
MCours.com

CHAPITRE 1

**La décontamination des effluents
radioactifs liquides : contexte industriel**

1. ORIGINES DES EFFLUENTS LIQUIDES

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 (voir Figure 1). 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). Les déchets produits présentent des risques radiologiques, biologiques et physico-chimiques. Des filières de gestion de ces déchets radioactifs ont donc été créées afin de protéger à la fois la santé des hommes et l'environnement. Les radionucléides présents dans ces déchets peuvent être soit des produits de fission et des actinides (installations du cycle du combustible et situation post-accidentelle) soit des produits d'activation (réacteurs) et les volumes associés peuvent varier dans des proportions importantes. La nature de l'activité radiologique associée est également différente ; de très faible à moyenne ou faible pour les installations de cycle et les réacteurs, elle peut varier plus fortement en situation post-accidentelle.

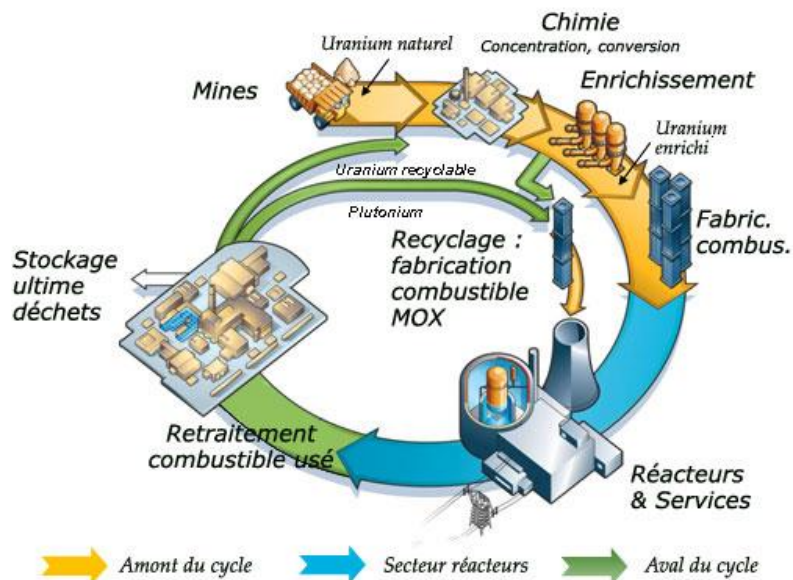


Figure 1 : Schéma du cycle du combustible en France

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. La décontamination des effluents radioactifs consiste à extraire la plus grande partie de la radioactivité et à la concentrer dans un volume solide le plus faible possible, compatible avec les filières de traitement/conditionnement des solides radioactifs. Le concentrât solide est ensuite conditionné puis stocké.

Outre ces classes de déchets liquides s'inscrivant dans le cycle du combustible en France, la gestion de la catastrophe de Fukushima a fait apparaître des quantités d'effluents d'eau de mer

et d'eau douce contaminées qui sont actuellement stockées dans l'attente d'un traitement adéquat. La partie qui suit fait un focus sur les événements qui ont suivis l'accident.

2. FOCUS SUR L'ACCIDENT DE FUKUSHIMA

Cette partie a pour but de présenter dans les grandes lignes les événements qui ont suivis la catastrophe et la gestion des effluents liquides qui en ont été mis en place.

2.1. *Déroutement de l'accident*

Suite au séisme du 11 mars 2011 et au tsunami qui ont engendré l'inondation de plusieurs réacteurs et bâtiments de la centrale de Fukushima Dai-Ichi, le Japon et l'électricien japonais TEPCO ont été confrontés à une situation de crise majeure. TEPCO a dû mettre en place en urgence un système de refroidissement des réacteurs par arrosage à l'eau de mer, puis à l'eau douce. Cette eau contaminée lors de la mise en contact avec les cœurs endommagés des réacteurs, s'est accumulée dans les sous-sols des bâtiments. L'inventaire global a été estimé à environ 110 000 tonnes d'eau avec un niveau de contamination pouvant atteindre plus de 10^6 Bq/cm³ en ¹³⁷Cs. Afin d'éviter le débordement dans l'océan des eaux contaminées et de rétablir le refroidissement des réacteurs en circuit fermé, TEPCO et le gouvernement Japonais ont sollicité AREVA fin mars 2011 pour trouver une solution de décontamination de ces effluents. Le procédé Actiflo™-Rad a alors été conçu en collaboration avec VEOLIA et le CEA et accepté par TEPCO le 8 avril 2011 ; il repose sur une combinaison de technologies éprouvées de coprécipitation nucléaire et de coagulation/floculation/sédimentation utilisée depuis plus de 20 ans en traitement des eaux. Il s'intercale dans une chaîne plus globale de procédés comprenant en amont un déshuileur et un prétraitement par adsorption du césium et, en aval, une osmose inverse et un évaporateur pour dessaler l'eau décontaminée.

