
**Monolithe fonctionnalisé échangé au
baryum appliqué à la décontamination
simultanée du césium et du strontium**

Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre des monolithes fonctionnalisés aux HCF pour la décontamination simultanée du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation. Ces mécanismes ont été étudiés expérimentalement sur les poudres de zéolithe-Na, zéolithe-Ba, titanate-Na et titanate-Ba en absence et en présence de sulfates par C. Guévar [12], qui a démontré en batch qu'en présence de sulfates, la coprécipitation confère aux échangeurs chargés en baryum une sélectivité accrue pour le strontium vis à vis du calcium. A l'inverse, l'utilisation de billes de zéolithe conduit à des résultats inverses, expliqué notamment par un frein à la diffusion généré par la formation du précipité de sulfate de baryum en surface de la bille. La zéolithe-Na sous forme de billes a des capacités d'extraction en batch et colonne supérieures à la zéolithe-Ba, ce qui reste encore mal compris. Il est donc pertinent d'évaluer si la macroporosité d'un monolithe contenant des HCF échangés au baryum peut permettre d'obtenir une efficacité d'extraction du strontium en colonne, supérieure à l'échange d'ions seul. L'enjeu est également de mieux comprendre le couplage des réactions d'échange d'ions et de coprécipitation en statique et en dynamique afin de confirmer les processus mis en jeu, en s'appuyant sur les modélisations avec CHESS et HYTEC. Pour cela, la base de donnée de modélisation relative à l'échange d'ions a été complétée avec la détermination de coefficients de sélectivité des HCF pour les échanges $K \leftrightarrow Ca$, $K \leftrightarrow Sr$ et $K \leftrightarrow Ba$.

1. Echange d'ions

1.1. Détermination des coefficients de sélectivité de cations divalents

Les coefficients de sélectivité exprimés selon le formalisme de Vanselow ont été déterminés pour les échanges $K \leftrightarrow Ba$, $K \leftrightarrow Sr$ et $K \leftrightarrow Ca$ et exprimés en fonction de la fraction molaire en ion échangé dans le solide (Figure 98). Les points expérimentaux ont été acquis en plaçant 1 g.L⁻¹ de K-HCF@MonoSil-poudre 24 h en contact d'une solution de nitrate de baryum, de strontium ou de calcium à différentes concentrations dans de l'eau ultra pure. Un blanc réalisé dans l'eau ultra pure uniquement a permis de déterminer le potassium relargué, provenant d'un excès de réactifs mal lavé et non d'un échange d'ions avec les HCF. Les protons ont également été pris en compte. Si une baisse du pH a été observée dans tous les cas, les quantités de protons mises en jeu restent faibles, inférieures à 10⁻⁶ mol.L⁻¹, alors que les concentrations échangées en cation divalent sont supérieures à 10⁻⁴ mol.L⁻¹, excepté pour l'échange à plus faible concentration avec le strontium où 1,1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ sont échangés.

Les coefficients d'activités de Davies de chaque ion en fonction de leur concentration ont été déterminés avec CHESS et pris en compte dans le calcul des coefficients de sélectivité (Tableau 23). La concentration en potassium en solution variant moins en raison du relargage de potassium issu de la synthèse, son coefficient d'activité a été fixé pour toutes les solutions à celui de la concentration en potassium à l'équilibre en l'absence d'échange d'ions, lors du contact avec de l'eau ultra pure, *i.e.* $\gamma_{K^+} = 0,97$ pour $[K^+] = 6,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 23 : Coefficients d'activité de Davies des solutions de sulfates des cations divalents en fonction de la concentration à l'équilibre.

$[Ca^{2+}]_{eq}$ (mol.L ⁻¹)	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$[Sr^{2+}]_{eq}$ (mol.L ⁻¹)	$\gamma_{Sr^{2+}}$	$[Ba^{2+}]_{eq}$ (mol.L ⁻¹)	$\gamma_{Ba^{2+}}$
$7,73 \cdot 10^{-6}$	0,84	$1,14 \cdot 10^{-8}$	0,97	$8,83 \cdot 10^{-6}$	0,84
$2,73 \cdot 10^{-4}$	0,79	$4,57 \cdot 10^{-8}$	0,92	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,72
$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,72	$3,11 \cdot 10^{-7}$	0,89	$6,02 \cdot 10^{-3}$	0,57
$4,40 \cdot 10^{-3}$	0,61	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,84		
$9,93 \cdot 10^{-3}$	0,52	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,79		

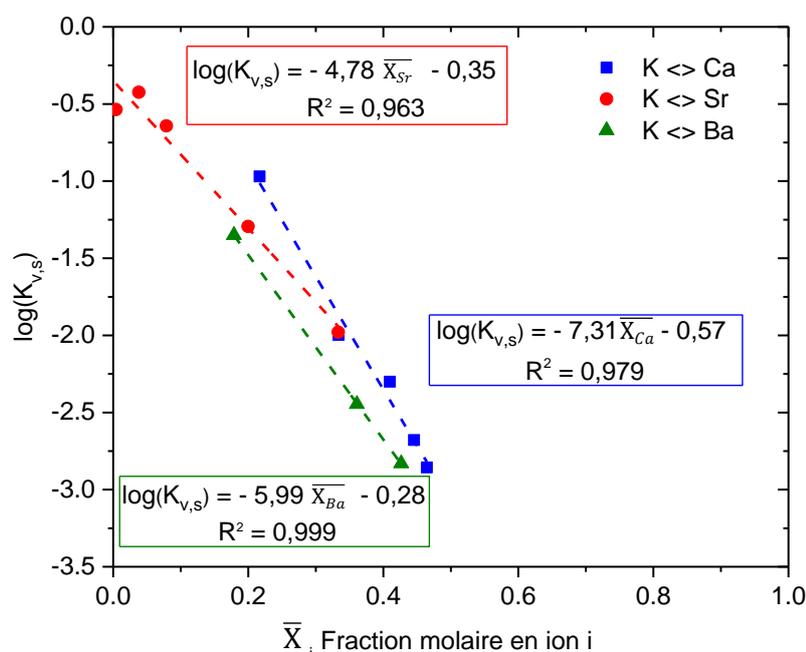


Figure 98 : Évolution des coefficients de sélectivité de Vanselow des cations Sr^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+} déterminés dans l'eau ultra pure avec 1 g.L^{-1} de $K\text{-HCF@MonoSil-poudre}$.

Le coefficient de sélectivité de Vanselow étant fonction de la fraction molaire, les bases de données doivent prendre en compte cette évolution. Une loi de type $\log K_{v,s} = ax + b$ ne peut actuellement pas être implémentée dans HYTEC. Ainsi, la capacité de sorption du

matériau a été divisée en dix sites, comptant pour le dixième de la capacité selon la loi indiquée Figure 98, chacun ayant son propre coefficient de sélectivité. La base de donnée associée a été nommée « base 10 sites ». Afin de réduire davantage les temps de calculs notamment pour les simulations des courbes de percées, des essais ont montré qu'il était possible de considérer une seule valeur du coefficient de sélectivité, indépendante de la fraction molaire, sans modification significative de la percée. Cette base appelée « base 1 site » a permis de réduire d'un facteur cinq le temps de calcul.

Les valeurs des coefficients de sélectivité de Vanselow des bases de données 1 site et 10 sites, ainsi que la base 10 sites développée par C. Michel sont reportées dans le Tableau 24. Les données des échanges du $K \leftrightarrow Cs$, $K \leftrightarrow Na$ et $K \leftrightarrow H$ sont issues de la thèse de C. Michel [37] (Cf. Chapitre II, § 3.1.2). Le principal changement avec la base de C. Michel concerne les échanges du $K \leftrightarrow Mg$ et $K \leftrightarrow Ca$. La valeur du coefficient de sélectivité de l'échange $K \leftrightarrow Ca$ est plus haute que celle estimée par C. Michel en se basant sur celle de l'échange $K \leftrightarrow Mg$. Il est cependant judicieux de noter que des valeurs proches pour ces échanges représentent correctement les concentrations à l'équilibre entre K-HCF@MonoSil-poudre et l'eau d'Évian (Cf. § 1.2). Une hypothèse est faite sur la valeur de l'échange $K \leftrightarrow Mg$ qui est considérée comme égale à celle de la base 1 site de l'échange $K \leftrightarrow Ca$.

