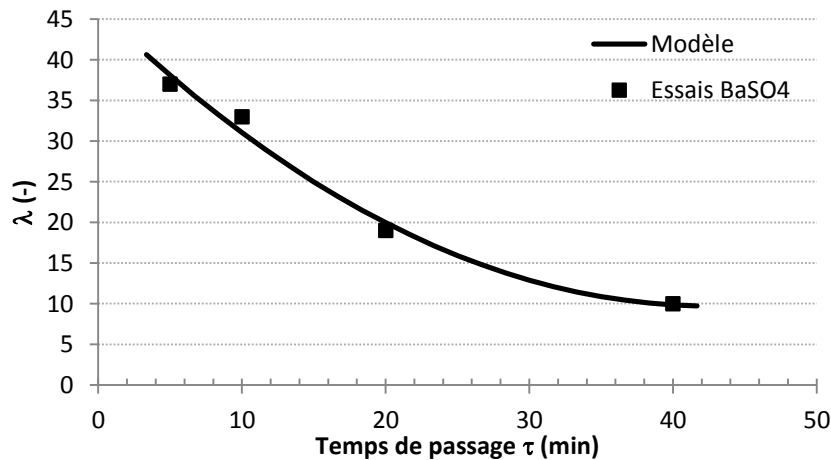


Figure 68 : Variation du paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda$  en fonction du temps de passage  $\tau$  en réacteur/décanteur continu (MSCPR)

La vitesse de nucléation  $r_N$  et la vitesse linéaire de croissance cristalline  $G$  sont représentées en fonction du temps de passage sur les Figure 69 et Figure 70. Un excellent accord entre le modèle et les données expérimentales est obtenu avec un pourcentage d'erreur de 6 % en moyenne.

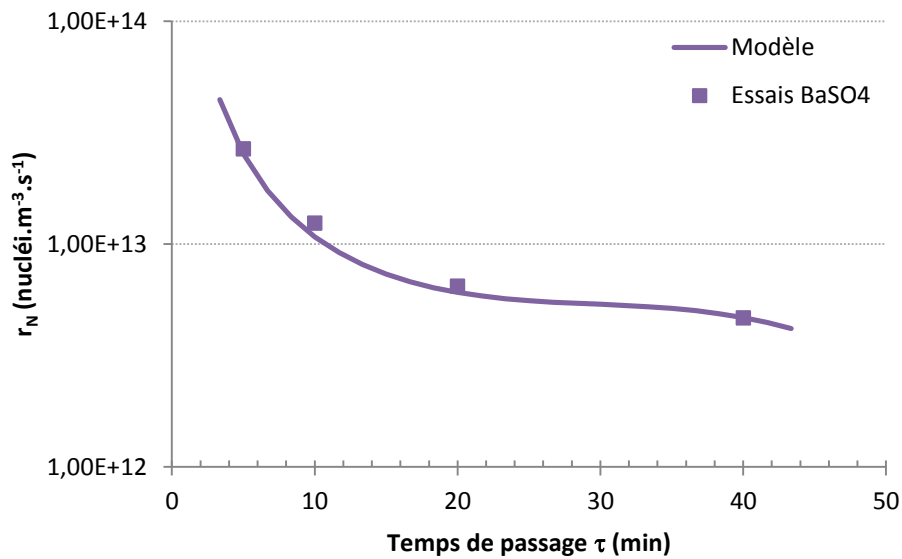


Figure 69 : Evolution de la vitesse de nucléation en fonction du temps de passage en réacteur/décanteur continu (MSCPR)

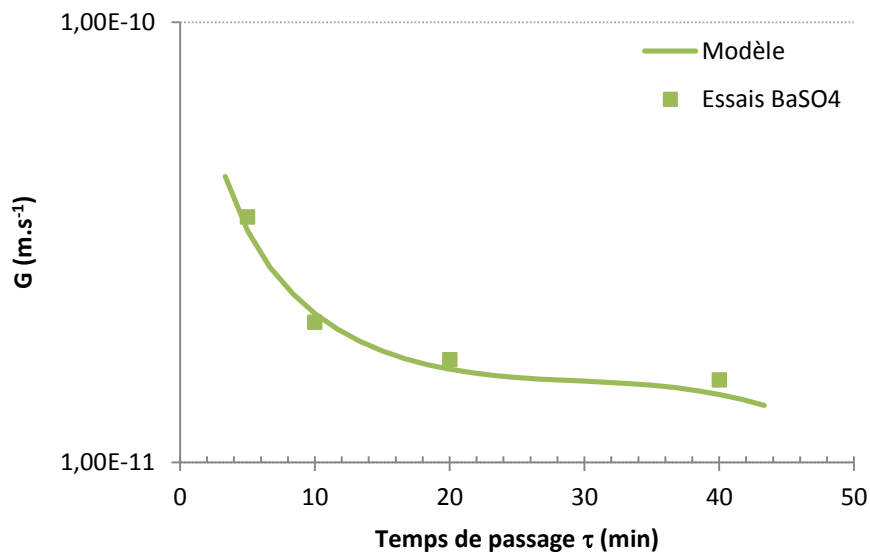


Figure 70 : Evolution de la vitesse linéaire de croissance cristalline en fonction du temps de passage en réacteur/décanteur continu (MSCPR)

Le modèle estime aussi très bien la taille moyenne des cristaux de sulfate de baryum obtenus en réacteur/décanteur continu, comme présenté sur la Figure 71. Pour les temps de passage compris entre 5 et 50 minutes, la taille moyenne est quasi-constante et égale à  $1,50 \mu\text{m}$ . Le modèle prévoit ensuite une augmentation de la taille moyenne des cristaux élémentaires pour des temps de passage supérieurs à 50 minutes.

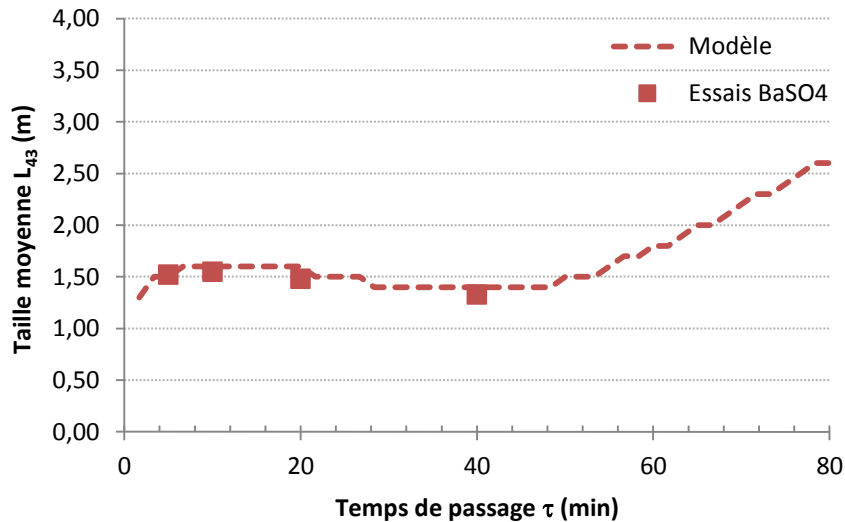


Figure 71 : Influence du temps de passage sur la taille moyenne des cristaux obtenus en réacteur/décanteur continu (MSCPR)

La Figure 72 représente l'évolution de la concentration résiduelle en strontium en fonction du temps de passage. Le modèle prévoit une concentration résiduelle en strontium constante pour l'ensemble des temps de passage étudiés. Expérimentalement, lorsque le temps de passage est de 5 minutes, la concentration résiduelle en strontium est plus élevée, d'où une moins bonne efficacité de décontamination.

Pour les temps de passage supérieurs à 10 minutes, un excellent accord est obtenu entre le modèle et les expériences avec un pourcentage d'erreur inférieur à 4 %. Cependant, pour le temps de passage de 5 minutes, un écart plus important de 35 % est observé : le modèle sous-estime la concentration résiduelle en strontium obtenue expérimentalement. Le modèle permet donc de bien prédire les résultats expérimentaux pour un temps de passage supérieur ou égal à 10 minutes.

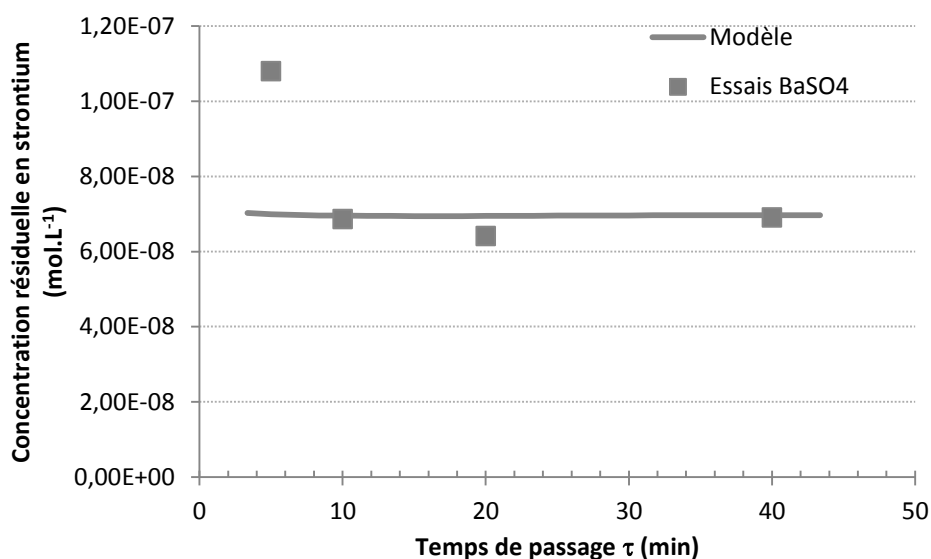


Figure 72 : Evolution de la concentration résiduelle en strontium en fonction du temps de passage en réacteur/décanteur continu (MSCPR)



### **3.3.3. Bilan**

L'intégration des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline au modèle de coprécipitation permet d'obtenir un très bon accord entre les simulations et les résultats expérimentaux. Pour les deux types de procédé, un excellent accord est obtenu concernant les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Ceci est logique puisque les lois cinétiques déterminées expérimentalement ont justement été utilisées pour alimenter le modèle de coprécipitation. Les tailles moyennes des cristaux sont également très bien simulées par le modèle, ce qui signifie une bonne précision lors de la résolution du bilan de population. Le modèle prévoit également la concentration résiduelle en strontium avec une bonne précision, sans aucun paramètre libre.

Les résultats présentés prouvent la robustesse et la précision de notre modèle de coprécipitation pour chacun des procédés : réacteur continu classique (MSMPR) et réacteur/décanteur continu (MSCPR). Une comparaison directe des deux procédés par modélisation n'est pas effectuée car la concentration de sulfate en sortie est différente : 0,0165 mol/L pour le réacteur continu classique, et 0,0742 mol/L pour le réacteur/décanteur continu. Mais l'approche simplifiée a pu mettre en évidence les deux avantages majeurs du réacteur/décanteur continu par rapport au réacteur continu classique : intensification du procédé à sursaturation identique et optimisation du facteur de décontamination à temps de passage égal. Le Chapitre VI suivant va permettre de préciser les avantages du réacteur/décanteur continu comparé au réacteur continu classique grâce à de nombreux essais expérimentaux.

## **4. REFERENCES**

Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1996. Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models? *Chemical Engineering Science* 51, 2449-2458.

Flouret, J., 2009. Optimisation du procédé de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, Stage ingénieur ENSIC, CEA Marcoule, France.

Flouret, J., Barré, Y., Muhr, H., Plasari, E., 2012. Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes. *Chemical Engineering Science* 77, 176-183.

Nernst, W., 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapour. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 8, 110-139.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Pacary, V., Barre, Y., Plasari, E., 2008. Modeling and comparison of continuous and semi-continuous processes for simulating decontamination of liquid nuclear wastes by the coprecipitation of strontium ions with barium sulphate. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 6.



## **CHAPITRE VI : COMPARAISON PAR VOIE EXPERIMENTALE DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU**

Ce chapitre a pour objectif de compléter le Chapitre V précédent sur les aspects de modélisation en comparant expérimentalement les deux types de procédé : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu. Pour chaque mise en œuvre, différents paramètres de procédé sont étudiés afin de déterminer leur influence sur les facteurs de décontamination en strontium. A l'issue de l'ensemble de ces essais expérimentaux, les avantages du réacteur/décanteur seront mis en évidence en termes de facteur de décontamination, séparation solide/liquide et volume de boue générée. Une dernière partie a pour but d'étudier la répartition du strontium au sein d'un cristal de sulfate de baryum afin de valider le modèle de coprécipitation établi.

### **1. LE REACTEUR CONTINU CLASSIQUE**

#### **1.1. Procédure expérimentale**

Le dispositif expérimental ainsi que la procédure expérimentale sont identiques à ce qui est présenté dans les parties 1.2. et 1.3. du Chapitre IV pour l'étude cinétique. En effet, pour chaque essai expérimental mené lors de l'étude cinétique, les échantillons filtrés ont été analysés par ICP-AES afin de déterminer leur concentration en strontium. L'expression pour calculer le facteur de décontamination  $FD$  en strontium au temps  $t$  est rappelée ci-dessous :

$$FD = \frac{[Sr^{2+}]_{t=0}}{[Sr^{2+}]_t} \quad (116)$$

Cette partie a pour but de présenter et d'interpréter les résultats obtenus concernant la décontamination en strontium pour chaque série d'expériences.

#### **1.2. Résultats expérimentaux**

##### ***1.2.1. Influence de la puissance dissipée par agitation***

Différentes vitesses d'agitation  $N$  ont été testées afin d'étudier l'influence de la puissance dissipée par agitation sur la décontamination en strontium :  $N=150$  rpm ;  $N=200$  rpm ;  $N=300$  rpm et  $N=450$  rpm. Les résultats de la partie 2.1. du Chapitre IV ont montré qu'il n'y avait pas d'influence de la puissance dissipée par agitation sur les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline, dans la gamme étudiée. La Figure 73 montre l'influence de la vitesse d'agitation sur le facteur de décontamination. Contrairement aux cinétiques, la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum est influencée par la vitesse d'agitation : la décontamination du strontium est d'autant plus efficace que la vitesse d'agitation est augmentée. En effet, entre  $N=150$  rpm et  $N=450$  rpm, le facteur de décontamination est doublé passant de 40 à 80. De plus, la Figure 73 montre que le facteur de décontamination en régime permanent est atteint plus rapidement quand la puissance dissipée par agitation est grande.

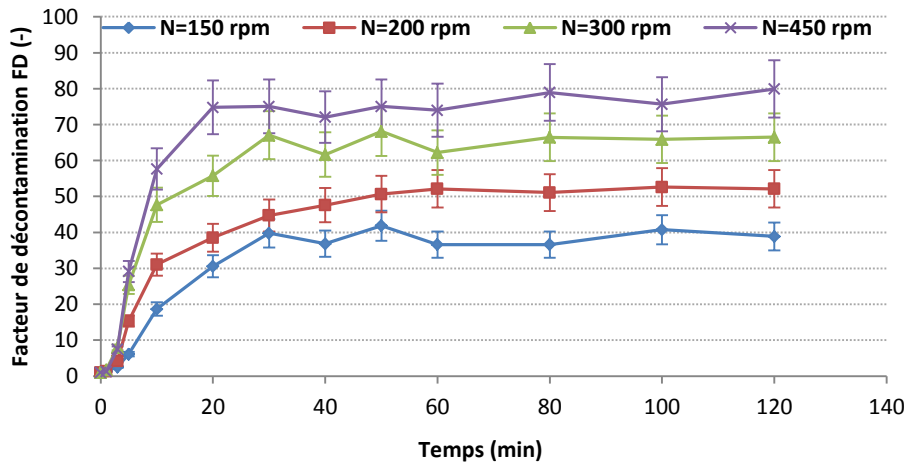


Figure 73 : Evolution du facteur de décontamination en strontium en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation N

Ce comportement est prévu par le modèle de coprécipitation en réacteur continu classique, comme le montrent les équations suivantes :

$$FD = \frac{Tr_E}{Tr} = 1 + 3\phi_v k \int_0^{\infty} \left[ \int_0^L \frac{L'^2}{1 + \frac{3\phi_v k G(L')}{\phi_s k_d(L')}} dL' \right] \Psi(L) dL \quad (117)$$

$$\text{Avec : } \frac{k_d d_e}{D} = 2 + 0,52 \left( \frac{d_e^{4/3} \rho \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,33} \quad (118)$$

En effet, plus la puissance dissipée par agitation  $\varepsilon$  augmente, plus le coefficient de transfert de matière  $k_d$  est important d'après l'équation (118). L'augmentation de  $k_d$  entraîne une amélioration du facteur de décontamination  $FD$  selon l'équation (117). L'amélioration du facteur de décontamination avec la puissance dissipée par agitation obtenue expérimentalement est donc bien prévue par le modèle de coprécipitation.

### 1.2.2. Influence de la concentration en sulfate de baryum

La concentration en sulfate de baryum, notée  $C_c$ , est modifiée en faisant varier à la fois la concentration en nitrate de baryum dans le réactif et la concentration en sulfate de sodium dans l'effluent. Les expériences réalisées sont :  $C_c = 1,00$  ;  $2,00$  ;  $2,50$  ;  $3,00$  ;  $4,00$  ;  $4,49$  et  $5,00 \text{ g.L}^{-1}$ . Des concentrations en cristaux supérieures à  $5,00 \text{ g.L}^{-1}$  n'ont pu être expérimentées en raison de la solubilité modérée de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  dans l'eau qui s'élève à environ  $87 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Au cours de chacune de ces expériences, les échantillons filtrés sont analysés par ICP-AES. La concentration en strontium restant à l'instant  $t$  permet de calculer le facteur de décontamination au cours du temps. Sur le graphique de la Figure 74, l'évolution du facteur de décontamination en fonction du temps est représentée pour chaque concentration en sulfate de baryum étudiée. La Figure 75 présente l'évolution du  $FD$  en régime permanent en fonction de la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur.

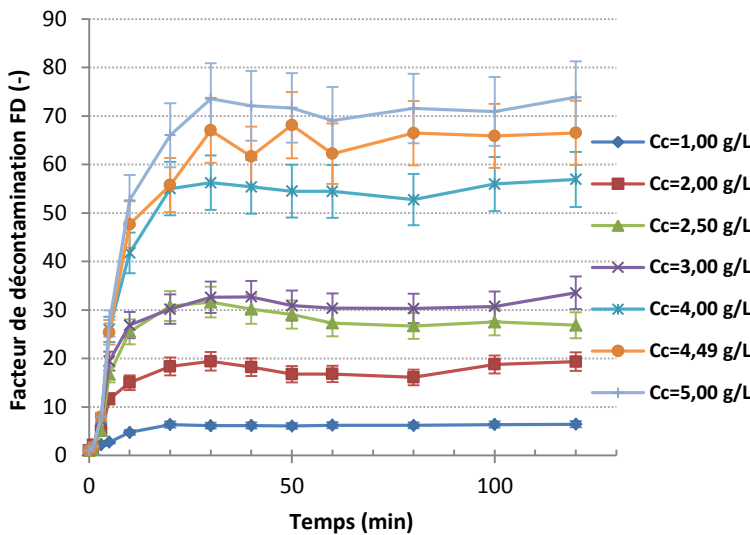


Figure 74 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour chaque concentration en sulfate de baryum  $C_c$

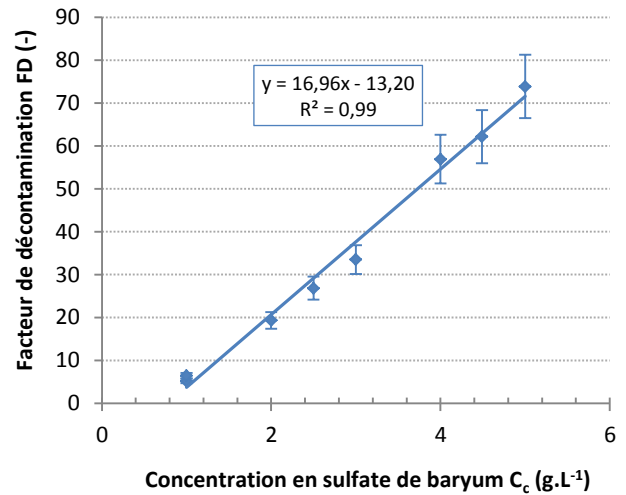


Figure 75 : Facteur de décontamination en régime permanent en fonction de la concentration en sulfate de baryum

Ces résultats montrent que le facteur de décontamination est d'autant plus élevé que la concentration en sulfate de baryum augmente dans le réacteur. La Figure 75 montre que le FD en régime permanent augmente linéairement avec la concentration en sulfate de baryum.

Le volume de boues générées est proportionnel à la concentration en sulfate de baryum dans le réacteur. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre l'optimisation du facteur de décontamination et la réduction du volume de boues générées. La concentration en sulfate de baryum de référence  $C_c=4,49 \text{ g.L}^{-1}$  semble bien répondre à ce compromis avec un facteur de décontamination de 66.

### 1.2.3. Influence du ratio molaire sulfate/baryum

Le ratio molaire sulfate/baryum  $R$  est différent entre les unités industrielles de traitement d'effluents à Marcoule et à La Hague :  $R=3$  à Marcoule et  $R=4,86$  à La Hague. Une série d'expériences a donc été menée afin de mettre en évidence l'influence du ratio molaire sulfate/baryum sur les performances de décontamination. Les ratios molaires étudiés sont :  $R=1$  ; 2 ; 3 ; 4,86 et 7. Le ratio molaire sulfate/baryum est varié en modifiant uniquement la concentration en ions sulfate de l'effluent. La concentration en sulfate de baryum est constante, égale à celle de référence :  $C_c=4,49 \text{ g.L}^{-1}$ .

Les analyses du strontium par ICP-AES des échantillons prélevés et filtrés au cours des expériences ont permis de calculer et tracer l'évolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour chaque ratio molaire étudié (cf. : Figure 76). La Figure 77 présente l'évolution du facteur de décontamination mesuré en régime permanent en fonction du ratio molaire sulfate/baryum. La décontamination en strontium est favorisée lorsque le ratio molaire sulfate/baryum augmente, c'est-à-dire en présence d'un excès de sulfate important. La Figure 77 montre que le facteur de décontamination est nul dans les conditions stoechiométriques ( $R=1$ ), puis qu'il augmente linéairement avec l'excès de sulfate. Ceci est dû au freinage de la croissance cristalline en présence d'ions sulfate mis en évidence dans le Chapitre IV : plus le ratio molaire sulfate/baryum est important, plus les cristaux sont petits et nombreux. La surface d'échange spécifique est donc plus grande.

De plus, le potentiel Zêta du sulfate de baryum est d'autant plus négatif que l'excès de sulfate est important, ce qui favorise la coprécipitation du strontium par le BaSO<sub>4</sub>.

Il est donc nécessaire de travailler avec un excès d'ions sulfate. Cependant, un autre critère doit impérativement être pris en compte : les rejets industriels doivent respecter des normes standard, notamment concernant la concentration en sulfate. Il faut donc trouver un compromis entre l'optimisation du facteur de décontamination et le respect des normes concernant les rejets en sulfate. La concentration en sulfate dans les effluents sortant du site STE3 de La Hague doit être inférieure à 3 g/L, soit 0,0938 mol/L (selon l'arrêté du 8 janvier 2007). Le Tableau 13 présente les concentrations en sulfate en sortie pour chaque ratio molaire SO<sub>4</sub>/Ba étudié.

$R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$	1	2	3	4,86	7
$[SO_4^{2-}]_{\text{sortie}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$\sqrt{P_s}$	0,0192	0,0385	0,0742	0,115

Tableau 13 : Concentrations en ions sulfate à la sortie du réacteur continu classique en régime permanent pour chaque ratio molaire  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$

Le ratio molaire R=7 donne les meilleurs résultats en termes de décontamination avec un facteur de décontamination supérieur à 100, mais la concentration en sulfate en sortie dépasse la norme standard de rejet de 0,0938 mol/L. Le ratio molaire R=4,86 mis en œuvre à La Hague représente donc le ratio optimal pour un fonctionnement continu : en effet, le facteur de décontamination obtenu est bon (de l'ordre de 60), et la concentration en sulfate en sortie est inférieure à la norme de rejet.

Ces résultats permettent également de mieux comprendre la raison pour laquelle la station de traitement d'effluents de La Hague fonctionne avec un ratio molaire de 4,86 alors qu'il n'est que de 3 sur la station de traitement de Marcoule. A La Hague, le procédé fonctionne de manière continue alors qu'à Marcoule, le traitement se fait en réacteur semi-fermé. Le réacteur semi-fermé, de par son fonctionnement, donne de meilleurs résultats en termes de décontamination que le réacteur continu. Il est ainsi possible de fonctionner avec un ratio molaire plus faible en procédé semi-fermé à Marcoule pour atteindre la même efficacité de décontamination (voire meilleure) qu'en procédé continu à La Hague. La concentration en ions sulfate rejetée est donc plus faible, mais la quantité d'effluent traité reste minime comparée au fonctionnement en continu.

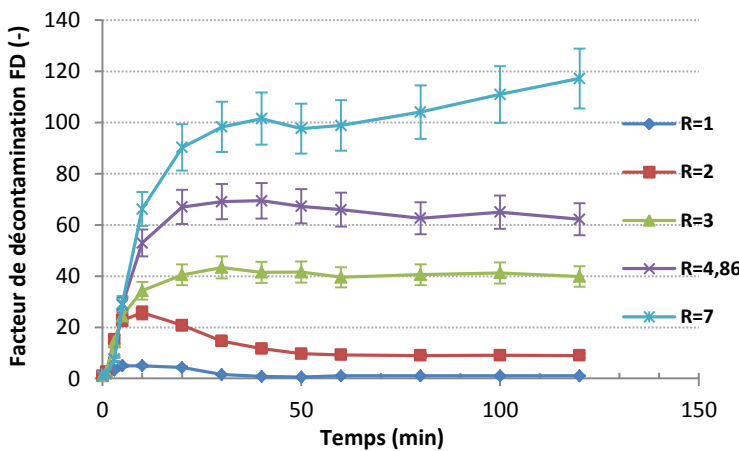


Figure 76 : Facteur de décontamination en fonction du temps pour chaque ratio molaire  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$

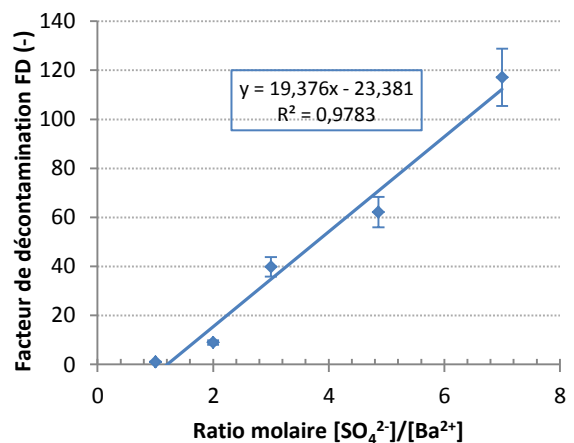


Figure 77 : Facteur de décontamination en régime permanent en fonction du ratio molaire  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$

**1.2.4. Influence du temps de passage**

Pour une concentration constante en sulfate de baryum de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et un ratio molaire sulfate/baryum fixé à 4,86, l'influence du temps de passage sur le facteur de décontamination est étudiée. Les valeurs des temps de passage étudiés sont :  $\tau=4,25 \text{ min}$  ;  $10 \text{ min}$  ;  $20 \text{ min}$  et  $40 \text{ min}$ .

L'évolution du facteur de décontamination est tracée sur la Figure 78 en fonction du ratio temps/temps de passage, pour chaque temps de passage étudié. L'axe adimensionnel des abscisses permet d'homogénéiser les résultats par rapport au temps sans tenir compte du temps de présence des espèces chimiques dans le réacteur. La Figure 79 montre l'évolution du facteur de décontamination en régime permanent en fonction du temps de passage.

Les valeurs des facteurs de décontamination sont faibles ( $<10$ ) car les expériences ont été faites avec une faible concentration en sulfate de baryum ( $C_c=1,00 \text{ g.L}^{-1}$ ). La Figure 78 permet d'observer qu'au bout de 2 temps de passage, la concentration en strontium est stable dans le réacteur quel que soit la valeur du temps de passage.

La Figure 79 montre que le facteur de décontamination augmente de manière linéaire avec le temps de passage. Ce comportement avait déjà été mis en évidence par Pacary lors de ses expériences en réacteur continu classique, mais à concentration en sulfate de baryum plus élevée (Pacary, 2008). Nous retrouvons ici une caractéristique de la coprécipitation en réacteur continu mise en évidence par le modèle de coprécipitation. Ce type d'évolution linéaire signifie que le système est bien éloigné de l'équilibre d'adsorption à l'interface solide/liquide, car l'asymptote d'efficacité mise en évidence par le modèle n'est pas approchée. Dans le Chapitre IV, l'étude des cinétiques a montré que la vitesse de croissance chute avec le temps de passage. Ceci explique donc l'amélioration du facteur de décontamination lorsque le temps de passage augmente.

Il est donc possible d'améliorer le facteur de décontamination en réacteur continu en augmentant le temps de passage. Cependant, l'augmentation du temps de passage présente deux inconvénients : le régime permanent est plus long à atteindre et le débit de traitement d'effluent total est plus faible.

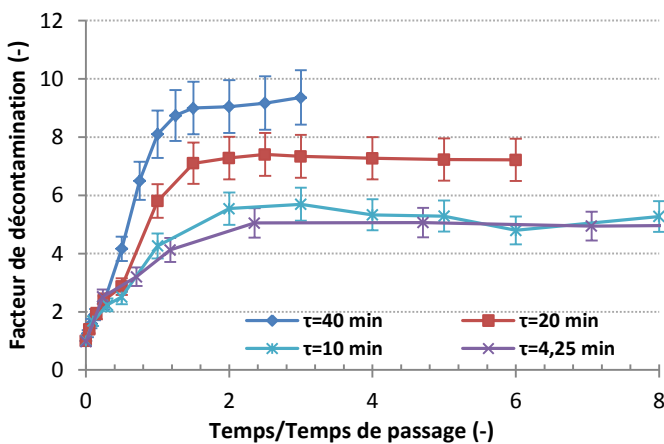


Figure 78 : Facteur de décontamination en fonction du ratio temps/temps de passage pour chaque temps de passage étudié

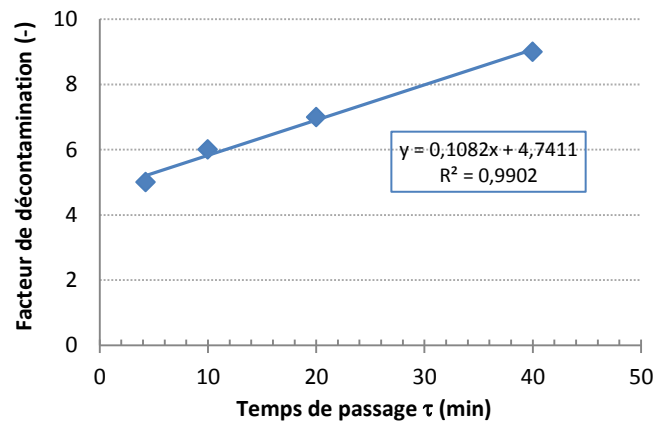


Figure 79 : Facteur de décontamination en régime permanent en fonction du temps de passage  $\tau$

### 1.2.5. Bilan en réacteur continu classique

La station de traitement d'effluent de La Hague fonctionne avec une concentration en sulfate de baryum  $C_C=4,49 \text{ g.L}^{-1}$  et un ratio molaire  $\text{SO}_4/\text{Ba}$  de 4,86. Les résultats de cette étude en réacteur continu classique montrent que ces concentrations sont nécessaires pour obtenir un facteur de décontamination correct, de l'ordre de 60 en milieu salin ( $\text{NaNO}_3$  40 g/L), soit un rendement d'extraction supérieur à 98%. Si on diminue les quantités de sulfate et/ou de solide, le facteur de décontamination diminue significativement. Il est également difficile d'augmenter ces deux paramètres car le volume de boues générées doit être minimisé et la concentration en sulfate doit respecter des normes standard de rejet. En revanche, il est possible d'améliorer le facteur de décontamination en augmentant la vitesse d'agitation et le temps de passage. Cependant, l'augmentation du temps de passage signifie un débit de traitement plus faible, ce qui n'est pas intéressant d'un point de vue industriel.

## 2. LE REACTEUR/DECANTEUR CONTINU

### 2.1. Pilote expérimental

La Figure 80 présente le schéma du réacteur/décanteur continu. Une photo du montage expérimental est présentée sur la Figure 81. Ce dispositif est constitué de deux zones. La partie inférieure est un réacteur agité et chicané où l'effluent et la solution de baryum sont introduits. La partie supérieure, de plus grand diamètre, a pour fonction de réaliser une séparation solide/liquide. La partie inférieure est une cuve en plexiglas de 2,86 L équipée de 4 chicanes de 1 cm de largeur et 17 cm de hauteur. La partie supérieure, appelée décanteur, est également en plexiglas et présente un volume de 27 L. Les dimensions du réacteur/décanteur et du mobile d'agitation sont détaillées en Annexe 22.

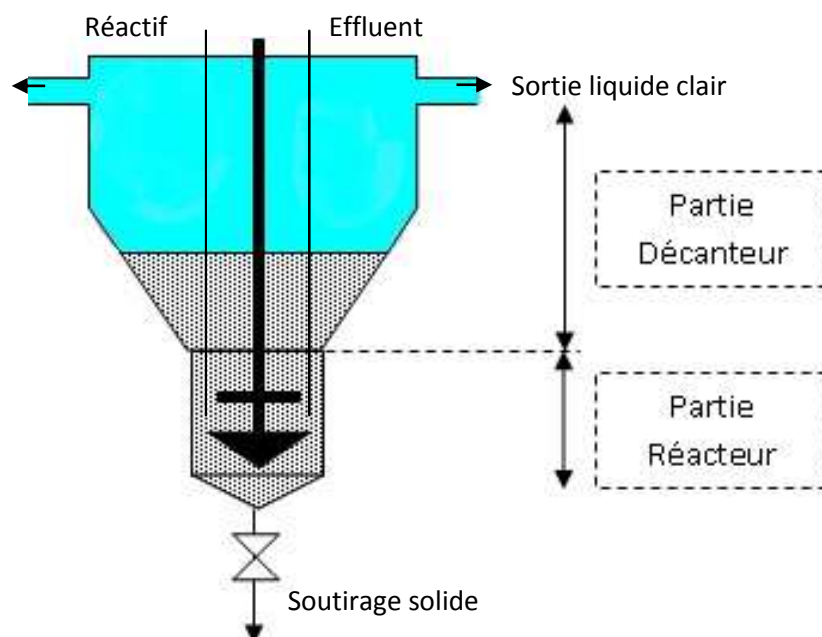


Figure 80 : Schéma du réacteur/décanteur continu





**Figure 81 : Photo du montage expérimental**

Des études préliminaires dans des conditions fixées ont déjà été réalisées sur le procédé réacteur/décanteur : traitement dans les conditions de référence simulant les conditions industrielles de La Hague, et traitement de longue durée sur 26 heures avec un fonctionnement semi-continu : arrêt le soir et reprise de l'essai le lendemain matin (Flouret, 2009). Un facteur de décontamination de l'ordre de 275 a été obtenu avec une concentration en solide qui ne cessait d'augmenter.

Suite à ces essais, plusieurs modifications ont été apportées au réacteur/décanteur afin d'améliorer son fonctionnement :

- La hauteur de liquide clair a été rehaussée, de 45 mm à 110 mm afin d'améliorer la séparation solide/liquide. Le volume total du réacteur/décanteur est ainsi passé de 20 à 30 L. Sur la Figure 81, on peut observer une démarcation entre l'ancienne et la nouvelle hauteur de liquide clair.
- L'ensemble du dispositif expérimental a été réadapté afin de faire fonctionner l'essai en continu sur 24 heures (bacs de rétention adaptés).
- Un soutirage solide a été mis en place afin de fixer la concentration en solide dans le réacteur à une valeur inférieure à  $200 \text{ g.L}^{-1}$ . Sans soutirage, la concentration en solide ne cesse d'augmenter, ce qui entraîne des risques élevés de colmatage.

## **2.2. Procédure expérimentale**

### ***2.2.1. Plan d'expériences***

Le réacteur/décanteur ainsi modifié a fait l'objet de cette étude expérimentale. Les paramètres de procédé qui ont été testés sont les suivants :

- le temps de passage ;
- le débit de réactif ;
- le débit de soutirage.

Les deux premières séries d'expériences se sont déroulées sur 12h sans interruption. L'étude du soutirage a nécessité un fonctionnement sur 24h. La réaction est démarrée en fin de journée, puis le soutirage est mis en place le lendemain pendant 12h.

### 2.2.2. Déroulement d'un essai

Comme pour le réacteur continu classique, les conditions de référence simulent les conditions industrielles pratiquées sur STE3 à La Hague. Le débit de traitement total en réacteur/décanteur est donc calculé pour avoir un temps de passage de 10 minutes, équivalent à celui de STE3. Le volume de précipitation étant de 2,86 L, le débit total de traitement est de 17,1 L.h<sup>-1</sup>.

Les débits du réactif et de l'effluent sont alors calculés pour que le ratio molaire sulfate/baryum au sein du réacteur soit de 4,86. Les débits sont donc de 16 L.h<sup>-1</sup> pour l'effluent et 1,1 L.h<sup>-1</sup> pour le réactif. Les concentrations dans l'effluent et le réactif sont les mêmes qu'en réacteur continu classique dans les conditions de référence. La vitesse d'agitation est fixée à 75 min<sup>-1</sup>, il s'agit d'un bon compromis pour avoir une agitation efficace sans perturber la décantation de la phase solide. Les conditions expérimentales en réacteur/décanteur continu sont rassemblées dans le Tableau 14.

	Produits utilisés	Concentrations initiales (mol/L)		Concentrations dans le réacteur/décanteur (mol/L)
Effluent Q=16 L/h	NaNO <sub>3</sub> (salinité)	Na <sup>+</sup>	0,50	0,487
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,50	0,487
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sup>2+</sup>	1,14.10 <sup>-4</sup> (10 ppm)	1,07.10 <sup>-4</sup>
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,28.10 <sup>-4</sup>	2,13.10 <sup>-4</sup>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	0,20	0,187
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,10	0,0934
Réactif Q=1,1 L/h	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	0,291	0,0192
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,582	0,0384

Tableau 14 : Conditions opératoires de référence simulant les conditions industrielles pratiquées à La Hague avec  $R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]=4,86$ ,  $\tau=10\text{min}$ , et  $N=75\text{ min}^{-1}$

- Essai sur 12 heures

L'effluent (200 L) et le réactif (20 L) sont préparés au moins 12h à l'avance. L'essai est démarré tôt le matin vers 7h30 et arrêté vers 19h30 le soir. Le réacteur est d'abord rempli par l'effluent à l'aide de la pompe HEIDOLPH. Puis la pompe du réactif est démarrée (pompe ISMATEC) à son débit de consigne. Dès que le réactif arrive au niveau de sa canne d'injection, la pompe de l'effluent est remise en route à son débit de consigne. Le chronomètre est alors démarré dès que le réactif est introduit dans le réacteur (formation d'un nuage blanc). Dans les conditions de référence, la surverse est atteinte après 1h40. Un fût de 240 L est utilisé pour récupérer le surnageant au cours de l'essai (environ 200 L) ainsi que la vidange du réacteur en fin d'essai.

- **Essai sur 24 heures**

Le démarrage de l'essai se fait de la même façon que sur 12h, mais il débute le soir vers 19h. Les douze premières heures se déroulant ici la nuit ont déjà été caractérisées par les précédents essais de jour. Le soutirage est démarré le lendemain à 7h30. Des prélèvements sont faits tout au long de la journée sur 12h, puis l'expérience est arrêtée à 19h30. Pour chacun de ces essais, deux fûts de 240 L sont nécessaires pour la récupération du surnageant.

### **2.3. Méthodes d'analyse**

La taille et la morphologie des agglomérats et des cristaux élémentaires, la concentration en solide, la concentration en fines dans le surnageant et la concentration en strontium ont été suivies au cours des essais.

#### **2.3.1. Analyse granulométrique et imagerie MEB**

Une analyse granulométrique est réalisée toutes les heures afin de pouvoir suivre l'évolution de la taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires. Un échantillon est prélevé au niveau de la vanne de soutirage, puis analysé sur le granulomètre laser CILAS 1090. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont présentées en Annexe 7. Le protocole est le même que celui expliqué dans la partie 1.3.2. du Chapitre IV.

Le dernier prélèvement en fin d'essai est lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée saturée en  $\text{BaSO}_4$  afin d'éliminer toutes traces de  $\text{NaNO}_3$ . Puis les poudres sont conservées pour être analysées par MEB. Le protocole d'analyse MEB est le même que celui décrit dans la partie 1.3.2. du Chapitre IV.

#### **2.3.2. Concentration en solide dans le réacteur**

Afin de mesurer la concentration en solide dans le réacteur au cours du temps, des échantillons de volume connu ont été prélevés au niveau du soutirage, puis filtrés sur Büchner avec un filtre de porosité  $0,22 \mu\text{m}$ . Le gâteau de filtration est ensuite placé dans un bécher taré puis mis à l'étuve à une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La masse de solide sec est pesée le lendemain. La concentration en solide est déterminée par le calcul suivant :

$$C_{\text{solide}} = \frac{m_{\text{solidesec}}}{V_{\text{échantillon}}} \text{ en g.L}^{-1} \quad (119)$$

Ce paramètre estime la concentration en solide, et donne ainsi une idée du volume de boues générées par le procédé de coprécipitation en réacteur/décanteur.

#### **2.3.3. Concentration en fines dans le surnageant**

La concentration en fines dans le surnageant permet de quantifier l'efficacité de séparation solide/liquide. On suit donc son évolution au cours de l'essai. Pour cela, on mesure la transmission de la suspension grâce au Turbiscan (cf. : Annexe 23). Plus la transmission est faible, plus la concentration en fines est élevée. Ainsi, on a une idée de l'évolution de la concentration en fines dans le surnageant.

### 2.3.4. Analyse ICP-AES

Des prélèvements de 10 mL sont effectués au cours de l'essai. Les échantillons sont prélevés au niveau de la vanne de soutirage du réacteur en début d'essai, puis dès que la surverse est atteinte, les échantillons sont prélevés au niveau du surnageant. Une partie des échantillons est filtrée grâce à des seringues équipées de filtres de type Millipore de seuil de coupure 0,22  $\mu\text{m}$ . Les mesures par ICP-AES (cf. : Annexe 6) sur les échantillons filtrés et non filtrés permettent de déterminer la concentration en strontium résiduel en solution. Le facteur de décontamination en strontium est ainsi déduit à partir de ces mesures grâce à la formule (116).

## 2.4. Résultats expérimentaux

### 2.4.1. Influence du temps de passage

Le Tableau 15 regroupe les débits de fonctionnement pour les différents temps de passage étudiés ainsi que le temps d'atteinte de la surverse.

Temps de passage $\tau$ (min)	Débit de l'effluent ( $\text{L.h}^{-1}$ )	Débit du réactif ( $\text{L.h}^{-1}$ )	Temps d'atteinte de la surverse
5	32,1	2,3	51 min
10	16,0	1,1	1h40
20	8,0	0,60	3h26
40	4,0	0,30	7h23

Tableau 15 : Paramètres opératoires pour les essais sur le temps de passage

#### 2.4.1.1. Analyse granulométrique et imagerie MEB

Les Figure 82 et Figure 83 présentent respectivement l'évolution des tailles moyennes des agglomérats et des cristaux élémentaires en fonction du temps pour les différents temps de passage étudiés. La Figure 82 montre que la taille moyenne des agglomérats augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un palier. Globalement, on observe une augmentation de la taille moyenne des agglomérats lorsque le temps de passage diminue. Cela s'explique par une concentration en solide plus importante à faible temps de passage qui favorise l'agglomération.

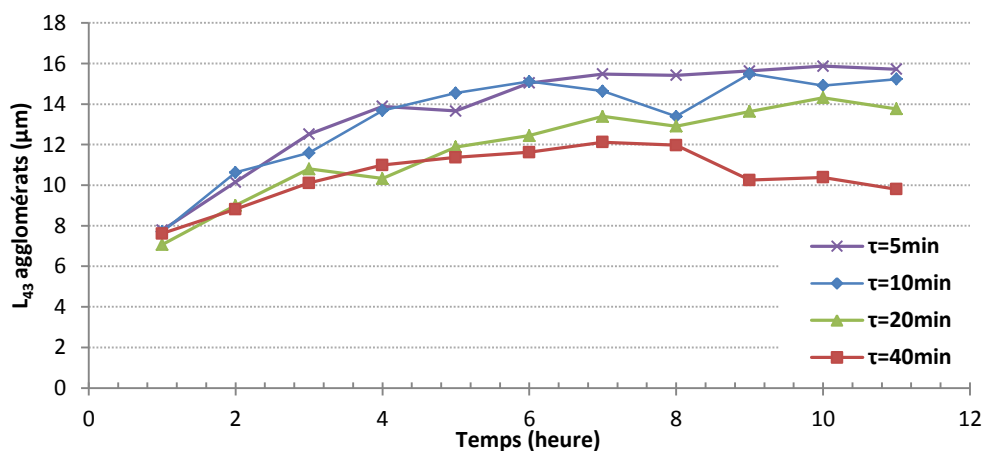


Figure 82 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du temps pour les différents temps de passage étudiés

La Figure 83 montre que le temps de passage n'influence pas la taille moyenne des cristaux élémentaires : elle est constante autour de 1,5  $\mu\text{m}$  pour les différents essais.

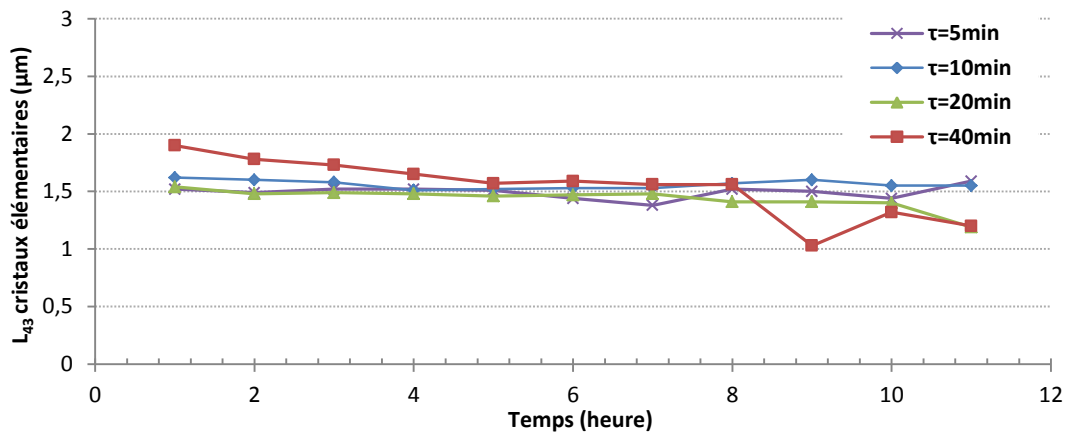


Figure 83 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction du temps pour les différents temps de passage étudiés

En ce qui concerne la morphologie des cristaux, elle est la même pour chaque essai. Le temps de passage n'a aucune influence sur la morphologie des cristaux en réacteur/décanteur. Les clichés MEB de la Figure 84 ont été obtenus pour l'essai de référence, avec un temps de passage  $\tau=10\text{min}$ . Ces photos montrent que les agglomérats sont ouverts : cela signifie que chaque monocristal est en contact avec le fluide et peut croître indépendamment, comme si il était seul en solution. A fort grossissement, on observe que les cristaux sont constitués de particules plus fines agrégées.

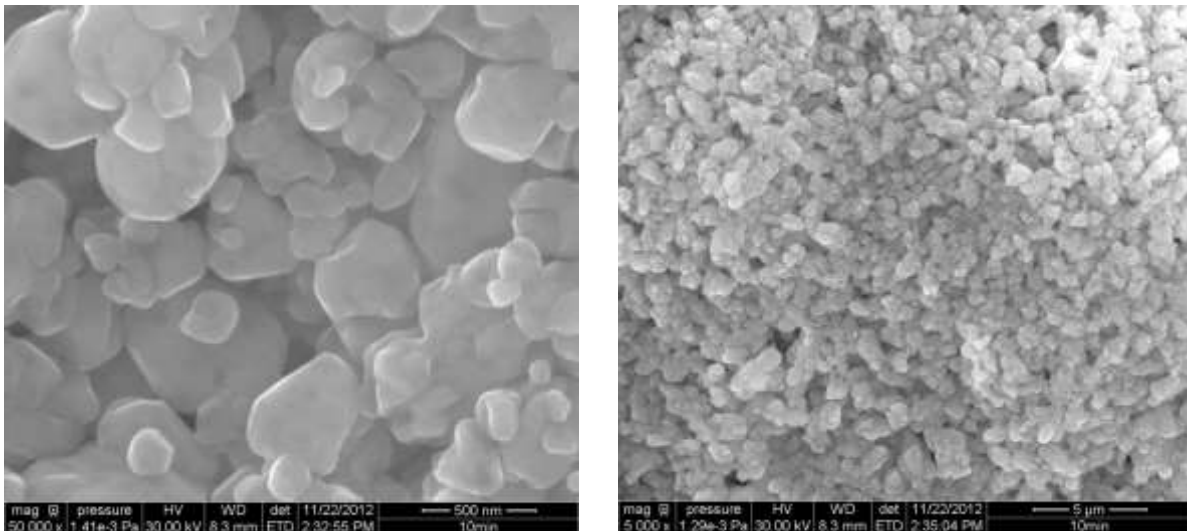


Figure 84 : Clichés MEB des poudres de  $\text{BaSO}_4$  obtenues en réacteur/décanteur continu lors de l'essai de référence à temps de passage  $\tau=10\text{min}$

#### 2.4.1.2. Concentration en solide dans le réacteur

La Figure 85 montre l'évolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur au cours du temps. Pour chaque temps de passage étudié, la concentration en solide augmente au cours du temps. Plus le temps de passage est important, plus la concentration en solide dans le réacteur est faible. Ceci s'explique par le débit qui diminue lorsque le temps de passage  $\tau$  augmente.

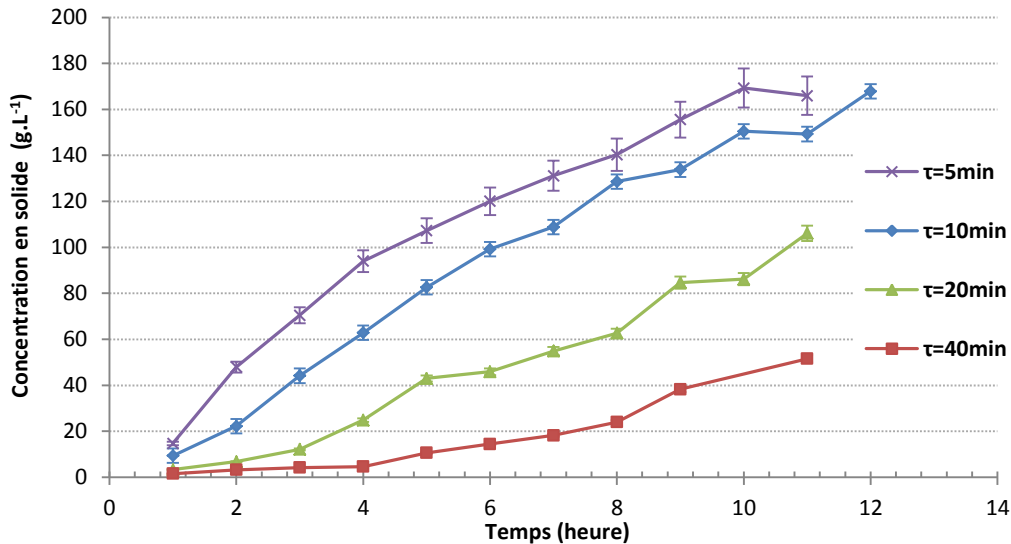


Figure 85 : Evolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur continu en fonction du temps pour chaque temps de passage étudié

### 2.4.1.3. Concentration en fines dans le surnageant

La Figure 86 présente l'évolution de la concentration en fines dans le surnageant en fonction du temps, pour chaque temps de passage étudié. La transmission de l'eau milliQ est de 90% et celle de notre matrice saline  $\text{NaNO}_3$  0,5M est de 85%. A l'issue des 12h d'expérience, la concentration en fines dans le surnageant est la même pour chaque essai. Les valeurs de transmission obtenues sont proches de la valeur maximale de transmission correspondant à la solution de  $\text{NaNO}_3$  pure. Cela signifie donc que la séparation solide/liquide est efficace.

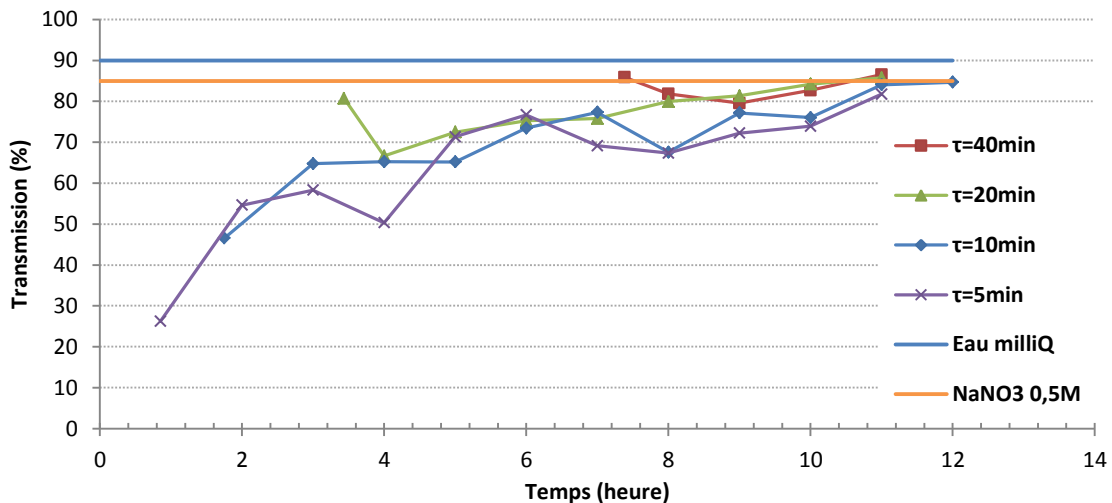


Figure 86 : Evolution de la concentration en fines dans le surnageant en fonction du temps pour chaque temps de passage étudié

### 2.4.1.4. Décontamination en strontium

L'évolution du facteur de décontamination en fonction du temps est représentée sur la Figure 87 pour les échantillons filtrés à  $0,22\ \mu\text{m}$ .

Les flèches de couleur indiquent le moment où la surverse est atteinte pour chaque essai à temps de passage variable. A partir de ce temps, les échantillons ont été prélevés au niveau de la surverse.

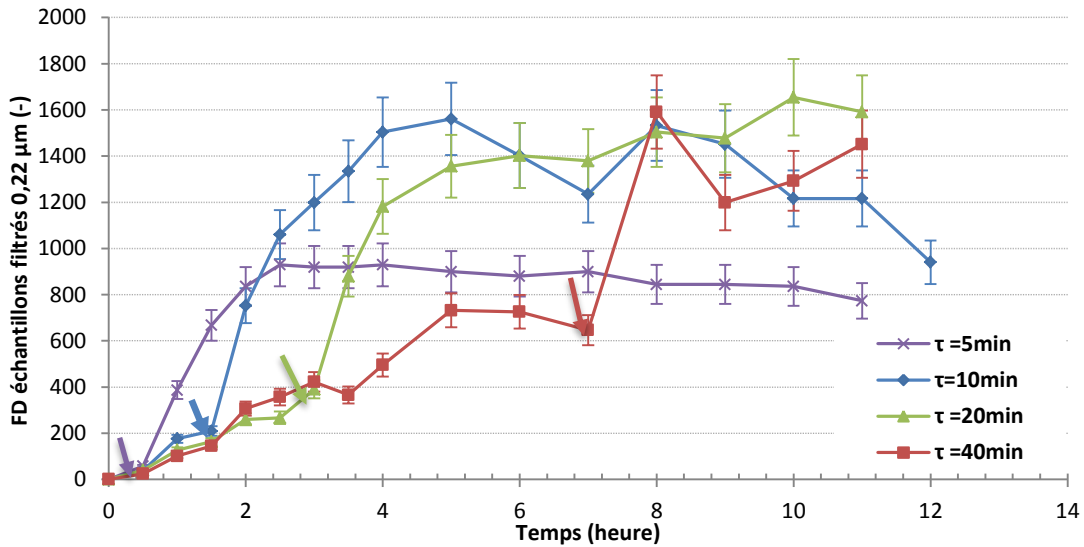


Figure 87 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour les différents temps de passage étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons filtrés à 0,22 µm

Afin d’homogénéiser les résultats par rapport au temps, l’évolution des facteurs de décontamination est tracée en fonction du ratio temps/temps de passage sur la Figure 88.

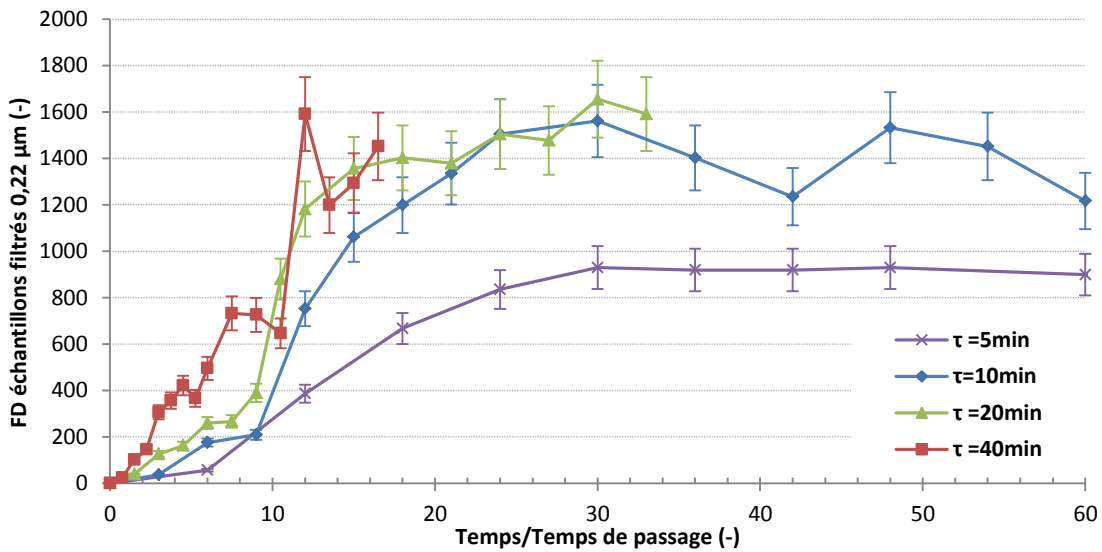


Figure 88 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du ratio temps/temps de passage pour les différents temps de passage étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons filtrés à 0,22 µm

Le facteur de décontamination atteint en régime permanent des valeurs très élevées de l’ordre de 1500 pour un temps de passage de 10 min. Pour un temps de passage identique, un facteur de décontamination de 60 seulement est obtenu en réacteur continu classique (cf. : Figure 76). Le réacteur/décanteur continu permet donc d’atteindre des facteurs de décontamination 25 fois plus élevés qu’en réacteur continu classique.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de la rehausse de la partie cylindrique du décanteur sur les performances de décontamination : en effet, le facteur de décontamination était de 275 dans les conditions de référence avant les travaux sur le réacteur/décanteur (Flouret, 2009), d'où une amélioration d'un facteur 5 environ. L'augmentation de la hauteur de liquide clair permet une meilleure décantation, et diminue ainsi la concentration résiduelle en strontium à la surverse.

Les valeurs des facteurs de décontamination en régime permanent sont du même ordre de grandeur pour les temps de passage compris entre 10 et 40 minutes. On observe que pour un temps de passage de 5 minutes, le facteur de décontamination est sensiblement plus faible, mais reste tout de même élevé avec une valeur de 900. Le temps de passage optimal est donc de 10 minutes afin de maximiser le facteur de décontamination en strontium tout en traitant des débits d'effluent élevés.

Concernant les échantillons non filtrés, l'évolution du facteur de décontamination en fonction du ratio temps/temps de passage est représentée sur la Figure 89.

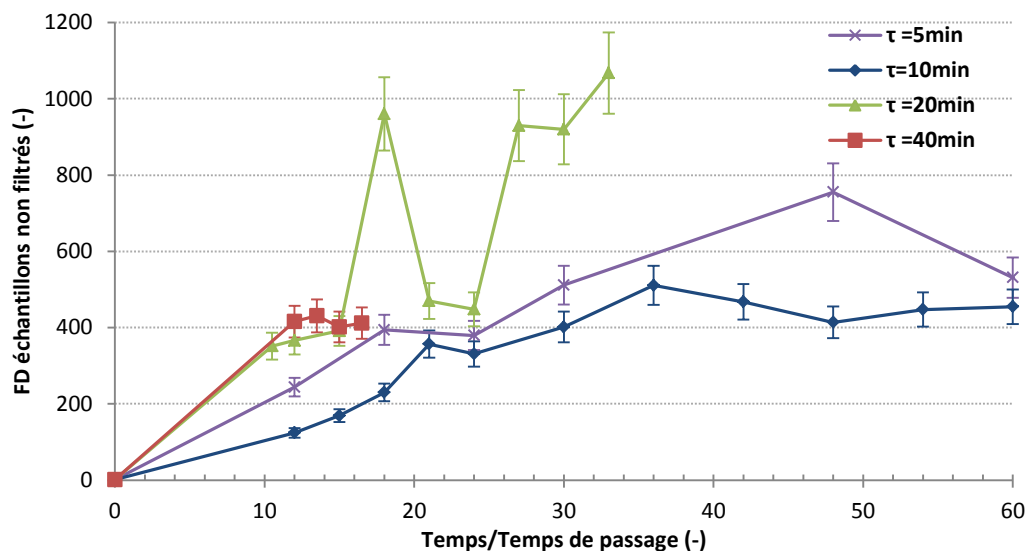


Figure 89 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du ratio temps/temps de passage pour les différents temps de passage étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons non filtrés

Des fluctuations sont observées, notamment pour l'essai dont le temps de passage est de 20 minutes : elles sont dues à la présence de fines dans les échantillons non filtrés. La Figure 89 met donc en évidence la nécessité de filtrer le surnageant car la présence de fines altère les performances de décontamination. Malgré la présence de fines, les valeurs des facteurs de décontamination sont élevées : le FD est compris entre 400 et 1000 en régime permanent. Avant les travaux de rehausse sur le réacteur/décanteur, le facteur de décontamination des échantillons non filtrés était seulement de 50 (Flouret, 2009). Cela montre que la séparation solide/liquide est nettement améliorée grâce à cette modification de la géométrie du réacteur/décanteur.

