



INSTITUT DE CHIMIE  
SEPARATIVE DE MARCOULE



# Apport de la **cavitation acoustique** dans le **traitement de sols contaminés** au Cs ou **pollués** en métaux lourds

**Sophie Herr**

Directrice de thèse : Rachel Pflieger (ICSM)

Co-encadrants:  
Antoine Leybros (CEA/DMRC)  
Yves Barre (CEA/DMRC)  
Sergueï Nikitenko (ICSM)

6<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés

5-7 juillet 2021, Lille

Mardi 6 juillet 2021



# Contexte de la thèse



**Lixiviation acide**  
Électroremédiation  
Phytoremédiation

Sols/gravats contaminés  
en **métaux lourds**

**Solides réutilisables** +  
déchets secondaires

## Domaine nucléaire

Sols contaminés à la suite d'accident  
nucléaire  
→ **réduction** de la **contamination** en vue  
d'une **décatégorisation**

## Hors nucléaire

Métaux issus de l'activité industrielle  
(mines, production de peinture,  
production de batteries...)  
→ **réhabilitation des sols**

Alternative

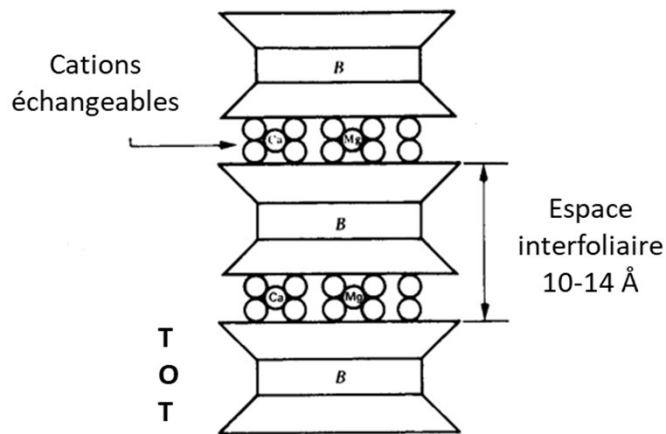
Couplage lixiviation  
aqueuse / traitement par  
ultrasons (US)

**Objectif :**  
**Procédé plus rapide, plus**  
**efficace en conditions plus**  
**douces**

# Modèle de sol – la vermiculite

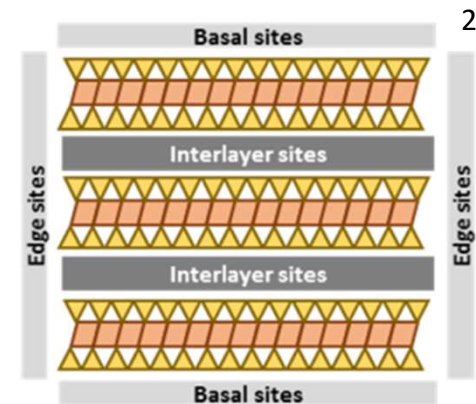


Structure d'un feuillet de vermiculite (VER) (Capacité d'Echange Cationique  $\approx 100 - 250 \text{ mEq}/100\text{g}^1$ )  
(phyllosilicate 2:1)

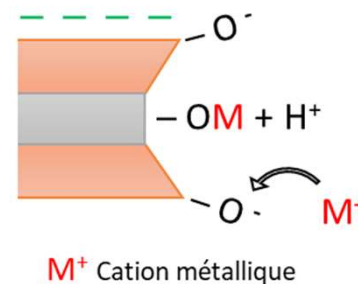
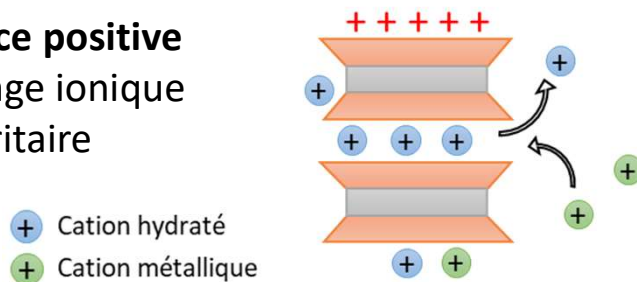