Les données des échanges $K \leftrightarrow Ba$ et $K \leftrightarrow Sr$ ont été incluses dans la base de donnée 10 sites. Les valeurs des coefficients de sélectivité de la base 1 site ont été pris pour une fraction molaire moyenne en ions dans le solide, voisine de 0,4, qui se justifie par la sélectivité décroissante des ions avec la fraction molaire. Compte tenu des incertitudes venant de chaque mesure d'ion par ICP-AES et des hypothèses de calcul, les incertitudes sur les valeurs des coefficients de sélectivité sont relativement importantes. Les hypothèses principales concernent la valeur de la CEC qui a été déterminée par la valeur du potassium en solution à l'issue d'un échange à forte concentration en baryum ($[Ba^{2+}]_i = 3,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et suppose donc un échange total $K \leftrightarrow Ba$. La CEC déterminée pour ces expériences vaut $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$. Une seconde hypothèse concerne le potassium, où la fraction de potassium ayant été échangée est supposée égale au potassium total en solution retranché du potassium résiduel issu de la synthèse. Ce dernier a été déterminé par contact de K-HCF@MonoSil-poudre avec de l'eau ultra pure, supposant donc une absence d'échange d'ions. Ainsi, il est difficile de donner un ordre d'affinité entre les ions Sr^{2+} , Ba^{2+} et Ca^{2+} dont les écarts de coefficient de sélectivité dans leurs échanges avec le potassium sont finalement faibles. Des valeurs de $\log(K_{v,s})$ égales à -3 sont retenues pour ces trois cations divalents dans la base 1 site.

Le coefficient de sélectivité de la base 1 site pour l'échange $K \leftrightarrow Cs$ a un impact mineur sur les résultats des modélisations des expériences en inactif en raison la plus forte affinité du

césium par rapport aux autres cations, avec des coefficients de sélectivité supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs. A l'inverse aux concentrations traces en césium, donc où les cations compétiteurs sont en concentrations très largement supérieures, la base 10 sites est à considérer. Par ailleurs, les protons ont une influence peu marquée compte tenu du pH de l'eau d'Évian (pH = 7,2).

Tableau 24 : Échanges d'ions pris en compte dans le modèle et coefficients de sélectivité associés en formalisme de Vanselow. Le tableau indique les coefficients appliqués dans la base développée par C. Michel et ceux considérés dans les nouvelles bases 1 site et 10 sites.

Échange	$K_{v,s}$ - base 1 site	$K_{v,s}$ - base 10 sites	$K_{v,s}$ base 10 sites C. Michel [37]
K ↔ Cs	3,7	$-3,32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3,80$	$-3,32 \cdot \overline{X_{Cs}} + 3,80$
K ↔ Ba	-3,0	$-5,99 \cdot \overline{X_{Ba}} - 0,28$	Non considéré
K ↔ Sr	-3,0	$-4,78 \cdot \overline{X_{Sr}} - 0,35$	Non considéré
K ↔ Ca	-3,0	$-7,31 \cdot \overline{X_{Ca}} - 0,37$	-4,5
K ↔ Mg	-3,0	-3,0	-4,5
K ↔ Na	-2,0	-2,0	-2,0
K ↔ H	1,5	1,5	1,5

1.2. Équilibre d'échange d'ions dans l'eau d'Évian

Les trois bases de données présentées au paragraphe précédent ont été comparées pour la modélisation d'un équilibre entre l'eau Évian K-HCF@MonoSil-poudre. Expérimentalement, 0,2 g de solide sont placés dans 20 mL d'Évian, dont les concentrations en cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+ ont été au préalable mesurées. Elles ont été utilisées pour la modélisation, ainsi que les concentrations en anions données par le distributeur (Cf. Chapitre II, § 4). Les concentrations initiales des quatre cations et celles à l'équilibre après 24 h de contact sont indiquées Figure 99. La quantité de protons fixée étant faible ($3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$), celle-ci n'est pas représentée.

Le potassium relargué en large excès par rapport à ce que prévoit le modèle s'explique par la présence résiduelle de potassium issu des réactifs et non d'un échange d'ions avec les HCF. En considérant la CEC égale à $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, la quantité maximale de potassium présente dans le milieu correspond à 10 fois la CEC plus la quantité initialement présente dans l'Évian, soit $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire proche de la quantité prédite par les bases 1 site et 10 sites. Par ailleurs, les précipitations de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium ont été interdites dans le modèle, pour ne considérer que la sorption par échange d'ions, alors

que dans la réalité la solution est en équilibre avec le CO_2 atmosphérique. Une augmentation du pH avec le départ de CO_2 dissout favorise les précipitations de CaCO_3 et MgCO_3 . Ceci explique les concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} plus faibles à l'équilibre expérimental que dans les données calculées, indépendamment de la base de donnée. La principale différence entre la base de données 1 site et la base 10 sites de C. Michel concerne les échanges $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$ et $\text{K} \leftrightarrow \text{Mg}$ favorisés dans la nouvelle base en raison des coefficients de sélectivité plus élevés. Ceci explique ainsi la différence pour le potassium échangé plus facilement. Il est échangé à 56 % dans la base 10 sites de C. Michel, à 86 % dans la base 10 sites et à 90 % dans la base 1 site. Un échange final du matériau avec du césium déplaçant tous les cations sorbés dans les HCF permettrait de donner un bon ordre de grandeur de la composition finale des HCF à l'issue de cet équilibre dans l'eau d'Évian. Enfin, le sodium reste quasi constant et ne s'échange pas avec le potassium, dans l'expérience comme dans le modèle, en accord avec sa faible affinité pour les HCF.

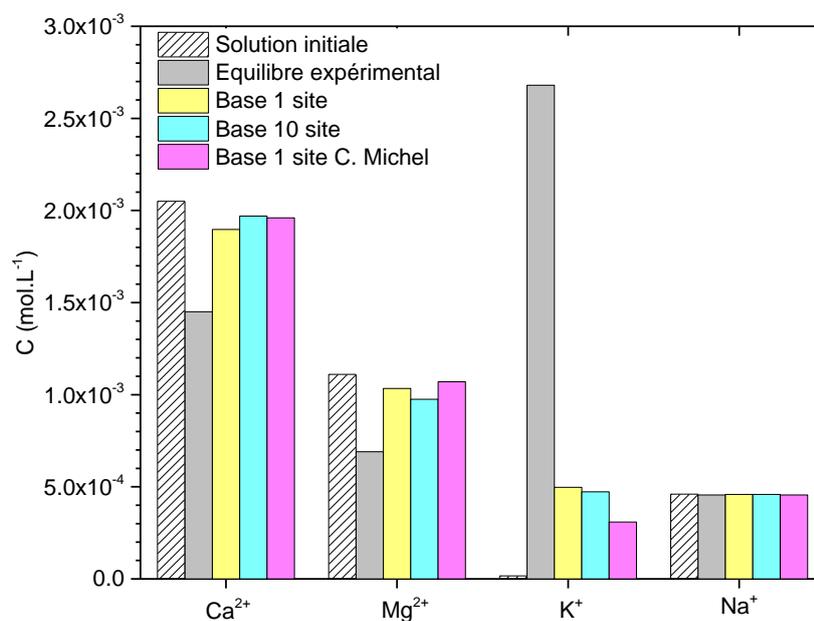


Figure 99 : Concentrations en cations à l'équilibre avec 10 g.L⁻¹ de K-HCF@MonoSil-poudre mis en contact de l'eau Évian pendant 24 h. Comparaison des données expérimentales avec des modélisations HYTEC dont les coefficients de sélectivité de Vanselow associés sont reportés Tableau 24.

1.3. Influence des sulfates sur la sorption

Les ions potassium du monolithe K-HCF@MonoSil issus de la fonctionnalisation sous flux ont été échangés au maximum avec du baryum pour aboutir à un monolithe nommé Ba-HCF@MonoSil. Pour ce faire, une solution de 50 mL de nitrate de baryum à 0,1 mol.L⁻¹ a été éluee dans la colonne de K-HCF@MonoSil à une faible vitesse de Darcy (~ 0,2 m.h⁻¹) afin de maximiser le temps de contact avec la solution de baryum concentré. La colonne est enfin rincée avec 40 mL d'eau ultra pure pour retirer le baryum non fixé.

En considérant la base 10 sites (Cf. Tableau 24), le modèle HYTEC prévoit un échange rapide et total de tout le potassium en 14 min, correspondant à un volume de solution inférieur à 2 mL à la vitesse de Darcy considérée.

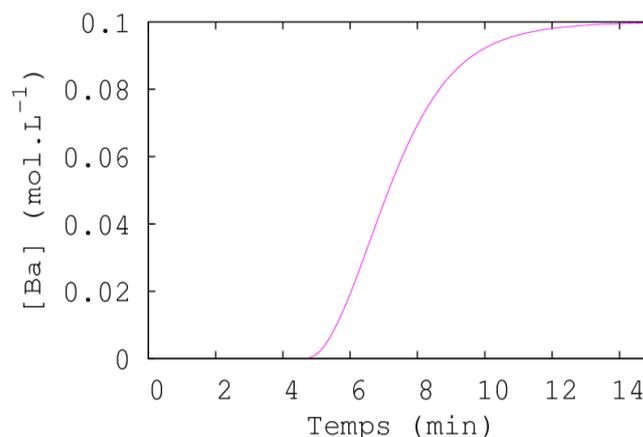


Figure 100 : Modélisation de la courbe de percée du baryum avec HYTEC à une vitesse de Darcy voisine de 0,2 m.h⁻¹ permettant l'obtention de Ba-HCF@MonoSil en considérant $K_{v,s}^{K/Ba} = -5,99 \cdot \overline{X_{Ba}} - 0,28$. Expérimentalement, la percée est prolongée pendant 6 h afin de s'assurer d'un échange $K \leftrightarrow Ba$ maximal.