Le principe de l'Actiflo™-Rad est illustré sur la Figure 2. L'effluent salin issu des étapes amont est préalablement mélangé à différents réactifs chargés de piéger les radionucléides cibles (potassium hexacyanoferrate de nickel pour sorber le césium, chlorure de baryum pour faire coprécipiter le strontium en sulfate de baryum). Cet effluent est ensuite transféré dans quatre compartiments en série; le premier est la cuve de coagulation par ajout de chlorure ferrique (FeCl₃) et ajustement du pH. Dans le second mélangeur-contacteur, du micro-sable est ajouté et dans le troisième, appelée cuve de maturation, un polymère est ajouté pour améliorer la floculation. La matière solide (précipités et colloïdes) décante dans la quatrième cuve, à l'intérieur de laquelle, des plateaux inclinés (appelées lamelles) améliorent la séparation liquide/solide. La boue produite est pompée en bas de cette dernière cuve. Deux étages de ce type ont été implantés en série à Fukushima Dai-Ichi. Après des tests de faisabilité, un programme d'optimisation des conditions opératoires a permis de qualifier les réactifs dans l'eau de mer de Fukushima et de définir les temps de contacts optimaux (pour un débit requis de 50 m³/h). Le démarrage du procédé a eu lieu le 17 Juin 2011 évitant à quelques jours près le débordement des eaux contaminées dans le Pacifique. Il a fonctionné jusqu'à mi-septembre.

Durant sa phase d'exploitation, l'équipement a traité près de 80 000 m³ d'effluents, produisant 580 m³ de boues, assurant un facteur de décontamination en Cs proche de 10 000 et un facteur de décontamination en Sr supérieur à 10.

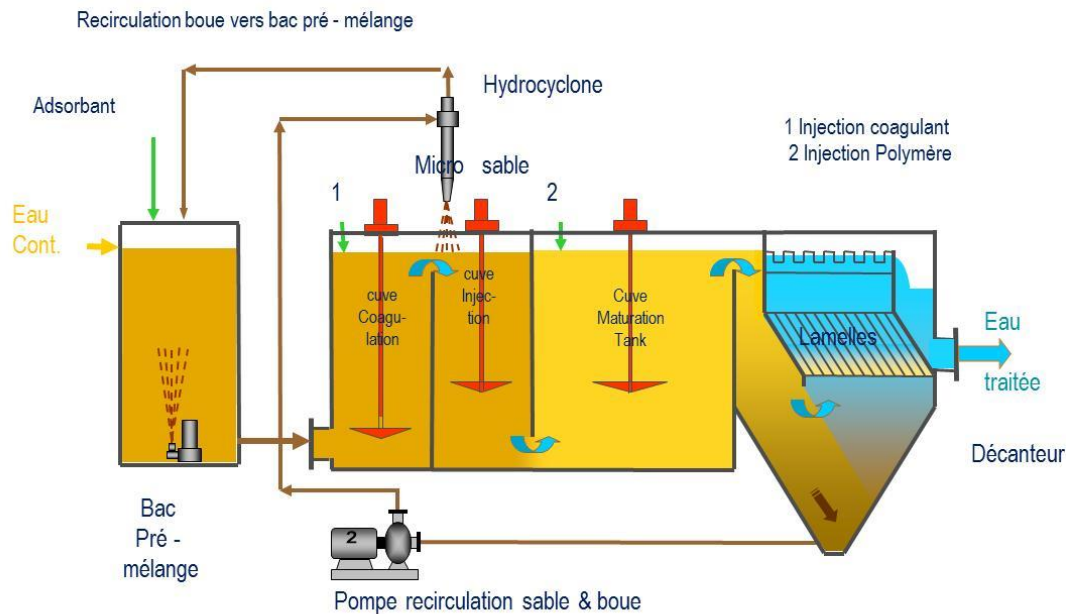


Figure 2 : Schéma du procédé Actiflo™-Rad résultat de la collaboration AREVA-VEOLIA-CEA

Quelques jours après la mise en service du circuit de traitement (décontamination + dessalement), l'eau purifiée a pu être réinjectée dans les réacteurs endommagés pour assurer leur refroidissement. Le débordement des entreposages d'effluents fortement contaminés a ainsi été évité. Le volume et l'activité des effluents entreposés sur le site, a pu être réduit de manière à limiter le risque ultérieur de dispersion dans l'environnement. Cette technologie présente de bons rendements de décontamination mais elle est lourde à mettre en œuvre et produit un volume important de boues radioactives à conditionner et à stocker. A la fin du mois d'août, une nouvelle installation de traitement d'effluents « SARRY » a été mise en service. Cette installation repose sur le principe du procédé de décontamination en colonne garnie d'adsorbants minéraux (zéolithes et silicotitanates). L'installation ACTIFLO-RAD™ est depuis maintenue en stand-by et pourrait être redémarré en cas de panne du procédé SARRY ou de la nécessité de décontaminer d'autres radionucléides que le Cs.