La décontamination est donc très efficace en réacteur/décanteur dans les conditions de référence du traitement STE3 à La Hague. Nous disposons d'une marge de manœuvre pour optimiser le procédé et ainsi diminuer son coût de fonctionnement. Les expériences qui suivent consistent à diminuer le débit de réactif à l'entrée du réacteur/décanteur afin de réduire le volume de boues générées.



**2.4.2. Influence du débit de réactif**

Le débit de réactif correspondant aux conditions de référence a été calculé pour un temps de passage de 10 minutes (cf. : Tableau 15 ). L’essai de référence sera noté dans cette partie : STE3 100%. Afin d’étudier l’influence du débit de réactif, trois essais ont été menés : STE3 80%, 60% et 40%. Comme leurs références l’indiquent, ces essais ont consisté à réduire le débit de réactif en mettant en jeu différents pourcentages du débit de référence. Pour ces trois essais, seul le débit de réactif a été modifié, les concentrations de l’effluent et du réactif restent inchangées. Dans ces conditions, le ratio molaire  $R=SO_4/Ba$  augmente donc à mesure que le débit de nitrate de baryum diminue. Pour chaque essai, le temps de passage est toujours d’environ 10 min. Les conditions expérimentales de ces essais sont rassemblées dans le Tableau 16 ci-dessous.

	Débit de réactif (L.h <sup>-1</sup> )	$\tau$ (min)	$R=[SO_4^{2-}]/[Ba^{2+}]$ (-)	$[SO_4^{2-}]_{\text{sortie}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )
STE3 100%	1,1	10	4,86	0,0742
STE3 80%	0,88	10,17	6,24	0,0796
STE3 60%	0,66	10,30	8,32	0,0845
STE3 40%	0,44	10,44	12,5	0,0895

Tableau 16 : Conditions expérimentales des essais sur l’étude du débit de réactif

La concentration en sulfate dans les effluents sortant du site STE3 de La Hague doit être inférieure à 3 g/L, soit 0,0938 mol/L (selon l’arrêté du 8 janvier 2007). L’essai STE3 40% est proche de cette valeur limite de rejet en sulfate. Afin d’éviter une trop forte concentration en sulfate en sortie de réacteur, un deuxième essai STE3 40% a été effectué en ramenant le ratio molaire à 4,86 (ratio de référence). Pour cela, la concentration en sulfate dans l’effluent a également été diminuée. Cet essai sera référencé par la suite : STE3 40%\_R=4,86.

**2.4.2.1. Analyse granulométrique et imagerie MEB**

Les Figure 90 et Figure 91 montrent respectivement l’évolution de la taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires en fonction du temps.

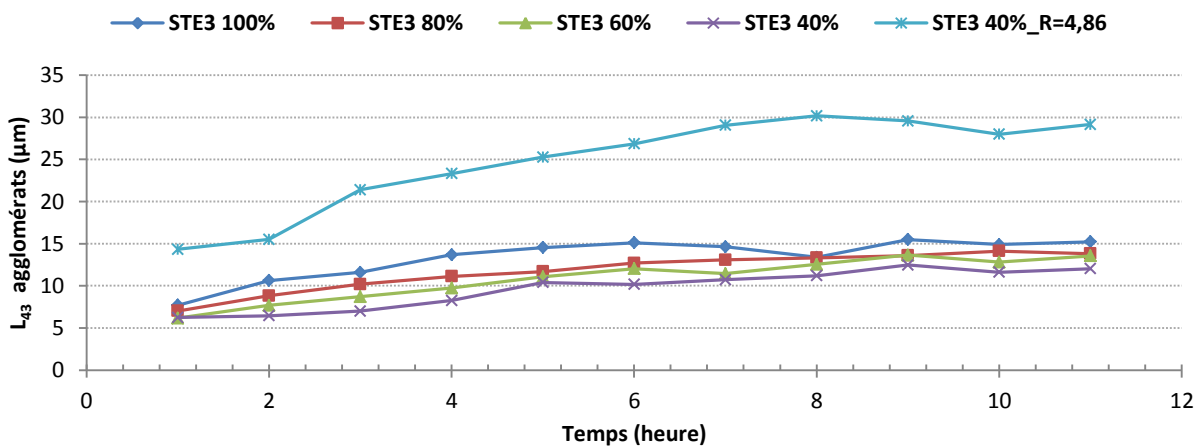


Figure 90 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du temps pour les différents débits de réactif étudiés

La taille moyenne des agglomérats est du même ordre de grandeur pour les essais STE3 100%, 80%, 60% et 40%. Mais on peut observer que plus le débit de réactif augmente, plus la taille moyenne des agglomérats augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la concentration en solide avec le débit de réactif, ce qui favorise le phénomène d'agglomération. La taille moyenne des cristaux élémentaires est globalement identique pour les essais STE3 100%, 80%, 60% et 40%. L'essai STE3 40%\_R=4,86 montre qu'une diminution de la concentration en sulfate entraîne une augmentation significative de la taille moyenne des cristaux élémentaires et des agglomérats. Ceci s'explique par une cinétique de croissance plus élevée lorsque la concentration en ions sulfate est réduite.

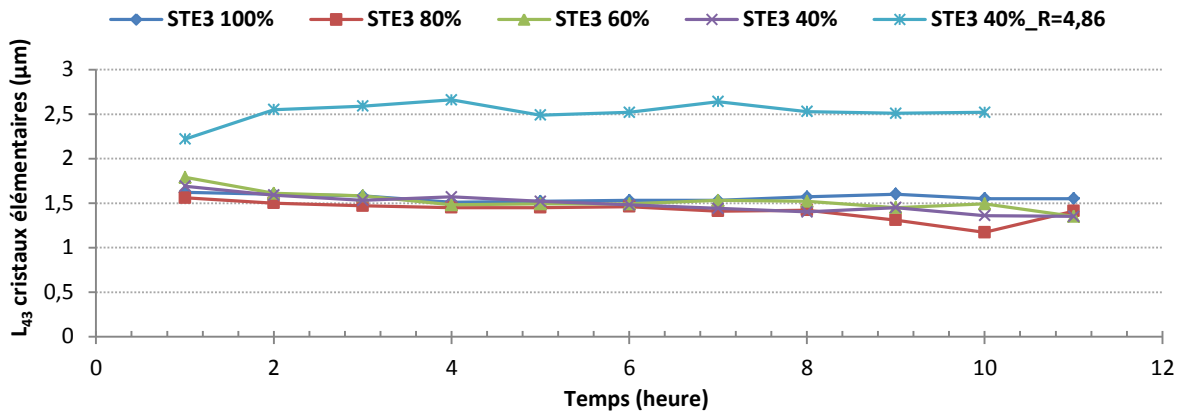


Figure 91 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction du temps pour les différents débits de réactif étudiés

Les images MEB des poudres obtenues en fin d'expérience pour l'essai STE3 40% sont présentées sur la Figure 92. Des clichés MEB ont été pris pour chacun des essais afin de voir l'influence du débit de réactif sur la morphologie des cristaux. Les clichés sont tous semblables à ceux de la Figure 92, donc la morphologie des cristaux ne dépend pas du débit de réactif.

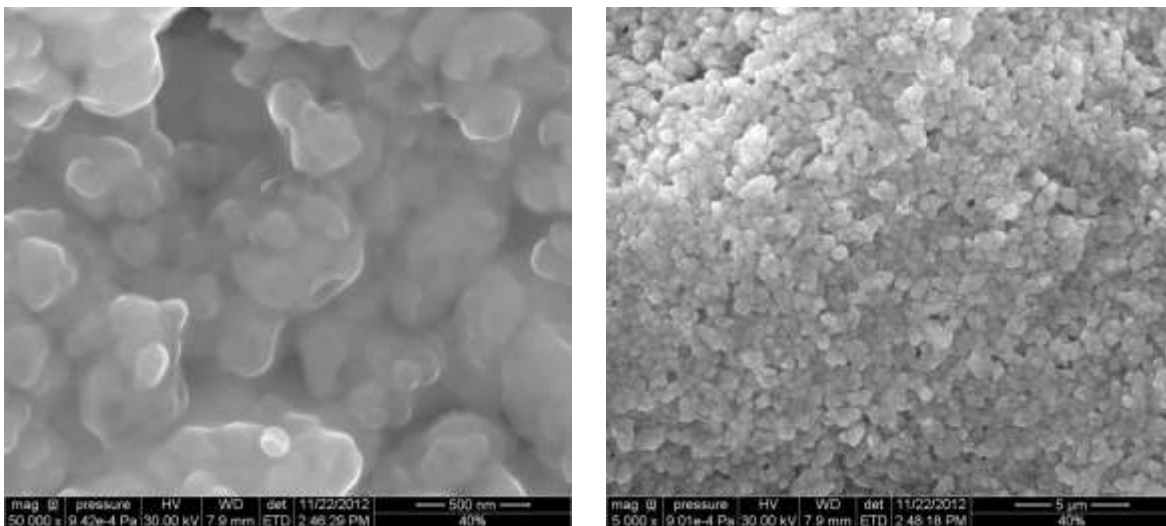


Figure 92 : Photos MEB réalisées avec la poudre obtenue lors de l'essai STE3 40%

**2.4.2.2. Concentration en solide dans le réacteur**

L'évolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur est présentée sur la Figure 93. Plus le débit de réactif augmente, plus la quantité de sulfate de baryum formée est importante.

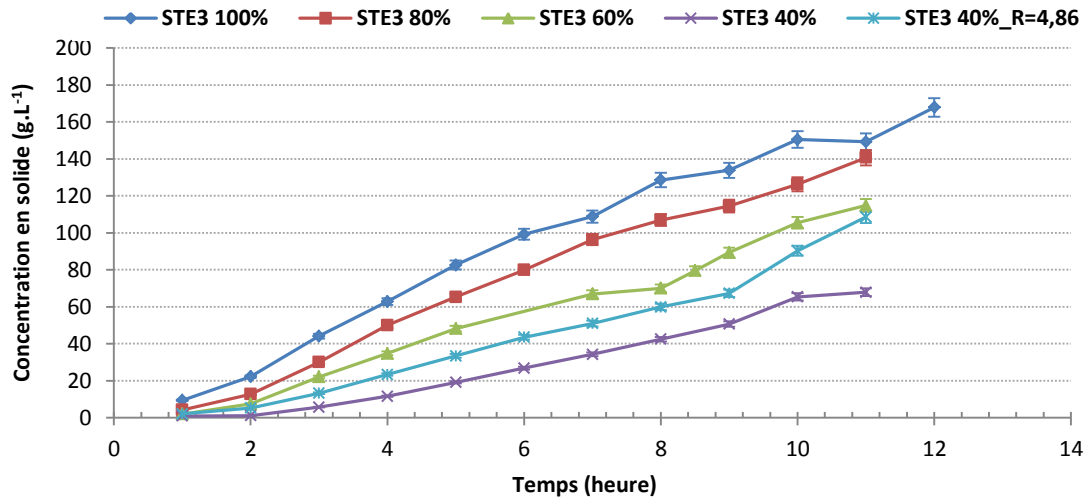


Figure 93 : Evolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur en fonction du temps pour chaque débit de réactif étudié

**2.4.2.3. Concentration en fines dans le surnageant**

La Figure 94 représente l'évolution de la concentration en fines dans le surnageant pour les différents débits de réactif étudiés. La concentration en fines dans le surnageant diminue lorsque le débit de réactif augmente. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des agglomérats avec le débit de réactif (cf. : Figure 90), d'où une meilleure décantation.

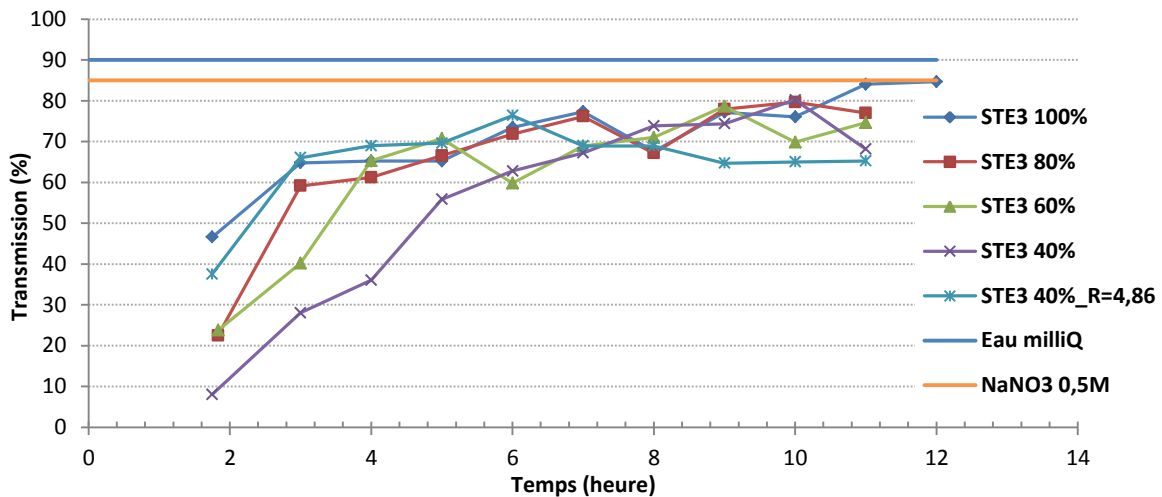


Figure 94 : Evolution de la concentration en fines dans le surnageant en fonction du temps pour chaque débit de réactif étudié

#### 2.4.2.4. Décontamination en strontium

L'évolution du facteur de décontamination FD en fonction du temps est représentée sur la Figure 95 pour les échantillons filtrés à 0,22  $\mu\text{m}$ , et sur la Figure 96 pour les échantillons non filtrés. La Figure 95 montre que le facteur de décontamination diminue avec le débit de réactif. Néanmoins les valeurs de FD restent élevées. On obtient une valeur de FD autour de 400 pour l'essai STE3 40% qui génère 2,5 fois moins de boues que le traitement de référence STE3 100%.

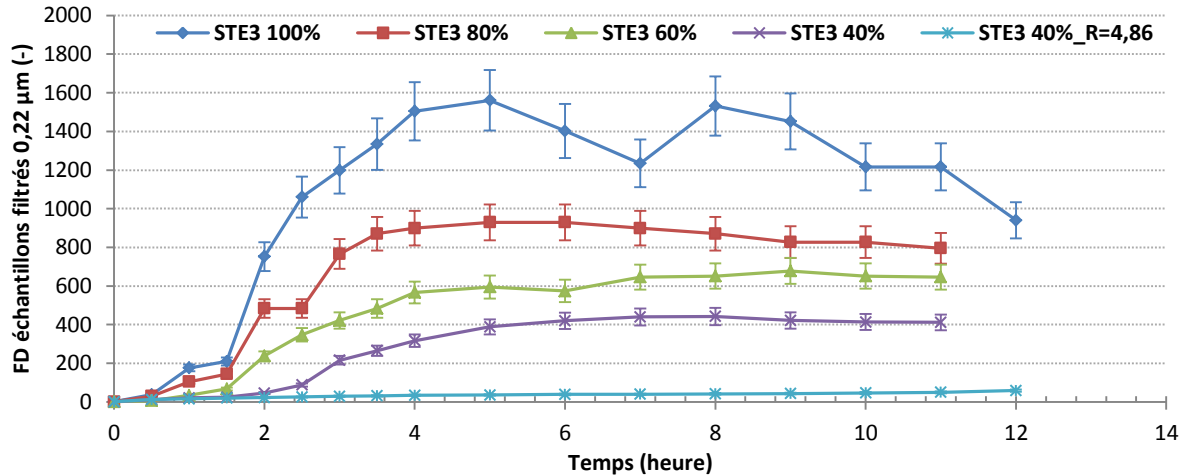


Figure 95 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour les différents débits de réactifs étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons filtrés à 0,22  $\mu\text{m}$

Lorsque le ratio molaire sulfate/baryum est fixé à sa valeur de référence (STE3 40%\_R=4,86), l'efficacité de décontamination chute : le facteur de décontamination atteint une valeur de 60. Il s'agit de la même efficacité de décontamination que celle obtenue en réacteur continu classique dans les conditions de référence. Le réacteur/décanteur permet donc d'atteindre la même efficacité de décontamination qu'en réacteur continu classique en réduisant le volume de boues générées d'un facteur 2,5 et en réduisant la concentration de sulfate en sortie à 0,03 mol/L (au lieu de 0,0742 mol/L).

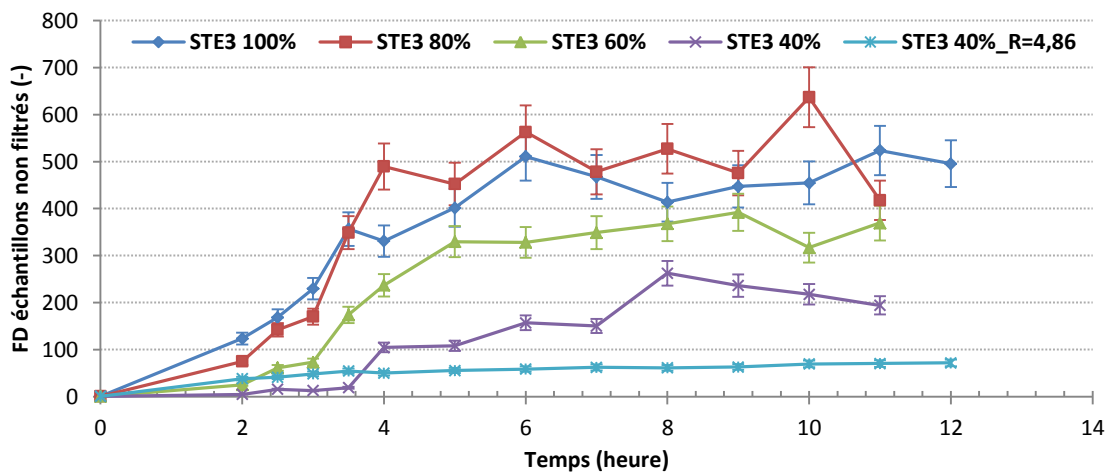


Figure 96 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour les différents débits de réactifs étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons non filtrés

La Figure 96 montre une baisse des performances de décontamination dans le cas où le surnageant n'est pas filtré. Comme pour les essais précédents sur l'influence du temps de passage, ceci est dû à la présence de fines dans le surnageant. Malgré la bonne séparation solide/liquide assurée par le décanteur, une filtration complémentaire est nécessaire pour optimiser l'efficacité de décontamination du procédé.

La suite des expériences a consisté à mettre en place un débit de soutirage en régime permanent afin de maintenir une concentration en solide constante dans le réacteur/décanteur.

Les résultats de l'essai dans les conditions de référence (STE3 100%  $\tau=10\text{min}$ ) sont proches des limites de détection pour l'analyse ICP-AES. En effet, la concentration en strontium résiduel est de l'ordre du ppb, ce qui peut expliquer les fluctuations sur la courbe de FD correspondante (cf. : Figure 95). Les expériences étudiant l'influence du débit de soutirage ont donc été effectuées dans les conditions de l'essai STE3 60%. Ainsi, les facteurs de décontamination sont plus faibles et permettent une meilleure précision sur l'analyse du strontium résiduel.

#### 2.4.3. Influence du soutirage solide

Le soutirage est mis en place après 12h de fonctionnement. Un paramètre de séparation solide/liquide, noté  $\lambda$ , a été défini comme le rapport entre le débit sortant au niveau de la surverse Q et le débit de soutirage q (cf. : Figure 97).

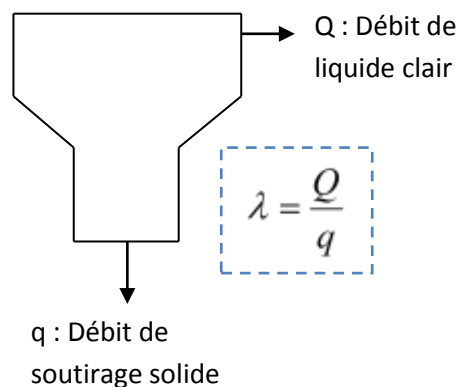


Figure 97 : Schéma du système et définition du paramètre  $\lambda$

Les valeurs de  $\lambda$  étudiées sont : 10 ; 20 ; 25 ; 30 et 40. Seul le débit de soutirage q varie, le débit de liquide clair Q est maintenu constant égal à  $16,66 \text{ L.h}^{-1}$  (essai STE3 60%).

##### 2.4.3.1. Analyse granulométrique

Les Figure 98 et Figure 99 présentent respectivement les évolutions de taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires en fonction du temps, pour les différents débits de soutirage étudiés. Les douze premières heures correspondent à l'essai STE3 60% sans soutirage, caractérisé dans la partie 2.4.2.

La Figure 98 montre que le débit de soutirage influence peu la taille moyenne des agglomérats : la taille moyenne des agglomérats après 12h de fonctionnement avec le soutirage reste constante autour de 15  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des cristaux élémentaires reste aussi relativement constante autour d'une valeur de 1,5  $\mu\text{m}$  quel que soit le débit de soutirage (cf. : Figure 99).

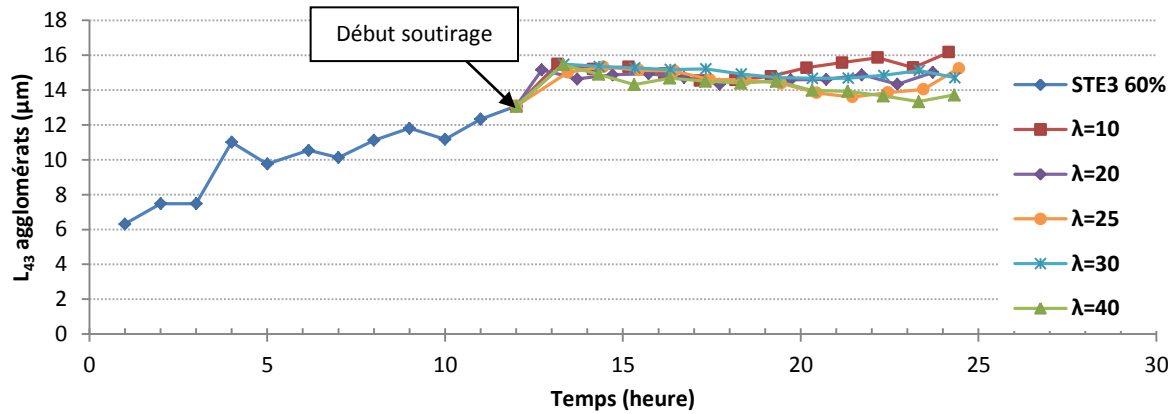


Figure 98 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats en fonction du temps pour les différents débits de soutirage étudiés (STE3 60%)

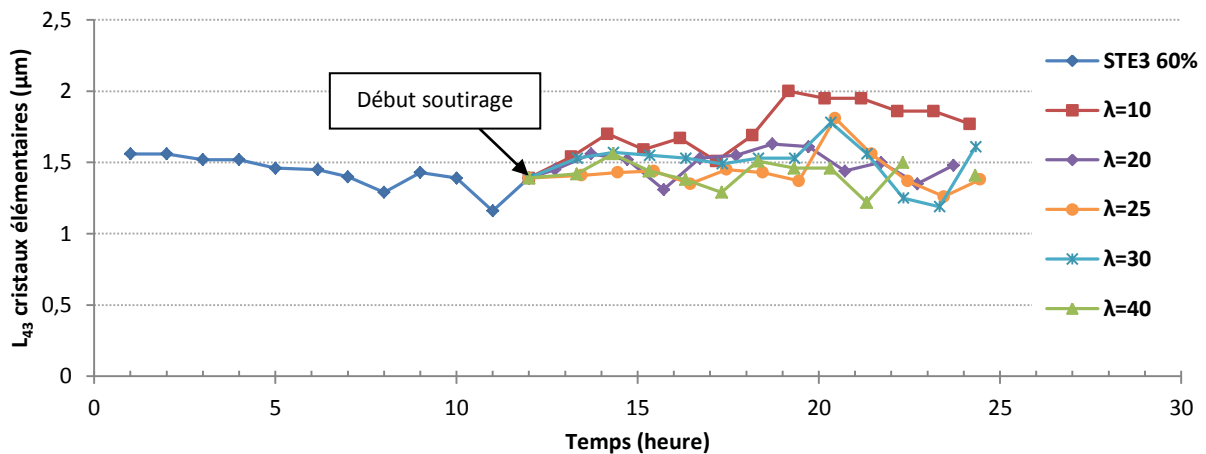


Figure 99 : Evolution de la taille moyenne des cristaux élémentaires en fonction du temps pour les différents débits de soutirage étudiés (STE3 60%)

### 2.4.3.2. Concentration en solide dans le réacteur

L'évolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur est représentée sur la Figure 100. La concentration en solide passe par un régime transitoire avant d'atteindre un palier dû au soutirage de la phase solide. La concentration en solide se stabilise rapidement à fort débit de soutirage ( $\lambda$  faible). A faible débit de soutirage ( $\lambda$  élevé), la concentration en solide met davantage de temps à se stabiliser. Ce phénomène est observé pour les essais de  $\lambda=20$  à 30 : la concentration en solide augmente encore 2 ou 3 heures après le début du soutirage, puis diminue progressivement jusqu'à atteindre un palier. Pour l'essai  $\lambda=40$ , d'importantes fluctuations sont observées car le débit de soutirage est très faible (proche du goutte à goutte). Il est donc difficile d'avoir un débit de la phase solide avec une concentration en solide constante au cours du temps.

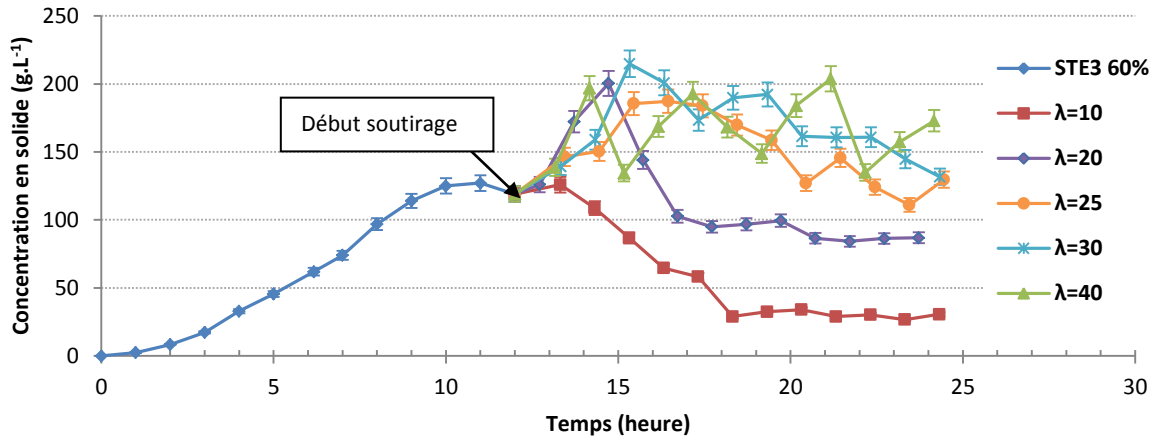


Figure 100 : Evolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur en fonction du temps pour les différents débits de soutirage étudiés (STE3 60%)

#### 2.4.3.3. Concentration en fines dans le surnageant

L'évolution de la transmission du surnageant est représentée sur la Figure 101 pour chaque débit de soutirage étudié. Plus la transmission est élevée, plus la concentration en fines est faible. La concentration en fines reste constante après la mise en place du soutirage, sauf pour l'essai  $\lambda=10$  où la concentration en fines augmente. Cet essai correspond à un fort débit de soutirage de la phase solide, ce qui semble perturber la décantation des particules de sulfate de baryum. Pour les essais de  $\lambda=20$  à 40, la mise en place du soutirage ne perturbe pas la décantation qui reste très efficace : la valeur de la transmission se situe autour de 80% après 12h de soutirage.

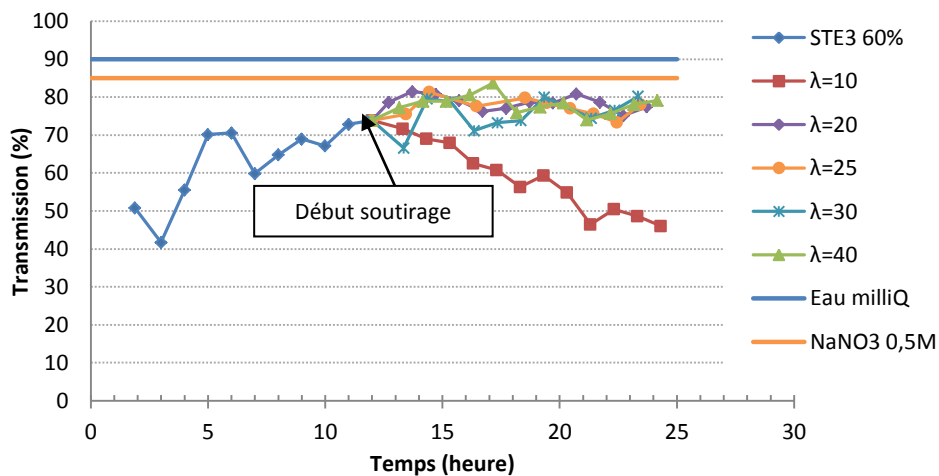


Figure 101 : Evolution de la concentration en fines dans le surnageant en fonction du temps pour chaque débit de soutirage étudié (STE3 60%)

#### 2.4.3.4. Décontamination en strontium

L'évolution du facteur de décontamination en fonction du temps est représentée sur la Figure 102 pour les échantillons filtrés. Globalement, il n'y a pas d'impact significatif du soutirage sur les performances de décontamination en réacteur/décanteur.

Les débits de soutirage optimaux correspondent aux essais  $\lambda=20, 25$  et  $40$  pour lesquels le facteur de décontamination reste compris entre  $500$  et  $600$ . Pour les deux autres essais,  $\lambda=10$  et  $\lambda=30$ , une légère diminution du facteur de décontamination est observée.

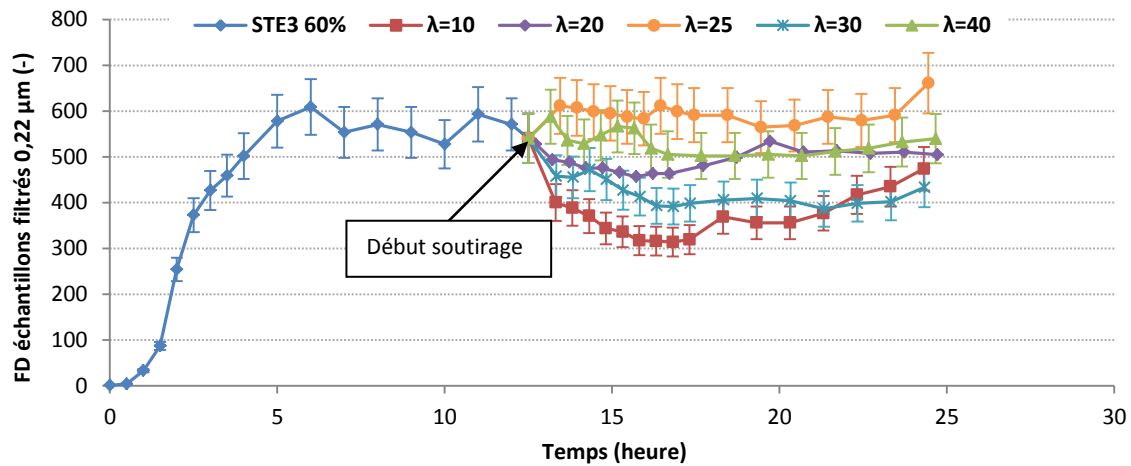


Figure 102 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour les différents débits de soutirage étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons filtrés à  $0,22 \mu\text{m}$  (STE3 60%)

La Figure 103 présente l'évolution du facteur de décontamination pour les échantillons non filtrés. Ce graphe montre que la décontamination en strontium ne semble pas être dégradée par le débit de soutirage. De plus, les valeurs de facteur de décontamination obtenues sont très proches de celles des échantillons filtrés à  $0,22 \mu\text{m}$ . Cela montre donc que la décantation est extrêmement efficace. Les fluctuations observées sur les facteurs de décontamination des échantillons non filtrés sont dues à la présence de fines dans le surnageant.

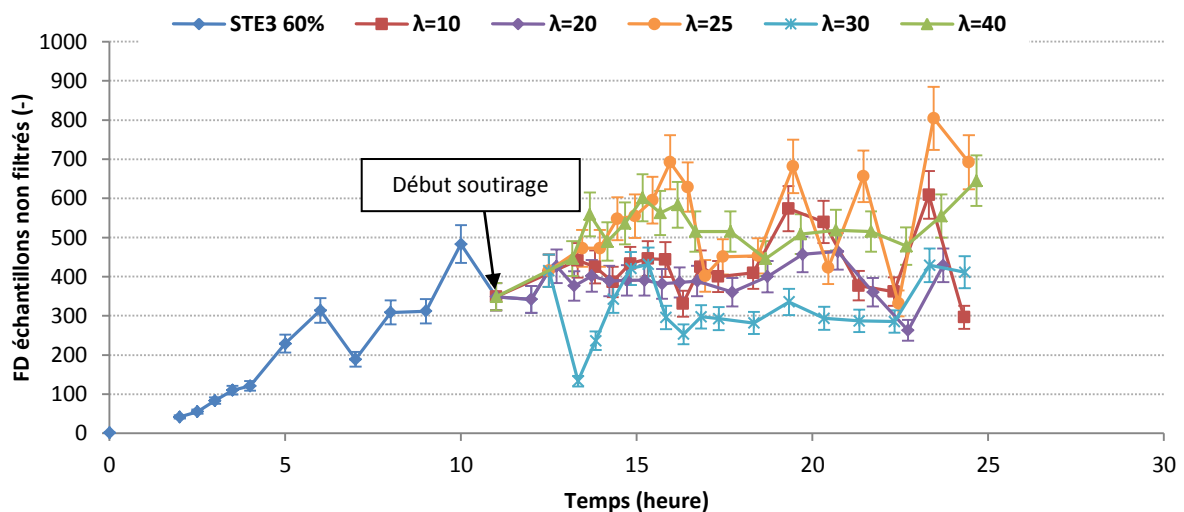


Figure 103 : Evolution du facteur de décontamination en fonction du temps pour les différents débits de soutirage étudiés – Résultats obtenus à partir des échantillons non filtrés (STE3 60%)



#### **2.4.4. Bilan en réacteur/décanteur continu**

Les travaux de rehausse réalisés sur le réacteur/décanteur continu ont permis d'améliorer considérablement la séparation solide/liquide, et in fine les performances de décontamination du procédé. Cependant, une filtration en sortie de procédé est nécessaire afin d'éliminer les fines et maximiser le facteur de décontamination en strontium.

L'étude du réacteur/décanteur continu a mis en évidence une efficacité de décontamination bien plus élevée que celle du réacteur continu classique utilisé sur STE3 à La Hague. En fonctionnant dans les conditions simulant le procédé industriel de La Hague, le réacteur/décanteur permet d'atteindre un facteur de décontamination de l'ordre de 1500. En réacteur continu classique, dans les mêmes conditions opératoires, le facteur de décontamination est seulement de l'ordre de 60.

Il serait donc intéressant de diminuer le débit de nitrate de baryum afin de réduire la quantité de boues produites. Les expériences montrent que le facteur de décontamination diminue avec le débit de réactif. Néanmoins, une valeur de FD élevée d'environ 400 est obtenue pour un débit de réactif à 40% du débit nominal, ce qui réduit ainsi le volume de boues générées d'un facteur 2,5 et les besoins en réactif (nitrate de baryum). L'étude du soutirage de la phase solide montre la possibilité d'utiliser une gamme de débits de soutirage sans impact significatif sur les performances de décontamination.

Les résultats obtenus sur le réacteur/décanteur continu sont donc très prometteurs pour une application industrielle. Un traitement complet sera réalisé afin de tester la possibilité de décontaminer simultanément un effluent en césium et en strontium. Ce traitement fera l'objet du Chapitre X.

### **3. CARACTERISATION DE LA REPARTITION DU STRONTIUM DANS LE PRECIPITE DE SULFATE DE BARYUM**

Le modèle généralisé de coprécipitation tient compte du gradient de concentration en strontium au sein de chaque particule de sulfate de baryum, en réalisant une intégration par rapport à la taille du cristal.

En réacteur fermé, une distribution non uniforme du strontium dans les particules de sulfate de baryum est attendue. En effet, pour les particules les plus grosses créées au début de la précipitation quand la concentration est élevée dans le réacteur, la concentration en strontium sera plus grande au cœur du cristal qu'à la surface. Dans le cas du réacteur continu classique et du réacteur/décanteur continu, les réacteurs sont tous deux parfaitement mélangés avec une concentration en strontium constante en régime stationnaire. On s'attend donc à ce que la distribution de strontium soit homogène au sein d'un grain de sulfate de baryum pour ces deux configurations de traitement.

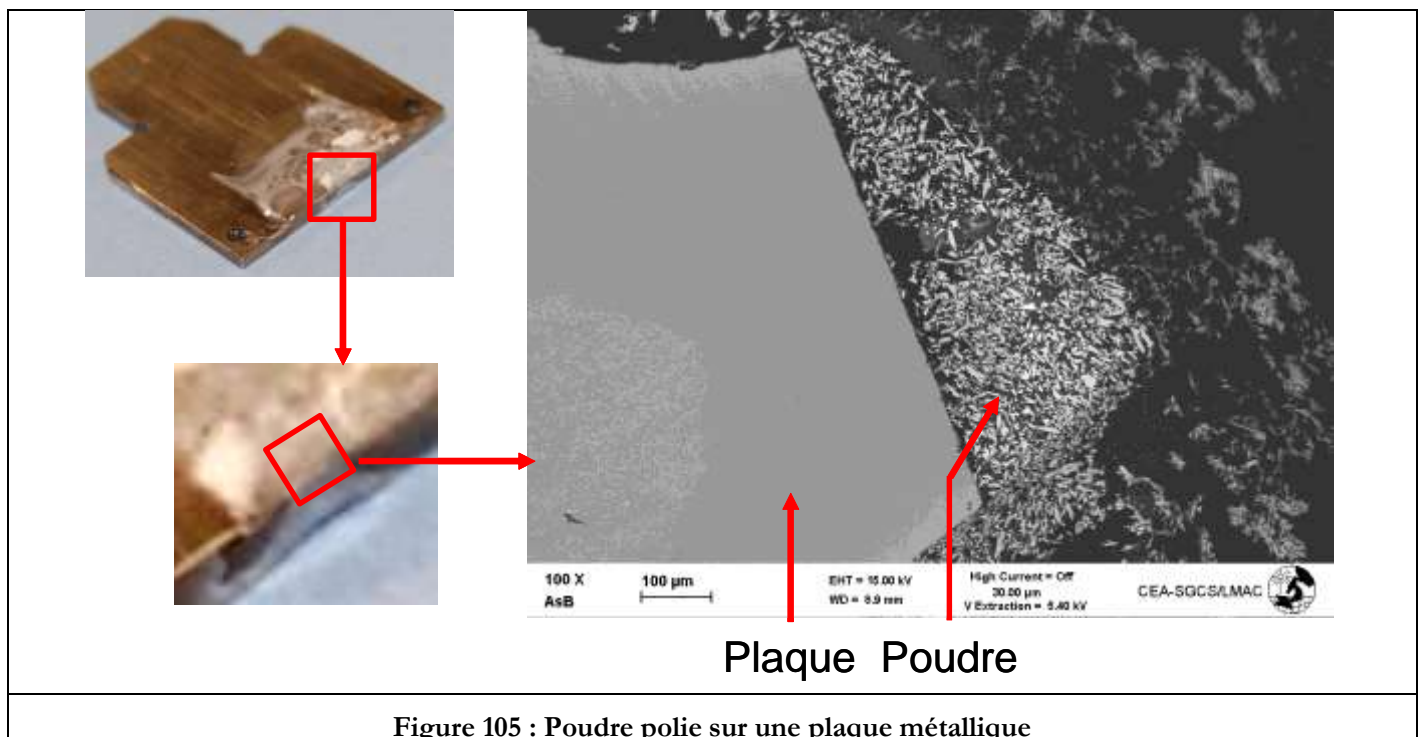
Afin de vérifier cette hypothèse, des profils de répartition du strontium au sein de grains de sulfate de baryum ont été déterminés. Pour cela, les deux poudres de la Figure 104 ont été analysées. Ces poudres sont issues de l'étude en réacteur continu classique : le tube rose (à droite) correspond à l'essai mettant en jeu une concentration en sulfate de baryum  $C_c=1 \text{ g.L}^{-1}$ , et le tube orange (à gauche) correspond à l'essai  $C_c=2 \text{ g.L}^{-1}$ .

Ces poudres ont été choisies car la taille moyenne des cristaux élémentaires doit être au moins de 4-5  $\mu\text{m}$  pour pouvoir réaliser un profil au sein d'un grain : pour ces deux échantillons, la taille moyenne des cristaux élémentaires est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ .



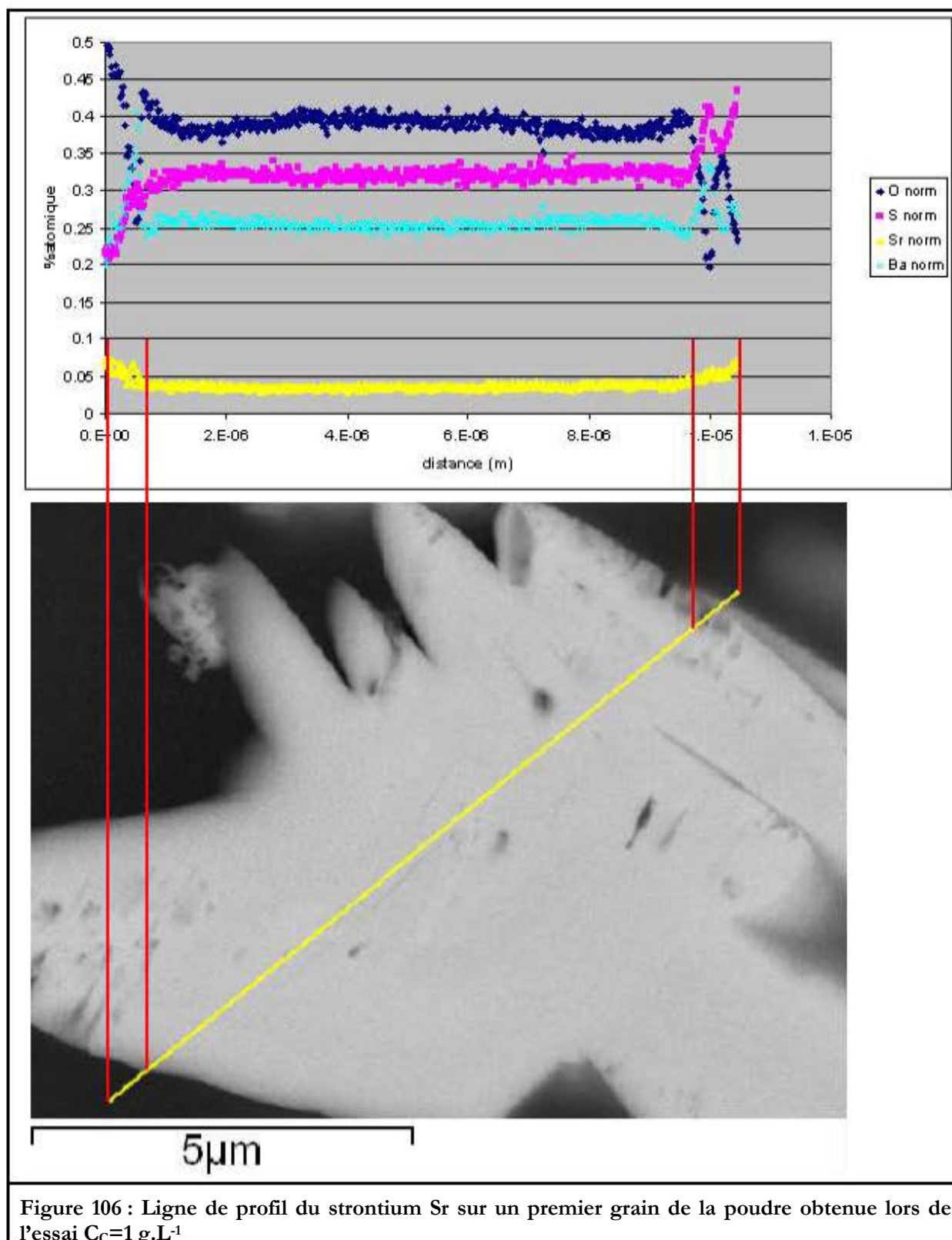
Figure 104 : Flacons de poudres de  $\text{BaSO}_4$  utilisés pour mettre en évidence la répartition du strontium au sein d'un grain de  $\text{BaSO}_4$

Chaque poudre a été déposée et enrobée par une résine sur une plaque métallique. La poudre enrobée a ensuite été polie par polissage ionique, comme le montre la Figure 105.



Pour chaque poudre polie, des profils de l'évolution du strontium le long de différents grains de sulfate de baryum ont été effectués. Nous présenterons ici seulement les résultats obtenus avec la poudre de l'essai  $C_c=1 \text{ g.L}^{-1}$ , car aucune différence n'a été observée entre les deux poudres.

Les graphiques suivants (cf. : Figure 106 et Figure 107) représentent le profil de l'évolution du strontium le long de deux grains différents de sulfate de baryum. Les lignes de profil ont été normalisées à 100%. Les bandes rouges à chaque extrémité du cristal correspondent à la largeur du faisceau utilisé.



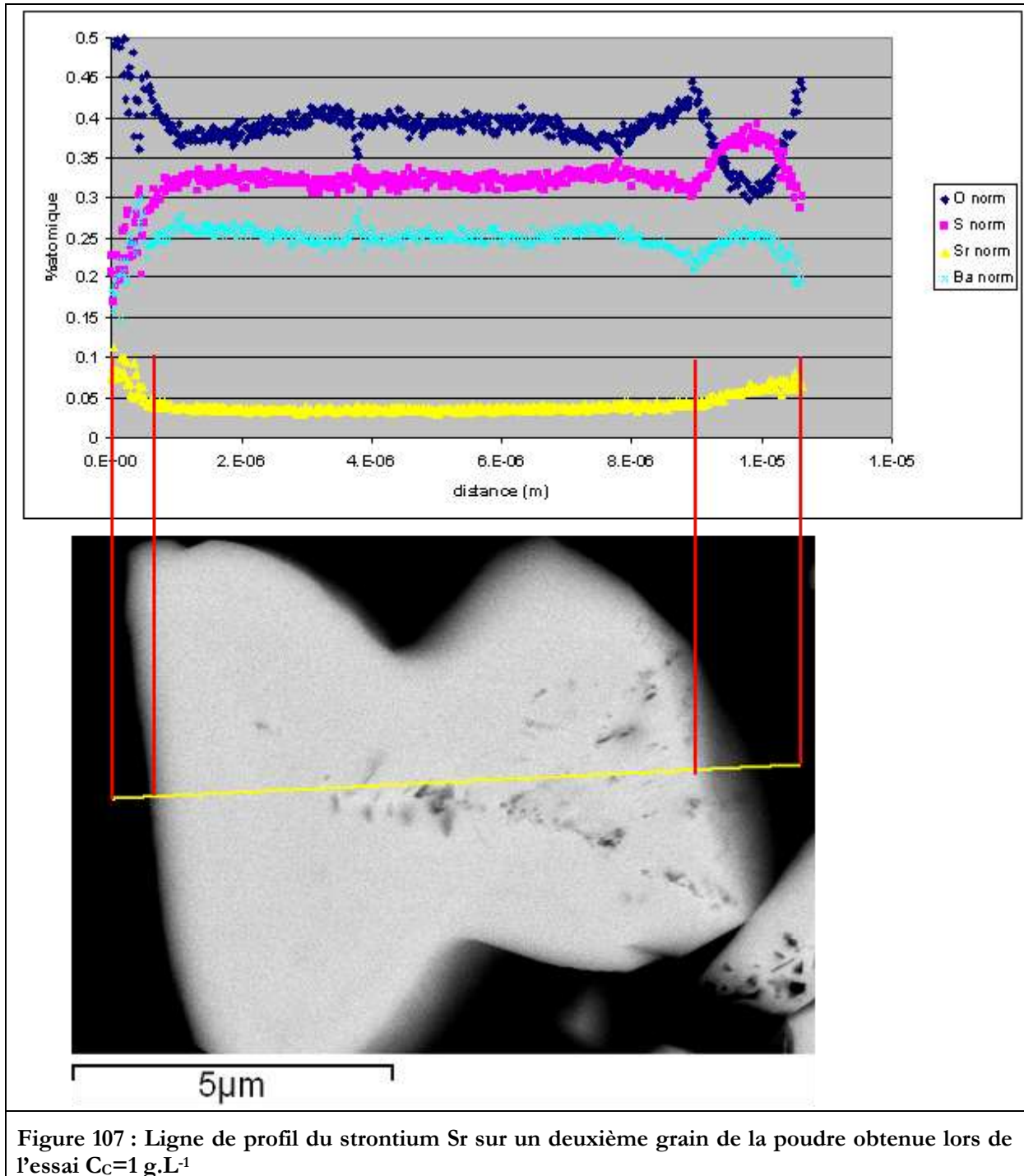


Figure 107 : Ligne de profil du strontium Sr sur un deuxième grain de la poudre obtenue lors de l'essai  $C_C=1 \text{ g.L}^{-1}$

Ces lignes de profil effectuées sur les grains polis révèlent que le profil de strontium est homogène au sein d'un grain de sulfate de baryum.

Une analyse EDS (associée au MEB) a permis de faire une analyse semi-quantitative sur la poudre brute, avant polissage ionique. La concentration atomique en strontium est de l'ordre de 0,5% et sa concentration massique est de l'ordre de 1% à la surface de l'échantillon, comme présenté dans le Tableau 17. Des pointés le long du grain de sulfate de baryum ont également été réalisés et montrent que le pourcentage massique de strontium est globalement identique.

Spectre	O		S		Sr		Ba	
	%m	%a	%m	%a	%m	%a	%m	%a
1	<b>28.25</b>	66.19	<b>15.68</b>	18.33	<b>1.10</b>	0.47	<b>54.97</b>	15.00
2	<b>28.06</b>	66.28	<b>15.21</b>	17.93	<b>1.09</b>	0.47	<b>55.64</b>	15.31
3	<b>27.21</b>	65.10	<b>15.80</b>	18.86	<b>1.05</b>	0.46	<b>55.94</b>	15.59

Tableau 17 : Résultats de l'analyse EDS sur la poudre brute (avant polissage ionique)

Ces analyses valident donc l'hypothèse formulée en réacteur continu, selon laquelle la répartition du strontium est homogène au sein des cristaux de sulfate de baryum.

#### 4. REFERENCES

Arrêté du 8 Janvier 2007 autorisant la Compagnie générale des matières nucléaires à poursuivre les prélèvements d'eau et les rejets d'effluents liquides et gazeux pour l'exploitation du site nucléaire de La Hague, NOR : INDI0609504A. Bulletin officiel du ministère de l'écologie et du développement durable.

Flouret, J., 2009. Optimisation du procédé de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, Stage ingénieur ENSIC, CEA Marcoule, France.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.



## CONCLUSION DE LA PARTIE II

Les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum ont été déterminées en réacteur continu classique dans un milieu présentant une concentration en nitrate de sodium représentative des effluents radioactifs réels : milieu  $\text{NaNO}_3$  0,5M. La méthode expérimentale choisie basée sur la granulométrie des cristaux élémentaires a pu être utilisée avec succès. Différents paramètres de procédé ont été étudiés afin de couvrir une large gamme de conditions opératoires : puissance dissipée par agitation, concentration en sulfate de baryum, ratio molaire sulfate/baryum, temps de passage. Un résultat marquant a été mis en évidence : les ions sulfate influencent fortement les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum en milieu  $\text{NaNO}_3$  0,5M. Les ions sulfate freinent la croissance cristalline des cristaux de sulfate de baryum, ce qui engendre une augmentation significative de la vitesse de nucléation. Ainsi, plus l'excès de sulfate est important, plus les cristaux sont petits et nombreux. La surface d'adsorption spécifique est donc plus grande, ce qui permet d'atteindre une meilleure performance de décontamination en strontium des effluents. Cependant le ratio molaire sulfate/baryum ne peut pas excéder 4,86 car au-delà, la concentration en ions sulfate de l'effluent dépasse la norme standard de rejet autorisée. Le traitement mathématique de l'ensemble des données expérimentales a permis de déterminer une relation entre la vitesse de nucléation  $r_N$  et la vitesse de croissance  $G$  en fonction de la concentration en ions sulfate  $[\text{SO}_4^{2-}]$  :

$$r_N = KG^{1,564} \text{ avec } K = 7,83 \cdot 10^{28} \exp\left(-\frac{14,39}{1 + 1,40 \cdot 10^4 [\text{SO}_4^{2-}]^{2,83}}\right)$$

Où la concentration en ions sulfate  $[\text{SO}_4^{2-}]$  est telle que  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{SO}_4^{2-}] < 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Une étude similaire a été réalisée en réacteur/décanteur continu afin de déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline. Les lois cinétiques obtenues sont différentes car la sursaturation est extrêmement faible à cause de la concentration en sulfate de baryum très élevée en réacteur/décanteur. De même, les lois cinétiques sont corrélées en fonction de la concentration en ions sulfate.

$$r_N = KG^{1,976} \text{ avec } K = -2,00 \cdot 10^{37} [\text{SO}_4^{2-}]^2 + 2,43 \cdot 10^{36} [\text{SO}_4^{2-}] - 5,38 \cdot 10^{34}$$

Où la concentration en ions sulfate  $[\text{SO}_4^{2-}]$  est telle que  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{SO}_4^{2-}] < 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ces lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont ensuite été intégrées au modèle de coprécipitation en réacteur continu classique, et en réacteur/décanteur continu. Un très bon accord est obtenu entre les simulations et les résultats expérimentaux, ce qui prouve la robustesse et la validité de notre modèle de coprécipitation.

Grâce à la modélisation de la coprécipitation, une approche semi-qualitative a également été menée afin de mettre en évidence les avantages du réacteur/décanteur par rapport au réacteur continu classique :

- Le réacteur/décanteur permet une intensification du procédé de coprécipitation si la sursaturation est identique dans les deux configurations de traitement ;
- A temps de passage égal, le réacteur/décanteur permet d'atteindre une meilleure efficacité de décontamination en strontium.

Ce dernier résultat a été prouvé expérimentalement. En effet, dans les conditions opératoires simulant le procédé industriel de La Hague, le réacteur/décanteur permet d'atteindre un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 1500. Pour un temps de passage identique de 10 minutes, le facteur de décontamination en strontium est seulement de 60 en réacteur continu classique, soit 25 fois moins élevé.

Dans ces conditions, il serait donc intéressant de réduire le débit de nitrate de baryum afin de diminuer la quantité de boues produites. Les expériences montrent que le facteur de décontamination en strontium diminue avec le débit de réactif. Cependant, un facteur de décontamination élevé de 400 est encore obtenu pour un débit de réactif correspondant à 40% du débit nominal. La mise en œuvre d'un tel débit de réactif permettrait de réduire le volume de boues générées d'un facteur 2,5.

Les résultats obtenus sur le réacteur/décanteur sont donc très prometteurs pour une application industrielle : le facteur de décontamination en strontium peut être amélioré tout en réduisant de façon significative le volume de boues générées.



**PARTIE III**

**ETUDE DE LA SORPTION DU**

**CESIUM PAR LE PPF<sub>e</sub>Ni**



## CHAPITRE VII : CARACTERISATION DU PRECIPITE PREFORME DE FERROCYANURE MIXTE DE NICKEL ET DE POTASSIUM (noté PPFéNi) ET ETUDE DU PHENOMENE DE SORPTION DU CESIUM

L'enjeu de cette partie est d'optimiser le traitement de décontamination du césium en choisissant le mode de préparation du PPFéNi qui maximise la sorption du césium tout en minimisant le caractère colloïdal du précipité formé. Selon le site nucléaire, le mode de synthèse du PPFéNi diffère. Il est donc intéressant de comparer les traitements industriels appliqués sur la STEL de Marcoule et sur la chaîne de retraitement du combustible STE3 de La Hague afin de choisir le plus performant. Une caractérisation des différents matériaux synthétisés est effectuée afin de les décrire et de les comparer entre eux. Ensuite, la comparaison des propriétés de sorption est menée en réacteur fermé : les cinétiques et isothermes de sorption sont déterminées. L'influence du ratio molaire Ni/Fe et celle de la quantité de solide mise en œuvre sont étudiées afin d'optimiser le mode de préparation du PPFéNi. Les données expérimentales obtenues (temps d'adsorption  $t_{ad}$ , constante d'adsorption  $k_a$ ) sont nécessaires pour modéliser le phénomène de sorption. Elles seront donc intégrées au modèle pour chacun des traitements envisagés dans le Chapitre VIII suivant.

### 1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU PPFéNi

#### 1.1. Description des modes de synthèse

Les modes de synthèse du PPFéNi mis en œuvre sont ceux actuellement utilisés sur la chaîne de retraitement du combustible STE3 à La Hague et à la STEL de Marcoule. A La Hague, la précipitation du PPFéNi est réalisée par mélange de solutions aqueuses préalablement préparées : une solution de ferrocyanure de potassium et une solution de sulfate de nickel. Les solutions sont préparées de telle sorte que le ratio molaire Ni/Fe du PPFéNi obtenu soit égal à 1,29. A Marcoule, la préparation du PPFéNi est réalisée juste avant le traitement : les deux réactifs de base (ferrocyanure de potassium et sulfate de nickel) sont simultanément introduits sous forme solide dans une cuve agitée dans des quantités telles que le ratio molaire Ni/Fe soit égal à 1,07.

Les ferrocyanures mixtes de nickel et de potassium sont préparés à partir d'eau déminéralisée et des réactifs suivants :

- le sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Prolabo Normapur (pureté 99,0%) ;
- le ferrocyanure de potassium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Prolabo Normapur (pureté 99,9%).

Les protocoles mis en œuvre sont décrits avec précision dans les paragraphes suivants.

##### **1.1.1. Synthèse du PPFéNi selon le protocole utilisé à La Hague**

Deux solutions aqueuses de 50 mL de ferrocyanure de potassium et de sulfate de nickel sont préparées indépendamment :

- une masse de 1,81 g de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est dissoute dans une fiole jaugée de 50 mL avec de l'eau déminéralisée afin d'obtenir une solution de ferrocyanure de potassium à 0,086 mol/L ;

- une masse de 1,45 g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est dissoute dans une fiole jaugée de 50 mL avec de l'eau déminéralisée afin d'obtenir une solution de sulfate de nickel à 0,110 mol/L.

Ces quantités sont calculées pour obtenir un ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  de 1,29 en solution. Ces deux solutions sont versées simultanément dans un bécher de 100 mL sous agitation magnétique. La suspension de PPFéNi est ensuite laissée sous agitation 24 h avant utilisation. La concentration massique du PPFéNi type « La Hague » est de 30,0 g/L.

### 1.1.2. Synthèse du PPFéNi selon le protocole utilisé à Marcoule

Une masse de 1,5 g de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et une masse de 1 g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont introduites sous forme solide dans un bécher de 100 mL. Ces masses de solide sont déterminées de telle sorte que le ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  soit égal à 1,07 dans la solution de PPFéNi. La suspension de PPFéNi est obtenue par ajout d'eau sous agitation magnétique, puis laissée sous agitation 24 h avant utilisation. La concentration massique du PPFéNi type « Marcoule » est de 24,8 g/L.

Pour caractériser les précipités formés selon les deux modes de synthèse décrits, les suspensions de PPFéNi sont centrifugées afin d'éliminer le maximum d'eau résiduelle. Puis, le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée et séché à l'air libre (les ferrocyanures étant sensibles aux variations de température). Le solide est alors broyé le plus finement possible à l'aide d'un mortier.

## 1.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La première caractérisation réalisée est une diffraction des rayons X sur poudre. Cette technique permet d'obtenir des indications sur la structure cristalline des matériaux synthétisés. Les diffractogrammes X des PPFéNi obtenus selon les modes de synthèse de La Hague ou de Marcoule sont présentés sur la Figure 108 suivante. La différence d'intensité entre les deux spectres est due à des orientations préférentielles de grains pouvant s'expliquer par un broyage insuffisant.

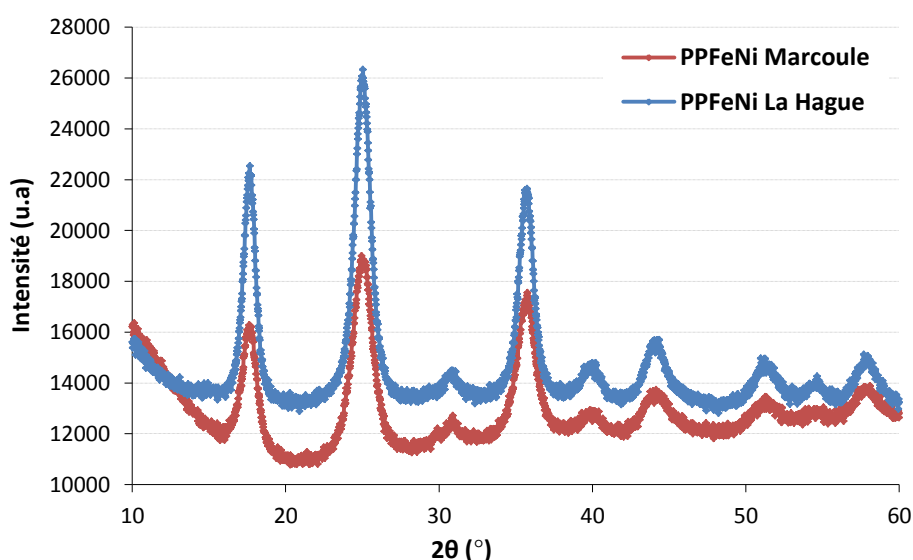


Figure 108 : Comparaison des diffractogrammes X du PPFéNi synthétisé selon le protocole de La Hague et du PPFéNi synthétisé selon le protocole de Marcoule

La comparaison des spectres de diffraction X montre que les deux PPFéNi synthétisés selon les protocoles de La Hague et de Marcoule présentent la même structure cristallographique, la position des pics étant strictement identique.

