
**Monolithes fonctionnalisés appliqués à la
décontamination du césium**

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés de sorption du césium des matériaux monolithiques à porosité hiérarchique fonctionnalisés aux HCF. L'étude se compose d'essais de sorption en système statique qui ont permis de déterminer les cinétiques et les isothermes de sorption, et d'essais en colonne avec la réalisation de courbes de percées. Les propriétés hydrodynamiques des colonnes ont été déterminées avec des mesures de pertes de charge et de distribution des temps de séjour. L'ensemble des données expérimentales du monolithe a été modélisé avec HYTEC, en se basant sur les résultats des caractérisations du Chapitre III pour aboutir à une représentation crédible du matériau. Une étude paramétrique a visé à comprendre l'impact des faibles concentrations dans l'effluent en se rapprochant des conditions réelles, allant pour les essais en statique jusqu'aux concentrations traces avec du ^{137}Cs . Par ailleurs, l'ensemble des essais du monolithe ont été comparés avec deux adsorbants particuliers également composés de Cu-HCF fonctionnalisés sur un support de silice. Une comparaison de courbes de percées du monolithe avec celles de matériaux particuliers commerciaux appartenant à d'autres familles d'échangeurs d'ions (une zéolithe, un silicotitanate et un Ni-HCF) est enfin proposée.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article sous presse en 2019 dans le journal *Separation and Purification Technology (Elsevier)* intitulé : « Linking the multiscale porous structure of hexacyanoferrate-loaded silica monoliths to their hydrodynamic and cesium sorption properties » [3].

1. Modélisation du monolithe avec HYTEC

Deux approches sont possibles pour représenter le monolithe. La première consiste à recréer numériquement en 3D la structure dans toute sa complexité. Cela est rendu possible pour les monolithes issus de transformations de phase, notamment la décomposition spinodale, par un modèle de champs de phase [145]. La seconde consiste à procéder à des hypothèses simplificatrices faisant diminuer la complexité de la structure. Par ailleurs, quelle que soit la méthode choisie, le modèle doit être capable de rendre compte des interactions de la structure avec son environnement chimique au travers de données thermodynamiques et cinétiques. C'est justement le point fort du logiciel HYTEC développé à MINES ParisTech qui a été retenu pour ces modélisations. Une représentation simplifiée du monolithe proposée par Rodrigues et al. a été considérée [146]. Dans cette approche, le réseau macroporeux du monolithe a été assimilé à un assemblage de canaux linéaires non connectés en 2D, dont la largeur correspond au diamètre de pore observé au MEB. Le nombre de canaux est calculé pour respecter la porosité réelle du monolithe. L'épaisseur du squelette est alors déduite de l'espacement entre deux canaux en supposant une égale distance entre chaque canal. Le modèle peut alors être simplifié en considérant un seul canal 2D, soumis au transport advectif/dispersif, prenant en compte la

répartition des HCF dans le squelette et en surface du squelette, accessibles depuis le canal par un flux diffusif (Figure 68).

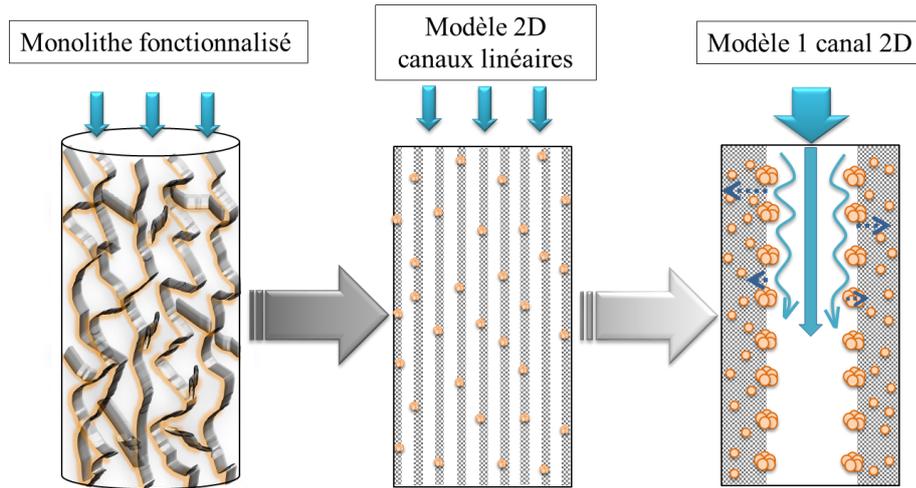


Figure 68 : Schéma de la structure réelle d'un monolithe et des simplifications conduisant au modèle des canaux. Les HCF sont représentés en orange.

Ce modèle 2D est réduit, sans procéder à davantage d'hypothèses simplificatrices, à un simple canal accolé au squelette, dont l'épaisseur est égale à la demie distance entre deux canaux, pour tenir compte de la symétrie avec le canal adjacent. Cela conduit à la représentation du monolithe par le maillage HYTEC de la Figure 69, qui inclut les HCF dans le squelette ainsi qu'une zone dédiée représentant les agrégats de HCF. Une condition aux limites (condition de Neumann) a été définie à l'extrémité droite de la colonne sur la Figure 69, au niveau du canal, imposant un débit constant. Celui-ci est supérieur à la vitesse de Darcy en raison de l'absence de transport advectif dans les agrégats et le squelette. Un flux nul a été défini le long des frontières axiales du maillage. La chimie initiale de la colonne se compose d'eau pure dans l'ensemble de la porosité et les HCF sont intégralement échangés au potassium.

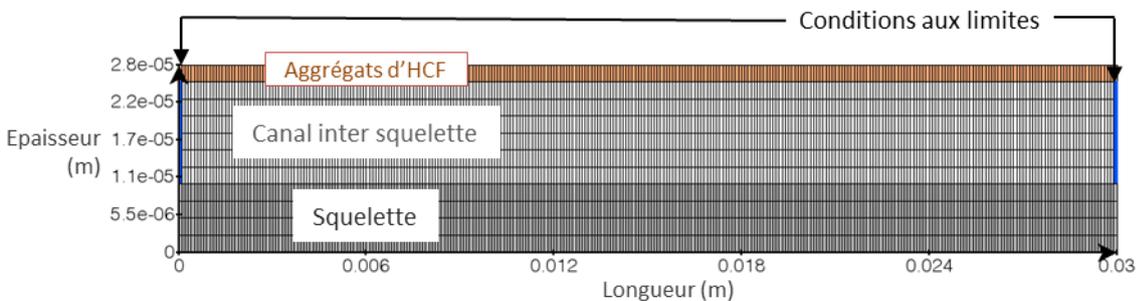


Figure 69 : Maillage considéré pour la modélisation du transport réactif dans la colonne HCF@MonoSil; la dispersion du soluté dans le canal a été déterminée par des mesures de DTS. Les agrégats et le squelette sont seulement accessibles par diffusion.

Tableau 12 : Jeu de paramètres utilisés pour la modélisation des expériences sur le monolithe en système statique et en dynamique.

Colonne (hors zone "fictive" agrégats)	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$2,5 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	0,89	Synthèse des porosités canal + squelette
	Capacité (kg.L ⁻¹)	0,26	Cf. Annexe 7.1
Canal	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$1,5 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	1	Hypothèse de modélisation
	D_p (m ² .s ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-9}$	Diffusion libre dans l'eau [147]
	α (m)	2×10^{-4}	Modélisation des DTS (§ 2.1, ce chapitre)
	k (m ²)	$6,5 \times 10^{-12}$	Donnée expérimentale (§ 3.1, ce chapitre)
Squelette	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$1,0 \times 10^{-5}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
	Porosité	0,73	Donnée expérimentale (Chapitre III, § 2.3.1)
	Capacité (kg.L ⁻¹)	0,356	Cf. Annexe 7.1
	D_p (m ² .s ⁻¹)	4×10^{-11}	Modélisation des cinétiques (§ 2.1, ce chapitre)
	D_e (m ² .s ⁻¹)	3×10^{-11}	$D_e = \text{porosité fois } D_p$
	Fraction de Q_{Max}	0,40	Q_{Max} donnée expérimentale (§ 2.2 ce chapitre), fraction issue des donnée cinétiques (§ 2.1, ce chapitre) et MEB (Chapitre III, § 2.3.4)
Agrégats	Longueur (m)	$3,0 \times 10^{-2}$	Longueur de colonne (Chapitre III, § 2.2.1)
	Largeur (m)	$2,5 \times 10^{-6}$	Observation MEB (Chapitre III, § 2.3.4), contrainte du maillage (§ 1, ce chapitre)
	Porosité	0,50	Hypothèse de modélisation (§ 1, ce chapitre)
	Capacité (kg.L ⁻¹)	3,1	Cf. Annexe 7.1
	D_p (m ² .s ⁻¹)	4×10^{-10}	Modélisation des cinétiques (§ 2.1, ce chapitre)
	D_e (m ² .s ⁻¹)	2×10^{-10}	$D_e = \text{porosité fois } D_p$
	Fraction de Q_{Max}	0,60	Q_{Max} donnée expérimentale (§ 2.2 ce chapitre), fraction issue des donnée cinétiques (§ 2.1, ce chapitre) et MEB (Chapitre III, § 2.3.4)

Le raffinage vertical du maillage donnant des temps de calculs acceptables, de l'ordre de quelques heures, ne permet pas de représenter à l'échelle les agrégats (100 nm) qui sont définis dans une zone continue de 2,5 µm d'épaisseur placée au-dessus du canal. Ce positionnement des deux zones de sorption a pour but de les désolidariser afin de garantir un accès au squelette sans passer par les agrégats, ce qui est estimé comme correspondant mieux à la réalité expérimentale où les agrégats sont des spots ponctuels ne perturbant pas ou peu l'accès au squelette. Une porosité arbitraire de 0,5 est définie pour cette zone.

La porosité totale de la colonne (canal + squelette) respecte les données expérimentales de porosité précisées au Chapitre III, § 2.3.1, *i.e.* 60 % de macroporosité pour 40 % de squelette, lui-même mésoporeux à 73 %. La répartition de la capacité de sorption (déduite des essais de

sorption en système statique § 2.2.1, $Q_{\max} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$) a été évaluée en tenant compte des cartographies élémentaires et fixé à $0,6 \times Q_{\max}$ dans les agrégats et $0,4 \times Q_{\max}$ dans le squelette puis validée par la modélisation des cinétiques de sorption en batch (§ 2.1).

Le Tableau 12 détaille les valeurs des paramètres utilisés pour la modélisation du transport réactif de HCF@MonoSil. L'origine de chaque valeur, provenant dans la plupart des cas de résultats expérimentaux, d'observations ou de modélisations, est précisée dans le Tableau 12. Les modélisations font intervenir la chimie complète de l'eau, notamment les effets compétitifs des cations pour les HCF.

2. Détermination des propriétés de sorption en système statique

2.1. Cinétiques de sorption

Les cinétiques sont effectuées sur le HCF@MonoSil-poudre dont la taille de particule est inférieure à $20 \mu\text{m}$, où l'essentiel de la macroporosité est détruit par le broyage, ce qui permet de déterminer uniquement la diffusion dans le squelette mésoporeux et dans les agrégats de HCF. L'hypothèse est que la cinétique est essentiellement limitée par la diffusion et que la cinétique de la réaction d'échange elle-même suffisamment rapide pour être supposée instantanée (c.-à-d. calculée à l'équilibre thermodynamique).

Le maillage des modélisations de cinétiques est décrit à la Figure 70. Il se compose d'un fragment de monolithe correspondant à une section transversale de $3,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur du maillage décrit Figure 69, contenant donc le squelette (gris), le canal (bleu) et les agrégats (orange). Il est mis en contact avec un volume $V = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ L}$ de solution, afin de respecter la concentration expérimentale de 1 g.L^{-1} de solide en solution. Le calcul est détaillé en Annexe 7.2. Des coefficients de diffusion artificiellement élevés ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) sont fixés dans la solution pour simuler l'homogénéisation par l'agitation magnétique. Dans la macroporosité du canal du grain de poudre, le coefficient de diffusion D_p est égal à la diffusion libre des ions dans l'eau, $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [147]. L'accès aux deux zones de sorption se fait uniquement depuis le canal, limité au niveau de la solution par deux domaines de diffusion nulle (rouge). Pour ce maillage, contrairement au maillage global de la colonne, la zone agrégats a pu être réduite à une taille de $0,625 \mu\text{m}$ plus représentative de la taille réelle des agrégats. Cet affinage a cependant un faible impact sur la cinétique de sorption qui, quelle que soit l'épaisseur, est considérée comme très rapide dans cette zone et toujours limitante dans le squelette.

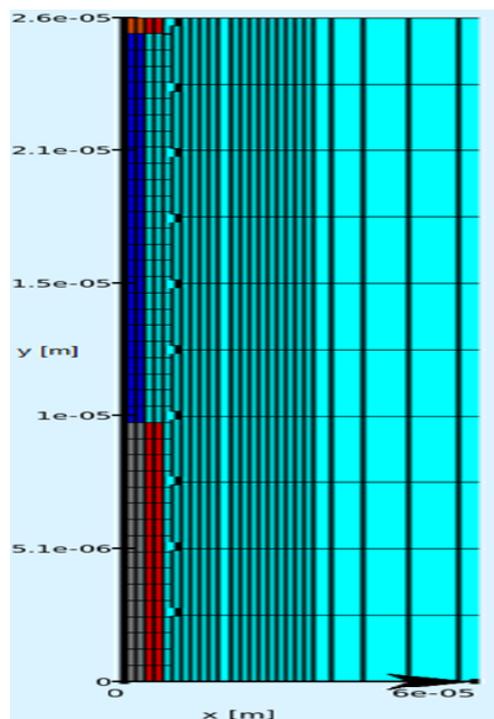


Figure 70 : Maillage utilisé pour la modélisation des cinétiques représentant une particule de monolithe (gris : squelette ; bleu : canal ; orange : agrégats) en contact de la solution (cyan) ; représentation du voisinage de la particule.

La quantité de césium sorbé est normalisée avec la quantité de césium sorbé après 24 h, où l'équilibre thermodynamique est considéré comme atteint. Les cinétiques sont tracées en fonction de la racine carrée du temps afin de mieux visualiser les temps courts, où l'essentiel de la sorption intervient. La Figure 71 donne les résultats expérimentaux et modélisés des cinétiques en inactif et en actif. Les paramètres considérés pour la modélisation sont indiqués dans le Tableau 12. Les coefficients de diffusion D_p dans le squelette et dans les agrégats ont été déterminés comme valant respectivement $4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $4.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en considérant la répartition de la capacité de sorption à 40 % dans le squelette et 60 % dans les agrégats. Pour les deux concentrations étudiées, les cinétiques de sorption sont très similaires, avec un équilibre atteint expérimentalement entre 60 s et 300 s, et 94 % de la sorption qui intervient au cours de la première minute. Les modélisations représentent parfaitement les résultats expérimentaux puisque qu'elles recoupent toutes les mesures, ce qui est très satisfaisant compte tenu des sept ordres de grandeur d'écart entre les deux concentrations étudiées. Avec les incertitudes liées aux prélèvements à ces temps courts, l'expérience et le modèle indiquent une cinétique équivalente à la concentration trace.