2.2. Bilan de l'accident de Fukushima

La gestion post-accidentelle de l'accident de Fukushima a fait apparaître des lacunes en matière de stratégie opérationnelle de réhabilitation des sols et effluents contaminés. Les technologies mises en œuvre jusqu'ici ne sont que partiellement satisfaisantes dans la mesure où elles ne permettent pas de restaurer durablement l'usage, notamment agricole, des sols et où elles conduisent à des volumes excédentaires voire inadaptés de déchets au regard des filières en place. De ce constat est né le projet DEMETERRES (DEveloppement de Méthodes bio- et Eco-TEchnologiques pour la Remédiation Raisonnée des Effluents et des Sols en

appui à une stratégie de réhabilitation post-accidentelle), qui a pour ambition de développer en France un ensemble de technologies innovantes de remédiation des sols et des effluents contaminés (principalement $^{137}\text{Césium}$ et $^{90}\text{Strontium}$) non intrusives et optimisées en matière de déchets secondaires, qui touchent au domaine des biotechnologies (bio-remédiation et phyto-extraction) et des technologies physico-chimiques dites éco-compatibles.

Comme il a été dit précédemment, l'installation SARRY reposant sur des colonnes garnies d'adsorbants minéraux a été mise en œuvre sur le site de Fukushima. Ces procédés consistent à faire circuler les effluents contaminés sur des adsorbants minéraux sélectifs de césium en lit fixe. Cette technologie est compacte, facile à mettre en œuvre et permet surtout une décontamination poussée de l'effluent tout en minimisant le volume de déchets secondaires. Actuellement, les adsorbants mis en place dans ces colonnes sont limités en termes de débits applicables et n'assure pas pour la plupart une bonne sélectivité du Cs en eau de mer.

3. LES DECHETS RADIOACTIFS ET LEUR TRAITEMENT

Nous avons vu auparavant qu'il existe plusieurs sources de provenances des effluents radioactifs liquides. Ce constat entraîne alors une différence en terme composition chimique de l'effluent mais également en termes de radioactivité. Cette partie présente les différentes classes de déchets liquides et leur traitement actuellement mis en œuvre pour en extraire la radioactivité. Le procédé en colonne échangeuse d'ions sera présenté dans cette partie ainsi que le cadre de l'étude.

3.1. Classification des déchets nucléaires

De manière générale, deux critères sont utilisés pour classer les déchets :

- leur activité radiologique ;
- les périodes radioactives des radionucléides majeurs contenus dans le déchet.

Si au niveau international, il existe encore un flou sur la classification des déchets nucléaires, la France a choisi en 2006 de classer ses déchets selon l'exutoire auxquels ils sont destinés (cf. Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des déchets nucléaires adoptée en France [1, 2]

	Vie courte (<30 ans)	Vie longue (>30 ans)
TFA (Très Faible Activité)	Stockages dédiés en surface (Morvilliers) ou filière de recyclage	Réhabilitation des mines d'uranium (présence de radium) – Stockage in situ
FA (Faible Activité)	Stockage en surface (Centre de l'Aube)	Stockages dédiés : graphite, radium
MA (Moyenne Activité)		Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)
HA (Haute Activité)	Stockage géologique à l'étude (selon loi 2006)	

Une distinction est apportée selon la période des éléments contaminants : si le déchet contient une fraction non négligeable de radionucléides de période supérieure à 30 ans, alors le déchet est dit à vie longue, dans le cas contraire, il est classifié comme déchet à vie courte.

3.1.1. Déchets TFA

Les déchets de très faible activité se situent entre les déchets conventionnels et les déchets de faible et moyenne activité (FA-MA). Pour être classé TFA, l'activité radiologique du déchet doit être inférieure à 100 Bq/g, mais en moyenne l'activité des déchets TFA est de 10 Bq/g. Par ailleurs, les déchets TFA à vie courte sont stockés en surface ou recyclés tandis que les déchets TFA à vie longue sont généralement stockés sur site, ce sont en particulier les déchets miniers d'uranium.

3.1.2. Déchets FA-MA

Les déchets de faible et moyenne activité ont une teneur en radioéléments qui requière des dispositifs de protection mais ne nécessite peu ou pas la prise en compte de la chaleur qu'ils dégagent pour leur manipulation et leur transport ($< 2\text{kW/m}^3$).