Les isothermes de sorption du strontium ont été réalisées en inactif avec des solutions de nitrate de sodium et de sulfate de sodium pour étudier l'influence des sulfates sur la sorption du strontium (Figure 101). L'ajout de nitrate de sodium a permis de maintenir la quantité de sodium constante à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de s'affranchir des effets d'une force ionique trop faible qui pourrait être observée avec de l'eau ultra pure contenant de faibles quantités de nitrates de strontium. Ces isothermes montrent un fort impact des sulfates avec une capacité maximale en strontium de $0,08 \text{ meq.g}^{-1}$ observée en présence de sulfates, où un plateau ne semble pas encore atteint, contre un plateau à $0,013 \text{ meq.g}^{-1}$ observé en l'absence de sulfates. A noter que la quantité initiale de strontium introduite est identique pour chaque point apparié en présence et en l'absence de sulfates. Par ailleurs, la concentration résiduelle en baryum mesurée à l'équilibre dans les solutions en l'absence de sulfates est identique pour les quatre points, valant $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur plus élevée que la capacité maximale en baryum dans les HCF, égale à $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, ne peut donc s'expliquer uniquement par les échanges $Ba \leftrightarrow Sr$ et $Ba \leftrightarrow Na$ dans les HCF. Une fraction majoritaire du baryum est ainsi issue de baryum hors des HCF malgré le rinçage de la colonne.

Si en l'absence de sulfates le strontium peut être sorbé seulement par un mécanisme d'échange d'ions, l'ajout de sulfates rend possible la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum. Le tracé des coefficients de distribution $K_{d,Sr}$ en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre représenté Figure 102 montre deux pentes différentes indiquant effectivement que les mécanismes de sorption du strontium diffèrent avec et sans sulfates. Pour

ces essais en inactif, à $[Sr^{2+}]_{eq} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ le $K_{d,Sr}$ atteint $1,6 \cdot 10^3 \text{ mL.g}^{-1}$ dans le premier cas contre 120 mL.g^{-1} dans le second. Les résultats présentés Figure 101 et Figure 102 sont similaires à ceux obtenus par C. Guévar avec le titanate-Ba [153] et la zéolithe-Ba, où la capacité et le $K_{d,Sr}$ sont améliorés en présence de sulfates [12].

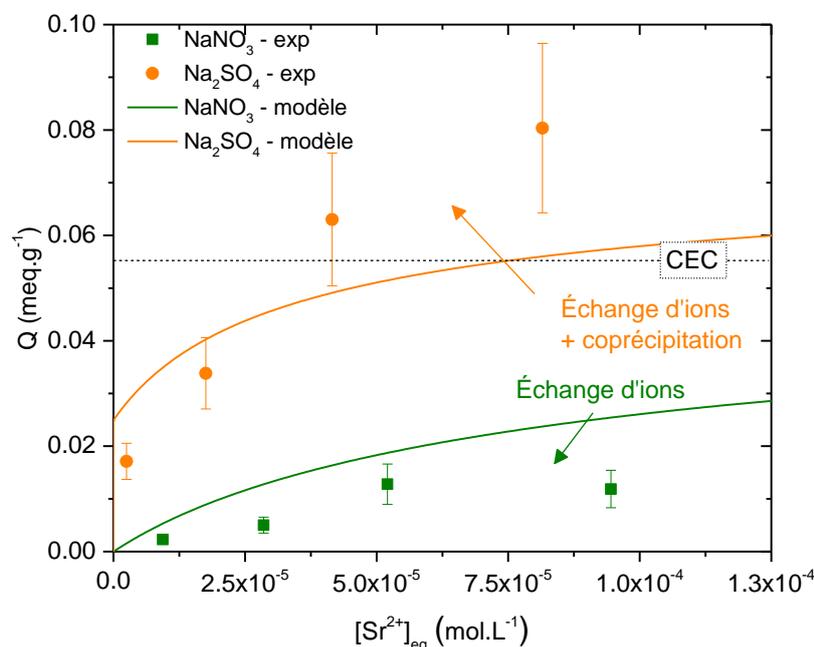


Figure 101 : Isothermes de sorption du strontium réalisées en inactif avec 1 g.L^{-1} de Ba-HCF@MonoSil-poudre dans l'eau ultra pure contenant du $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, avec ou sans Na_2SO_4 . Du NaNO_3 a été ajouté pour les points en l'absence de sulfate afin de conserver la quantité de Na^+ compétiteur constante et de maintenir une force ionique voisine ($[\text{Na}^+]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Les modélisations avec HYTEC indiquées en ligne continues ($K_{v,s}^{K/Sr} = 3, 5$) considèrent en présence de sulfate la précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum.

Compte tenu des valeurs des coefficients de sélectivité présentées § 1.1, il est possible d'apporter des éléments de réponses sur les mécanismes d'extraction du strontium. Une extraction du strontium uniquement par échange ionique supposerait que le baryum ne serait pas ou peu échangé avec le sodium, ce qui irait donc dans le sens inverse des coefficients de sélectivité présentés § 1.1. De plus, l'affinité pour le strontium devrait être inférieure à celle du baryum, ce qui n'est pas vérifié non plus compte tenu des résultats présentés Figure 98. L'analyse des coefficients de sélectivité oriente donc plutôt vers une extraction conjointe du strontium par échange ionique dans les HCF et coprécipitation par le sulfate de baryum. La quantité de baryum présente dans Ba-HCF@MonoSil hors de HCF contribue à l'apport de baryum ce qui entraîne la formation d'une quantité plus importante de BaSO_4 et favorise donc l'extraction du strontium par coprécipitation. La capacité en strontium supérieure à la CEC représentée Figure 101 va également dans ce sens.

La modélisation avec HYTEC des isothermes de sorption (Figure 101) et des coefficients de distribution du strontium (Figure 102) prend donc en compte une part de strontium extrait par coprécipitation en présence de sulfate de baryum. La quantité de baryum initiale comprend le baryum des cages plus le baryum résiduel hors des HCF. La précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum a été ajusté sur les données Figure 101, ce qui est un taux d'incorporation plausible compte tenu de la valeur déterminée par V. Pacary montrant jusqu'à 11 % molaire de strontium dans le cristal [5]. Même si le modèle ne recoupe pas exactement les points expérimentaux, la simulation de ce système complexe parvient à reproduire convenablement les tendances observées expérimentalement, se basant sur les coefficients de sélectivité précédemment déterminés, où les valeurs des coefficients $K_{V,S}^{K/Sr}$ et $K_{V,S}^{K/Ba}$ ont été ajustées à -3,5, ainsi que l'hypothèse sur l'incorporation de 5 % molaire de strontium. Avec l'échange d'ion seul, l'extraction du strontium est limitée et n'atteint pas la CEC, alors que l'ajout d'un second mécanisme d'extraction avec la coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum prédit la capacité d'extraction supérieure à la CEC. Le coefficient de distribution du strontium est surestimé d'un facteur deux en l'absence de sulfates, ce qui tend à indiquer une plus faible affinité du strontium que celle considérée dans le modèle. Le K_d simulé associé à l'extraction du strontium par échange d'ions et coprécipitation est plus représentatif de l'expérience.

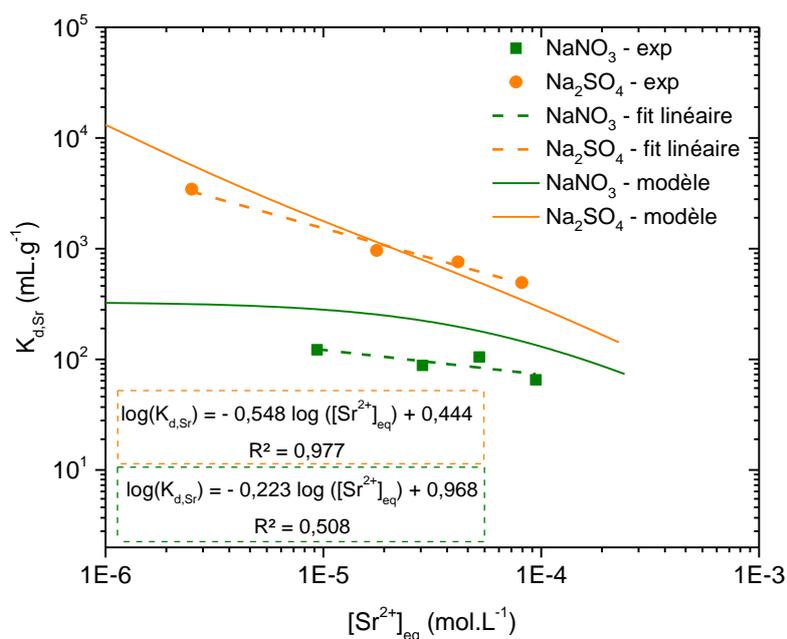


Figure 102 : Évolution des coefficients de distribution $K_{d,Sr}$ en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre associée aux isothermes de sorption Figure 101. Les modélisations avec HYTEC indiquées en ligne continues ($K_{V,S}^{K/Sr} = 3, 5$) considèrent en présence de sulfate la précipitation d'un minéral de sulfate de baryum incorporant 5 % molaire de strontium en remplacement du baryum.