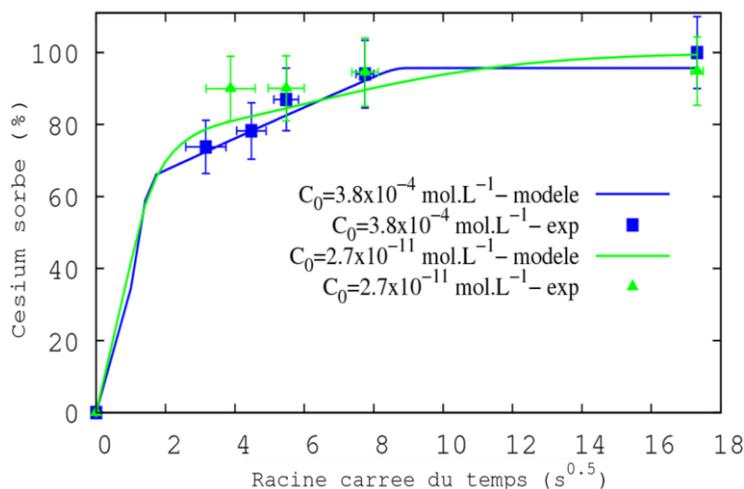


Figure 71 : Cinétiques de sorption du césium dans l'eau d'Évian avec 1 g.L⁻¹ de HCF@MonoSil-poudre à une concentration représentative des expériences de percée en inactif et à une concentration trace. Les courbes correspondent aux modélisations associées.

2.2. Isothermes de sorption

2.2.1. Isotherme de sorption du monolithe fonctionnalisé

L'isotherme de sorption (Figure 72) est réalisée avec 1 g.L⁻¹ de HCF@MonoSil broyé mis en contact d'une solution de césium à différentes concentrations dans la matrice Évian. L'isotherme de sorption a été modélisée avec HYTEC. L'absence de considérations cinétiques permet de s'affranchir du domaine spécifique représentant le monolithe pour la sorption, ce qui aboutit un maillage composé d'une seule maille contenant la solution et 1 g.L⁻¹ de sorbant. La courbe de modélisation continue s'obtient en définissant un troisième composé, le nitrate de césium, dont le paramétrage d'une cinétique de dissolution purement fictive permet un balayage de l'ensemble de la gamme de concentration en césium.

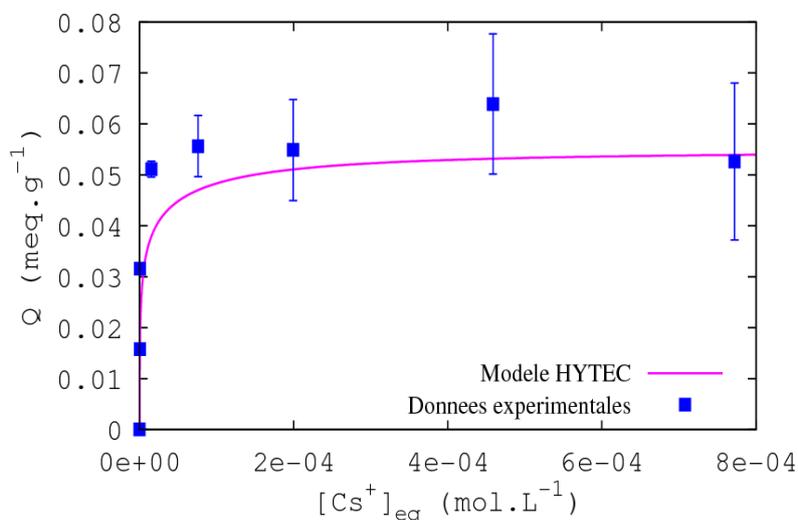


Figure 72 : Isotherme de sorption du césium réalisée en inactif avec 1 g.L⁻¹ de HCF@MonoSil-poudre dans l'eau d'Évian dopée au césium (carré bleu) et modélisation avec HYTEC (ligne violette).

La représentation des $K_{d,Cs}$ en fonction de la concentration à l'équilibre en échelle logarithmique (Figure 73) permet de considérer les points aux concentrations traces. Ce tracé met en avant un plateau aux plus faibles concentrations (jusqu'à $[Cs^+]_{eq} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) où le $K_{d,Cs}$ est constant à $5,0 \cdot 10^5 \text{ mL.g}^{-1}$, et une zone linéaire aux plus fortes concentrations où le $K_{d,Cs}$ décroît avec la concentration. Les modélisations aux concentrations traces sont représentées Figure 74. Le modèle coïncide avec les données expérimentales dans la gamme de concentration la plus haute, de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour les plus faibles concentrations, le modèle sous-estime le K_d d'environ un ordre de grandeur. Cet écart peut s'expliquer par des phénomènes impactant seulement aux concentrations traces comme l'adsorption sur des sites préférentiels de fortes affinités mais de faibles teneurs. Une sous-estimation du K_d du même ordre aux très faibles concentrations a également été constatée dans les modélisations des matériaux à base de HCF de Michel et al. [43].

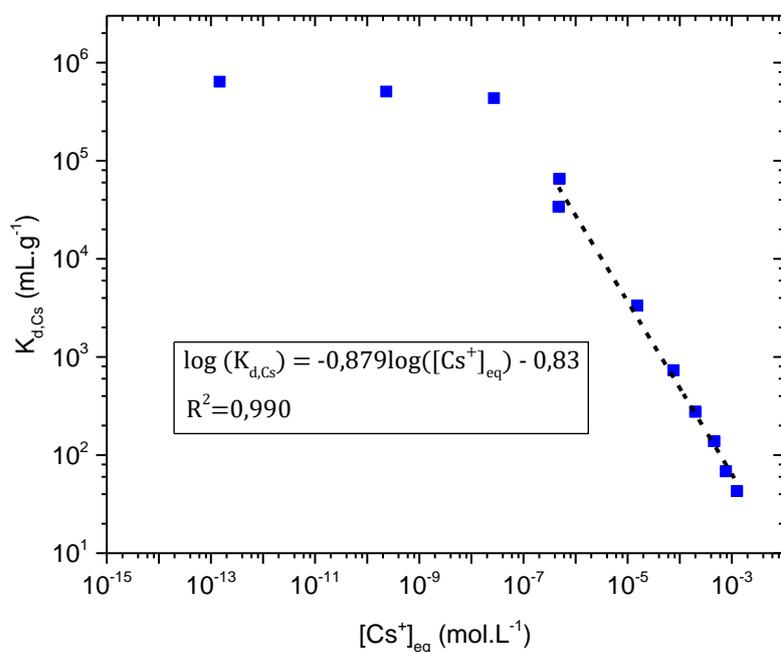


Figure 73 : Évolution des coefficients de distribution $K_{d,Cs}$ en fonction de la concentration en césium à l'équilibre en inactif et en actif pour les trois plus faibles concentrations.

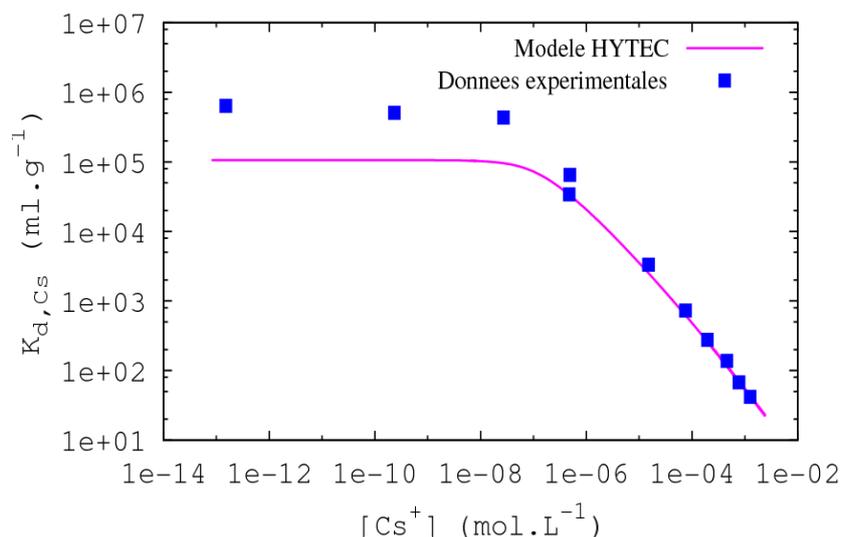


Figure 74 : Modélisation du $K_{d,Cs}$ expérimental avec HYTEC.

2.2.2. Isothermes de sorptions de matériaux fonctionnalisés aux HCF

Les travaux initiés par Caroline Michel au cours de sa thèse [37] sur les hexacyanoferrates fonctionnalisés sur des supports de silice ont été poursuivis par le LPSD qui a mis en place un partenariat avec la société CTI (Céramiques Techniques Industrielles) pour la production à plus grande échelle de ces matériaux. Leur développement a conduit à l'élaboration de matériaux utilisant différents supports et plusieurs processus de greffages. L'objet de ce paragraphe est d'apporter un outil simple permettant en connaissant la capacité de sorption, ou le K_d , qui s'obtiennent par des essais de sorption facilement réalisables, de faire un lien avec la quantité d'HCF présents dans le matériau. En effet, obtenir cette valeur nécessite une procédure longue réalisée par le Laboratoire de Métallographie et Analyses Chimiques (LMAC) du CEA Marcoule de minéralisation en milieu acide concentré, décrite en Annexe 2.8, suivi d'analyses par ICP-AES.

Les matériaux considérés sont le S202, dont les données sont extraites des travaux antérieurs [37], HCF@MonoSil, ainsi que trois matériaux S250 synthétisés par CTI. Le processus de greffage, les données de sorption du césium et le pourcentage d'HCF dans chacun d'eux est répertorié dans le Tableau 13. Le greffage « KOH » correspond au prétraitement à la potasse décrit Chapitre III, § 2.2.2. Celui-ci est réalisé sous flux pour le MonoSil, et dans des flacons agités pour les silices particulaires. Le greffage « amine » [37] fait intervenir le ligand APTES est décrit en Annexe 4.2. Un cycle de greffage correspond à l'imprégnation successive de la solution de CuNO_3 suivi de la solution de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KNO}_3$. Chaque cycle conduit à l'augmentation de la quantité d'HCF dans le matériau. Bien que tous composés d'HCF sur un support de silice, les cinq échangeurs présentent donc une grande diversité en termes de support, de processus de fonctionnalisation et de quantité de HCF.

Les isothermes de sorption du césium des matériaux ont été déterminées en inactif, aux concentrations où le K_d varie linéairement avec la concentration à l'équilibre en échelle logarithmique (Figure 75). Afin de prendre en compte la régression, une valeur de concentration située vers le milieu de cette portion linéaire a été choisie ($[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) pour associer la valeur de K_d . Les équations des droites indiquées sur le graphique possèdent toutes un coefficient directeur voisin, compris entre 0,858 pour S250-015D et 0,899 pour S250-005D, indiquant un processus de sorption du césium similaire quel que soit le matériau considéré.

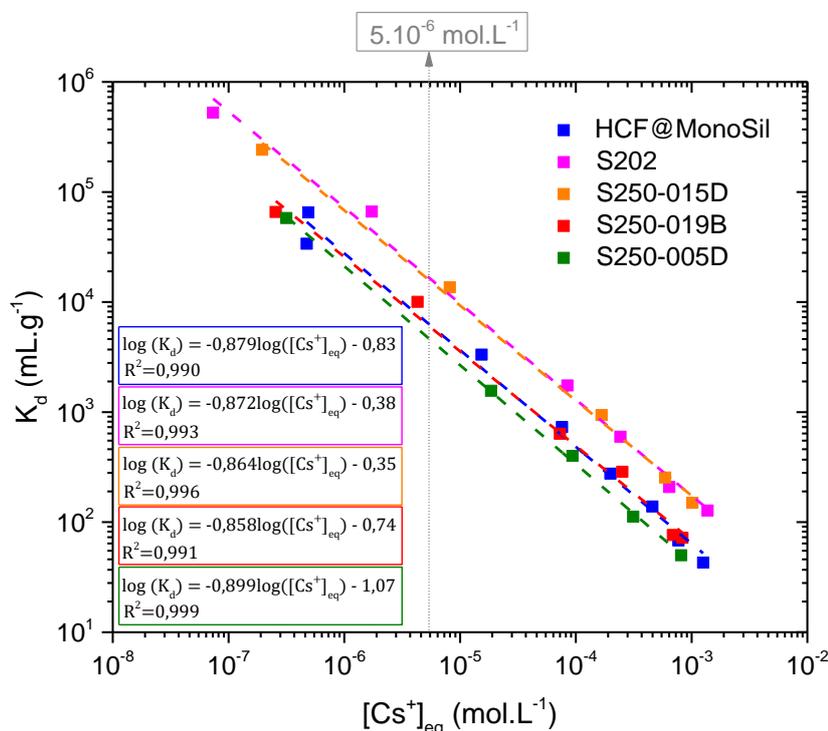


Figure 75 : Comparaison de l'évolution des K_d en inactif des cinq matériaux composés d'HCF sur un support de silice en fonction de la concentration en césium à l'équilibre.

Tableau 13 : Données de synthèse et de sorption des cinq matériaux composés d'HCF sur un support de silice.

Nom	Support de silice	Fonction-nalisation	% massique HCF	Capacité (mol.g^{-1})	K_d à $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (mL.g^{-1})
HCF@MonoSil	MonoSil	KOH 1 cycle	2,7	$5,5.10^{-5}$	$6,7.10^3$
S202	Silica gel 250-500 μm	Amine 3 cycles	9,0	$1,7.10^{-4}$	$1,8.10^4$
S250-015D	Silica gel 35-74 μm	Amine 3 cycles	10,5	$1,5.10^{-4}$	$1,7.10^4$
S250-019B	Silica gel 250-500 μm	KOH 1 cycle	4,4	$6,0.10^{-5}$	$6,6.10^3$
S250-005D	Silica gel 250-500 μm	Amine 1 cycle	3,7	$3,8.10^{-5}$	$5,0.10^3$

Les matériaux fonctionnalisés en trois cycles d'imprégnations renferment la plus grande quantité d'HCF. A l'inverse le HCF@MonoSil en contient seulement 2,7 %, ce qui s'explique par l'unique cycle de greffage, mais aussi par la fonctionnalisation sous flux qui éjecte du monolithe des HCF faiblement fixés. La capacité des échangeurs ainsi que leur K_d à $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sont reliés au pourcentage massique d'HCF. L'abaque de la capacité en fonction du pourcentage d'HCF (Figure 76a) donne un coefficient de corrélation $R^2 = 0,964$, et l'abaque du K_d en fonction du pourcentage d'HCF (Figure 76b) donne $R^2 = 0,976$. Ces valeurs témoignent de bonnes relations de proportionnalité de la capacité et du K_d avec la quantité de HCF du matériau. Finalement, d'après les résultats du Chapitre III, les propriétés de sorption du césium demeurent principalement liées à la quantité d'HCF.