Dans ce cas également, une distinction est faite selon la période des radioéléments contenus dans le déchet et si le déchet est émetteur de rayonnement α . Si l'activité α est inférieure à 3,7 kBq/g et l'activité β est inférieure 370 kBq/g, le déchet est considéré comme étant de faible moyenne activité à vie courte ou déchet A. Le centre de l'Aube a été créé pour accueillir ce type de déchet. Dans le cas où l'activité α est plus importante et l'activité β supérieure à 370 kBq/g, le déchet est de moyenne activité à vie longue ou déchet B. Un stockage géologique est à l'étude pour stocker ces déchets.

Les déchets A représentent 90% en volume des déchets nucléaires français et 1% de l'activité tandis que les déchets B représentent 10% en volume et 10% de l'activité. Ce sont ces types de déchet dont les procédés de traitement mis en œuvre nous intéresserons par la suite.

3.1.3. Déchet HA

Il y a deux sources principales de déchets de haute activité ou déchets C :

- Les déchets vitrifiés dérivant des solutions contenant principalement des produits de fission et des actinides qui sont produites lors du retraitement du combustible, et en particulier, du cycle d'extraction par solvant [3] ;
- Le combustible usé quand il est considéré comme un déchet.

L'activité radiologique de ces déchets est très élevée (activité $\alpha > 370$ kBq/g) et sont caractérisés par un dégagement de chaleur important (supérieur à 2 kW/m^3). Les déchets HA représentent seulement 1% du volume total des déchets mais regroupent 90% de l'activité. Un stockage géologique spécifique est actuellement à l'étude pour ces déchets.

Dans le contexte de l'accident nucléaire de Fukushima, ce sont des effluents liquides entrant dans la catégorie HA qui sont concernés. La partie qui suit présente les différents procédés de traitement existants pour leur décontamination.

3.2. Composition des effluents liquides FA-MA

Les effluents aqueux sont caractérisés par leur salinité (comprise entre 10 g/L et 100 g/L) principalement due à la présence de nitrate de sodium, de calcium, de potassium et de magnésium. Ces éléments sont présents naturellement dans les eaux et sont accompagnés de chlore, sulfate, bore, fer et aluminium en proportion variable. Ces déchets aqueux peuvent également contenir des matières en suspension et des traces de composés organiques (EDTA, solvants,...).

Trois familles de contamination sont distinguées : les émetteurs α , les émetteurs β - γ . Les temps de demi-vie des principaux contaminants sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principaux radionucléides présents dans les effluents FA-MA et leur temps de demi-vie

Rayonnement	Radionucléide	Période ¹ (T _{1/2})
Emetteurs α	²³⁸ U, ²³⁰ Th	7,52 × 10 ⁴ ans pour ²³⁰ Th
	²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu	2,44 × 10 ⁴ ans pour ²³⁹ Pu
	²⁴¹ Am	4,33 × 10 ² ans
	²³⁷ Np	2.14 × 10 ⁶ ans
Emetteurs β - γ	¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs	30 ans pour ¹³⁷ Cs
	¹⁰⁶ Ru	1 an
	⁸⁹ Sr, ⁹⁰ Sr	29 ans pour ⁹⁰ Sr
	⁵⁸ Co, ⁶⁰ Co	5 ans pour ⁶⁰ Co

Le ¹³⁷Cs et le ⁹⁰Sr représentent à eux seuls les principaux contaminants des déchets radioactifs et leur extraction sélective constitue un préalable à la diminution des volumes de matières contaminées. Leur période d'environ 30 ans les rend particulièrement radiotoxiques puisque ce temps est considéré comme trop long pour que la décroissance ait lieu naturellement.

Dans le cas de l'accident nucléaire de Fukushima, de l'eau douce et de l'eau de mer ont été contaminées par de la matière radioactive. La composition moyenne de ces eaux est reportée dans le Tableau 3. La décontamination de ces effluents est rendue complexe par la présence de fortes concentrations d'alcalins et d'alcalino-terreux en solution (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc..), possédant des propriétés chimiques similaires au ¹³⁷Cs et ⁹⁰Sr rendant la séparation plus difficile par les procédés d'extraction sur phase solide.

Tableau 3 : Composition moyenne de l'eau naturelle (eau douce) et de l'eau de mer en mg/L

Ion	Eau de mer	Eau douce
Na ⁺	11156	6.5
K ⁺	413	1
Mg ²⁺	1336	26
Ca ²⁺	427	80
Cl ⁻	20048	6.8
SO ₄ ²⁻	2809	12.6
HCO ₃ ⁻	360	360
B	4.6	N.D
Br ⁻	70	N.D
NO ₃ ⁻	N.D	3.7
SiO ₂ (aq)	N.D	15
pH (tampon naturel)	8.3	7.2

¹ La période d'un radionucléide est le temps au bout duquel la population de cet élément aura été réduite de moitié.