2. Propriétés de sorption en dynamique

2.1. Tenue du baryum en présence de sulfate de sodium

La tenue du baryum dans les HCF sous flux avec un effluent contenant une concentration élevée en sulfate de sodium (10^{-2} M) dans de l'eau ultra pure a été caractérisée expérimentalement. Pour cela, 350 mL de solution ont été injectés dans la colonne Ba-HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de $0,5 \text{ m.h}^{-1}$. A l'issue de cette étape, la colonne a été rincée à la même vitesse avec 40 mL d'eau ultra pure, puis les ions sorbés dans les HCF ont été échangés par une percée du césium ($[\text{Cs}^+]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $0,5 \text{ m.h}^{-1}$; $V = 90 \text{ mL}$). La forte affinité des HCF pour le césium permet de procéder à un échange supposé total avec les ions contenus dans les HCF (Ba^{2+} , Na^+ , K^+) qui sont alors dosés dans les fractions de 10,8 mL collectées. Avant analyse des ions par ICP-AES, les fractions sont centrifugées afin de retirer d'éventuelles particules de BaSO_4 en suspension. Les concentrations en ions en solution sont reportées à la Figure 103. Comme attendu, le césium est fortement retenu par les HCF de la colonne et atteint la concentration d'entrée au dernier point à $V = 86 \text{ mL}$, ce qui indique que l'échange maximal a été atteint. La capacité en césium sur cet essai est de $7,4 \cdot 10^{-5} \text{ eq.g}^{-1}$. La concentration en Na^+ élevée en sortie de colonne peut s'expliquer par la présence d'une grande quantité de sodium dans l'effluent contenant le sulfate de sodium que le rinçage avec 40 mL d'eau ultra pure n'a pas permis de retirer en totalité. Sa concentration tend d'ailleurs à diminuer tout au long de la percée en césium, témoignant d'une suite du processus de lavage. La concentration en cet ion est reportée sur une échelle à part sur la Figure 103. La concentration en potassium est pour chaque point en dessous des limites de détection ($< 10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le baryum restant est déplacé par le césium. Il apparait uniquement lors de la percée du césium car l'affinité des HCF pour le baryum est supérieure à celle du sodium. La quantité de baryum chassée par le césium est de $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ eq.g}^{-1}$, correspondant à 12 % de la capacité du césium, ce qui signifie que 88 % du baryum a précipité sous forme de BaSO_4 . Il est par ailleurs raisonnable de penser que lors de la percée du césium, les 88 % de capacité restante ($6,5 \cdot 10^{-5} \text{ eq.g}^{-1}$) correspondent un échange $\text{Na} \leftrightarrow \text{Cs}$, et que cet échange est masqué par la présence initiale d'ions sodium en solution dans le matériau.

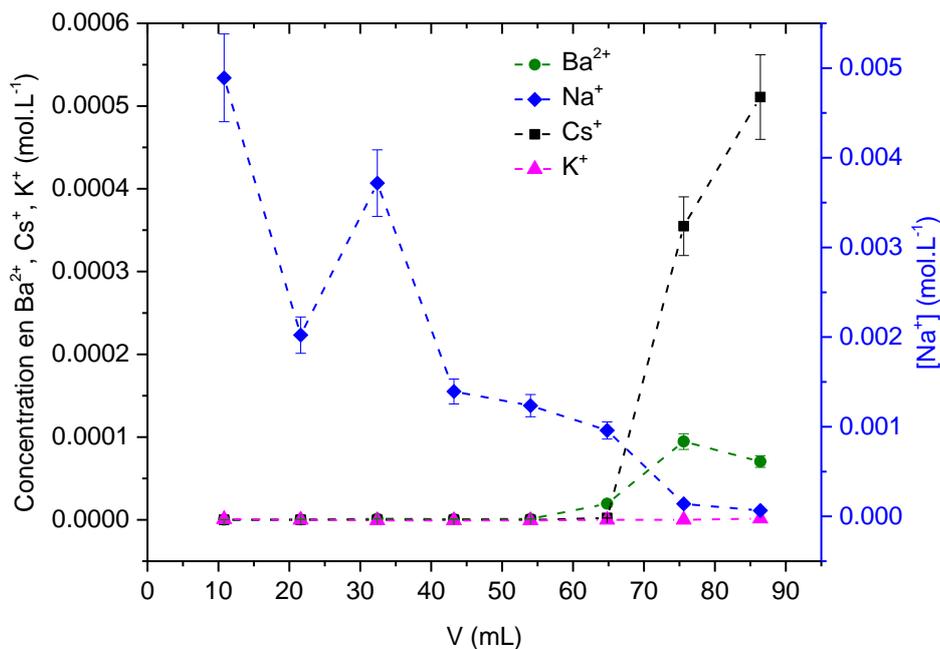


Figure 103 : Concentrations en ions Ba²⁺, Na⁺, K⁺ chassés de Ba-HCF@MonoSil à l'issue d'un essai sous flux en présence de sulfate de sodium (10⁻² M). Les ions sont chassés par une solution de nitrate de césium ([Cs⁺]₀ = 5,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹) à une vitesse de Darcy de 0,5 m.h⁻¹.

2.2. Percée du strontium et du césium à forte teneur en sulfates

La Figure 104 présente les résultats expérimentaux des courbes de percée du césium ([Cs⁺]₀ = 4,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) et du strontium ([Sr²⁺]₀ = 1,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹) avec une concentration élevée en sulfates dans l'effluent (10⁻² M) ainsi que les simulations avec le modèle HYTEC présenté Chapitre IV, dont la base de donnée a été enrichie avec les échanges d'ions K ↔ Ba et K ↔ Sr.

Un plateau à C/C₀ = 0,8 est obtenu entre V = 22 mL et V = 110 mL, similaire à celui observé lors de la percée du strontium uniquement en présence d'une forte teneur en sulfates (10⁻² M) présenté en Annexe 8. Le premier point à V = 11 mL où la concentration résiduelle en strontium est la plus faible pourrait s'expliquer par une part plus importante de coprécipitation du strontium par le sulfate de baryum en début de percée en raison de l'échange rapide du baryum avec le sodium (Figure 105a) qui accompagne les sulfates (2,0.10⁻² M), formant donc le sulfate de baryum en début de percée uniquement. Ainsi, la modélisation proposée se limite aux mécanismes d'échange d'ions et à la précipitation du sulfate de baryum dans la zone agrégat et le squelette conduisant à la disparition des ions baryum de la solution. La coprécipitation du strontium par sulfate de baryum n'est pas prise en compte.

Expérimentalement, un pic d'enrichissement du strontium est observé, atteignant une valeur $C/C_0 = 2$, qui s'explique par un effet de chasse du strontium retenu dans les HCF lors de l'avancée du front du césium. Ce pic est effectivement corrélé à la courbe de percée du césium. Cet effet d'enrichissement d'ions ayant des affinités différentes avec le solide a déjà été reporté dans la littérature avec des résines échangeuses d'ions [154]. Si le modèle prévoit effectivement un pic d'enrichissement, les courbes simulées représentent mal les données expérimentales, avec un redressement des fronts de percée du césium et du strontium à faible vitesse, proches de l'idéalité. Cet effet encore mal compris peut avoir une origine similaire à l'effet de la porosité hiérarchique sur les percées à différentes concentrations évoqué Chapitre IV, § 4.4. Cela se traduit également par un pic d'enrichissement du strontium atteignant $C/C_0 = 15$. La quantité de strontium fixée par échange d'ions et chassée dans le pic d'enrichissement a été déterminée par intégration de l'aire du pic pour $C/C_0 > 1$. L'aire expérimentale intègre pour $9,1 \cdot 10^{-7}$ mol de strontium, contre $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol de strontium pour la modélisation HYTEC. Il est difficile cependant de conclure quant à la sélectivité du strontium dans le modèle par rapport à la réalité expérimentale. En effet, ce résultat indique au premier abord que le strontium est trop sorbé dans le modèle, mais la présence du plateau expérimentalement à $C/C_0 = 0,8$ reste à élucider. Il pourrait avoir pour origine une interaction entre le strontium et le sulfate de baryum, formé dans la colonne dans les premières minutes de la percée. Ce strontium pourrait alors interagir avec le précipité au travers de phénomènes de surfaces tels que de l'adsorption ou de la lixiviation du strontium retenu dans la couche externe des cristaux. Un abaissement du coefficient de sélectivité $K_{v,s}^{K/Sr}$ n'a pas permis d'obtenir un plateau similaire.