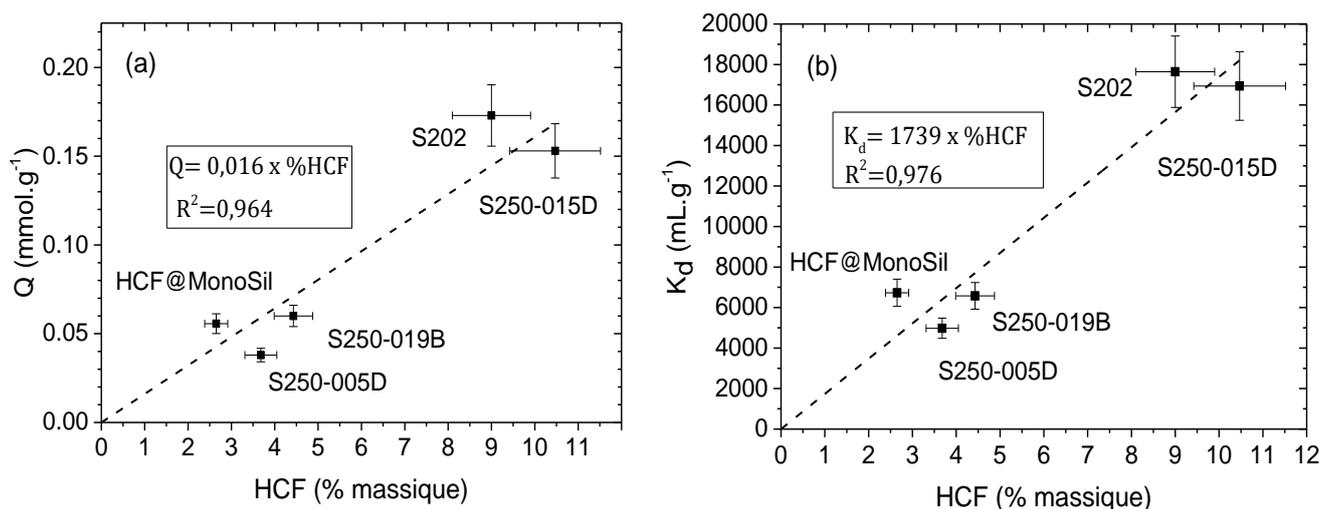


Figure 76 : Abaques (a) de la capacité Q , (b) du K_d à $[Cs^+]_{eq} = 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du pourcentage massique d'HCF.

3. Propriétés hydrodynamiques des colonnes monolithiques

3.1. Étude des pertes de charge

Les pertes de charge ont été évaluées avant et après fonctionnalisation avec les HCF. Elles varient linéairement avec la vitesse de Darcy (Figure 77), ce qui signifie que les conditions d'écoulement laminaire permanent sont vérifiées sur la gamme de vitesse considérée, et donc la loi de Darcy (II - 4) s'applique. La croissance des HCF conduit à une augmentation des pertes de charge à une vitesse donnée. Les agrégats localisés en surface du squelette sont responsables d'un rétrécissement des macropores à l'origine du phénomène.

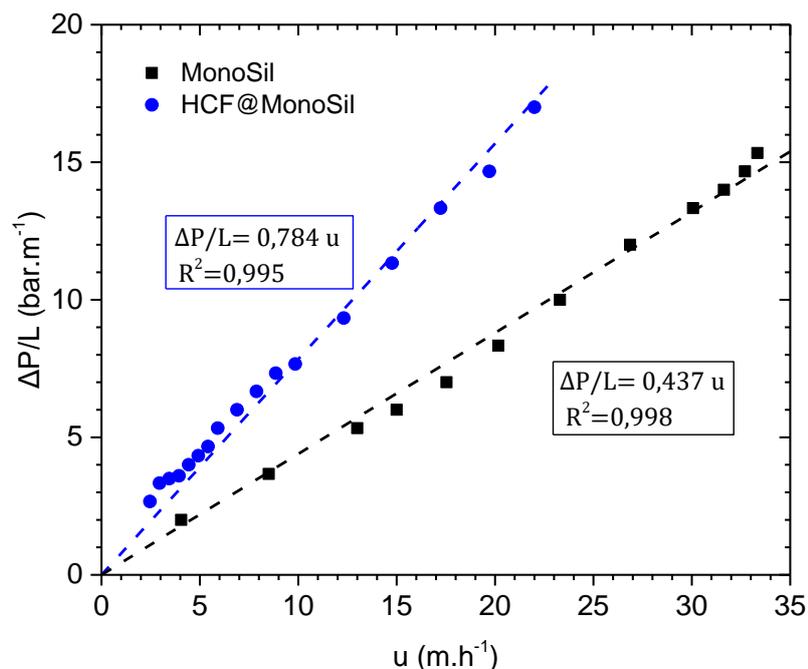


Figure 77 : Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour le monolithe avant et après fonctionnalisation aux HCF.

La perméabilité k est déduite des mesures de pertes de charge grâce à la loi de Darcy (II - 4), en considérant la viscosité dynamique de l'eau à 20 °C ($\mu = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$). La perméabilité étant un paramètre intrinsèque du milieu, sa valeur est extraite du tracé des perméabilités en fonction de la vitesse de Darcy (Figure 78). La valeur de perméabilité expérimentale est constante seulement au-delà d'une vitesse de Darcy voisine de 12 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Seule la perméabilité définie par ce plateau est considérée, la déviation à plus faible vitesse peut avoir pour origine des incertitudes sur la mesure des faibles pertes de charge à ces vitesses, notamment dues au manomètre. La conductivité hydraulique (Tableau 14) est déduite des valeurs de perméabilité par l'équation II - 5, en prenant la masse volumique de l'eau à 20 °C ($998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

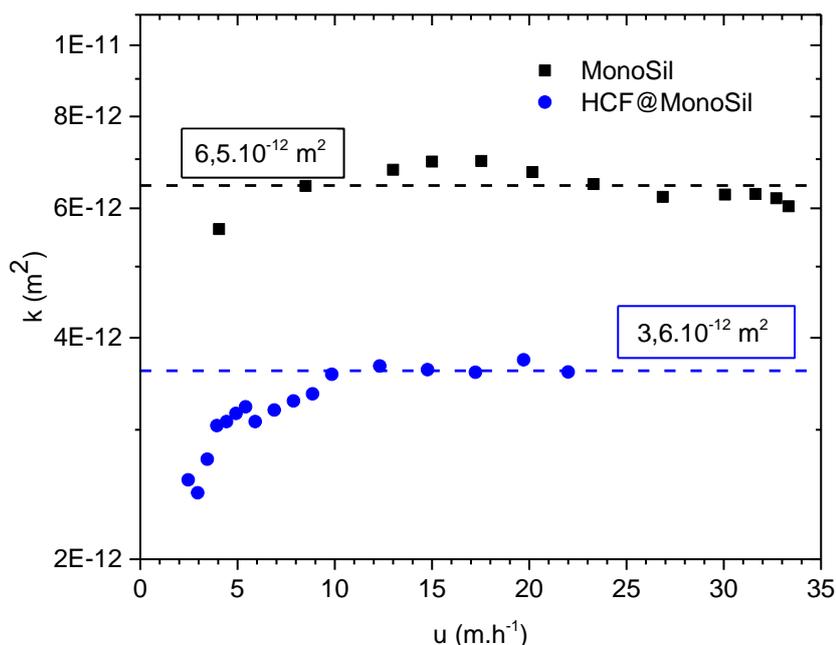


Figure 78 : Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy pour le MonoSil (noir) et HCF@MonoSil (bleu) ; la valeur retenue est encadrée.

La perméabilité de monolithes à porosité hiérarchique similaires a été étudiée par Galarneau et al. [95] qui ont déterminé une relation avec la taille des macropores. Les valeurs de perméabilité du MonoSil sont associées selon cette étude à des tailles de pores comprises entre $10 \mu\text{m}$ et $16 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec les observations MEB du matériau (Chapitre III, § 2.3.4). Si on supposait une croissance d'une couche de HCF en surface du squelette, la taille de pore associée à la perméabilité de $3,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ serait estimée entre $8 \mu\text{m}$ et $13 \mu\text{m}$. Le rétrécissement hypothétique, plus important que la taille des agrégats (100 nm), laisse penser que la croissance des HCF conduirait localement à l'obstruction partielle de certains macropores notamment par des particules mal accrochées aux parois du squelette.

Tableau 14 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour MonoSil et 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	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

3.2. Distribution des temps de séjour

Le dispositif expérimental mis en place pour la mesure des DTS est décrit Chapitre II, § 4.2.1. Les DTS à quatre vitesses de Darcy ont été étudiées, s'échelonnant d'une vitesse voisine de celles considérées lors de percées à la plus faible vitesse, à la limite imposée par les pertes de charge maximales tolérées par la colonne sur ce montage : $0,6 \text{ m.h}^{-1}$, $1,7 \text{ m.h}^{-1}$, $2,6 \text{ m.h}^{-1}$, $3,4 \text{ m.h}^{-1}$. A un débit de $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$, correspondant à une vitesse de Darcy de $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ pour la colonne, le temps d'injection des $100 \mu\text{L}$ est de $8,6 \text{ s}$, ce qui un peu élevé pour une injection de type Dirac mais à relativiser par rapport au signal en sortie qui s'étale sur environ sur 3 min environ (Figure 79).

Les DTS sont normalisées par la fonction $E(t)$ décrite Chapitre II, § 1.3. Le modèle à dispersion axiale est alors appliqué, dont la solution analytique est explicitée équation II - 22, donnant accès à la valeur du nombre de Péclet, du coefficient de diffusion/dispersion D , de la dispersivité α (Tableau 15). La Figure 79 montre les courbes $E(t)$ expérimentales et issues du modèle à dispersion axiale en fonction du temps. Une augmentation de la vitesse conduit à une diminution de l'étalement du signal, passant de 3 min à $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ à 40 s à $3,4 \text{ m.h}^{-1}$. Ces courbes cumulent la dispersion liée à la colonne et celle liée au circuit. La dispersion au sein du circuit doit être faible en comparaison de celle générée par la colonne afin d'obtenir des données représentatives de la colonne. Afin de caractériser la dispersion du circuit, des mesures de DTS ont été effectuées sur ce même circuit en remplaçant la colonne par un raccord droit générant une dispersion minimale permettant de définir des « blancs » associés à chaque vitesse.

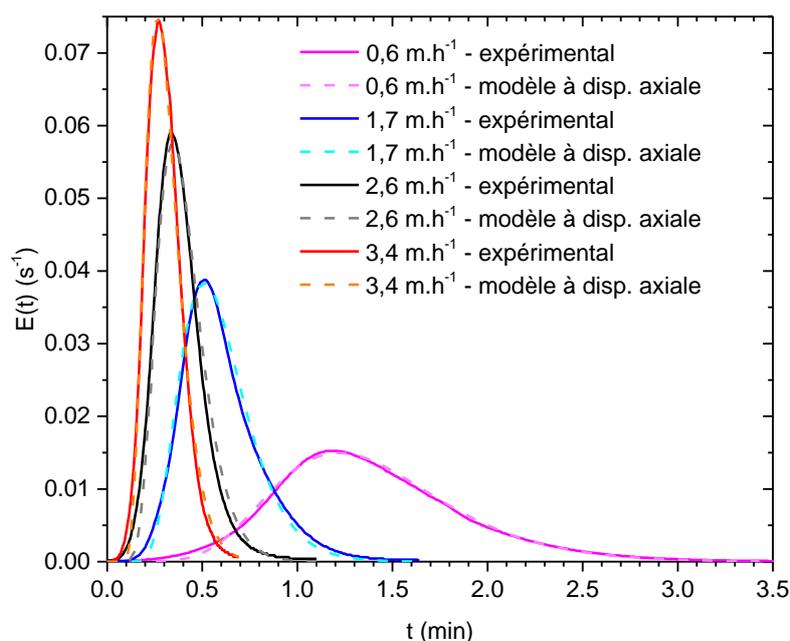


Figure 79 : Courbes de DTS donnant l'évolution de la fonction $E(t)$ en fonction du temps pour quatre vitesses de Darcy (ligne continue) et le modèle à dispersion axiale associé (ligne pointillé) ; $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ en violet ; $1,7 \text{ m.h}^{-1}$ en bleu ; $2,6 \text{ m.h}^{-1}$ en gris ; $3,4 \text{ m.h}^{-1}$ en orange.

La DTS fait l'objet de modélisations avec le modèle HYTEC, dont le maillage est similaire à celui de la colonne défini § 1. L'écoulement dispersif du traceur, ainsi que le transfert diffusif dans le squelette (qui n'est pas pris en compte dans la solution analytique), sont considérés dans ces simulations. La dispersion du circuit est prise en compte dans la modélisation HYTEC, en procédant à une injection en entrée de colonne calquée sur le signal du blanc expérimental sans colonne. Cette astuce permet de considérer dans le modèle la seule dispersion induite par la colonne. Pour ce faire, le signal d'entrée est fractionné en quinze paliers d'injection, comme présenté Figure 80 pour une vitesse de Darcy de $0,6 \text{ m.h}^{-1}$. Le détail des données d'entrée dans HYTEC pour cet exemple est indiqué en Annexe 5.3. Cette opération est effectuée pour chacune des vitesses.

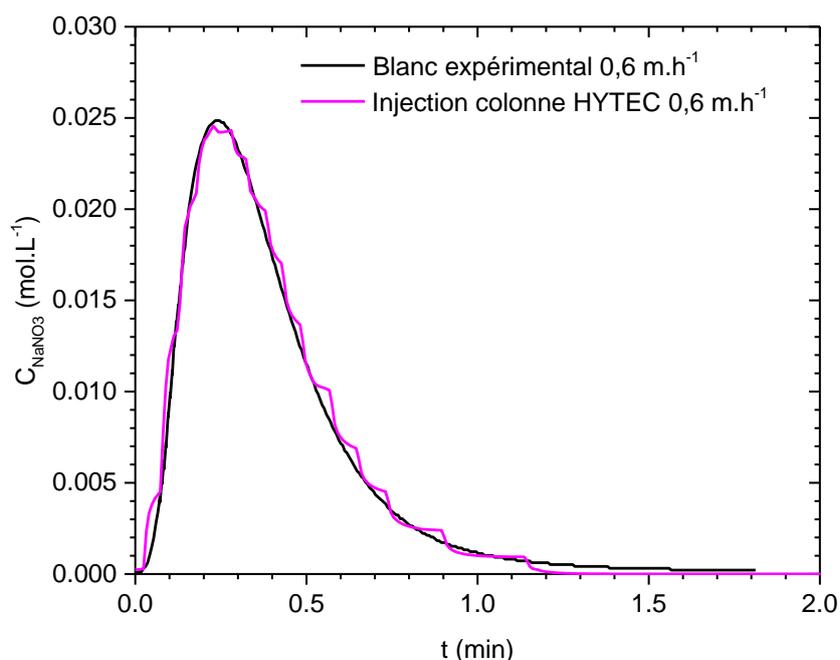


Figure 80 : Signaux donnant la concentration en traceur en fonction du temps obtenu expérimentalement à $0,6 \text{ m.h}^{-1}$ pour le blanc (noir) et injecté en tête de colonne pour la simulation HYTEC (violet).

Les données expérimentales aux quatre vitesses de Darcy sont comparées aux données obtenues avec HYTEC. Des essais à différentes valeurs de dispersivité du canal ont permis de définir une valeur optimale $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, où la meilleure correspondance entre l'expérience et le modèle est obtenue. Le comparatif des données expérimentales et issues du modèle est donné Figure 81. Pour des raisons de visibilité, le graphique est tracé en fonction du temps réduit $t_R = \frac{t}{\tau}$.