Plusieurs types de procédés peuvent être utilisés selon la nature et la quantité des éléments radioactifs présents dans les effluents. Les traitements existants sont : chimiques (coprécipitation, échange d'ions et adsorption), électrochimiques, membranaires ou évaporatoires. Parmi tous les types de procédés existants, les plus utilisés industriellement pour le traitement de volume important de déchets sont : l'évaporation et les traitements chimiques.

3.3. Procédés de traitement des effluents liquides FA-MA

Ces traitements consistent à extraire la radioactivité du liquide et à la concentrer sous la forme d'un solide compacté de volume plus faible en vue du stockage. En moyenne un colis de déchets est composé en volume de 15% de déchets pour 85% d'emballage/enrobage.

3.3.1. L'évaporation

L'évaporation consiste à chauffer l'effluent jusqu'à sa température d'ébullition afin d'éliminer l'eau et de concentrer la radioactivité dans un volume réduit. Les concentrats ainsi obtenus ont une concentration en sel de l'ordre de 300 g/L et parfois jusqu'à 750 g/L. Selon la composition chimique du concentrat, il sera soit vitrifié, soit compacté et cimenté.

Bien qu'elle soit efficace, cette technique reste très énergivore. De plus, tous les effluents ne sont pas compatibles avec ce procédé par exemple : les effluents de forte salinité (entartrage), effluents contenant des composés organiques (formation de mousse et réaction violente avec les nitrates) mais aussi les effluents contenant des chlorures, sulfates et phosphates (problème de corrosion à haute température).

3.3.2. Procédés chimiques

Les procédés chimiques permettent de traiter les effluents incompatibles avec le traitement par évaporation. Parfois, l'effluent subit d'abord un processus d'évaporation et par la suite un traitement chimique. Les traitements chimiques consistent à ajouter, dans l'effluent, des réactifs, permettant de piéger les radionucléides ciblés en une phase solide. A la fin d'un procédé de traitement chimique, deux phases sont obtenues : une phase liquide appauvrie en radioéléments et une phase solide enrichie en radioéléments. Ces particules solides sont ensuite récupérées par filtration ou décantation, puis séchées et enfin mélangées à une matrice de confinement spécifique en vue d'un stockage en tant que déchet ultime. Un schéma du traitement chimique mis en œuvre à la Hague et Marcoule est reporté sur la Figure 3.

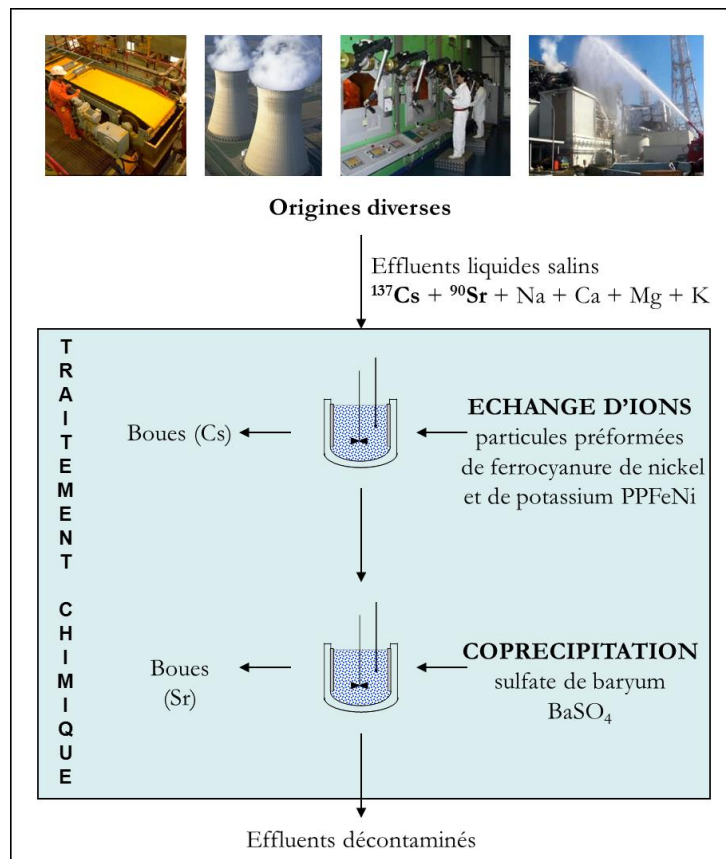


Figure 3 : Schéma du procédé chimique actuellement mis en œuvre à la Hague et Marcoule pour décontaminer les effluents FA-MA en ^{137}Cs et ^{90}Sr

Trois mécanismes peuvent être sollicités pour réaliser le transfert des contaminants de la phase liquide vers la phase solide : la coprécipitation, l'adsorption, et l'échange d'ions.