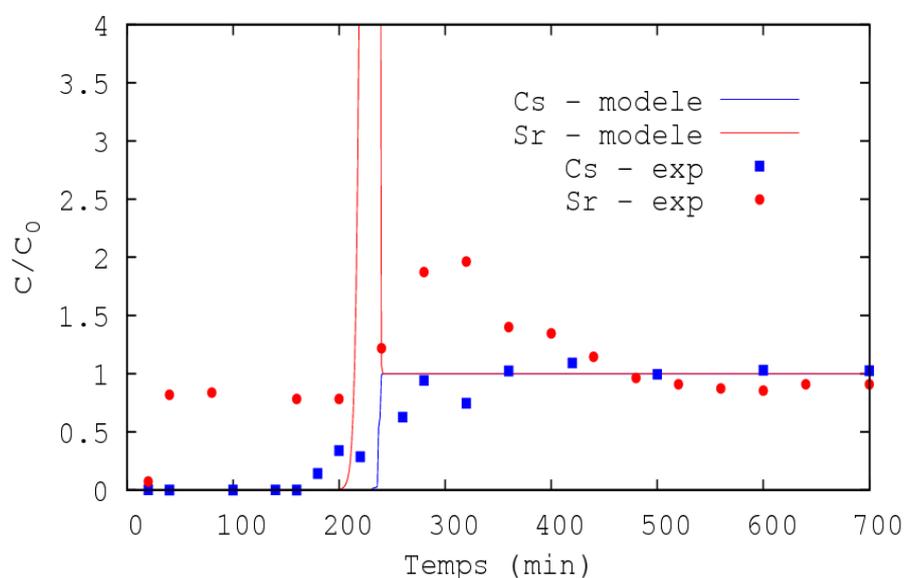


Figure 104 : Courbes de percée expérimentales et modélisées avec HYTEC du césium et du strontium avec Ba-HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de $0,5 \text{ m.h}^{-1}$. L'effluent initial est composé de nitrate de césium ($[Cs^+]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), de nitrate de strontium ($[Sr^{2+}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et de sulfate de sodium ($[SO_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; $\log(K_{v,s}^{K/Sr}) = \log(K_{v,s}^{K/Ba}) = -3,5$.

Les logarithmes en base 10 des coefficients de sélectivité des échanges $K \leftrightarrow Sr$ et $K \leftrightarrow Ba$ ont été fixés à -3,5 contrairement aux -3 de la base de donnée 1 site afin de s'approcher de l'expérience, tout en restant cohérent avec les valeurs possibles déterminées par les régressions Figure 98, § 1.1. Cette diminution réduit l'intensité du pic d'enrichissement dont l'aire est moins grande en raison de la réduction du strontium échangé.

Les simulations avec HYTEC montrent que le sodium à la concentration de 2.10^{-2} M, apporté avec les sulfates, suffit à désorber les ions baryum des cages qui précipitent sous forme de sulfate de baryum. Cet échange intervient rapidement puisqu'après 5 min de percée, l'équilibre entre le sodium et le baryum est atteint sur deux tiers de la longueur de la colonne (Figure 105a). Passé 10 min, l'échange $Na \leftrightarrow Cs$ devient majoritaire (Figure 105b). La coprécipitation du strontium avec le sulfate de baryum peut donc se produire uniquement dans les dix premières minutes, lors de la formation du sulfate de baryum, correspondant à environ 5 mL de solution, et où finalement peu de strontium a pu être coprécipité.

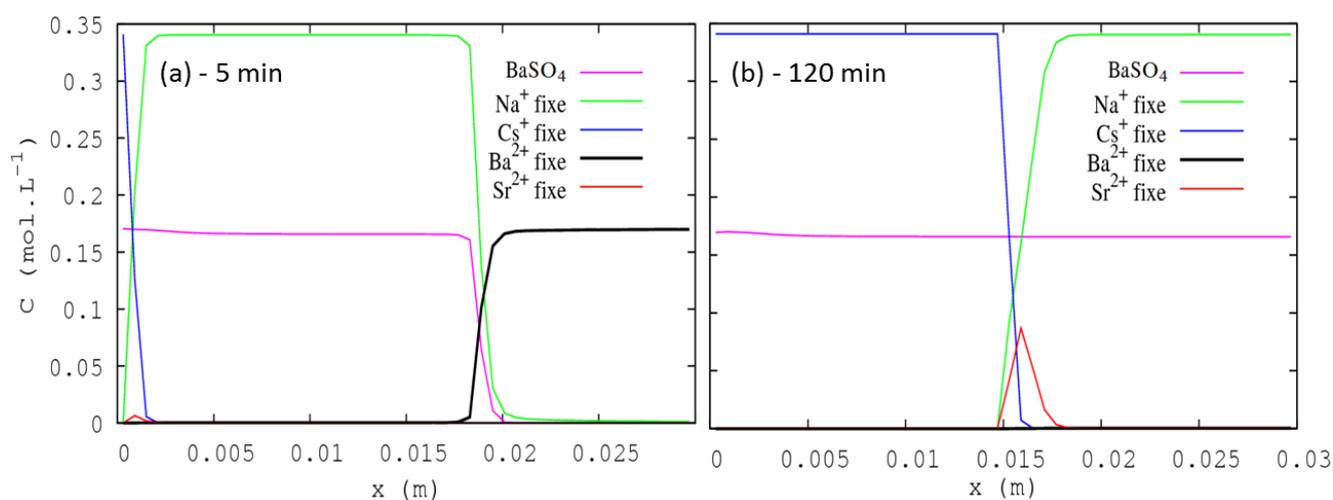


Figure 105 : Profils de concentrations en ions fixés dans les agrégats sur la longueur de Ba-HCF@MonoSil lors de la modélisation d'une percée en présence de nitrate de césium ($[Cs^+]_0 = 4,5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), de nitrate de strontium ($[Sr^{2+}]_0 = 1,3.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et de sulfate de sodium ($[SO_4^{2-}]_0 = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à une vitesse de Darcy de $0,5 \text{ m.h}^{-1}$; (a) à $t = 5 \text{ min}$; (b) à $t = 120 \text{ min}$; $\log(K_{v,s}^{K/Sr}) = \log(K_{v,s}^{K/Ba}) = -3,5$.

2.3. Simulation percée du strontium et du césium à faible teneur en sulfates

Compte tenu des résultats présentés au paragraphe précédent, des simulations avec le modèle HYTEC ont visé à déterminer une concentration en sulfate de sodium qui permettrait d'obtenir un échange $Ba \leftrightarrow Cs$ tout au long de la percée, à l'inverse de l'échange $Ba \leftrightarrow Na$

rapide observé avec 10^{-2} M de Na_2SO_4 . La concentration en sulfates initiale a été fixée à 10^{-4} M, en maintenant la concentration en sodium identique à l'expérience à forte teneur en sulfate grâce à l'ajout de nitrate de sodium (10^{-2} M). La faible teneur en sulfates permettrait le passage du baryum en solution et sa précipitation sous forme de sulfate de baryum au niveau du pic d'enrichissement du strontium, qui pourrait ainsi favoriser l'extraction du strontium par coprécipitation. Il apparaît également que le moteur de l'échange $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$ n'est pas la concentration en sodium qui est identique dans les simulations à faible et forte teneur en sulfates, mais bien la très faible solubilité du sulfate de baryum. Il est cependant nécessaire d'avoir la présence du cation Na^+ venant s'insérer en remplacement du baryum.

La simulation de cette percée a permis d'obtenir les Figure 106a et la Figure 106b qui montrent que le modèle HYTEC prédit, pour cette concentration initiale en sulfate de sodium, un échange ionique majoritaire $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Cs}$, le sodium étant fixé minoritairement, ce qui conduit au passage en solution du baryum au niveau du front de sorption du césium, c'est-à-dire au niveau du pic d'enrichissement en strontium (permettant sa coprécipitation par le sulfate de baryum). Il serait donc pertinent de vérifier expérimentalement si ces conditions favoriseraient effectivement l'extraction du strontium par coprécipitation.