Les PPFéNi synthétisés présentent des diffractogrammes semblables au diffractogramme calculé par P.J. Gellings (Gellings, 1967) (fiche 00-020-0915 du répertoire JCPDS) et R. Von Ballmoos (Von Ballmoos, 1984). Ce diffractogramme correspond à un ferrocyanure mixte de nickel et de potassium de formule  $K_2NiFe(CN)_6$ , de structure cristalline cubique face centrée et de paramètre de maille  $a = 10,07 \text{ \AA}$ . Cependant, il est important de noter que l'analyse DRX permet de comparer qualitativement deux structures cristallines, mais souvent, elle ne permet pas de définir une formule chimique avec précision. Il est ici certain que les PPFéNi type « Marcoule » et type « La Hague » présentent la même structure cristalline, mais il est possible que d'autres structures cristallines coexistent avec le ferrocyanure mixte de nickel et de potassium de formule  $K_2NiFe(CN)_6$ , tel que le ferrocyanure pur de nickel  $Ni_2Fe(CN)_6$ .

La formule de Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites du PPFéNi synthétisé à partir du diffractogramme X obtenu. Cette méthode approchée est valable dans le domaine de 2 à 100 nm et présente l'avantage d'être facilement mise en œuvre. La formule de Scherrer s'écrit selon l'équation (120) suivante :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (120)$$

Où :

$L$  : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ;

$K$  : constante ;

$\lambda$  : longueur d'onde monochromatique ; dans le cas d'un diffractogramme obtenu avec le doublet Cu  $K\alpha_1+\alpha_2$ , il convient d'éliminer la composante  $\alpha_2$  par calcul ;

$\beta$  : largeur de la raie en radians ; il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie  $\beta_i$  plutôt que la largeur à mi-hauteur  $\beta_{1/2}$  pour tenir compte d'un fond continu oblique ou d'une raie de diffraction asymétrique ;

$2\theta$  : angle de Bragg au sommet de la raie.

La constante  $K$  vaut 1 si la largeur intégrale de la raie  $\beta_i$  est prise en compte. Si la largeur à mi-hauteur  $\beta_{1/2}$  est considérée, la constante  $K$  est prise égal à 0,9. Dans notre cas, les diffractogrammes X ont été réalisés avec une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{Cu \ K\alpha_1} = 1,541 \text{ \AA}$ . La largeur intégrale de chaque raie est considérée, donc la constante  $K$  est égal à 1. Le calcul a été effectué pour l'ensemble des raies du diffractogramme, un bon accord est obtenu puisque la taille des cristallites déterminée varie entre 16 et 26 nm avec une moyenne de 21 nm.

### 1.3. Analyse élémentaire

Des analyses élémentaires ont été réalisées par dissolution du solide dans l'acide nitrique, et analyse ICP-MS afin de déterminer les pourcentages massiques en nickel, fer et potassium contenus dans chacun des échantillons. Les résultats ont été obtenus avec une incertitude de  $\pm 10\%$ .

Cela permet de déterminer les formules chimiques du PPFéNi type « Marcoule » et du PPFéNi type « La Hague » présentées dans le Tableau 18. L'excès de nickel comparé à la formule théorique  $K_2NiFe(CN)_6$  dans les deux formules chimiques confirme l'hypothèse d'une coexistence de plusieurs structures cristallines : 80% de ferrocyanure mixte de nickel et de potassium  $K_2NiFe(CN)_6$  et 20% de ferrocyanure pur de nickel  $Ni_2Fe(CN)_6$ .

	PPFeNi type « Marcoule »	PPFeNi type « La Hague »
Formule chimique	$K_{1,8}Ni_{1,1}Fe(CN)_6$	$K_{1,6}Ni_{1,2}Fe(CN)_6$

Tableau 18 : Formules chimiques déterminées à partir des analyses élémentaires pour les PPFéNi synthétisés selon les protocoles de Marcoule et de La Hague

#### 1.4. Isotherme d'adsorption

Dans le but de relier les propriétés structurales et chimiques aux capacités d'extraction du césium, il est intéressant de savoir si les matériaux synthétisés sont poreux, et de connaître leur surface libre d'accès. Pour cela, une étude d'adsorption-désorption de diazote à sa température normale de liquéfaction de 77K est effectuée. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du diazote est appelé isotherme d'adsorption. Elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié : dans notre cas il s'agit du couple PPFéNi/diazote. La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant est représentée en fonction de la pression relative d'équilibre du diazote.

##### 1.1.1. Caractérisation de la porosité : méthode BIH

La Figure 109 suivante présente l'isotherme d'adsorption du diazote  $N_2$  à 77K par le PPFéNi synthétisé selon le protocole de type « La Hague ».

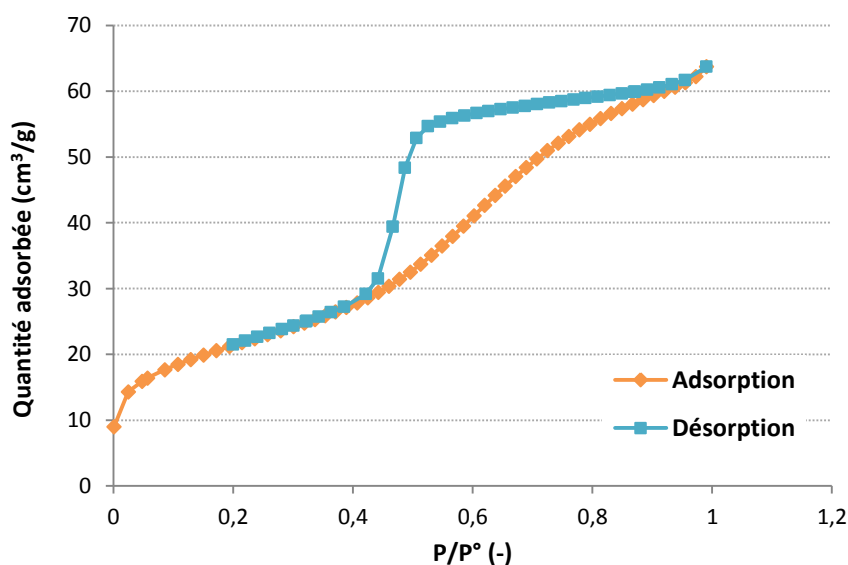


Figure 109 : Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K sur le PPFéNi type « La Hague »

Pour les pressions relatives d'équilibre du diazote  $N_2$  les plus élevées ( $P/P^\circ > 0,42$ ), on observe une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Cette isotherme est de type IV selon la classification de l'IUPAC (Sing et al., 1985) : elle est caractéristique d'un matériau mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barret, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH (Barret et al., 1951). Cette méthode implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores et consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de type IV présentant une boucle d'hystérésis telle que celle obtenue sur la Figure 109. L'application de la méthode BJH à l'isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  sur le PPFenI type « La Hague » nous fournit un diamètre moyen de pore de 5 nm et une porosité de 17,2%.

La Figure 110 suivante présente l'isotherme d'adsorption du diazote à 77K par le PPFenI synthétisé selon le protocole de type « Marcoule ». L'analyse a été répétée sur deux échantillons différents, mais à chaque fois, la courbe de désorption passe au-dessous de la courbe d'adsorption. Cela signifie que le matériau est dégradé lors de la phase de désorption. La méthode BJH ne peut donc pas s'appliquer pour ce matériau car une isotherme de type IV avec une hystérésis est nécessaire.

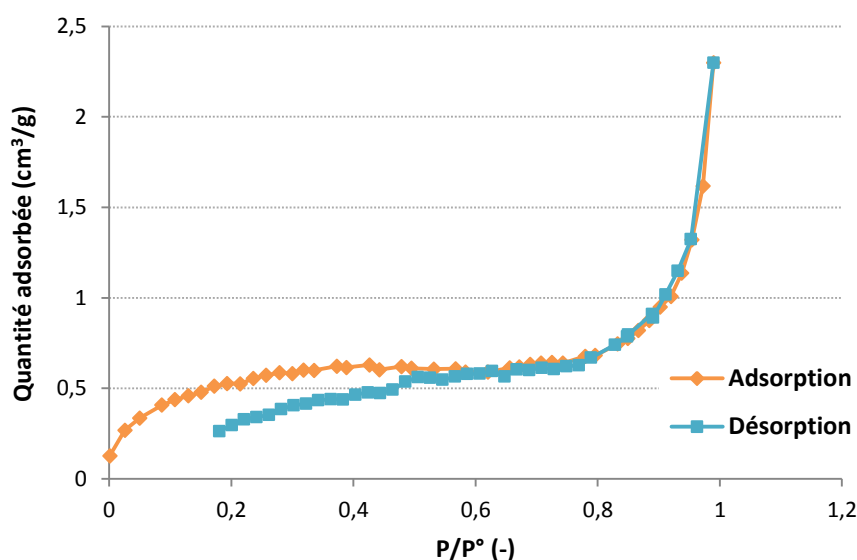


Figure 110 : Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K sur le PPFenI type « Marcoule »

### 1.1.2. Détermination de la surface d'adsorption spécifique : méthode BET

La méthode couramment utilisée pour déterminer la surface d'adsorption spécifique d'un matériau est la méthode BET (Brunauer et al., 1938). L'équation transformée BET (121) permet de rendre compte d'une adsorption multimoléculaire dans le domaine des pressions relatives inférieures à 0,35 quel que soit le nombre de couches adsorbées.

$$\frac{P/P^\circ}{(V_a/m_s)(1-P/P^\circ)} = \frac{1}{(V_a/m_s)_m} + \frac{C-1}{(V_a/m_s)_m C} \cdot P/P^\circ \quad (121)$$

Où :

$(V_a / m_s)$  : volume adsorbé par gramme d'adsorbant (en  $\text{m}^3/\text{g}$ ) ;

$(V_a / m_s)_m$  : volume adsorbé par gramme d'adsorbant pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire (en  $\text{m}^3/\text{g}$ ) ;

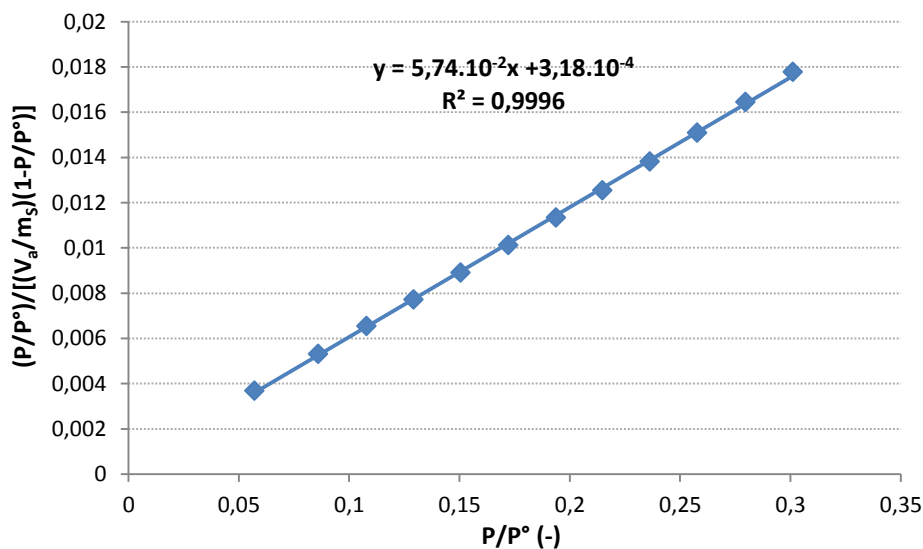
$P / P^\circ$  : pression relative d'équilibre du diazote ;

$C$  : constante liée notamment à l'énergie d'adsorption de la première couche et à la température de l'adsorption.

Cette théorie est donc applicable chaque fois qu'un adsorbant permet d'obtenir une isotherme d'adsorption de diazote (à 77K) pour laquelle la condensation capillaire n'est observée qu'à des pressions relatives supérieures à 0,35. Pour des pressions relatives d'équilibre du diazote inférieures à 0,35, la méthode BET peut donc être appliquée à nos matériaux afin de déterminer la surface d'adsorption spécifique de chaque PPFéNi synthétisé.

Le tracé de  $\frac{P / P^\circ}{(V_a / m_s)(1 - P / P^\circ)}$  en fonction de  $P / P^\circ$  donne une droite.

La Figure 111 montre la droite obtenue dans le cas du PPFéNi de type « La Hague » afin d'illustrer l'utilisation de la méthode BET. Dans le cas du PPFéNi de type « Marcoule », une droite est également obtenue avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,9958$ .



**Figure 111 : Utilisation de la méthode BET pour déterminer la surface spécifique du PPFéNi type « La Hague »**

Ce tracé nous permet d'accéder à  $C$  et à  $(V_a / m_s)_m$  à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine. A partir de  $(V_a / m_s)_m$ , la surface spécifique BET ( $S$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) peut être déterminée en utilisant la loi des gaz parfaits selon l'équation (122) :



$$S = N_A \frac{P_N (V_a / m_s)_m}{RT_N} \sigma_m = 4,35 (V_a / m_s)_m \quad (122)$$

Où :

$N_A$  : Nombre d'Avogadro égal à :  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;

$P_N$  : Pression normale (en Pa) :  $P_N = 101325 \text{ Pa}$  ;

$R$  : Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ en J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

$T_N$  : Température normale (en K) :  $T_N = 273,15 \text{ K}$  ;

$\sigma_m$  : Aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire – Pour le diazote adsorbé à sa température normale de liquéfaction (77K), la valeur de  $\sigma_m$  est égale à  $0,162 \text{ nm}^2$ .

Le Tableau 19 présente les surfaces d'adsorption spécifiques obtenues pour les différents PPFenI synthétisés.

	PPFeNi type « Marcoule »	PPFeNi type « La Hague »
Surface spécifique BET	1,90 m <sup>2</sup> /g	75,4 m <sup>2</sup> /g

**Tableau 19 : Surface d'adsorption spécifique déterminée par la méthode BET pour les PPFenI synthétisés selon les protocoles de Marcoule et de La Hague**

Ces résultats montrent que le PPFenI type « La Hague » présente une surface spécifique BET beaucoup plus importante que le PPFenI type « Marcoule ». Le PPFenI synthétisé selon le protocole de La Hague devrait donc présenter une meilleure capacité d'adsorption du césium, et être plus performant pour décontaminer les effluents vis-à-vis du césium. Cette hypothèse sera vérifiée dans la partie 2. avec les isothermes de sorption des deux matériaux.

En supposant les particules élémentaires sphériques, la taille des cristallites peut être estimée à partir de la surface d'adsorption spécifique BET grâce à la formule (123) suivante :

$$S = \frac{\phi_s L^2}{\phi_v \rho_c L^3} = \frac{\phi_s}{\phi_v \rho_c L} = \frac{6}{\rho_c L} \text{ car } \frac{\phi_s}{\phi_v} = 6 \text{ dans le cas d'une sphère} \quad (123)$$

Où :

$S$  : surface d'adsorption spécifique déterminée par la méthode BET (en m<sup>2</sup>/g) ;

$\phi_s$  et  $\phi_v$  : facteurs de forme surfacique et volumique des particules élémentaires (cristallites) ;

$L$  : taille moyenne des cristallites (en m) ;

$\rho_c$  : densité du PPFenI déterminée avec un pycnomètre (en g/m<sup>3</sup>).

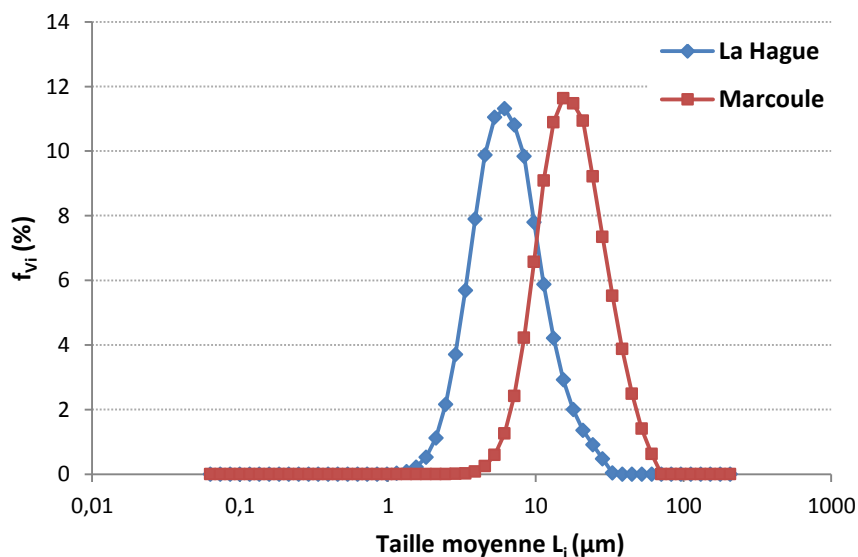
La densité du PPFenI déterminée à l'aide d'un pycnomètre à solide est :  $\rho_c = 1900 \text{ kg/m}^3$ . La surface BET considérée est celle obtenue pour l'échantillon de type « La Hague » :  $S = 75,4 \text{ m}^2$ . En effet, la structure poreuse du PPFenI type « Marcoule » étant dégradée lors de la phase de désorption, le calcul de la surface BET relatif à cet échantillon reste incertain. La taille des cristallites estimée à partir de l'équation (123) est :  $L = 42 \text{ nm}$ . On retrouve le même ordre de grandeur que lors du calcul effectué avec la formule de Scherrer (cf. : équation (120) partie 1.2.), où  $L = 21 \text{ nm}$ .

### 1.5. Distribution de taille du PPF<sub>e</sub>Ni

La distribution de taille des particules de PPF<sub>e</sub>Ni en suspension est déterminée par granulométrie laser (cf. : Annexe 7). Deux types de mesure sont effectués :

- une mesure directe avec chaque suspension de PPF<sub>e</sub>Ni qui donne la distribution de taille des agglomérats : première échelle d'agglomération ;
- une mesure avec ultrasons pendant 10 minutes fournissant des agglomérats plus fins : deuxième échelle d'agglomération. Les ultrasons ne sont pas assez puissants pour disperser complètement les agglomérats en particules élémentaires de PPF<sub>e</sub>Ni.

La distribution de taille des agglomérats est présentée sur la Figure 112 suivante. La taille moyenne des agglomérats du PPF<sub>e</sub>Ni synthétisé selon le protocole de type « La Hague » est de 7,5  $\mu\text{m}$ . Le mode de préparation utilisé à Marcoule donne des agglomérats plus gros, de taille moyenne 19,8  $\mu\text{m}$ .



**Figure 112 : Distribution de taille des agglomérats de PPF<sub>e</sub>Ni synthétisés selon les protocoles de La Hague et de Marcoule (première échelle d'agglomération)**

Le traitement aux ultrasons dans la cuve du granulomètre laser permet de déterminer la distribution de taille d'agglomérats plus fins de PPF<sub>e</sub>Ni. Les résultats sont présentés sur la Figure 113. Pour chacun des deux protocoles, la taille moyenne des agglomérats de PPF<sub>e</sub>Ni correspondant à la deuxième échelle d'agglomération est de 300 nm. Ces agglomérats ne sont pas dispersables par ultrasons car ils sont trop fins pour qu'on puisse leur transmettre de l'énergie. Nous n'avons donc pas pu accéder à la distribution de taille des particules élémentaires : d'après la formule de Scherrer (120) et le calcul à partir de la surface d'adsorption spécifique BET (123), ces cristallites sont de l'ordre de 20-40 nm.

Au final, le phénomène d'agglomération est plus important lorsque le mode de préparation de Marcoule est mis en œuvre. Il semblerait donc que ce protocole de préparation de la suspension de PPF<sub>e</sub>Ni favorise fortement l'agglomération des particules de PPF<sub>e</sub>Ni. Dans le cas du PPF<sub>e</sub>Ni type « Marcoule », le mélange des réactifs solides est effectué directement dans une cuve, sans préparation préliminaire des solutions de sulfate de nickel et de ferrocyanure de potassium.

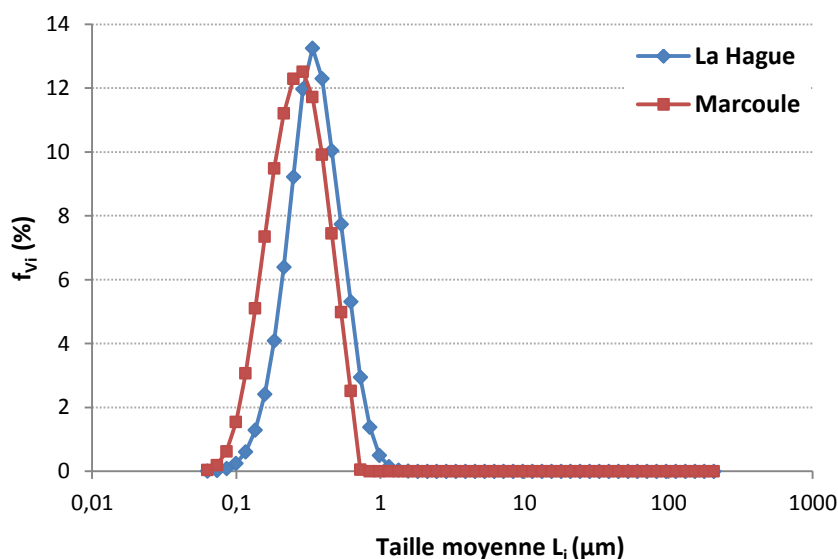


Figure 113 : Distribution de taille des agglomérats de PPFéNi synthétisés selon les protocoles de La Hague et de Marcoule (deuxième échelle d'agglomération)

### 1.6. Potentiel Zêta

Une étude du potentiel Zêta en fonction du ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  en solution est menée afin de voir comment se comporte la charge électrique de surface des particules. Une description du potentiel Zêta et de son principe de mesure est proposée en Annexe 24. Dix suspensions de PPFéNi ont été préparées selon le même protocole (type « La Hague ») afin de déterminer uniquement l'influence du ratio molaire Ni/Fe. Les solutions aqueuses de ferrocyanure de potassium et de sulfate de nickel sont préparées de manière indépendante, puis mélangées. Le ratio molaire Ni/Fe en solution varie entre 0,9 et 1,9 en faisant varier la concentration initiale de la solution de ferrocyanure de potassium. Le potentiel Zêta de chaque suspension a été mesuré grâce au Zetasizer (cf. : Annexe 24). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 114.

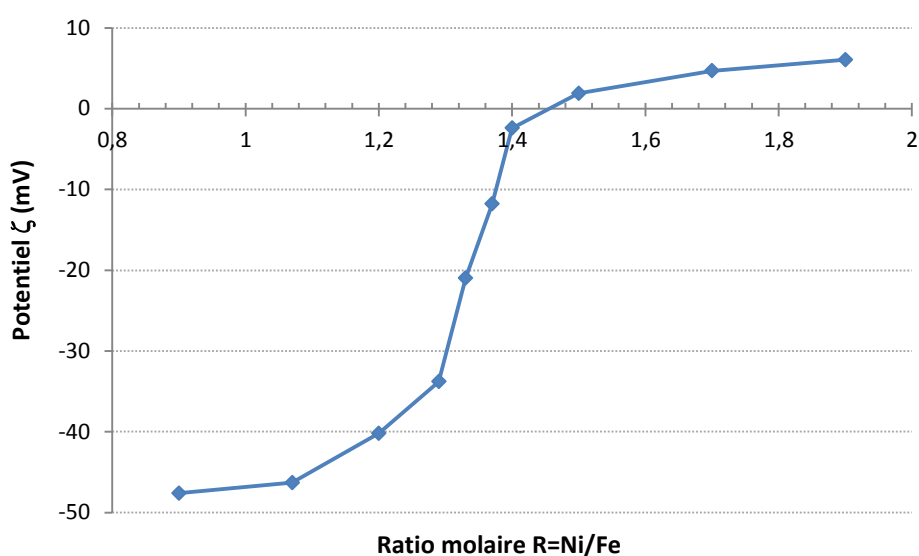


Figure 114 : Variation du potentiel Zêta  $\zeta$  en fonction du ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  en solution

La Figure 114 montre que le potentiel  $\zeta$  est nul pour un ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  de 1,45 : il s'agit du point isoélectrique. Ce point correspond à un changement de polarité de la charge électrique des particules. Pour un ratio inférieur à 1,45, les charges des particules de PPF<sub>e</sub>Ni sont fortement négatives avec une décroissance brutale du potentiel  $\zeta$  entre  $R=1,1$  et  $R=1,4$ . On observe un palier correspondant à un potentiel  $\zeta$  de -47 mV à partir de  $R<1$ . Pour un rapport supérieur à 1,45, l'évolution est différente : les charges des particules de PPF<sub>e</sub>Ni sont très faiblement positives avec un palier de potentiel  $\zeta$  atteint très rapidement. Ce palier est obtenu pour des PPF<sub>e</sub>Ni dont le rapport  $R$  est supérieur à 1,7 et correspond à un potentiel  $\zeta$  d'environ 5 mV.

Ces résultats concordent bien avec ceux de la thèse de J. Des Ligneris en 1969 (Des Ligneris, 1969). En effet, un point isoélectrique était également mis en évidence pour une valeur  $R=1,4$  ainsi qu'une évolution de potentiel  $\zeta$  similaire. Les études de J. Des Ligneris permettent donc d'interpréter les résultats obtenus sur la Figure 114.

- Pour  $1,45 < R < 1,9$  : les ions nickel réagissent avec les dernières charges de ferrocyanure pour donner un précipité de rapport molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  constant et voisin de 1,45.
- Pour  $R=1,45$  : le précipité de PPF<sub>e</sub>Ni est parfaitement insoluble, la solution ne contient aucun excès de réactifs. Le potentiel  $\zeta$  des particules est nul, donc il n'y a plus de solution colloïdale.
- Pour  $1,05 < R < 1,45$  : la réaction est quantitative : les variations du ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  du précipité suivent parfaitement celles du rapport molaire des réactifs initiaux. La solution ne contient aucun excès de réactif. Ces solutions sont fortement colloïdales.
- Pour  $R < 1,05$  : le ferrocyanure ajouté ne réagit plus et passe en solution. Le précipité formé garde une composition constante, avec un ratio molaire  $\text{Ni}/\text{Fe}$  voisin de 1.

Les ratios molaires utilisés à Marcoule et à La Hague se situent donc dans la zone où la réaction entre le sulfate de nickel et le ferrocyanure de potassium est quantitative. On a en effet vérifié que le ratio molaire  $R=\text{Ni}/\text{Fe}$  du précipité formé suit bien le rapport des réactifs initiaux en solution pour les deux PPF<sub>e</sub>Ni synthétisés. Cette vérification quantitative a été effectuée par microanalyse X (sonde EDS) à partir d'images MEB. Pour le PPF<sub>e</sub>Ni type « Marcoule », le ratio molaire dans le solide est égal à  $R=1,1$ , ce qui est en accord avec le rapport des réactifs initiaux en solution de 1,07 ; le PPF<sub>e</sub>Ni type « La Hague » présente un ratio molaire  $R=1,3$ , ce qui concorde avec le rapport des réactifs initiaux en solution de 1,29.

Les études de J. Des Ligneris (Des Ligneris, 1969) ont également mis en évidence les ratios molaires  $\text{Ni}/\text{Fe}$  optimaux pour l'échange d'ions césium-potassium. Au-delà du ratio molaire  $R=1,45$ , la charge électrique positive des particules a tendance à repousser les cations  $\text{Cs}^+$ , d'où une diminution d'affinité. Le ferrocyanure de nickel maximise l'échange d'ions avec le potassium pour des ratios molaires  $\text{Ni}/\text{Fe}$  de 1 et 1,3. Cela explique donc les choix industriels de mettre en œuvre un ratio molaire  $\text{Ni}/\text{Fe}$  de 1,07 à Marcoule, et 1,29 à La Hague. Cependant, aucune étude n'existe comparant l'efficacité de sorption du césium en fonction de ces deux ratios molaires optimaux, d'où l'objet de la partie 2.1.

## 2. ETUDE EN REACTEUR FERME DE LA SORPTION DU CESIUM PAR LE PPFéNi

Une étude complète de la sorption du césium par le PPFéNi est menée en vue de choisir le traitement optimal pour le procédé final. L'influence du protocole de préparation, du ratio molaire  $R=Ni/Fe$  et de la quantité de solide sur les propriétés de sorption du PPFéNi sont étudiées. Pour chaque expérience, les cinétiques et isothermes de sorption sont déterminées afin de les comparer entre elles et surtout d'acquérir les données nécessaires au modèle : constante d'adsorption  $k_a$ , temps d'adsorption  $t_{ad}$ , capacité maximale d'adsorption à l'équilibre  $Q_{max}$ .

Pour connaître les propriétés de sorption du PPFéNi, le mode opératoire utilisé est de type « batch ». Comme représenté sur la Figure 115, il consiste à mettre sous agitation une quantité de suspension de PPFéNi définie avec un volume connu de solution à décontaminer dans des conditions maîtrisées (force ionique, temps de contact entre les deux phases, vitesse d'agitation,...).

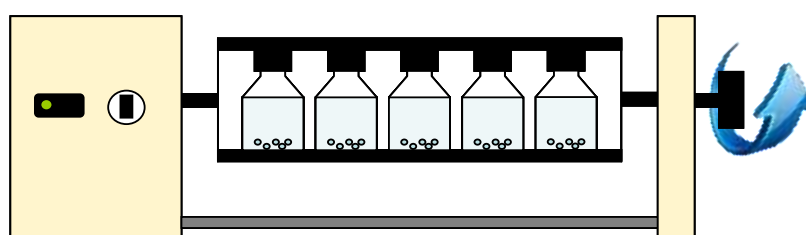


Figure 115 : Dispositif de sorption de type « batch »

Après contact avec les particules de PPFéNi pendant environ 24h (durée suffisante pour atteindre l'équilibre de sorption), la solution est prélevée, filtrée à  $0,22\mu m$  puis analysée par ICP-MS. Au cours d'une expérience, la détermination de la concentration de la solution en césium avant et après adsorption par le PPFéNi, respectivement notée  $C_0$  et  $C$ , permet de déterminer la quantité de césium adsorbée par le matériau  $Q_{ads}$  selon l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (124)$$

Avec  $V$  le volume de solution et  $m$  la masse d'adsorbant utilisée.

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de césium adsorbée  $Q_{ads}$  en fonction de la concentration de césium à l'équilibre  $C$ . La sélectivité du matériau est caractérisée par le coefficient de distribution  $K_D$  défini selon l'équation suivante :

$$K_D = \frac{Q_{ads}}{C} = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} = (FD - 1) \cdot \frac{V}{m} \quad (125)$$

Où  $FD$  est le facteur de décontamination défini par  $FD = \frac{C_0}{C}$

La capacité d'adsorption du matériau est caractérisée par la quantité maximale de césium adsorbée par gramme d'adsorbant notée  $Q_{max}$ .

L'étude cinétique fait partie des travaux préliminaires à toute étude de sorption sur poudre. En effet, il est important de connaître précisément le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que le matériau soit saturé, que l'équilibre d'échange entre les ions du solide et les ions du liquide soit atteint. Pour cela, on effectue des tests en « batch » en faisant des prélèvements à différents temps : de 2 minutes à 24 heures. On obtient ainsi, pour des conditions opératoires fixées, une cinétique de sorption.

Pour cette étude de sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni, toutes les solutions à décontaminer ont été préparées à partir d'eau déminéralisée et des réactifs suivants :

- le nitrate de césium CsNO<sub>3</sub> Prolabo Normapur (pureté 99,0%) ;
- le nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> Prolabo Normapur (pureté 99,0%).

## **2.1. Influence du ratio molaire Ni/Fe et du mode de préparation du PPF<sub>e</sub>Ni**

Les PPF<sub>e</sub>Ni synthétisés selon les protocoles industriels de Marcoule et de La Hague sont comparés en termes de capacité de sorption des ions césium. Comme vu précédemment, le ratio molaire R=Ni/Fe est différent pour les deux modes de synthèse, et le mode de préparation du précipité également (cf. : partie 1.1.). En effet, à La Hague, les solutions aqueuses de sulfate de nickel et de ferrocyanure de potassium indépendamment préparées sont mélangées. A Marcoule, les réactifs sont introduits simultanément sous forme solide et mélangés dans de l'eau. Les deux protocoles sont donc comparés dans leur globalité, et une autre expérience est effectuée afin d'étudier seulement l'influence du ratio molaire R=Ni/Fe. Pour cela, un PPF<sub>e</sub>Ni est synthétisé selon le mode de préparation de La Hague (mélange des solutions aqueuses de sulfate de nickel et de ferrocyanure de potassium), mais avec le ratio molaire mis en œuvre à Marcoule égal à 1,07.

Les protocoles testés sont donc les suivants :

- le protocole de Marcoule noté « Marcoule R=1,07 » ;
- le protocole de La Hague avec le ratio molaire Ni/Fe mis en œuvre à Marcoule noté « La Hague R=1,07 » ;
- le protocole de La Hague noté « La Hague R=1,29 ».

### **2.1.1. Cinétique de sorption**

Trois solutions de 200 mL à 20 mg/L en césium, soit  $1,43 \cdot 10^{-4}$  mol/L, et 0,5 mol/L en nitrate de sodium sont préparées. Un volume de PPF<sub>e</sub>Ni est injecté au temps t=0 dans chacune des solutions agitées magnétiquement. Ce volume est ajusté de telle sorte à fixer la même concentration en PPF<sub>e</sub>Ni solide en solution : une concentration en PPF<sub>e</sub>Ni de 0,5 g/L est ainsi obtenue dans chacune des solutions. La concentration en césium est suivie au cours du temps par analyse ICP-MS. Les cinétiques de sorption obtenues pour les différents PPF<sub>e</sub>Ni sont présentées sur la Figure 116.

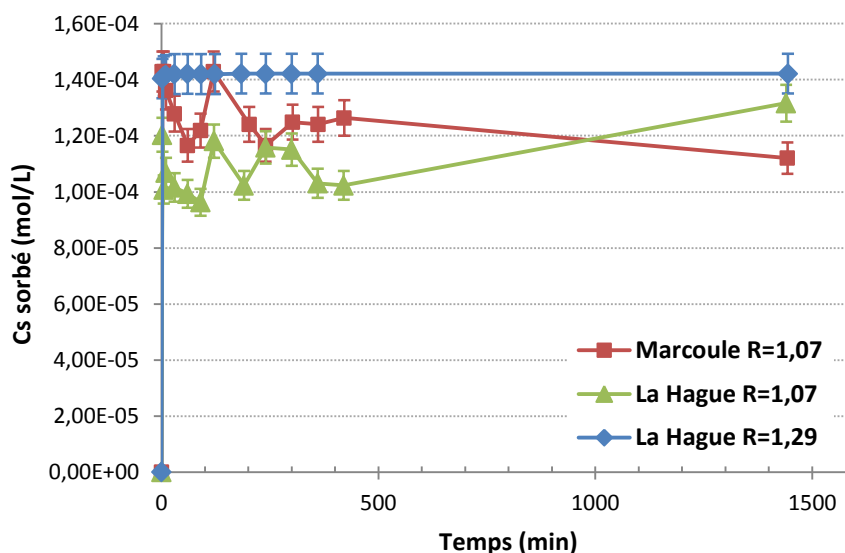


Figure 116 : Cinétique de sorption du césium par les PPFéNi synthétisés selon le protocole de La Hague (« La Hague R=1,29 ») et de Marcoule (« Marcoule R=1,07 »), ainsi que pour le protocole de La Hague avec le ratio molaire mis en jeu à Marcoule (« La Hague R=1,07 »)

Le ratio molaire  $R=Ni/Fe$  a une grande influence sur la capacité maximale de sorption du PPFéNi. Le ratio molaire  $R=1,29$  utilisé à la Hague permet une cinétique de sorption du césium quasi instantanée et stable : seulement 2 minutes sont nécessaires pour incorporer 99,5% des ions césium initialement présents en solution.

Pour le ratio molaire  $R=1,07$  utilisé à Marcoule, la cinétique est également très rapide, mais la capacité de décontamination en césium est moins bonne. Le PPFéNi type « Marcoule  $R=1,07$  » adsorbe en moyenne 80% du césium initial. Le PPFéNi synthétisé selon le protocole de La Hague avec le ratio molaire de Marcoule de 1,07 adsorbe en moyenne 73% du césium initial.

D'autre part, d'importantes fluctuations sont observées pour les résultats correspondant à ces deux PPFéNi dont le ratio molaire est de 1,07. Cela peut s'expliquer par le potentiel  $\zeta$  plus négatif lorsque le ratio molaire  $Ni/Fe$  est de 1,07, ce qui engendre la création de nombreuses fines. Ces particules extrêmement fines de PPFéNi passent à travers les filtres de  $0,22\mu m$  et entraînent avec elles des ions césium sorbés, d'où la présence des fluctuations observées. Le protocole de La Hague avec un ratio molaire de 1,29 permet donc d'obtenir des meilleurs résultats avec une plus grande stabilité.

### 2.1.2. Isotherme de sorption

Pour chaque isotherme de sorption, six solutions de 200 mL avec une concentration en  $NaNO_3$  de 0,5 mol/L et une concentration variable en  $CsNO_3$  sont préparées : la concentration initiale en  $CsNO_3$  varie entre  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L et  $1,25 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Ces solutions sont préparées par dissolution de différentes masses de réactif  $CsNO_3$ . Le volume de PPFéNi injecté initialement dans chacune des solutions agitées magnétiquement est calculé afin de fixer une concentration solide identique en solution de 0,5 g/L. Les concentrations initiale et finale en césium sont déterminées par analyse ICP-MS. La Figure 117 présente les isothermes de sorption obtenues pour les différents protocoles testés.

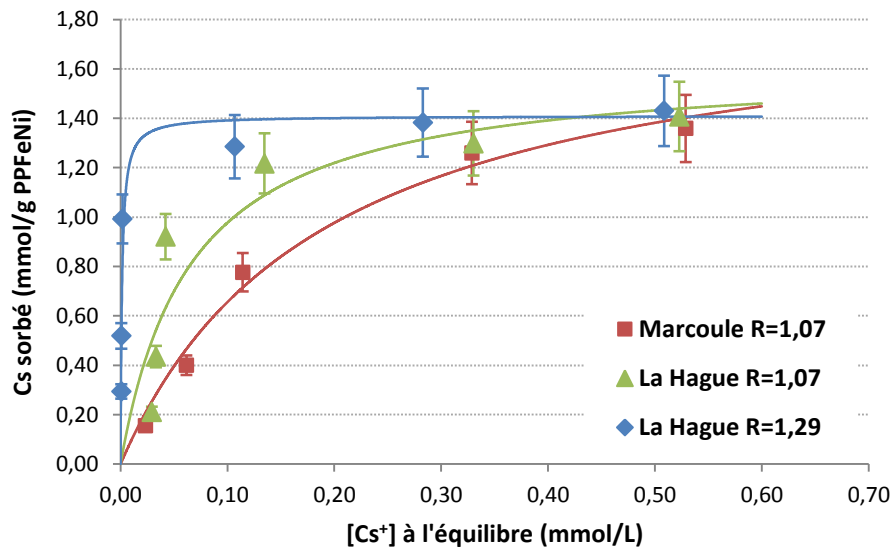


Figure 117 : Isotherme de sorption du césium par le PPFèNi pour les protocoles de Marcoule ( $R=Ni/Fe=1,07$ ) et de La Hague ( $R=Ni/Fe=1,07$  et  $R=Ni/Fe=1,29$ ) – Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes continues correspondent à l'équation obtenue avec le modèle de Langmuir.

Chaque isotherme de sorption représente la quantité de césium sorbée en fonction de la concentration en césium à l'équilibre. D'après la Figure 117, un bon accord est obtenu entre le modèle de Langmuir et les points expérimentaux pour chacune des isothermes. Les isothermes de sorption obtenues permettent donc de déterminer la constante d'adsorption de Langmuir  $k_a$  et la capacité d'adsorption maximale en césium  $Q_{max}$  en utilisant l'équation du modèle de Langmuir. Le coefficient de distribution  $K_D$  et le facteur de décontamination  $FD$  peuvent aussi être calculés pour les différentes expériences. Les valeurs maximales de  $FD$  et  $K_D$  obtenues pour la plus faible concentration initiale en césium (20 ppm) sont comparées. Le Tableau 20 rassemble les résultats obtenus pour les trois protocoles testés.

	Marcoule $R=Ni/Fe=1,07$	La Hague $R=Ni/Fe=1,07$	La Hague $R=Ni/Fe=1,29$
$FD$	4	5	196
$K_D$ ( $m^3/kg$ )	6,645	7,179	390
$Q_{max}$ (mmol/g PPFèNi)	1,91	1,62	1,41
$k_a$ ( $m^3/kg$ )	39	114	1 213

Tableau 20 : Comparaison des propriétés de sorption des différents PPFèNi synthétisés selon les protocoles de Marcoule ( $R=Ni/Fe=1,07$ ) et de La Hague ( $R=Ni/Fe=1,07$  et  $R=Ni/Fe=1,29$ ). Les facteurs de décontamination  $FD$ , coefficients de distribution  $K_D$ , capacités maximales de sorption du césium  $Q_{max}$  et constantes d'adsorption de Langmuir  $k_a$  sont comparés.



La Figure 117 et le Tableau 20 montrent que le PPFéNi synthétisé selon le protocole de La Hague avec un ratio molaire de 1,29 est beaucoup plus sélectif que les PPFéNi synthétisés avec un ratio molaire de 1,07. En effet, le coefficient de distribution  $K_D$  du PPFéNi de « La Hague R=1,29 » est environ 50 fois plus important que ceux de « Marcoule R=1,07 » et de « La Hague R=1,07 ». Le facteur de décontamination  $FD$  est également 50 fois plus important en utilisant le protocole de type « La Hague » plutôt que celui de type « Marcoule ».

La capacité d'adsorption maximale semble légèrement supérieure lorsque le ratio molaire est de 1,07 au lieu de 1,29 : en effet, la quantité de césium adsorbée à saturation  $Q_{max}$  est un peu plus importante pour les PPFéNi de « La Hague R=1,07 » et « Marcoule R=1,07 », que pour celui de « La Hague R=1,29 ».

Cependant, la constante d'adsorption de Langmuir  $k_a$  est nettement supérieure lorsque le ratio molaire Ni/Fe est égal à 1,29 au lieu de 1,07. En effet, lorsque le même protocole est considéré et que seul le ratio molaire est varié, la constante d'adsorption  $k_a$  est 10 fois plus élevée lorsque le ratio molaire Ni/Fe est le plus important. Dans le cas du PPFéNi de type « Marcoule R=1,07 », la constante d'adsorption  $k_a$  est 30 fois moins importante que celle obtenue avec le PPFéNi de type « La Hague R=1,29 ».

### **2.1.3. Choix du mode de préparation du PPFéNi ainsi que du ratio molaire Ni/Fe optimal**

Les résultats obtenus concernant les cinétiques et isothermes de sorption permettent de retenir un protocole optimal de préparation du PPFéNi pour la suite des études : il s'agit du mode de préparation de La Hague avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29. En effet, différents avantages ont pu être mis en évidence par les expériences menées :

- les particules de PPFéNi type « La Hague R=1,29 » sont plus facilement filtrables que celles de type « Marcoule R=1,07 » ou « La Hague R=1,07 », ce qui facilitera la séparation solide/liquide indispensable au procédé de coprécipitation global.
- le PPFéNi type « La Hague R=1,29 » présente une meilleure sélectivité et efficacité de décontamination vis-à-vis du césium que les PPFéNi avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,07 : le facteur de décontamination  $FD$  et coefficient de distribution  $K_D$  sont 50 fois plus élevés dans le cas du PPFéNi type « La Hague R=1,29 ».
- la constante d'adsorption de Langmuir  $k_a$  est optimale lorsque le PPFéNi type « La Hague R=1,29 » est mis en jeu.

Dans la suite de ce chapitre, le protocole de type « La Hague » avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29 sera donc considéré pour la préparation de la suspension de PPFéNi.

## **2.2. Influence de la quantité de solide utilisée**

Afin de réduire le volume de déchets générés par le procédé, une solution simple consiste à réduire la quantité de réactifs mis en jeu pour la décontamination en césium. Cette partie a donc pour but d'étudier l'influence de la quantité de PPFéNi utilisée lors du traitement. Sur la chaîne de retraitement du combustible STE3 à La Hague, une concentration en PPFéNi de 0,5 g/L est utilisée : il s'agit du traitement de référence que l'on notera STE3 100%.

Afin de tester l'influence de la concentration en PPF<sub>e</sub>Ni, quatre expériences ont été effectuées en faisant varier ce paramètre, comme présenté dans le Tableau 21. Dans cette partie, la suspension de PPF<sub>e</sub>Ni est synthétisée selon le protocole type « La Hague » avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29 pour l'ensemble des expériences. Seule la quantité de PPF<sub>e</sub>Ni injectée varie, et donc la concentration en solide mis en jeu. Les cinétiques et isothermes de sorption sont étudiées, exactement comme dans la partie 2.1. précédente.

Référence de l'expérience	Concentration en PPF <sub>e</sub> Ni
STE3 40%	0,2 g/L
STE3 60%	0,3 g/L
STE3 80%	0,4 g/L
STE3 100%	0,5 g/L

Tableau 21 : Etude de l'influence de la concentration en PPF<sub>e</sub>Ni mis en jeu lors du traitement de décontamination en césium

### 2.2.1. Cinétique de sorption

Quatre solutions de 200 mL à 20 mg/L en césium, soit  $1,43 \cdot 10^{-4}$  mol/L, et 0,5 mol/L en nitrate de sodium sont préparées. Un volume de PPF<sub>e</sub>Ni est injecté au temps  $t=0$  dans chacune des solutions agitées magnétiquement. Ce volume est calculé par un bilan de matière, en fonction de la concentration solide visée en solution. La concentration en césium est suivie au cours du temps par analyse ICP-MS : des prélèvements sont effectués entre  $t=2$ min et  $t=24$ h. Les cinétiques de sorption obtenues pour les différents traitements sont présentées sur les Figure 118 et Figure 119. La Figure 118 représente l'ensemble des points expérimentaux obtenus sur une durée d'environ 24 heures, tandis que la Figure 119 s'intéresse aux deux premières heures d'expérience afin de déterminer plus précisément le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption  $t_{ad}$ .

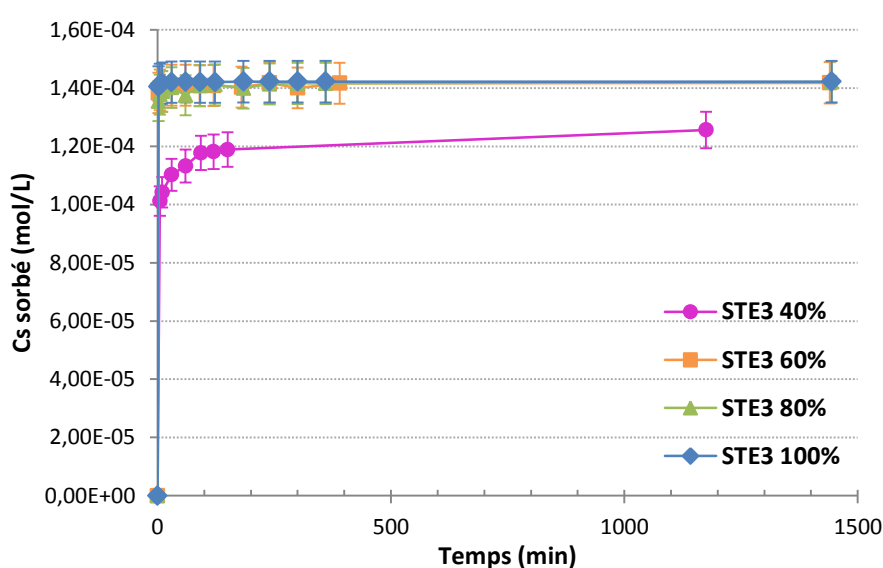


Figure 118 : Influence de la concentration de PPF<sub>e</sub>Ni mise en jeu sur la cinétique de sorption du césium

Les Figure 118 et Figure 119 montrent que la cinétique de sorption du césium par le PPFéNi est sensiblement la même pour les traitements STE3 60%, 80% et 100%. La cinétique est très rapide, presque instantanée : au bout d'environ deux minutes seulement, le PPFéNi retient le césium initialement en solution. De plus, la décontamination en césium est très efficace : entre 99 et 99,5% de césium est sorbé par le PPFéNi.

Dans le cas du traitement STE3 40%, le comportement obtenu est différent : la sorption du césium est plus lente et beaucoup moins efficace. En effet, 90 minutes sont nécessaires pour atteindre la saturation du PPFéNi en césium. De plus, seulement 88% de la quantité de césium initial est sorbée.

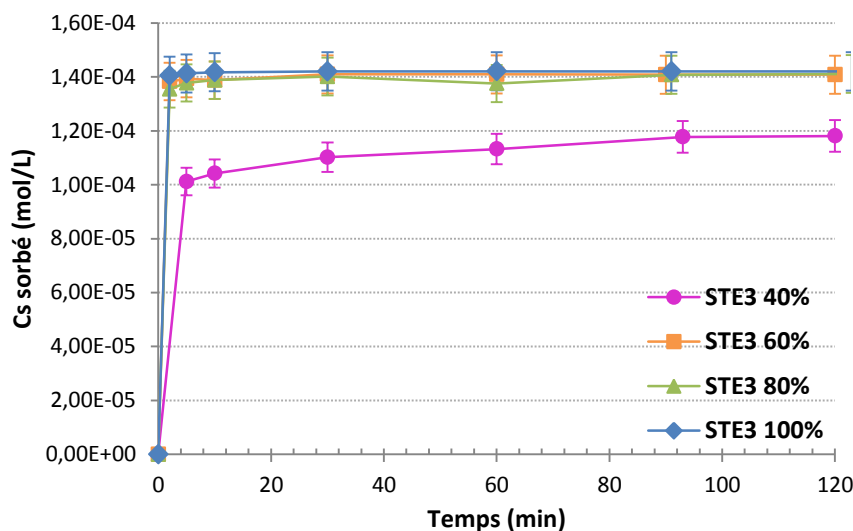


Figure 119 : Zoom sur les deux premières heures d'expérience afin de déterminer la constante de temps d'adsorption  $t_{ad}$  pour chacune des expériences mettant en jeu des concentrations en PPFéNi variables

### 2.2.2. Isotherme de sorption

Pour chaque expérience, six solutions de 200 mL avec une concentration en  $\text{NaNO}_3$  de 0,5 mol/L et une concentration variable en  $\text{CsNO}_3$  sont préparées : la concentration initiale en  $\text{CsNO}_3$  varie entre  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L et  $1,25 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Un volume précis de PPFéNi est injecté au temps  $t=0$  dans chacune des solutions agitées magnétiquement. Ce volume est calculé par un bilan de matière, en fonction de la concentration de PPFéNi visée en solution. Les concentrations initiale et finale en césium sont déterminées par analyse ICP-MS. La Figure 120 présente les isothermes de sorption obtenues pour les différents traitements.

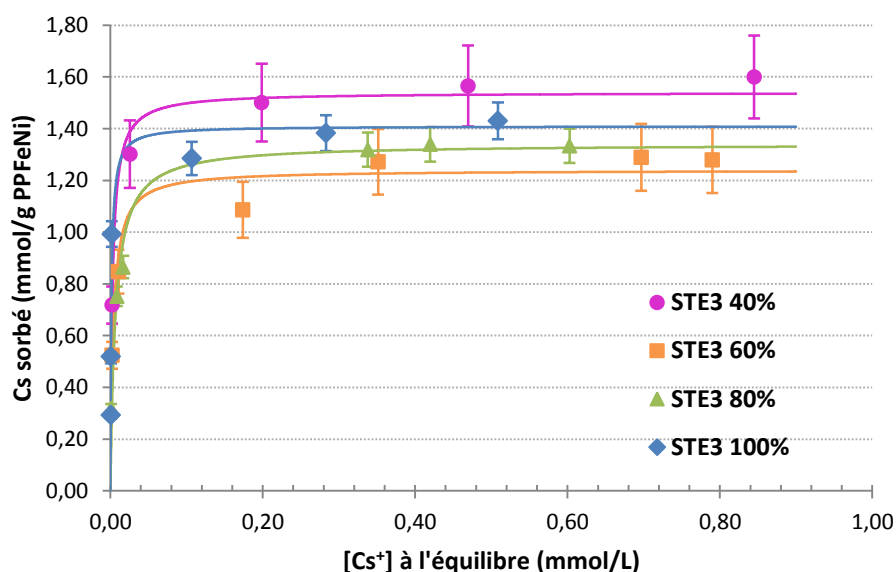


Figure 120 : Isothermes de sorption obtenues pour les différents traitements mettant en jeu des quantités variables de PPFéNi – Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes continues correspondent à l'équation obtenue avec le modèle de Langmuir

Comme dans la partie 2.1.2., un bon accord est obtenu entre le modèle de Langmuir et les points expérimentaux. Les isothermes de sorption obtenues permettent donc de déterminer la constante d'adsorption de Langmuir  $k_a$  et la capacité d'adsorption maximale en césium  $Q_{max}$ . Le coefficient de distribution  $K_D$  et le facteur de décontamination  $FD$  sont également calculés pour les différentes expériences : les valeurs maximales de  $FD$  et  $K_D$  obtenues pour la plus faible concentration initiale en césium (20 ppm) sont plus précisément comparées. Le Tableau 22 rassemble les résultats obtenus pour les quatre types de traitement testés.

	STE3 40%	STE3 60%	STE3 80%	STE3 100%
$FD$	65	68	132	196
$K_D$ (mL/g)	318 333	224 624	326 346	390 000
$Q_{max}$ (mmol/g PPFéNi)	1,54	1,24	1,34	1,41
$k_a$ (m <sup>3</sup> /kg)	2671	1934	1136	1213

Tableau 22 : Influence de la concentration en PPFéNi mise en jeu sur les propriétés de sorption. Les facteurs de décontamination  $FD$ , coefficients de distribution  $K_D$ , capacités maximales d'adsorption du césium  $Q_{max}$  et constantes d'adsorption  $k_a$  sont comparés.

Le traitement STE3 100% permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes d'efficacité de décontamination en césium et de sélectivité. Le facteur de décontamination  $FD$  ainsi que le coefficient de distribution  $K_D$  sont les plus élevés.

La constante d'adsorption de Langmuir  $k_a$  et la capacité maximale de sorption du césium  $Q_{max}$  sont du même ordre de grandeur pour les différentes expériences. Il serait donc intéressant de réduire la quantité de PPFéNi mise en œuvre : cela permettrait de réduire les rejets en nickel dans les effluents qui posent actuellement problème industriellement, et également de diminuer le volume de boues générées. Des expériences en réacteur continu seront effectuées afin de trouver la concentration en PPFéNi optimale pour maximiser la décontamination en césium tout en respectant les normes de rejet en nickel (< 0,5 ppm). Ces résultats seront présentés dans le Chapitre IX de ce manuscrit.

### 2.3. Validation de l'isotherme en actif

Une validation de l'isotherme de sorption du césium par le PPFéNi a été réalisée en milieu radioactif afin de valider les données obtenues en inactif et de couvrir la gamme des concentrations traces en césium. Un seul traitement a été choisi pour cette validation lourde et contraignante à réaliser en milieu radioactif : le traitement STE3 60% mettant en œuvre une concentration en PPFéNi de 0,3 g/L (cf. : Tableau 21).

Des expériences en actif ont été effectuées avec des solutions dopées en  $^{137}\text{Cs}$  dont la concentration initiale en césium varie de  $10^{-8}$  à  $10^{-1}$  mmol/L. La concentration en nitrate de sodium est de 0,5 mol/L pour chacune de ces solutions, afin de tenir compte de la force ionique élevée des effluents réels. Ces expériences ont été menées en mode « batch » avec le dispositif présenté sur la Figure 115.

Parallèlement, une série d'expériences a été réalisée en inactif avec un dispositif identique, et la même teneur en  $\text{NaNO}_3$ , mais couvrant une gamme de concentration en césium initial plus élevée : de  $10^{-1}$  mmol/L à 2 mmol/L. L'isotherme de sorption complète obtenue est présentée sur la Figure 121. Des valeurs quasi-identiques sont retrouvées pour les expériences en actif et en inactif (cf. : résultats du Tableau 22). En actif, on obtient :  $Q_{max}=1,24$  (mmol/g PPFéNi) et  $k_a=1956$  m<sup>3</sup>/kg. Cette validation en actif conforte la validité de nos résultats expérimentaux en inactif pour des effluents chargés en césium radioactif ( $^{137}\text{Cs}$ ).

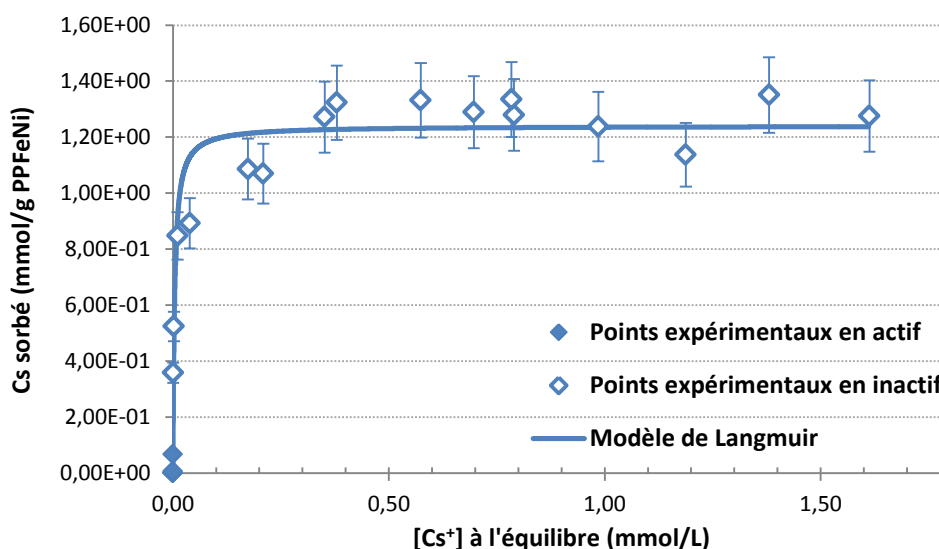


Figure 121: Isotherme de sorption complète du césium par le PPFéNi obtenue à partir d'expériences en actif et en inactif, pour une concentration en PPFéNi fixée à 0,3 g/L (traitement STE3 60%) et une concentration en  $\text{NaNO}_3$  de 0,5 mol/L

Dans le cas d'un échange d'ions, le coefficient de distribution  $K_D$  est relié à la sélectivité selon l'équation (126) :

$$K_D = \frac{CEC \cdot K_{Cs/Na}}{[Na^+] + [Cs^+] \cdot K_{Cs/Na}} \quad (126)$$

Où :

$CEC$  est la capacité d'échange cationique (en meq/g) ;

$[Na^+]$  est la concentration en sodium (en mmol/L) ;

$[Cs^+]$  est la concentration en césium à l'équilibre (en mmol/L) ;

$K_{Cs/Na}$  est le coefficient de sélectivité du césium vis-à-vis du sodium.

Le tracé de  $1/K_D$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre  $[Cs^+]$  donne une droite, comme le montre la Figure 122. Cette droite permet de déterminer la capacité d'échange cationique du PPFenNi, ainsi que le coefficient de sélectivité du césium vis-à-vis du sodium, à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine. On obtient :  $CEC=1,2$  meq/g et  $K_{Cs/Na}=2.10^6$ . La capacité d'échange cationique correspond à la quantité maximale de césium sorbée mise en évidence par l'isotherme de sorption (cf. : Figure 121), ce qui est cohérent. La valeur du coefficient de sélectivité obtenue est en accord avec celle de la littérature pour les ferrocyanures :  $K_{Cs/Na}=1,5.10^6$  (cf. : Tableau 4 du Chapitre III).

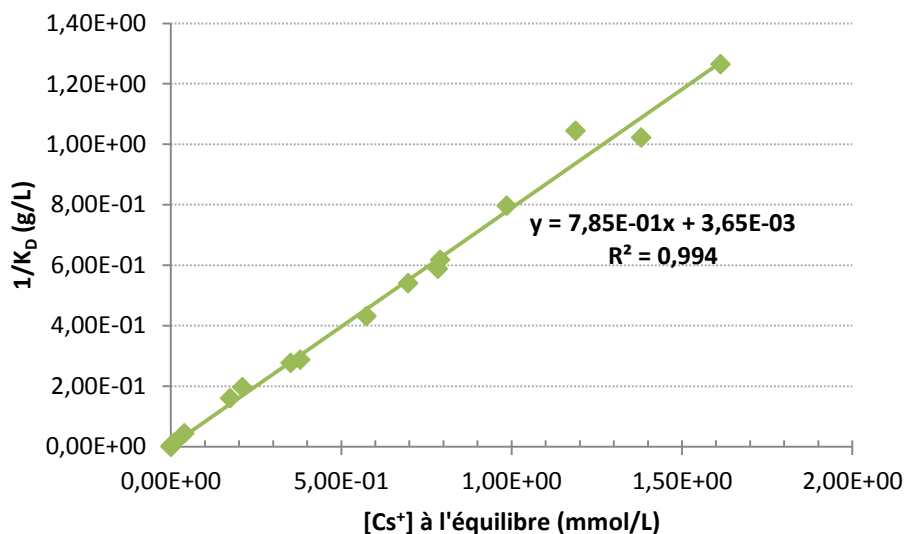


Figure 122 : Tracé de l'inverse du coefficient de distribution  $K_D$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre afin de déterminer la capacité d'échange cationique  $CEC$  du PPFenNi, ainsi que le coefficient de sélectivité du césium vis-à-vis du sodium  $K_{Cs/Na}$

L'évolution du coefficient de distribution  $K_D$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre est présentée sur la Figure 123. Une fois la capacité d'échange cationique et le coefficient de sélectivité du césium vis-à-vis du sodium déterminés, l'équation (126) est utilisée afin de tracer la courbe de  $K_D$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre. La Figure 123 montre qu'un très bon accord est obtenu entre les points expérimentaux et l'équation (126). Le mécanisme de sorption du césium par le PPFenNi correspond donc à un échange ionique avec les ions potassium de la structure. Cet échange est très sélectif du césium vis-à-vis du sodium.

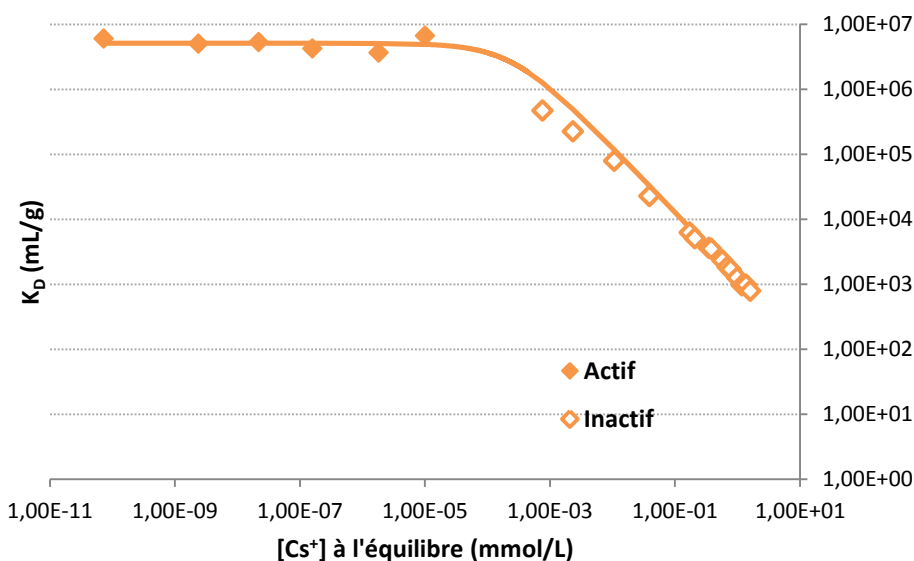


Figure 123 : Evolution du coefficient de distribution  $K_D$  en fonction de la concentration en césium à l'équilibre – Les points correspondent aux résultats expérimentaux obtenus en actif et en inactif, la courbe continue a été tracée à partir de l'équation (126) reliant le  $K_D$  à la sélectivité

### 3. REFERENCES

Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms 73, 373-380.

Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319.

Des Ligneris, J., 1969. Etude des solutions colloïdales de ferrocyanure de nickel, Faculté des sciences de l'université de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand.

Gellings, P.J., 1967. Structure of some hexacyanoferrates (2) of type  $K_2M_2Fe(CN)_6$ . Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt 54, 296.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. IUPAC, Pure and Applied Chemistry 57, 603-619.

Von Ballmoos, R., 1984. Collection of Simulated Xrd Powder Patterns for Zeolites. Butterworth-Heinemann





## CHAPITRE VIII : COMPARAISON PAR MODELISATION DES DIFFERENTS PROCEDES : FERME, CONTINU CLASSIQUE ET REACTEUR/DECANTEUR CONTINU

Ce chapitre a pour objectif de modéliser le phénomène de sorption du césium par le PPFéNi (précipité préformé mixte de nickel et de potassium). Tout d'abord, une approche semi-qualitative est menée afin de comparer les différents procédés : fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu. Dans cette première partie, les particules de PPFéNi sont supposées monodisperses avec un profil de césium identique au sein de chaque particule. Un programme Scilab permet de simuler la sorption du césium par le PPFéNi dans les 3 types de procédé. La seconde partie présente une modélisation plus précise du phénomène de sorption du césium en tenant compte de la polydispersité du PPFéNi. Afin de résoudre les différentes intégrations numériques, le logiciel Maple 16 est utilisé et permet ainsi de comparer l'efficacité de décontamination en césium dans les différents procédés. Les données expérimentales obtenues dans le Chapitre VII précédent (temps d'adsorption  $t_{ad}$ , constante d'adsorption  $k_a$ ) sont nécessaires pour modéliser le phénomène de sorption. Elles seront donc intégrées au modèle pour chacun des traitements envisagés.

### 1. APPROCHE SEMI-QUALITATIVE DES DIFFERENTS TYPES DE PROCEDE

Une première approche semi-qualitative est effectuée afin de comparer l'efficacité de décontamination en césium pour les différents types de procédé : fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu. Pour cela, différentes hypothèses sont considérées :

- les particules de PPFéNi sont supposées sphériques et monodisperses, ce qui signifie qu'elles présentent toutes le même diamètre, et donc le même coefficient de transfert de matière  $k_d$  qui dépend de la taille des particules ;
- les particules de PPFéNi ont la même concentration en césium à l'intérieur qu'à la surface : il n'y a pas de gradient de concentration au sein des particules.

#### 1.1. Cinétique d'adsorption en réacteur fermé

La modélisation de la sorption du césium par le PPFéNi est basée sur la loi de Langmuir qui s'écrit de la manière suivante :

$$W_{ads} = W_{max} \frac{k_a C_{eq}}{1 + k_a C_{eq}} \quad (127)$$

Où :

$W_{ads}$  est la fraction de césium adsorbée au temps  $t$  (-) ;

$W_{max}$  est la fraction maximale de césium adsorbée par le PPFéNi (-) ;

$C_{eq}$  est la concentration de césium à l'équilibre en  $\text{kg.m}^{-3}$  ;

$k_a$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir en  $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ .

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'adopter la notation  $W$  (et non  $Q$ ), pour désigner la fraction de césium adsorbée afin de ne pas induire de confusion avec le débit de traitement noté  $Q$ .

$$\text{Si } k_a C \ll 1, \text{ on a : } W_{ads} = W_{\max} k_a C_{eq} = KC_{eq} \quad (128)$$

Où  $K$  est la constante globale d'adsorption en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Le bilan de matière sur l'élément césium fournit la relation suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = k_D S (C - C_{eq}) \text{ avec } S = a_S C_A \quad (129)$$

Où :

$C$  est la concentration en césium en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

$C_{eq}$  est la concentration en césium à l'équilibre de saturation en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

$k_D$  est le coefficient de transfert de matière en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$S$  est la surface d'adsorbant par  $\text{m}^3$  d'adsorbant en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  ;

$a_S$  est la surface de transfert (surface externe des agglomérats) en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  ;

$C_A$  est la concentration en adsorbant en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Le bilan de matière sur l'élément césium à l'équilibre de saturation fournit la relation suivante. La seconde égalité est obtenue en utilisant l'équation d'équilibre de Langmuir (128).

$$C_0 - C = W_{ads} C_A = KC_{eq} C_A \quad (130)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale en césium après mélange en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

D'où :

$$C_{eq} = \frac{C_0 - C}{KC_A} \quad (131)$$

En substituant l'équation (131) dans l'équation (129), cela donne :

$$-\frac{dC}{dt} = k_D a_S C_A \left( C - \frac{C_0 - C}{KC_A} \right) \quad (132)$$

En intégrant l'équation (132) en fonction du temps, on obtient :

$$\frac{C(1 + KC_A) - C_0}{KC_A C_0} = \exp \left[ -k_D a_S C_A \left( 1 + \frac{1}{KC_A} \right) t \right] \quad (133)$$

En réarrangeant les termes de l'équation (133), l'expression de la concentration en césium en fonction du temps est obtenue :

$$C = \frac{C_0}{1 + KC_A} \left[ 1 + KC_A \exp \left[ -\frac{k_D a_S}{K} (1 + KC_A) t \right] \right] \quad (134)$$

Lorsque  $t = 0$ , on retrouve bien  $C = C_0$  et lorsque  $t \rightarrow \infty$ , la concentration en césium tend vers :

$$C = \frac{C_0}{1 + KC_A}$$

L'ensemble des données est connu :  $C_A$  est la concentration en adsorbant mise en jeu et  $C_0$  est la concentration initiale en césium lors des expériences effectuées. La constante  $K$  est obtenue expérimentalement à partir de l'isotherme d'adsorption. Il manque seulement le produit  $k_D a_S$ . Celui-ci peut être déterminé expérimentalement en introduisant la constante de temps d'adsorption suivante :

$$t_{ad} = \frac{K}{k_D a_S} \quad (135)$$

En effet, en traçant l'évolution de la concentration en césium  $C$  obtenue expérimentalement en fonction du temps  $t$ , on obtient une exponentielle décroissante dont la tangente à l'origine permet de déterminer  $t_{ad}$ , et donc le produit  $k_D a_S$ .

L'expression du facteur de décontamination du césium en réacteur fermé est déduite à partir de l'équation (134), en faisant le rapport de la concentration initiale  $C_0$  et de la concentration finale  $C$  :

$$FD = \frac{C_0}{C} = \frac{1 + KC_A}{1 + KC_A \exp \left[ -(1 + KC_A) \frac{t}{t_{ad}} \right]} \quad (136)$$

## 1.2. Modélisation de l'adsorption du césium par le PPFenNi en réacteur/décanteur continu

La Figure 124 illustre le traitement de décontamination du césium par le PPFenNi en réacteur/décanteur continu. Les notations suivantes sont adoptées :

$C$  est la concentration en césium en  $\text{kg.m}^{-3}$  ;

$C_0$  est la concentration initiale en césium après mélange et avant sorption en  $\text{kg.m}^{-3}$  ;

$C_A$  est la concentration en adsorbant PPFenNi en  $\text{kg.m}^{-3}$  ;

$C_{A,0}$  est la concentration initiale en adsorbant PPFenNi en  $\text{kg.m}^{-3}$  ;

$Q_1$  est le débit d'effluent à traiter en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  ;

$Q_2$  est le débit de suspension de PPFenNi utilisé pour le traitement de décontamination en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  ;

$V$  est le volume du réacteur (sans la partie décanteur) en  $\text{m}^3$  ;

$q$  est le débit de soutirage en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ .

Ces grandeurs sont reliées par les relations suivantes :

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad \lambda = \frac{Q}{q} \quad \tau = \frac{V}{Q} \quad \alpha = \frac{Q_2}{Q_1}$$

Où :

$Q$  est le débit total en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$\lambda$  est le paramètre de séparation solide-liquide ;

$\tau$  est le temps de passage en s ;

$\alpha$  est le ratio des débits d'effluent et de PPFenNi.

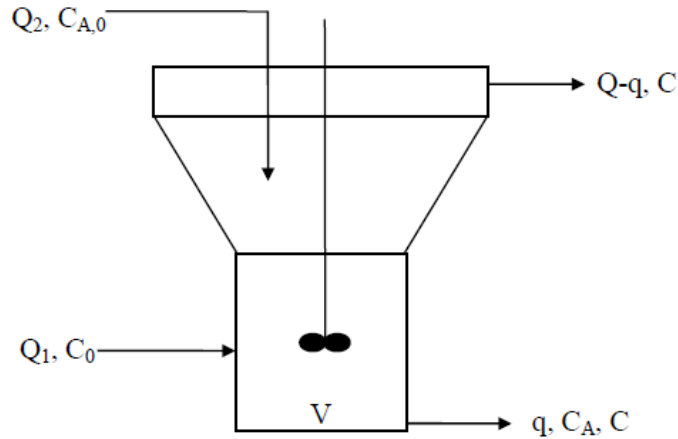


Figure 124 : Schéma illustrant la sorption du césium par le PPFenNi en réacteur/décanteur continu

### 1.2.1. A l'équilibre

Le bilan de matière global à l'équilibre fournit l'équation (137) :

$$Q_1 C_0 - Q C_{eq} = W_{ads} q C_A \quad (137)$$

Or, le bilan de matière sur l'adsorbant donne :

$$q C_A = Q_2 C_{A,0} \quad (138)$$

En substituant l'équation (138) à l'équation (137), il vient :

$$Q_1 C_0 - Q C_{eq} = K Q_2 C_{A,0} C_{eq} \quad (139)$$

Car  $W_{ads} = K C_{eq}$  d'après l'équation d'équilibre de Langmuir (128).

En divisant par le débit de traitement total  $Q$  et en réorganisant les termes, la relation (140) est obtenue :

$$C_{eq} \left( 1 + \frac{K \alpha}{1 + \alpha} C_{A,0} \right) = \frac{C_0}{1 + \alpha} \quad (140)$$

D'après le bilan de matière sur l'adsorbant (138), on a :

$$C_A = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \lambda C_{A,0} \quad (141)$$

Ainsi l'expression suivante de la concentration en césium à l'équilibre est déduite :

$$C_{eq} = \frac{1}{1+\alpha} \frac{\lambda}{\lambda + KC_A} C_0 \quad (142)$$

### **1.2.2. Etat non à l'équilibre**

Le bilan de matière basé sur la cinétique d'adsorption s'écrit selon l'équation (143) :

$$Q_1 C_0 - k_D a_S V C_A (C - C_{eq}) = Q C \quad (143)$$

En divisant par le débit total de traitement  $Q$ , la relation suivante est obtenue :

$$\frac{1}{1+\alpha} C_0 - k_D a_S \tau C_A (C - C_{eq}) = C \quad (144)$$

Le bilan de matière global s'écrit :

$$Q_1 C_0 - Q C = W_{ads} q C_A \quad (145)$$

En divisant par le débit total de traitement  $Q$ , cela donne :

$$\frac{1}{1+\alpha} C_0 - C = W_{ads} \frac{C_A}{\lambda} = \frac{K C_A C_{eq}}{\lambda} \quad (146)$$

Car  $W_{ads} = K C_{eq}$  d'après l'équation d'équilibre de Langmuir (128).

$$\text{D'où : } C_{eq} = \frac{\lambda}{K C_A} \left( \frac{1}{1+\alpha} C_0 - C \right) \quad (147)$$

En substituant l'équation (147) à l'équation (144), on obtient :

$$\frac{1}{1+\alpha} C_0 - k_D a_S \tau C_A \left[ C - \frac{\lambda}{K C_A} \left( \frac{1}{1+\alpha} C_0 - C \right) \right] = C \quad (148)$$

$$\text{D'où : } C = \frac{1}{1+\alpha} \frac{K + k_D a_S \lambda \tau}{K + k_D a_S \tau (K C_A + \lambda)} C_0 \quad (149)$$

L'expression caractéristique de l'équilibre d'adsorption (142) est obtenue si  $k_D$ ,  $a_S$  ou  $\tau$  tendent vers  $+\infty$ .

En substituant  $C_A$  par son expression (141) dans l'équation (149), cela donne :

$$C = \frac{1}{1+\alpha} \frac{K + k_D a_S \lambda \tau}{K + k_D a_S \lambda \tau \left( \frac{K \alpha}{1+\alpha} C_{A,0} + 1 \right)} C_0 \quad (150)$$

D'après l'équation (135) de la partie 1.1., on a :  $t_{ad} = \frac{K}{k_D a_S}$

Il vient alors :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} \frac{1 + \lambda \frac{\tau}{t_{ad}}}{1 + \lambda \frac{\tau}{t_{ad}} \left( \frac{K\alpha}{1 + \alpha} C_{A,0} + 1 \right)} C_0 \quad (151)$$

Introduisons le critère de Damhöhler suivant :

$$Da = \frac{k_d a_S \tau}{K} = \frac{\tau}{t_{ad}} \quad (152)$$

Ainsi, l'expression de la concentration en césium au sein du réacteur/décanteur en fonction de la concentration initiale en césium est obtenue :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} \frac{1 + \lambda Da}{1 + \lambda Da \left( 1 + \frac{\alpha}{1 + \alpha} K C_{A,0} \right)} C_0 \quad (153)$$

D'où l'expression du facteur de décontamination en césium au sein du réacteur/décanteur continu :

$$FD = \frac{C_0}{C} = (1 + \alpha) \frac{1 + \lambda Da \left( 1 + \frac{\alpha}{1 + \alpha} K C_{A,0} \right)}{1 + \lambda Da} \quad (154)$$

### 1.3. Comparaison qualitative des différents procédés

En adoptant le même raisonnement en réacteur continu classique, les expressions de la concentration en césium à l'équilibre et à l'état non à l'équilibre sont obtenues. L'expression du facteur de décontamination en césium est également déduite. Ainsi, il est possible de comparer les deux types de procédé continu :

- le réacteur continu classique noté MSMPR (« Mixed Suspension Mixed Product Removal ») ;
- le réacteur/décanteur continu noté MSCPR (« Mixed Suspension Classified Product Removal »).

Les expressions de la concentration en césium à l'équilibre, hors équilibre et du facteur de décontamination sont rassemblées dans le Tableau 23 pour les deux types de procédé continu. Ce tableau comparatif montre que pour une valeur de  $\lambda=1$  en réacteur/décanteur continu, on retrouve bien les expressions obtenues dans le cas du réacteur continu classique.

En effet, la différence de fonctionnement majeure est liée à la classification du solide dans le réacteur/décanteur, d'où l'importance du paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda$ .

	MSMPR	MSCPR
Concentration à l'équilibre	$C_{eq} = \frac{1}{1+\alpha} \frac{1}{1+KC_A} C_0$	$C_{eq} = \frac{1}{1+\alpha} \frac{\lambda}{\lambda+KC_A} C_0$
Concentration hors équilibre	$C = \frac{1}{1+\alpha} \frac{1+Da}{1+Da\left(1+\frac{\alpha}{1+\alpha}KC_{A,0}\right)} C_0$	$C = \frac{1}{1+\alpha} \frac{1+\lambda Da}{1+\lambda Da\left(1+\frac{\alpha}{1+\alpha}KC_{A,0}\right)} C_0$
Facteur de décontamination	$FD = (1+\alpha) \frac{1+Da\left(1+\frac{\alpha}{1+\alpha}KC_{A,0}\right)}{1+Da}$	$FD = (1+\alpha) \frac{1+\lambda Da\left(1+\frac{\alpha}{1+\alpha}KC_{A,0}\right)}{1+\lambda Da}$

**Tableau 23 : Comparaison des expressions théoriques obtenues en réacteur continu classique (MSMPR) et en réacteur/décanteur continu (MSCPR)**

Les expressions du facteur de décontamination du réacteur continu classique et du réacteur/décanteur continu, présentées dans le Tableau 23, peuvent être comparées à celle obtenue dans le cas du réacteur fermé (cf. : équation (136)). Pour cela, les données expérimentales de sorption présentées dans le Chapitre VII précédent sont utilisées. Les données utilisées sont celles de l'expérience mettant en jeu une concentration de PPFéNi après mélange  $C_A$  de 0,5 g/L (cf. : traitement « STE3 100% » du Chapitre VII). Il s'agit en effet de la concentration de PPFéNi mis en jeu à l'échelle industrielle sur le site de La Hague. Le Tableau 24 rassemble les données expérimentales utilisées pour la comparaison semi-qualitative des différents procédés. La constante d'adsorption  $K$  est celle obtenue à partir de l'isotherme de sorption et du modèle de Langmuir (cf. : Figure 120 et Tableau 22 du Chapitre VII). Le temps d'adsorption  $t_{ad}$  est celui déterminé à partir de la cinétique de sorption (cf. : Figure 119 du Chapitre VII). Les concentrations en PPFéNi avant et après mélange, respectivement  $C_A$  et  $C_{A,0}$ , sont celles du procédé industriel de La Hague. Le paramètre  $\lambda$  est pris égal à 20 car cela permet d'obtenir une bonne efficacité de décontamination en strontium :  $FD=500$  d'après les résultats du Chapitre VI (cf. : Figure 102 du Chapitre VI). Le paramètre  $\alpha$  est calculé dans les conditions simulant le procédé industriel de La Hague. Le débit total  $Q$  est égal à 15 L/h afin que le temps de passage soit de 10 minutes dans le réacteur. Le débit d'effluent  $Q_1$  est égal à 14,75 L/h, le débit de PPFéNi  $Q_2$  est calculé par un bilan de matière :  $Q_2=0,25$  L/h, d'où  $\alpha=0,017$ .

$K$	1213 m <sup>3</sup> /kg
$t_{ad}$	2 min
$C_A$	0,5 g/L
$C_{A,0}$	30 g/L
$\lambda$	20
$\alpha$	0,017

**Tableau 24 : Données expérimentales utilisées pour comparer les différents types de procédé (fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu)**

Un programme Scilab est réalisé afin de comparer les trois procédés : fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu. Ce programme est présenté en Annexe 25. La Figure 125 suivante compare la concentration résiduelle en césium obtenue pour les différents procédés.

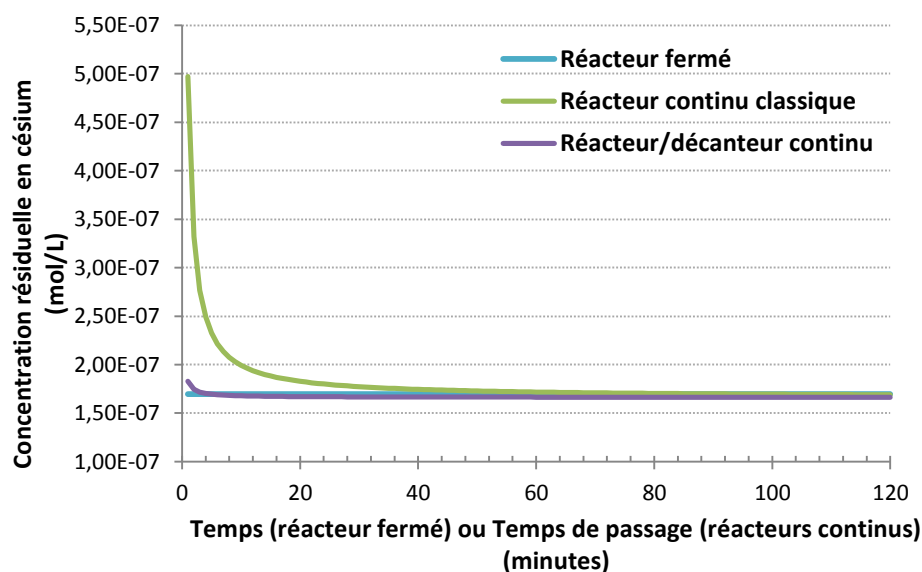


Figure 125 : Comparaison de la concentration résiduelle en césium obtenue dans chacun des types de procédé : fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu – L'axe des abscisses est le temps pour le procédé fermé, et le temps de passage pour les deux procédés continus

Cette figure montre que la décontamination en césium est immédiate en réacteur fermé : au bout d'une minute seulement, la concentration résiduelle en césium atteint sa valeur minimale égale à  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cela correspond à un facteur de décontamination de l'ordre de 600. En réacteur/décanteur continu, un temps de passage de 2 minutes suffit à atteindre la même efficacité de décontamination qu'en réacteur fermé. Cependant, en réacteur continu classique, un temps de passage de 60 minutes est nécessaire pour atteindre la même concentration résiduelle en césium qu'en réacteur fermé. Pour un temps de passage de 10 minutes, la concentration résiduelle en césium en réacteur continu classique est 1,2 fois plus élevée que celle obtenue en réacteur/décanteur continu. Ces résultats sont à vérifier expérimentalement : c'est l'objet du Chapitre IX suivant.

## 2. PRISE EN COMPTE DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES

En réalité, la suspension de PPFenI présente une distribution de taille polydispersée (cf. : Figure 112 et Figure 113 du Chapitre VII). L'hypothèse des particules monodisperses de la partie 1. précédente ne peut donc plus être considérée pour une modélisation précise du phénomène de sorption. Il est donc important de tenir compte de la dépendance du coefficient de transfert de matière  $k_D$  avec la taille  $L$  des particules. La corrélation la plus fréquemment utilisée pour calculer le coefficient de transfert de matière est la corrélation d'Armenante et Kirwan (Armenante and Kirwan, 1989) établie pour des particules de taille inférieure à  $30 \mu\text{m}$ . Cette corrélation s'applique parfaitement à notre cas puisque la taille moyenne des agglomérats est de  $7,50 \mu\text{m}$  (cf. : Figure 112 du Chapitre VII).



La corrélation d'Armenante et Kirwan comporte deux termes : le premier membre de la partie droite de l'équation représente la contribution du régime laminaire dans le transfert, tandis que le second terme permet de prendre en compte l'influence du régime turbulent. L'équation (155) correspond à la corrélation d'Armenante et Kirwan.

$$\frac{k_D d_e}{D} = 2 + 0,52 \left( \frac{\rho d_e^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,33} \quad (155)$$

Où :

$k_D$  est le coefficient de transfert de matière en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$D$  est la diffusivité du césium en milieu salin contenant du nitrate de sodium en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$\rho$  est la masse volumique du liquide en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

$\mu$  est la viscosité du liquide en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  ;

$\varepsilon$  est la puissance dissipée par agitation en  $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;

$d_e$  est le diamètre hydraulique des particules de PPFenNi en m.

Ce diamètre  $d_e$  est lié à la taille caractéristique  $L$  de la particule par la relation suivante :

$$d_e = \left( \frac{6\phi_V}{\pi} \right)^{1/3} L \quad (156)$$

D'après l'équation (155), on peut déduire l'expression du coefficient de transfert de matière en fonction de la taille des particules de la manière suivante :

$$k_D(L) = \frac{D}{d_e} \left[ 2 + 0,52 \left( \frac{\rho d_e^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\mu} \right)^{0,52} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{0,33} \right] \quad (157)$$

Le coefficient de diffusion du césium dans le milieu  $\text{NaNO}_3$  se calcule selon l'équation suivante :

$$D = 8,93 \cdot 10^{-13} \cdot T \cdot \frac{l_k l_a}{l_k + l_a} \cdot \frac{z_k + z_a}{z_k z_a} \quad (158)$$

Où :

$T$  est la température en K ;

$l_k$  est la longueur de parcours libre du cation dans l'électrolyte en  $\text{m}^2/\text{kmol ohm}$  ;

$l_a$  est la longueur de parcours libre de l'anion dans l'électrolyte en  $\text{m}^2/\text{kmol ohm}$  ;

$z_k$  est la charge du cation ;

$z_a$  est la charge de l'anion.

Les valeurs tabulées à 25°C pour le césium et le nitrate sont les suivantes (Plasari, 1988) :

$$l_{\text{Cs}} = 7,73 \text{ m}^2/\text{kmol ohm}$$

$$l_{\text{NO}_3} = 7,14 \text{ m}^2/\text{kmol ohm}$$

L'application numérique à 25°C fournit un coefficient de diffusion de  $D = 1,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il est important de noter que dans cette partie 2., la deuxième hypothèse de la partie 1. est toujours valable : il n'y a pas de profil de concentration de césium au sein de la particule.

### 2.1. Procédé « batch »

Afin d'obtenir la concentration en césium adsorbée par le PPFenNi, on intègre pour l'ensemble des particules présentant la distribution de taille en nombre  $\Psi(L)$  selon l'équation (159) suivante :

$$C_A W_{ads}(t) = \phi_V \rho_A \int_0^{\infty} w_{ads}(L,t) L^3 \Psi(L) dL \quad (159)$$

Où  $w_{ads}(L,t)$  représente le pourcentage de césium dans l'adsorbant pour chaque particule élémentaire de PPFenNi.

La concentration de l'adsorbant en  $\text{kg.m}^{-3}$  s'exprime classiquement selon l'équation (160) :

$$C_A = \phi_V \rho_A \int_0^{\infty} L^3 \Psi(L) dL \quad (160)$$

En substituant l'équation (160) à l'équation (159), on obtient :

$$W_{ads}(t) = \frac{\int_0^{\infty} w_{ads}(L,t) L^3 \Psi(L) dL}{\int_0^{\infty} L^3 \Psi(L) dL} = \frac{1}{m_3} \int_0^{\infty} w_{ads}(L,t) L^3 \Psi(L) dL \quad (161)$$

Où  $m_3$  est le moment d'ordre 3 de la distribution de taille en nombre du PPFenNi (-).

Le bilan de matière sur le césium à l'équilibre de saturation fournit la relation :

$$C_A W_{ads}(t) = C_0 - C(t) \quad (162)$$

Afin de déterminer  $C(t)$ , il faut déterminer  $W_{ads}(t)$  et par conséquent  $w_{ads}(L,t)$ . Le bilan de matière sur le césium pour une particule élémentaire de PPFenNi s'exprime selon l'équation (163) :

$$\phi_V \rho_A L^3 \frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = k_D(L) \phi_S L^2 [C(t) - C_{eq}(L,t)] \quad (163)$$

D'où :

$$\frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_A} \frac{k_D(L)}{L} \left[ C(t) - \frac{w_{ads}(L,t)}{K} \right] \quad (164)$$

Car d'après l'équation du modèle de Langmuir (128), on a :  $w_{ads}(L,t) = KC_{eq}(L,t)$ .

Or, d'après l'équation (162), on a :  $C(t) = C_0 - C_A W_{ads}(t)$  et l'expression de  $C_A W_{ads}(t)$  est donnée par l'équation (159). En substituant ces deux expressions à l'équation (164), cela donne :

$$\frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_A} \frac{k_D(L)}{L} \left[ C_0 - \phi_V \rho_A \int_0^\infty w_{ads}(L,t) L^3 \Psi(L) dL - \frac{w_{ads}(L,t)}{K} \right] \quad (165)$$

Cette équation intégral-différentielle est extrêmement complexe à résoudre. Nous décidons donc de nous concentrer sur la modélisation du procédé continu classique qui est le procédé industriellement mis en œuvre à l'usine de La Hague, et que nous souhaitons optimiser grâce au réacteur/décanteur continu.

## 2.2. Procédé continu classique

En régime continu, la concentration en césium ne dépend pas du temps puisqu'il s'agit de la concentration de sortie (concentration à l'équilibre). La concentration en césium  $C$  dépend uniquement de la taille moyenne des particules  $L$ , d'où :  $C = C_{eq}(L)$ .

Le bilan de matière global sur l'élément césium à l'équilibre de saturation fournit la relation (166) suivante :

$$Q_1 C_0 - Q C = C_A W_{ads} Q \quad (166)$$

D'où :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 - C_A W_{ads} \quad (167)$$

Afin de déterminer  $C_A W_{ads}$ , on effectue un bilan de matière pour une particule élémentaire de PPFenNi :

$$\phi_V \rho_A L^3 \frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = k_D(L) \phi_S L^2 [C - C_{eq}(L,t)] \quad (168)$$

D'où :

$$\frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_A} \frac{k_D(L)}{L} \left[ C - \frac{w_{ads}(L,t)}{K} \right] \quad (169)$$

Car  $w_{ads}(L,t) = K C_{eq}(L,t)$  d'après l'équation (128) du modèle de Langmuir.

On obtient donc un système d'équations différentielles avec une condition initiale traduisant le fait que rien n'est encore adsorbé au temps  $t=0$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{C - \frac{w_{ads}(L,t)}{K}} \cdot \frac{\partial w_{ads}(L,t)}{\partial t} = \frac{\phi_S}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \end{array} \right. \quad (170)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{ads}(L,t=0) = 0 \end{array} \right. \quad (171)$$

L'intégration de ce système entre le temps initial  $t=0$  et le temps correspondant à l'équilibre  $t=t_{eq}$  donne l'équation (172) suivante :

$$\ln \frac{C}{C - \frac{w_{ads}(L,t)}{K}} = \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t \quad (172)$$

En utilisant la fonction exponentielle et en réorganisant les termes, on obtient l'expression (173) valable pour une particule élémentaire de PPFenNi :

$$w_{ads}(L,t) = KC \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t \right) \right] \quad (173)$$

Afin d'obtenir l'expression pour la fraction de particules de PPFenNi ayant séjourné un temps  $t$  dans le réacteur, on utilise la distribution de temps de séjour  $E(t)$  selon l'équation (174) :

$$\int_0^{\infty} \left[ \phi_V \rho_A \int_0^{\infty} L^3 w_{ads}(L,t) \Psi(L) dL \right] E(t) dt = C_A W_{ads} \quad (174)$$

Dans le cas du réacteur continu classique, l'expression de la distribution de temps de séjour est donnée par :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right) \quad (175)$$

En substituant les équations (173) et (175) dans l'équation (174), on obtient :

$$C_A W_{ads} = KC \phi_V \rho_A \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} L^3 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t \right) \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \cdot \frac{1}{\tau} \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right) dt \quad (176)$$

En substituant l'équation (176) à l'équation de bilan global (167), cela donne :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 - \frac{KC \phi_V \rho_A}{\tau} \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} L^3 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t \right) \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \cdot \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right) dt \quad (177)$$

Puis, après remaniement mathématique des termes, on obtient l'expression de la concentration en césium dans le réacteur :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{KC \phi_V \rho_A}{\tau} \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} L^3 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\phi_s}{\phi_V \rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t \right) \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \cdot \exp \left( - \frac{t}{\tau} \right) dt} \quad (178)$$

En faisant le ratio de la concentration initiale en césium  $C_0$  et de la concentration à l'équilibre  $C$ , l'expression du facteur de décontamination en réacteur continu classique est déduite :

$$FD = (1 + \alpha) \cdot \left[ 1 + \frac{K\phi_V\rho_A}{\tau} \int_0^\infty \int_0^\infty L^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_S}{\phi_V\rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t\right) \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \quad (179)$$

### 2.3. Procédé réacteur/décanteur continu

Le même raisonnement qu'en réacteur continu classique est appliqué au cas du réacteur/décanteur continu. La stratégie commence donc à faire un bilan de matière global sur l'élément césium :

$$Q_1 C_0 - QC = C_A W_{ads} q \quad (180)$$

D'où :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 - \frac{C_A W_{ads}}{\lambda} \quad (181)$$

Comme précédemment, le bilan pour une particule élémentaire de PPFenNi permet d'obtenir l'expression de  $w_{ads}(L, t)$  qui est identique au cas du réacteur continu classique (cf. : équation (173)). Afin de déterminer l'expression de la fraction de particules de PPFenNi ayant séjourné un temps  $t$  dans le réacteur, on utilise la distribution de temps de séjour  $E(t)$ .

On obtient donc l'équation (182) :

$$C_A W_{ads} = KC\phi_V\rho_A \int_0^\infty \int_0^\infty L^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_S}{\phi_V\rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t\right) \right] \cdot \Psi(L) dL \cdot E(t) dt \quad (182)$$

Dans le cas du réacteur/décanteur, la distribution de temps de séjour est la suivante :

$$E(t) = \frac{1}{\lambda\tau} \exp\left(-\frac{t}{\lambda\tau}\right) \quad (183)$$

En substituant les équations (182) et (183) à l'équation de bilan global (181), cela donne :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 - \frac{KC\phi_V\rho_A}{\lambda} \int_0^\infty \int_0^\infty L^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_S}{\phi_V\rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t\right) \right] \cdot \Psi(L) dL \cdot \frac{1}{\lambda\tau} \exp\left(-\frac{t}{\lambda\tau}\right) dt \quad (184)$$

Puis, après remaniement mathématique des termes, on obtient l'expression de la concentration en césium dans le réacteur/décanteur continu :

$$C = \frac{1}{1 + \alpha} C_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{K\phi_V\rho_A}{\lambda^2\tau} \int_0^\infty \int_0^\infty L^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_S}{\phi_V\rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t\right) \right] \cdot \Psi(L) dL \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda\tau}\right) dt} \quad (185)$$

En faisant le ratio de la concentration initiale en césium  $C_0$  et de la concentration à l'équilibre  $C$ , l'expression du facteur de décontamination en réacteur/décanteur est déduite :

$$FD = (1 + \alpha) \cdot \left[ 1 + \frac{K\phi_V\rho_A}{\lambda^2\tau} \int_0^\infty \int_0^\infty L^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_S}{\phi_V\rho_A K} \cdot \frac{k_D(L)}{L} \cdot t\right) \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\lambda\tau}\right) dt \quad (186)$$

#### 2.4. Comparaison du procédé continu classique et du réacteur/décanteur continu

Afin de comparer les expressions des facteurs de décontamination obtenues pour chacun des procédés continus (cf. : équations (179) et (186)), le logiciel Maple 16 est utilisé afin de résoudre les intégrations numériques en fonction du temps et de la taille des particules.

L'ensemble des données est connu : les mêmes valeurs de  $K$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$  et  $C_A$  que précédemment sont utilisées (cf. : Tableau 24). Les particules de PPFéNi sont supposées sphériques, ce qui signifie que les facteurs de forme volumique et surfacique sont respectivement égaux à  $\phi_V = \pi/6$  et  $\phi_S = \pi$ . La masse volumique du PPFéNi est égale à  $\rho_A = 1900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , d'après la mesure réalisée à l'aide d'un pycnomètre à solide.

L'équation (157) est utilisée pour exprimer le coefficient de transfert de matière  $k_D$  en fonction de la taille des particules  $L$ .

Pour réaliser la deuxième intégration par rapport à la taille  $L$  entre 0 et  $\infty$ , il manque seulement l'expression de la distribution de taille en nombre du PPFéNi, notée  $\Psi(L)$ . Afin de la déterminer, nous allons utiliser la distribution granulométrique expérimentale, puis la modéliser selon une loi de distribution log-normale (Salvatori et al., 2005). La loi log-normale utilisée s'exprime selon l'équation (187) suivante :

$$\psi(L) = \frac{C_A}{\phi_V\rho_A} \cdot \frac{g(L)}{L^3} = \frac{C_A}{\phi_V\rho_A} \cdot \frac{1}{\sigma L^4 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left[\ln\left(\frac{L}{L_{50}}\right)\right]^2}{2\sigma^2}\right] \quad (187)$$

Où :

$\sigma$  est l'écart-type ;

$L_{50}$  est la taille médiane en m.

Le logiciel Easyplot est utilisé pour déterminer les valeurs de  $\sigma$  et de  $L_{50}$  à partir des données expérimentales obtenues. La distribution de taille massique  $g(L)$  des agglomérats de PPFéNi est considérée, car ce sont les agglomérats qui fixent la surface d'échange disponible pour le césium en solution. Les valeurs suivantes sont obtenues :

$$\sigma = 0,512 \text{ et } L_{50} = 6,26 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Un très bon accord est obtenu entre les données expérimentales et le modèle log-normal avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,998$ , comme le montre la Figure 126. Une fois l'expression de  $g(L)$  déterminée, l'expression de la distribution de taille en nombre  $\Psi(L)$  est déduite en utilisant la première égalité de l'équation (187).

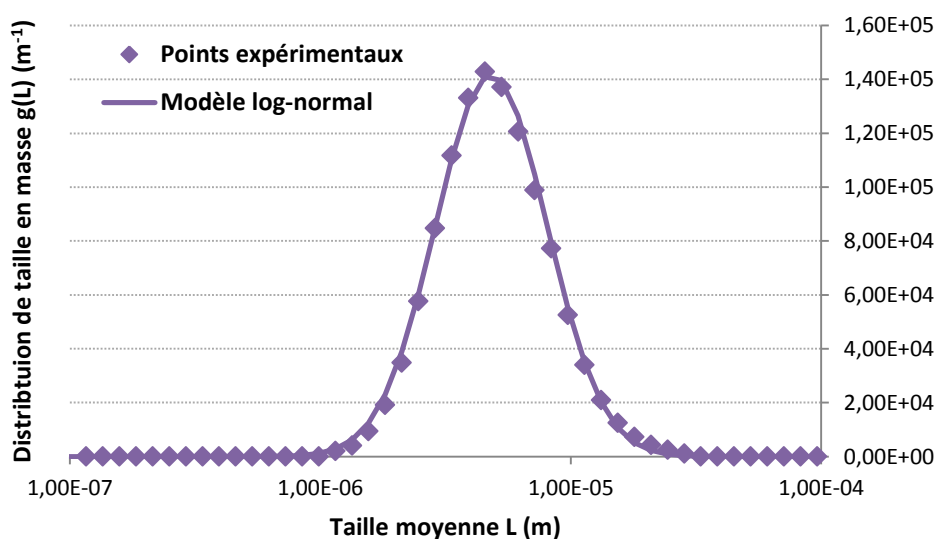


Figure 126 : Utilisation d'une loi de distribution log-normale afin de modéliser la distribution de taille massique expérimentale des agglomérats de PPFenNi

La concentration résiduelle en césium a ainsi pu être calculée pour chacun des procédés continus en fonction du temps de passage. La Figure 127 compare la concentration résiduelle en césium obtenue en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu. En réacteur/décanteur continu, la concentration résiduelle en césium est de  $5.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> pour l'ensemble des temps de passage. Cela correspond à un facteur de décontamination en césium de l'ordre de 200. En réacteur continu classique, la même concentration résiduelle en césium de  $5.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> est obtenue pour les temps de passage élevés, supérieurs à 20 minutes. Cependant, pour les temps de passage faibles inférieurs à 20 minutes, le réacteur/décanteur continu permet une meilleure décontamination que le réacteur continu classique.

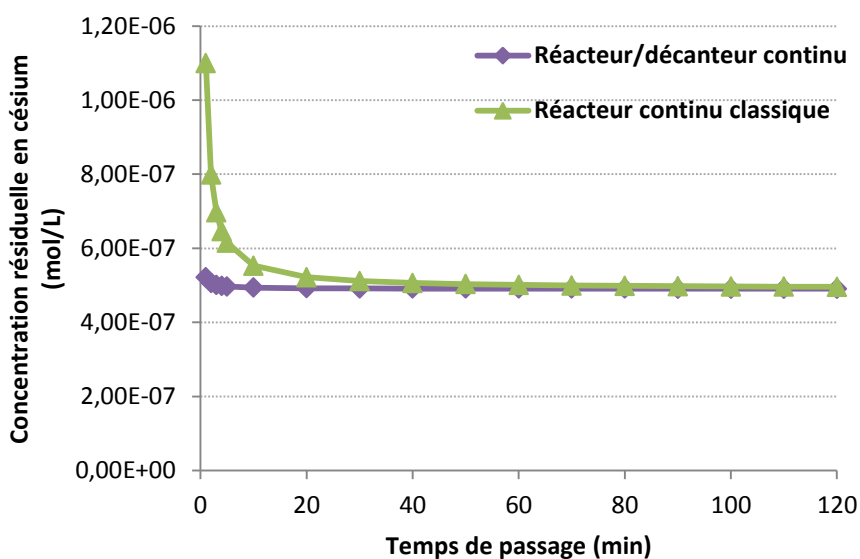


Figure 127 : Comparaison de la concentration résiduelle en césium en fonction du temps de passage, pour chacun des procédés continus : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu

Dans la partie 1.3., la concentration résiduelle en césium est 3 fois plus faible, de l'ordre de  $1,7 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>, pour les deux types de procédé continu. Il faut donc vérifier expérimentalement quel modèle permet de représenter au mieux les résultats expérimentaux. C'est l'objectif du Chapitre IX suivant : des expériences seront donc réalisées en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu afin de comparer les performances de décontamination en césium de chaque procédé.

### 3. PRISE EN COMPTE DE LA POLYDISPERSITE DU PPFENi ET DU PROFIL DE CONCENTRATION DE CESIUM DANS CHAQUE PARTICULE

Un modèle prenant en compte à la fois la polydispersité du PPFENi et le profil de concentration de césium dans chaque particule de PPFENi a été élaboré. La fraction de césium adsorbée par les particules de PPFENi est donc fonction du rayon de la particule  $R$ , de la taille des particules  $L$  et du temps  $t$  tel que :  $w_{ads}(R, L, t)$ . Dans cette partie, les particules de PPFENi sont représentées par des sphères de rayon  $R_0$  et de diamètre  $L = 2R_0$  au sein desquelles existe un phénomène de diffusion interne. La Figure 128 permet d'illustrer les notations adoptées dans cette partie concernant les particules élémentaires de PPFENi.

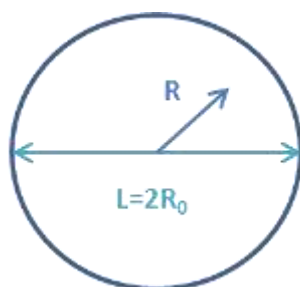


Figure 128 : Schéma d'un grain de PPFENi de rayon  $R_0$  et de diamètre  $L=2R_0$  – La lettre  $R$  est utilisée pour désigner la position au sein du grain.

Pour cette partie, seuls les procédés continus sont considérés : cas du traitement continu classique et cas du réacteur/décanteur continu. Les équations de bilan global sont identiques aux cas précédents (cf. : équations (166) et (180)). Seule la fonction  $w_{ads}$  caractérisant la fraction de césium adsorbée est différente puisqu'on tient compte du profil de concentration en césium au sein des particules.

Dans la démonstration qui suit, nous considérons le cas du réacteur continu classique. Le raisonnement et les équations sont les mêmes dans le cas du réacteur/décanteur continu, excepté l'expression de la distribution de temps de séjour  $E(t)$ .

Considérons une particule élémentaire de PPFENi. En effectuant une moyenne par rapport au rayon  $R$ , on obtient l'équation (188) qui permet de déduire l'expression de la fonction  $\bar{w}_{ads}(L, t)$  (189).

$$\frac{4}{3} \pi R_0^3 \rho_A \bar{w}_{ads}(L, t) = 4 \pi \rho_A \int_0^{R_0} w_{ads}(R, L, t) R^2 dR \quad (188)$$



D'où :

$$\bar{w}_{ads}(L,t) = \frac{24}{L^3} \int_0^{R_0} w_{ads}(R,L,t) R^2 dR \quad \text{car } L = 2R_0 \quad (189)$$

La fraction de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$  restant entre  $t$  et  $t+dt$  dans le réacteur continu classique s'exprime en faisant intervenir la distribution de temps de séjour  $E(t)$  :

$$d\bar{w}_{ads}(L) = \left[ \int_0^{\infty} \bar{w}_{ads}(L,t) E(t) \right] \cdot \Psi(L) dL = \frac{1}{\tau} \left[ \int_0^{\infty} \bar{w}_{ads}(L,t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \cdot \Psi(L) dL \quad (190)$$

En intégrant l'équation (190) par rapport à la taille des particules  $L$ , on obtient :

$$W_{ads} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} \bar{w}_{ads}(L,t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \cdot \Psi(L) dL \quad (191)$$

En substituant l'équation (189) à l'équation (191), cela donne :

$$W_{ads} = \frac{24}{\tau} \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{L^3} \left[ \int_0^{R_0} \int_0^{\infty} w_{ads}(R,L,t) R^2 dR \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \cdot \Psi(L) dL \quad (192)$$

D'après le théorème de Fubini, nous pouvons inverser les intégrales comme suit :

$$W_{ads} = \frac{24}{\tau} \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{L^3} \left[ \int_0^{R_0} R^2 \left[ \int_0^{\infty} w_{ads}(R,L,t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \cdot dR \right] \cdot \Psi(L) dL \right] \quad (193)$$

Afin de déterminer  $W_{ads}$ , il faut déterminer la fonction  $w_{ads}(R,L,t)$ . Pour cela, on écrit l'équation de diffusion. A l'intérieur de chaque particule de PPFenNi supposée sphérique, des pores sont présents et le profil de concentration en césium est le suivant :

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 C_C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C_C}{\partial R} \right) \quad (194)$$

Où :

$D_e$  est le coefficient de diffusion effectif tel que :  $D_e = 0,1D$  en  $m^2.s^{-1}$  ;

$C_C$  est la concentration en césium adsorbée au sein d'un grain de PPFenNi en  $mol.m^{-3}$ .

Or on a :  $C_C = \rho_A W_{ads}$ , donc :

$$\frac{\partial w_{ads}}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 w_{ads}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial w_{ads}}{\partial R} \right) \quad (195)$$

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$\left. \frac{\partial w_{ads}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (196)$$

$$w_{ads}(R, L, t = 0) = 0 \quad (197)$$

$$\rho_A D_e \left. \frac{\partial w_{ads}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = k_D(L) [C - C_{eq}(L)] = k_D(L) \left[ C - \frac{w_{ads}(R_0, L, t)}{K} \right] \quad (198)$$

Afin de résoudre l'équation différentielle (195), nous allons utiliser la transformée de Laplace  $\tilde{w}_{ads}(R, L, s)$  définie de la manière suivante :

$$\tilde{w}_{ads}(R, L, s) = \int_0^{\infty} w_{ads}(R, L, t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \text{ avec } s = \frac{1}{\tau} \quad (199)$$

L'avantage du passage dans le domaine de Laplace est également de simplifier la résolution de l'équation (193) : d'une part, cela permet de s'affranchir de la première intégration par rapport au temps  $t$  entre 0 et  $\infty$ , et d'autre part, cela facilite la seconde intégration par rapport à  $R$  entre 0 et  $R_0$ .

Le passage dans le domaine de Laplace de l'équation (195) et de ses conditions initiales donne les équations suivantes :

$$s\tilde{w}_{ads} = D_e \left( \frac{\partial^2 \tilde{w}_{ads}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \tilde{w}_{ads}}{\partial R} \right) \quad (200)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{w}_{ads}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (201)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{w}_{ads}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = \frac{k_D(L)}{K\rho_A D_e} [KC - \tilde{w}_{ads}(R_0, L, s)] \quad (202)$$

Pour résoudre l'équation différentielle (200), un changement de variable est nécessaire pour simplifier les expressions. Posons alors :

$$\tilde{w}_{ads} = \frac{z}{R} \quad (203)$$

Les dérivées première et seconde s'écrivent respectivement selon les équations (204) et (205) :

$$\frac{\partial \tilde{w}_{ads}}{\partial R} = \frac{z'}{R} - \frac{z}{R^2} \text{ où } z' = \frac{\partial z}{\partial R} \quad (204)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{w}_{ads}}{\partial R^2} = \frac{z''}{R} - \frac{2z'}{R^2} + \frac{2z}{R^3} \text{ où } z'' = \frac{\partial^2 z}{\partial R^2} \quad (205)$$

En substituant l'équation de changement de variable (203), les dérivées première (204) et seconde (205) dans l'équation différentielle (200), on obtient :

$$D_e z'' - sz = 0 \quad (206)$$

L'équation caractéristique de l'équation (206) s'écrit comme suit :

$$D_e q^2 - s = 0, \text{ soit } q = \pm \sqrt{\frac{s}{D_e}} \quad (207)$$

La solution est donc de la forme :

$$z = A_1 \exp\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) + A_2 \exp\left(-R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \quad (208)$$

Or d'après le changement de variable (203), on a :  $\tilde{w}_{ads} = \frac{z}{R}$ , ce qui donne :

$$\tilde{w}_{ads} = \frac{A_1}{R} \exp\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) + \frac{A_2}{R} \exp\left(-R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \quad (209)$$

Il reste maintenant à déterminer les constantes  $A_1$  et  $A_2$ . Pour cela, on utilise la symétrie de la fonction  $\tilde{w}_{ads}$  :  $\tilde{w}_{ads}(R) = \tilde{w}_{ads}(-R)$ , d'où :

$$(A_1 + A_2) \exp\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) + (A_1 + A_2) \exp\left(-R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) = 0 \quad (210)$$

Comme la fonction exponentielle n'est jamais nulle, on a :

$$A_1 + A_2 = 0, \text{ soit } A_1 = -A_2 = A \quad (211)$$

D'où :

$$\tilde{w}_{ads} = \frac{A}{R} \left[ \exp\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \exp\left(-R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \right] = \frac{2A}{R} \operatorname{sh}\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \quad (212)$$

Afin de déterminer la constante  $A$ , on utilise la condition initiale (202) :

$$\left. \frac{\partial \tilde{w}_{ads}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 2A \frac{R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{ch}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right)}{R_0^2} = \frac{k_D(L)}{K \rho_A D_e} \left[ KC - \frac{2A}{R_0} \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \right] \quad (213)$$

L'expression de la constante  $A$  en fonction de la taille des particules  $L$  est ainsi déduite :

$$A(L) = \frac{k_D(L)}{2\rho_A D_e} \cdot \frac{C}{\frac{R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{ch}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right)}{R_0^2} + \frac{k_D(L) \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right)}{K\rho_A D_e R_0}} \quad (214)$$

En substituant l'équation (214) dans l'équation (212), l'expression de la fonction  $\tilde{w}_{ads}(R, L, s)$  est obtenue :

$$\tilde{w}_{ads}(R, L, s) = \frac{k_D(L)}{\rho_A D_e R} \cdot \frac{C}{\frac{R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{ch}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right)}{R_0^2} + \frac{k_D(L) \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right)}{K\rho_A D_e R_0}} \operatorname{sh}\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \quad (215)$$

D'après la définition de la transformée de Laplace (199), on a :

$$\int_0^{R_0} R^2 \left[ \int_0^\infty w_{ads}(R, L, t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \right] \cdot dR = \int_0^{R_0} R^2 \tilde{w}_{ads}(R, L, s) dR \quad (216)$$

Comme l'expression de  $\tilde{w}_{ads}(R, L, s)$  est connue, nous pouvons calculer la moyenne par rapport au rayon  $R$  des particules. Pour ne pas trop alourdir les expressions mathématiques, nous continuons à utiliser la constante  $A(L)$ , et non son expression complète (214).

$$\int_0^{R_0} \tilde{w}_{ads}(R, L, s) R^2 dR = \frac{2A(L)}{\sqrt{\frac{s}{D_e}}} \int_0^{R_0} R \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{sh}\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) dR \quad (217)$$

Or,  $\int x \operatorname{sh} x \cdot dx = x \operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x$ , on en déduit donc :

$$\int_0^{R_0} \tilde{w}_{ads}(R, L, s) R^2 dR = \frac{2A(L)}{\sqrt{\frac{s}{D_e}}} \left[ R \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{ch}\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \operatorname{sh}\left(R \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) \right]_{R=0}^{R=R_0} \quad (218)$$

Comme  $\operatorname{ch}(0) = 1$  et  $\operatorname{sh}(0) = 0$ , on obtient donc :

$$\int_0^{R_0} \tilde{w}_{ads}(R, L, s) R^2 dR = \frac{2A(L)}{\sqrt{\frac{s}{D_e}}} \left[ R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}} \operatorname{ch}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - \operatorname{sh}\left(R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}}\right) - R_0 \sqrt{\frac{s}{D_e}} \right] \quad (219)$$

Ensuite, il suffit de substituer  $A(L)$  par son expression (214), puis de remplacer la variable de Laplace  $s$  par  $1/\tau$  et  $R_0$  par  $L/2$ .

Pour réaliser la dernière intégration par rapport à la taille des particules  $L$  (cf. : équation (193)), l'expression de la distribution de taille en nombre  $\Psi(L)$  doit être connue : comme dans la partie 2.4. précédente, la loi log-normale (187) est utilisée pour modéliser la distribution de taille expérimentale du PPFéNi.

Pour le réacteur/décanteur continu, la même méthode est utilisée. Seule l'expression de la distribution de temps de séjour change (cf. : équation (183)) et fait intervenir le paramètre  $\lambda$  dans l'expression de  $W_{ads}$ .

Ainsi, il est possible d'accéder à l'expression de la fraction de césium adsorbée  $W_{ads}$  pour chacun des réacteurs continus. Il faudra ensuite substituer l'expression de  $W_{ads}$  dans le bilan de matière global :

- Equation (166) pour le réacteur continu classique MSMPR ;
- Equation (180) pour le réacteur/décanteur continu MSCPR.

Le logiciel Maple 16 a également été utilisé pour résoudre la dernière intégration par rapport à la taille  $L$  des particules de PPFéNi. Ce modèle a permis d'obtenir des résultats du même ordre de grandeur que le modèle de la partie 2., avec une concentration résiduelle en césium de l'ordre de  $5.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> pour les deux types de procédé continu étudiés. Il est donc crucial de valider expérimentalement les résultats de ces modélisations dans le prochain Chapitre IX.

#### 4. REFERENCES

Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agitated systems. Chemical Engineering Science 44, 2781-2796.

Plasari, E., 1988. Manuel de détermination des propriétés physico-chimiques des gaz et des liquides, Maison d'édition "8 Novembre", pp. 245-251.

Salvatori, F., Muhr, H., Plasari, E., 2005. A new solution for closure problem in crystallization modeling using moments method. Powder Technology 157, 27-32.



## **CHAPITRE IX : COMPARAISON PAR VOIE EXPERIMENTALE DU REACTEUR CONTINU CLASSIQUE ET DU REACTEUR/DECANTEUR CONTINU**

L'objectif de ce chapitre est de comparer expérimentalement les deux types de procédé continu étudiés : le réacteur continu classique et le réacteur/décanteur continu. Le Chapitre VIII précédent a permis de comparer théoriquement ces deux configurations de traitement, et a donné des résultats différents selon les hypothèses considérées pour la modélisation de la sorption du césium par le PPFenNi. Lorsque les particules de PPFenNi sont supposées monodisperses et avec un profil de césium identique le long de chaque grain, une concentration résiduelle en césium de  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  est obtenue pour chacun des procédés continus. Dès que l'on considère la distribution de taille des particules de PPFenNi, l'efficacité de décontamination chute d'un facteur 3 : la concentration résiduelle en césium est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour les deux types de procédé : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu. Afin de déterminer quel modèle permet de s'approcher le plus des résultats expérimentaux, des expériences de sorption du césium par le PPFenNi ont été réalisées pour chacun des procédés. Le dispositif expérimental ainsi que les résultats obtenus sont présentés pour le réacteur continu classique, puis pour le réacteur/décanteur continu. Enfin, une discussion comparant les résultats de modélisation et les essais expérimentaux est menée.

### **1. DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPFenNi EN REACTEUR CONTINU CLASSIQUE**

#### **1.1. Dispositif expérimental et déroulement d'une expérience**

Des essais de sorption du césium par le PPFenNi en réacteur continu classique ont été menés. Un premier essai a été effectué dans les conditions de référence simulant les conditions industrielles de La Hague. Puis des essais visant à réduire le volume de boues générées par le procédé, ainsi que la concentration en nickel dans les effluents, ont été mis en œuvre : pour cela le débit de suspension de PPFenNi a été réduit. En effet, pour les industriels, il est important de respecter la norme standard de rejet en nickel et de réduire au maximum la quantité de déchets produite. Pour l'ensemble de ces essais, la suspension de PPFenNi a été synthétisée selon le protocole de type «La Hague» avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29 (cf. : Chapitre VII partie 1.1.1.). Les solutions de sulfate de nickel à  $0,110 \text{ mol.L}^{-1}$  et de ferrocyanure de potassium à  $0,086 \text{ mol.L}^{-1}$  sont présentées sur la Figure 129. Ces solutions sont mélangées sous agitation magnétique pour former la suspension de PPFenNi.

La composition de l'effluent est identique pour les différents essais. La concentration en nitrate de césium dans l'effluent à traiter est fixée à 20 ppm, soit  $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de césium. Cette concentration en césium correspond à un compromis afin de simuler les traces de césium radioactif dans les effluents industriels tout en restant dans une gamme détectable par analyse ICP-MS. L'effluent contient également  $42,5 \text{ g.L}^{-1}$  (0,5 M) de nitrate de sodium afin de tenir compte de la salinité des effluents réels. Seule la quantité de PPFenNi injectée dans le réacteur varie entre ces différents essais, donc la concentration en solide mis en jeu également.

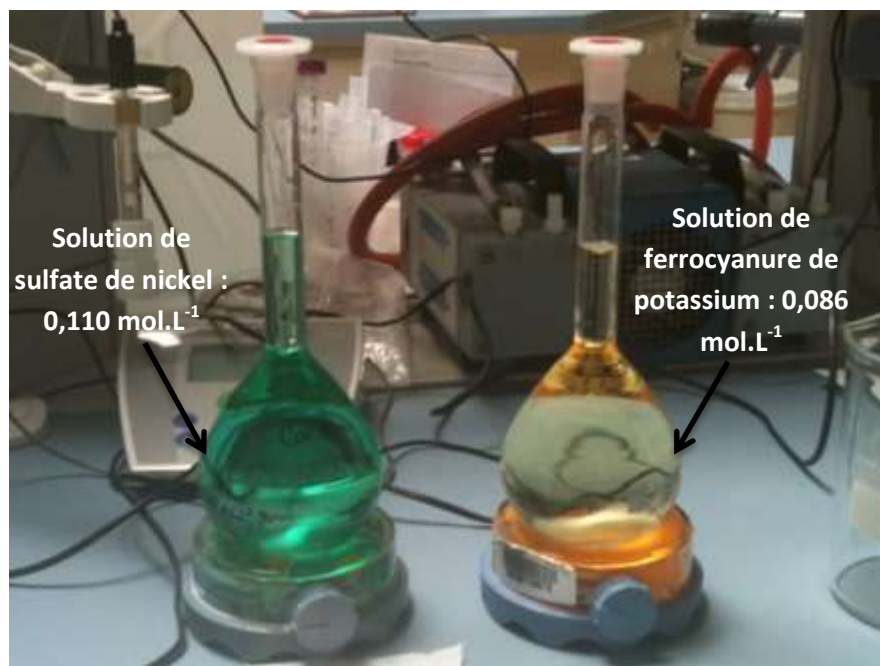


Figure 129 : Solutions de sulfate de nickel et de ferrocyanure de potassium utilisées pour la préparation de la suspension de PPF<sub>FeNi</sub> selon le protocole type « La Hague »

Le volume du réacteur est de 2,5 L, le mobile d'agitation est une hélice à quatre pâles inclinées. La vitesse d'agitation est fixée à  $300 \text{ min}^{-1}$  afin d'assurer un bon mélange (comme lors des essais de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur continu classique). Le temps de passage  $\tau$  dans le réacteur est de 10 minutes comme sur le site industriel de La Hague. Le débit de sortie  $Q$  est déduit du temps de passage selon l'équation (220) : il est fixe pour l'ensemble des expériences et égal à  $15,0 \text{ L.h}^{-1}$ .

$$Q = \frac{V}{\tau} \quad (220)$$

L'essai de référence est noté STE3 100% : la concentration en PPF<sub>FeNi</sub> est de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , comme sur le site STE3 à La Hague. Le débit de la suspension de PPF<sub>FeNi</sub> est calculé à partir d'un bilan de matière. Le débit de l'effluent est déduit en soustrayant le débit de PPF<sub>FeNi</sub> au débit de sortie du procédé. Les autres essais étudiant l'influence du débit de PPF<sub>FeNi</sub> sont référencés : STE3 80%, 60% et 40%. Comme ces références l'indiquent, ces essais ont consisté à réduire le débit de PPF<sub>FeNi</sub> injecté en mettant en jeu différents pourcentages du débit de référence. L'ensemble de ces données est rassemblé dans le Tableau 25.

	Concentration en PPF <sub>FeNi</sub> ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Débit de PPF <sub>FeNi</sub> injecté ( $\text{L.h}^{-1}$ )	Débit d'effluent ( $\text{L.h}^{-1}$ )
STE3 40%	0,2	0,1	14,9
STE3 60%	0,3	0,15	14,85
STE3 80%	0,4	0,2	14,8
STE3 100%	0,5	0,25	14,75

Tableau 25 : Conditions expérimentales des essais de sorption du césium par le PPF<sub>FeNi</sub> en réacteur continu classique



Le réacteur est tout d'abord rempli d'effluent à l'aide d'une pompe péristaltique (HEIDOLPH) jusqu'à la surverse, puis l'agitation est mise en place à une vitesse de  $300 \text{ min}^{-1}$ . Un premier prélèvement au niveau de la vanne de soutirage est effectué pour vérifier la valeur de la concentration en césium à  $t=0 \text{ min}$ , puis le chronomètre est démarré lorsque la suspension de PPFenNi est introduite grâce à une pompe péristaltique (ISMATEC) au débit de consigne dans le réacteur. L'effluent contenu dans le réacteur se colore progressivement en vert. La durée de l'expérience est de quatre heures pour s'assurer que le régime permanent continu est bien atteint.

Des prélèvements sont effectués au cours du temps durant toute l'expérience. Chaque échantillon est passé à travers un filtre de seuil de coupure  $0,22 \mu\text{m}$  pour l'analyse de la concentration en césium et en nickel par ICP-MS. Ainsi, le facteur de décontamination en césium, noté FD, peut être calculé pour chaque temps  $t$  selon la formule (221). Les rejets en nickel sont également suivis pour chacune des expériences.

$$FD = \frac{[Cs^+]_{t=0}}{[Cs^+]_t} \quad (221)$$

Une photographie du dispositif expérimental est présentée sur la Figure 130.