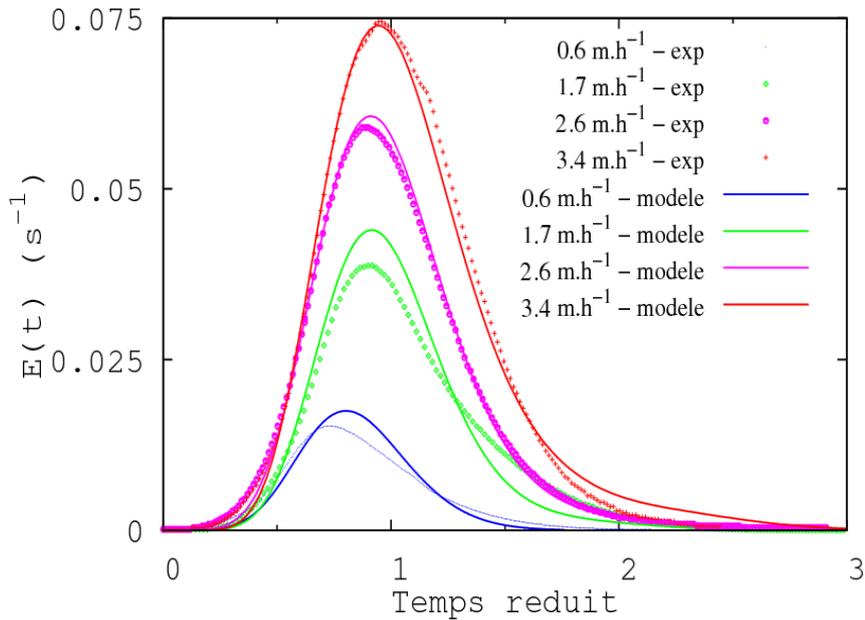


Figure 81 : DTS expérimentales du MonoSil à quatre vitesses de Darcy modélisées avec HYTEC ($\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$).

A titre de bilan, la Figure 82 regroupe pour chacune des vitesses les DTS expérimentales avec et sans colonne ainsi que les données de modélisation HYTEC. Les solutions analytiques du modèle à dispersion axiale associées aux courbes expérimentales sont également représentées. Ces graphiques témoignent d'une bonne cohérence entre les courbes expérimentales et modélisées avec HYTEC, mais aussi de la capacité du modèle à dispersion axiale de correspondre précisément aux données expérimentales. Seul le signal du blanc à $4,8 \text{ m.h}^{-1}$ avec ce dernier modèle demeure assez éloigné du blanc expérimental.

Le Tableau 15 synthétise les données obtenues expérimentalement et par les modèles HYTEC et à dispersion axiale. Ce tableau indique aussi les valeurs obtenues lorsque le modèle à dispersion axiale est appliqué au blanc. Dans ce cas les valeurs D et α dépendent de la géométrie du circuit (longueur et diamètre). Or ces grandeurs ne sont pas accessibles simplement en raison de la présence de plusieurs raccords. Dans le but de comparer les valeurs de dispersion du blanc à celles en présence de la colonne, le circuit est assimilé à une colonne hypothétique, de dimensions identiques à la colonne monolithique ($L = 3 \text{ cm}$, $\varnothing = 0,85 \text{ cm}$, $\varepsilon = 0,6$).

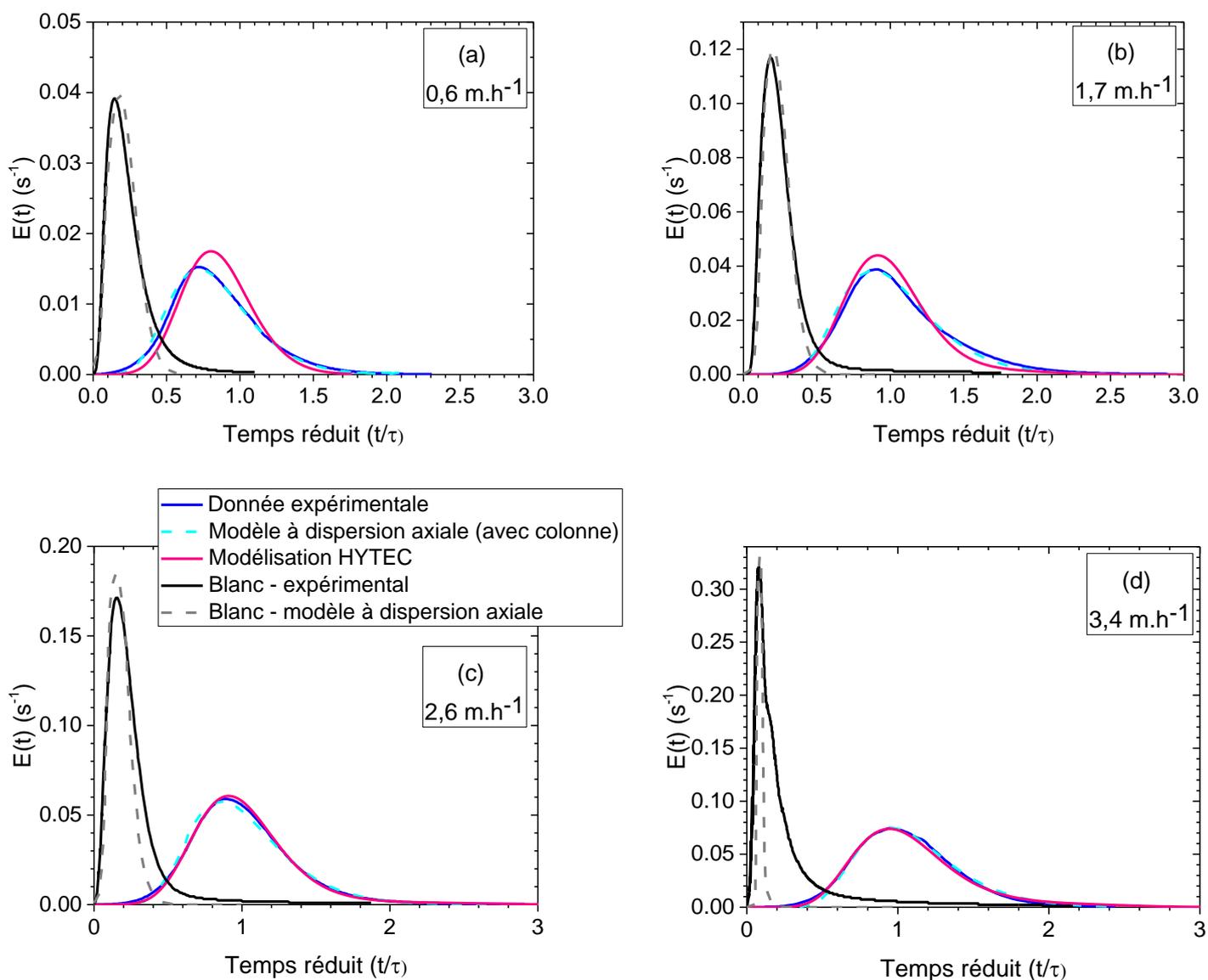


Figure 82 : Courbes de DTS donnant l'évolution de la fonction $E(t)$ en fonction du temps réduit pour quatre vitesses de Darcy (lignes continues) et avec le modèle à dispersion axiale associée (lignes pointillés) ; données expérimentales en bleu ; données issues du modèle HYTEC en violet ; courbe expérimentale du blanc sans colonne en gris ; (a) $0,6 \text{ m.h}^{-1}$; (b) $1,7 \text{ m.h}^{-1}$; (c) $2,6 \text{ m.h}^{-1}$; (d) $3,4 \text{ m.h}^{-1}$.

Tableau 15 : Jeu de données déterminé pour les quatre vitesses de Darcy expérimentalement (τ), par les moments de la DTS (\bar{t}_s) et par l'application du modèle à dispersion axiale aux courbes de DTS (Pe , D_A , α).

		Vitesse de Darcy (m.h ⁻¹)			
		0,6	1,7	2,6	3,4
τ (s)	Donnée expérimentale	97	34	23	17
\bar{t}_s (s)	Blanc (donnée de la DTS)	24	9,7	5,9	4,7
	Avec colonne (donnée de la DTS)	83	36	23	18
Pe	Blanc (modèle dispersion axiale)	195	210	220	400
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	27	21	21	20
D_A (m ² .s ⁻¹)	Blanc (modèle dispersion axiale)	3,2.10 ⁻⁸	8,4.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷	8,8.10 ⁻⁸
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	2,3.10 ⁻⁷	8,4.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁶
α (m)	Blanc (modèle dispersion axiale)	1,4.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	6,6.10 ⁻⁵
	Avec colonne (modèle dispersion axiale)	6,2.10 ⁻⁴	7,6.10 ⁻⁴	7,6.10 ⁻⁴	7,9.10 ⁻⁴
	Colonne (modélisation HYTEC)	2,3.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴

Les écarts relatifs entre le temps de séjour moyen \bar{t}_s et le temps de passage τ diminuent avec l'augmentation de la vitesse, ce qui montre une meilleure cohérence des données aux vitesses plus élevées. A un débit donné, le temps de séjour moyen du blanc représente une valeur voisine de 35 % du temps de séjour moyen du dispositif avec la colonne, ce qui indique une contribution importante du circuit dans la dispersion du signal et justifie l'intérêt de la prise en compte du blanc. Le nombre de Péclet du blanc est voisin de 200, excepté à 3,4 m.h⁻¹ où il atteint 400, mais cette valeur est à nuancer avec le fait que le modèle à dispersion axiale présentait une moins bonne correspondance à cette vitesse. Le coefficient de diffusion/dispersion D est plus élevé avec colonne que le blanc sans colonne d'environ un ordre de grandeur. Ce coefficient augmente logiquement avec la vitesse et aboutit à une dispersivité déterminée par le modèle à dispersion axiale quasi constante à 7.10⁻⁴ m.

Une dispersivité fixée à $\alpha = 2,3.10^{-4}$ m dans le canal du modèle HYTEC représente correctement l'ensemble des données expérimentales. Cette valeur est plus faible que la dispersivité obtenue expérimentalement pour la colonne uniquement, voisine de 7.10⁻⁴ m, en tenant compte du circuit. Cela peut s'expliquer par les hypothèses considérées dans les deux modèles, le modèle à dispersion axiale et le modèle HYTEC. Le modèle à dispersion axiale représente un écoulement avec de faibles écarts par rapport à l'écoulement piston. Les simulations numériques considèrent également un écoulement piston dans le canal, mais à celui-ci s'ajoute le transfert diffusif du traceur dans le squelette. Il est donc cohérent que la dispersivité obtenue dans ce second cas soit inférieure au modèle piston et la différence entre les deux modèles traduit la contribution de la diffusion dans le squelette. Une analyse de sensibilité a par ailleurs montré que lorsque la diffusion dans le squelette est retirée du modèle

HYTEC et que le traceur se déplace uniquement le canal, donc selon un écoulement piston, la dispersivité doit alors être fixée à $8,0 \cdot 10^{-4}$ m pour s'approcher au mieux des courbes de DTS avec $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-4}$ m et la diffusion dans le squelette. Cette valeur voisine avec le modèle à dispersion axiale atteste d'une bonne représentation du monolithe par le maillage HYTEC d'un point de vue de l'écoulement.

4. Détermination des propriétés de sorption en dynamique

Il est possible d'estimer le volume de rétention théorique $V_{R,théo}$ d'une percée à partir de la masse de la colonne m et des données de K_d obtenues en système statique, dont le K_d est connu grâce à l'équation de droite déterminée Figure 73 ($\log(K_d) = -0,879 \log([Cs^+]_{eq}) - 0,83$). L'hypothèse est donc de considérer que HCF@MonoSil possède les mêmes propriétés de sorption broyé sous forme d'une poudre en statique que massif avec une sorption sous flux. Cette valeur est utilisée pour estimer le temps de percée et effectuer l'échantillonnage le plus adapté possible.

$$V_{R,théo} = K_d \cdot m \quad \text{IV - 2}$$

A l'inverse, les données issues de la courbe de percée permettent d'obtenir un K_d représentatif de cette courbe, noté $K_{d,exp}$:

$$K_{d,exp} = \frac{Q_{bed}}{C_0} \quad \text{IV - 3}$$

Les valeurs de $V_{R,exp}$ et de $K_{d,exp}$ déduites des courbes de percées peuvent alors être comparées aux valeurs $V_{R,théo}$ et K_d issues des données obtenues en système statique.

4.1. Courbes de percée à 1 m.h^{-1}

Des essais de répétabilité de courbes de percées à 1 m.h^{-1} ont été menés avec HCF@MonoSil afin de mettre en avant des variations liées d'une part à la structure interne du matériau qui influe sur l'étalement de la courbe et d'autre part à la quantité de HCF fixée lors de la fonctionnalisation qui agit sur la capacité. Trois répétitions ont été effectuées, représentées Figure 83. Le Tableau 16 présente les paramètres de ces trois expériences.

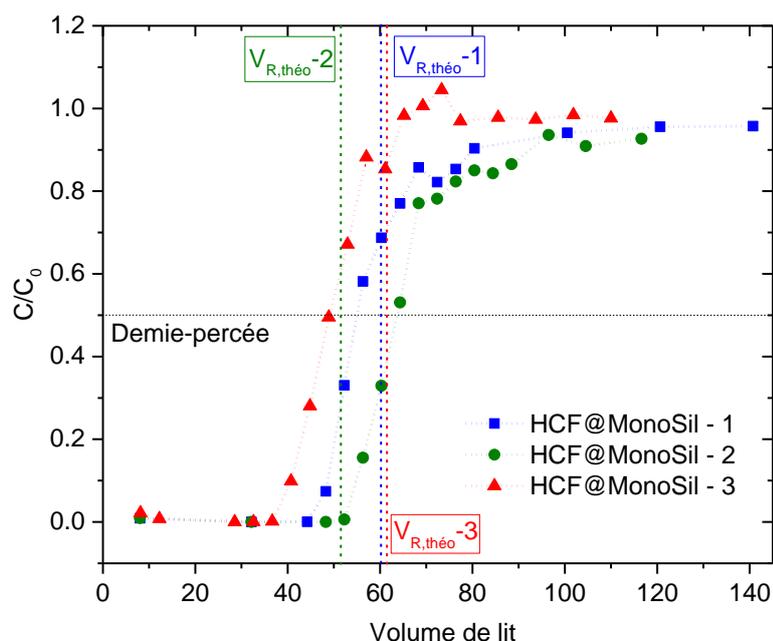


Figure 83 : Répétabilité des courbes de percées du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 1 m.h⁻¹.

Tableau 16 : Données estimées des essais de répétabilité des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium en inactif à une vitesse de Darcy de 1 m.h⁻¹ et valeurs expérimentales.

	$[Cs^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	m (g)	K_d (mL.g ⁻¹)	$V_{R,théo}$ (mL)	Q_{bed} (mol.g ⁻¹)	$V_{R,exp}$ (mL)	$K_{d,exp}$ (mL.g ⁻¹)	BE (%)
HCF@MonoSil-1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,527	216	114	$5,5 \cdot 10^{-5}$	104	220	91
HCF@MonoSil-2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,450	216	97,2	$7,2 \cdot 10^{-5}$	120	288	91
HCF@MonoSil-3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,520	223	116	$4,4 \cdot 10^{-5}$	92,2	183	89

Les variations entre K_d et $K_{d,exp}$ s'expliquent par les écarts dans la reproductibilité du greffage en dynamique puisque $K_{d,exp}$ est directement relié à la capacité, et le lien entre la quantité de HCF et capacité a été établi § 2.2.2. Lorsque la capacité de la colonne équivaut à la capacité déterminée en statique (i.e. $5,5 \cdot 10^{-5}$ mol.g⁻¹, HCF@MonoSil-1), les valeurs estimées à partir des essais en statique et issues de la percée sont alors peu différentes avec moins de 10 % d'écart. Il est donc raisonnable d'utiliser les données d'isothermes pour prédire les paramètres de courbes de percées, où l'équilibre thermodynamique en fin de percée est identique, aux incertitudes près, à celui obtenu en statique. Par ailleurs quelle que soit la capacité de la colonne, les propriétés hydrodynamiques et les propriétés de sorption diffèrent peu d'une colonne à l'autre avec un BE compris entre 89 % et 91 %. Le processus de sélection des monolithes permettant de discriminer les colonnes avec des défauts de structure marqués est donc efficace.