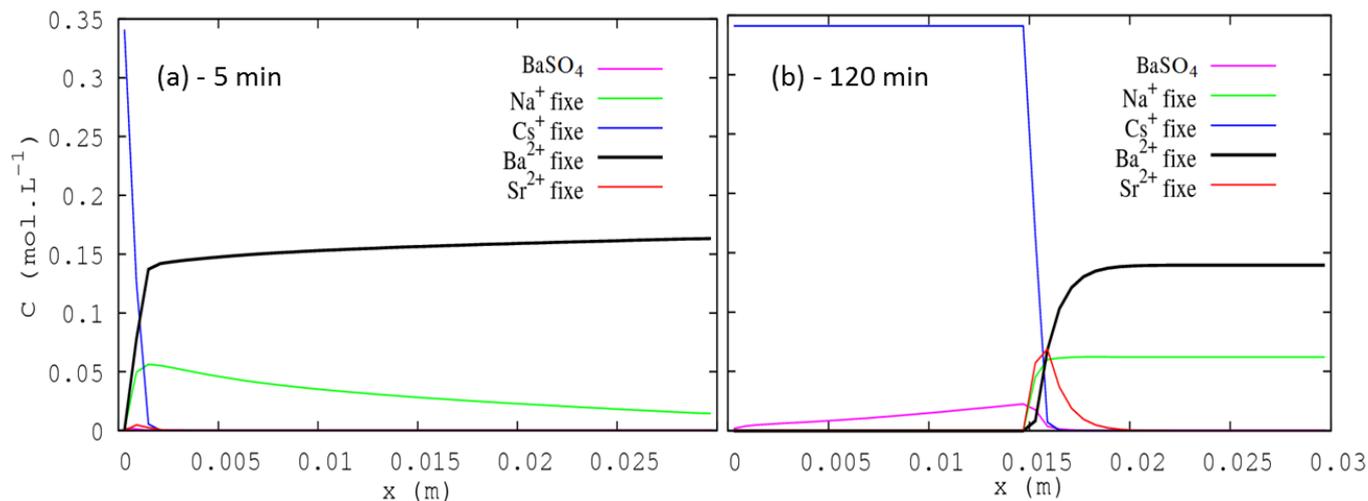


Figure 106 : Profils de concentrations en ions fixés dans les agrégats sur la longueur de Ba-HCF@MonoSil lors de la modélisation d'une percée en présence de nitrate de césium ($[\text{Cs}^+]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), de nitrate de strontium ($[\text{Sr}^{2+}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et de sulfate de sodium ($[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à une vitesse de Darcy de $0,5 \text{ m.h}^{-1}$; (a) à $t = 5 \text{ min}$; (b) à $t = 120 \text{ min}$.

3. Caractérisations des matériaux après décontamination

La colonne fonctionnalisée aux HCF, échangée au baryum et utilisée dans l'essai de décontamination en colonne présenté § 2.2 a été caractérisée. L'échantillon a été nommé BaSO₄-HCF@MonoSil en référence à la précipitation du sulfate de baryum.

3.1. Diffraction des rayons X

Les pics du diffractogramme des rayons X du monolithe après un essai de décontamination sont associés en quasi-totalité au sulfate de baryum (Figure 107). Ces résultats attestent donc de la formation de ce cristal lors des percées avec Ba-HCF@MonoSil en présence de sulfates, ainsi que d'une fixation au moins partielle de BaSO₄ dans le matériau final. Seul le pic large à $2\theta = 36^\circ$ synonyme d'une phase de faible cristallinité n'a pas pu être identifié. La bosse dans laquelle s'inscrivent les pics de BaSO₄ pour les angles $2\theta < 35^\circ$ a pour origine la silice amorphe qui constitue le monolithe. Les pics des Cu-HCF ne sont pas observables sur le spectre en raison de leur trop faible intensité s'expliquant en partie par le faible pourcentage massique d'HCF sur le matériau (2,7 %). A noter que les pics marqués du BaSO₄ proviennent d'une excellente sensibilité de la technique pour ce composé, qui ne permet pas de présumer de la quantité présente.

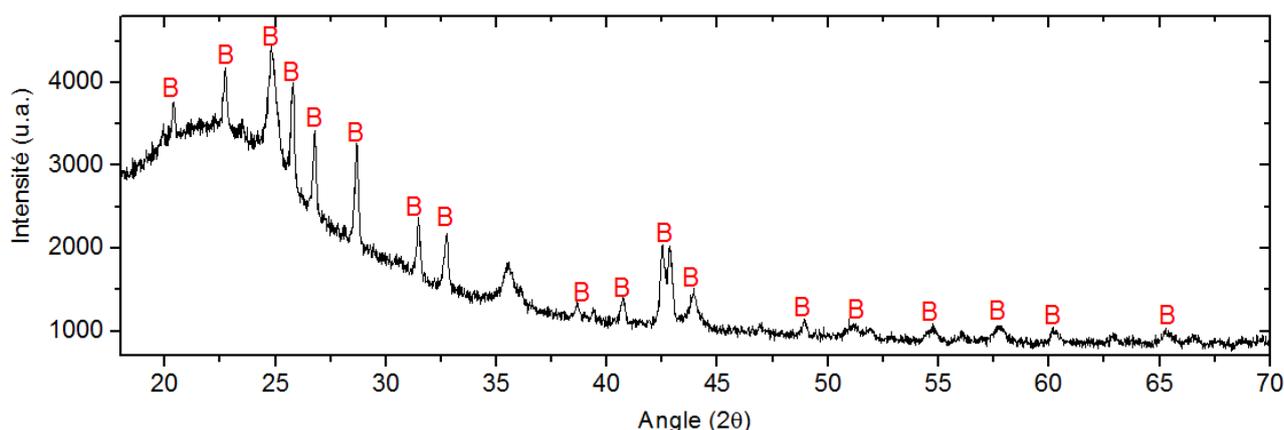


Figure 107 : Diffractogramme des rayons X de BaSO₄-HCF@MonoSil. Les pics associés au sulfate de baryum sont surmontés d'un B rouge.

3.2. Imagerie

Le cliché MEB d'un monolithe à l'issue d'un essai de décontamination présenté Figure 108a montre la présence de quatre cristaux de l'ordre de 10 μm , sur un cliché de 0,22 mm². Cependant, cette zone a été sélectionnée parmi plusieurs autres en raison de la bonne définition des cristaux, une extrapolation de cette concentration sur l'ensemble du matériau est

donc à proscrire. Ces cristaux de sulfate de baryum sont confirmés par l'acquisition de spectre EDX, dont celui obtenu en pointant sur la zone 2 est représenté Figure 110 et où trois pics majeurs correspondant au baryum apparaissent. Le spectre acquis sur la zone 1 (Figure 109), une zone du squelette, présente comme pics majoritaires, hormis la silice, le cuivre, le fer et le césium attestant de la présence des HCF échangés au césium. La présence d'HCF notable également sur le spectre de la zone 2 n'indique vraisemblablement pas leur présence sur le cristal de BaSO_4 , mais à proximité immédiate avec une présence ponctuelle sur l'ensemble du squelette (Cf. Chapitre III, § 2.3.4). De même, la présence de pics d'intensité moindre correspondant au baryum et au soufre sur le spectre de la zone 1 peut venir de la proximité avec les cristaux macroscopiques de BaSO_4 mais peut aussi indiquer la présence de cristaux submicroniques non observables sur ces clichés MEB. Quoiqu'il en soit, ces cristaux de $10\ \mu\text{m}$ sont susceptibles de créer des constriction dans le réseau macroporeux venant perturber l'écoulement et générer des pertes de charge.

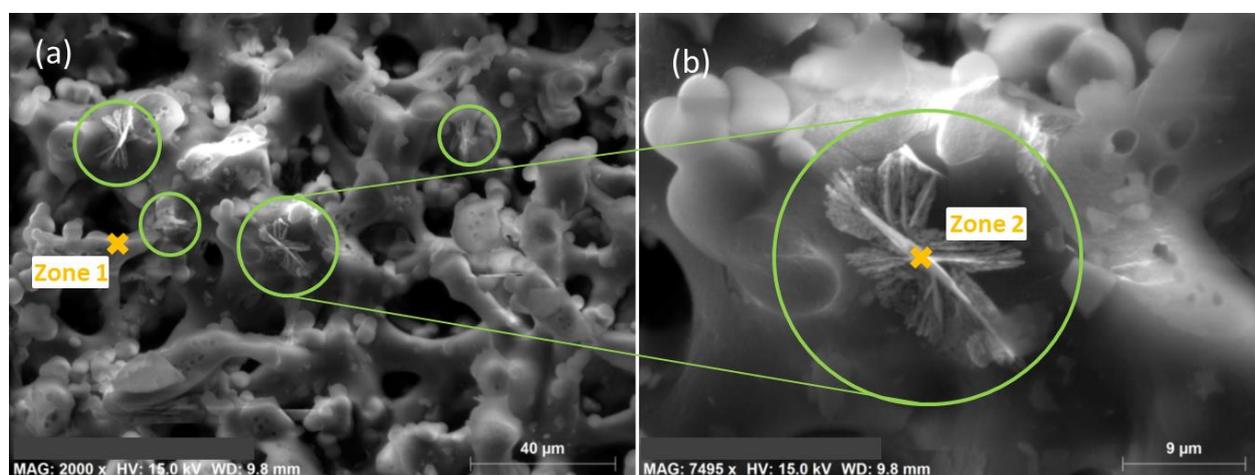


Figure 108 : Cliché MEB (a) d'un fragment de monolithe $\text{BaSO}_4\text{-HCF@MonoSil}$ et (b) zoom sur un cristal de sulfate de baryum. Les zones 1 et 2 se réfèrent aux pointés EDX dont les spectres sont indiqués Figure 109 et Figure 110. Les cristaux identifiés de BaSO_4 sont entourés.