→ Charge négative permanente par substitution isomorphique

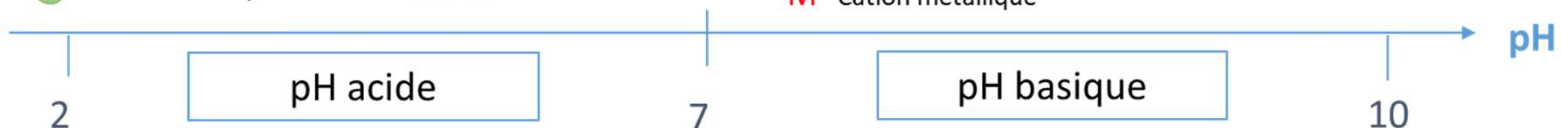
→ Contrebalancée par **l'adsorption de cations** au sein de l'espace interfoliaire et sur les bordures de feuillets



- **Surface positive**
- Echange ionique majoritaire



- Déprotonation des sites de bordure → **surface négative**
- **Complexation et précipitation** des métaux



<sup>1</sup> Mitchell, J. K. (1993). *Fundamentals of soil behavior*. New York, John Wiley and Sons, Inc.

<sup>2</sup> Yin et al., *J. Hazard. Mater* 326(2017) 47-53

# Vermiculite contaminée en Cs état de l'art

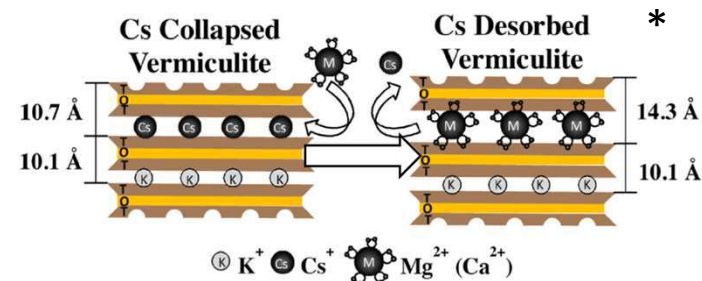


## Le Cs possède

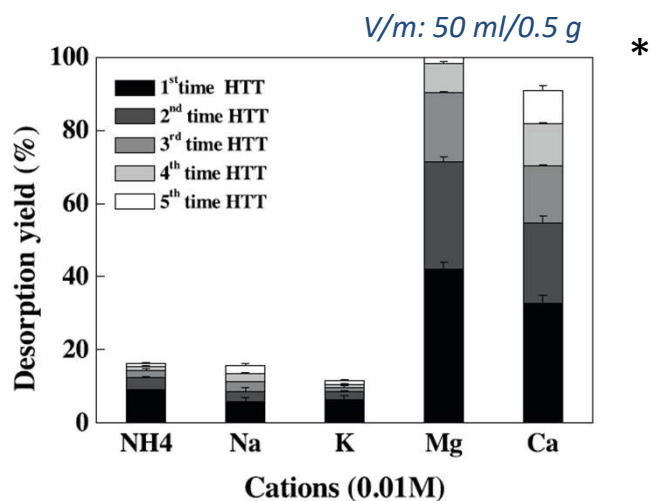
Forte affinité avec l'argile  
Faible énergie d'hydratation