Bien adapté au traitement de grands volumes d'eaux contaminées notamment en césium (^{137}Cs) et en strontium (^{90}Sr), ce procédé présente néanmoins le désavantage de générer des volumes de boues relativement importants, de l'ordre du pourcent du volume d'effluents traité. Ces boues peuvent être ensuite conditionnées en matrice cimentaire. Des études récentes menées au CEA ont montré l'impact des paramètres de procédé (mode et débit d'introduction des réactifs, mélange...) sur la co-précipitation du strontium par le sulfate de baryum. Un modèle de co-précipitation a été élaboré qui a conduit à la conception d'un réacteur innovant : le réacteur/décanteur continu [4]. Ce réacteur, breveté, est constitué de deux zones ; la partie inférieure est agitée mécaniquement et chicanée, tandis que la partie supérieure de plus grand diamètre a pour fonction de réaliser la séparation liquide/solide (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) [5, 6]. 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. Dans des conditions opératoires similaires, ce réacteur permet d'atteindre un facteur de décontamination en strontium de l'ordre de 1500, soit 25 fois plus élevé qu'en réacteur continu classique. Pour un facteur de décontamination en strontium de 400 (soit 4 fois plus

important que celui généralement nécessaire pour satisfaire les normes de rejet industriel), le volume de boues générées peut être diminué d'un facteur 2,5 par rapport à un procédé classique.

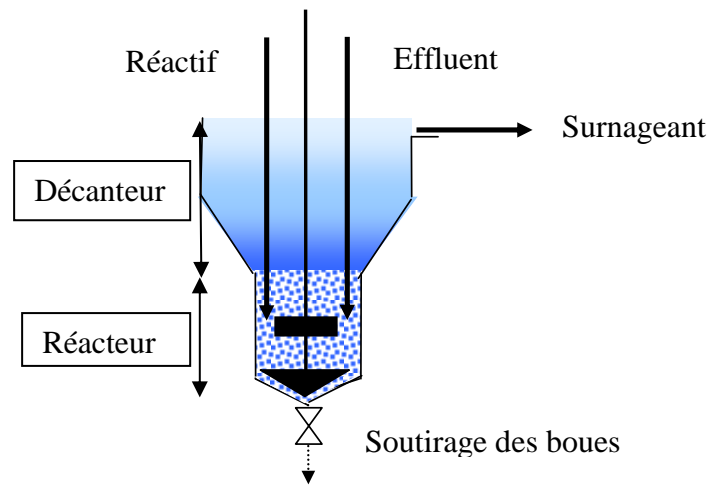


Figure 4 : Schéma du réacteur/décanteur

3.3.3. Un procédé alternatif : le procédé en colonne garnie

Pour pallier aux inconvénients liés à l'utilisation de ces types de procédés précédemment expliqués, avec notamment la formation de grandes quantités de boue, un procédé alternatif est envisagé. Il s'agit du procédé de traitement en colonne avec des matériaux échangeurs d'ions qui permet une décontamination poussée tout en minimisant le volume de déchets secondaires. 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 dont la composition chimique et radiochimique varie dans le temps. La description de ce procédé fait l'objet de la partie suivante.

3.4. Les colonnes échangeuses d'ions

Le principe de fonctionnement d'un traitement de décontamination en colonne est assez simple. La colonne est garnie d'échangeurs d'ions sur une hauteur notée H_{lit} . L'effluent contenant le radioélément à extraire circule à l'aide d'une pompe située en amont de la colonne. En sortie de colonne, la concentration en radioélément est mesurée. Le suivi sur un graphique de la concentration en radioélément en sortie de colonne en fonction du temps est appelé courbe de percée. Le schéma de la Figure 5 illustre ce procédé ainsi que le tracé d'une courbe de percée.

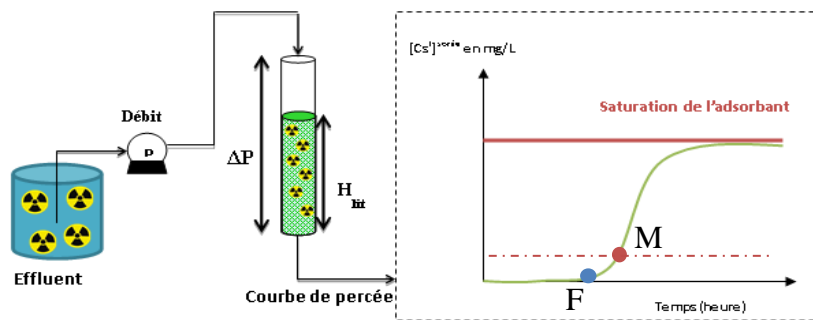


Figure 5 : Principe d'un procédé de décontamination en colonne et suivi de la concentration en radioélément en sortie de colonne (courbe de percée)

Au début du traitement, le radioélément est entièrement capté par l'échangeur et aucune trace de ce dernier n'est détectée en sortie de colonne. Aux temps intermédiaires, un front de concentration apparait dans la colonne (cf. Figure 6) et une fuite sera alors détectée en sortie de colonne (point F sur la courbe de la Figure 5). Si le procédé est relié directement à un rejet dans l'environnement, alors une limite représentée par le point M sur la Figure 5, sera fixée et le procédé sera arrêté dès que la concentration mesurée en sortie aura atteint cette limite. En continuant à faire circuler l'effluent, l'échangeur finira par se saturer entièrement et la concentration détectée en sortie sera égale à la concentration de l'effluent.