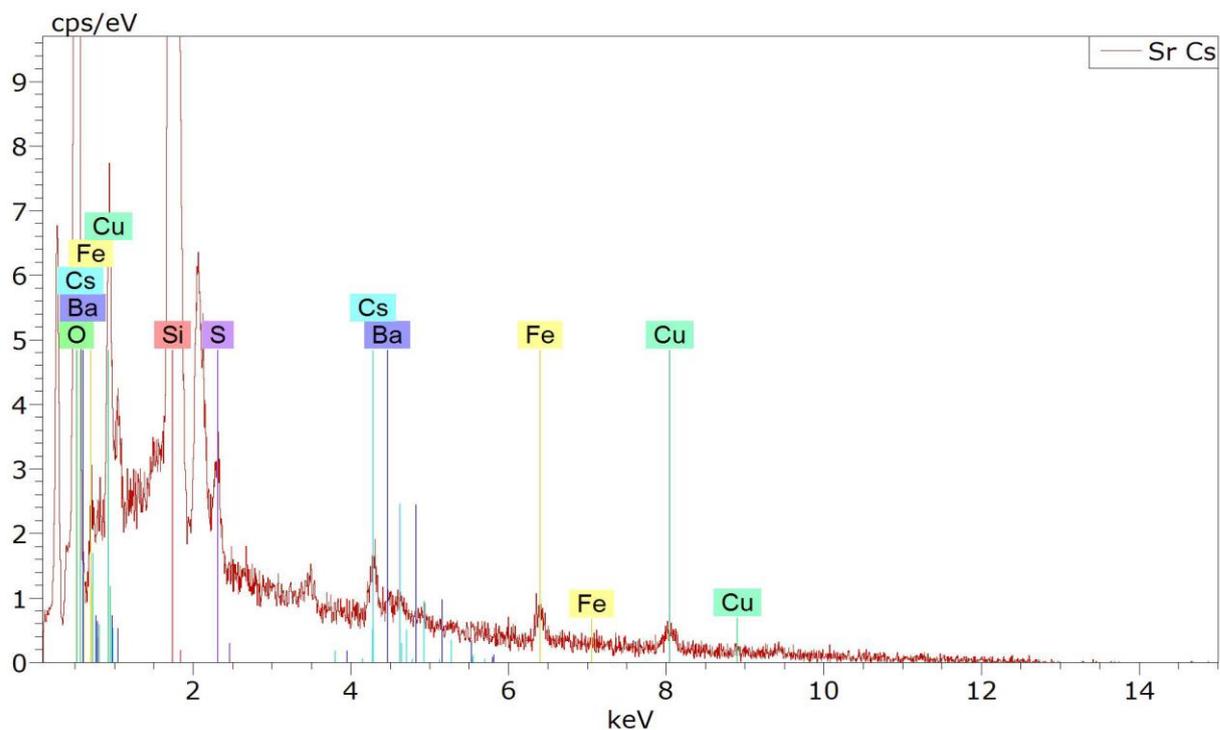


Figure 109 : Spectre EDX de la zone 1 (Figure 108a) de BaSO₄-HCF@MonoSil.

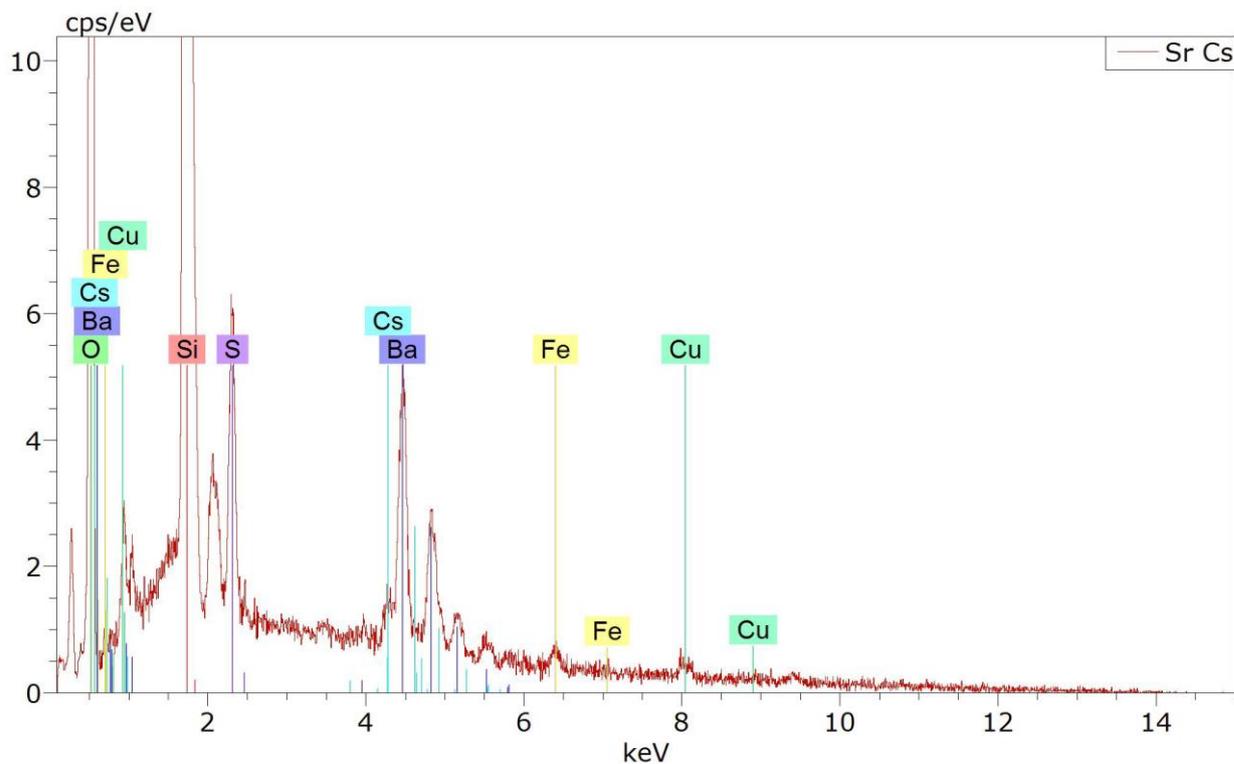


Figure 110 : Spectre EDX de la zone 2 (Figure 108b) de BaSO₄-HCF@MonoSil.

3.3. Mesures de porosité

La Figure 111a compare les isothermes d'adsorption d'azote de MonoSil, HCF@MonoSil, et BaSO₄-HCF@MonoSil. Les isothermes de ces deux derniers matériaux ne se superposent pas, indiquant un impact de la précipitation du sulfate de baryum sur la mésoporosité. La surface spécifique plus importante après cette précipitation (352 m².g⁻¹ contre 336 m².g⁻¹ avant précipitation) ainsi que l'augmentation de la porosité totale (0,82 cm³.g⁻¹ contre 0,77 cm³.g⁻¹ avant précipitation) peuvent s'expliquer par la formation d'une nouvelle mésoporosité apportée par les cristaux de BaSO₄, dont la taille serait supérieure (Figure 111b). Nagaraja et al. ont par exemple synthétisé des cristaux de BaSO₄ mésoporeux présentant une surface de l'ordre de 100 m².g⁻¹ [155].

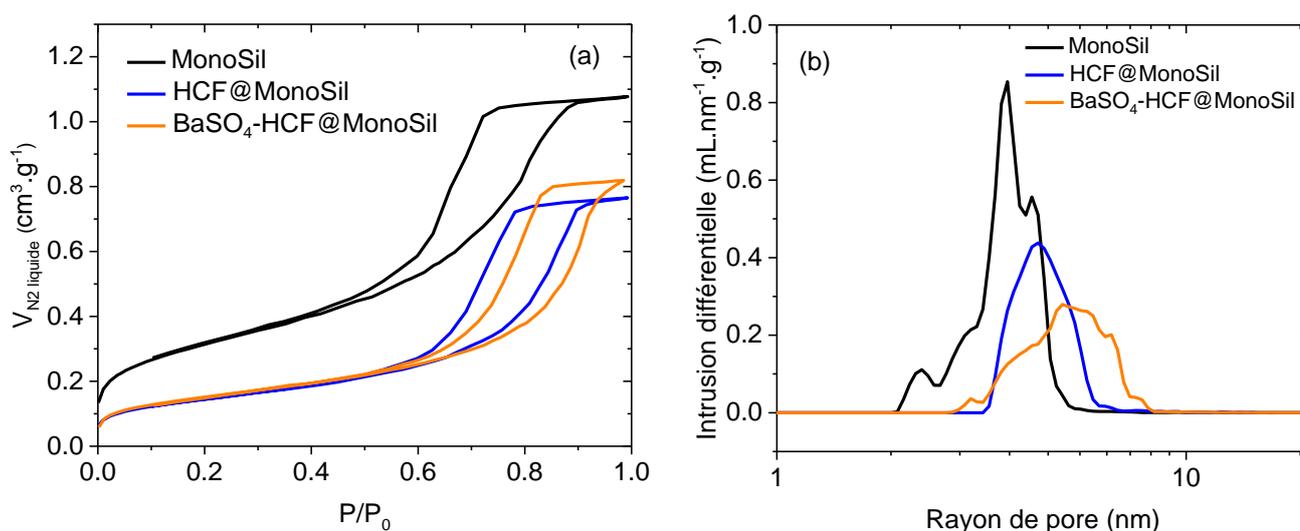


Figure 111 : (a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le monolithe avant fonctionnalisation (noir), après croissance des HCF (bleu) et à l'issue d'une percée en présence de précipitation de sulfate de baryum (orange) et (b) distributions en volume des rayons de pores associées déterminées par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption.