Forte rétention au sein de l'espace interfoliaire qui s'effondre

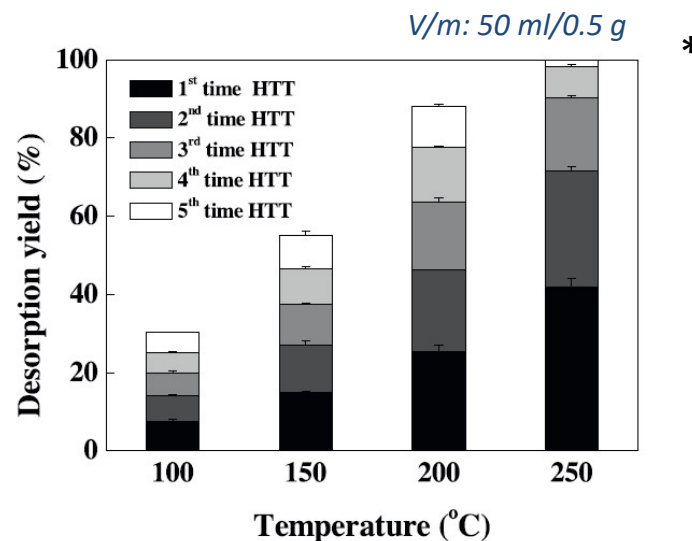


## Etudes antérieures



Désorption du Cs par cycle HT en fonction de la nature du cation  
(t: 30 min; T: 250°C; Cation: 0.01 M)

Le  $Mg^{2+}$  est le cation le plus efficace pour désorber le  $Cs^+$



Désorption du Cs par cycle HT avec  $Mg^{2+}$  (t: 30 min;  $Mg^{2+}$ : 0.01 M)

La désorption est **difficile** et nécessite l'emploi de **hautes températures** et de **cycles**

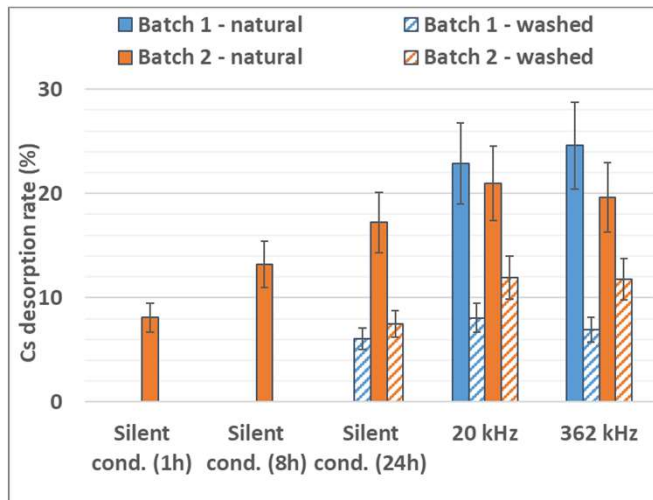
\* Yin, X., X. Wang, et al. (2017). J Hazard Mater 326: 47-53.

# Influence du traitement ultrasonore sur la désorption du Cs



## A pression atmosphérique

1h, MgCl<sub>2</sub> 1 M, 10 g/L, 20°C



Batch 1 = 7,5 mg/g  
Batch 2 = 25 mg/g

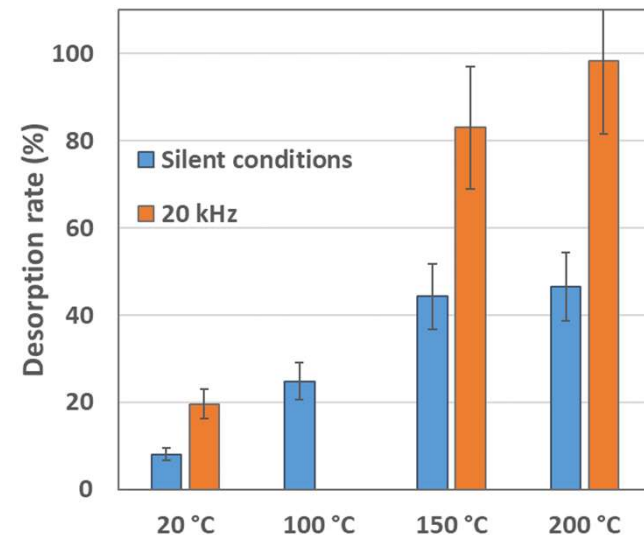
Washed = lavée à l'acétate d'ammonium (échange avec NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