Les facteurs de concentration (FC, voir Eq. 1), c'est-à-dire le ratio entre le volume d'effluent à traiter et le volume final de déchets, peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1000. Lors de l'emploi de matériaux très sélectifs pour un radioélément, les facteurs de décontamination (FD, voir Eq. 2) en sortie de colonne peuvent également atteindre des valeurs supérieures à 1000.

$$FC = \frac{\text{Volume d'effluent traité}}{\text{Volume de lit}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$FD = \frac{\text{Concentration initiale}}{\text{Concentration en sortie de colonne}} \quad \text{Eq. 2}$$

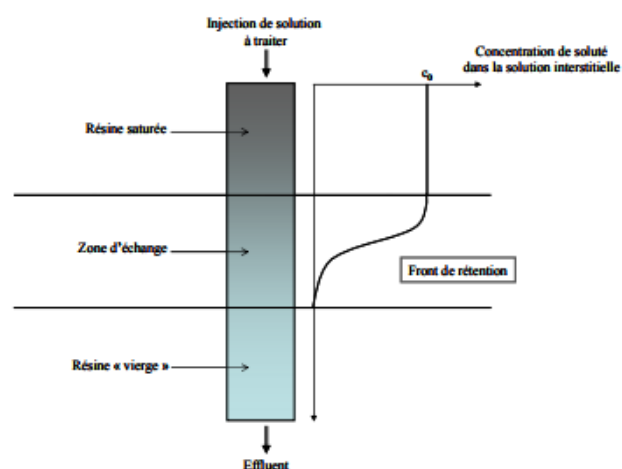


Figure 6 : Schéma représentatif du front de saturation dans une colonne garnie d'échangeurs ioniques [7]

3.4.1. Cas des Résines Echangeuses d'Ions

Le traitement d'effluents en colonne est déjà très utilisé dans les centrales type REP pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire nécessaires à l'évacuation continue de la chaleur. La colonne est alors garnie de Résine Echangeuse d'Ions (REI), connues pour offrir de grandes surfaces spécifiques et qui sont idéales pour la rétention d'éléments traces dans les milieux de composition simple. Les REI sont constituées d'un squelette polystyrène réticulé présentant des groupements fonctionnels. Les résines cationiques (échangeuses de cations) présentent des groupes fonctionnels sulfonates associés à des protons. Les résines anioniques (échangeuses d'anions) sont constituées d'amines quaternaires associées à des hydroxydes [7, 8]. Les REI sont de forme sphérique et ont une granulométrie monodisperse (Figure 7). La taille quasi millimétrique des REI n'entraîne pas ou très peu de pertes de charge dans la colonne.

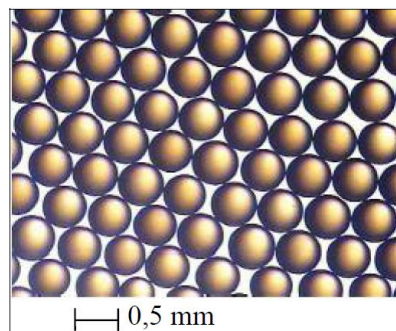


Figure 7 : Illustration d'une coupe d'un lit de billes de résine de type gel calibré IRN 97H [8]

Bien qu'elles soient la solution adoptée pour décontaminer les eaux des circuits primaire et secondaire des centrales REP, les REI, utilisées dans des conditions sévères, atteignent une limite en termes de stabilité chimique, mécanique et thermique mais également en termes de sélectivité. La dégradation mécanique est principalement due à : l'attrition (forces de friction), l'écrasement (dû à des forts débits) et les chocs osmotiques (gonflement/contraction en alternance). Des dégâts thermiques apparaissent dès 50°C pour les résines anioniques. Quant à la dégradation chimique, elle apparaît lorsque le milieu contient du peroxyde d'hydrogène (oxydation) provoquant une dé-réticulation du polymère. Cette dé-réticulation rend la résine moins résistante aux contraintes mécaniques, ce qui entraîne l'apparition de pertes de charge. La dégradation radiochimique peut provoquer des dégâts au niveau du squelette de la résine mais également sur les groupes fonctionnels. Plus important, la dégradation radiochimique en milieu confiné, c'est-à-dire lorsque la résine chargée en matière radioactive est mise sous matrice cimentaire pour le stockage, peut entraîner le dégagement d' H_2 créant un risque de rupture de confinement.