4.2. Courbe de percée en inactif à 8 m.h⁻¹

La Figure 84 montre la modélisation du transport réactif avec HYTEC de la courbe de percée de HCF@MonoSil utilisant les données du Tableau 12 (§ 1). Elle est comparée à une courbe de percée de référence « *Modèle diffusion immédiate* », simulée en conservant la dispersion liée à l'hydrodynamique mais en considérant une diffusion immédiate dans le squelette et les agrégats. Il est à noter que le temps de rétention est identique pour les courbes expérimentale et modélisée ce qui signifie que le débit considéré ainsi que la capacité de sorption sont correctement modélisés. Le modèle à diffusion immédiate présente, en dépit de la dispersion, une percée très raide, proche du créneau idéal, en raison de la forte rétention du césium par les HCF. La modélisation complète, incluant la diffusion, intercepte la courbe expérimentale et le modèle à diffusion immédiate à la moitié de la concentration d'entrée ($C/C_0 = 0,5$), mais parvient à simuler correctement seulement la trainée de la fin de percée $C/C_0 > 0,5$ et non la fuite précoce au point de percée.

Le modèle diffusif représente mieux la non idéalité des données expérimentales. La diffusion joue donc un rôle clé à la fois dans la fuite précoce et la trainée. La rupture de pente à la base de la trainée, située à C/C_0 voisin de 0,6, possède une hauteur correspondant à la fraction de HCF dans le squelette (40 %). La Figure 85 montre les profils du césium aqueux et du césium sorbé dans le maillage après 6 min qui met en avant le temps requis par les ions Cs^+ pour atteindre le squelette en profondeur et donc le lien avec la trainée. Le modèle diffusif prédit une fuite précoce du césium qui est transporté dans le canal sans avoir le temps de diffuser vers les HCF, mais cette fuite n'est pas suffisamment prononcée par rapport à la percée expérimentale, ce qui peut être dû à des imperfections du monolithe comme des microfissures qui ne sont pas prises en comptes dans le modèle. Même si elles n'ont pas été observées au MEB et que les monolithes sont sélectionnés avec soin, la présence possible de microfissures ne peut être totalement exclue. Une autre explication porte sur le coefficient de dispersion issu des mesures de DTS réalisées sur les monolithes avant fonctionnalisation. La tortuosité du monolithe est prise en compte mais est probablement sous-estimée par rapport au monolithe fonctionnalisé utilisé pour les essais de décontamination.

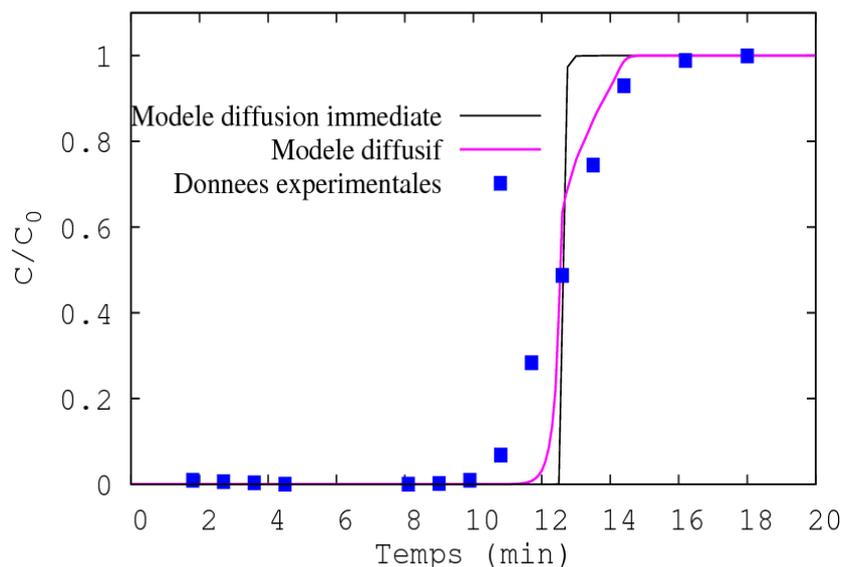


Figure 84 : Modélisation du transport réactif d'une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} ($[\text{Cs}^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Un modèle idéal considérant une diffusion immédiate dans les agrégats et le squelette est indiqué pour comparaison.

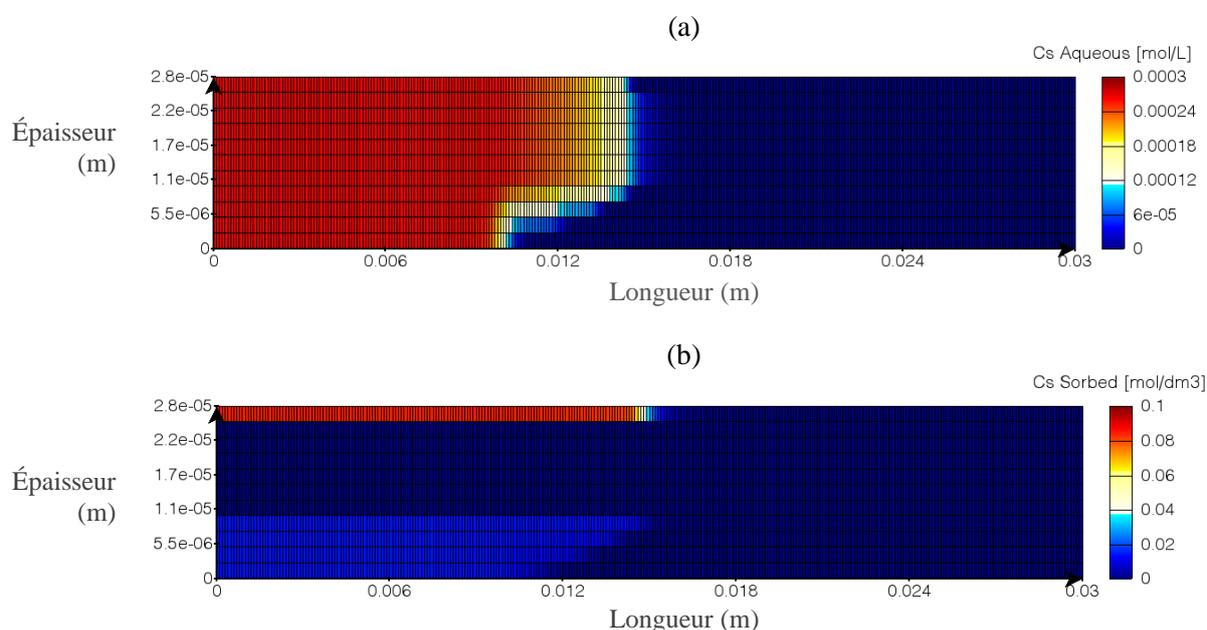


Figure 85 : Modélisation du transport réactif du césium dans HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} à $t = 6 \text{ min}$: (a) concentration en césium en solution; (b) concentration en césium sorbé (normalisé par dm^3 de milieu poreux).

4.3. Étude de sensibilité du modèle

La modélisation du transport réactif a été utilisée pour étudier la sensibilité du modèle à des variations de paramètres pour la simulation de la courbe de percée à 8 m.h^{-1} . Plusieurs modifications de la répartition des HCF dans les agrégats et le squelette ont été simulées. Les distributions alternatives ont été de considérer l'intégralité des HCF dans une seule zone, soit dans les agrégats, soit dans le squelette.

La Figure 86 présente les résultats des percées modélisées à différentes répartitions en HCF et les données expérimentales. Le coefficient de diffusion reste inchangé pour chaque zone ($D_p = 4.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans les agrégats et $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans le squelette). Considérer l'intégralité des HCF dans les agrégats conduit à une courbe de percée raide symétrique trop proche de l'idéalité pour représenter la réalité expérimentale. A l'inverse, positionner l'intégralité des HCF dans le squelette mène à une fuite très précoce, environ 4 min avant la fuite expérimentale ainsi qu'à une percée en pente douce étalée dans le temps très peu représentative du système. Cependant, la Figure 87 montre que lorsque le coefficient de diffusion dans le squelette est augmenté à $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, en conservant l'intégralité des HCF dans cette zone, la courbe de percée associée donne une excellente représentation de l'expérience. Cependant, en plus de ne pas tenir compte des observations MEB, la modélisation de la cinétique en considérant les HCF dans le squelette avec ce dernier coefficient de diffusion ne correspond alors plus à la cinétique expérimentale (Figure 88). Or la modélisation de la cinétique, où seule une particule est considérée, est plus à même de correspondre au résultat expérimental que la modélisation de la courbe de percée qui nécessite davantage de simplifications pour aboutir au modèle d'un canal linéaire.

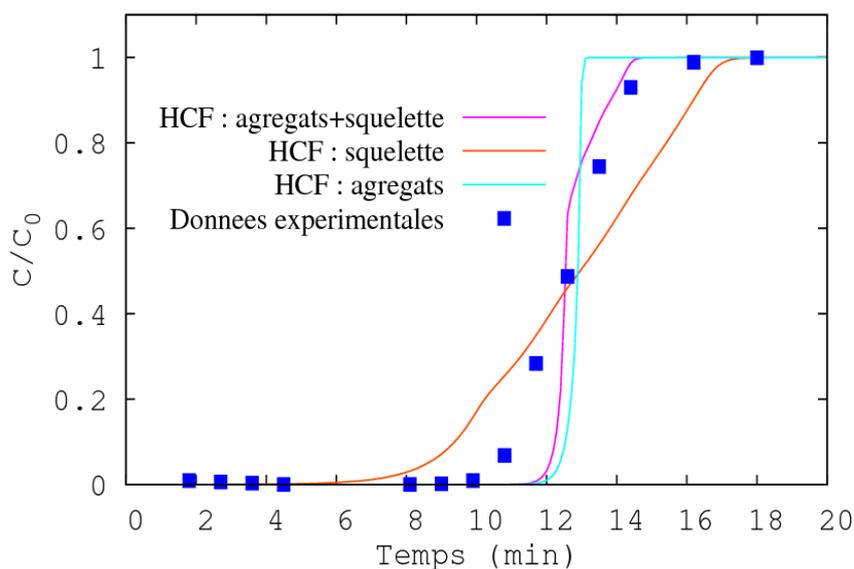


Figure 86 : Modélisation du transport réactif d'une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de $8 \text{ m}.\text{h}^{-1}$; ligne rose : distribution des HCF dans les agrégats ($0,6 \times Q_{\text{max}}$) et dans le squelette ($0,4 \times Q_{\text{max}}$); ligne rouge : HCF localisés seulement dans le squelette (Q_{max}) ; ligne cyan : HCF localisés seulement dans les agrégats (Q_{max}).

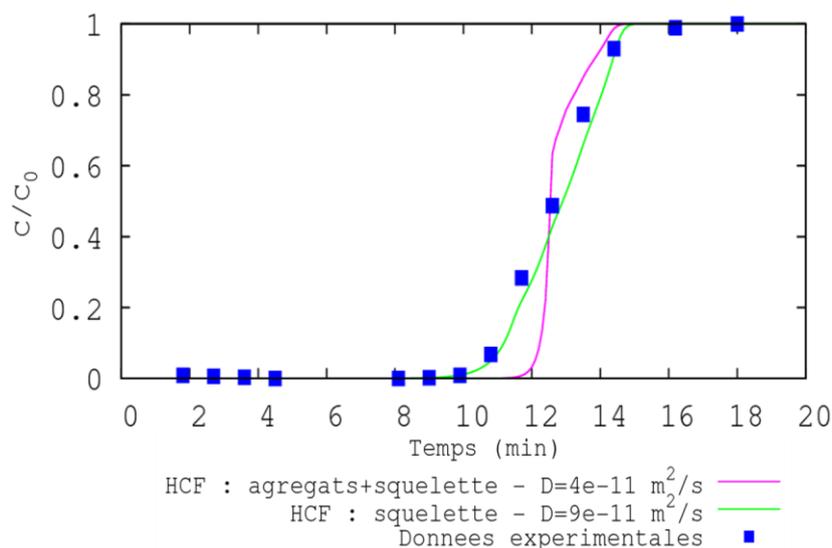


Figure 87 : Modélisation du transport réactif d'une courbe de percée du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} ; ligne rose : distribution des HCF dans les agrégats ($0,6 \times Q_{\text{max}}$) et dans le squelette ($0,4 \times Q_{\text{max}}$) dont le coefficient de dispersion vaut $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; ligne verte : distribution des HCF seulement dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

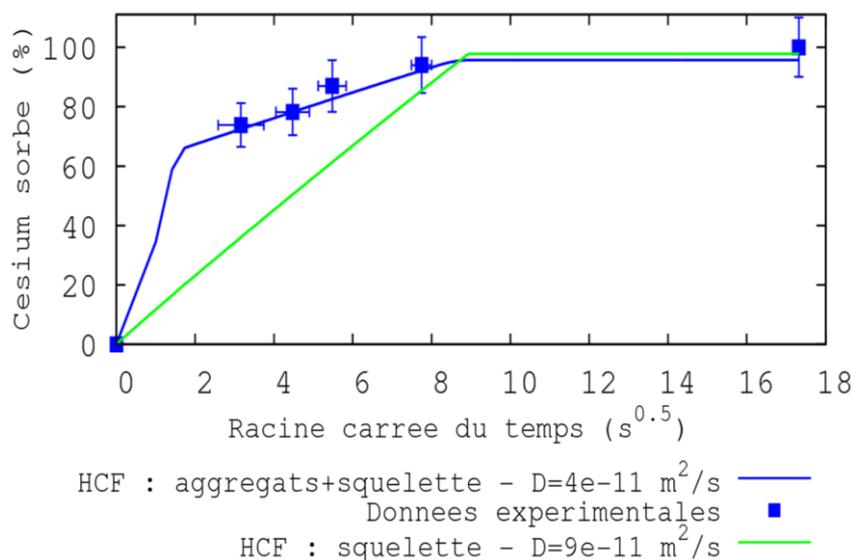


Figure 88 : Modélisation de la cinétique de sorption du césium dans l'eau d'Évian avec HCF@MonoSil-poudre ($C_0 = 3,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ; ligne bleue : distribution des HCF dans les agrégats et dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut $D_p = 4.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; ligne verte : distribution des HCF seulement dans le squelette dont le coefficient de dispersion vaut $D_p = 9.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

4.4. Courbes de percées à faible concentration à 8 m.h^{-1}

Dans le but de s'approcher des paramètres des effluents réels, une courbe de percée en inactif à faible concentration ($[^{133}\text{Cs}^+]_0 = 7,5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) a été effectuée à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} . Les analyses du césium résiduel ont été effectuées par ICP-MS par le LMAC au CEA Marcoule. Un prélèvement est effectué toute les 40 min. La courbe de percée est donnée

Figure 89, en fonction du volume de lit, égal à 1,89 mL. Un problème du collecteur de fraction a nécessité d'effectuer les prélèvements manuellement. La percée a donc été arrêtée en fin de première journée après l'élution d'un volume total de 4,2 L. La manipulation a été relancée à J+2, après 38 h d'arrêt.