Figure 130 : Photographie du montage expérimental lors d'un essai de sorption du césium par le PPFenNi en réacteur continu classique

## 1.2. Résultats expérimentaux

### 1.2.1. Décontamination en césium

L'analyse ICP-MS a permis de calculer le facteur de décontamination en fonction du temps pour chaque essai en réacteur continu classique. La Figure 131 présente l'évolution du facteur de décontamination en césium en fonction du temps pour chacun des essais : STE3 40%, 60%, 80% et 100%. Un régime transitoire est observé jusqu'au temps de 40 minutes, puis le régime permanent est atteint. Plus la concentration de PPFenNi augmente au sein du réacteur, plus la décontamination en césium est performante. Le facteur de décontamination obtenu en régime permanent augmente de manière exponentielle avec la quantité de PPFenNi mise en œuvre, comme le montre la Figure 132 suivante. Lorsque la concentration en PPFenNi correspond à 40% de la quantité nominale, le facteur de décontamination est seulement de 10. Pour la concentration de référence de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  (essai STE3 100%), le facteur de décontamination est nettement supérieur aux autres essais : il est de 90 en moyenne et atteint une valeur maximale de 100.

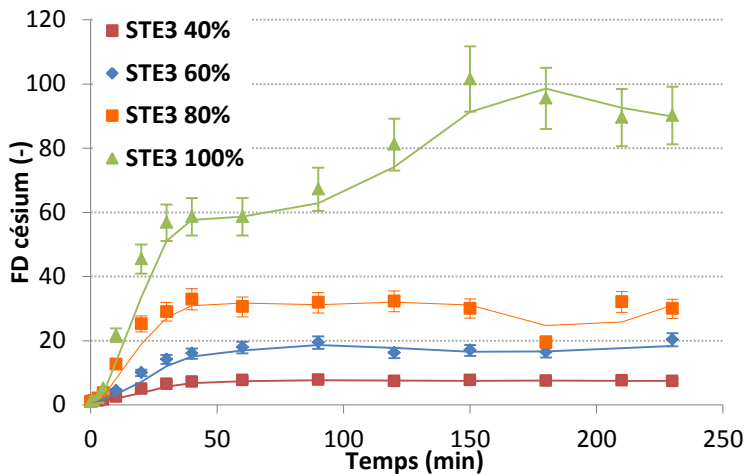


Figure 131 : Evolution du facteur de décontamination en césium en fonction du temps pour les différents essais

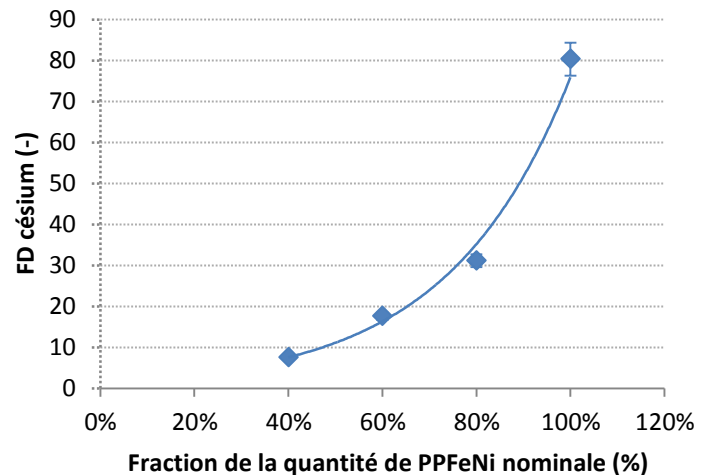


Figure 132 : Evolution du facteur de décontamination en régime permanent en fonction de la quantité de PPFenNi utilisée par rapport au traitement de référence

### 1.2.2. Rejets en nickel

La concentration en nickel a également été suivie pour chacun des essais car il est important de la minimiser dans les rejets industriels. La norme standard des rejets en nickel est de  $0,5 \text{ ppm}$  (selon l'arrêté du 8 janvier 2007). Si la concentration en nickel est supérieure à  $0,5 \text{ ppm}$ , il est nécessaire de diluer les rejets correspondants.

La Figure 133 présente l'évolution temporelle de la concentration en nickel pour chaque essai. Plus la concentration en PPFenNi augmente, plus la concentration en nickel dans les rejets est importante. Pour les essais STE3 40% et 60%, la concentration en nickel est en dessous de la limite de rejet de  $0,5 \text{ ppm}$ .

Par contre, les essais STE3 80% et 100% dépassent la limite de rejet en nickel avec une concentration comprise entre 0,8 et 1 ppm. Cette concentration en nickel reste tout de même raisonnable : une dilution d'un facteur 2 sera suffisante afin de respecter la norme de rejet.

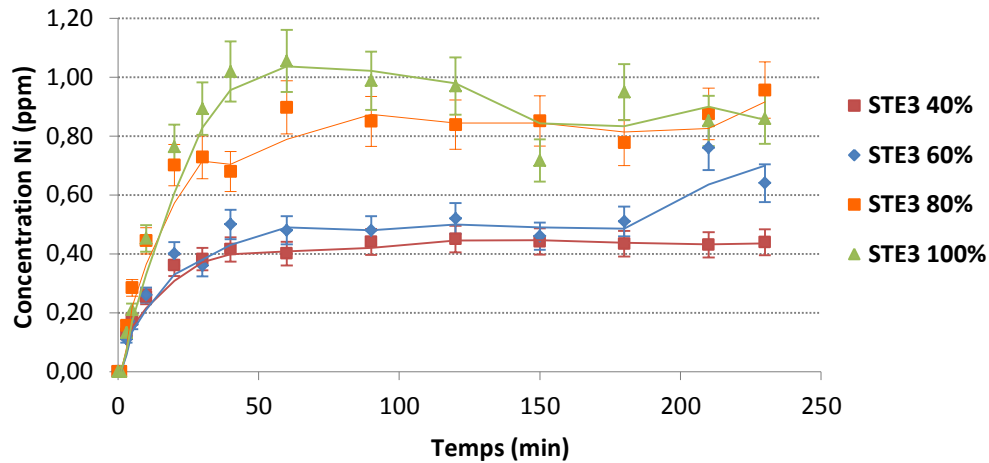


Figure 133 : Evolution de la concentration en nickel au cours du temps pour les différents essais

Afin d'optimiser le facteur de décontamination en césium, les conditions de référence seront retenues pour la suite (essai STE3 100%) : une concentration en PPFenNi de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  sera donc utilisée pour l'essai en réacteur/décanteur continu.

## 2. DECONTAMINATION DU CESIUM PAR LE PPFenNi EN REACTEUR/DECANTEUR CONTINU

### 2.1. Dispositif expérimental et déroulement de l'essai

Les débits de PPFenNi et de l'effluent sont calculés pour que le temps de passage soit de 10 minutes dans la partie réacteur ( $V=2,86 \text{ L}$ ). La concentration en PPFenNi dans le réacteur est celle de référence ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) afin d'optimiser le facteur de décontamination en césium. Les débits sont de  $0,29 \text{ L.h}^{-1}$  pour la suspension de PPFenNi, et de  $16,87 \text{ L.h}^{-1}$  pour l'effluent, soit un débit total de traitement de  $17,16 \text{ L.h}^{-1}$ . La suspension de PPFenNi est préparée selon le protocole de type « La Hague » avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29. L'effluent a la même composition que précédemment (cf : partie 1.1.) : 20 ppm de nitrate de césium et  $42,5 \text{ g.L}^{-1}$  de nitrate de sodium.

L'essai est mené pendant une durée de 11 heures : 200 L d'effluent sont donc préparés, ainsi que 4 L de suspension de PPFenNi. Le réacteur est d'abord rempli par l'effluent grâce à la pompe HEIDOLPH. Dès que la partie réacteur est remplie (2,86L), la pompe HEIDOLPH est arrêtée, puis l'agitation est mise en marche : la vitesse d'agitation est fixée à  $N=75 \text{ min}^{-1}$  afin d'assurer un bon mélange sans perturber la sédimentation des particules solides. La pompe ISMATEC injectant le PPFenNi est alors démarrée à son débit de consigne. Dès que la suspension de PPFenNi parvient au niveau de sa canne d'injection, la pompe de l'effluent est remise en marche à son débit de consigne. Le chronomètre est déclenché dès que le PPFenNi est introduit dans le réacteur : il se forme alors un nuage vert clair.

La surverse est atteinte au bout de 1h40. Un fût de 240 L est nécessaire pour récupérer le débordement à la surverse, ainsi que la vidange du réacteur/décanteur. Une photographie du montage expérimental est présentée sur la Figure 134.

Au cours de l'essai, différentes analyses sont effectuées : un suivi granulométrique, l'analyse ICP-MS des échantillons filtrés et non filtrés pour les doser en césium et en nickel, ainsi qu'une mesure de la transmission pour caractériser la concentration en fines dans la surverse.

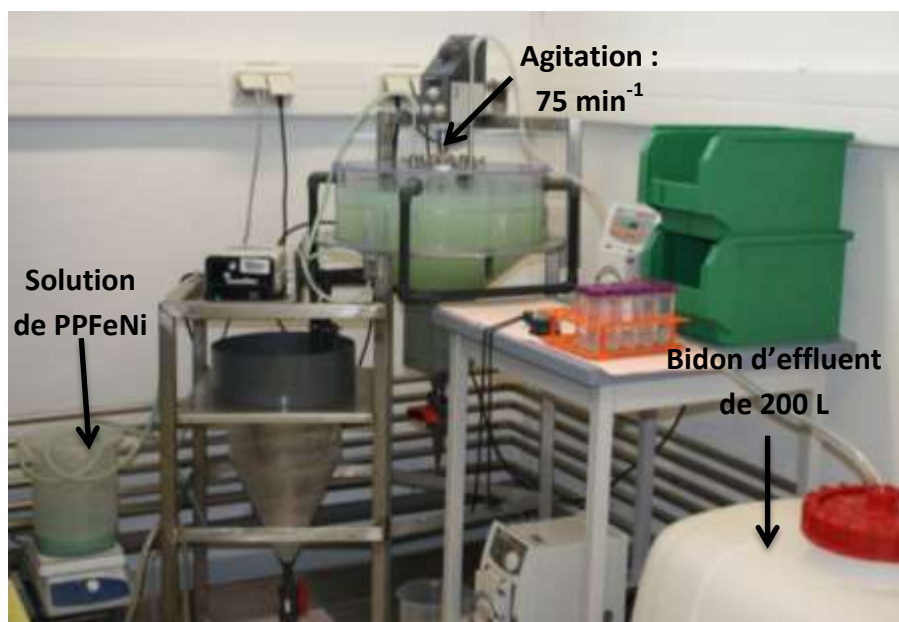


Figure 134 : Photographie du montage expérimental durant l'essai de sorption du césium par le PPFéNi en réacteur/décanteur continu

## 2.2. Résultats expérimentaux

### 2.2.1. Granulométrie

La granulométrie est suivie toutes les heures afin de déterminer la taille moyenne des particules présentes dans le réacteur/décanteur continu. La taille moyenne des agglomérats est obtenue à partir de la suspension directement prélevée par la vanne de soutirage du réacteur. Afin de disperser les agglomérats de PPFéNi, un traitement aux ultrasons est effectué pendant 10 minutes après ajout de 5 mL de dispersant (solution d'hexamétaphosphate de sodium 0,1M) directement dans la cuve du granulomètre laser. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.5. du Chapitre VII, les ultrasons permettent de disperser les agglomérats en agglomérats plus fins, mais ne sont pas suffisants pour obtenir les particules élémentaires de PPFéNi. La Figure 135 présente l'évolution de la taille moyenne des agglomérats avec et sans ultrasons. La taille moyenne des agglomérats reste constante au cours de l'essai : environ 12  $\mu\text{m}$  pour les agglomérats sans ultrasons (1<sup>ère</sup> échelle d'agglomération), et 1,5  $\mu\text{m}$  pour les agglomérats avec ultrasons (2<sup>e</sup> échelle d'agglomération).

Les tailles moyennes obtenues sont plus importantes que celles obtenues pour la suspension de PPFéNi pure : 7,48  $\mu\text{m}$  pour les agglomérats sans ultrasons, et 0,30  $\mu\text{m}$  pour les agglomérats avec ultrasons (cf. : partie 1.5. du Chapitre VII). L'agglomération plus importante des particules de PPFéNi dans le réacteur/décanteur pourrait s'expliquer par la présence de nitrate de sodium (0,5 M).

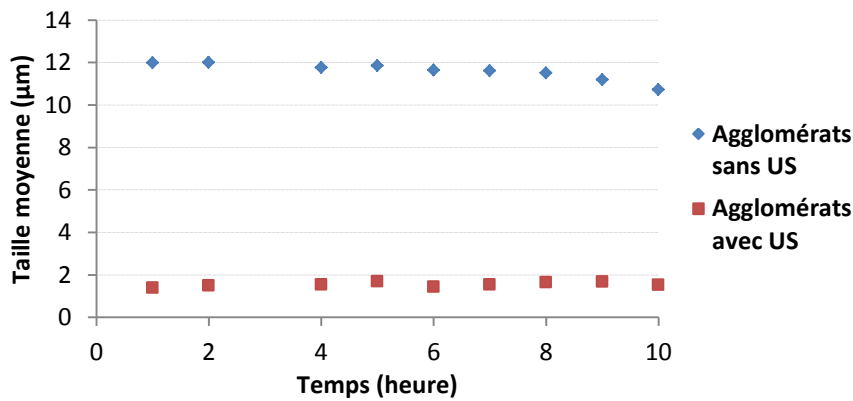


Figure 135 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats avec et sans ultrasons (US) au cours de l'essai en réacteur/décanteur continu

### 2.2.2. Décontamination en césium

Au cours de l'essai, des prélèvements sont effectués à différents temps : t=0, 30 min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, puis toutes les heures jusqu'à t=11h. Une partie de ces prélèvements est immédiatement filtrée à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de seuil de coupure 0,22 µm, puis dosée par ICP-MS. L'autre partie de ces prélèvements est analysée directement par ICP-MS, sans étape préalable de filtration. La Figure 136 présente l'évolution temporelle du facteur de décontamination en césium obtenue à partir des échantillons filtrés à 0,22 µm. Les facteurs de décontamination obtenus en réacteur continu classique (cf. : essai STE3 100% représenté sur la Figure 131) sont également reportés sur ce graphe afin de comparer les performances des deux procédés dans les mêmes conditions opératoires.

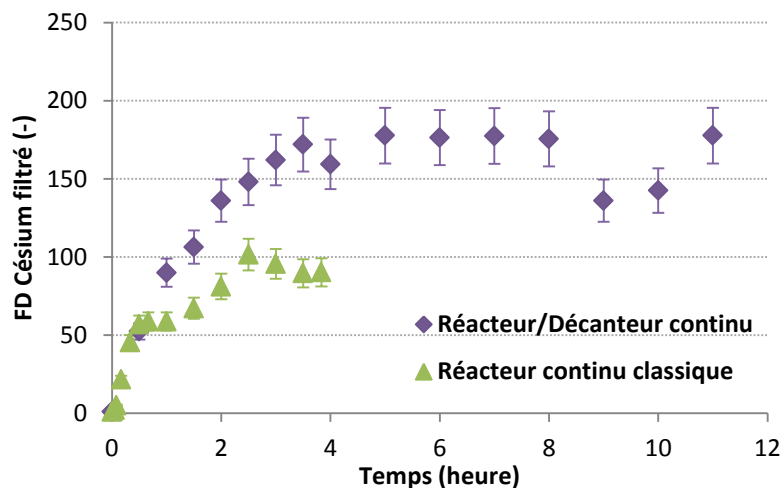


Figure 136 : Evolution du facteur de décontamination en césium au cours du temps en réacteur/décanteur continu – Comparaison avec les résultats obtenus en réacteur continu classique (cf. : Figure 131)

L'évolution des deux courbes est identique : présence d'un régime transitoire, puis présence d'un palier correspondant au régime permanent. Cette allure est caractéristique du fonctionnement transitoire puis continu des deux procédés. Le facteur de décontamination obtenu en régime permanent est meilleur en réacteur/décanteur : il est de 180 en moyenne contre seulement 90 en réacteur continu classique.

Concernant les échantillons non filtrés, les analyses ICP-MS en césium montrent qu'il n'y a aucune décontamination en césium. Cela prouve que les particules de PPF<sub>e</sub>Ni ne sédimentent pas au sein du réacteur/décanteur. Un essai complet mettant en œuvre à la fois le sulfate de baryum et le PPF<sub>e</sub>Ni sera mené afin de voir si le sulfate de baryum aide les particules de PPF<sub>e</sub>Ni à sédimenter. L'objectif est de traiter simultanément le césium et le strontium avec une bonne efficacité de décontamination et une séparation solide/liquide performante. Ce sera l'objet du Chapitre X suivant.

### 2.2.3. Séparation solide/liquide



Figure 137 : Photo du réacteur/décanteur continu durant l'essai de décontamination du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni

La décantation dans le réacteur/décanteur continu est très mauvaise car le PPF<sub>e</sub>Ni est une suspension colloïdale qui présente de nombreuses fines particules en suspension. Comme le montre la Figure 137, il n'y a aucune séparation solide/liquide : l'ensemble du réacteur/décanteur contient une solution colloïdale verte. L'ensemble du volume du réacteur/décanteur constitue donc la zone de réaction : le temps de séjour des particules de PPF<sub>e</sub>Ni est donc supérieur aux 10 minutes prévues en ne tenant compte que du volume de la partie réacteur. Le temps de passage est en réalité de 1h45, en considérant le volume de l'ensemble du réacteur/décanteur égal à 30 L.

Une mesure de transmission avec le Turbiscan a été effectuée afin d'évaluer la séparation solide/liquide au sein du réacteur/décanteur (cf. : Figure 138). La transmission de la suspension de PPF<sub>e</sub>Ni est très faible tout au long de l'essai, de l'ordre de 13%. Cela confirme la très mauvaise sédimentation des particules de PPF<sub>e</sub>Ni en solution.

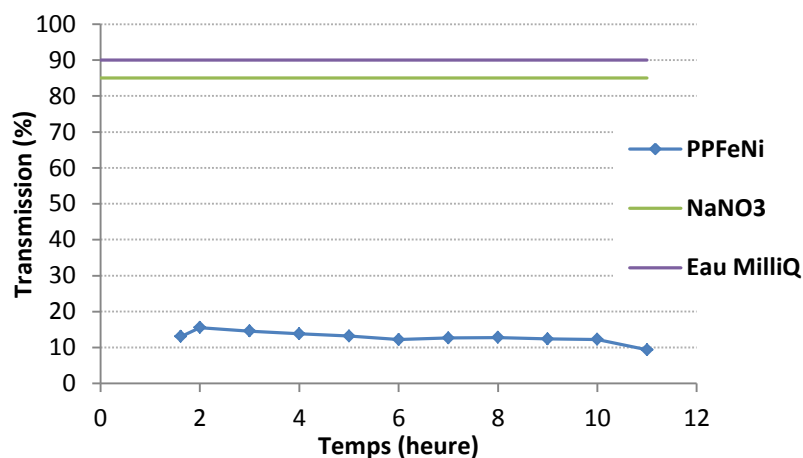


Figure 138 : Evolution de la transmission de la surverse issue du réacteur/décanteur continu au cours de l'essai de décontamination du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni

### 2.2.4. *Rejets en nickel*

La concentration en nickel est également mesurée par analyse ICP-MS pour chaque échantillon filtré à 0,22  $\mu\text{m}$ . La Figure 139 présente l'évolution de la concentration en nickel en fonction du temps pour l'essai en réacteur/décanteur continu. Comme précédemment, les résultats obtenus en réacteur continu classique (cf. : Figure 133) sont également reportés sur ce graphe. La concentration en nickel est globalement la même pour les deux procédés : environ 1 ppm de nickel est présent en solution quel que soit le volume du réacteur mis en jeu.

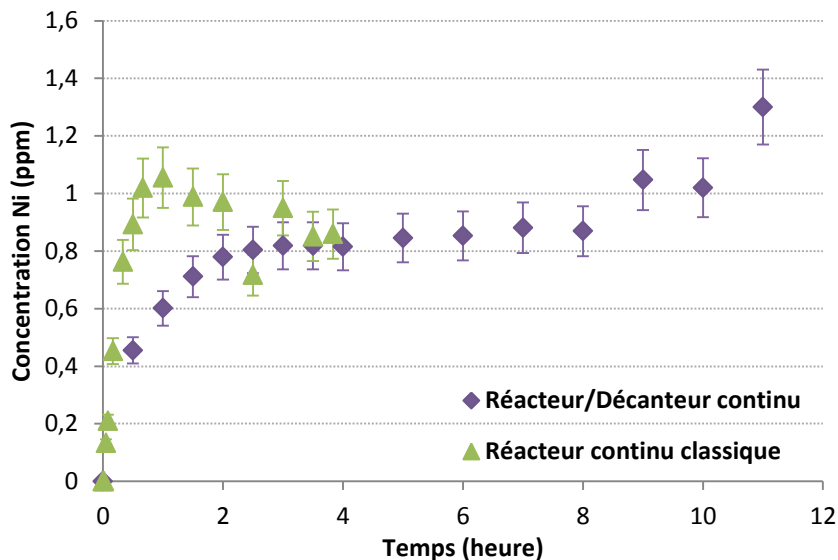


Figure 139 : Evolution de la concentration en nickel au cours du temps pour l'essai en réacteur/décanteur continu – Comparaison avec les résultats obtenus en réacteur continu classique (cf. : Figure 133)

## 3. COMPARAISON DU MODELE ET DES EXPERIENCES

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats expérimentaux aux prédictions apportées par les modèles présentés dans le Chapitre VIII précédent. La Figure 140 compare la concentration résiduelle en césium obtenue expérimentalement dans les deux types de procédé étudié : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu. En réacteur continu classique, le temps de passage est de 10 minutes. Par contre, comme on a pu le constater en réacteur/décanteur continu, le temps de passage est plus important car il n'y a pas de séparation solide/liquide « franche » : le temps de passage est de l'ordre de 1h45.

La concentration résiduelle en césium est de  $1.10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> en réacteur continu classique. En réacteur/décanteur continu, la concentration résiduelle est de  $7.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. La concentration résiduelle en césium est donc légèrement plus faible en réacteur/décanteur, d'où une meilleure efficacité de décontamination. Ceci peut aussi s'expliquer par le temps de séjour des particules de PPFenNi plus important dans le cas du réacteur/décanteur.

Nous allons maintenant comparer ces concentrations résiduelles en césium expérimentales à celles prédites par la modélisation.



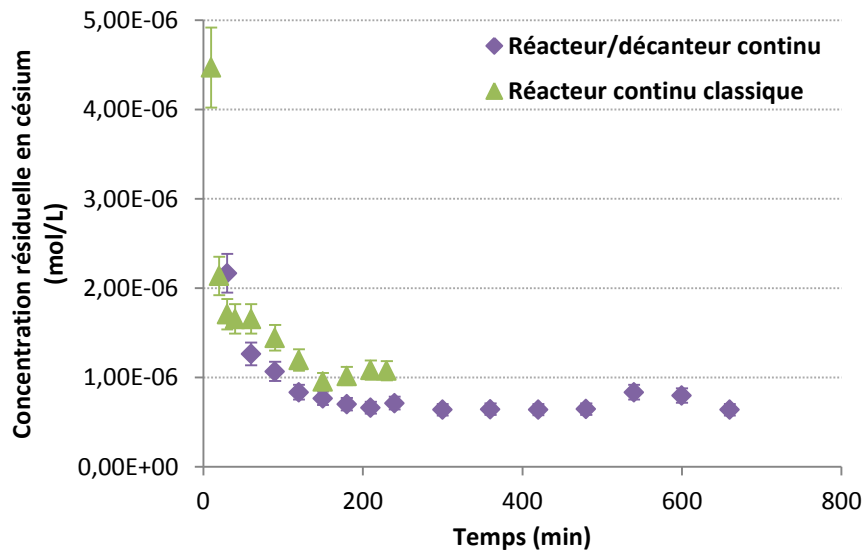


Figure 140 : Comparaison de la concentration résiduelle en césium au cours du temps en réacteur/décanteur continu et en réacteur continu classique – Résultats expérimentaux

Le Chapitre VIII précédent a présenté trois modèles différents :

- Une première approche semi-qualitative supposant que les particules de PPFen<sub>i</sub> sont monodisperses et que le profil de concentration en césium est identique le long d'un grain ;
- Un second modèle plus précis tenant compte de la distribution de taille des particules de PPFen<sub>i</sub> ;
- Un dernier modèle tenant compte à la fois de la polydispersité du PPFen<sub>i</sub>, ainsi que du profil de concentration en césium en fonction du rayon de chaque particule. Ce modèle prédit la même efficacité de décontamination en césium que le modèle précédent. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte du profil de concentration en césium au sein des particules de PPFen<sub>i</sub>.

Dans le cas de la première approche semi-qualitative, une concentration résiduelle en césium de l'ordre de  $2.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> est obtenue pour chacun des procédés continus. Cette concentration résiduelle est environ 5 fois plus basse que les concentrations en césium déterminées expérimentalement. Cette première approche surestime donc l'efficacité de décontamination en césium. Il est alors impératif de tenir compte de la distribution de taille des particules de PPFen<sub>i</sub>. Lorsque l'on considère la polydispersité du PPFen<sub>i</sub>, la concentration résiduelle en césium calculée en réacteur/décanteur continu est de  $5.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup> pour l'ensemble des temps de passage (de 1 min à 120 min). En réacteur continu classique, pour un temps de passage de 10 minutes, la concentration résiduelle en césium calculée est légèrement plus élevée :  $5,5.10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. Qualitativement, ce modèle prévoit bien une légère amélioration de l'efficacité de décontamination en césium en réacteur/décanteur comparé au réacteur continu classique. D'un point de vue quantitatif, ce second modèle permet de mieux s'approcher des résultats expérimentaux que la première approche semi-qualitative.

Ainsi, un bon accord entre le deuxième modèle et les expériences est mis en évidence pour les deux types de procédé continu : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu. La comparaison entre les différents modèles prouve l'intérêt de tenir compte de la distribution de taille des particules de PPFen<sub>i</sub> afin de simuler au mieux les résultats expérimentaux.



## CONCLUSION DE LA PARTIE III

La comparaison des modes de préparation du PPF<sub>e</sub>Ni selon les protocoles de type « La Hague » et de type « Marcoule » permet de déterminer le protocole optimal : il s'agit du protocole de type « La Hague » avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29. D'une part, les particules de PPF<sub>e</sub>Ni sont plus facilement filtrables que celles de type « Marcoule », ce qui facilitera la séparation liquide/solide indispensable au traitement chimique global. D'autre part, les isothermes de sorption montrent que la sélectivité et l'efficacité de décontamination en césium sont meilleures en utilisant le PPF<sub>e</sub>Ni de type « La Hague ». Une isotherme de sorption a également été réalisée en milieu radioactif afin de valider les résultats expérimentaux en inactif. Les données obtenues grâce aux isothermes de sorption sont nécessaires pour modéliser la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni dans différentes configurations de traitement : procédé « batch », continu classique et réacteur/décanteur continu.

Trois modèles distincts ont été développés en considérant des hypothèses différentes afin de prédire la concentration résiduelle en césium dans l'effluent :

- Une première approche semi-qualitative supposant que les particules de PPF<sub>e</sub>Ni sont monodisperses, et que le profil de concentration en césium est identique le long d'un grain ;
- Un second modèle plus précis tenant compte de la distribution de taille des particules de PPF<sub>e</sub>Ni ;
- Un dernier modèle tenant compte à la fois de la polydispersité du PPF<sub>e</sub>Ni, ainsi que du profil de concentration en césium en fonction du rayon de chaque particule. Ce modèle prédit la même efficacité de décontamination en césium que le modèle précédent. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte du profil de concentration en césium au sein des particules de PPF<sub>e</sub>Ni.

Des essais expérimentaux ont été réalisés en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu afin de valider les résultats de la modélisation, et de déterminer le modèle le plus pertinent. La comparaison entre les différents modèles prouve l'intérêt de tenir compte de la distribution de taille des particules de PPF<sub>e</sub>Ni afin de s'approcher le mieux possible des résultats expérimentaux. En effet, la première approche surestime l'efficacité de décontamination, et prévoit des concentrations résiduelles en césium 5 fois plus faibles que les résultats expérimentaux. Un bon accord entre le second modèle et les expériences est mis en évidence pour les deux types de procédé continu : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu.

Les essais expérimentaux montrent que le facteur de décontamination en césium est de 180 en réacteur/décanteur continu, alors qu'il n'est que de 90 en réacteur continu classique pour des conditions opératoires similaires. Cependant, les particules de PPF<sub>e</sub>Ni ne sédimentent pas dans le réacteur/décanteur : il n'y a aucune séparation liquide/solide. Le temps de séjour des particules de PPF<sub>e</sub>Ni est donc plus élevé que prévu car l'ensemble du réacteur/décanteur constitue la zone de réaction : le temps de passage est de 1h45 dans le réacteur/décanteur au lieu de 10 minutes dans le réacteur continu classique. D'après le modèle, pour l'ensemble des temps de passage de 1 min à 120 min, l'efficacité de décontamination en césium en réacteur/décanteur est identique.

Il est donc nécessaire de diminuer le temps de passage en améliorant la séparation liquide/solide lors de la sorption du césium par le PPFéNi. Le Chapitre X suivant permettra de voir si la coprésence du sulfate de baryum avec le PPFéNi dans le réacteur/décanteur facilite, ou non, la sédimentation des particules de PPFéNi.

**PARTIE IV**

**TRAITEMENT COMPLET ET**

**PERSPECTIVES**



## CHAPITRE X : TRAITEMENT SIMULTANE DU CESIUM ET DU STRONTIUM PAR LE PPF<sub>e</sub>Ni ET LE BaSO<sub>4</sub> EN REACTEUR/DECANTEUR

Ce chapitre a pour but d'étudier la faisabilité de décontaminer simultanément un effluent en strontium et en césium en réacteur/décanteur continu. Le sulfate de baryum est utilisé pour copécipiter les ions strontium. Le PPF<sub>e</sub>Ni (précipité préformé de ferrocyanure mixte de nickel et de potassium) est utilisé pour piéger le césium par échange d'ions. Si les performances de décontamination sont bonnes à la fois pour le strontium et le césium, cela signifiera que le réacteur/décanteur permet de rendre le procédé de copécipitation plus compact. En effet, dans le procédé industriel mis en œuvre à La Hague, trois réacteurs continus parfaitement agités sont nécessaires pour traiter les effluents en strontium et césium (cf. : Annexe 1). Les performances de séparation solide/liquide seront également caractérisées afin de mettre en évidence l'intérêt de la zone de décantation du procédé en réacteur/décanteur. Il est à noter que, dans le procédé industriel, un décanteur est situé en sortie de la chaîne de réacteurs parfaitement mélangés. L'enjeu du réacteur/décanteur est donc de s'affranchir du décanteur en aval, et de réduire ainsi l'encombrement du procédé.

### 1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET DEROULEMENT DES ESSAIS

Deux essais de traitement complet sont réalisés :

- un essai pendant une journée de 12h sans soutirage de la phase solide ;
- un essai pendant 24h où les 12 premières heures se déroulent la nuit, et le soutirage est démarré le lendemain matin après 13h20 de fonctionnement.

Ainsi, l'essai de traitement complet peut être caractérisé sur 24h de fonctionnement.

Afin de pouvoir comparer les résultats aux essais précédents où seul le PPF<sub>e</sub>Ni ou bien le BaSO<sub>4</sub> était injecté dans le réacteur/décanteur, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions opératoires. Pour le PPF<sub>e</sub>Ni, nous avons repris les conditions expérimentales mises en œuvre lors de l'unique essai mené en réacteur/décanteur (cf. : partie 2. du Chapitre IX). Pour le BaSO<sub>4</sub>, nous avons repris les conditions opératoires de l'essai avec soutirage de la phase solide : STE3 60% afin d'avoir des concentrations résiduelles en strontium plus importantes, et ainsi une meilleure précision lors de l'analyse ICP-AES. Le paramètre de séparation solide/liquide choisi est  $\lambda=20$ , car on a vu dans le Chapitre VI que le débit de soutirage n'influait pas les performances de décontamination en strontium.

La suspension de PPF<sub>e</sub>Ni est préparée selon le protocole industriel de La Hague avec un ratio molaire Ni/Fe de 1,29. La solution de nitrate de baryum Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a une concentration de 0,291 mol.L<sup>-1</sup>. L'effluent a une composition de 10 ppm de strontium, 14 ppm de césium et 42,5 g.L<sup>-1</sup> de nitrate de sodium. Les concentrations de l'effluent, de la solution de nitrate de baryum et de la suspension de PPF<sub>e</sub>Ni sont rassemblées dans le Tableau 26.

	Produits utilisés	Concentrations initiales (mol/L)	
<b>Effluent</b> <b>Q=16,0 L/h</b>	NaNO <sub>3</sub> (salinité)	Na <sup>+</sup>	0,50
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,50
	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sup>2+</sup>	1,14.10 <sup>-4</sup> (10 ppm)
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,28.10 <sup>-4</sup>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	0,20
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,10
CsNO <sub>3</sub>	Cs <sup>+</sup>	1,03.10 <sup>-4</sup> (14 ppm)	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,03.10 <sup>-4</sup>	
<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> <b>Q=0,66 L/h</b>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	0,291
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,582
<b>PPFeNi</b> <b>Q=0,29 L/h</b>	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> .3H <sub>2</sub> O		0,086
	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O		0,110

**Tableau 26 : Concentrations initiales de l'effluent, de la solution de nitrate de baryum Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de la suspension de PPFeNi**

Le temps de passage est de 10 minutes dans la partie réacteur (V=2,86 L). Le débit de la suspension de PPFeNi est de 0,29 L/h afin de maintenir une concentration en PPFeNi de 0,5 g/L dans le réacteur. Le débit de la solution de nitrate de baryum est de 0,66 L/h (cf. : essai STE3 60% Tableau 16 du Chapitre VI). Le débit de l'effluent est de 16,0 L/h. La vitesse d'agitation est fixée à 75 min<sup>-1</sup>.

Pour l'essai de 12 heures, 200 L d'effluent sont préparés, ainsi que 4 L de suspension de PPFeNi et 10 L de solution de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Pour l'essai de 24 heures, les volumes de solution préparés sont doublés. Le réacteur est d'abord rempli par l'effluent grâce à la pompe HEIDOLPH. Dès que la partie réacteur est remplie (2,86 L), la pompe HEIDOLPH est arrêtée, puis l'agitation est mise en marche. Les pompes injectant respectivement le PPFeNi et le Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont démarrées simultanément à leur débit de consigne. Dès que la suspension de PPFeNi et la solution de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> parviennent au niveau de leur canne d'injection, la pompe de l'effluent est remise en marche à son débit de consigne. Le chronomètre est déclenché dès que le PPFeNi et le Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sont introduits dans le réacteur. La surverse est atteinte au bout de 1h40.

Pour l'essai de 24h avec soutirage de la phase solide, le débit de soutirage est fixé de telle sorte que le paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda$  soit égal à 20. Le débit de soutirage imposé est donc de 0,85 L/h. Une photographie du montage expérimental est présentée sur la Figure 141.

Au cours de l'essai, différentes analyses sont effectuées grâce à des prélèvements effectués au cours du temps au niveau de la vanne de soutirage solide ou de la surverse :

- un suivi granulométrique (prélèvements au niveau de la vanne de soutirage solide) ;
- des images MEB (prélèvements au niveau de la vanne de soutirage solide) ;
- une mesure de la concentration en solide (prélèvements au niveau de la vanne de soutirage solide) ;

- une analyse ICP-MS des échantillons filtrés à 0,22 µm et non filtrés pour doser le césium résiduel (prélèvements au niveau de la vanne de soutirage solide jusqu'au début de la surverse, puis à la surverse ensuite) ;
- une analyse ICP-AES des échantillons filtrés à 0,22 µm et non filtrés pour doser le strontium résiduel (prélèvements au niveau de la vanne de soutirage solide jusqu'au début de la surverse, puis à la surverse ensuite) ;
- une mesure de la transmission à l'aide du Turbiscan pour caractériser la concentration en fines dans la surverse.

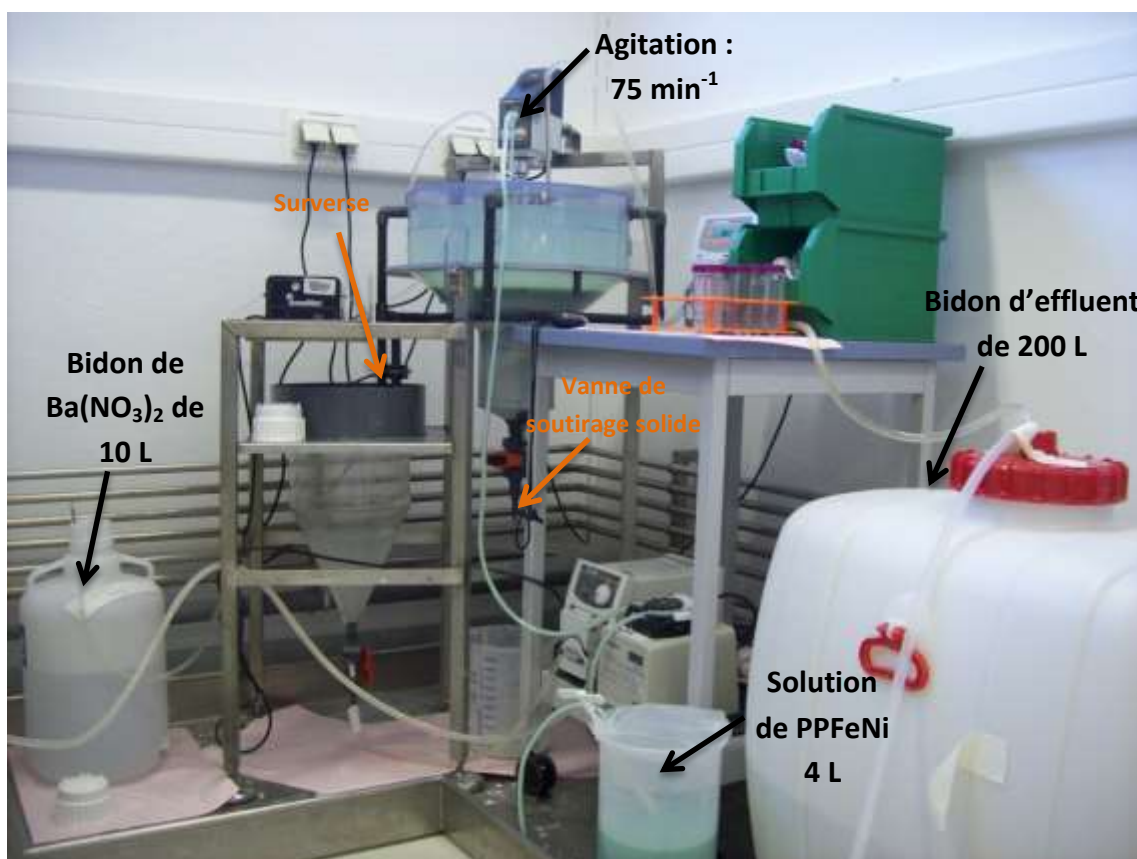


Figure 141 : Photographie du dispositif expérimental durant le traitement simultané du césium et du strontium en réacteur/décanteur continu

## 2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.1. Granulométrie et imagerie MEB

La granulométrie est suivie toutes les heures afin de déterminer la taille moyenne des particules présentes dans le réacteur/décanteur continu. La taille moyenne des agglomérats est obtenue à partir de la suspension directement prélevée par la vanne de soutirage du réacteur. Afin d'obtenir la taille moyenne des particules élémentaires, un traitement aux ultrasons est effectué pendant 10 minutes après ajout de 5 mL de dispersant (solution d'hexamétaphosphate de sodium 0,1M) directement dans la cuve du granulomètre laser.

La Figure 142 présente l'évolution de la taille moyenne des agglomérats et des particules élémentaires au cours de l'essai. La taille moyenne des agglomérats augmente progressivement pendant les 13 premières heures, puis après la mise en place du soutirage, la taille moyenne des agglomérats oscille entre 12 et 14  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des particules élémentaires reste constante tout au long de l'essai : elle est de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$ .

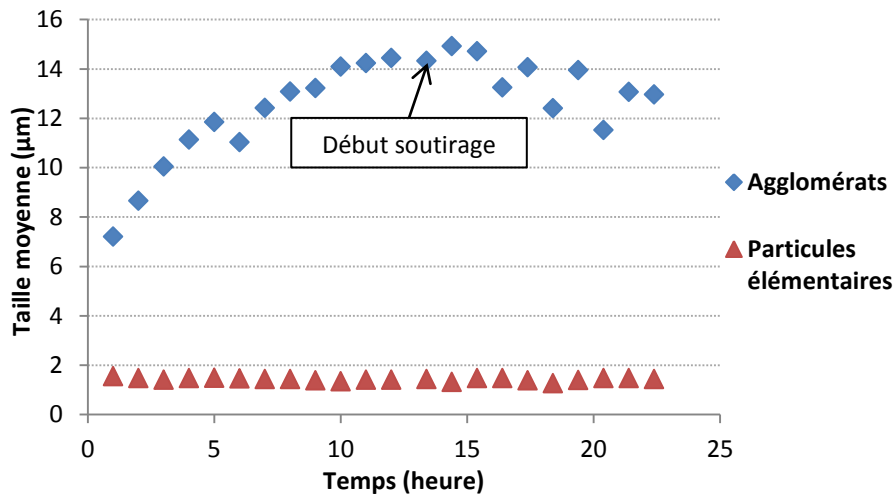


Figure 142 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats et des particules élémentaires au cours du traitement complet en réacteur/décanteur

Il est intéressant de comparer ces résultats à l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les mêmes conditions opératoires, sans la présence du PPF<sub>e</sub>Ni dans le réacteur/décanteur. Une comparaison de la taille moyenne des agglomérats est présentée sur la Figure 143. De même, la Figure 144 compare la taille moyenne des particules élémentaires pour le traitement complet et pour l'essai avec le sulfate de baryum uniquement. Ces graphes montrent que des résultats quasi-identiques sont obtenus pour les deux essais. Le PPF<sub>e</sub>Ni n'influence donc pas la granulométrie des cristaux élémentaires, ni celle des agglomérats de sulfate de baryum formés.

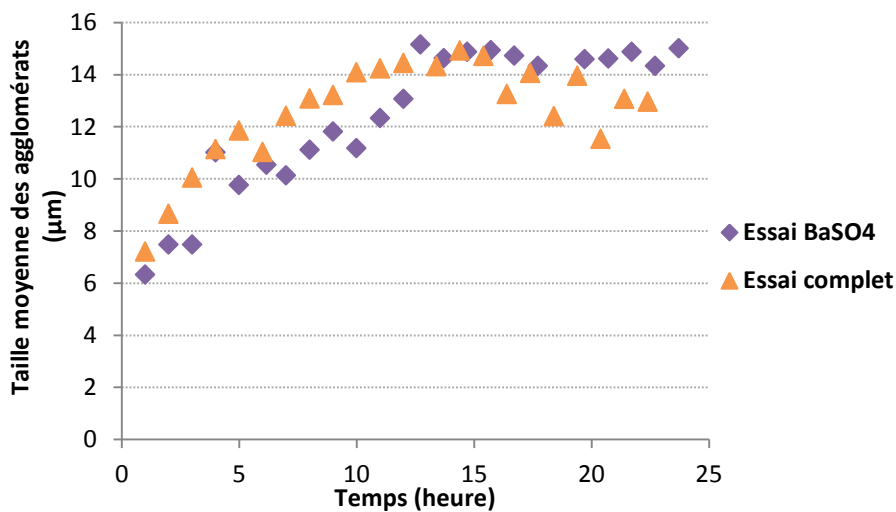


Figure 143 : Evolution de la taille moyenne des agglomérats pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et pour le traitement complet avec le BaSO<sub>4</sub> et le PPF<sub>e</sub>Ni



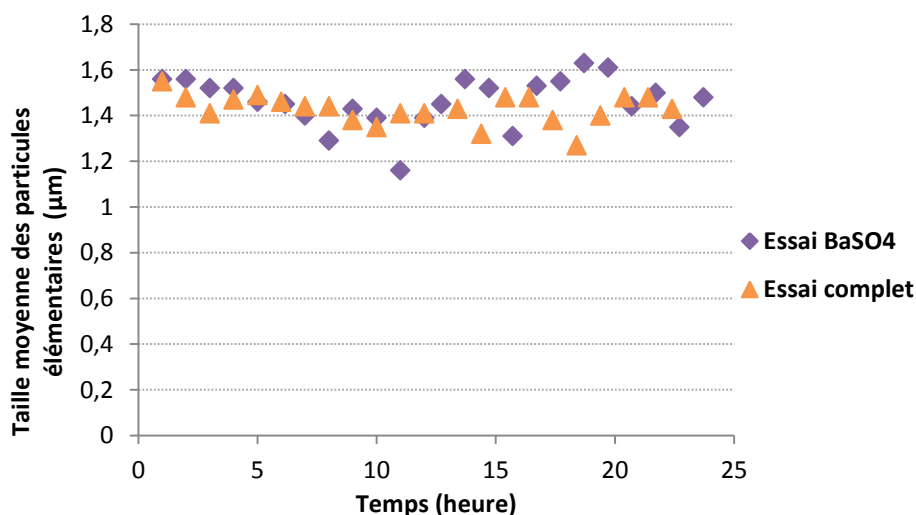


Figure 144 : Evolution de la taille moyenne des particules élémentaires pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et pour le traitement complet avec le BaSO<sub>4</sub> et le PPFéNi

Une photographie du réacteur/décanteur durant l'essai de traitement complet est présentée sur la Figure 145. Cette photographie montre la présence d'un front entre les particules de sulfate de baryum (au fond) et les particules vertes de PPFéNi (au-dessus). Lors des mesures granulométriques, les prélèvements sont effectués par la vanne de soutirage du réacteur, donc on mesure la granulométrie des particules de sulfate de baryum. Il est donc cohérent de retrouver les résultats obtenus lors de l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur/décanteur, sans la présence des particules de PPFéNi.

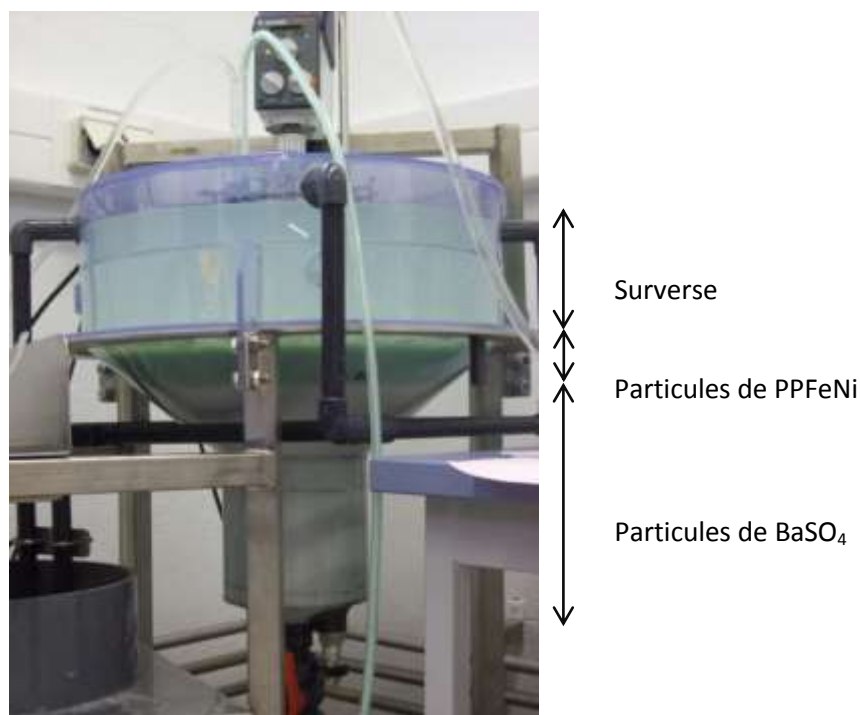
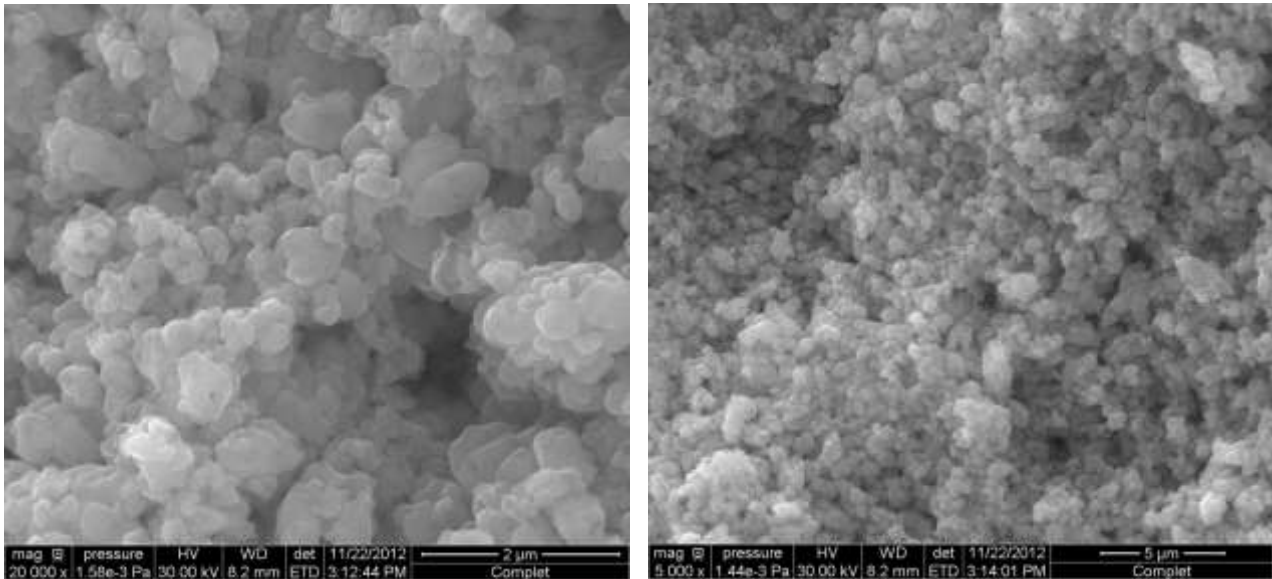


Figure 145 : Photographie du réacteur/décanteur lors du traitement complet – Présence d'un front entre les particules blanches de sulfate de baryum, les particules vertes de PPFéNi et le surnageant clair

Des images MEB ont été effectuées afin de voir si la morphologie des cristaux de sulfate de baryum est identique à celle obtenue lors des essais de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en réacteur/décanteur. Les clichés MEB obtenus sont présentés sur la Figure 146. Aucune différence de morphologie n'est observée comparé aux essais sans la présence de PPFenNi dans le réacteur : les cristaux élémentaires sont fortement agglomérés et forment des agglomérats ouverts. Cela signifie que chaque monocristal est en contact avec le fluide et peut croître indépendamment. A fort grossissement, on constate que les cristaux élémentaires sont constitués de très fines particules agrégées.



**Figure 146 :** Clichés MEB des poudres obtenues lors du traitement complet en réacteur/décanteur

La taille moyenne des agglomérats et des cristaux élémentaires de sulfate de baryum, ainsi que leur morphologie, ne sont donc pas influencées par la présence des particules de PPFenNi dans le réacteur.

## 2.2. Concentration en solide dans le réacteur

La concentration en solide a été suivie au cours du traitement complet en réacteur/décanteur. Il est intéressant de comparer ces résultats à l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les mêmes conditions opératoires, en l'absence du PPFenNi dans le réacteur. Une comparaison de la concentration en solide entre ces deux essais est présentée sur la Figure 147.

La concentration en solide augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier. Pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, un pic important est observé après la mise en place du soutirage. Ceci s'explique par la longueur du tuyau utilisé allant de la vanne de soutirage solide jusqu'au fût de récupération. Une accumulation de solide dans le tuyau entraîne donc la présence de ce pic. Pour le traitement complet, le tuyau a été raccourci afin de mesurer la concentration en solide directement à la sortie du réacteur/décanteur. Pour les deux essais, le régime permanent est atteint au bout de 17h de fonctionnement : la même concentration en solide est mesurée pour les deux essais, de l'ordre de  $85 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces résultats montrent à nouveau que le PPFenNi ne modifie pas les résultats obtenus lors de l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans des conditions opératoires similaires.

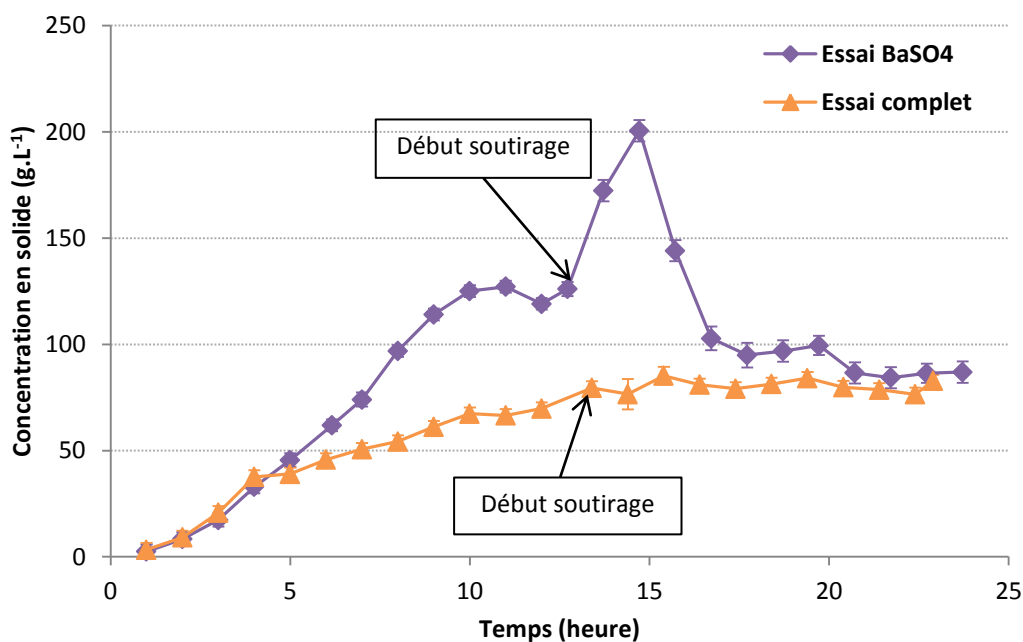


Figure 147 : Evolution de la concentration en solide dans le réacteur/décanteur en fonction du temps pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et pour le traitement complet avec le BaSO<sub>4</sub> et le PPFéNi

### 2.3. Concentration en fines dans la surverse

Afin de caractériser l'efficacité de la séparation solide/liquide, la transmission de la surverse est mesurée à l'aide du Turbiscan (cf. : Annexe 20). Plus la transmission est élevée, plus la concentration en fines dans la surverse est faible, d'où une séparation solide/liquide plus performante. La Figure 148 compare la transmission obtenue pour :

- L'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, avec soutirage ( $\lambda=20$ ) ;
- L'essai de sorption du césium par le PPFéNi ;
- L'essai de traitement simultané du césium et du strontium par le PPFéNi et le BaSO<sub>4</sub>, avec soutirage ( $\lambda=20$ ).

On rappelle que l'ensemble de ces essais a été effectué dans des conditions opératoires identiques.

Pour l'essai de sorption du césium, la transmission est faible, de l'ordre de 13% car les particules de PPFéNi forment une suspension colloïdale verte qui ne décante pas. Pour l'essai de coprécipitation du strontium par le BaSO<sub>4</sub>, la transmission est très bonne : 80% en moyenne, ce qui est proche de la valeur maximale de 85% correspondant à une solution pure de nitrate de sodium 0,5M. Les cristaux de sulfate de baryum sédimentent bien : une bonne séparation solide/liquide est observée. Pour l'essai complet, la transmission est proche de celle obtenue dans le cas de l'essai avec le sulfate de baryum uniquement : en moyenne, la transmission est de 65%. Cela signifie que la concentration en fines est légèrement plus élevée dans le cas du traitement complet, probablement due à des particules très fines de PPFéNi dans la surverse.

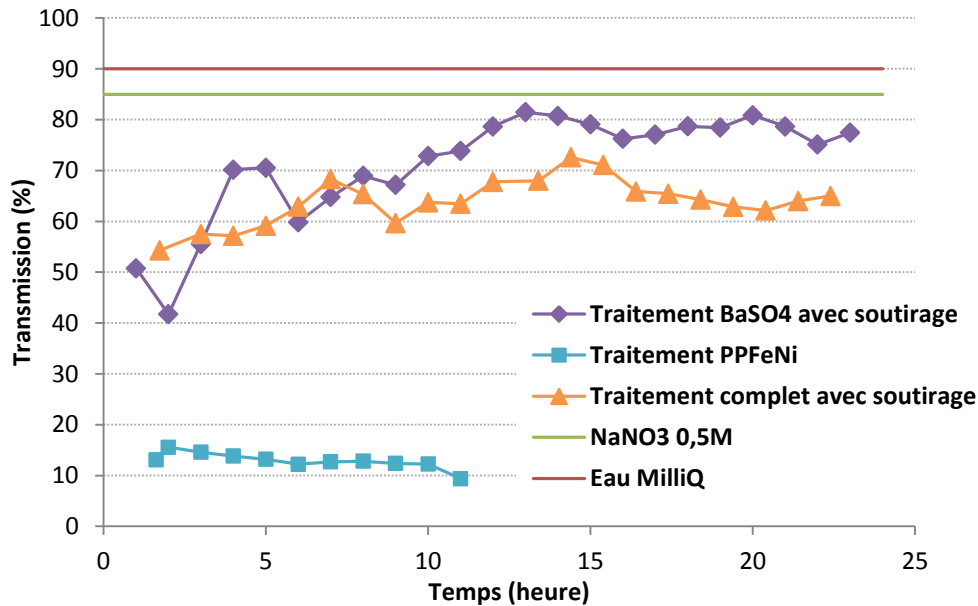


Figure 148 : Evolution de la transmission dans la surverse en fonction du temps pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, pour l'essai de sorption du césium par le PPFéNi et pour le traitement complet avec le BaSO<sub>4</sub> et le PPFéNi

En conclusion, la séparation solide/liquide est efficace dans le cas du traitement complet, mais une filtration complémentaire en sortie de surverse sera nécessaire afin d'éliminer toutes les fines résiduelles de PPFéNi.

#### 2.4. Décontamination en césium

La concentration en césium est suivie au cours du temps par analyse ICP-MS. La moitié des échantillons est immédiatement filtrée à l'aide de seringues équipées de filtres de seuil de coupure 0,22  $\mu\text{m}$ , puis analysée par ICP-MS. L'autre moitié des échantillons est directement analysée par ICP-MS afin de caractériser la séparation solide/liquide des particules de PPFéNi. En effet, lors de l'essai de sorption du césium par le PPFéNi en réacteur/décanteur (sans sulfate de baryum), aucune décantation n'a eu lieu : l'ensemble du réacteur/décanteur était rempli d'une suspension colloïdale verte. L'objectif est donc de voir si la présence de sulfate de baryum améliore la sédimentation des particules de PPFéNi.

Les facteurs de décontamination en césium des échantillons filtrés à 0,22  $\mu\text{m}$  et des échantillons non filtrés sont présentés sur la Figure 149. Le facteur de décontamination des échantillons filtrés augmente progressivement au cours du temps, puis atteint un palier autour d'une valeur de 200. Concernant les échantillons non filtrés, de nombreuses fluctuations sont observées, qui sont dues à la présence de fines dans la surverse. Un facteur de décontamination de l'ordre de 90 est obtenu, ce qui signifie que la présence du sulfate de baryum facilite la sédimentation des particules de PPFéNi. La plupart des particules de PPFéNi sont entraînées par les cristaux de sulfate de baryum et sédimentent, seules quelques fines subsistent dans la surverse. Il sera donc nécessaire de coupler le réacteur/décanteur à une unité de filtration performante afin d'éliminer toutes les fines résiduelles en sortie de procédé.

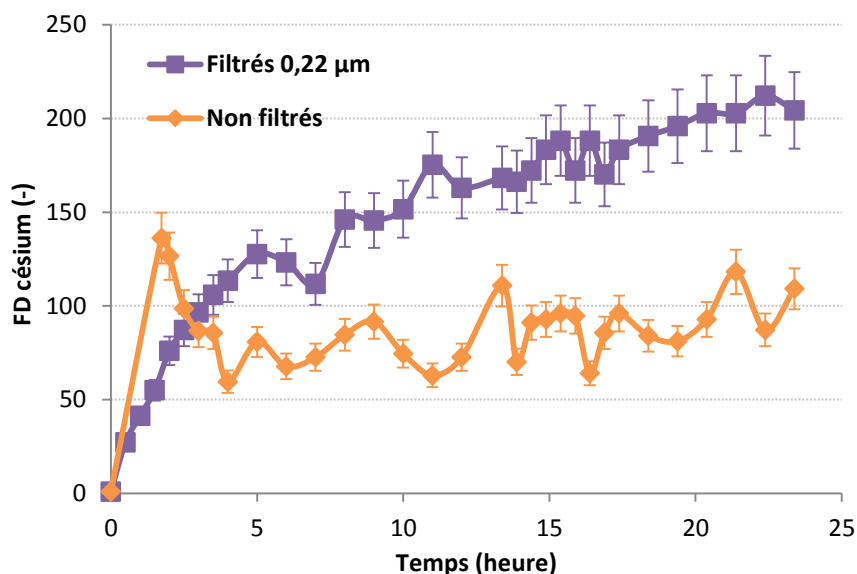


Figure 149 : Evolution du facteur de décontamination en césium en fonction du temps pour les échantillons filtrés à 0,22 µm et pour les échantillons non filtrés

La comparaison avec le même essai sans présence de sulfate de baryum montre qu'un facteur de décontamination similaire de l'ordre de 180-200 est atteint lorsque les échantillons sont filtrés à 0,22 µm (cf. : partie 2.2.2. du Chapitre IX). Pour les échantillons non filtrés, aucune décontamination en césium n'avait lieu, car aucune séparation solide/liquide ne se produisait. Au contraire, en présence du sulfate de baryum, la séparation solide/liquide des particules de PPFéNi est améliorée, d'où un bon facteur de décontamination de l'ordre de 90. La bonne sédimentation des particules de PPFéNi est d'ailleurs bien visible sur la Figure 145.

## 2.5. Rejets en nickel

La concentration en nickel est suivie par analyse ICP-MS afin de la comparer à la norme standard de rejet égale à 0,5 ppm (selon l'arrêté du 8 janvier 2007). Le dosage en nickel est effectué pour les échantillons filtrés à 0,22 µm, ainsi que pour les échantillons non filtrés. La Figure 150 présente l'évolution de la concentration en nickel en fonction du temps pour les deux types d'échantillons : filtrés à 0,22 µm et non filtrés.

Pour les échantillons filtrés à 0,22 µm, la concentration en nickel augmente progressivement au cours du temps jusqu'à une valeur d'environ 1,25 ppm. Pour les échantillons non filtrés, la concentration en nickel est plus importante, de l'ordre de 1,8 ppm. Cela est dû à la présence de fines particules de PPFéNi dans la surverse, d'où une teneur en nickel plus élevée.