Forte **accélération de la cinétique** de désorption sous US

→ Article en cours de rédaction

## En conditions hydrothermales (HT) et sonohydrothermales (SHT)

1h, MgCl<sub>2</sub> 1 M, 10 g/L



Augmentation prononcée du rendement de désorption en présence de US

En 1h à 200°C:

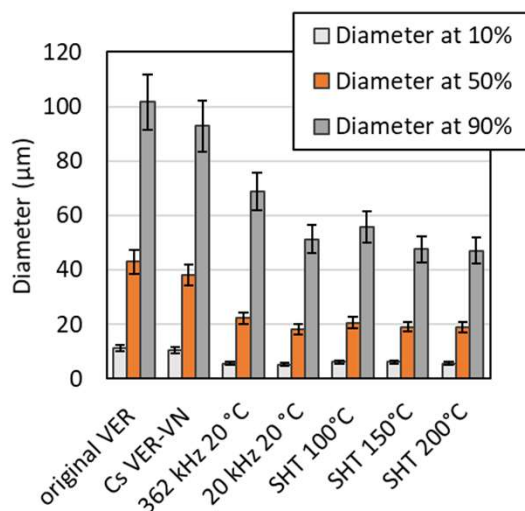
**54 %** en silencieux  
**98 %** sous US

# Influence des US sur la vermiculite

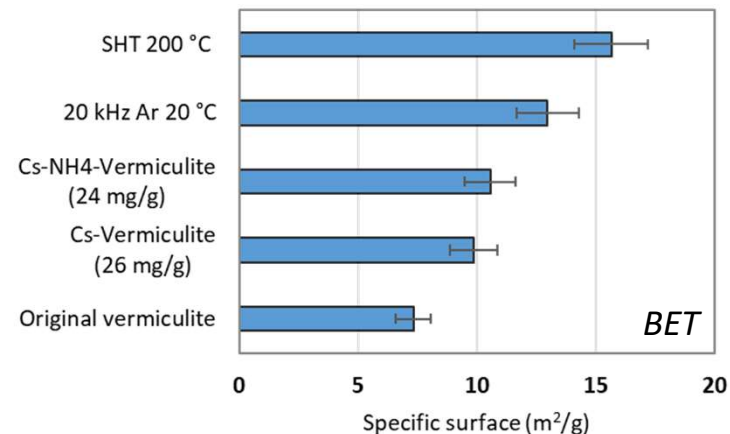


## Sous ultrasons

→ Diminution de la **taille des particules**...



→ ...Qui entraîne l'augmentation de la **surface spécifique**

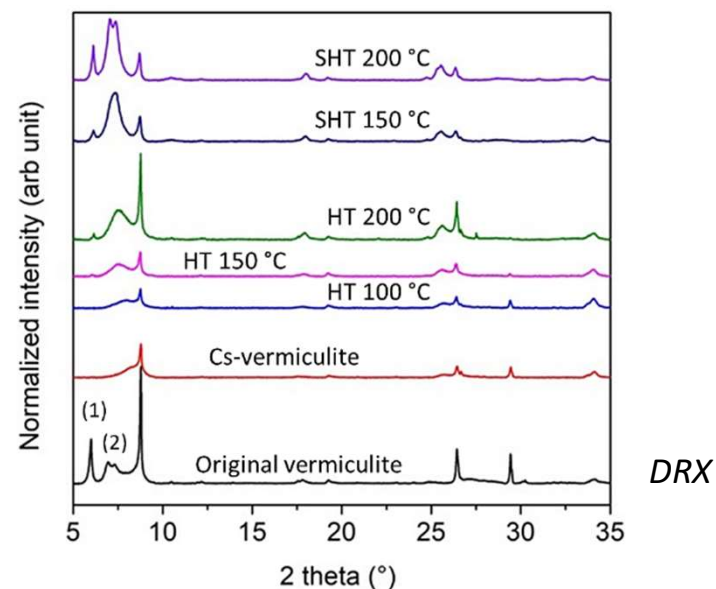


→ Davantage de **sites accessibles** notamment dans l'espace interfoliaire

→ Amélioration du **transfert de matière**

## La DRX

Témoigne de l'échange cationique  $Mg^{2+} \leftrightarrow Cs^+$  dans l'espace interfoliaire