Le volume de rétention théorique $V_{R,théo}$ a été estimé à 2,3 L, soit $1,2 \cdot 10^3$ volumes de lit, ce qui est une estimation correcte du résultat expérimental de 1449 volumes de lit (Figure 89).

Le premier point (320 mL, 40 min) montre le passage d'une faible quantité de césium ($C/C_0 = 5 \cdot 10^{-4}$) qui peut être expliqué par un relargage de particules d'HCF mal fixées au support. Les points suivants, et jusqu'à un volume compris entre $1,3 \text{ L} < V < 1,6 \text{ L}$, la concentration en césium est en dessous des limites de détection ($[Cs^+] < 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$). Le césium perce ensuite progressivement pour atteindre $C/C_0 = 0,9$ après 3,8 L (soit 2000 volumes de lit). L'arrêt de 38 h montre que la colonne est alors presque saturée puisque le point 320 mL après la reprise est équivalent, aux incertitudes près, au point avant l'arrêt. Il est cependant probable que dans cet intervalle non mesuré, la concentration en sortie soit inférieure comme évoqué par les pointillés roses et observé pour le T-35, un adsorbant commercial de K/Ni-HCF sur un support de $Zr(OH)_4$ [37]. Mais la diffusion beaucoup plus rapide dans le HCF@MonoSil limite considérablement ce phénomène. La valeur C/C_0 atteint la valeur de 1 vers 4000 volumes de lit à l'issue d'une augmentation en pente douce.

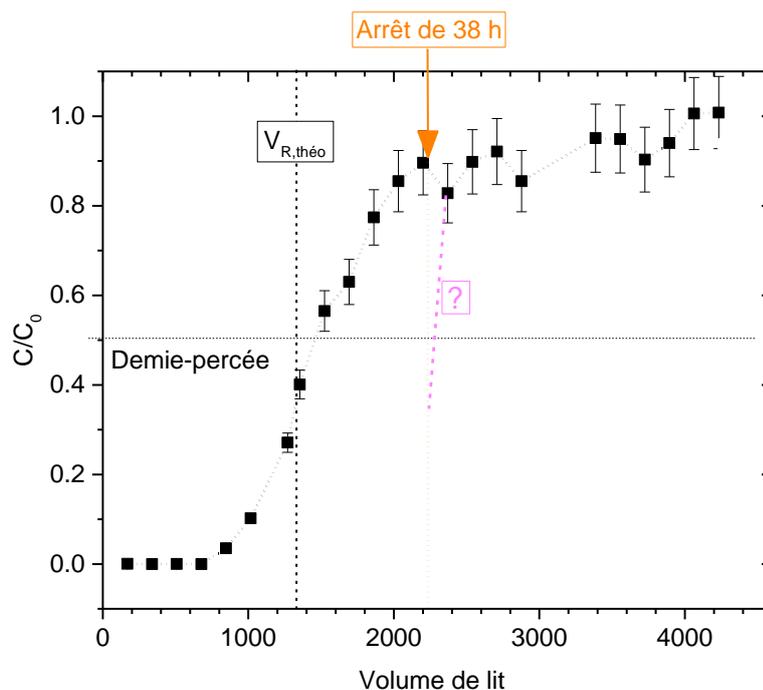


Figure 89 : Courbe de percée du césium en inactif à faible concentration avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} ($[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Cette percée a été modélisée avec le même modèle diffusif que celui présenté pour la percée précédemment modélisée (§ 4.2), en changeant uniquement la concentration d'injection. Le résultat est comparé à la courbe de percée expérimentale ainsi qu'aux données présentées auparavant, normalisées par le volume de demie percée expérimental (Figure 90). Les deux courbes de modélisation à $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ présentent exactement la même forme après normalisation, alors que la courbe expérimentale à la plus faible concentration est significativement plus étalée. Le modèle n'est donc pas représentatif de cet essai. Compte tenu de l'expérience acquise dans la sélection des colonnes utilisés pour les essais de percée, il est peu vraisemblable qu'un défaut du matériau, conduisant à un étalement de cette ampleur, n'ait pas été détecté. Un autre phénomène semble intervenir lorsque la concentration diminue.

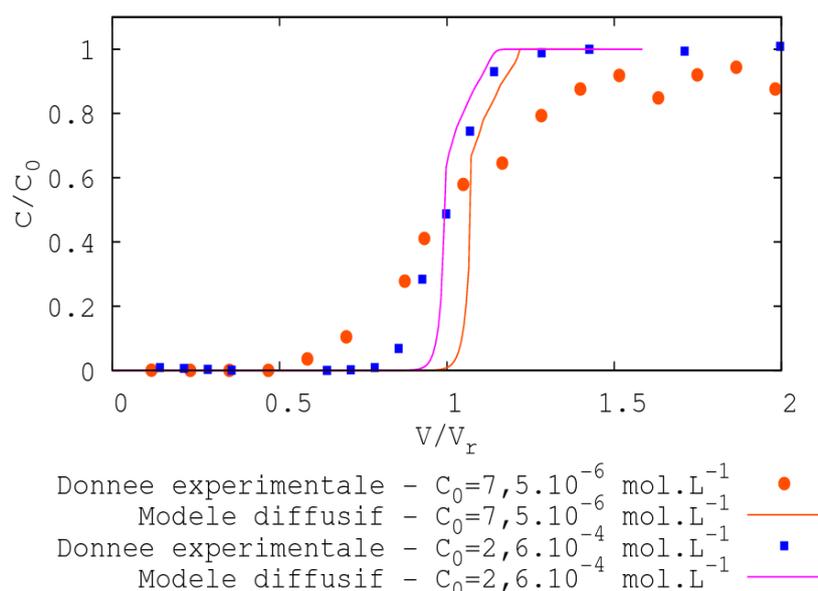


Figure 90 : Comparaison de courbes de percées du césium avec HCF@MonoSil à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} à deux concentrations en inactif ; $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$: point expérimentaux (rond orange) et modèle HYTEC (courbe orange) ; $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$: point expérimentaux (carré bleu) et modèle HYTEC (courbe violette).

Tableau 17 : Données estimées des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium en inactif à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} et valeurs expérimentales.

	m (g)	K_d (mL.g^{-1})	$V_{R, \text{théo}}$ (mL)	Q_{bed} (mol.g^{-1})	$V_{R, \text{exp}}$ (mL)	$K_{d, \text{exp}}$ (mL.g^{-1})	BE (%)
HCF@MonoSil $[Cs^+]_0 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	0,477	4700	2300	$4,59 \cdot 10^{-5}$	2738	6120	78,9
HCF@MonoSil $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	0,518	210	109	$5,17 \cdot 10^{-5}$	101	194	90,8

Le calcul du nombre de Biot de transfert de masse (Cf. Chapitre II, § 2.3.3) à 8 m.h^{-1} aboutit à la valeur $B_{i,m} = 15$, valeur bien supérieure à 1 qui indique que la résistance à la diffusion externe est négligeable devant la résistance à la diffusion interne. La diffusion interne reste limitante à 1 m.h^{-1} mais la diffusion dans la couche limite gagne en importance puisque le nombre de Biot vaut alors 7,6. Le détail des calculs est indiqué en Annexe 6. A noter qu'à une vitesse donnée, le nombre de Biot de transfert de masse pour les monolithes est inférieur à celui pour des lits particuliers en raison de la taille des grains entraînant une limitation accrue de la diffusion interne. D'après ces calculs, l'absence de prise en compte du transfert diffusif externe par le modèle HYTEC a un impact négligeable sur le résultat de la modélisation.

Il a été montré que chaque type de matériaux hiérarchiques possède des propriétés propres qui influent significativement sur l'adsorption et le transport [148]. Ceci les rend donc uniques et complexifie leur modélisation en raison de la dépendance forte entre les phénomènes de transport aux différentes échelles, là où les modèles considèrent le plus souvent un comportement dans une porosité donnée indépendant du fluide dans une autre porosité [149], ce qui est le cas avec le modèle HYTEC. B. Coasne a noté que si l'adsorption dans les matériaux hiérarchiques était relativement bien comprise, le transport restait encore à élucider [149]. Une hypothèse du redressement de la courbe de percée à 8 m.h^{-1} serait de considérer que l'augmentation de pression avec le débit pourrait accentuer un processus de transport advectif, en complément à la diffusion simple, en présence de mésopores traversant le squelette de part en part et non obstrués par les HCF. Cette contribution advective favoriserait la sorption du Cs. Par ailleurs, l'adsorption d'ions dans une petite porosité du matériau est susceptible de créer un frein à l'accès des autres ions. Ce phénomène a été observé pour des cations divalents sur de la silice amorphe chargée, mais les cations monovalents ne subissent pas cette limitation [150]. Des phénomènes électrostatiques peuvent également avoir lieu au niveau des charges de surface des HCF, pouvant modifier l'accès des ions aux sites de sorption en fonction la concentration, avec des effets de charges possiblement variables entre les deux populations d'HCF.

La présence d'un effet lié à la concentration jouant sur le transport ou l'adsorption, voire d'un couplage des deux phénomènes dans des matériaux à porosité hiérarchique est l'hypothèse la plus vraisemblable. Pour accentuer cet effet, il est envisageable qu'un manque de reproductibilité du greffage ait pu entraîner une répartition différente des HCF entre les agrégats et le squelette, voire la formation d'HCF plus compacts avec une accessibilité moindre. Le fait qu'aucun impact de la concentration sur la sorption du césium n'ait été observé dans les essais de cinétique peut s'expliquer par les conditions très différentes entre le système statique, où la solution est en large excès par rapport au solide (1 g.L^{-1}) avec une large surface de contact développée par le matériau broyé d'une part, et où la solution est renouvelée par l'agitation mécanique d'autre part. A l'inverse, dans la sorption en système dynamique, le liquide est en défaut et seul le flux imposé contribue au renouvellement du liquide. Dans ce dernier cas, le

système est donc plus autonome, avec un impact possible de la porosité hiérarchique sur l'adsorption et le transport.

Par ailleurs, une estimation du temps nécessaire à la réalisation d'une courbe de percée à une concentration trace avec du césium radioactif a été réalisée. Les résultats sont indiqués en Annexe 9.2. En se plaçant à une concentration initiale correspondant à la concentration maximale à laquelle le plateau de K_d est vérifié (Figure 73), soit environ 10^{-7} mol.L⁻¹, le volume de rétention théorique est estimé à 105 L d'effluent, correspondant à 7,1 jours de temps de percée à une vitesse de Darcy de 8 m.h⁻¹. En raison d'une part de la complexité de mise en place d'un tel essai avec des risques liés au matériau et à la durée de l'expérience, et d'autre part de son coût, la percée en milieu radioactif n'a pas été réalisée. De la même façon la simulation de cette percée avec HYTEC demanderait des temps de calculs très long, supérieur à un mois à une concentration de 10^{-11} mol.L⁻¹.

5. Comparaison du monolithe et de garnissage particulaire

5.1. Matériaux étudiés

Une étude complète des propriétés hydrodynamiques et des propriétés de sorption a été menée sur deux matériaux particulaires composés de grains de silice fonctionnalisés au Cu-HCF. Le premier support se compose de grains de monolithe broyé et tamisés entre 300 μ m et 500 μ m, nommé après fonctionnalisation HCF@MonoSil-grain. Le réseau macroporeux de ce support est visible sur le cliché MEB (Figure 91a). Le second se compose de grains de silica gel mésoporeux ($\varnothing = 15$ nm) commercialisé par Sigma-Aldrich. Leur taille est comprise entre 250 μ m et 500 μ m (Figure 91b), nommé après fonctionnalisation HCF@Silica-gel.

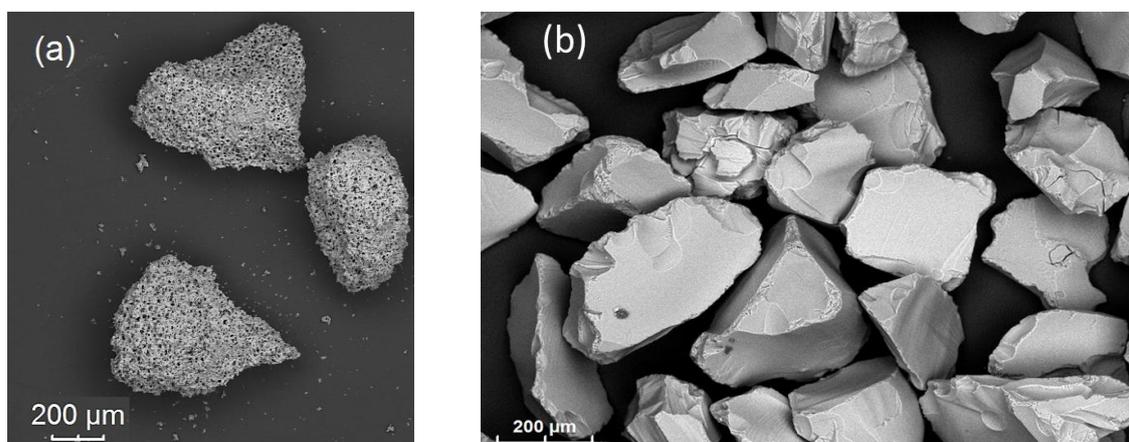


Figure 91 : Clichés MEB des deux supports granulaires avant fonctionnalisation aux Cu-HCF : (a) particules de monolithe de silice (MonoSil-grain ; 300-500 μ m) ; (b) silica gel commercial (250-500 μ m).

Le processus de fonctionnalisation des HCF sur ces matériaux est identique à celui appliqué pour obtenir HCF@MonoSil, décrit en Annexe 4.2.

Enfin d'autres échangeurs ioniques commerciaux ont été comparés aux matériaux synthétisés lors d'un essai de courbe de percée :

- une chabazite (taille de grains : 300-500 μm) distribuée par la société CTI représentant la famille des zéolites,
- l'UOP IONSIV R9120 (taille des billes : 500-800 μm), un silicotitanate distribué par la société UOP,
- le T-35 (taille de grains : 300-500 μm) qui est un composé d'un HCF mixte K/Ni imprégné sur une matrice de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ distribué par la société Termoxid.

5.2. Comparaison des propriétés hydrodynamiques

5.2.1. Pertes de charge

Les pertes de charge des trois colonnes fonctionnalisées avec les Cu-HCF (HCF@MonoSil, HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel) varient linéairement avec la vitesse de Darcy (Figure 92). Les conditions d'écoulement laminaire permanent sont vérifiées sur la gamme de vitesse considérée et la loi de Darcy s'applique. Les pertes de charge dans HCF@MonoSil sont significativement plus élevées que celles des deux garnissages particuliers HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel. Cela s'explique par la taille des espaces inter grains libres à l'écoulement plus élevée que la macroporosité du monolithe car directement liée à la taille des grains. Les valeurs de pertes de charge sont d'ailleurs proches quelle que soit la vitesse pour les deux garnissages particuliers. A noter qu'avec une distribution de taille de particules légèrement plus petite pour HCF@Silica-gel (250-500 μm) que pour HCF@MonoSil-grain (300-500 μm), des pertes de charge plus importantes seraient obtenues pour HCF@Silica-gel si seul l'écoulement intra-grain était considéré. Le résultat inverse indique que la macroporosité intra grain de HCF@MonoSil-grain contribue au transport advectif.