Il sera donc nécessaire de coupler le réacteur/décanteur à une unité de filtration afin non seulement d'améliorer le facteur de décontamination en césium, mais également de réduire les rejets en nickel. Afin de respecter la norme standard de rejet, une dilution d'un facteur 2,5 sera tout de même nécessaire en sortie de procédé.

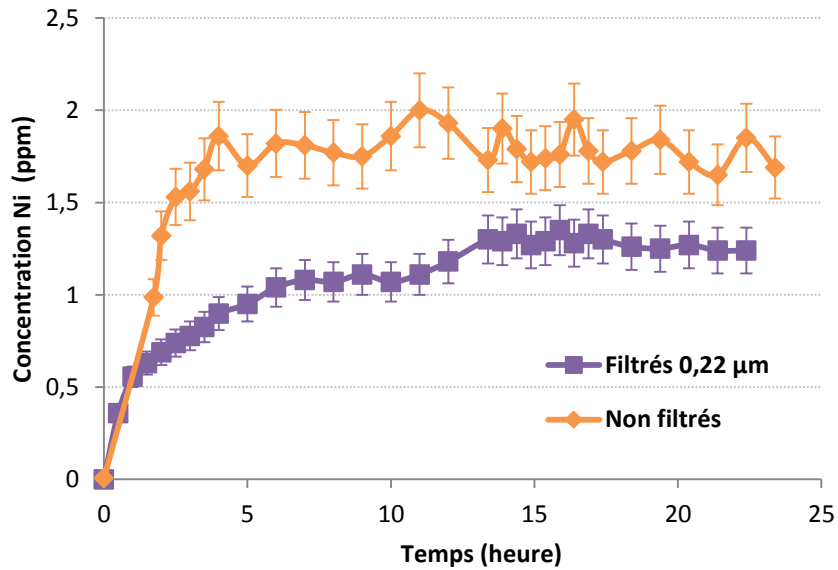


Figure 150 : Evolution de la concentration en nickel au cours du temps pour les échantillons filtrés à 0,22 µm et pour les échantillons non filtrés

## 2.6. Décontamination en strontium

La concentration en strontium est suivie au cours du temps par analyse ICP-AES pour les échantillons filtrés à 0,22 µm et pour les échantillons non filtrés. Les facteurs de décontamination en strontium des échantillons filtrés à 0,22 µm et des échantillons non filtrés sont présentés sur la Figure 151.

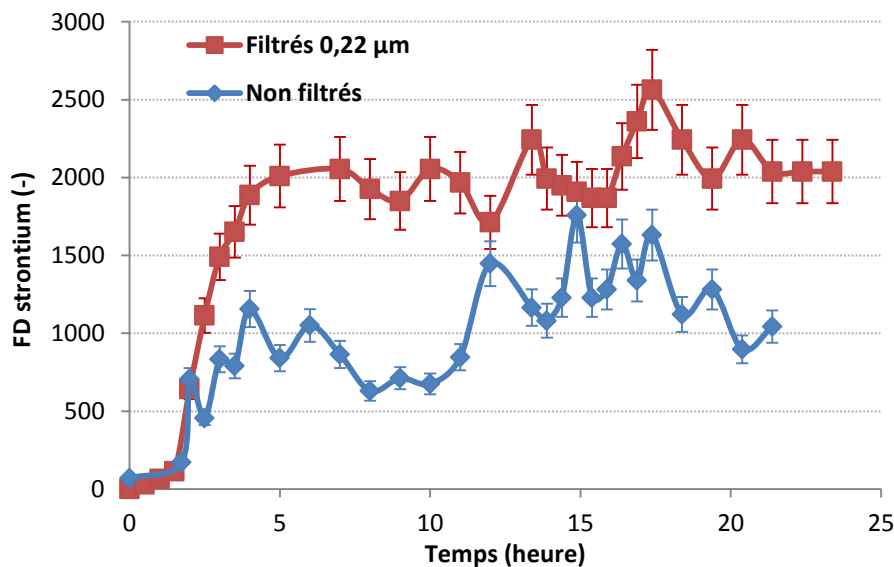


Figure 151 : Evolution du facteur de décontamination en strontium en fonction du temps pour les échantillons filtrés à 0,22 µm et pour les échantillons non filtrés

Pour les échantillons filtrés à 0,22 µm, le facteur de décontamination est excellent de l'ordre de 2000 : la concentration résiduelle moyenne en strontium est de 4,4 ppb. Des concentrations aussi faibles n'avaient encore jamais été obtenues pour l'ensemble des essais effectués.

Jusqu'à présent, le facteur de décontamination optimal a été obtenu pour l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum dans les conditions de référence simulant les conditions industrielles de La Hague (cf. : essai STE3 100%) : un facteur de décontamination de l'ordre de 1500 a été atteint (voir partie 2.4.1.4. du Chapitre VI). Cela signifie que le traitement complet permet d'optimiser les performances de décontamination en strontium.

En ce qui concerne les échantillons non filtrés, de nombreuses fluctuations sont observées dues à la présence de fines dans la surverse. Cependant, un excellent facteur de décontamination est observé, compris entre 1000 et 1500. Le traitement complet permet donc une très bonne efficacité de décontamination en strontium, même sans filtration.

Comme précédemment, les résultats obtenus sont comparés à l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, dans les mêmes conditions opératoires, type STE3 60% avec un paramètre de séparation solide/liquide  $\lambda=20$ . Le facteur de décontamination en strontium des échantillons non filtrés est présenté sur la Figure 152 pour les deux essais : traitement complet et essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, sans particules de PPFéNi.

Le facteur de décontamination en strontium des échantillons non filtrés est nettement meilleur dans le cas du traitement complet. Le facteur de décontamination en strontium est en moyenne de 1200 dans le cas du traitement complet, alors qu'il n'est que de 400 lors de l'essai mettant uniquement en jeu le sulfate de baryum. Ces résultats suggèrent que la présence des particules de PPFéNi dans le réacteur/décanteur augmente le phénomène d'agglomération des cristaux de sulfate de baryum, et donc leur sédimentation. En effet, la Figure 145 montre que les particules de PPFéNi forment une couche au-dessus des cristaux de sulfate de baryum, ce qui permet d'améliorer la sédimentation des fines particules de sulfate de baryum. Il semble également possible que le PPFéNi puisse adsorber une partie du strontium en solution. Le facteur de décontamination en strontium des échantillons non filtrés est ainsi amélioré d'un facteur 3, malgré les fluctuations dues à la présence de fines dans la surverse.

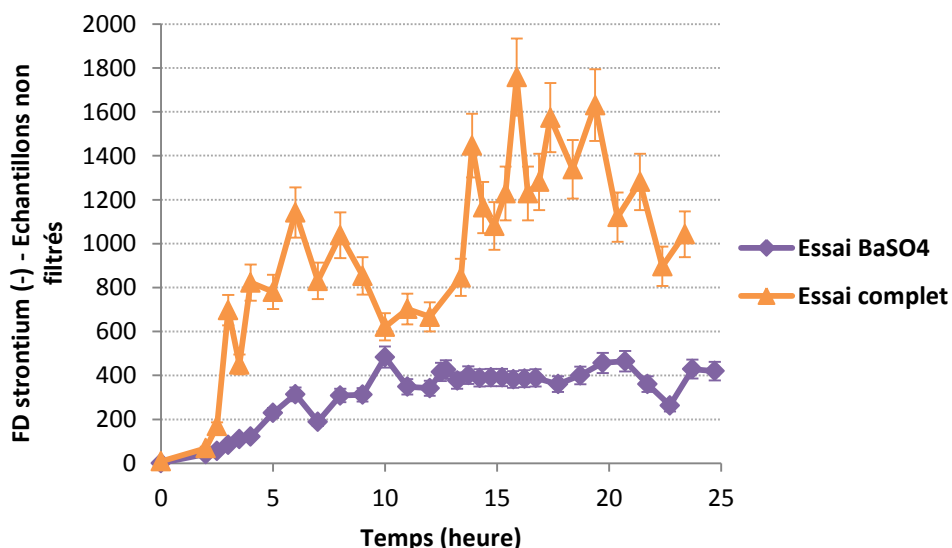


Figure 152 : Comparaison des facteurs de décontamination en strontium pour les échantillons non filtrés lors de l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et lors du traitement complet avec le BaSO<sub>4</sub> et le PPFéNi

Les facteurs de décontamination des échantillons filtrés à  $0,22\ \mu\text{m}$  sont comparés sur la Figure 153 pour l'essai mettant uniquement en jeu le  $\text{BaSO}_4$  et pour le traitement complet avec le  $\text{BaSO}_4$  et le PPFéNi.

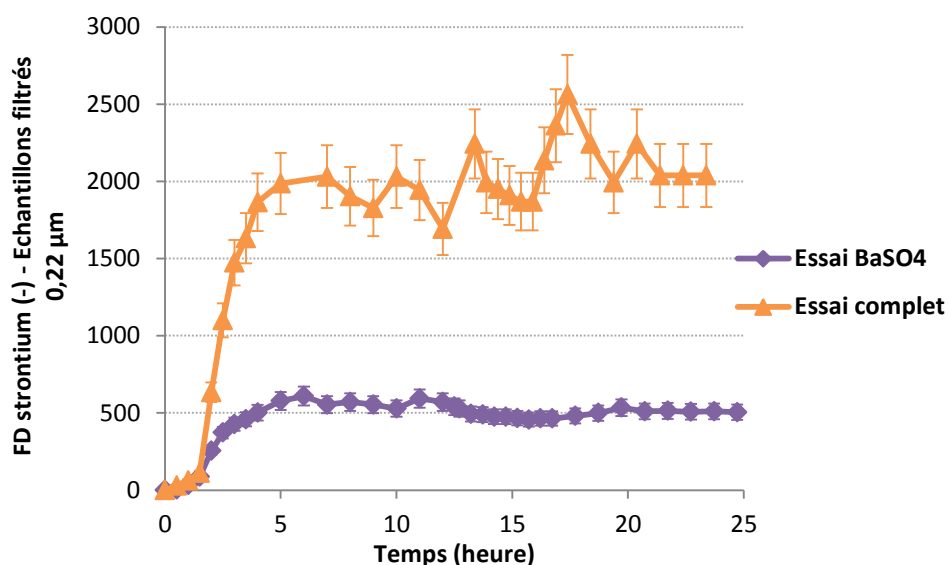


Figure 153 : Comparaison des facteurs de décontamination en strontium pour les échantillons filtrés à  $0,22\ \mu\text{m}$  lors de l'essai de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et lors du traitement complet avec le  $\text{BaSO}_4$  et le PPFéNi

Nous venons de voir que le facteur de décontamination des échantillons non filtrés est 3 fois meilleur dans le cas du traitement complet que lors de l'essai mettant en jeu le sulfate de baryum sans PPFéNi. Il est donc logique que le facteur de décontamination des échantillons filtrés soit également au moins 3 fois meilleur lors du traitement complet. La Figure 153 montre qu'en l'absence de PPFéNi, le facteur de décontamination en strontium des échantillons filtrés à  $0,22\ \mu\text{m}$  est de 500. Lors du traitement complet, le facteur de décontamination en strontium est d'environ 2000, donc 4 fois meilleur. Cette amélioration du facteur de décontamination en strontium des échantillons filtrés est donc directement liée à l'amélioration du facteur de décontamination des échantillons non filtrés. La présence des particules de PPFéNi facilite la sédimentation des cristaux de sulfate de baryum, et améliore donc le facteur de décontamination en strontium en sortie du procédé. Une autre hypothèse pouvant expliquer le gain de FD observé est que le PPFéNi adsorbe également du strontium : il sera nécessaire de le vérifier expérimentalement.

Afin de maximiser le facteur de décontamination en strontium et d'éviter les fluctuations de concentration dues à la présence de fines résiduelles dans la surverse, il sera nécessaire de coupler le réacteur/décanteur à une unité de filtration.



### 3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les essais menés montrent la faisabilité de traiter simultanément le césium et le strontium au sein du réacteur/décanteur continu. Le principal intérêt d'un tel traitement est de réduire la taille de l'installation finale. Les résultats obtenus montrent également l'intérêt du traitement simultané sur les performances de décontamination en césium et en strontium, grâce notamment à l'amélioration de la sédimentation des particules de PPFéNi et de BaSO<sub>4</sub>.

En effet, la coprésence des particules de PPFéNi et de BaSO<sub>4</sub> a un rôle bénéfique sur la séparation solide/liquide. Les particules de sulfate de baryum sédimentent dans la partie inférieure du réacteur et forment un premier lit de solide. Les particules de PPFéNi forment une suspension de couleur verte au-dessus de la suspension de couleur blanche de BaSO<sub>4</sub>. L'avantage du traitement simultané est d'améliorer à la fois la sédimentation des particules de PPFéNi, et celle des cristaux de sulfate de baryum.

Le facteur de décontamination en césium des échantillons non filtrés est donc optimisé : il est de l'ordre de 90 alors qu'il n'y avait aucune décontamination en césium en l'absence de sulfate de baryum dans le réacteur/décanteur. Concernant les échantillons filtrés à 0,22 µm, le facteur de décontamination est de l'ordre de 200, comme pour l'essai sans sulfate de baryum. La capacité de sorption en césium à l'équilibre est atteinte d'après l'isotherme de sorption du césium : 0,20 mmol/g de PPFéNi (cf. : Figure 117 du Chapitre VII). Il n'est donc pas possible d'atteindre des facteurs de décontamination en césium plus élevés pour cette concentration initiale en césium dans l'effluent.

Concernant la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, le facteur de décontamination en strontium est optimisé grâce au traitement complet. Les particules de PPFéNi facilitent l'agglomération des cristaux de sulfate de baryum, et par conséquent leur sédimentation. Il semble aussi fortement probable que le PPFéNi adsorbe une certaine quantité de strontium en solution. Le facteur de décontamination des échantillons non filtrés est donc amélioré d'un facteur 3 comparé au traitement mettant en jeu le BaSO<sub>4</sub> sans le PPFéNi. Le gain de FD pour les échantillons non filtrés entraîne une amélioration du FD d'un facteur 4 pour les échantillons filtrés à 0,22 µm. Le facteur de décontamination en strontium des échantillons filtrés atteint une valeur très élevée de l'ordre de 2000. Dans les conditions de référence mettant en jeu un débit de nitrate de baryum plus important (essai STE3 100%), un facteur de décontamination en strontium moins bon, de l'ordre de 1500, a été atteint. Cela signifie que le traitement complet permet d'améliorer la décontamination en strontium tout en réduisant le débit de réactif, et donc la quantité de déchets formée.

Une grande marge de manœuvre existe donc afin d'optimiser le procédé de coprécipitation, car un facteur de décontamination de 100 est généralement suffisant pour satisfaire les normes standard de rejets. Il serait intéressant de réduire encore plus le débit de nitrate de baryum afin de réduire la quantité de sulfate de baryum formée, et in fine le volume de boues générées par le procédé. Un autre paramètre important à minimiser est le ratio molaire sulfate/baryum, en diminuant la concentration en ions sulfate. En effet, les industriels cherchent de plus en plus à réduire la teneur en ions sulfate dans les effluents afin de respecter la norme de rejets associée.

Ainsi, le réacteur/décanteur continu se révèle être un procédé compact permettant de traiter simultanément le césium et le strontium avec des facteurs de décontamination élevés. Il s'agit d'un procédé prometteur pour une transposition à l'échelle industrielle. Des essais sont à poursuivre afin de réduire le plus possible le volume de boues générées, ainsi que les rejets en sulfate.

**CONCLUSIONS ET  
PERSPECTIVES**



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'enjeu de ce travail de thèse a été d'optimiser le procédé de coprécipitation continu classique, actuellement mis en œuvre industriellement à La Hague. Optimiser le procédé de coprécipitation revient à maximiser l'efficacité de décontamination en radionucléides tout en minimisant le volume de boues générées. Pour cela, un réacteur innovant a été conçu, mis au point et modélisé : il s'agit du réacteur/décanteur fonctionnant en mode continu.

Deux systèmes modèles ont été étudiés lors de cette étude :

- la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum ;
- la sorption du césium par le précipité préformé mixte de ferrocyanure de nickel et de potassium (PPFeNi).

Le sulfate de baryum et le PPFeNi sont utilisés industriellement pour décontaminer les effluents de faible et moyenne activités chargés en strontium 90 et césium 137.

La démarche adoptée a consisté à étudier chaque système modèle de manière isolée dans un premier temps, puis de manière simultanée. Pour chacun de ces systèmes, un travail de modélisation des mécanismes a été couplé à des essais expérimentaux en réacteur/décanteur continu et en réacteur continu classique.

### Conclusions sur la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum

Les travaux précédents de Pacary (Pacary, 2008) ont permis de modéliser le phénomène de coprécipitation en réacteur continu et en réacteur semi-fermé. Les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline d'Aoun (Aoun, 1996) ont été utilisées dans le modèle. Or, les lois cinétiques d'Aoun ont été obtenues en milieu extrêmement dilué et dans une solution de force ionique faible. Il a donc été nécessaire de déterminer les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum dans un milieu représentatif des effluents radioactifs réels (milieu  $\text{NaNO}_3$  0,5M) afin de rendre notre modèle le plus précis possible.

La méthode expérimentale choisie a permis de déterminer simultanément les cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum en réacteur continu, à partir de la distribution de taille en nombre des cristaux élémentaires. Cette méthode a pu être utilisée avec succès en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu. Différents paramètres de procédé ont été étudiés afin de couvrir une large gamme de conditions opératoires : puissance dissipée par agitation, concentration en sulfate de baryum, ratio molaire sulfate/baryum, temps de passage. Un résultat marquant a été mis en évidence : les ions sulfate influencent fortement les cinétiques de précipitation du sulfate de baryum en milieu  $\text{NaNO}_3$  0,5M. En effet, les ions sulfate freinent la croissance cristalline des cristaux de sulfate de baryum, ce qui engendre une augmentation significative de la vitesse de nucléation. Un traitement mathématique de l'ensemble des données expérimentales a été réalisé afin de corréliser les lois cinétiques en fonction de la concentration en ions sulfate. Les lois cinétiques sont différentes en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu car la sursaturation et la concentration en solide sont très différentes. En réacteur/décanteur, la sursaturation est très faible à cause de la forte concentration en sulfate de baryum (jusque  $200 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Ces lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline ont ensuite été intégrées au modèle de coprécipitation en réacteur continu classique, et en réacteur/décanteur continu. Les simulations ont été réalisées sans aucun paramètre libre. Un très bon accord est obtenu entre les simulations et les résultats expérimentaux, ce qui prouve la robustesse et la validité de notre modèle de coprécipitation.

Une campagne d'essais expérimentaux a ensuite été réalisée en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu afin de mettre en évidence les avantages du réacteur/décanteur.

En réacteur continu classique, un facteur de décontamination de l'ordre de 60 est obtenu dans les mêmes conditions que celles utilisées sur la station de traitement d'effluents de La Hague : temps de passage de 10 minutes et ratio molaire sulfate/baryum de 4,86. Il a été montré que plus l'excès d'ions sulfate augmente, plus les cristaux sont petits et nombreux. La surface d'adsorption spécifique est donc plus grande, ce qui permet d'atteindre des facteurs de décontamination en strontium plus élevés. Cependant le ratio molaire sulfate/baryum ne peut pas excéder 4,86 car au-delà, la concentration en ions sulfate de l'effluent dépasse la norme standard de rejet autorisée. Le meilleur facteur de décontamination en strontium atteint en réacteur continu classique est donc de 60.

Dans des conditions opératoires similaires, le réacteur/décanteur continu permet d'atteindre un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 1500, soit 25 fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Sachant qu'un facteur de décontamination de 100 est suffisant pour satisfaire les normes de rejet des industriels, une grande marge de manœuvre existe pour optimiser le procédé. Afin de réduire le volume de boues générées, des expériences étudiant l'influence du débit de réactif ont été menées. Le facteur de décontamination en strontium diminue avec le débit de réactif, mais reste tout de même élevé. Pour un débit de réactif correspondant à 40% du débit nominal, un facteur de décontamination en strontium de 400 est atteint. La mise en œuvre d'un tel débit de réactif permettrait de réduire le volume de boues générées d'un facteur 2,5.

Les résultats obtenus sur le réacteur/décanteur continu sont donc très prometteurs pour une application industrielle : le facteur de décontamination en strontium peut être sensiblement amélioré tout en réduisant le volume de boues générées.

### **Conclusions sur la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni**

Peu de données existent dans la littérature concernant le précipité préformé mixte de nickel et de potassium utilisé pour décontaminer les effluents en césium 137. Une étude préliminaire de caractérisation du matériau a donc dû être menée : diffraction des rayons X, analyse élémentaire, isotherme BET, potentiel Zêta. Nous avons également vu que le mode de préparation du PPF<sub>e</sub>Ni est différent selon le site industriel : à La Hague, une solution de sulfate de nickel et une solution de ferrocyanure de potassium sont préalablement préparées avant d'être mélangées ; tandis qu'à Marcoule, les réactifs solides sont placés dans une même cuve, et de l'eau y est directement ajoutée.

La comparaison de ces deux modes de préparation a permis de montrer que le PPF<sub>e</sub>Ni synthétisé selon le protocole de type « La Hague » est optimal pour la sorption du césium. Tout d'abord, les particules de PPF<sub>e</sub>Ni sont plus facilement filtrables que celles de type « Marcoule », ce qui facilitera la séparation liquide/solide indispensable au traitement chimique global.

D'autre part, les isothermes de sorption montrent que la sélectivité et l'efficacité de décontamination en césium sont meilleures en utilisant le PPFéNi de type « La Hague ». Il s'agit donc du protocole de préparation recommandé pour décontaminer les effluents en césium. Une isotherme de sorption a également été réalisée en milieu radioactif, ce qui a permis de valider les résultats expérimentaux en inactif.

Les données obtenues grâce aux isothermes de sorption sont nécessaires pour modéliser la sorption du césium par le PPFéNi dans différentes configurations de traitement : procédé « batch », continu classique et réacteur/décanteur continu. Trois modèles ont été conçus afin de prédire la concentration résiduelle en césium dans l'effluent :

- Une première approche semi-qualitative supposant que les particules de PPFéNi sont monodisperses, et que le profil de concentration en césium est identique le long d'un grain ;
- Un second modèle plus précis tenant compte de la distribution de taille des particules de PPFéNi ;
- Un dernier modèle tenant compte à la fois de la polydispersité du PPFéNi, ainsi que du profil de concentration en césium en fonction du rayon de chaque particule. Ce modèle prédit la même efficacité de décontamination en césium que le modèle précédent. Il n'est donc pas nécessaire de tenir compte du profil de concentration en césium au sein des particules de PPFéNi.

Des essais expérimentaux ont été réalisés en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu afin de valider les résultats de la modélisation, et de déterminer le modèle le plus pertinent. La comparaison entre les différents modèles prouve l'intérêt de tenir compte de la distribution de taille des particules de PPFéNi afin de s'approcher le mieux possible des résultats expérimentaux. En effet, la première approche surestime l'efficacité de décontamination, et prévoit des concentrations résiduelles en césium 5 fois plus faibles que les résultats expérimentaux. Un bon accord entre le second modèle et les expériences est mis en évidence pour les deux types de procédé continu : réacteur continu classique et réacteur/décanteur continu.

Les essais expérimentaux montrent qu'un meilleur facteur de décontamination en césium est obtenu en réacteur/décanteur : le facteur de décontamination est de 180 alors qu'il n'est que de 90 en réacteur continu classique. Cependant, un problème de séparation liquide/solide subsiste dans le réacteur/décanteur : les particules de PPFéNi ne sédimentent pas.

### **Conclusions sur le traitement complet**

Un traitement complet, c'est-à-dire un traitement simultané du césium et du strontium respectivement par le PPFéNi et le sulfate de baryum, a été mené en réacteur/décanteur continu. Cet essai a été effectué en mettant un jeu un débit de nitrate de baryum égal à 60% du débit nominal afin de réduire la quantité de boues produites.

La coprésence des particules de PPFéNi et de  $\text{BaSO}_4$  a un rôle bénéfique sur la séparation liquide/solide. Les particules de sulfate de baryum sédimentent dans la partie inférieure du réacteur et forment un premier lit de solide. Les particules de PPFéNi forment une suspension de couleur verte au-dessus de la suspension de couleur blanche de  $\text{BaSO}_4$ .

L'avantage du traitement simultané est d'améliorer à la fois la sédimentation des particules de PPF<sub>e</sub>Ni, ainsi que celle des cristaux de sulfate de baryum. En effet, les particules de PPF<sub>e</sub>Ni favorisent l'agglomération des cristaux de sulfate de baryum, et par conséquent leur sédimentation. Le facteur de décontamination en strontium des échantillons non filtrés est donc amélioré d'un facteur 3 comparé au traitement mettant en jeu le BaSO<sub>4</sub> sans le PPF<sub>e</sub>Ni. Cela multiplie le facteur de décontamination en strontium des échantillons filtrés (à 0,22 µm) par 4 : celui-ci atteint une valeur très élevée de l'ordre de 2000. Il est également possible que le PPF<sub>e</sub>Ni adsorbe une partie du strontium en solution. Dans les conditions de référence mettant en jeu un débit de nitrate de baryum plus important (essai STE3 100%), un facteur de décontamination en strontium moins bon, de l'ordre de 1500, a été atteint. Cela signifie que le traitement complet permet d'optimiser la décontamination en strontium tout en réduisant le débit de réactif, et donc la quantité de boues produites.

Les performances de décontamination sont excellentes à la fois pour le strontium et le césium, ce qui signifie que le réacteur/décanteur continu permet d'intensifier le procédé de coprécipitation. En effet, dans le procédé industriel mis en œuvre à La Hague, trois réacteurs continus parfaitement agités sont nécessaires pour traiter les effluents en strontium et en césium. De plus, le réacteur/décanteur continu permet de réaliser une très bonne séparation liquide/solide par décantation, ce qui permet également un gain de place considérable comparé au procédé actuel. En effet, sur le procédé industriel, un décanteur est situé en sortie de la chaîne de réacteurs parfaitement mélangés. Le réacteur/décanteur continu est donc prometteur pour une application industrielle alternative au procédé continu classique actuellement mis en œuvre : il permettrait d'obtenir un meilleur facteur de décontamination en strontium et en césium tout en réduisant le volume de boues générées, ce qui rendrait ainsi le procédé plus compact grâce à l'étape de décantation intégrée.

### Perspectives

Afin d'intensifier le fonctionnement du réacteur/décanteur, il serait intéressant de diminuer encore le débit de nitrate de baryum afin de réduire la quantité de sulfate de baryum formée, et in fine le volume de boues générées par le procédé. Un autre paramètre important à minimiser serait le ratio molaire sulfate/baryum, en diminuant la concentration en ions sulfate. En effet, les industriels cherchent de plus en plus à réduire la teneur en ions sulfate dans les effluents pour respecter la norme de rejet associée. Afin d'éviter les rejets en nickel, il serait également intéressant de remplacer le PPF<sub>e</sub>Ni par le PPF<sub>e</sub>Cu, précipité préformé mixte de ferrocyanure de cuivre et de potassium. Les études de Delchet (Delchet, 2013) ont notamment montré que l'utilisation de cuivre à la place du nickel dans la structure augmentait la capacité de sorption du césium.

Pour les deux systèmes modèles étudiés, un important travail de modélisation a été réalisé. Les simulations permettent de prédire les résultats expérimentaux en réacteur continu classique et en réacteur/décanteur continu, sans aucun paramètre libre. Il est donc possible de modéliser et dimensionner le procédé de coprécipitation à l'échelle du réacteur continu, actuellement mis en œuvre industriellement à La Hague, ainsi qu'à l'échelle du réacteur innovant étudié : le réacteur/décanteur. Concernant la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni, l'isotherme de sorption réalisée en milieu radioactif permet de valider notre modèle et d'extrapoler à des concentrations traces en césium 137. Pour un effluent présentant une activité de 1 MBq/L en <sup>137</sup>Cs (activité courante des effluents réels), le facteur de décontamination attendu est de l'ordre de 1600.



Pour la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum, l'isotherme d'adsorption a été réalisée avec un effluent simulé. Afin de valider le modèle de coprécipitation, il est désormais indispensable de valider l'isotherme en milieu radioactif. Cette validation en actif pourrait se faire en réacteur semi-fermé car le fonctionnement continu générerait trop d'effluents radioactifs. Un prototype utilisable en boîte à gants serait à concevoir avec des chicanes et une hélice d'agitation. Ce réacteur contiendrait un effluent dopé en  $^{90}\text{Sr}$ , et une pompe péristaltique injecterait le réactif (nitrate de baryum) afin de former les cristaux de sulfate de baryum. La quantité de strontium adsorbée par gramme de  $\text{BaSO}_4$  en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre serait suivie. Une fois cette validation en actif faite, le modèle pourrait alors prédire les performances de décontamination pour des concentrations traces en strontium 90.

Plus largement, les connaissances présentées dans ce mémoire peuvent être utilisées pour étudier d'autres systèmes dans le domaine nucléaire, faisant intervenir les mécanismes de sorption et de coprécipitation. Ces connaissances peuvent également être mises à profit hors du domaine nucléaire, notamment dans le cadre du traitement des eaux où l'incorporation d'éléments traces par coprécipitation est un phénomène souvent rencontré.

## REFERENCES

Aoun, M., 1996. Etude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stoechiométrie variable, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

Delchet, C., 2013. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles : Application au césium, Thèse de l'Université de Montpellier II, France.

Pacary, V., 2008. Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation: de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.



# ANNEXES

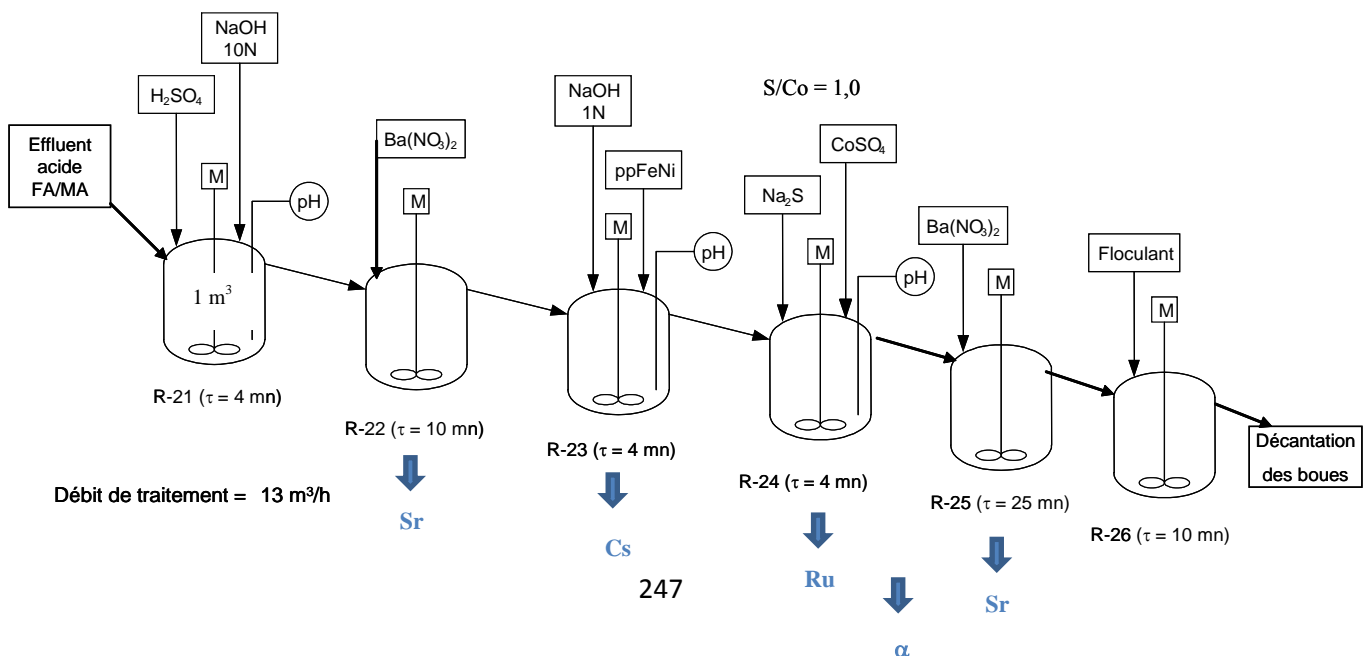


## ANNEXE 1 : Procédure de traitement de la chaîne STE3 de La Hague

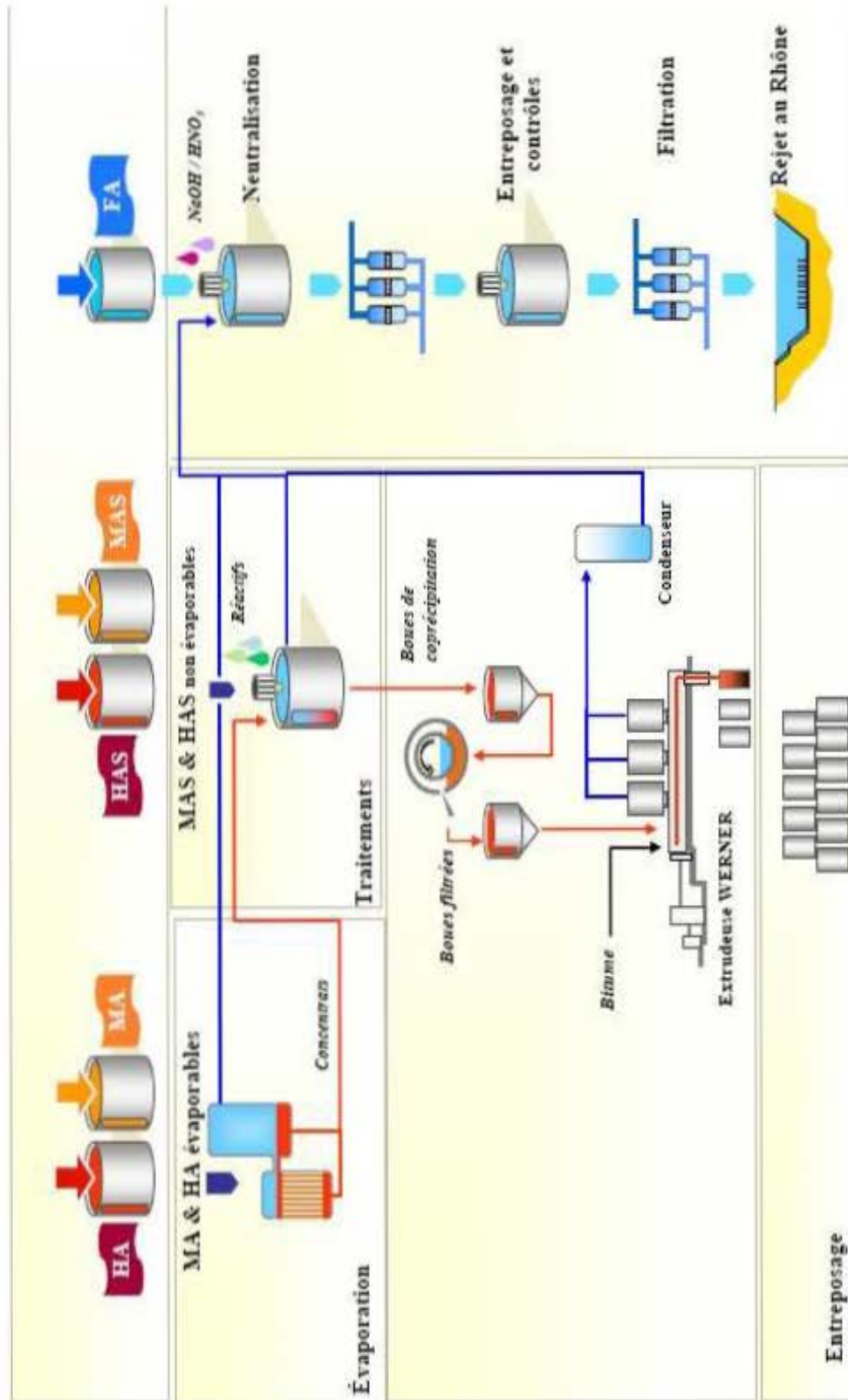
La chaîne STE3 a bénéficié de modifications successives visant à améliorer son efficacité depuis sa mise en service en 1976. La configuration présentée ici est la configuration actuelle, appliquée sur l'unité industrielle depuis fin 2007. Le traitement a pour but d'insolubiliser les radioéléments présents dans les déchets liquides aqueux pour permettre après décantation et filtration le rejet des effluents liquides.

Le traitement consiste à ajouter dans l'ordre aux déchets liquides les réactifs suivants :

- **1<sup>er</sup> réacteur** : Ajustement du pH à 1,5 avec de la soude 10N (l'effluent contient de l'acide nitrique et sulfurique). L'acide sulfurique est destiné à former le précipité de  $BaSO_4$  qui entraînera le strontium. Le temps de contact de 4 minutes est un temps d'homogénéisation.
- **2<sup>ème</sup> réacteur** : Première injection de baryum pour décontaminer les effluents en strontium avec un temps de passage de 10 minutes.
- **3<sup>ème</sup> réacteur** : Ajout du ferrocyanure mixte de nickel et de potassium préformé (PPFeNi) qui assure l'élimination du césium. Une addition de soude diluée permet l'ajustement du pH à la valeur finale de 9,0. Ce réacteur a également une fonction d'homogénéisation.
- **4<sup>ème</sup> réacteur** : Les ions cobalt et sulfure sont destinés à former un sulfure de cobalt qui élimine le ruthénium. L'introduction des sulfures et du cobalt dans le même réacteur avec un ratio molaire  $S/Co=1$  permet de limiter les réactions secondaires d'oxydation avec les sulfures. Le temps de contact est de 4 minutes pour obtenir un FD optimal.
- **5<sup>ème</sup> réacteur** : L'addition de baryum doit obligatoirement se faire en milieu alcalin pour être efficace vis-à-vis des ions  $Sr^{2+}$ . Le temps de contact de 25 minutes permet l'élimination optimale du strontium. L'addition du baryum en 2 fois augmente le facteur de décontamination en strontium.
- **6<sup>ème</sup> réacteur** : Ce réacteur est un flocculateur. La floculation est effectuée avec l'addition d'un flocculant (polymère anionique) et une agitation lente.



## ANNEXE 2 : Procédure de traitement des effluents de la STEL de Marcoule



## ANNEXE 3 : Calcul des coefficients d'activité par la méthode de Bromley

La force ionique d'une solution est définie par :

$$I = 0,5 \sum_i C_i \cdot z_i^2$$

Où :

$C_i$  est la concentration de l'ion  $i$  en mol/L ;

$z_i$  est la charge de l'ion  $i$ .

A 25°C, la corrélation de Bromley permet de calculer les coefficients d'activité d'un électrolyte très peu soluble contenu dans une solution de force ionique pouvant aller jusqu'à 6 mol/L. Cette corrélation est la suivante :

$$\frac{1}{|z_+ \cdot z_-|} \log_{10}(\gamma_{\pm}) = -0,511 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B_1)I}{\left(1 + 1,5 \cdot \frac{I}{|z_+ \cdot z_-|}\right)^2} + \frac{B_1 \cdot I}{|z_+ \cdot z_-|}$$

Pour chaque composé, la constante  $B_1$  est calculée à partir des contributions ioniques :

$$B_1 = B_+ + B_- + \delta_+ \cdot \delta_-$$

Où  $B_+$ ,  $B_-$ ,  $\delta_+$  et  $\delta_-$  sont tabulés (Bromley, 1973).

Pour  $Ba^{2+}$  :  $B_+ = 0,0022$  et  $\delta_+ = 0,098$

Pour  $SO_4^{2-}$  :  $B_- = 0$  et  $\delta_- = -0,40$

Pour  $Sr^{2+}$  :  $B_+ = 0,0245$  et  $\delta_+ = 0,110$

Soit pour le couple  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  :  $B_1 = -0,037$  et pour le couple  $Sr^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  :  $B_1 = -0,0195$ .

## ANNEXE 4 : Détermination des lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline à partir de l'analyse granulométrique

Les lois cinétiques sont calculées à partir des équations de bilan de population appliquées au cristalliseur continu parfaitement agité. Dans ce type de réacteur, la composition de la suspension à la sortie est égale à la composition de la suspension dans le cristalliseur. La sursaturation a la même valeur dans tout le volume du réacteur, donc les vitesses de nucléation et de croissance cristalline sont constantes. Le bilan de matière caractéristique du cristalliseur parfaitement agité est le suivant :

$$G \frac{d\Psi_s(L)}{dL} + \frac{\Psi_s(L)}{\tau} = r_N \delta(L - L_{crit})$$

Où :

$L$  est la taille caractéristique des cristaux ;

$\Psi_s(L)$  est la distribution de taille en nombre des cristaux ;

$r_N$  est la vitesse de nucléation ;

$G$  est la vitesse linéaire de croissance cristalline ;

$\tau$  est le temps de passage dans le réacteur ;

$\delta(L)$  est la fonction delta de Dirac exprimant symboliquement que les particules créées par la nucléation ont une taille égale à  $L_{crit}$ . On considère  $L_{crit} \ll L$ .

Cette équation donne la distribution de taille des cristaux créés en fonction des paramètres opératoires comme le temps de passage et les vitesses de nucléation et de croissance cristalline.

La résolution de l'équation différentielle entre zéro et l'infini donne l'équation suivante :

$$\Psi_s(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)$$

L'équation de distribution de taille en masse correspondant au cristalliseur continu parfaitement agité (MSMPR) s'écrit en fonction de  $\Psi_s(L)$  :

$$g(L) = \frac{L^3 \Psi_s(L)}{\int_0^\infty L^3 \Psi_s(L) dL} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{(G\tau)^4} \cdot L^3 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right)$$

Le granulomètre laser CILAS donne la distribution de taille des particules en pourcentage volumique notée  $f_v\%$  en fonction de la taille  $L$  en  $\mu\text{m}$ . La conversion de la fraction volumique en fraction massique  $f_m$  se fait simplement par la formule suivante :

$$f_{v_i} \% = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{\frac{m_i}{\rho_{crist}}}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_{crist}}} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = f_{m_i} \%$$

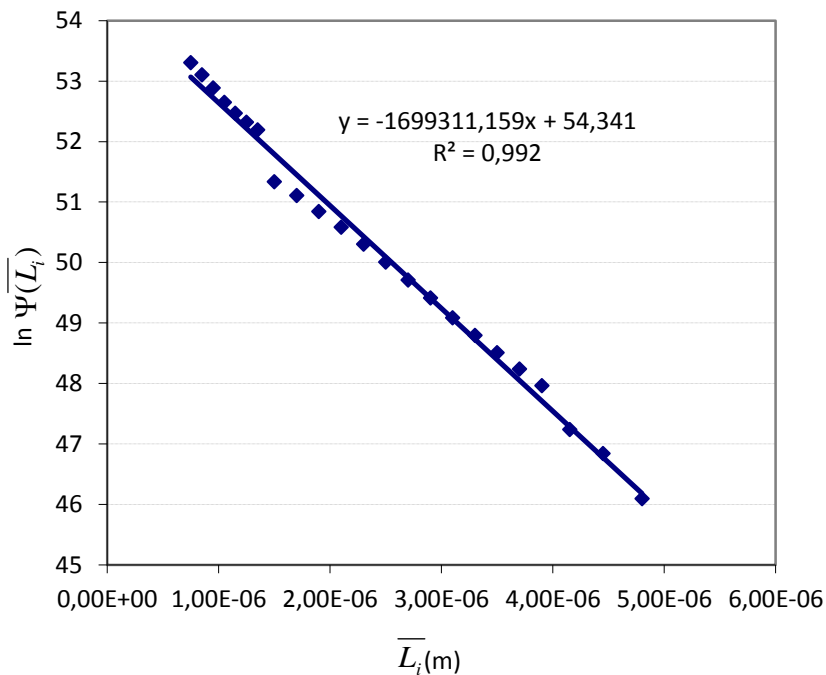


L'exploitation des données du granulomètre laser via une macro Excel permet d'obtenir un tableau du type :

i	$L_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{L}_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{L}_i$ (m)	$\Delta L_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$f_{V_i}$ (%)	$f_{m_i} = \Delta M_i / M_0$	$\bar{L}_i \cdot \Delta M_i / M_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$g(\bar{L}_i)$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$\Psi(\bar{L}_i)$ ( $\mu\text{m}^{-4}$ )
1	0,03	0,035	0,000000035	0,01	0,00785	0,0000785	2,7475E-06	0,00785	50,2305567
2	0,04	0,055	0,000000055	0,03	0,01937	0,0001937	1,06535E-05	0,00645667	10,6468899
3	0,07	0,085	0,000000085	0,03	0,01773	0,0001773	1,50705E-05	0,00591	2,64017778
4	0,1	0,15	0,00000015	0,1	0,08471	0,0008471	0,000127065	0,008471	0,68859422
...									
98	400	412,5	0,0004125	25	0	0	0	0	0
99	425	437,5	0,0004375	25	0	0	0	0	0
100	450	475	0,000475	50	0	0	0	0	0

$$g(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0 \Delta L_i}$$

$$\Psi(\bar{L}_i) = \frac{C_c g(\bar{L}_i)}{\phi_v \rho_c (\bar{L}_i)^3}$$



Enfin, en traçant  $\ln \Psi(\bar{L}_i)$  en fonction de  $\bar{L}_i$ , on en déduit les valeurs de  $r_N$  et  $G$ .

$$\ln \Psi(\bar{L}_i) = \ln\left(\frac{r_N}{G}\right) - \frac{\bar{L}_i}{G\tau}$$

Soit :  $y = Ax + B$ , avec :

$$A = -\frac{1}{G\tau}$$

$$B = \ln\left(\frac{r_N}{G}\right)$$

Le facteur de forme volumique  $\phi_v$  est calculé pour chaque expérience grâce aux images MEB.

## ANNEXE 5 : Dimensions du réacteur continu parfaitement mélangé

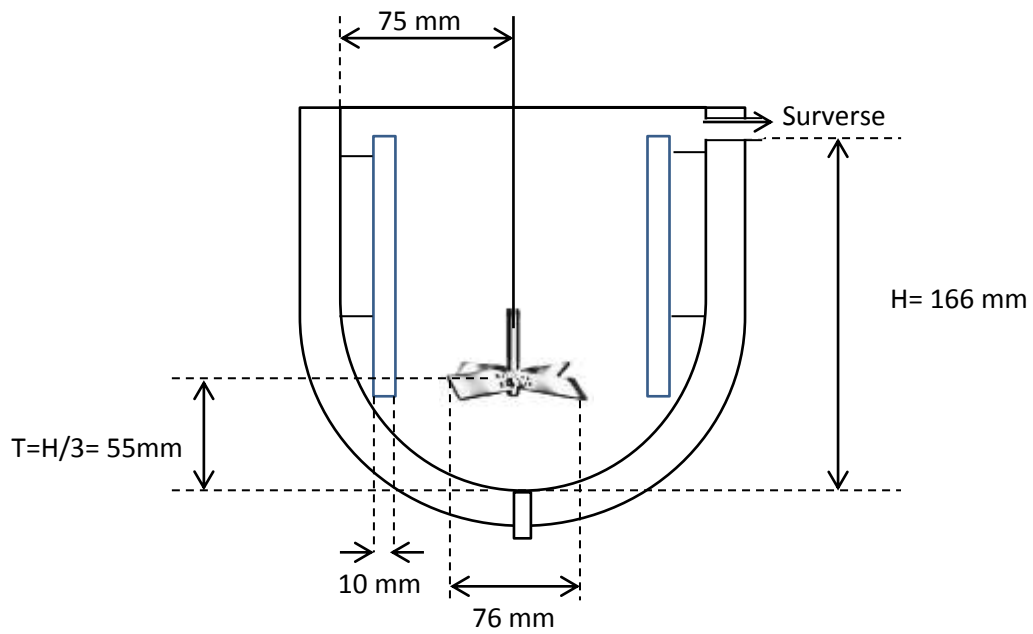


Schéma et dimensions du réacteur continu parfaitement mélangé

## ANNEXE 6 : Analyse ICP-AES

Un ICP-AES (ou ICP-OES), appareil qui résulte du couplage entre un plasma d'argon induit par haute fréquence et un spectromètre, est un instrument de mesure destiné à réaliser des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique. Ces appareils se caractérisent par une grande souplesse, tant en ce qui concerne le type d'échantillon analysé (liquide aqueux ou solvants organiques, solutions chargées en sels dissous...), que des éléments analysés (plus de 70), et cela à plusieurs longueurs d'onde.

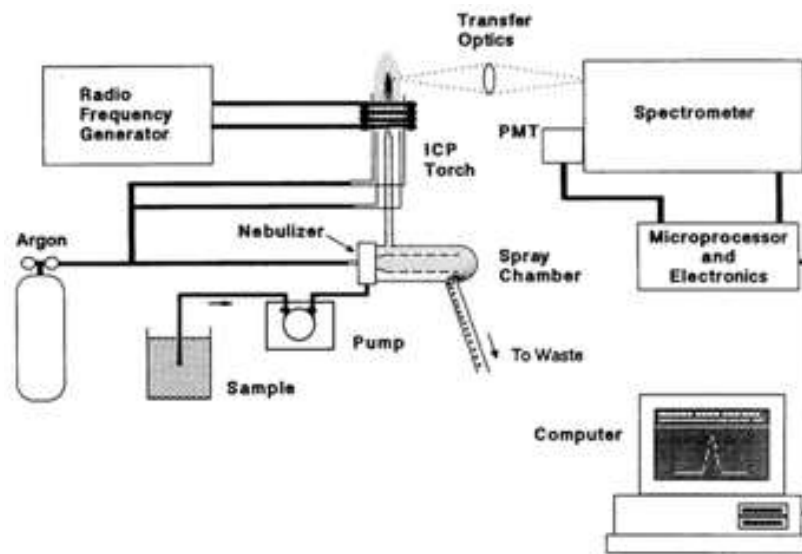
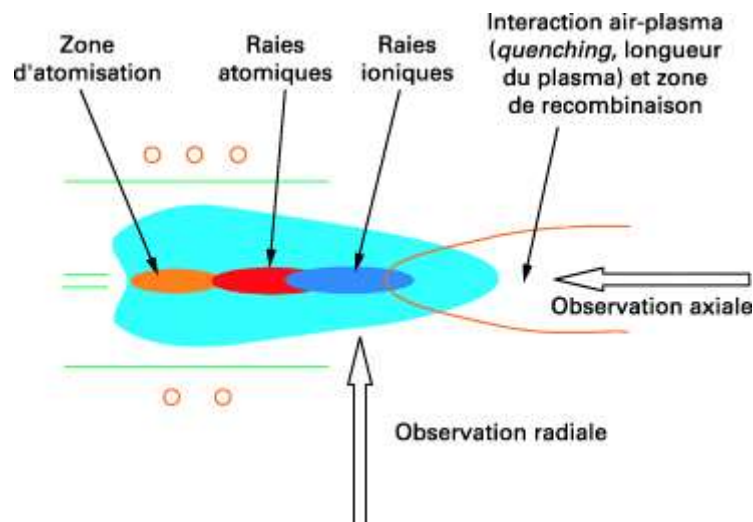


Schéma de principe de l'ICP-AES

Pour l'analyse chimique, on utilise généralement un plasma de gaz rare, dont les propriétés sont relativement indépendantes de l'échantillon. Pour cela, on ionise le gaz rare à l'aide d'électrons accélérés par un champ électromagnétique. Ces électrons sont créés préalablement par une décharge annexe. Ils rentrent ainsi en collision avec les atomes du gaz rare et les ionisent. Dans un ICP, le plasma est généré dans une torche située à l'intérieur de l'inducteur. Le rôle de la torche est de permettre la formation d'un plasma stable, d'isoler le plasma de la spire pour éviter un arc, et de permettre l'introduction de l'échantillon. Elle doit être réalisée dans un matériau résistant à la température du bord du plasma (2 000 K), transparent pour le tube extérieur si l'on souhaite utiliser le mode d'observation radial, et être un isolant électrique. De plus, ses dimensions doivent être reproductibles pour obtenir des performances constantes de torche à torche. Le quartz est le seul matériau répondant à ces critères.

Deux modes d'observation des échantillons sont possibles: le mode radial, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe du plasma, et axial, c'est-à-dire le long de cet axe. Généralement, les éléments majeurs sont analysés en mode radial, et les mineurs en mode axial. Pour doser le baryum et le strontium dans nos échantillons, la visée axiale a toujours été utilisée.



Modes d'observation : axial = parallèle à l'axe du plasma et radial = perpendiculaire à cet axe

### Analyse d'un échantillon :

L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}^3$  à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ( $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C). Cette température élevée est suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

Un spectromètre est la combinaison d'un système dispersif qui isole une ou plusieurs fenêtres spectrales (ou bande passante) couvrant chacune quelques picomètres, afin d'isoler soit la partie centrale des raies, soit tout leur profil, et d'un détecteur qui transforme les photons en courant électrique pour mesurer l'intensité des raies.

Une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes).

## **ANNEXE 7 : Analyseur granulométrique laser CILAS type 1090**

### **Principe de fonctionnement du granulomètre laser :**

Une particule est caractérisée par son indice complexe de réfraction. Sa partie réelle est l'indice de réfraction classique; sa partie imaginaire correspond à son indice d'absorption.

Si la particule est totalement opaque, le terme imaginaire est nul et, dans ce cas, le faisceau de lumière incidente est seulement diffracté ou réfléchi. Parmi les théories utilisées, une des plus simples est le modèle de Fraunhofer qui permet de définir la figure de diffraction d'un disque plein si l'on connaît sa taille.

En revanche, plus la particule est transparente ou de petite taille, plus le terme imaginaire de l'indice de réfraction complexe est important. Le faisceau laser incident peut alors être absorbé, diffracté ou diffusé. Dans ce cas, c'est la théorie de Gustave Mie qui permet de remonter à la distribution de taille des particules. Issue des équations de Maxwell, elle fournit des équations qui prédisent le champ électromagnétique autour d'une sphère homogène d'indice de réfraction donné lorsqu'elle est illuminée par une onde électromagnétique de longueur d'onde et de polarisation connues. Il est à noter que la théorie de Fraunhofer est une simplification de la théorie de Mie puisqu'elle assimile les particules à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Ceci peut constituer une bonne approximation pour des particules de diamètre supérieur à 30 microns, mais est totalement faux pour des particules solides inférieures à 3 microns, ce qui est le cas de nos cristaux (voir « Présentation utilisée »).

En ce qui concerne la mesure, 64 détecteurs sont disposés en arc de cercle autour de la cellule d'échantillonnage et permettent de reconstituer la figure de diffusion des particules. L'acquisition brute fournit un histogramme représentant le nombre de « coups » acquis par chaque détecteur pour un nombre donné de balayages.

L'appareil mesure plus précisément la fraction en volume des particules dans chacune des classes de taille distinguées par l'appareil. Ce résultat est exprimé en diamètre de sphère équivalente.

### **Présentation utilisée :**

Lors des analyses granulométriques effectuées, on s'intéresse à des particules de taille faible, de l'ordre du micromètre.

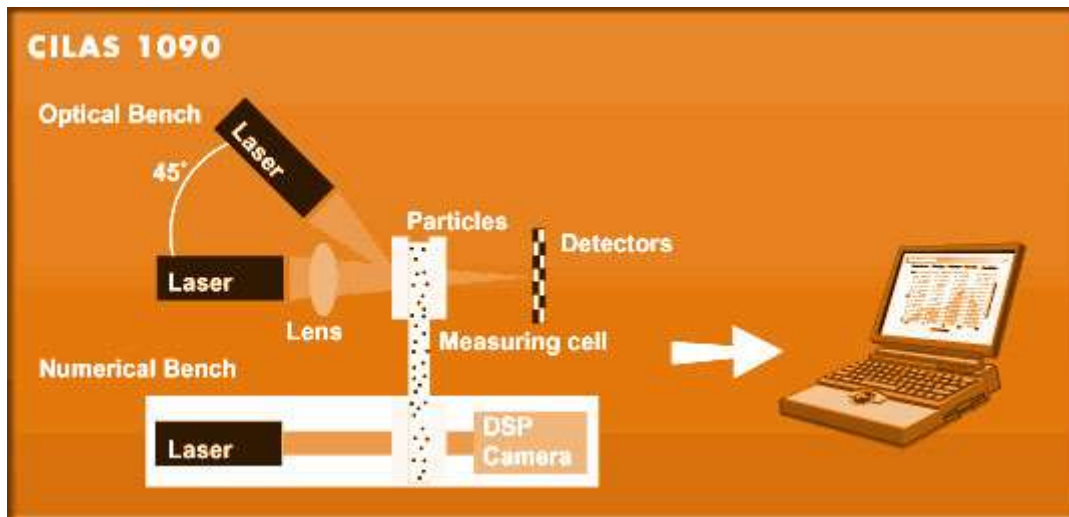
Le logiciel fait donc appel à la théorie de Mie pour calculer la distribution granulométrique de l'échantillon. Celle-ci nécessite de connaître les caractéristiques optiques de l'échantillon et du milieu dans lequel il est dispersé. Cette information sert à calculer une image de diffusion théorique produite par l'échantillon lorsqu'il est traversé par le faisceau d'analyse. Cette matrice est désignée sous le nom de présentation.

Nous utilisons donc une présentation adaptée au solide analysé (le sulfate de baryum) ainsi qu'au milieu dans lequel il est dispersé (solution de nitrate de sodium 0,5M saturée en BaSO<sub>4</sub>).

Nous avons donc utilisé les paramètres suivants :

- Indice de réfraction du BaSO<sub>4</sub> : 1,64 ;
- Indice d'absorption du BaSO<sub>4</sub> : 0,1,
- Indice de réfraction du dispersant : 1,33 (indice de réfraction égal à celui de l'eau).

Le granulomètre laser CILAS 1090 peut analyser des particules dont la taille est comprise dans la gamme 0,04-500 µm.



Principe de fonctionnement du granulomètre laser CILAS 1090

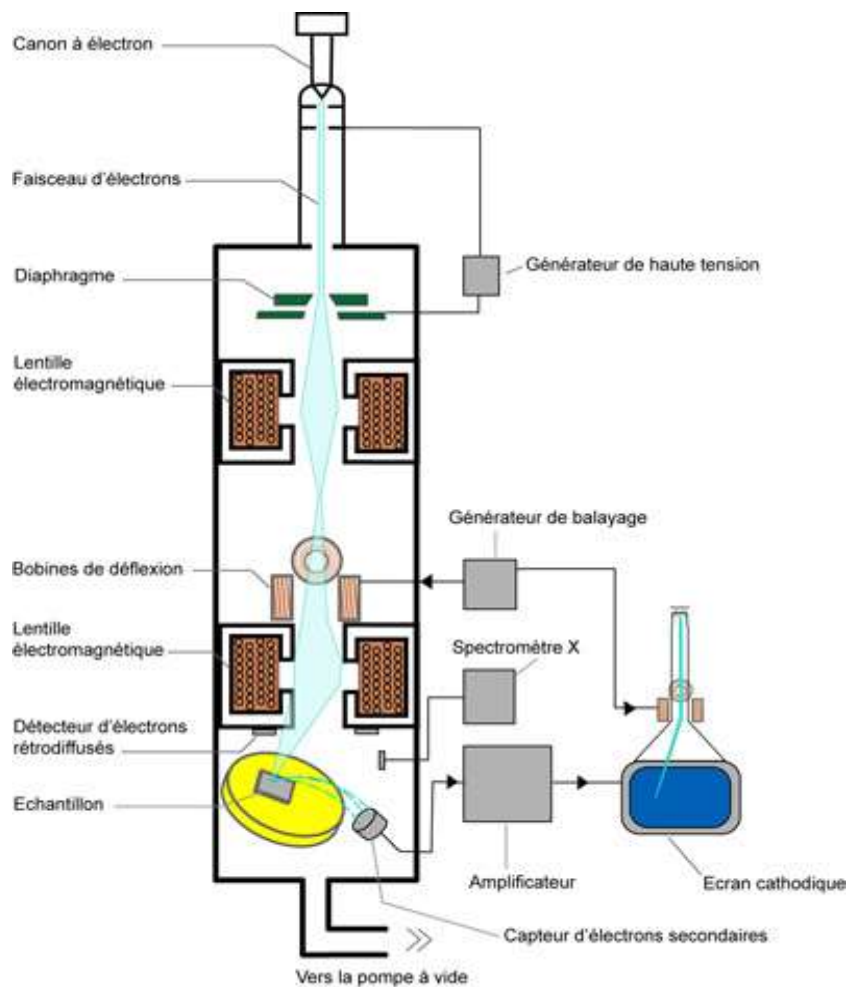


Cellule de dispersion : voie liquide

## ANNEXE 8 : Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie optique est limitée en résolution spatiale et en profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet d'améliorer cette résolution de deux à trois ordres de grandeur. Il s'agit d'une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (électrons rétro diffusés, électrons secondaires). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

### Principe de fonctionnement :



### Le microscope électronique à balayage

Avant d'être accélérés par un champ électrique, les électrons, particules portant une charge négative, sont extraits d'un filament chauffé (effet thermo ionique) ou d'une pointe portée à un très haut potentiel négatif (émission de champ).

### **Formation de l'image :**

Les atomes de la surface sont bombardés par cette pluie d'électrons. Soit l'électron rebondit sur l'atome (électron rétro diffusé), soit il excite l'atome en perturbant son nuage électronique. Dans ce dernier cas, l'atome se désexcite en rejetant un électron. Lorsque celui-ci se retrouve à l'extérieur du matériau, c'est un « électron secondaire » qui est moins rapide et qui peut donc être capté à l'aide d'une sonde portée à un potentiel faiblement positif. La quantité de ces électrons secondaires ne dépend que de l'angle d'incidence du faisceau : plus le faisceau est rasant, plus le volume excité est grand, et donc plus la production de ces électrons est importante. Cela a pour conséquence l'effet de contraste topographique : les pentes bien orientées par rapport au détecteur paraissent plus lumineuses alors que celles qui envoient leurs électrons secondaires du côté opposé à celui du détecteur paraissent sombres. En revanche, les électrons rétro diffusés proviennent d'un volume plus important : les électrons primaires traversent plusieurs couches atomiques avant de rebondir. Cette fois, la nature chimique du matériau influence leur nombre : plus l'atome est lourd, plus grand est son nombre de charges et plus difficile est l'absorption de l'électron. Le contraste résultant est donc de nature chimique.

### **Intérêt du MEB environnemental :**

Si un échantillon est peu conducteur, des électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation. On dit alors que l'échantillon charge. Dans le cas de nos échantillons de sulfate de baryum, la présence de nitrate de sodium dans la matrice entraîne ce phénomène de « charge ». Il peut être alors intéressant de fonctionner avec un vide partiel, c'est-à-dire une pression de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz (azote principalement) engendrées par le faisceau incident. L'observation est alors possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée, contrairement au détecteur d'électrons secondaires. Depuis les années 1980, le microscope environnemental connu aussi par l'acronyme ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) est caractérisé par un vide de la chambre de plusieurs kiloPascals, ce qui permet l'observation d'échantillons hydratés et d'échantillons sans métallisation. Un MEB environnemental a été utilisé pour observer nos échantillons.