(1) :  $Mg^{2+}$  interfoliaire, (2) :  $Mg^{2+}/K^+$  interfoliaire

# Vermiculite polluée en Ni(II) et Zn(II)



Pour les éléments Ni et Zn,  
le **pH est un paramètre important**

car on souhaite garder les métaux sous **forme ionique**

Premiers essais de désorption sans US (silence)

➤ En présence de **sels de nitrate** ( $K^+/Na^+/Ca^{2+}/Mg^{2+}$ )  
(0,001/0,1 M)

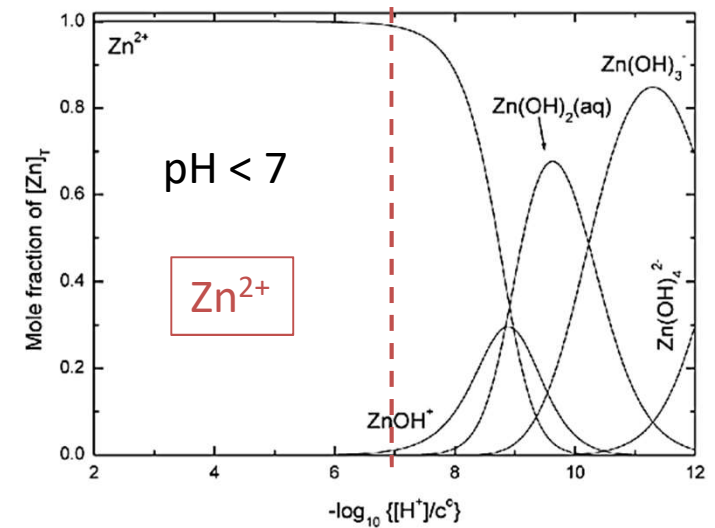
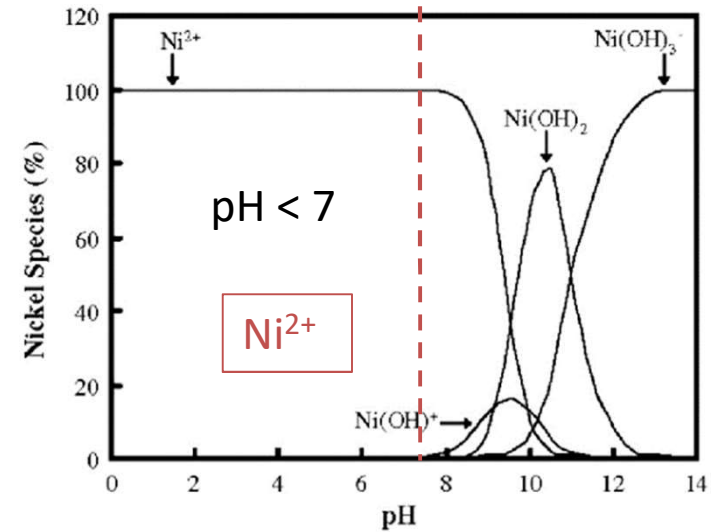
→ pH de fin d'essais élevé (env. 9)

→ Risque de précipitation/complexation

→ **Taux de désorption très faibles**

➤ En présence de **sels de nitrate** (0,01/0,1 M)  
+ **acide**  $HNO_3$  (0,01 M)