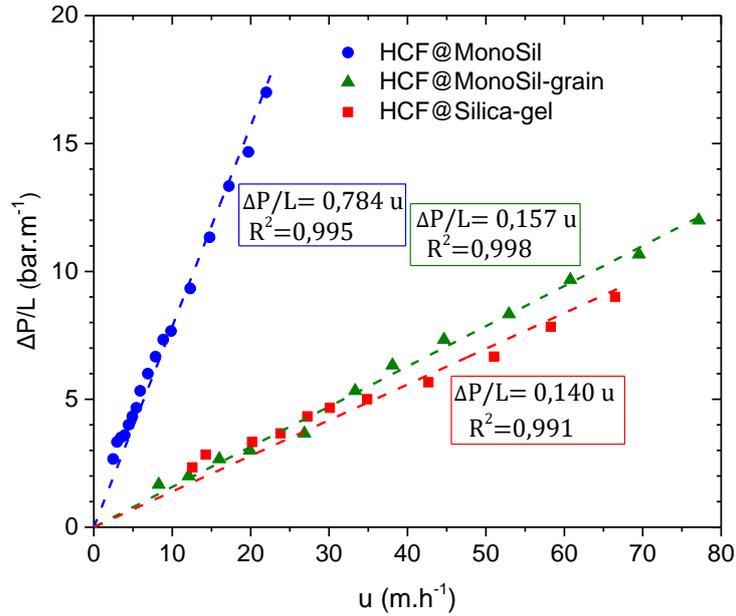


Figure 92 : Évolution des pertes de charge linéiques en fonction de la vitesse de Darcy pour HCF@MonoSil (bleu), HCF@MonoSil-grain (vert) et HCF@Silica-gel (rouge).

Les perméabilités intrinsèques k sont déduites des pertes de charge par application de la loi de Darcy (II - 4). La perméabilité est déduite du tracé des perméabilités en fonction de la vitesse de Darcy (Figure 93). Tout comme pour la détermination de la perméabilité du MonoSil en début de chapitre, les valeurs obtenues aux plus faibles vitesses sont écartées en raison des incertitudes liées aux mesures. Le Tableau 18 récapitule les valeurs de perméabilité et de conductivité hydraulique.

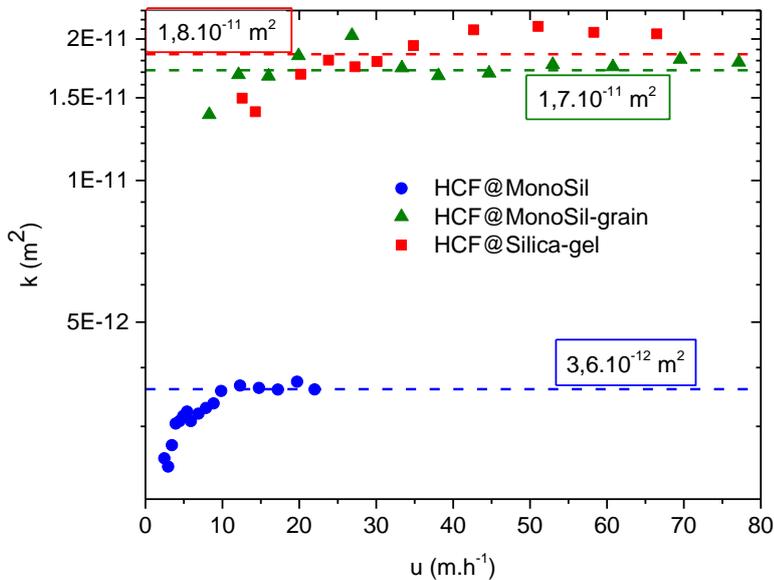


Figure 93 : Tracé de la perméabilité expérimentale du milieu en fonction de la vitesse de Darcy pour HCF@MonoSil (bleu), les garnissages particuliers HCF@MonoSil-grain (vert) et HCF@Silica-gel (rouge) ; la valeur retenue est encadrée.

Tableau 18 : Valeurs de perméabilité et conductivité hydraulique associée pour HCF@MonoSil et les garnissages particulaires HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel.

	k (m ²)	K (m.s ⁻¹)
HCF@MonoSil	3,6.10 ⁻¹²	3,5.10 ⁻⁵
HCF@MonoSil-grain	1,7.10 ⁻¹¹	1,7.10 ⁻⁴
HCF@Silica-gel	1,8.10 ⁻¹¹	1,8.10 ⁻⁴

5.2.2. Distribution des temps de séjour

La Figure 94 compare les DTS des trois garnissages de silice (MonoSil, MonoSil-grain et le silica gel), normalisées par la fonction $E(t)$ et tracées en fonction du temps réduit $t_R = \frac{t}{\tau}$. Les paramètres issus des expériences et calculés à partir du modèle à dispersion axiale sont indiqués Tableau 19. Dans chacun des cas, le temps de séjour moyen \bar{t}_s est légèrement inférieur au temps de passage τ . Ces écarts d'environ 10 % peuvent vraisemblablement s'expliquer par un retard du signal expérimental en raison de la diffusion dans la mésoporosité de squelette du monolithe ou des particules qui ne sont pas considérées dans le modèle à dispersion axiale. Cependant, ces différences ont été considérées comme négligeables et \bar{t}_s a été assimilé à τ . Le nombre de Péclet varie de 17 pour le Silica gel à 27 pour le MonoSil, indiquant que l'advection prédomine sur la dispersion. La dispersivité liée au circuit, obtenue par la DTS d'un blanc sans colonne, a été évaluée à 1.10^{-4} m (Cf. § 3.2). Cette valeur a été prise en compte dans le calcul des dispersivités, qui s'échelonnent de 6.10^{-4} m pour MonoSil à $9,5.10^{-4}$ m pour le garnissage de silica gel. Le critère de Péclet et la dispersivité axiale indiquent chacun un écoulement moins dispersif dans le monolithe. A l'inverse, le silica gel est le garnissage le plus dispersif, probablement en raison des irrégularités des particules ou de leur empilement. Le MonoSil-grain se situe entre ces deux précédents types de garnissages.

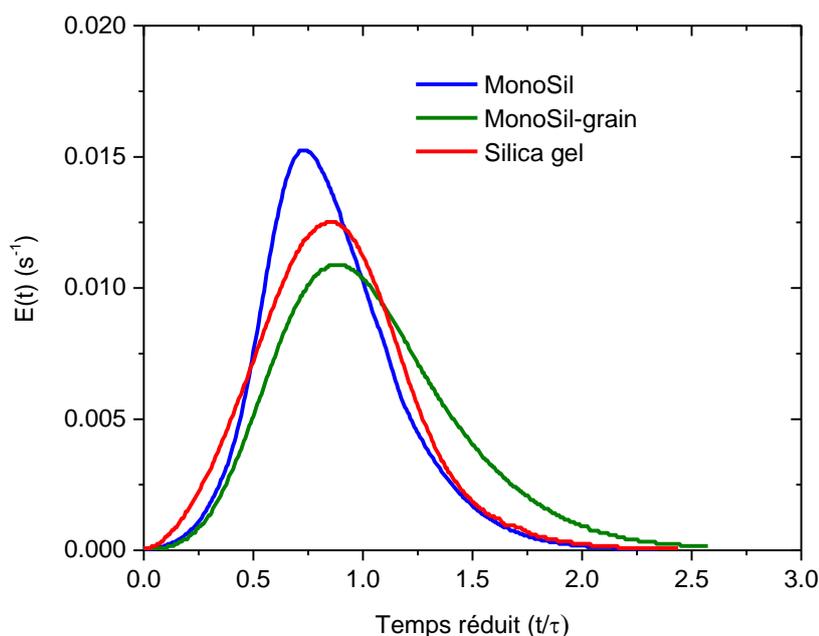


Figure 94 : DTS du MonoSil (bleu), du garnissage de MonoSil-grain (vert) et du garnissage de silica gel (rouge) à une vitesse de Darcy de $0,6 \text{ m.h}^{-1}$.

Tableau 19 : Jeu de données déterminé pour les trois garnissages expérimentalement (τ), par les moments de la DTS (\bar{t}_s) et par l'application du modèle à dispersion axiale aux courbes de DTS (Pe , D , α).

	\bar{t}_s (s)	τ (s)	Pe	D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	α (m)
MonoSil	83	97	27	$2,3.10^{-7}$	6.10^{-4}
MonoSil-grain	100	118	19	$3,2.10^{-7}$	$8,5.10^{-4}$
Silica gel	85	94	17	$3,6.10^{-7}$	$9,5.10^{-4}$

5.3. Comparaison des propriétés de sorption

5.3.1. Matériaux fonctionnalisés aux hexacyanoferrates de cuivre

- **Cinétiques**

Des cinétiques en batch sont effectuées avec les trois matériaux fonctionnalisés au Cu-HCF, HCF@MonoSil-poudre, HCF@MonoSil-grain et HCF@Silica-gel. La quantité de césium sorbée est normalisée avec la quantité de césium sorbé après 24 h, puis tracée en fonction de la racine carrée du temps (Figure 95). Une sorption rapide de césium est observée pour les trois matériaux fonctionnalisés au Cu-HCF. Le Tableau 20 compare les données numériques obtenues à partir des cinétiques : le temps mis pour atteindre l'équilibre, la capacité maximale à l'équilibre Q_{\max} , le temps auquel la quantité sorbée est égale à la moitié de la capacité maximale $t_{Q_{\max}/2}$ et la capacité de sorption après 60 s Q_{60s} . HCF@MonoSil-poudre

s'avère être le matériau le plus rapide à sorber le césium. Le broyage pour l'obtention de la poudre (taille de grain < 20 μm) conduit à une élimination totale de la macroporosité (10 μm). Le césium est ainsi en contact immédiat avec les agrégats de HCF et la surface du squelette mésoporeux. La saturation du HCF@Silica-gel et du HCF@MonoSil-poudre est atteinte plus rapidement que HCF@MonoSil-grain. Pour ce dernier, la répartition des HCF est identique, mais la présence des macropores conduit à un chemin de diffusion plus long au travers des macropores pour atteindre une première population d'HCF, puis du squelette pour atteindre la seconde. La fraction d'HCF situés sur les bords des grains explique la première partie raide de la courbe. Dans le cas de HCF@Silica-gel, le césium doit tout d'abord diffuser à l'intérieur de grains mésoporeux où tous les HCF sont localisés. En conséquence, la cinétique initiale est plus lente que dans les matériaux monolithiques. Aux temps plus longs, la diffusion se révèle plus rapide dans HCF@Silica-gel que dans HCF@MonoSil-grain.

Tableau 20 : Données extraites des cinétiques de sorption du césium Figure 95.

	Temps d'équilibre (s)	Q_{max} (mol.g^{-1})	$t_{Q_{\text{max}}/2}^{(1)}$ (s)	$Q_{60\text{s}}^{(2)}$ (mol.g^{-1}) [% Q_{max}]
HCF@MonoSil-poudre	60 < t < 300	$5,6 \cdot 10^{-5}$	3,2	$5,4 \cdot 10^{-5}$ [94]
HCF@MonoSil-grain	300 < t < 3600	$5,6 \cdot 10^{-5}$	37	$3,3 \cdot 10^{-5}$ [59]
HCF@Silica-gel	60 < t < 300	$1,9 \cdot 10^{-4}$	53	$9,9 \cdot 10^{-5}$ [52]

⁽¹⁾ Temps auquel $Q/Q_{\text{max}} = 0,5$; ⁽²⁾ capacité de sorption à $t = 60$ s.

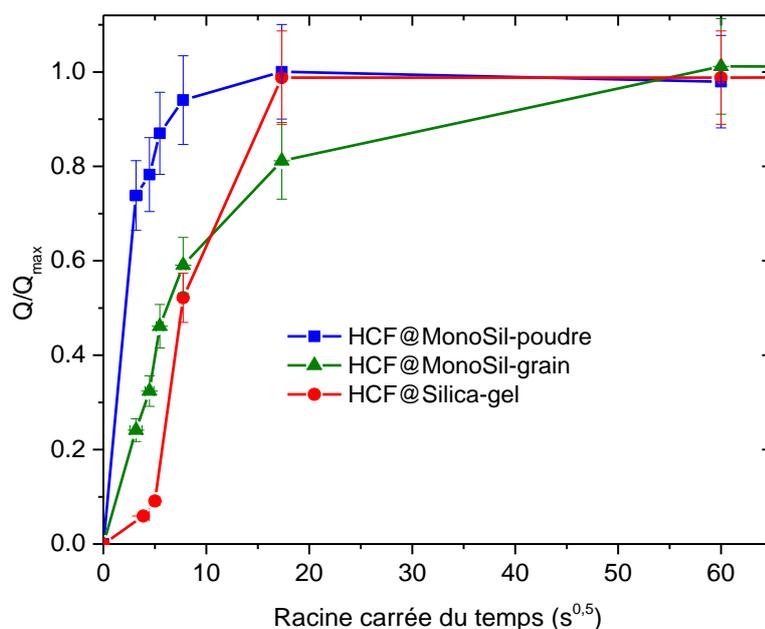


Figure 95 : Cinétique de sorption du césium pour HCF@MonoSil-poudre (< 20 μm , carré bleu), HCF@MonoSil-grain (300-500 μm , triangles vert) et HCF@Silica-gel (250-500 μm , rond rouge) dans l'eau d'Évian dopée au césium ($[\text{Cs}^+]_i = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Ces résultats illustrent le rôle important de la structure poreuse sur la cinétique de sorption, comme prédit récemment dans un modèle de champ de phase [145]. Une étude précédente sur des HCF fonctionnalisés sur du silica-gel similaire a également montré une sorption de 90 % du césium en moins de 5 min [43]. Toujours dans ce même ordre de grandeur, la cinétique de NaCu-HCF sur des particules nanoparticules de Fe_2O_3 a abouti à 97.5 % de césium sorbé en moins de 2 min [151]. A l’opposé, des cinétiques beaucoup plus lentes ont été obtenues pour un Ni-HCF sur un support dense de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ avec une sorption qui atteint 85 % en 4 jours [28].

- **Courbes de percée**

Les courbes de percées du césium en inactif ont été déterminées pour les trois matériaux en colonne à deux vitesses de Darcy : 1 m.h^{-1} (Figure 96a) [4] et 8 m.h^{-1} (Figure 96b) [3]. Le Tableau 21 récapitule les données issues de ces courbes. Les masses de sorbant diffèrent d’une colonne à l’autre, la taille de la colonne est le paramètre conservé constant quel que soit le garnissage. Les valeurs de K_d sont proportionnelles à la capacité de sorption de chaque colonne ($K_d = Q_{\text{bed}}/C_{\text{inlet}}$), qui dépend de la quantité de HCF fixés durant l’étape de fonctionnalisation en dynamique. Une quantité plus élevée de HCF explique le $K_d = 496 \text{ mL.g}^{-1}$ obtenu pour HCF@MonoSil-grain. HCF@Silica-gel à 1 m.h^{-1} présente la courbe de percée la plus raide et le meilleur BE égal à 96 %. A cette vitesse, la courbe de percée de HCF@MonoSil est raide à la percée, puis la sorption devient moins efficace ce qui conduit à un plus faible BE (91 %). La forme de la seconde moitié de percée ($V/V_R > 1$) pourrait être due à l’existence de zones moins accessibles comme une obstruction des mésopores par les HCF où l’agrégation des HCF entrave l’efficacité du transfert de masse dans le monolithe. Pour ce matériau, l’augmentation de la vitesse de Darcy à 8 m.h^{-1} conduit à une percée très raide avec une faible perte d’efficacité par rapport à 1 m.h^{-1} puisque le BE se maintient à 90,8 %. En comparaison, le BE de HCF@Silica-gel chute à 83,3 %, aussi bas que le BE de HCF@MonoSil-grain qui ne change que très peu à 83 % aux deux vitesses étudiées.