**Photo d'un MEB environnemental**



## ANNEXE 9 : Bilans de matière pour les expériences étudiant l'influence de la concentration en sulfate de baryum $[BaSO_4]$ - Exemple pour $[BaSO_4]=5,00$ g/L

$[BaSO_4]$  est fixée : 1 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 4,49 ; 5 g.L<sup>-1</sup> selon les expériences.

$$\text{D'où : } [Ba^{2+}]_{\text{réacteur}} = \frac{[BaSO_4]}{M_{BaSO_4}} \text{ et } [SO_4^{2-}]_{\text{réacteur}} = R \cdot [Ba^{2+}]$$

$$\text{Et donc : } [SO_4^{2-}]_{\text{effluent}} = \frac{[SO_4^{2-}]_{\text{réacteur}} \cdot Q_{\text{sortie}}}{Q_{\text{effluent}}}$$

$$\text{Et } [Ba^{2+}]_{\text{réactif}} = \frac{[Ba^{2+}]_{\text{réacteur}} \cdot Q_{\text{sortie}}}{Q_{\text{réactif}}}$$

Masses molaires:		
Ba	137,33	g/mol
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261,338	g/mol
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96	g/mol
BaSO <sub>4</sub>	233,392	g/mol
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	g/mol
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	211,628	g/mol
Sr	87,62	g/mol
NaNO <sub>3</sub>	84,995	g/mol

Réactif : nitrate de baryum		
[Ba <sup>2+</sup> ]	44,58	g/L
[Ba <sup>2+</sup> ]	0,325	mol/L
[Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	84,8	g/L
Débit	16,5	mL/min

Pompe ISMATEC 42 rpm  
Q<sub>réactif</sub> = 1,0 L/h

Effluent		
Salinité NaNO <sub>3</sub>	42,5	g/L
[Sr <sup>2+</sup> ]	1,00.10 <sup>-2</sup>	g/L
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	10,7	g/L
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	0,111	mol/L
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	15,8	g/L
Débit	233,5	mL/min

Pompe HEIDOLPH 45 rpm  
Q<sub>effluent</sub> = 14,0 L/h

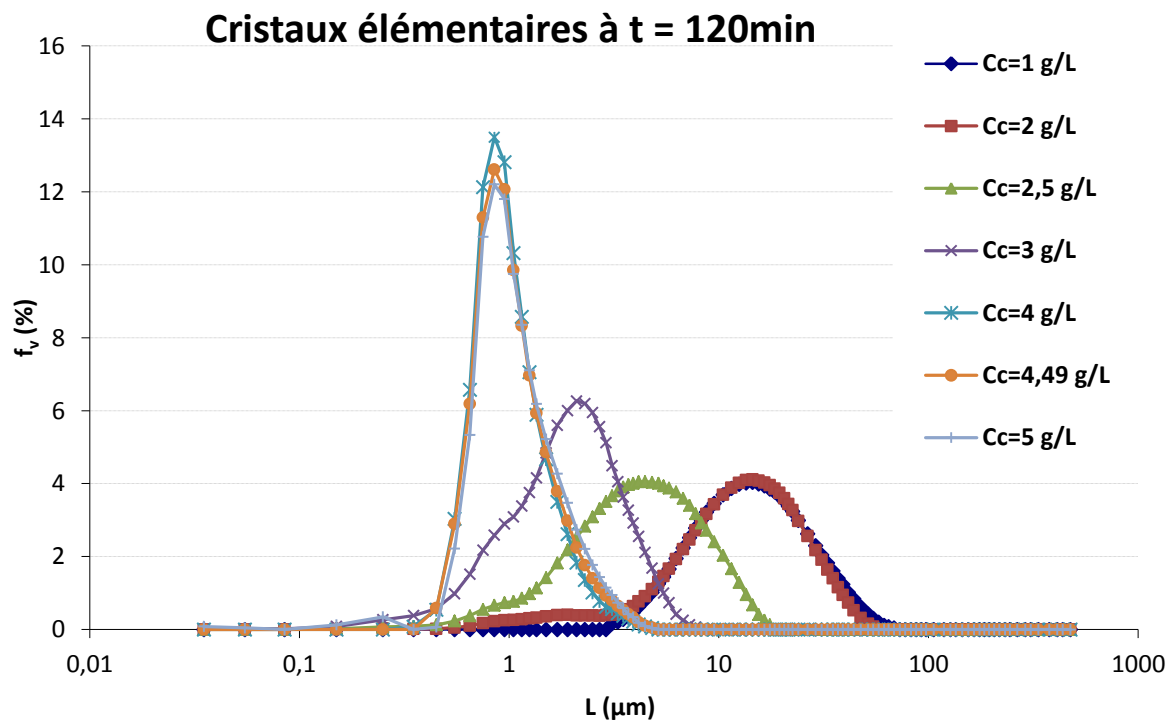
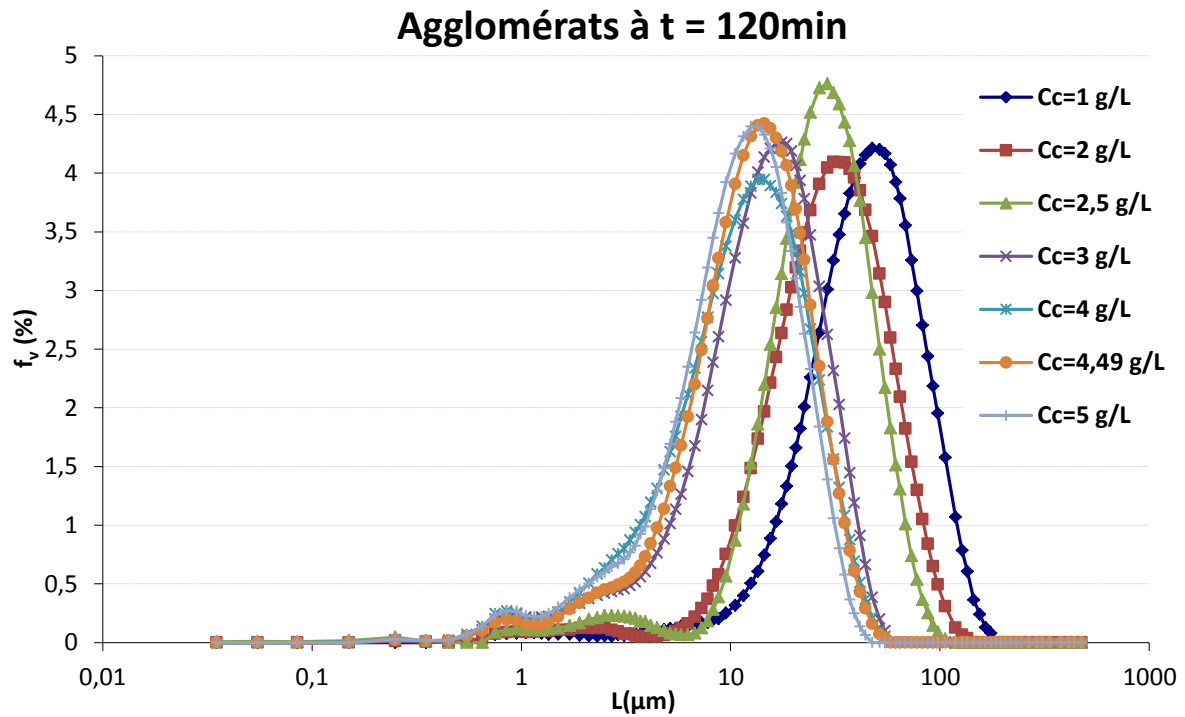
Réacteur (avant réaction)		
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [Ba <sup>2+</sup> ]	4,86	
Temps de passage	10	min
[Ba <sup>2+</sup> ]	2,94	g/L
[Ba <sup>2+</sup> ]	2,14.10 <sup>-2</sup>	mol/L
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	10,00	g/L
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	1,04.10 <sup>-1</sup>	mol/L
V	2,5	L

N = 300 rpm

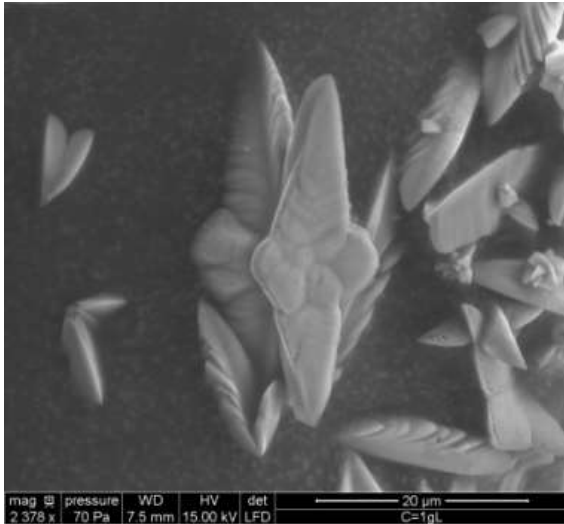
Q<sub>sortie</sub> = 15 L/h

Réacteur (en sortie)		
[BaSO <sub>4</sub> ]	5,00	g/L
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	8,27.10 <sup>-2</sup>	mol/L

## ANNEXE 10 : Analyse granulométrique - Influence de la concentration en sulfate de baryum $C_c$

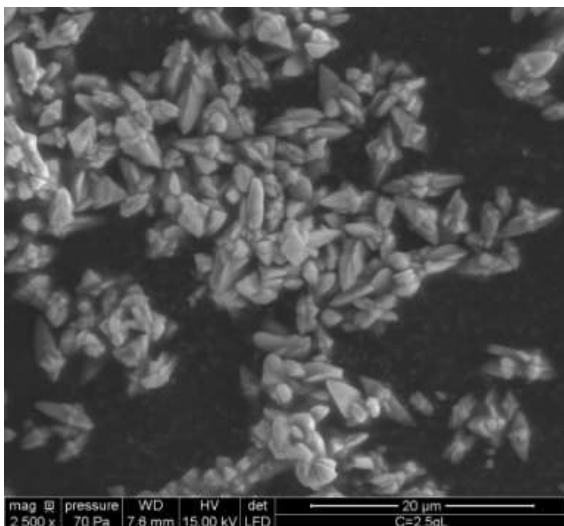


## ANNEXE 11: Photos MEB environnemental - Influence de la concentration en sulfate de baryum $C_c$



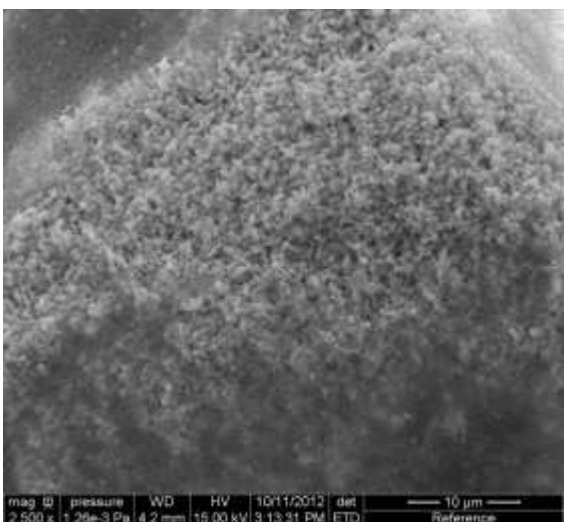
$C_c = 1,00 \text{ g.L}^{-1}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}} = 0,0165 \text{ mol.L}^{-1}$



$C_c = 2,50 \text{ g.L}^{-1}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}} = 0,0414 \text{ mol.L}^{-1}$



$C_c = 4,49 \text{ g.L}^{-1}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}} = 0,0742 \text{ mol.L}^{-1}$

*Echantillon métallisé au carbone*

Même échelle pour toutes les photos

## ANNEXE 12 : Calcul des facteurs de forme volumiques $\phi_v$ – Influence de la concentration en sulfate de baryum de $C_c$

La formule du facteur de forme volumique est la suivante :

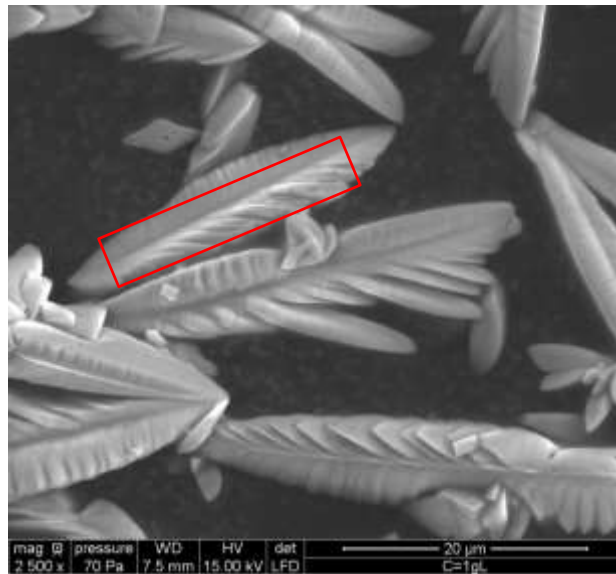
$$\phi_v = \frac{V}{L^3}$$

Où :

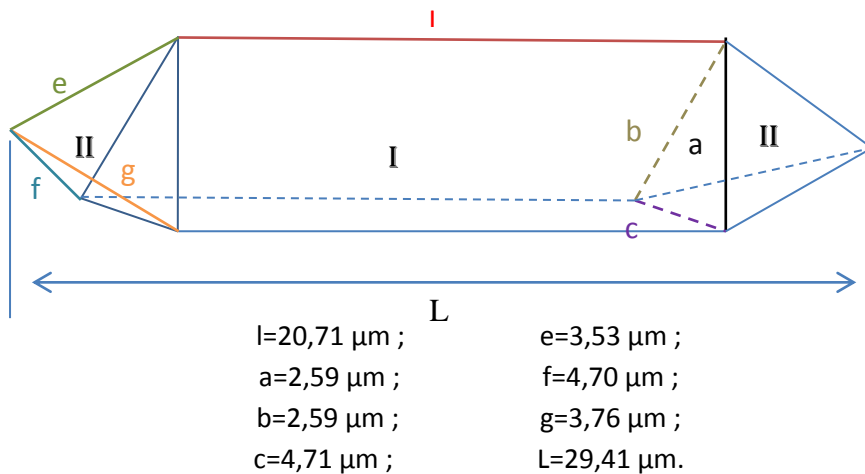
L est la longueur caractéristique de la particule en m (ou  $\mu\text{m}$ ) ;

V est le volume de la particule en  $\text{m}^3$  (ou  $\mu\text{m}^3$ ).

- $C_c = 1,00 \text{ g.L}^{-1}$



La forme choisie qui représente au mieux les particules est la suivante, avec  $V=V_I+2V_{II}$  :



Le volume  $V_I$  se calcule en considérant une pyramide à base rectangle, tandis que le calcul du volume  $V_{II}$  s'effectue en considérant une pyramide à base triangulaire.

On obtient :

$$V_I = 52,65 \mu\text{m}^3$$

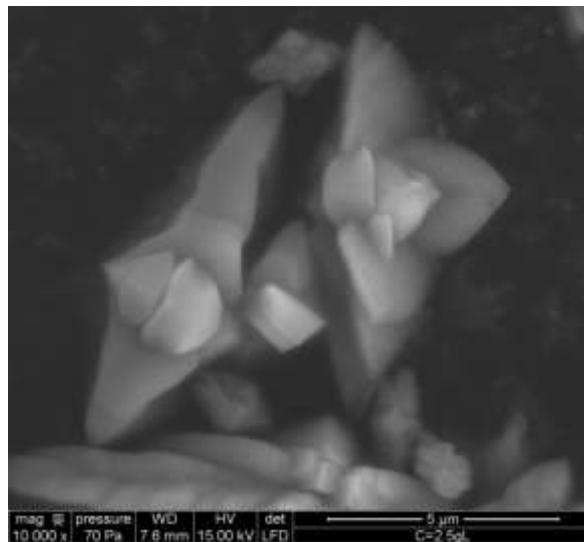
$$V_{II} = 4,58 \mu\text{m}^3$$

$$\text{Donc le volume total : } V = V_I + 2V_{II} = 61,81 \mu\text{m}^3.$$

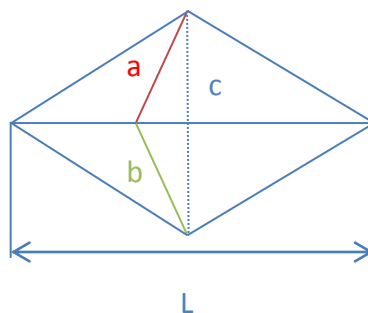
D'où :

$$\phi_V = \frac{V}{L^3} = 2,43 \cdot 10^{-3}$$

- $C_c = 2,50 \text{ g.L}^{-1}$



La forme qui représente au mieux les particules est la suivante :



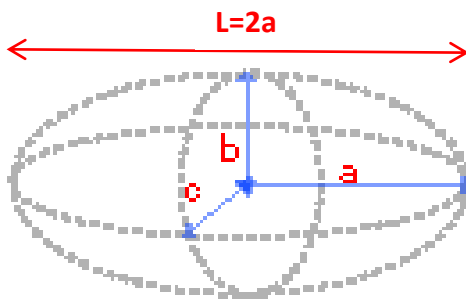
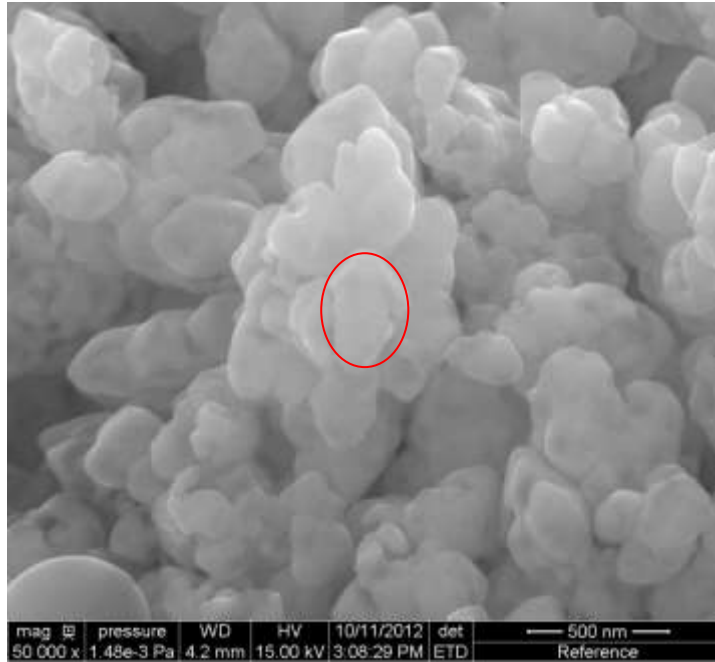
$$L = 7,94 \mu\text{m} ; a = 1,18 \mu\text{m} ; b = 3,53 \mu\text{m} \text{ et } c = 4,41 \mu\text{m}.$$

Le volume se calcule en considérant 2 pyramides à base triangulaire (triangle dont les côtés sont de longueurs a, b et c) et de hauteur  $L/2$ . On obtient :  $V = 46,21 \mu\text{m}^3$ .

D'où :

$$\phi_V = \frac{V}{L^3} = 0,092$$

- $C_c = 4,49 \text{ g.L}^{-1}$



La forme de la particule est assimilée à une ellipse.

Avec  $a=0,215 \mu\text{m}$  ;  $b=c=0,163 \mu\text{m}$  et  $L=2a=0,430 \mu\text{m}$ .

La formule du volume dans le cas d'une ellipse est :

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot abc$$

D'où :

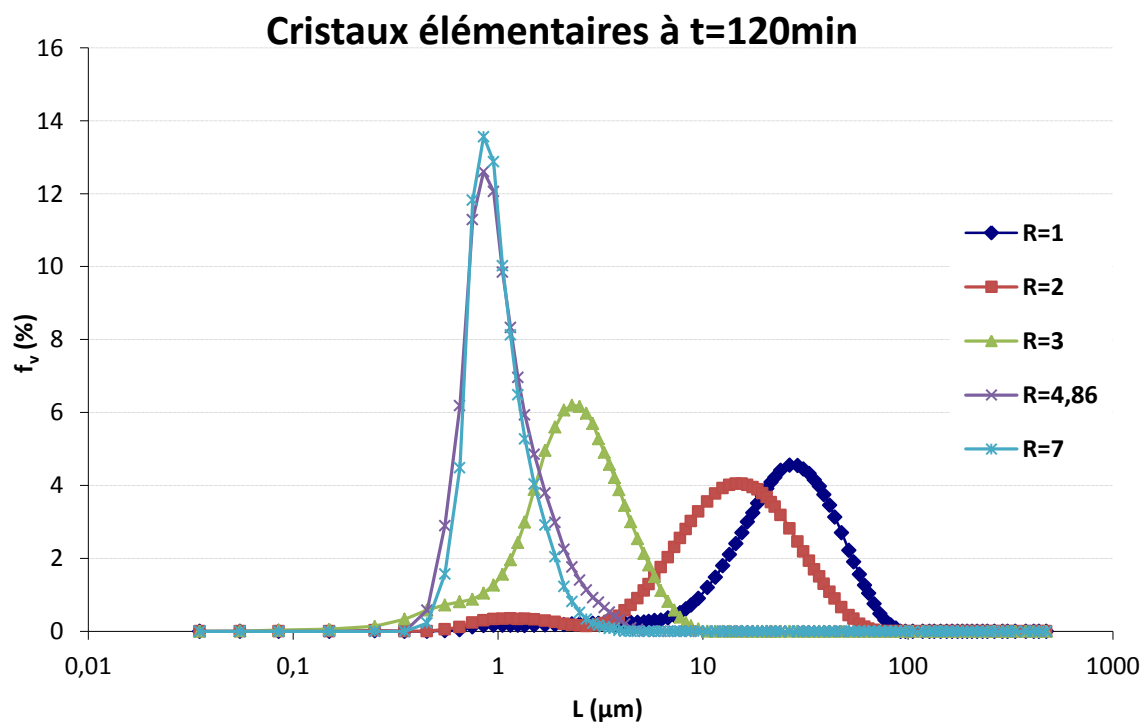
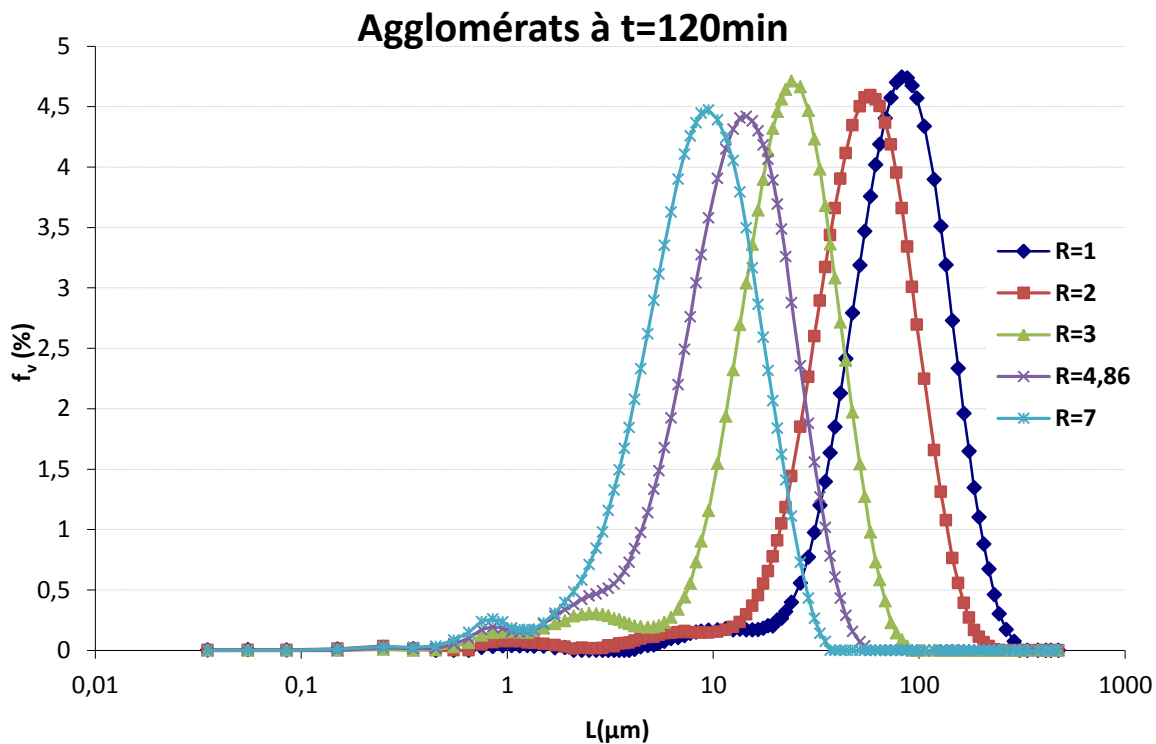
$$\phi_v = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot abc}{L^3} = 0,300$$

- **Tableau récapitulatif des facteurs de forme volumiques utilisés**

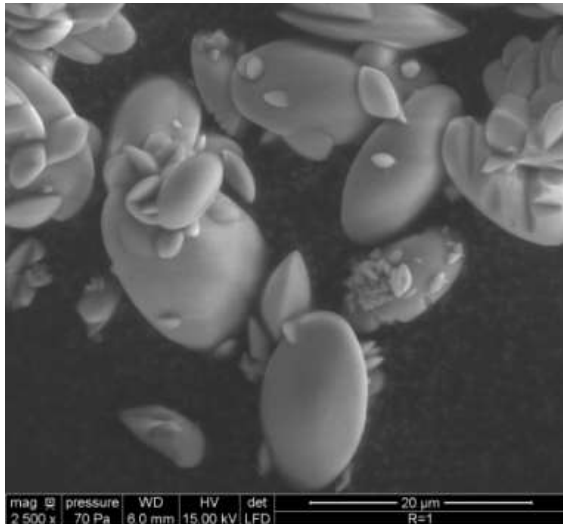
Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de  $\phi_v$  utilisées en fonction de la concentration en solide  $C_c$  mise en œuvre. Pour rappel, le ratio molaire sulfate/baryum  $R$  est constant et égal à 4,86 pour l'ensemble de ces expériences.

Concentration en solide $C_c$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	1	2	2,5	3	4	4,49	5
$\Phi_v (\pm 20\%)$	0,00243	0,0920	0,0920	0,175	0,300	0,300	0,300

## ANNEXE 13 : Analyse granulométrique - Influence du ratio molaire sulfate/baryum R

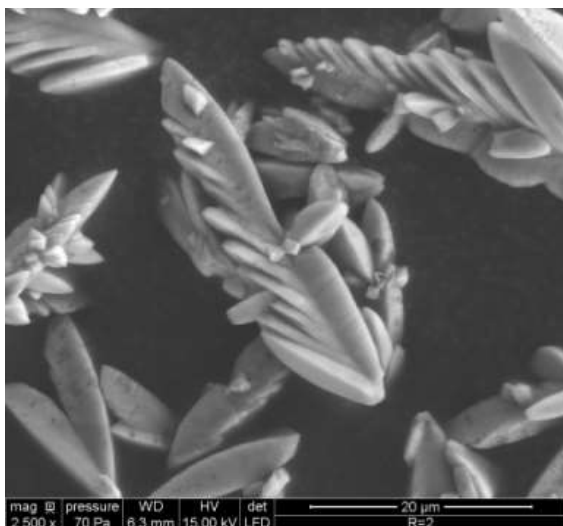


## ANNEXE 14: Photos MEB environnemental - Influence du ratio molaire sulfate/baryum R



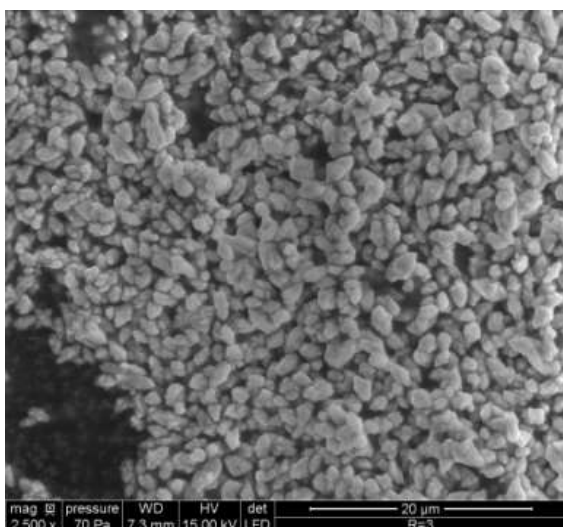
R=1

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}}$  très faible  $< 0,0192 \text{ mol.L}^{-1}$



R=2

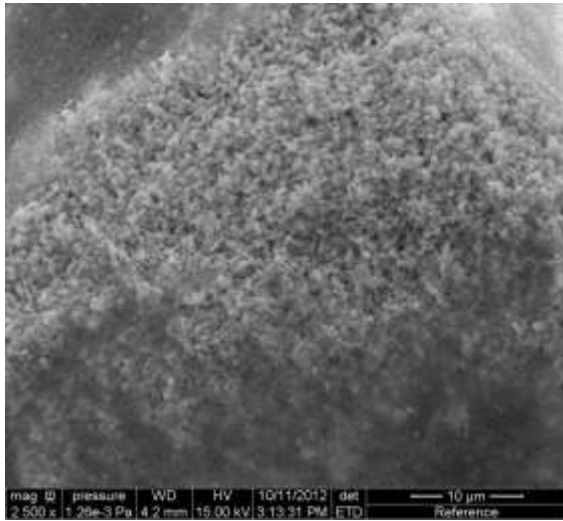
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}} = 0,0192 \text{ mol.L}^{-1}$



R=3

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}} = 0,0385 \text{ mol.L}^{-1}$





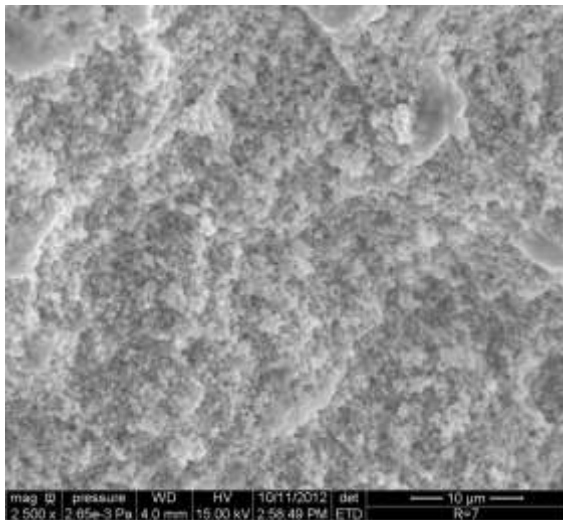
**R=4,86**

**$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}}=0,0742 \text{ mol.L}^{-1}$**

*Echantillon métallisé au carbone*

Les tâches noires sont dues aux traces de nitrate de sodium lorsque l'échantillon est mal rincé.

(Même photo que pour  $C_c=4,49 \text{ g.L}^{-1}$  en Annexe 11 : expérience de référence)



**R=7**

**$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sortie}}=0,115 \text{ mol.L}^{-1}$**

*Echantillon métallisé au carbone*

**Même échelle pour toutes les photos**

## ANNEXE 15 : Calcul des facteurs de forme volumiques $\phi_v$ – Influence du ratio molaire sulfate/baryum R

La formule du facteur de forme volumique est la suivante :

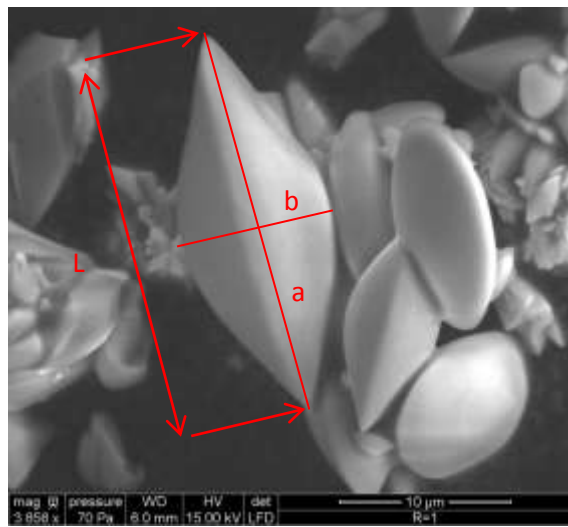
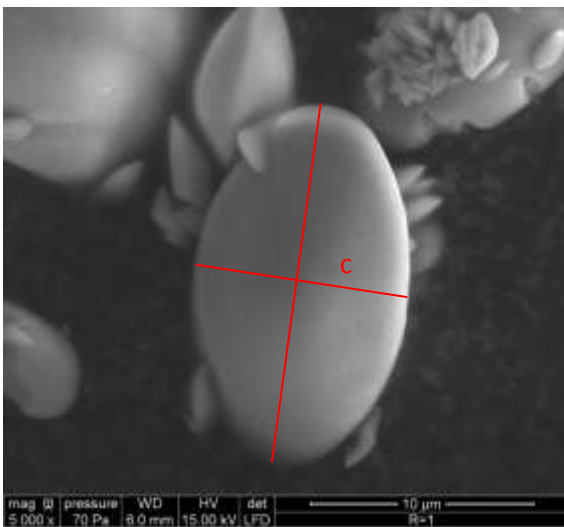
$$\phi_v = \frac{V}{L^3}$$

Où :

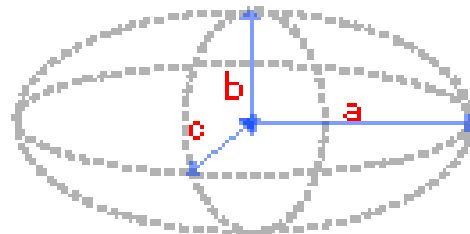
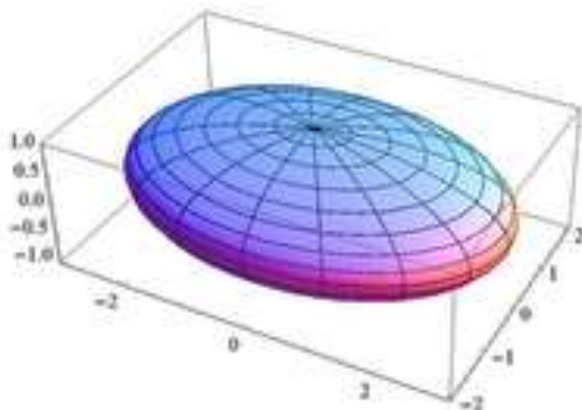
L est la longueur caractéristique de la particule en m (ou  $\mu\text{m}$ ) ;

V est le volume de la particule en  $\text{m}^3$  (ou  $\mu\text{m}^3$ ).

- **R= 1**



Approximation d'une forme ellipsoïde scalène :



Avec  $a=11,54 \mu\text{m}$  ;  $b=4,94 \mu\text{m}$  ;  $c=4,3 \mu\text{m}$  et la longueur caractéristique  $L=2a=23,08 \mu\text{m}$ .

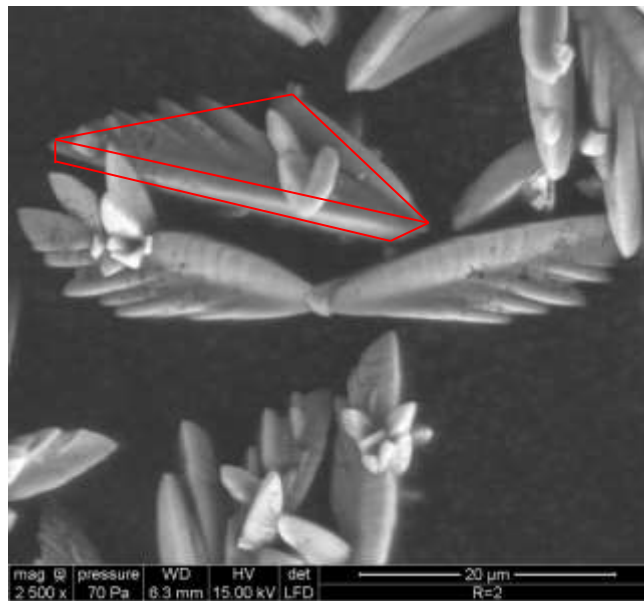
La formule du volume dans le cas d'une ellipse est :  $V = \frac{4}{3} \pi \cdot abc$

L'application numérique donne  $V=1026,81 \mu\text{m}^3$ .

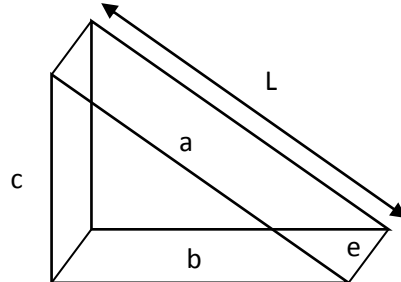
D'où :

$$\phi_V = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot abc}{L^3} = 0,084$$

- **R=2**



La forme choisie qui représente au mieux les particules est la suivante :



Avec  $a=30,35 \mu\text{m}$  ;  $b=15,29 \mu\text{m}$  ;  $c=20 \mu\text{m}$  ;  $e=2,35 \mu\text{m}$  et  $L=a=30,35 \mu\text{m}$ .

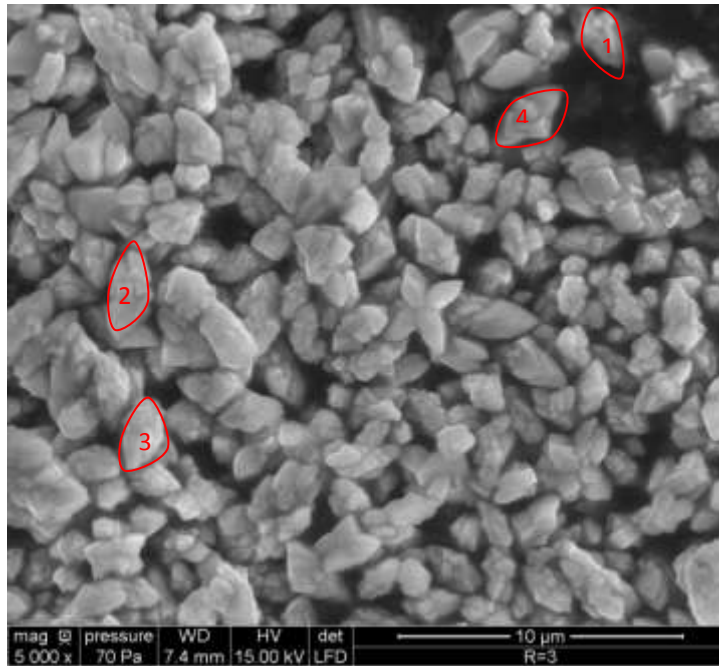
Le volume  $V$  se calcule en considérant une pyramide à base rectangulaire, donc en multipliant l'aire du triangle (de côtés de longueurs  $a$ ,  $b$  et  $c$ ) par la longueur  $e$ .

On obtient :  $V=268,5 \mu\text{m}^3$ .

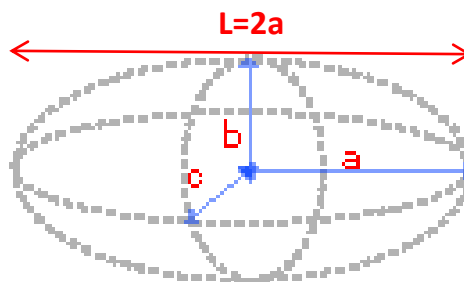
D'où :

$$\phi_V = \frac{V}{L^3} = 9,60 \cdot 10^{-3}$$

- R=3



La forme des particules est approximée par une ellipse afin de prendre en compte l'épaisseur de la particule qui n'apparaît pas sur les photos (comme pour le cas R=1).



La formule du volume dans le cas d'une ellipse est :  $V = \frac{4}{3} \pi \cdot abc$

D'où la formule du facteur de forme volumique :  $\phi_v = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot abc}{L^3}$

Le calcul est effectué pour différentes particules. On obtient alors une valeur moyenne de  $\phi_v$ .

$\phi_v$	<b>0,18</b>	<b>0,11</b>	<b>0,18</b>	<b>0,23</b>
<b>a (μm)</b>	1,41	1,53	1,29	1,59
<b>b=c (μm)</b>	0,82	0,71	0,76	1,06
<b>L=2a (μm)</b>	2,82	3,05	2,58	3,18

D'où :

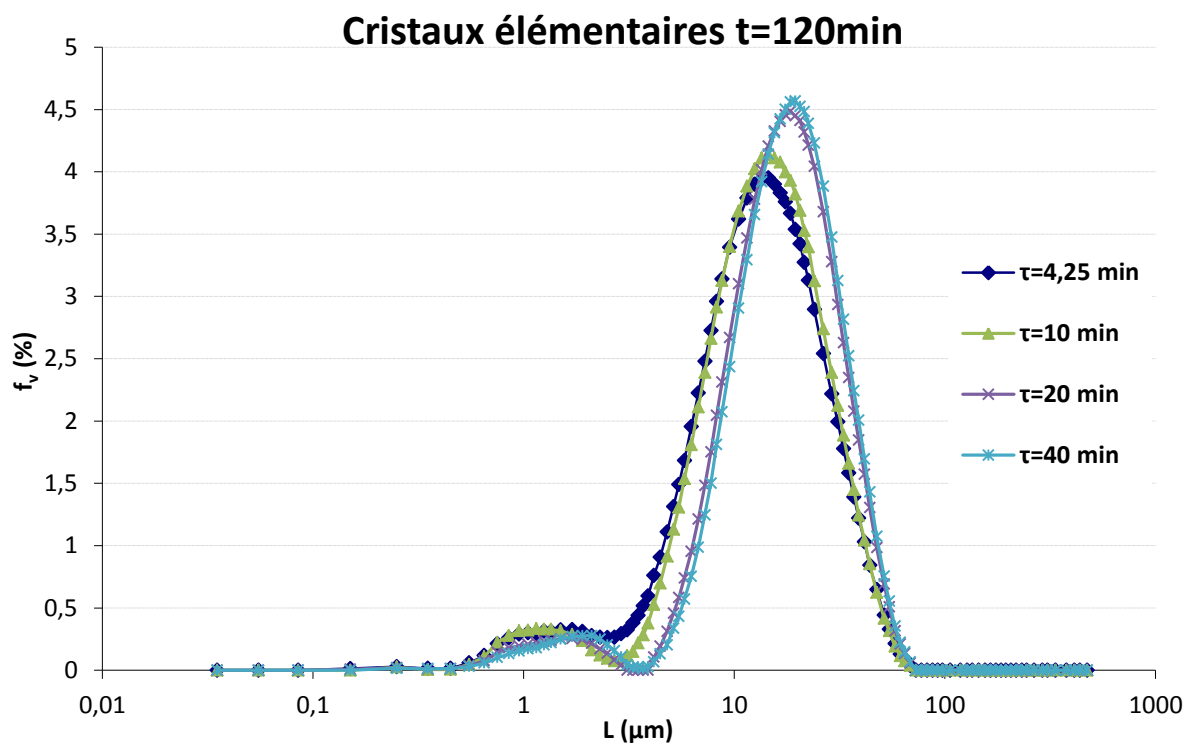
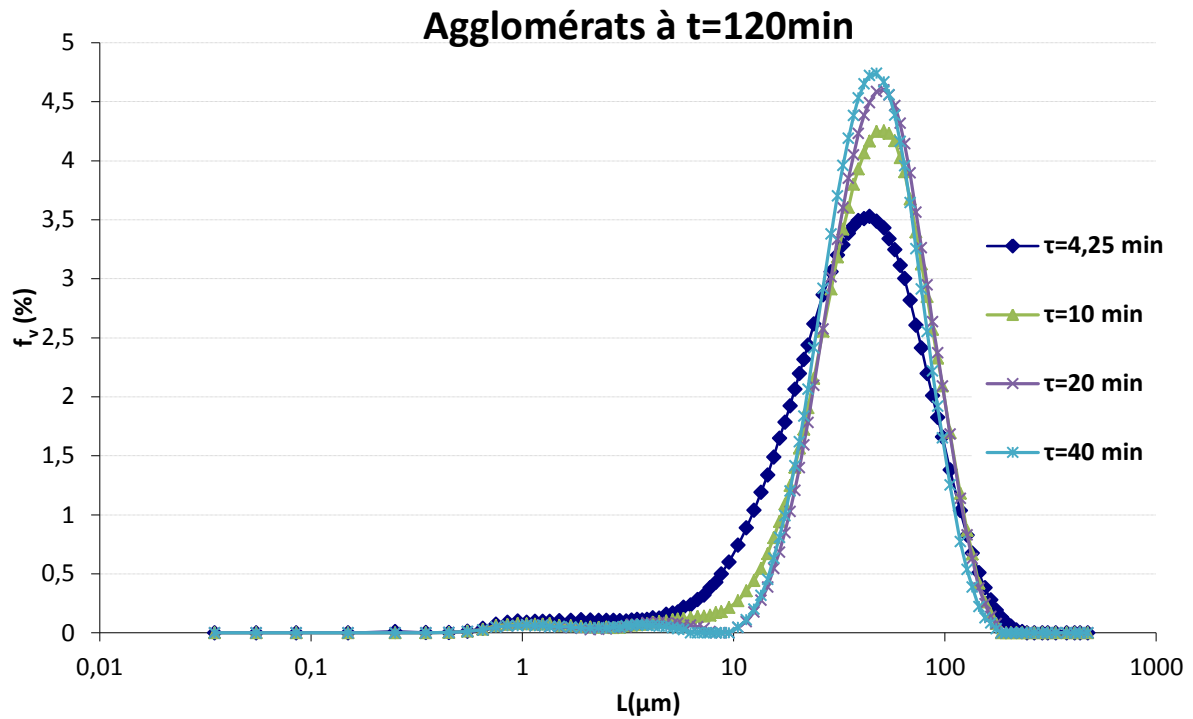
$$\phi_{v,moy} = 0,175$$

- **Tableau récapitulatif des facteurs de forme volumiques utilisés**

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de  $\phi_v$  utilisées en fonction du ratio molaire sulfate/baryum mis en œuvre. Pour rappel, la concentration en sulfate de baryum est constante et égale à  $4,49 \text{ g.L}^{-1}$  pour l'ensemble de ces expériences.

<b>Ratio Molaire R</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4,86</b>	<b>7</b>
<b><math>\Phi_v (\pm 20\%)</math></b>	0,0840	$9,60 \cdot 10^{-3}$	0,175	0,300	0,300

## ANNEXE 16 : Analyse granulométrique - Influence du temps de passage à concentration en sulfate de baryum constante $C_c=1,00 \text{ g.L}^{-1}$





## ANNEXE 18 : Programme simulant le procédé de coprécipitation en réacteur continu classique

```
//MODELISATION EN REACTEUR CONTINU CLASSIQUE : MSMPR
//*****

clear

global phi_v phi_s D Mc rho_c mu rho Ps Np da V L K L43;

//appel des différentes fonctions
exec ('O:\Personnel\modélisation MSCPR\programme réacteur décanteur\interval_echelle_log.sce',-1)
exec ('O:\Personnel\modélisation MSCPR\programme réacteur décanteur\trapeze.sce',-1)

//Paramètres généraux
phi_v=0.032;
phi_s=0.7376;
D=0.94e-9;
Mc=0.23339;
rho_c=4500;
mu=0.9e-3;
rho=1000;
Ps=1.10e-4;
Np=1.5;
da=76e-3; // diamètre du mobile d'agitation
V=2.5e-3; // volume de la partie réacteur

//Paramètres ajustables
tau=[1:100:2700]; //en seconde, on fait varier le temps de passage dans cette simulation
CSO4out=0.0165; //en mol/L en sortie après mélange et réaction : concentration de référence
N=300/60; //en s-1
Cc=1; //en kg/m3 - concentration solide dans le réacteur
//Constante d'adsorption
k=1e5; //constante d'adsorption déterminée dans la thèse de Pacary

//vecteur paramètre pour les figures
if length(tau)>1,
    var=tau(:);
elseif length(N)>1,
    var=N(:);
elseif length(CSO4out)>1,
    var=CSO4out(:);
end;

//préallocations
rN=zeros(length(var),1);
G=zeros(length(var),1);
psi=zeros(length(var),1);
```



```

m0=zeros(length(var),1);
m1=zeros(length(var),1);
m2=zeros(length(var),1);
m3=zeros(length(var),1);
m4=zeros(length(var),1);
m5=zeros(length(var),1);
TsTE_eq=zeros(length(var),1);
TsTE=zeros(length(var),1);
L10=zeros(length(var),1);
L43=zeros(length(var),1);
CVn=zeros(length(var),1);
CVm=zeros(length(var),1);

//calcul du vecteur taille
L=interval_echelle_log(-9,200,-3);
//paramètre du milieu : nombre de points dans chaque décade

//corrélacion semi-empirique d'adsorption avec saturation de surface pour calculer la constante K
K=7.83e28*exp(-14.39/(1+1.40e4*CSO4out^2.83));

rr=1;
compteur=1;
for i=1:length(tau),
    for j=1:length(N),
        for m=1:length(CSO4out),

            //calcul de kd(L)
            de=(6*phi_v/pi)^(1/3).*L(:);
            eps=Np*N(j)^3*da^5/V;
            kd=2+0.52*(de(:).^(4/3)*rho*eps^(1/3)/mu).^(0.52)*(mu/(rho*D))^0.33;
            kd=kd(:)*D./de(:);

            //calcul de la vitesse de croissance
            G(rr)=(Cc/(6*phi_v*rho_c*K*tau(i)^4))^(1/4.5643);

            //calcul de la vitesse de nucléation
            rN(rr)=1.0232e23*G(rr)^1.5643;

            //calcul de la distribution de taille
            for m=1:length(L),
                psi(m)=(rN(rr)/G(rr))*exp(-L(m)/(G(rr)*tau(i)));
            end;

            //calcul des moments
            f1=L(:).*psi(:);
            f2=(L(:).^2).*psi(:);
            f3=(L(:).^3).*psi(:);
            f4=(L(:).^4).*psi(:);
            f5=(L(:).^5).*psi(:);

```

```

m0(rr)=trapeze(L,psi,length(psi));
m1(rr)=trapeze(L,f1,length(f1));
m2(rr)=trapeze(L,f2,length(f2));
m3(rr)=trapeze(L,f3,length(f3));
m4(rr)=trapeze(L,f4,length(f4));
m5(rr)=trapeze(L,f5,length(f5));

//calcul de la taille moyenne, de la vitesse moyenne et des coef de variance en nombre et en masse
L10(rr)=m1(rr)/m0(rr);
L43(rr)=m4(rr)/m3(rr);
CVn(rr)=sqrt(m2(rr)*m0(rr)/(m1(rr)^2-1));
CVm(rr)=sqrt(m5(rr)*m3(rr)/(m4(rr)^2-1));

//calcul du FD
integ1=zeros(length(L),1);
integ2=zeros(length(L),1);
for p=1:length(L),
    integ1(p)=L(p)^2/(1+(3*phi_v*k*G(rr))/(phi_s*kd(p)));
    if p>1,
        integ2(p-1)=trapeze(L,integ1,p)*psi(p);
    end;
end;

//si l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint
TsTE(rr)=1/(1+((3*phi_v*k)*trapeze(L,integ2,length(integ2))));

//si l'adsorption est à l'équilibre
TsTE_eq(rr)=1/(1+(k*phi_v*m3(rr)));
rr=rr+1
end;
end;
end;

if length(tau)>1,
    legende='Temps de passage (en s)';
elseif length(N)>1,
    legende='Vitesse d"agitation (en tr/min)';
    //conversion de N en tr/min
    var(:)=var(:)*60/(2*pi);
elseif length(CSO4out)>1,
    legende='Concentration de sulfate de sortie (en mol/L)'
end;

//Tracé des différentes figures
figure(1);
f1=gcf;
clf();
plot(var,L43,'r-');
xlabel(legende);
ylabel('Taille moyenne L43 (m)');

```

```

figure(2);
f2=gcf;
clf();
plot(var,TsTE,'g',var,TsTE_eq,'m');
xlabel(legende);
ylabel('T/T_E');
legend(['T/T_E réel','T/T_E à équilibre'],2);

figure(3);
f3=gcf;
clf();
//définition vecteur colonne contenant que des 1 pour calcul FD
un=ones(length(TsTE),1)
plot(var,un./TsTE(:),'b-',var,un./TsTE_eq(:),'cya-');
xlabel(legende);
ylabel('FD');
legend(['FD réel','FD à équilibre'],2);

figure(4);
f4=gcf;
clf();
Sr_out=TsTE*1e-4;
plot(var,Sr_out,'b-');
xlabel(legende);
ylabel('Concentration de strontium en sortie (mol/L)');

figure(5);
f5=gcf;
clf();
plot(var,rN,'r-');
xlabel(legende);
ylabel('Vitesse de nucléation (nucléi/m3/s)');

figure(6);
f6=gcf;
clf();
plot(var,G,'b-');
xlabel(legende);
ylabel('Vitesse de croissance (m/s)');

```

## ANNEXE 19 : Détermination des facteurs de forme volumique et surfacique utilisés pour les simulations en réacteur continu classique

Les clichés MEB montrent que pour les expériences réalisées à faible concentration en solide  $C_c=1 \text{ g.L}^{-1}$ , les cristaux sont très allongés. Pour calculer les facteurs de forme volumique et surfacique, on considère la forme suivante :

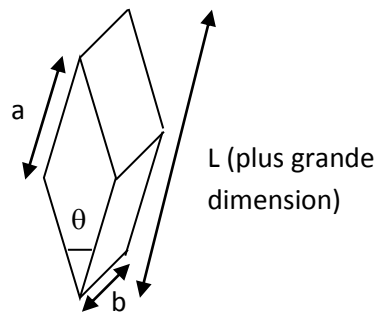


Schéma de la forme des cristaux

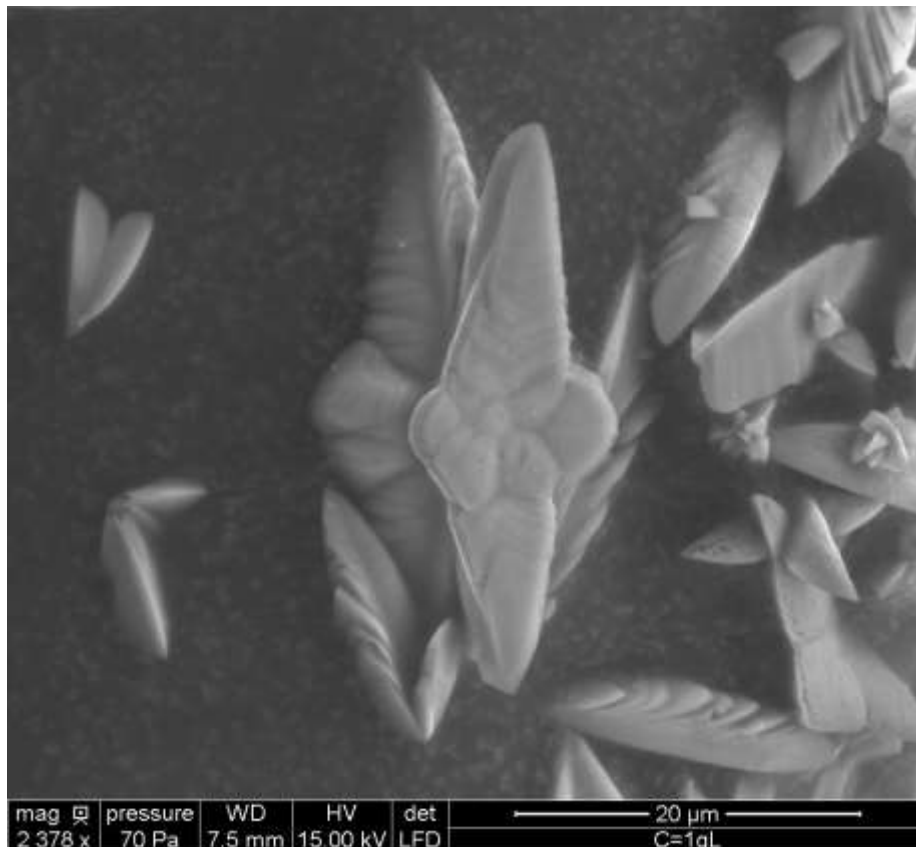


Photo MEB des cristaux obtenus en réacteur continu classique pour  $C_c=1\text{g.L}^{-1}$

Aire de la base (losange) :  $a^2 \cdot \sin \theta$

Volume total du cristal :  $V = a^2 \cdot b \cdot \sin \theta$

Surface totale du cristal :  $S = 2a^2 \cdot \sin \theta + 4a \cdot b$

Taille du cristal :  $L = \sqrt{4 \cdot a^2 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + b^2}$

Posons le rapport de longueur caractéristique :  $\beta = \frac{b}{a}$

D'où :  $a = \frac{L}{\sqrt{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2}}$

Le volume s'exprime en fonction de  $\beta$  :  $V = a^3 \cdot \beta \cdot \sin \theta = \frac{\beta \cdot \sin \theta}{\left(4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2\right)^{3/2}} \cdot L^3$

Donc le facteur de forme volumique s'exprime :  $\phi_v = \frac{V}{L^3} = \frac{\beta \cdot \sin \theta}{\left(4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2\right)^{3/2}}$

De même, la surface totale du cristal s'exprime en fonction de  $\beta$  :

$S = (2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta) \cdot a^2 = \frac{2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta}{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2} \cdot L^2$

Donc le facteur de forme surfacique est donné par :  $\phi_s = \frac{S}{L^2} = \frac{2 \cdot \sin \theta + 4 \cdot \beta}{4 \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} + \beta^2}$

Application numérique d'après la mesure des cristaux à partir des clichés MEB :

$a=21,25 \mu\text{m}$  ;  $b=7,5 \mu\text{m}$  et  $\theta=40^\circ\text{C}$

Donc :

$$\phi_v = 0,032 \text{ et } \phi_s = 0,7376$$

## ANNEXE 20 : Programme simulant le procédé de coprécipitation en réacteur/décanteur continu

```
//MODELISATION EN REACTEUR DECANTEUR CONTINU : MSCPR
```

```
*****
```

```
clear
```

```
global phi_v phi_s D Mc rho_c mu rho Ps Np da V L K L43;
```

```
//appel des différentes fonctions
```

```
exec ('O:\Personnel\modélisation MSCPR\programme réacteur décanteur\interval_echelle_log.sce',-1)
```

```
exec ('O:\Personnel\modélisation MSCPR\programme réacteur décanteur\trapeze.sce',-1)
```

```
//Paramètres généraux
```

```
phi_v=0.3;
```

```
phi_s=2.20;
```

```
D=0.94e-9;
```

```
Mc=0.23339;
```

```
rho_c=4500;
```

```
mu=0.9e-3;
```

```
rho=1000;
```

```
Ps=1.10e-4;
```

```
//Nombre de puissance : Np=0.65 pour le réacteur/décanteur d'après les Techniques de l'ingénieur (article agitation-mélange)
```

```
Np=0.65;
```

```
da=110e-3; // diamètre du mobile d'agitation
```

```
V=2.86e-3; // volume de la partie réacteur
```

```
//Paramètres ajustables
```

```
tau=[1:100:7200]; //en seconde, on fait varier le temps de passage dans cette simulation
```

```
CSO4out=0.0742; //en mol/L en sortie après mélange et réaction : concentration de référence
```

```
N=75/60; //en s-1
```

```
lambda=5.5854e-6*tau^2-2.8532e-2*tau+4.6167e1; //corrélacion pour estimer lambda en fonction de tau
```

```
Cc=lambda*4.49; //en kg/m3 - concentration solide dans le réacteur
```

```
//Constante d'adsorption
```

```
k=1e5; //constante d'adsorption déterminée à partir de la thèse de Pacary et de la distribution de taille expérimentale
```

```
//vecteur paramètre pour les figures
```

```
if length(tau)>1,
```

```
var=tau(:);
```

```
elseif length(N)>1,
```

```
var=N(:);
```

```
elseif length(CSO4out)>1,
```

```
var=CSO4out(:);
```

```
end;
```

```

//préallocations
rN=zeros(length(var),1);
G=zeros(length(var),1);
psi=zeros(length(var),1);
m0=zeros(length(var),1);
m1=zeros(length(var),1);
m2=zeros(length(var),1);
m3=zeros(length(var),1);
m4=zeros(length(var),1);
m5=zeros(length(var),1);
TsTE_eq=zeros(length(var),1);
TsTE=zeros(length(var),1);
L10=zeros(length(var),1);
L43=zeros(length(var),1);
CVn=zeros(length(var),1);
CVm=zeros(length(var),1);

//calcul du vecteur taille
L=interval_echelle_log(-9,200,-3);
//paramètre du milieu : nombre de points dans chaque décade

//corrélation empirique pour calculer la constante K
K=-1.9978e37*CSO4out^2+2.425e36*CSO4out-5.3808e34;

rr=1;
compteur=1;
for i=1:length(tau),
    for j=1:length(N),
        for m=1:length(CSO4out),

            //calcul de kd(L)
            de=(6*phi_v/pi)^(1/3).*L(:);
            eps=Np*N(j)^3*da^5/V;
            kd=2+0.52*(de(:).^(4/3)*rho*eps^(1/3)/mu).^(0.52)*(mu/(rho*D))^0.33;
            kd=kd(:)*D./de(:);

            //calcul de la vitesse de croissance
            G(rr)=(Cc(i)/(6*phi_v*rho_c*K*(lambda(i)*tau(i))^4))^(1/4.976);

            //calcul de la vitesse de nucléation
            rN(rr)=1.26e34*G(rr)^1.976;

            //calcul de la distribution de taille
            for m=1:length(L),
                psi(m)=(rN(rr)/G(rr))*exp(-L(m)/(G(rr)*lambda(i)*tau(i)));
            end;

            //calcul des moments
            f1=L(:).*psi(:);
            f2=(L(:).^2).*psi(:);

```

```

f3=(L(:).^3).*psi(:);
f4=(L(:).^4).*psi(:);
f5=(L(:).^5).*psi(:);

m0(rr)=trapeze(L,psi,length(psi));
m1(rr)=trapeze(L,f1,length(f1));
m2(rr)=trapeze(L,f2,length(f2));
m3(rr)=trapeze(L,f3,length(f3));
m4(rr)=trapeze(L,f4,length(f4));
m5(rr)=trapeze(L,f5,length(f5));

//calcul de la taille moyenne, de la vitesse moyenne et des coef
//de variance en nombre et en masse
L10(rr)=m1(rr)/m0(rr);
L43(rr)=m4(rr)/m3(rr);
CVn(rr)=sqrt(m2(rr)*m0(rr)/(m1(rr)^2-1));
CVm(rr)=sqrt(m5(rr)*m3(rr)/(m4(rr)^2-1));

//calcul du FD
integ1=zeros(length(L),1);
integ2=zeros(length(L),1);
for p=1:length(L),
    integ1(p)=L(p)^2/(1+(3*phi_v*k*G(rr))/(phi_s*kd(p)));
    if p>1,
        integ2(p-1)=trapeze(L,integ1,p)*psi(p);
    end;
end;

//si l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint
TsTE(rr)=1/(1+((3*phi_v*k)/lambda(i))*trapeze(L,integ2,length(integ2)));

//si l'adsorption est à l'équilibre
TsTE_eq(rr)=1/(1+(k*phi_v*m3(rr)/lambda(i)));
rr=rr+1
end;
end;
end;

if length(tau)>1,
    legende='Temps de passage (en s)';
elseif length(N)>1,
    legende='Vitesse d'agitation (en tr/min)';
    //conversion de N en tr/min
    var(:)=var(:)*60/(2*pi);
elseif length(lambda)>1,
    legende='Paramètre de séparation solide-liquide'
elseif length(CSO4out)>1,
    legende='Concentration de sulfate de sortie (en mol/L)'
end;

```



```

//Tracé des différentes figures
figure(1);
f1=gcf;
clf();
plot(var,L43,'r--');
xlabel(legende);
ylabel('Taille moyenne L43 (m)');

figure(2);
f2=gcf;
clf();
plot(var,TsTE,'g',var,TsTE_eq,'m');
xlabel(legende);
ylabel('T/T_E');
legend(['T/T_E réel','T/T_E à équilibre'],2);

figure(3);
f3=gcf;
clf();
//définition vecteur colonne contenant que des 1 pour calcul FD
un=ones(length(TsTE),1)
plot(var,un./TsTE(:),'b-',var,un./TsTE_eq(:),'cya-.');
xlabel(legende);
ylabel('FD');
legend(['FD réel','FD à équilibre'],2);

figure(4);
f4=gcf;
clf();
Sr_out=TsTE*1e-4;
plot(var,Sr_out,'b-');
xlabel(legende);
ylabel('Concentration de strontium en sortie (mol/L)');

figure(5);
f5=gcf;
clf();
plot(var,rN,'r-');
xlabel(legende);
ylabel('Vitesse de nucléation (nucléi/m3/s)');

figure(6);
f6=gcf;
clf();
plot(var,G,'b-');
xlabel(legende);
ylabel('Vitesse de croissance (m/s)');

```

## ANNEXE 21 : Détermination des facteurs de forme volumique et surfacique utilisés pour les simulations en réacteur/décanteur continu

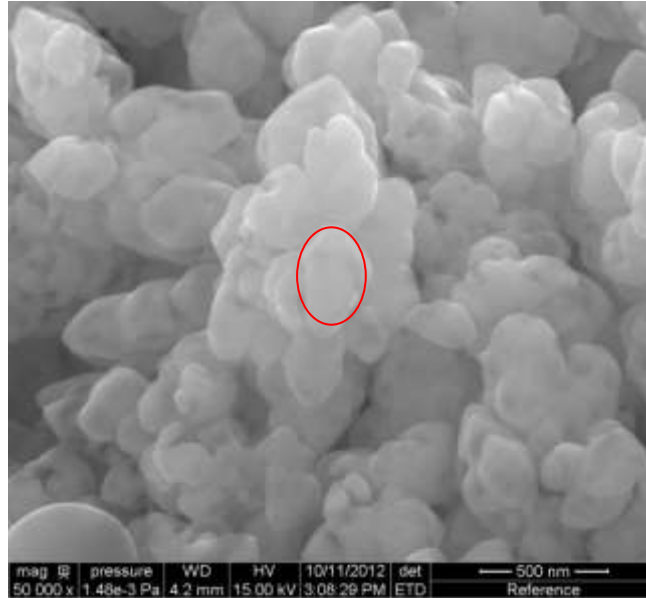
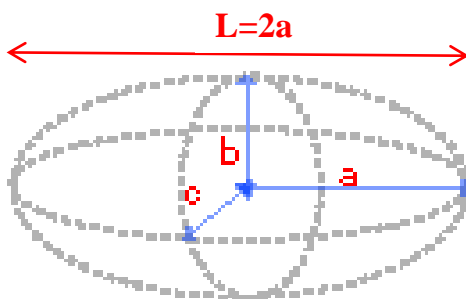


Photo MEB des cristaux obtenus en réacteur/décanteur continu dans les conditions de référence, simulant le procédé industriel de La Hague



La forme de la particule est assimilée à une ellipse.