**L'acide responsable de la désorption**



# Influence de la fréquence



## Cinétique de sonolyse

**HNO<sub>3</sub> 10<sup>-2</sup> M**

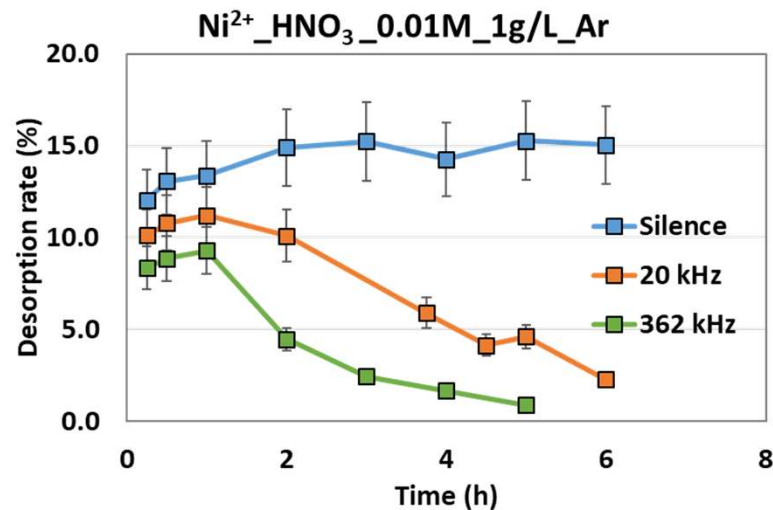
$Q_{\text{initial}}(\text{Ni}^{2+}) = 0,90 \text{ mg/g}$     $Q_{\text{initial}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,98 \text{ mg/g}$

200 mg:20 mL (silence)

2,5 g:250 mL (20 kHz)

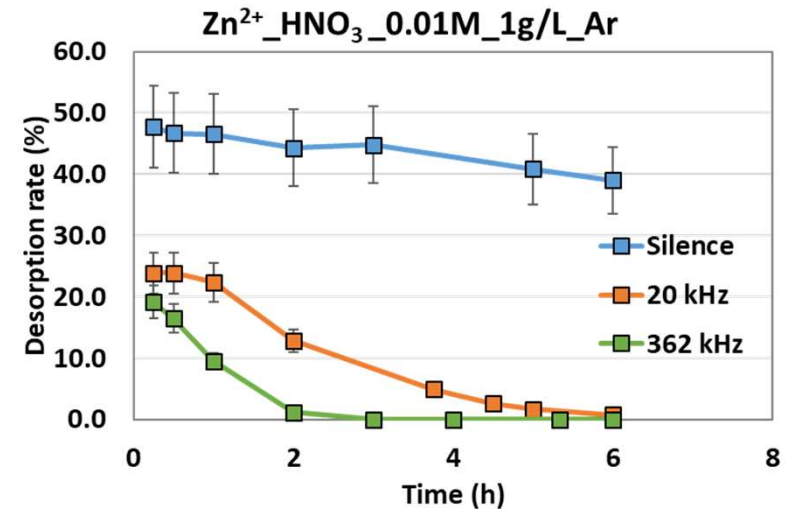
2 g:200 mL (365 kHz)

$T_{\text{cryo}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{suspension}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



Silence  
 $\text{pH}_i = 2$   
 $\text{pH}_f = 4-5$

US  
 $\text{pH}_i = 2$   
 $\text{pH}_f = 6-7$

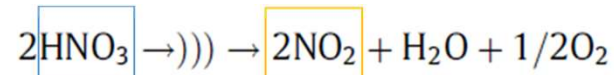


### ☐ Silence > sonolyse :

Lors de la sonolyse: **fragmentation** de la vermiculite et **augmentation du pH**

### ☐ 362 kHz < 20 kHz :

Activité sonochimique favorisée  
 et **dégradation accrue de HNO<sub>3</sub>**



→ pH augmente → **précipitation possible** → désorption plus faible



# Influence de la nature du gaz



## Cinétique de sonolyse

$\text{HNO}_3$   $10^{-2}$  M

$Q_{\text{initial}}(\text{Ni}^{2+}) = 0,90 \text{ mg/g}$   $Q_{\text{initial}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,98 \text{ mg/g}$

200 mg:20 mL (silence)