Les deux matériaux monolithiques sont peu affectés par l’augmentation de la vitesse, tandis que l’efficacité de HCF@Silica-gel décroît significativement. Ce résultat peut s’expliquer par une augmentation de pression qui conduit à une meilleure répartition du flux dans le réseau macroporeux où des agrégats de HCF sont accessibles facilement en surface du squelette. Il a d’ailleurs été montré que la vitesse du liquide a un impact significatif sur la distribution du flux dans les canaux de monolithes, où une augmentation du débit conduit à un écoulement plus homogène [152]. Avec deux macroporosités distinctes, l’écoulement dans la colonne HCF@MonoSil-grain est favorisé dans l’espace inter grain à 1 m.h^{-1} ($\Delta P/L \approx 0,16 \text{ bar.m}^{-1}$, évalué avant fonctionnalisation), tandis que l’augmentation de pression avec le débit à 8 m.h^{-1} ($\Delta P/L = 1,7 \text{ bar.m}^{-1}$, évalué avant fonctionnalisation) conduit à une

meilleure pénétration dans la macroporosité intra grain. Ces résultats restent cependant à nuancer par les incertitudes liées aux matériaux qui diffèrent à chaque essai.

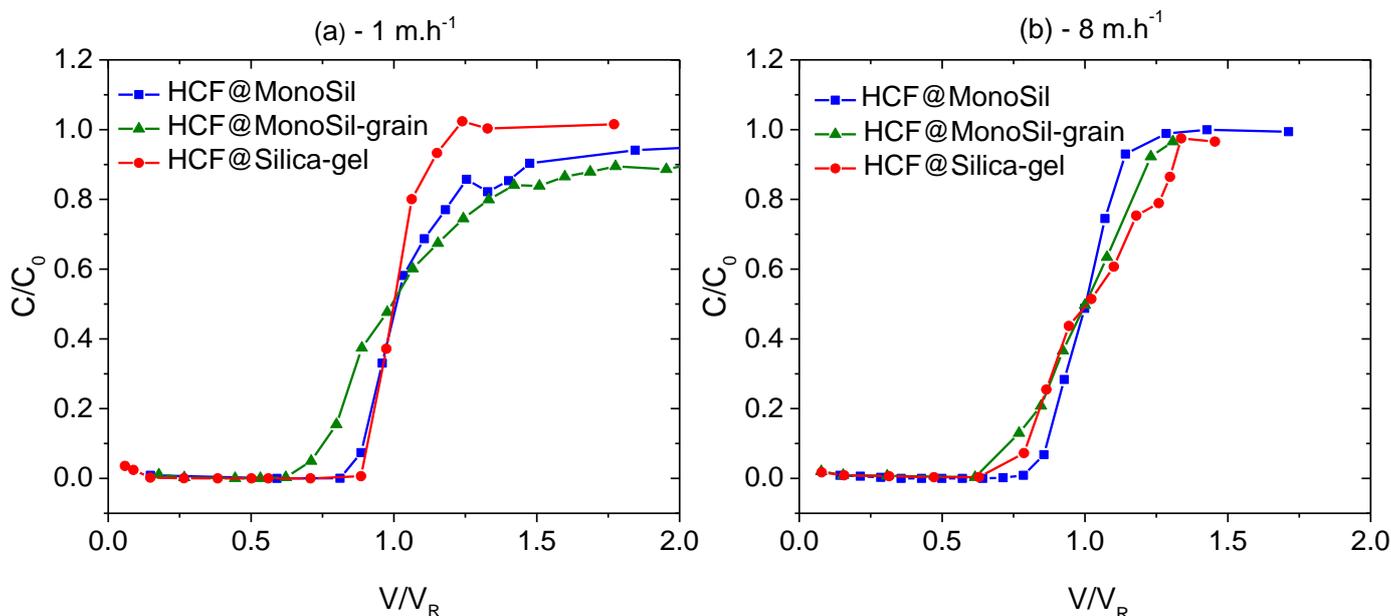


Figure 96 : Comparaison des courbes de percée du césium normalisées dans l'eau d'Évian dopée au césium ($[Cs^+]_0 = 2,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue avec HCF@MonoSil (carré bleu), un garnissage de HCF@MonoSil-grain (triangle vert) et un garnissage de HCF@Silica-gel (rond rouge) ; (a) à une vitesse de Darcy de 1 m.h^{-1} [4]; (b) à une vitesse de Darcy de 8 m.h^{-1} [3].

Tableau 21 : Synthèse des données des courbes de percées du césium dans l'eau d'Évian dopée au césium **Figure 96** ($[Cs^+]_0 = 2,6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

	m (g)	Q_{bed} (mol.g^{-1})	$V_{R,exp}$ (mL)	$K_{d,exp}$ (mL.g^{-1})	BE (%)	
1 m.h^{-1}	HCF@MonoSil -1	0,527	$4,91.10^{-5}$	104	196	91
	HCF@MonoSil-grain	0,424	$4,83.10^{-5}$	87	194	83
	HCF@Silica-gel	1,178	$5,93.10^{-5}$	305	259	96
8 m.h^{-1}	HCF@MonoSil	0,518	$5,17.10^{-5}$	100	194	90,8
	HCF@MonoSil-grain	0,348	$1,29.10^{-4}$	1	496	83,4
	HCF@Silica-gel	1,050	$4,51.10^{-5}$	178	169	83,3

5.3.2. Comparaison des courbes de percées de différentes familles d'échangeurs minéraux

La colonne HCF@MonoSil est comparée sur un essai de courbe de percée à des colonnes de dimensions identiques contenant des garnissages particuliers d'autres échangeurs minéraux : une zéolite (chabazite), un silicotitanate (UOP IONSIV™ 9120), et un K/Ni-HCF (T-35). Les essais sont effectués à une vitesse de Darcy de 1 m.h^{-1} . Les capacités des échangeurs variant significativement, les courbes de percées sont normalisées par leur volume de rétention V_R (Figure 97). Le Tableau 22 récapitule les données issues de ces courbes.

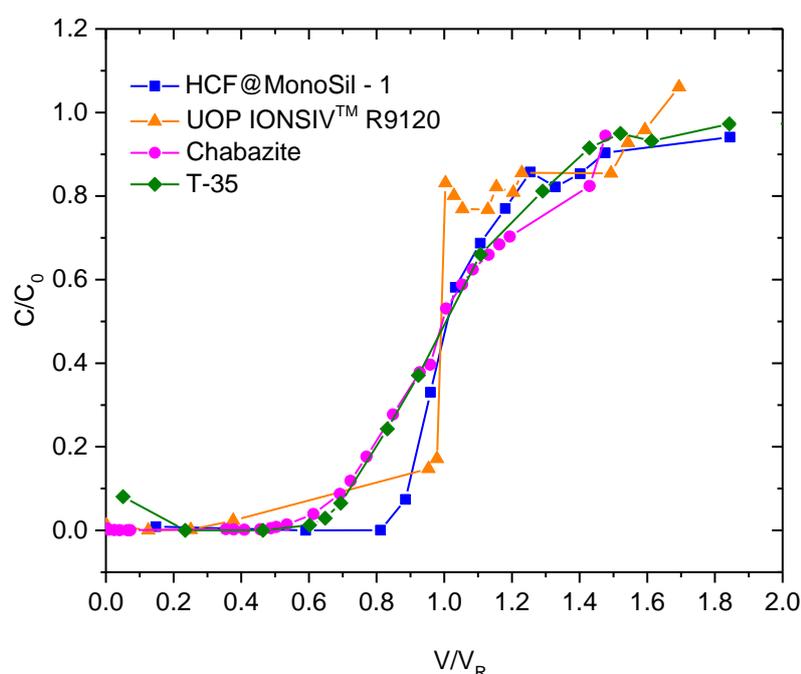


Figure 97 : Comparaison des courbes de percée du césium normalisées dans l'eau d'Évian dopée au césium ($[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) obtenue à une vitesse de Darcy de 1 m.h^{-1} pour HCF@MonoSil (carré bleu), des garnissages particuliers d'UOP IONSIV™ R9120 (500-800 μm , triangle orange), de chabazite (300-500 μm , rond rose), de T-35 (300-500 μm , diamant vert).

Pour le T-35, le volume de rétention théorique $V_{R,\text{théo}}$ a pu être déterminé grâce à des travaux antérieurs effectués avec une matrice NaNO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ qui ont démontré la régression linéaire suivante : $\log(K_{d,Cs}) = -0,860 \log([Cs^+]_{\text{eq}}) - 0,132$ [37]. Soit à la concentration initiale $[Cs^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $K_d = 864 \text{ mL.g}^{-1}$. Avec l'équation IV - 2, il résulte : $V_{R,\text{théo}} = 1678 \text{ mL}$. Malgré une matrice différente l'ordre de grandeur reste très bon puisque $V_{R,\text{exp}} = 1509 \text{ mL}$. Le T-35 se distingue par un relargage de HCF conséquent en début de courbe conduisant à un C/C_0 proche de 0,1. Sa percée peu raide, observée également avec une colonne de taille différente ($L = 5 \text{ cm}$; $\varnothing = 1 \text{ cm}$) [37], conduit à un faible BE (76 %). Une limitation diffusionnelle dans les billes faiblement poreuses est à l'origine de l'étalement de la percée et d'une cinétique de sorption lente où plusieurs jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique [28]. La chabazite présente une percée assez similaire

(BE = 80 %), hormis le relargage initial absent, montrant de la même façon que pour le T-35 une diffusion lente dans cette zéolithe.

L'UOP IONSIV™ 9120 présente un bon BE (87 %) mais une fuite précoce du césium à $V/V_R = 0,3$, expliqué notamment par un plus grand diamètre des billes qui entraîne une profondeur de diffusion plus importante, ainsi qu'une augmentation de la taille de la porosité inter grain. La percée s'effectue en deux temps, tout d'abord avec un front raide de $C/C_0 = 0,15$ à $C/C_0 = 0,8$ puis une seconde montée pour atteindre $C/C_0 = 1$, qui pourraient correspondre aux deux sites de sorption distincts des silicotitanate (Cf. Chapitre I, § 2).

HCF@MonoSil-1 possède le meilleur BE (91 %) et le point de percée le plus tardif à $V/V_R = 0,8$ qui font de ce matériau le plus efficace avant V_R . Passé ce point, la « queue » de la percée due à la diffusion se rapproche du T-35 et de la chabazite.

Tableau 22 : Synthèse des données des courbes de percées du césium à 1 m.h^{-1} dans l'eau d'Évian dopée au césium Figure 97 ($[\text{Cs}^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

	m (g)	Q_{bed} (mol.g^{-1})	$V_{R,\text{exp}}$ (mL)	$K_{d,\text{exp}}$ (mL.g^{-1})	BE (%)
HCF@MonoSil - 1	0,527	$4,91 \cdot 10^{-5}$	104	$2,0 \cdot 10^2$	91
UOP IONSIV R9120	1,857	$7,9 \cdot 10^{-4}$	5522	$2,9 \cdot 10^3$	87
Chabazite	1,268	$9,7 \cdot 10^{-4}$	4419	$3,6 \cdot 10^3$	80
T-35	1,943	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1509	$5,6 \cdot 10^2$	76

6. Conclusion

Les propriétés de sorption du monolithe fonctionnalisé aux HCF dans l'eau d'Évian ont été étudiées en système statique et en dynamique. Ces résultats expérimentaux ont d'une part été modélisés avec le code de transport réactif HYTEC, et d'autre part ont été comparés à des supports particuliers.

Le monolithe fonctionnalisé aux HCF est un excellent candidat en tant qu'adsorbant minéral pour une utilisation dans un procédé de décontamination en colonne. En effet, les cinétiques de sorption ont montré que le processus d'échange d'ions était très rapide, en actif comme en inactif, intervenant majoritairement en moins d'une minute, et où l'équilibre thermodynamique est atteint en cinq minutes environ. De plus, l'isotherme de sorption a démontré sa grande affinité pour le césium avec un $K_{d,\text{Cs}} = 5,0 \cdot 10^5 \text{ mL.g}^{-1}$ obtenu aux concentrations traces. Un travail sur les isothermes de sorption d'autres sorbants constitués

également de Cu-HCF sur support de silice a permis d'établir des corrélations linéaires de la capacité et du K_d avec la quantité d'HCF. L'écoulement dans le monolithe a été caractérisé par une étude de Distribution des Temps de Séjour (DTS) et des mesures de pertes de charge.

Le transfert réactif des ions césium dans l'eau d'Évian au sein du monolithe a été modélisé avec HYTEC en considérant une configuration simplifiée de la structure du squelette monolithique. Un canal rectiligne, qui prend en compte la tortuosité du squelette par l'intermédiaire d'une dispersion ajustée, échangeant avec deux zones de sorption distinctes afin de représenter au mieux les données expérimentales : en surface du canal pour représenter les agrégats de nanoparticules de HCF et dans le squelette mésoporeux dont les pores sont en partie fonctionnalisés aux HCF. Ce modèle a été utilisé pour la détermination de paramètres à partir des essais en système statique (cinétiques et isotherme) et en dynamique (DTS). Ces paramètres étant fixés, le modèle a été mis en œuvre pour la modélisation des courbes de percées. Cette approche consistant à mesurer les propriétés des colonnes pour les utiliser dans le modèle a été jugée plus pertinente qu'une modélisation empirique de la courbe de percée. Une bonne cohérence entre l'ensemble des données expérimentales et modélisées a été démontrée.

L'effet de la concentration a été étudié. La cinétique de sorption en statique est équivalente lorsque le césium est à l'état de trace. Cependant, la percée à faible concentration présente un étalement accentué qui souligne un effet non négligeable de la concentration pour ces faibles temps de contact (de l'ordre de huit secondes). Plusieurs hypothèses sont avancées, avec la présence d'effets liés au transport ou à l'adsorption dus à une interdépendance entre les différentes porosités du matériau hiérarchique, ou encore des effets électrostatiques au niveau des HCF. Les essais de répétabilité ont par ailleurs montré des variations dans le processus de greffage et dans les colonnes mais qui ne peuvent à elles seules expliquer les écarts constatés en abaissant la concentration en césium.

La comparaison du monolithe à des sorbants particuliers de la même famille a montré l'intérêt de ce support d'un point de vue de l'hydrodynamique et de la sorption puisque cette colonne est très peu impactée par l'augmentation de la vitesse d'écoulement, contrairement aux supports particuliers. La comparaison avec les courbes de percées de colonnes composées de particules commerciales d'autres échangeurs minéraux souligne également les performances du monolithe pour la décontamination du césium en colonne.

Le chapitre suivant étudie des monolithes similaires mais mis en œuvre pour le piégeage simultané du césium et du strontium par des mécanismes couplés d'échange d'ions et de coprécipitation.