Avec  $a=0,215 \mu\text{m}$  ;  $b=c=0,163 \mu\text{m}$  et  $L=2a=0,430 \mu\text{m}$ .

La formule du volume dans le cas d'une ellipse est :

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot abc$$

$$\text{D'où : } \phi_v = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot abc}{L^3} = 0,300$$

La formule de la surface dans le cas d'une ellipse est approximée par la formule de Knud Thomsen (avec une erreur inférieure à 1,061 %) :

$$S \approx 4\pi \left( \frac{a^p \cdot b^p + a^p \cdot c^p + b^p \cdot c^p}{3} \right)^{1/p} \text{ avec } p=1,6075$$

$$\text{D'où : } \phi_s = \frac{S}{L^2} = 2,20$$

## ANNEXE 22 : Dimensions du réacteur/décanteur continu et du dispositif d'agitation

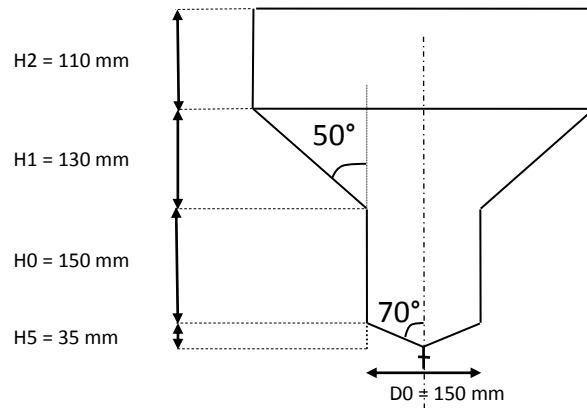


Schéma et dimensions du réacteur/décanteur continu

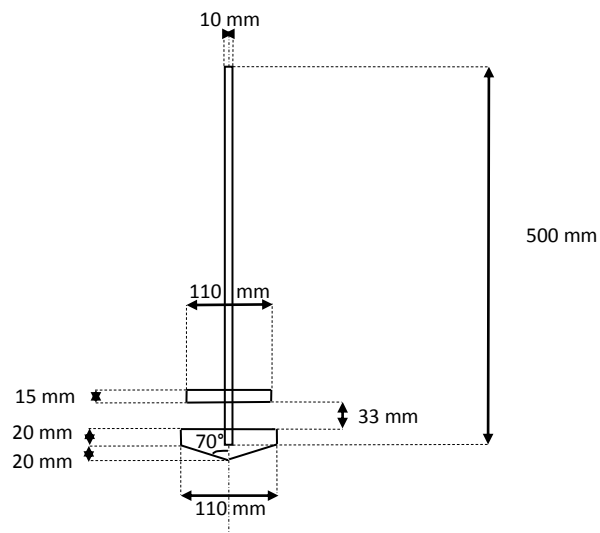


Schéma et dimensions du dispositif d'agitation

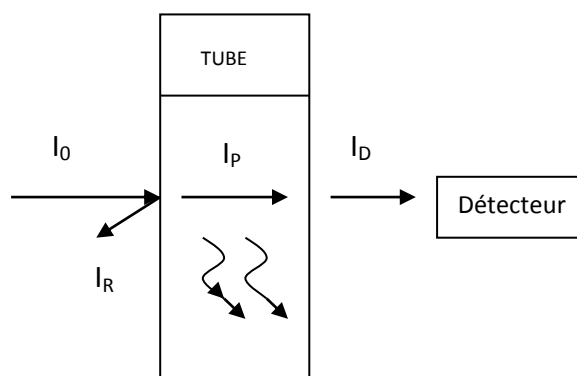
## ANNEXE 23 : Principe de fonctionnement du Turbiscan

Le Turbiscan permet de caractériser la turbidité d'un milieu par mesure de la transmission, exprimée en %.

Le principe de fonctionnement du Turbiscan repose sur :

- l'émission d'un rayon lumineux incident par une source lumineuse à travers un tube en verre contenant la suspension à analyser ;
- la mesure du rayon lumineux diffracté par l'échantillon ayant traversé le tube.

Les fréquences différentes entre la lumière incidente ( $I_0$ ) et la lumière récupérée ( $I_D$ ) permettent de déterminer la lumière réfractée par l'échantillon ( $I_R$ ), exprimée en % de lumière émise.



La transmission  $T$  se calcule en % par le rapport  $T = \frac{I_D}{I_0} \times 100$ .

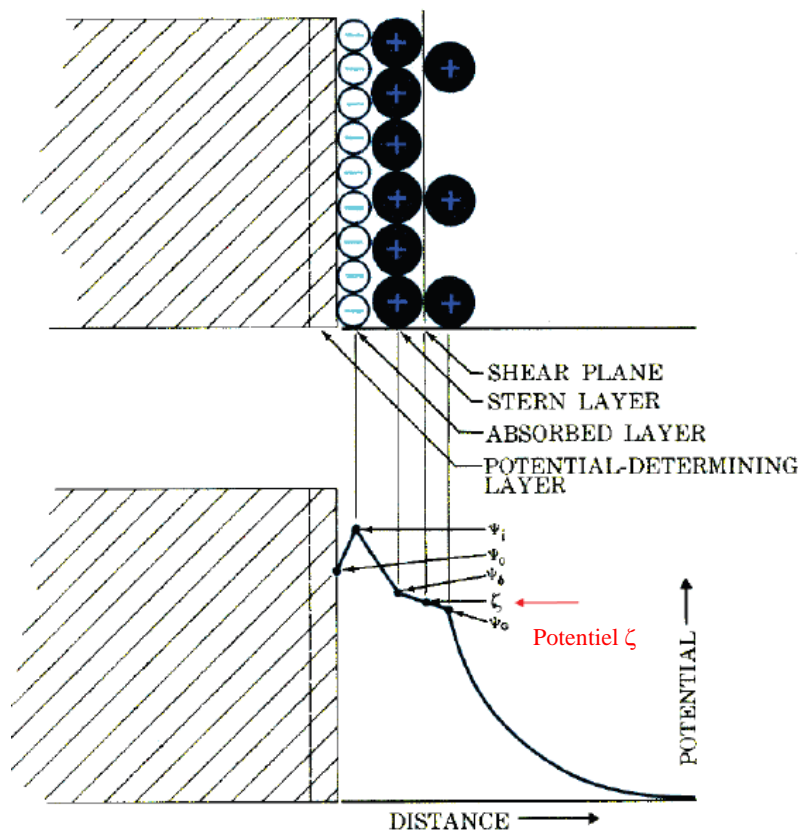
Ainsi, pour de l'eau tout à fait limpide, la transmission avoisinera 90%. Pour une boue opaque, elle tendra vers 0%. Concernant nos essais expérimentaux, la transmission de l'eau pure (eau MilliQ) est de 90% alors qu'une solution de  $\text{NaNO}_3$  0,5M présente une transmission de 85%.

Une mesure de la transmission à une hauteur donnée peut être effectuée (position fixe). Cela permet de caractériser la turbidité du milieu.

L'appareil peut également réaliser un balayage sur toute la hauteur du tube (scan). Cela permet de mesurer la transmission par intervalles de  $40 \mu\text{m}$ , et d'établir un graphique donnant la transmission en fonction de la hauteur de tube considérée. Une série de mesures successives peut être programmée, afin d'obtenir une série de courbes de transmission sur un même graphique et d'intégrer par rapport au facteur temps. La variation de ces courbes permet ensuite de déduire la cinétique de sédimentation d'un échantillon.

## ANNEXE 24 : Mesure du potentiel Zêta

Le potentiel Zêta (potentiel  $\zeta$ ) représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. Il dépend des charges en surface (et donc du pH), mais aussi de la concentration en ions dans le milieu. Il est défini comme étant le potentiel électrique mesuré au « plan de cisaillement », entre les couches d'hydratation structurées à la surface des particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées, c'est-à-dire la zone au-delà de laquelle les molécules d'eau ne sont plus entraînées conjointement au déplacement d'une particule. La notion de potentiel Zêta est illustrée sur la figure suivante.



### Couches d'hydratation à proximité d'une surface chargée et notion de potentiel $\zeta$

L'appareil utilisé pour mesurer le potentiel  $\zeta$  d'une solution est un Zetasizer Nano ZS fabriqué par Malvern Instruments. Le principe de mesure consiste à imposer une tension aux bornes de la cellule de mesure contenant un certain volume de fluide, ce qui va induire un mouvement des particules.

Par une méthode de diffusion dynamique de la lumière, le mouvement de ces particules est alors analysé. On peut ainsi en déduire leur charge au « plan de cisaillement », c'est-à-dire la valeur du potentiel  $\zeta$ .

De façon générale, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder à la taille de particules en suspension dans un liquide. Lorsque la lumière d'un laser atteint des petites particules dans une microcuvette (cellule de mesure), la lumière diffuse dans toutes les directions. Ce phénomène est principalement de la diffusion de Rayleigh, diffusion élastique où les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée. On peut mesurer l'intensité de la lumière diffusée par les particules à un angle fixe (90° typiquement) au cours du temps. Cette dépendance par rapport au temps vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement Brownien à cause de l'agitation thermique. La distance entre diffuseurs (concentration locale) change ainsi sans cesse. Il en résulte des interférences, et l'intensité totale mesurée contient des informations sur la vitesse de mouvement des particules : l'intensité diffusée par des grosses particules (moins mobiles) varie moins vite au cours du temps que pour des petites particules. A partir de ces fluctuations d'intensité, la distribution de taille des particules peut être déduite.

Le Zetasizer permet ces deux types de mesure : distribution de taille des particules et potentiel  $\zeta$ . Une photo de l'appareil est présentée ci-dessous, ainsi qu'une cellule de mesure. Les mesures de potentiel  $\zeta$  sont effectuées à température constante de 25°C. Plusieurs mesures successives sont systématiquement effectuées afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus. La longueur d'onde de la lumière laser utilisée (633 nm dans notre cas) est adaptée à des tailles de particules comprises entre une dizaine de nanomètres et une dizaine de microns.



Zetasizer (à gauche) et cellule de mesure (à droite)

## ANNEXE 25 : Programme Scilab permettant une comparaison semi-qualitative des différents procédés : fermé, continu classique et réacteur/décanteur continu

```

//MODELISATION DE LA SORPTION DU CESIUM PAR LE PPFenI
//*****

clear

global K CA tad;

//Paramètres généraux
K=1213; //constante de Langmuir déterminée pour STE3 100% en m3/kg
CA=0.5; //concentration en adsorbant PPFenI dans le réacteur en g/L
CA0=30; //concentration initiale de la suspension de PPFenI type La Hague en g/L
tad=2; //constante de temps d'adsorption, déterminée avec la cinétique de sorption en minutes

//Paramètres ajustables
t=[0:1:120]; //on fait varier le temps en minutes
lambda=20;
alpha=0.017;

//vecteur paramètre pour les figures
if length(t)>1,
    var=t(:);
elseif length(lambda)>1,
    var=lambda(:);
elseif length(alpha)>1,
    var=alpha(:);
end;

//préallocations
FDbatch=zeros(length(var),1);
FDcontinu=zeros(length(var),1);
FDmscpr=zeros(length(var),1);

rr=1;
compteur=1;
for i=1:length(t),
    for j=1:length(lambda),

        //équation du facteur de décontamination en batch
        FDbatch(rr)=(1+K*CA)/(1+K*CA*exp(-(1+K*CA)*t(i)./tad))

        //équation du facteur de décontamination en réacteur continu classique
        //on considère t=tau pour faire une comparaison qualitative des procédés
        FDcontinu(rr)=(1+alpha).*(1+t(i)./tad*(1+alpha/(1+alpha)*K*CA0))/(1+t(i)./tad)
    end
end

```

```

//équation du facteur de décontamination en réacteur/décanteur continu
FDmscpr(rr)=(1+alpha).*(1+t(i)./tad*lambda(j).*(1+alpha/(1+alpha)*K*CA0))/(1+lambda(j).*t(i)/tad)

    rr=rr+1
end;
end;

if length(t)>1,
    legende='Temps (en minutes) - Temps de passage (en minutes)';
elseif length(lambda)>1,
    legende='Paramètre de séparation solide-liquide (-)';
elseif length(alpha)>1,
    legende='Alpha=Q2/Q1 (-)';
end;

//Tracé des différentes figures

figure(1);
f1=gcf;
clf();
plot2d(var,[FDbatch(:),FDcontinu(:),FDmscpr(:)])
xlabel(legende);
ylabel(['FD Césium (-)']);

figure(2);
f2=gcf;
clf();
plot(var,FDcontinu(:),'r');
xlabel(legende);
ylabel('FD Continu (-)');

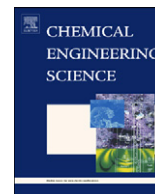
figure(3);
f3=gcf;
clf();
plot(var,FDmscpr(:),'c');
xlabel(legende);
ylabel('FD Réacteur/Décanteur');

```



# **PUBLICATION**





## Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes

J. Flouret<sup>a,\*</sup>, Y. Barré<sup>a</sup>, H. Muhr<sup>b</sup>, E. Plasari<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA-Marcoule, DEN, DTCD/SPDE/Laboratoire des Procédés Avancés de Décontamination, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

<sup>b</sup> Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques-INPL, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés-CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 September 2011

Received in revised form

16 December 2011

Accepted 25 January 2012

Available online 4 February 2012

#### Keywords:

Coprecipitation

Design

Reactor/classifier

Decontamination

Strontium

Barium sulfate

### ABSTRACT

In the nuclear industry, important volumes of liquid wastes have to be treated to reduce their contents in radioactive contaminants. The coprecipitation is the method mostly applied to perform decontamination of liquid wastes which cannot be concentrated by evaporation. Two operating modes are typically used for an industrial scale treatment by coprecipitation: the continuous and the semi-batch process. It was proved experimentally and theoretically that the semi-batch reactor ensures decontamination efficiency much higher than the continuous stirred tank reactor. An innovative reactor with an infinite recycling ratio is therefore designed to optimize the continuous treatment: the reactor/classifier reaches the same efficiency decontamination as the semi-batch process and represents an efficient device for the coprecipitation process intensification. Hereafter is presented this new coprecipitation reactor and its experimental application to a concrete case of nuclear decontamination. Modelling of this process is totally new: it validates experimental results and also presents theoretical equations to predict decontamination efficiency.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

A wide variety of radioactive liquids is produced by the nuclear industry. Most of these effluents require treatment to reduce their content of radioactive contaminants to levels authorised for disposal. To treat these contaminated streams, different processes can be used (Carley-Macaulay et al., 1981) with degree of efficiency depending on the characteristics of waste streams. The processes using solid precipitates for the removal of radioactive elements are the most versatile (IAEA, 1994) and can be divided into two groups. When the solid precipitate is directly introduced in the effluent, that is an adsorption process, and when it is formed in situ, that is a coprecipitation process.

The coprecipitation treatment has been chosen for many years to perform decontamination of liquid wastes which cannot be concentrated by evaporation. It is especially used in the reprocessing plant of La Hague and in nuclear research centres of CEA (Commissariat à l'Energie Atomique). Currently, it remains the most widely used technique for two main reasons. First, the waste solutions present a very complex composition and a high ionic strength making the use of other methods (ion-exchange, membrane processes, electrodialysis...) very uncertain. In these cases, only the coprecipitation process

allows to separate and recover with efficiency the radioactive compounds from wastes before discharging. Second, the main interest of coprecipitation is to perform a transfer of radioactive contaminants from a liquid phase to a solid phase easily separable and storable. This step is crucial in the management of nuclear wastes. The coprecipitation is therefore a robust and inexpensive process for the treatment of important volumes of low and intermediate radioactive level liquid wastes. Industrially, this process is easily implemented but usually needs a very large reactor volume.

In the industrial plants, significant quantities (2–20 g/L) of barium sulfate are precipitated to decontaminate liquid nuclear effluents containing radioactive strontium traces (isotope <sup>90</sup>Sr). Based on this industrial application, the experimental model chosen for this study is the coprecipitation of strontium with barium sulfate. This adsorbent is chosen because not only it is used to perform strontium decontamination in the nuclear industry, but it is also a compound deeply studied, often used as a model substance for precipitation studies.

Two kinds of process are typically used for an industrial scale treatment by coprecipitation:

- the continuous process where the effluent passes through a series of stirred tank reactors in which reagents are successively added,
- the semi-batch process where reagents are successively added to a given volume of effluent.

\* Corresponding author. Tel.: +33 466397407.

E-mail address: [julie.flouret@cea.fr](mailto:julie.flouret@cea.fr) (J. Flouret).

Pacary et al. (2008) developed a model to compare these reactors under the same operating conditions and proved that the best configuration to carry out the decontamination process is the semi-batch stirred tank reactor. This coprecipitation model was also validated with experiments (Pacary et al., 2010) and can be used to predict the strontium decontamination factor of nuclear waste solutions in a continuous stirred tank reactor (CSTR). Furthermore, using a CSTR with recycling of sludge, it was experimentally and theoretically proved that the decontamination rate increases significantly when increasing the solid concentration in the reactor (Pacary, 2008a). Based on this result, an innovative reactor with an infinite recycling ratio is designed to optimize the continuous process: it is a reactor/classifier or MSCPR (Mixed Suspension Classified Product Removal) reactor which is patent pending (Pacary et al., 2008b). This kind of reactor was used by Pastor et al. (2008) in the case of the struvite precipitation process to remove phosphorus from waste water. In our study, the purpose of the reactor/classifier is to optimize the coprecipitation continuous process by achieving the following objectives: maximize the decontamination efficiency, minimize the volume of sludge generated by the process, and reduce the treatment cost by decreasing the installation size.

## 2. Experimental

### 2.1. Experimental set up

The pilot-scale reactor/classifier is presented in Fig. 1. The apparatus of a total volume of 20 L is a multifunctional reactor composed of two different zones:

- a perfectly mixed precipitation zone: the bottom part is a stirred and baffled reactor where the effluent and the barium nitrate solution are introduced,
- a classifier: the settling zone in the top of the reactor has a larger diameter to perform the liquid–solid separation.

This innovative process is used for the first time to remove radioactive strontium from liquid nuclear wastes. The effluent containing sulfate ions and the barium nitrate solution are injected in the reaction zone where strontium and barium coprecipitate as sulfates. Indeed, the concentration of strontium is extremely low, so it cannot independently precipitate as strontium sulfate. On the contrary, during the precipitation of

barium sulfate, strontium coprecipitates due to an adsorption phenomenon on the surface of barium sulfate which is continuously renewed by crystal growth (Pacary, 2008a).

The produced solid phase is returned into the reaction zone by the classifier and goes out slowly from the reactor bottom with a residence time much higher than the liquid phase. This creates both a high concentration of solid phase in the reaction zone and a high efficiency of decontamination.

### 2.2. Material and methods

Liquid nuclear effluents often contain a high concentration of soluble salts (10–100 g/L), particularly sodium nitrate. Taking this consideration into account, the experimental conditions can be fixed and are similar to those used by Pacary et al. (2010) since the nuclear application is exactly the same. The decontamination experiments are carried out by mixing two different solutions: a simulated effluent containing 0.5 mol/L of sodium nitrate, 0.1 mol/L of sodium sulfate and  $1.14 \times 10^{-4}$  mol/L of strontium nitrate (corresponding to 10 mg/L of  $\text{Sr}^{2+}$  ions), and a reactive solution containing 0.29 mol/L of barium nitrate. Barium nitrate, strontium nitrate, sodium sulfate and sodium nitrate, all analytical grade (Prolabo, France), and demineralised water are used to prepare the aqueous solutions.

The laboratory conditions simulate the industrial conditions of the reprocessing plant of La Hague, regarding the residence time and feed conditions. The same residence time is considered:  $\tau = V/Q = 10$  min, where  $V$  is only the precipitation zone volume (not the settling zone one) and  $Q$  is the total treatment flow rate. The total treatment flow rate is  $Q = 17$  L/h, with an effluent flow rate of 16 L/h and a reactive flow rate of 1 L/h. The solutions are continuously added in the reactor at these flow rates such as the non-stoichiometric ratio  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$  after mixing corresponds to 4.9. Coprecipitation experiments are performed at room temperature in the reactor/classifier stirred by a device composed of two blade stages. The stirring speed is fixed to 75 rpm, corresponding to a compromise between a good mix and a satisfactory liquid–solid separation. Experiments are conducted during a complete day (around twenty four hours) in order to reach the continuous steady state. During the experiments, samples of suspension are regularly taken from the reactor to be analysed. A particle size analysis with a Malvern Mastersizer 2000 is realised to determine the particle size distribution of aggregates and elementary crystals after 10 min of ultrasounds in the analysis tank. The specific power input of the ultrasound treatment is 35 W. For this particle size analysis, the samples are neither filtered nor dried, but only diluted in a solution saturated in barium sulfate with the same ionic strength as in the reactor/classifier. A scanning electron microscopy (SEM, Leo 435Vpi) is also realised to determine morphology of crystals and aggregates. For the SEM analysis, the samples are filtered with a 0.2  $\mu\text{m}$  pore filter, washed and dried. Moreover, other samples of suspension are directly filtered with a 0.2  $\mu\text{m}$  pore filter and the residual strontium concentration is measured in the filtrate by ICP-MS. An analysis ICP-MS is also realised on samples without filtration step.

### 2.3. Results and discussion

#### 2.3.1. Particle size distribution and morphology

Fig. 2 represents the particle size distribution measured with and without ultrasounds. This graph indicates that the elementary particles are agglomerated in the reactor/classifier, since the particle size analysis give different results with the ultrasound treatment. The mean diameter  $L_{43}$  of the agglomerates is 13  $\mu\text{m}$  whereas the elementary crystals present a mean diameter  $L_{43} = 3$   $\mu\text{m}$ . The agglomeration in the reactor/classifier is strongly favoured by the high ionic strength due to sodium nitrate and the

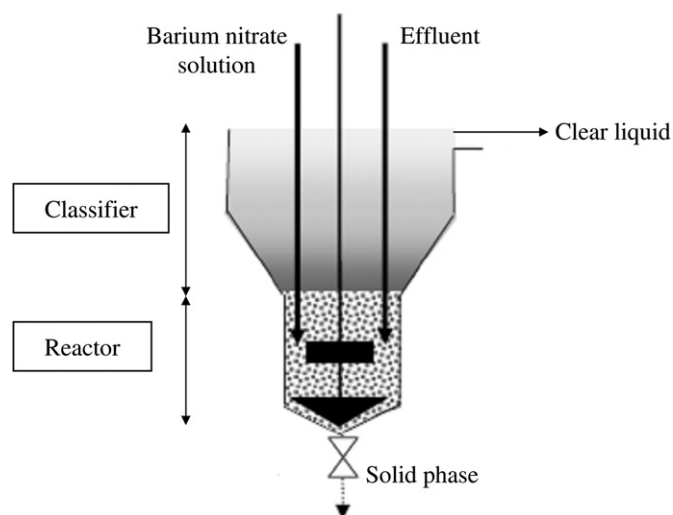


Fig. 1. Schematic presentation of the reactor/classifier.

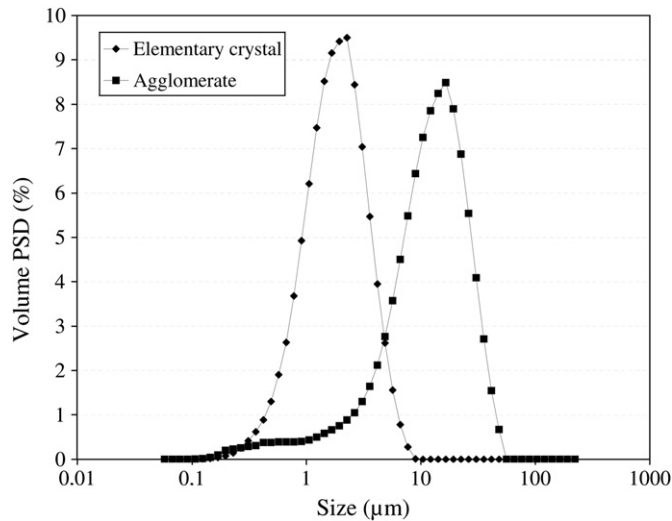


Fig. 2. Particle size distribution of agglomerates and monocrystals.



Fig. 3. SEM image of precipitated particles in the reactor/classifier.

excess of sulfate ions. The mean size of both particles (agglomerate and crystal) does not vary a lot during experiment time: agglomerates mean size varies between 12 and 14  $\mu\text{m}$ , crystals mean size oscillates between 2.5 and 4.5  $\mu\text{m}$ .

The SEM image (Fig. 3) showing the crystals obtained during experiments proves that the crystals form “loose agglomerate”. This means that all monocrystals are in contact with the fluid and can independently grow, as they would be free. Moreover, SEM image and particle size analysis after the ultrasound treatment demonstrate that there are no crystalline bridges between the monocrystals.

### 2.3.2. Decontamination factor

The decontamination efficiency is quantified by the decontamination factor ( $DF$ ), which is the parameter commonly used in the nuclear field. It is expressed by the expression below:

$$DF = \frac{T_E}{T} = \frac{[Sr^{2+}]_E}{[Sr^{2+}]} \quad (1)$$

where  $T_E$  and  $T$  are, respectively the inlet and outlet concentrations of strontium in the clear liquid phase. In the nuclear

industry, a decontamination factor  $DF=100$  is very satisfying and generally intended.

The evolution of the decontamination factor ( $DF$ ) with time is presented in Fig. 4. Two different curves are obtained corresponding to samples filtered or not. The strontium decontamination factor reaches 275 after filtration step whereas it only reaches 50 when the samples are not filtered. This difference is due to the presence of fines in the supernatant, hence a total strontium concentration higher in the samples not filtered and worse decontamination efficiency. The reactor/classifier ensures a good liquid–solid separation, but not sufficient to maximize the decontamination efficiency without filtration step. So, these results between  $DF$  with or without filtration prove that the filtration step is really crucial in the coprecipitation process and has to be coupled with the reactor/classifier for an industrial decontamination treatment.

### 2.3.3. Comparison with the continuous process without classification

In this part, the reactor/classifier (MSCPR) is compared with the CSTR also called Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR). The indices 1 and 2, respectively correspond to the MSMPR and MSCPR reactors.

Table 1 compares the mean size of crystals and the  $\text{BaSO}_4$  solid concentration obtained experimentally in both reactors. Crystals produced in the reactor/classifier are coarser than those obtained in the continuous process without classification. In addition, the final solid concentration in the MSCPR is 20 times higher than in the MSMPR.

Fig. 5 compares the decontamination factor obtained at the outlet of the MSMPR and MSCPR reactors after filtration of the liquid phase. This graph shows that both continuous processes present the same evolution of  $DF$ : a slow transient state is observed before reaching a continuous steady state. Fig. 5 also proves the interest of reactor/classifier to maximize the decontamination efficiency of the coprecipitation process. Indeed, the

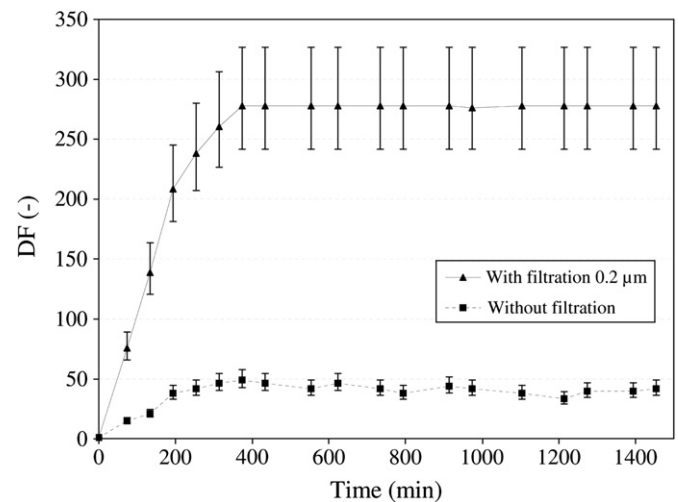


Fig. 4. Comparison between decontamination factor with and without filtration as a function of experimental time.

Table 1

Mean crystals size and solid concentration in the MSMPR and MSCPR at steady state.

	MSMPR	MSCPR
Mean size of crystals	$L_{43,1} = 1.3 \mu\text{m}$	$L_{43,2} = 3 \mu\text{m}$
Maximal solid concentration	$C_{C,1} = 5 \text{ g/L}$	$C_{C,2} = 100 \text{ g/L}$

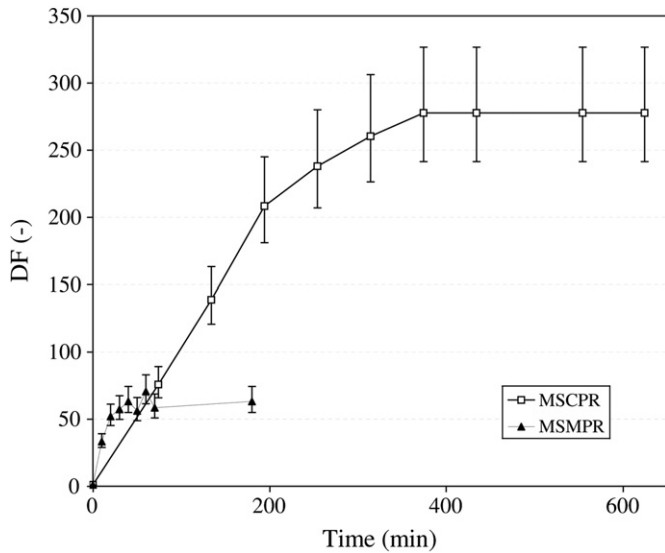


Fig. 5. Decontamination factor obtained with MSMPR and MSCPR running with the same mean residence time values.

MSCPR reactor reaches decontamination efficiency around five times higher than the MSMPR reactor. Here, we can also note that in the continuous reactor/classifier, the maximal decontamination factor  $DF=275$  is the same as in the semi-batch stirred tank reactor of Pacary (2008a).

### 3. Process modelling and discussion

The distribution of a trace ion between an aqueous solution and a solid phase was first described by the geochemists (Doerner and Hoskins, 1925; McIntire, 1963) with the notion of partitioning coefficients, but these parameters are empirical and characteristic to a specified system. Thermodynamic and kinetic models were also proposed to describe the coprecipitation of radium with barite (Zhu, 2004) and for other precipitate such as calcite (Curti, 1999). These models consider aqueous speciation and complexation, thermodynamics properties of solids and solids solutions, but do not take into account the mechanisms of precipitation. That is why Pacary et al. (2008) developed a new model of coprecipitation by adsorption in two classic kinds of reactor: the continuous stirred tank reactor and the semi-batch stirred tank reactor. Using the same theoretical assumptions and concepts as Pacary et al. (2008), the modelling of the reactor/classifier process is totally new and will be presented in this chapter. Based on the population balance, the theoretical expressions of particle size distributions, mean sizes of crystals and solid concentrations will be determined (see Section 3.1.). We will also demonstrate that this innovative reactor can intensify the coprecipitation process (see Section 3.2.). Finally, we will explain why the reactor/classifier achieves a very high decontamination efficiency compared to the classic MSMPR used today in the nuclear industry (see Section 3.3.).

Fig. 6 presents the installation scheme of the reactor/classifier with the different flow rates. The feed rate  $Q$  is divided into two streams, the withdrawal rate of slurry  $q$  and the withdrawal rate of clear liquid phase  $Q-q$ . The quantity  $\Psi_S(L)$  is the population density of the solid phase in and at the outlet of the reactor, in the slurry. The reactor volume  $V$  (only the precipitation zone) is linked to the mean residence time  $\tau$  by the following relation:  $\tau = V/Q$ . Liquid–solid separation efficiency depends on the ratio  $\lambda$  defined by  $\lambda = Q/q$ .

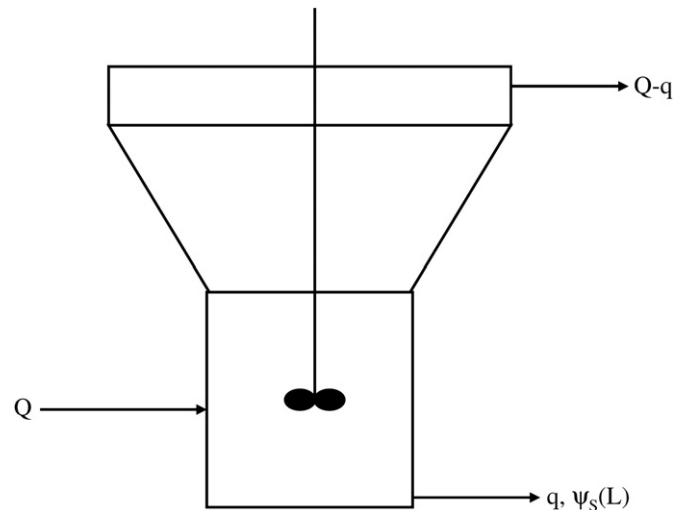


Fig. 6. Installation scheme of the coprecipitation process with solid classification.

#### 3.1. Particle size distribution

In all this work, the population balance are written assuming that the reactor is a perfectly stirred tank functioning at steady state, the agglomeration and the breakage are negligible (as noted in Section 2.3.1, the agglomerates in this study are “loose”, which means that all monocrystals are in contact with the fluid and can independently grow as they would be free), the crystal growth rate  $G$  does not depend on the size of particles  $L$  and the size of nuclei is negligible compared to the particle size. Under these assumptions, the population balance of the fraction sizing from  $L$  to  $L+dL$  is:

$$r_N V \delta(L) dL = d[G V \Psi_S(L)] + q \Psi_S(L) dL \quad (2)$$

where  $r_N$  is the nucleation rate and  $\delta(L)$  is the delta-function of Dirac.

From balance Eq. (2) and knowing that all particles are produced in the reactor by nucleation, the following differential equation can be obtained:

$$G \frac{d\Psi_S(L)}{dL} + \frac{\Psi_S(L)}{\lambda\tau} = r_N \delta(L) \text{ with limiting condition} \\ \int_0^\infty \Psi_S(L) dL = r_N \tau \lambda \quad (3)$$

The solution of Eq. (3) is:

$$\Psi_S(L) = \frac{r_N}{G} \exp\left(-\frac{L}{\lambda G \tau}\right) \quad (4)$$

The solid concentration of suspension (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) can be calculated by the following expression:

$$C_C = \phi_V \rho_C \int_0^\infty L^3 \Psi_S(L) dL = \phi_V \rho_C \frac{r_N}{G} \int_0^\infty L^3 \exp\left(-\frac{L}{\lambda G \tau}\right) dL \\ = 6 \phi_V \rho_C \frac{r_N}{G} (\lambda G \tau)^4 \quad (5)$$

where  $\Phi_V$  is the volumic shape factor and  $\rho_C$  is the density of particles. In addition, the mean crystal size can be obtained as the ratio of fourth moment to third moment of the particle size distribution (4).

The theoretical expressions of distributions, their mean sizes and the solid concentrations obtained in the MSMPR and the MSCPR are compared in Table 2, showing the influence of the parameter  $\lambda$  on the coprecipitation process. These expressions are in good agreement with the experimental results regarding the mean size of crystals and solid concentration (see Table 1).



**Table 2**  
Comparison of MSMPR and MSCPR solid properties.

	MSMPR	MSCPR
Particle Size Distribution	$\psi_s(L) = \frac{V_1}{G} \exp(-\frac{L}{G\tau})$	$\psi_s(L) = \frac{V_2}{G} \exp(-\frac{L}{\lambda G\tau})$
Solid Concentration	$C_c = 6\phi_V \rho_c \frac{V_1}{G} (G\tau)^4$	$C_c = 6\phi_V \rho_c \frac{V_2}{G} (\lambda G\tau)^4$
Mean size of crystals	$L_{43} = 4G\tau$	$L_{43} = 4\lambda G\tau$

### 3.2. Process intensification

In this section, we will show how the reactor/classifier can sensibly decrease the volume of the precipitation zone, hence an industrial installation much smaller than the installation using MSMPR reactors. Here it is important to precise that this part is totally independent from the experimental section (see Section 2.) and does not consider the same conditions, particularly the same residence time in both reactors.

In order to demonstrate the intensification capacity of the MSCPR reactor, we will consider that the precipitation yield of barium sulfate is the same in both reactors, which means that the same amount of BaSO<sub>4</sub> is precipitated in each case. It is the reasoning generally adopted to intensify a precipitation process. In this case, the supersaturation is also equal in both reactors. The precipitation kinetics are necessary for this demonstration. Unfortunately, the nucleation and crystal growth kinetics of barium sulfate in solutions containing high concentration of sodium nitrate are not known. These studies are currently under way. Nevertheless, we can take for the nucleation (primary heterogeneous nucleation mechanism) and crystal growth rates of barium sulfate the following widely used expressions:

$$r_N = k_N s^n \quad \text{and} \quad G = k_G s^g \quad (6)$$

where  $s$  is the supersaturation,  $k_N$ ,  $k_G$ ,  $n$  and  $g$  are kinetic constants.

As the supersaturation is supposed equal for both reactors, the nucleation and growth rates  $r_N$  and  $G$  are also identical since they only depend on supersaturation. The ratio between the solid concentrations in each reactor is given by Eq. (7). As previously in Section 2.3.3., the indices 1 and 2, respectively correspond to the MSMPR and MSCPR reactors.

$$\frac{C_{C,1}}{C_{C,2}} = \left(\frac{\tau_1}{\lambda\tau_2}\right)^4 \quad (7)$$

Hence:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \lambda \left(\frac{C_{C,1}}{C_{C,2}}\right)^{1/4} \quad (8)$$

Since  $\tau_1 = V_1/Q$  and  $\tau_2 = V_2/Q$ , the following relation is obtained:

$$\frac{V_1}{V_2} = \lambda \left(\frac{C_{C,1}}{C_{C,2}}\right)^{1/4} \quad (9)$$

The outlet flow of the solid phase is equal in the MSMPR and the MSCPR, which gives Eq. (10):

$$QC_{C,1} = qC_{C,2} \quad (10)$$

As  $\lambda = Q/q$ , we have:

$$C_{C,2} = \lambda C_{C,1} \quad (11)$$

Finally, substituting Eq. (11) into Eq. (9), the expression (12) can be obtained:

$$\frac{V_1}{V_2} = \lambda^{3/4} \quad (12)$$

This relation proves that the volume of the precipitation zone can sensibly be reduced using a perfectly mixed tank with

classification:  $V_1 \gg V_2$ , because  $\lambda$  is very high. According to Eq. (11), the liquid–solid separation ratio  $\lambda$  can be estimated in our working conditions using the experimental results of solid concentration (see Table 1) in each kind of reactor: a value of  $\lambda = 20$  is thus obtained. So, the reactor volume can be reduced by a factor 10. The reactor/classifier is therefore a very efficient device for coprecipitation process intensification in nuclear industry. Indeed, for the same barium sulfate precipitation yield as in the MSMPR, the MSCPR can appreciably decrease the industrial installation size.

In addition, it can generally be noted that the MSCPR can successfully be used for the intensification of many precipitation processes in the environmental protection and other purification industrial activities (Plasari and Muhr, 2007).

### 3.3. Decontamination efficiency

#### 3.3.1. Theoretical expression of the decontamination factor in MSCPR

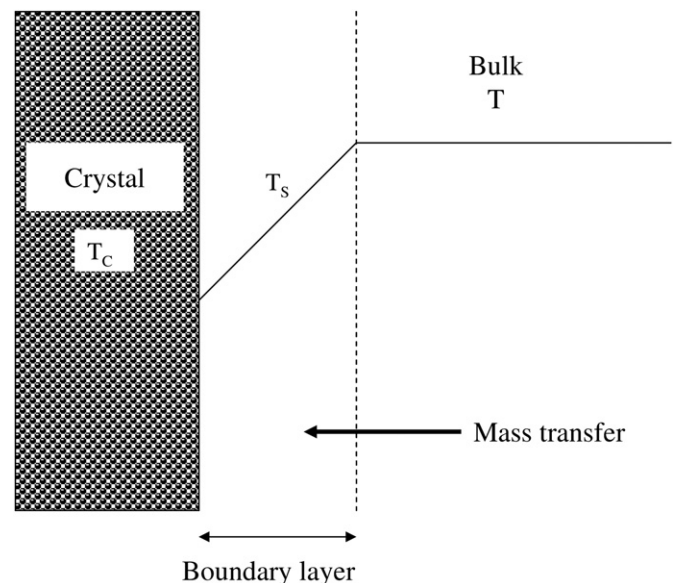
During the crystallization of barium sulfate, strontium ions are adsorbed on the surface of BaSO<sub>4</sub> crystals, which is continuously renewed due to the formation of new BaSO<sub>4</sub> crystal layers by crystal growth. The kinetics of adsorption is generally in competition with mass transfer; consequently, a gradient of tracer concentration at the liquid–solid interface exists. Crystals are surrounded by a boundary layer as illustrated by Fig. 7.

As a first approximation, in the mathematical treatment below we will use an average mass transfer coefficient not depending on crystal size  $k_d$ . In addition, we will suppose that the tracer concentration in the solid phase  $T_C$  is in equilibrium with the tracer concentration in the liquid phase in contact with the solid phase  $T_s$ . This assumption has been verified by Pacary et al. (2008) in equilibrium:

$$T_C = kT_s \quad (13)$$

where  $T_C$  is expressed in mol per m<sup>3</sup> of the solid phase,  $T_s$  is expressed in mol per m<sup>3</sup> of the liquid phase, while  $k$  is the overall non-dimensional equilibrium constant equal to:

$$k = k' \tau_s \left(N_A \frac{\rho_C}{M_C}\right)^{1/3} \quad (14)$$



**Fig. 7.** Schematic illustration of the boundary layer at the liquid–solid interface.

In formula (14),  $k'$  is the Langmuir equilibrium constant (in mol per m<sup>2</sup> of the crystal surface area),  $\tau_s$  – the crystal surface tortuosity,  $N_A$  – Avogadro number,  $\rho_c$  and  $M_c$  – the density and molar mass of barium sulfate.

The material balance of strontium ions for a BaSO<sub>4</sub> particle can be expressed as follows:

$$T_C dv_C = k_d \phi_S L^2 (T - T_S) dt \quad (15)$$

The volume of the particle is given by:  $v_C = \phi_V L^3$ , so by derivation of this relation with respect to time, Eq. (16) is obtained:

$$\frac{dv_C}{dt} = 3\phi_V L^2 \frac{dL}{dt} = 3\phi_V L^2 G \quad \text{because } G = \frac{dL}{dt} \quad (16)$$

Substituting Eqs. (13) and (16) into Eq. (15) gives the expression of the concentration of the trace element at the crystal surface:

$$T_S = \frac{1}{1 + 3\phi_V k G / k_d \phi_S} T \quad (17)$$

The number of moles of the tracer in a crystal is:

$$n_T = \Phi_V L^3 T_C = \Phi_V L^3 k T_S \quad (18)$$

The quantity of strontium coprecipitated as sulfate with barium sulfate can be expressed by the global material balance:

$$Q(T_E - T) = q \int_0^\infty n_T(L) \Psi(L) dL \quad (19)$$

Substituting Eq. (18) into Eq. (19), the following expression is obtained:

$$Q(T_E - T) = q \phi_V k T_S \int_0^\infty L^3 \Psi(L) dL \quad (20)$$

The particle size distribution function  $\Psi(L)$  can be replaced by its expression (4) giving after integration:

$$Q(T_E - T) = 6q \phi_V k T_S \frac{r_N}{G} (\lambda G \tau)^4 \quad (21)$$

As  $\lambda = \frac{Q}{q}$ , the following expression is obtained:

$$T_E - T = 6\phi_V k T_S r_N (\lambda G)^3 \tau^4 \quad (22)$$

Substituting Eq. (17) into Eq. (22), the decontamination factor in the reactor/classifier can finally be expressed by:

$$DF = \frac{T_E}{T} = 1 + \frac{6k\phi_V r_N G^3 \lambda^3 \tau^4}{1 + 3\phi_V k G / k_d \phi_S} \quad (23)$$

### 3.3.2. Comparison of the decontamination factor for MSMPR and MSCPR

With the same assumptions, the expression of the decontamination factor  $DF$  in the continuous perfectly mixed reactor can be determined and compared to the expression (23) in Table 3. These expressions will be used to compare the decontamination factor of both reactors. Two typical cases in the precipitation field will be considered in order to make this analysis as broad as possible: (1) The same supersaturation, (2) The same mean residence time.

In the first case, the supersaturation of barium sulfate will be supposed equal in both reactors, as in Section 3.2. This case does not correspond to the experiments presented in Section 2. In the second case, the same mean residence time will be considered,

which corresponds this time to our experimental conditions. The experiments have shown that the decontamination factors present very high values for each process (see Fig. 5), so 1 is negligible compared to the other expression term, thus:

$$DF_1 = \frac{6k\phi_V r_{N,1} G_1^3 \tau_1^4}{1 + 3\phi_V k G_1 / k_d \phi_S} \quad \text{and} \quad DF_2 = \frac{6k\phi_V r_{N,2} G_2^3 \lambda^3 \tau_2^4}{1 + 3\phi_V k G_2 / k_d \phi_S} \quad (24)$$

3.3.2.1. *The same supersaturation of barium sulfate:  $s_1 = s_2$ .* In this first case, the supersaturation of barium sulfate is supposed equal in both reactors. According to Eq. (6), the nucleation and crystal growth kinetics only depend on supersaturation, which means that:  $r_{N,1} = r_{N,2}$  and  $G_1 = G_2$ . So the next relation is obtained:

$$\frac{DF_2}{DF_1} = \lambda^3 \left( \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^4 \quad (25)$$

According to Eq. (12),

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \lambda^{-3/4} \quad \text{since } \tau = \frac{V}{Q} \quad (26)$$

So the following equality can be deduced:

$$\frac{DF_2}{DF_1} = 1 \quad (27)$$

In this case, Eq. (27) proves that both reactors have exactly the same decontamination factor, but the volume of MSCPR is  $\lambda^{3/4}$  times smaller than the volume of MSMPR, as demonstrated in Section 3.2 with Eq. (12). The reactor/classifier can therefore achieve the same decontamination efficiency as the MSMPR used today in nuclear industry while noticeably reducing the installation size.

3.3.2.2. *The same mean residence time:  $\tau_1 = \tau_2$ .* This second case corresponding to our experimental conditions will explain why the reactor/classifier achieves better decontamination efficiency than the classic MSMPR used in the nuclear industry. In this case, it is more difficult to find a simple expression for comparison. Taking into account the orders of magnitude of the parameters in the denominator  $k = 10^5$  (Pacary et al., 2008),  $G = 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ ,  $k_d = 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$  and  $3\phi_V / \phi_S = 0.5$ , it results that the right term of denominator is around 5, so, for a rough approximation, 1 can be neglected in relation to this term:

$$DF_1 \approx 2k_d \phi_S r_{N,1} G_1^2 \tau_1^4 \quad \text{and} \quad DF_2 \approx 2k_d \phi_S r_{N,2} G_2^2 \lambda^3 \tau_2^4 \quad (28)$$

So:

$$\frac{DF_2}{DF_1} = \frac{r_{N,2} G_2^2 \lambda^3}{r_{N,1} G_1^2} = \lambda^3 \left( \frac{s_2}{s_1} \right)^{n+2g} \quad (29)$$

From Table 2, the following ratio between the solid concentrations in both reactors is obtained:

$$\frac{C_{C,2}}{C_{C,1}} = \lambda = \frac{r_{N,2} G_2^3 \lambda^4}{r_{N,1} G_1^3} = \lambda^4 \left( \frac{s_2}{s_1} \right)^{n+3g} \quad (30)$$

Hence:

$$\frac{s_2}{s_1} = \lambda^{-3/n+3g} \quad (31)$$

Eq. (31) shows that the supersaturation is lower in the MSCPR than in the MSMPR. Indeed, this low supersaturation is due to the outlet very low limit concentration of strontium ions in the

**Table 3**  
Comparison of the decontamination factor for MSMPR and MSCPR reactors.

	MSMPR	MSCPR
Decontamination Factor	$DF = \frac{T_E}{T} = 1 + \frac{6k\phi_V r_N G^3 \lambda^3 \tau^4}{1 + \frac{3\phi_V k G}{k_d \phi_S}}$	$DF = \frac{T_E}{T} = 1 + \frac{6k\phi_V r_N G^3 \lambda^3 \tau^4}{1 + \frac{3\phi_V k G}{k_d \phi_S}}$



reactor/classifier. Substituting Eq. (31) into Eq. (29), it results:

$$\frac{DF_2}{DF_1} = \lambda^3 \cdot \lambda^{-3 \cdot (n+2g/n+3g)} = \lambda^{3g/n+3g} \quad (32)$$

This relation shows qualitatively that MSCPR precipitator can realize a sensibly higher decontamination factor than MSMPR classic precipitator. In order to estimate the value of exponent of expression (32), results found in literature can be used. Aoun et al. (1999) studied in detail precipitation kinetics of barium sulfate. The linear rate of crystal growth follows a 2 power law of supersaturation, which means that  $g=2$  in Eq. (6). For moderate values of supersaturation, an approximate value of  $n=4$  is determined from the kinetic data of Aoun et al. (1999) regarding the nucleation rate. So, the following expression can be written:

$$\frac{DF_2}{DF_1} = \lambda^{0.6} \quad (33)$$

In this study, the parameter  $\lambda$  is equal to 20 (see Section 3.2.), so according to Eq. (33) the decontamination factor is around six times better in MSCPR than in MSMPR. This is nearly the same improvement as observed experimentally and presented previously in Fig. 5.

#### 4. Conclusion

In spite of simplified assumptions, the process modelling proves the important influence of the parameter  $\lambda$  for the process optimization and is consistent with the experimental observations. A thorough analysis is developed considering the different industrial cases possible when the reactor/classifier is implemented.

If the same decontamination ratio is desired, the reactor volume can be reduced approximately 10 times (see Eq. 12) by using MSCPR precipitator, which strongly decreases the installation cost. Here, it must be noted that in the case of MSMPR classic precipitator the same liquid–solid separator exists, but it is situated after the reactor.

If the same mean residence time is fixed, the reactor/classifier increases around 5 times the decontamination factor obtained in MSMPR. This result is demonstrated both experimentally and theoretically (see Fig. 5 and Eq. 33). Very high decontamination factor values of the order of 300 can therefore be obtained with MSCPR precipitator. If a decontamination factor of 100 is sufficient to satisfy the standard norms, the amount of precipitated barium sulfate can be reduced, which means a reduction of sludge generated by the process and smaller radioactive wastes to be stocked.

Lastly, the MSCPR precipitator reaches the same level of decontamination as the semi-batch stirred tank reactor, but it is to our opinion the best industrial configuration to carry out the coprecipitation process with the advantages of the continuous treatment.

#### Notation

$C_C$	crystal concentration in suspension, $\text{kg m}^{-3}$
CEA	commissariat à l'Énergie Atomique
CSTR	continuous stirred tank reactor
$DF$	decontamination factor of trace element, dimensionless
$g$	kinetic order of crystal growth rate law, dimensionless
$G$	linear crystal growth rate, $\text{m s}^{-1}$
$k$	adsorption parameter in Eq. (16), dimensionless
$k'$	Langmuir equilibrium constant, $\text{mol m}^{-2}$

$k_d$	mass transfer coefficient, $\text{m s}^{-1}$
$k_G$	kinetic parameter of crystal growth rate law, $(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^g \text{m s}^{-1}$
$k_N$	kinetic parameter of nucleation rate law, $(\text{m}^3 \text{mol}^{-1})^n \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$L$	characteristic crystal size, m
$L_{43}$	mean crystal size, m
$M_C$	molar mass of the solid phase, $\text{kg mol}^{-1}$
MSCPR	mixed suspension classified product removal
MSMPR	mixed suspension mixed product removal
$n$	kinetic order of nucleation rate law, dimensionless
$n_T$	molar quantity of trace element in an elementary crystal, mol
$N_A$	Avogadro number, $\text{mol}^{-1}$
PSD	particle size distribution
$q$	volumic feed flow rate of suspension, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$Q$	volumic feed flow rate of slurry, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$r_N$	nucleation rate, nuclei $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$s$	absolute supersaturation, $\text{mol m}^{-3}$
SEM	scanning electron microscopy
$t$	time, s
$T$	concentration of trace element in the bulk solution, $\text{mol m}^{-3}$
$T_C$	concentration of trace element in the crystal, $\text{mol m}^{-3}$
$T_E$	inlet concentration of trace element in the bulk solution, $\text{mol m}^{-3}$
$T_S$	concentration of trace element at the liquid–solid interface, $\text{mol m}^{-3}$
$v_C$	elementary crystal volume, $\text{m}^3$
$V$	reactor volume, $\text{m}^3$

#### Greek letters

$\delta(L)$	Delta Dirac function, $\text{m}^{-1}$
$\lambda$	liquid–solid separation parameter, dimensionless
$\rho_C$	crystal density, $\text{kg m}^{-3}$
$\phi_S$	surface shape factor, dimensionless
$\phi_V$	volumic shape factor, dimensionless
$\tau$	mean residence time, s
$\tau_S$	crystal surface tortuosity, dimensionless
$\psi(L)$	crystal size distribution density function, $\text{m}^{-3} \text{m}^{-1}$
$\psi_S(L)$	outlet population density of the solid phase, $\text{m}^{-3} \text{m}^{-1}$

#### References

- Aoun, M., Plasari, E., David, R., Villermaux, J., 1999. A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1161–1180.
- Carley-Macaulay, S., Gutman, R.G., Hooper, E.W., Jenkins, J.A., Turner, A.D., Wace, P.F., Chauvet, P., Gauchon, J.P., Dippel, T., 1981. *Advanced Management Methods for Medium Active Liquid Wastes, Radioactive Waste Management*. Harwood Academic Publishers for the CEC, Luxembourg.
- Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Appl. Geochem.* 14, 433–445.
- Doerner, H.A., Hoskins, W.M., 1925. Co-precipitation of radium and barium sulphates. *J. Am. Chem. Soc.* 47, 662–675.
- IAEA, 1994. *Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level Radioactive liquid wastes*. Technical Reports Series No. 370, International Atomic Energy Agency Vienna.
- McIntire, W.L., 1963. Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to Geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1209–1264.
- Pacary, V., Barré, Y., Plasari, E., 2008. Modeling and comparison of continuous and semi-continuous processes for simulating decontamination of liquid nuclear wastes by the coprecipitation of strontium ions with barium sulfate. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 6, A32.
- Pacary, V., 2008a. *Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation: de la modélisation à la conception de nouveaux procédés*. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

- Pacary, V., Barré, Y., Plasari, E., Cohin, O., Muhr, H., Jaubert-Céré, C., 2008b. Procédé de décontamination d'un effluent liquide comprenant un ou plusieurs éléments chimiques radioactifs par traitement en lit fluidisé FD 10580, no. EN 08/57288.
- Pacary, V., Barré, Y., Plasari, E., 2010. Method for the prediction of nuclear waste solution decontamination by coprecipitation of strontium ions with barium sulphate using the experimental data obtained in non-radioactive environment. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 1142–1147.
- Pastor, L., Mangin, D., Barat, R., Seco, A., 2008. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. *Bioresour. Technol.* 99, 6285–6291.
- Plasari, E., Muhr, H., 2007. Developments in precipitation engineering for the process intensification in the environmental protection and other purification industrial activities. *Chem. Eng. Trans.* 11, 65–70.
- Zhu, C., 2004. Coprecipitation in the Barite isostructural family: 1. Binary mixing properties. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3327–3337.



# **Etude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs**

**Mots clefs :** Précipitation, coprécipitation, modélisation, décontamination, effluents liquides radioactifs, réacteur/décanteur

## **Résumé**

Afin de traiter les effluents liquides radioactifs de faible et moyenne activités, le procédé utilisé à l'échelle industrielle est la coprécipitation. L'enjeu de cette thèse est d'optimiser le procédé continu de coprécipitation. Pour cela, un réacteur innovant est conçu et modélisé : le réacteur/décanteur continu. Deux systèmes modèles sont étudiés : la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum et la sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni. Le milieu étudié est une solution contenant du nitrate de sodium afin de prendre en compte la force ionique élevée des effluents. Chaque système modèle est d'abord étudié de manière séparée, puis de manière simultanée.

Les lois cinétiques de nucléation et de croissance cristalline du sulfate de baryum sont déterminées, puis intégrées au modèle de coprécipitation. Des études de cinétique et d'isotherme de sorption du césium par le PPF<sub>e</sub>Ni sont aussi menées afin d'acquérir les données nécessaires à la modélisation du procédé. La modélisation permet de prédire finement la concentration résiduelle en strontium et en césium en fonction du type de procédé utilisé : cela constitue un outil précieux pour l'optimisation d'unités existantes ou le dimensionnement d'unités futures. Le réacteur/décanteur continu présente de très nombreux avantages par rapport au procédé continu classique : il permet d'améliorer sensiblement les performances de décontamination en strontium et en césium tout en réduisant le volume de boues générées par le procédé. Le réacteur/décanteur assure aussi une bonne séparation liquide/solide, et l'installation résultante se révèle nettement plus compacte. Ainsi, le réacteur/décanteur continu permet d'intensifier les procédés de traitement d'effluents liquides radioactifs, et constitue une technologie très prometteuse pour une application industrielle future.

---

## **Study and modelling of an innovative coprecipitation reactor for radioactive liquid wastes decontamination**

**Keywords:** Precipitation, coprecipitation, modelling, decontamination, radioactive liquid wastes, reactor/classifier

## **Abstract**

In order to decontaminate radioactive liquid wastes of low and intermediate levels, the coprecipitation is the process industrially used. The aim of this PhD work is to optimize the continuous process of coprecipitation. To do so, an innovative reactor is designed and modelled: the continuous reactor/classifier. Two model systems are studied: the coprecipitation of strontium by barium sulphate and the sorption of cesium by PPF<sub>e</sub>Ni. The simulated effluent contains sodium nitrate in order to consider the high ionic strength of radioactive liquid wastes. First, each model system is studied on its own, and then a simultaneous treatment is performed.

The kinetic laws of nucleation and crystal growth of barium sulphate are determined and incorporated into the coprecipitation model. Kinetic studies and sorption isotherms of cesium by PPF<sub>e</sub>Ni are also performed in order to acquire the necessary data for process modelling. The modelling realised enables accurate prediction of the residual strontium and cesium concentrations according to the process used: it is a valuable tool for the optimization of existing units, but also the design of future units. The continuous reactor/classifier presents many advantages compared to the classical continuous process: the decontamination efficiency of strontium and cesium is highly improved while the volume of sludge generated by the process is reduced. A better liquid/solid separation is observed in the reactor/classifier and the global installation is significantly more compact. Thus, the radioactive liquid wastes treatment processes can be intensified by the continuous reactor/classifier, which represents a very promising technology for future industrial application.