3.4. Propriétés hydrodynamiques

L'évolution des pertes de charge avec le débit de BaSO₄-HCF@MonoSil a été comparée à celles de HCF@MonoSil et MonoSil (Figure 112a). La présence de cristaux de sulfate de baryum dans la macroporosité entraîne localement une baisse du diamètre des macropores responsable de l'augmentation des pertes de charge observée. Il en résulte une perméabilité plus faible (Figure 112b). Les valeurs de perméabilité et de conductivité hydraulique sont reportées dans le Tableau 25. Malgré tout, la perméabilité de BaSO₄-HCF@MonoSil reste dans le même

ordre de grandeur que celle de HCF@MonoSil. Globalement, la fonctionnalisation de cristaux d'HCF de 100 nm sur l'ensemble du squelette entraîne une baisse de perméabilité plus conséquente que la précipitation ponctuelle de cristaux de sulfate de baryum de 10 μm .

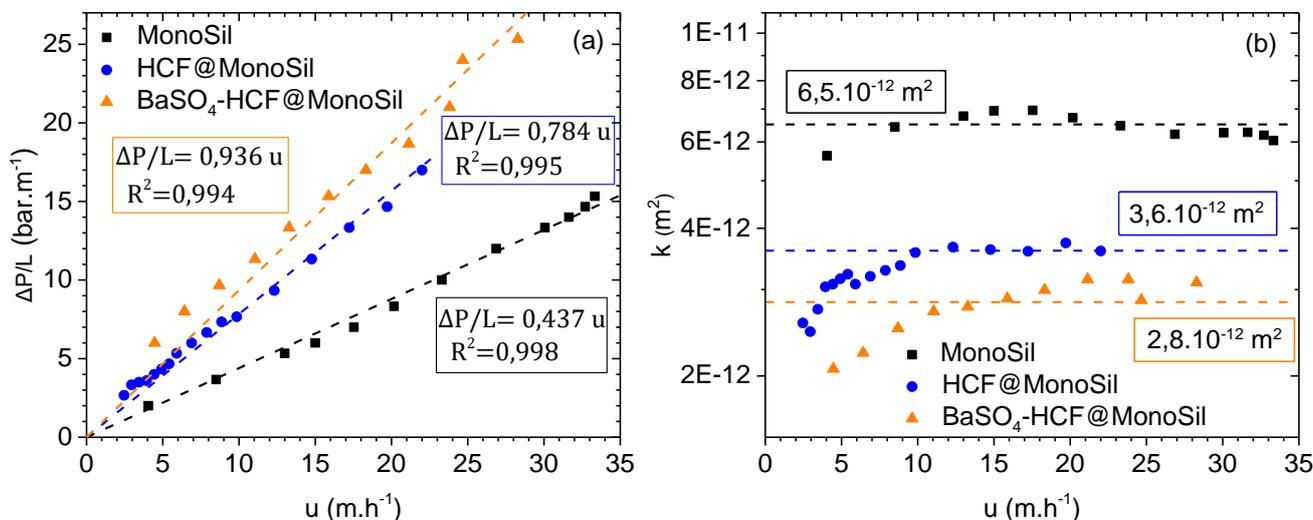


Figure 112 : (a) Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour le monolithe avant et après fonctionnalisation aux HCF et après une percée en présence de précipitation de sulfate de baryum. (b) Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy ; la valeur retenue est encadrée.

Tableau 25 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour MonoSil, HCF@MonoSil et BaSO₄-HCF@MonoSil.

	k (m^2)	K ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
MonoSil	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
HCF@MonoSil	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₄ -HCF@MonoSil	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

4. Conclusion

Les coefficients de sélectivité selon le formalisme de Vanselow des échanges $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$, $\text{K} \leftrightarrow \text{Sr}$ et $\text{K} \leftrightarrow \text{Ba}$ dans les HCF ont été déterminés en fonction de la fraction molaire en ces ions dans le solide. Les relations linéaires montrent un fort impact de la fraction molaire dont l'augmentation de la quantité d'ions divalent respectif réduit l'affinité de ces ions pour les HCF. Des différences d'affinité peu marquées sont constatées entre ces trois cations. Les valeurs déterminées, couplées avec les données de C. Michel [37], ont été implémentées dans des bases

de données HYTEC. Il en a résulté la création d'une base 10 sites, prenant en compte l'évolution des coefficients de sélectivité en fonction de la fraction molaire, et un base 1 site prenant une valeur de coefficient $K_{v,s}$ pour ces trois cations égale à -3, réduisant les temps de calculs par rapport à la base 10 sites. Ces bases ont été confrontées à la base de donnée de C. Michel et aux résultats expérimentaux de l'équilibre entre l'eau d'Évian et le monolithe fonctionnalisé. Un faible impact des coefficients de sélectivité considérés avec les différentes bases a été constaté sur les concentrations en ions à l'équilibre, excepté pour le potassium qui s'échange plus facilement dans les nouvelles bases, avec environ 90 % de potassium déplacé, contre 56 % dans la base de C. Michel. Ceci pourrait être vérifié expérimentalement par un échange des HCF en présence d'une forte concentration en césium aboutissant à un échange total des HCF qui permettrait de connaître le contenu des HCF à l'équilibre avec l'eau Évian.

Le monolithe fonctionnalisé a été échangé avec du baryum sous flux. Des isothermes de sorption et mesures de coefficients de distribution du strontium ont montré une meilleure extraction du strontium en présence de sulfates, où la capacité est supérieure à la CEC. Les affinités des HCF pour les cations Na^+ , Ba^{2+} et Sr^{2+} ont corroboré l'extraction du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation par le sulfate de baryum. Les modélisations, prenant en compte les coefficients de sélectivité précédemment déterminés et la formation d'un coprécipité défini avec 5 % molaire de strontium, parviennent à bien représenter ces résultats expérimentaux.

Les essais en colonne ont montré que la présence de sulfate de sodium à forte concentration (10^{-2} M) était suffisante pour désorber la majeure partie du baryum des HCF qui précipite sous forme de sulfate de baryum, remplacé par du sodium. La force motrice de la désorption du baryum est la faible solubilité du sulfate de baryum. L'augmentation de la concentration en sulfates en solution entraîne une désorption plus rapide du baryum. Un essai de sorption conjointe en dynamique du césium et du strontium a mis en évidence l'existence d'un lien intime entre l'échange ionique du strontium et du césium. Le dernier ayant une plus grande affinité pour les HCF, il chasse le strontium précédemment fixé, conduisant à la formation d'un pic d'enrichissement du strontium lors de la percée du césium. Le modèle HYTEC prédit également ce pic, mais la simulation conduit à des fronts de percée quasi idéaux qui ne représentent pas l'expérience, tout comme ce qui a pu être décrit au Chapitre IV. Par ailleurs, un palier de sorption du strontium à $C/C_0 = 0,8$ en amont du pic d'enrichissement n'a pas pu être expliqué. Les simulations ont prédit dans ce cas un échange $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Na}$ rapide conduisant à la formation de sulfate de baryum seulement dans les 10 premières minutes. A l'inverse, le modèle prévoit qu'en présence d'une faible concentration en sulfates (10^{-4} M), l'échange majoritaire deviendrait l'échange $\text{Ba} \leftrightarrow \text{Cs}$ et conduirait au passage du baryum en

solution au niveau du pic d'enrichissement en strontium, ce qui serait favorable l'extraction de ce dernier par coprécipitation. Ces prédictions seront à confirmer par l'expérience.

Les caractérisations de la colonne à l'issue de la percée conjointe du césium et du strontium ont mis en évidence la présence ponctuelle de cristaux de sulfate de baryum de 10 μm déposés en surface du squelette. Une précipitation de cristaux nanométriques dans la mésoporosité est une éventualité qui n'a pu être ni prouvée ni démentie. La formation des cristaux dans la macroporosité du monolithe entraîne une légère baisse de la perméabilité mais s'avère moins impactante que la fonctionnalisation des HCF.