La sélectivité des REI va aux ions de plus grande valence (électro-sélectivité), avec le plus petit volume solvaté (stéréo-sélectivité). Ces deux règles sont les plus déterminantes pour la sélectivité des REI [9]. L'électro-sélectivité augmente lorsque la solution est diluée mais ce

phénomène peut s'atténuer, voire même s'inverser, lorsque la solution devient chargée en espèces ioniques.

3.4.2. Choix du matériau échangeur d'ions

Dans le cas de la décontamination des eaux du port de Fukushima, la forte charge ionique de la matrice rend la décontamination impossible avec des REI. C'est pourquoi de nombreuses études se focalisent sur le développement de nouveaux sorbants/échangeurs ioniques, présentant des sélectivités accrues pour le traitement d'effluents complexes, notamment fortement salins. Même si les matériaux organiques sont beaucoup plus répandus et moins chers, les matériaux inorganiques leur sont préférés pour ces applications de décontamination en milieu agressif (chimique et radioactif) car ils ont des propriétés de résistance mécanique, chimique, thermique, et une tenue à la radiolyse bien supérieures. De plus, la compatibilité des matériaux inorganiques avec l'exutoire des déchets existants semble plus favorable.

3.5. Cadre de l'étude

Les effluents radioactifs ont des origines diverses rendant alors leurs compositions chimique et radiologique très différentes d'un effluent à l'autre. Le procédé de traitement en colonne est un procédé alternatif et/ou complémentaire au traitement chimique pour l'extraction sélective des radioéléments tels que le ^{137}Cs et le ^{90}Sr . Le travail de thèse s'est attaché à l'étude de matériaux inorganiques sélectifs du Cs pour une utilisation dans un procédé en colonne. Les objectifs et enjeux de l'étude sont explicités dans la partie qui suit.

4. OBJECTIFS ET ENJEUX DE L'ETUDE

4.1. Objectifs de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans le projet DEMETERRES et est piloté par le CEA. L'objectif de ce travail de thèse est d'optimiser le procédé de traitement en colonne grâce à un/des matériau(x) innovant(s) d'extraction sélective du césium. L'étude porte sur la caractérisation et la modélisation de l'échange d'ions de deux matériaux, basés sur des ferrocyanures sélectifs du Cs, et leur performance en colonne.

En effet, de nombreuses études R&D sont en cours pour trouver des matériaux inorganiques et sélectifs du ^{137}Cs et ^{90}Sr . Ces matériaux doivent être compatibles avec les filières de conditionnement du déchet que sont la cimentation et la vitrification. Dans le cas du ^{137}Cs , une famille de matériaux connus depuis les années 60, a la capacité de retenir sélectivement le Cs par échange d'ions. Ces matériaux, les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) ou hexacyanoferrates, ont fait déjà l'objet de nombreuses études quant à leur mise en forme pour un emploi en colonne. De ces études sont nés des matériaux commerciaux synthétisés industriellement.

De plus, dans le but de développer un procédé industriel de décontamination d'effluents radioactifs, il est important de pouvoir prédire les performances du matériau dans des conditions opératoires bien définies. Il est nécessaire de pouvoir modéliser les échanges d'ions dans la colonne pour prédire l'allure de la courbe de percée en sortie dans les conditions opératoires mises en œuvre. Cette modélisation permettra d'une part de pouvoir extrapoler les essais réalisés à échelle laboratoire puis d'autre part de proposer un modèle robuste d'échange d'ions dans des milieux complexes, prenant notamment en compte l'influence des ions compétiteurs présents naturellement dans les eaux (K^+ , Na^+ , H^+ , Mg^{2+}).

4.2. Systèmes étudiés

Dans un premier temps, un matériau commercial a été étudié. Il s'agit du TERMOXID 35 (T35) [10-12]. Le deuxième matériau étudié a été synthétisé au sein du LPSD (Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination) au CEA Marcoule et a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Un nom commercial a été choisi : SORBMATECH 202 (S202). Ces deux matériaux ont été étudiés séparément puis comparés lors de leur emploi en colonne.

Les milieux choisis pour étudier l'échange d'ions sur ces matériaux vont de l'eau déionisée à laquelle du ^{133}Cs a été ajouté, à l'eau de mer réelle dopée en ^{137}Cs en passant par de l'eau minérale naturelle (eau d'Evian).

La modélisation de l'échange d'ions a été réalisée en utilisant le code de calcul CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) développé à l'Ecole des Mines de Paris [13, 14]. La résolution des équations couplant chimie et transport réactif a été réalisée en utilisant le code de calcul HYTEC [15, 16] et également le code de calcul OPTIPUR [16, 17]. Ces codes utilisent les mêmes modèles chimiques que CHESS ainsi que le même formalisme pour les bases de données. Ces codes de calcul sont présentés au chapitre 2 §4.