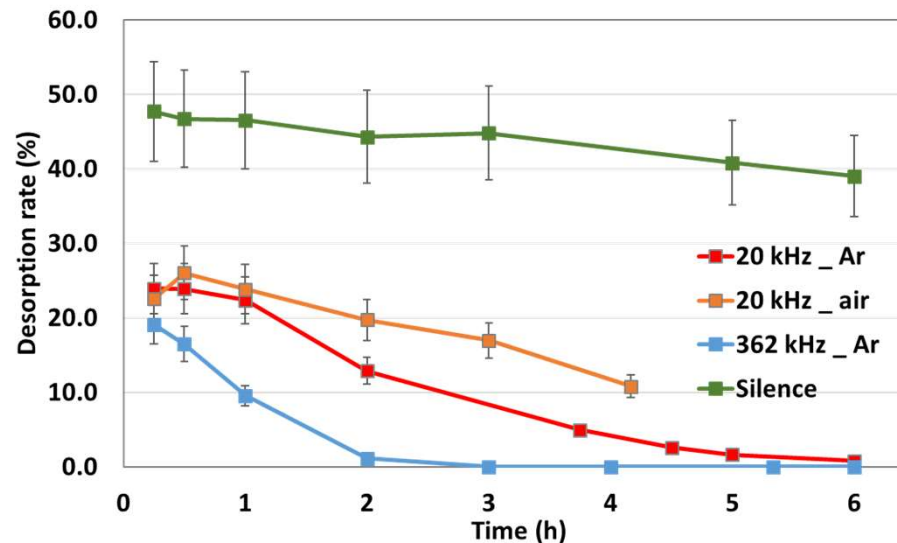
2,5 g:250 mL (20 kHz)

2 g:200 mL (365 kHz)

$T_{\text{cryo}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{suspension}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

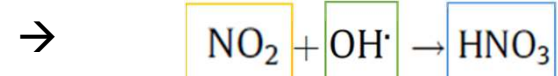
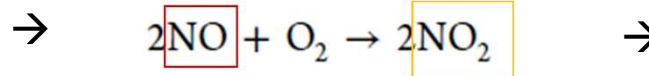
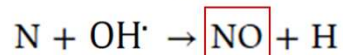
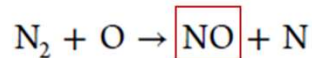
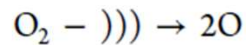
## Air vs Ar

$\text{Zn}^{2+}$ -VER\_  $\text{HNO}_3$  \_0.01M\_1g/L



## Sous air

- Activité chimique réduite → **dégradation moindre de  $\text{HNO}_3$**
- **Formation de  $\text{HNO}_3$  par sonolyse** → maintien d'un pH acide et meilleure désorption



# Influence de la concentration en acide

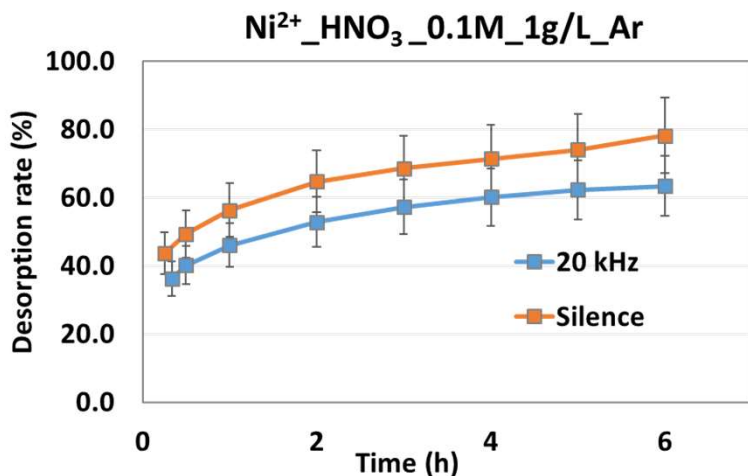


## Cinétique de sonolyse

$\text{HNO}_3$   $10^{-1}$  M

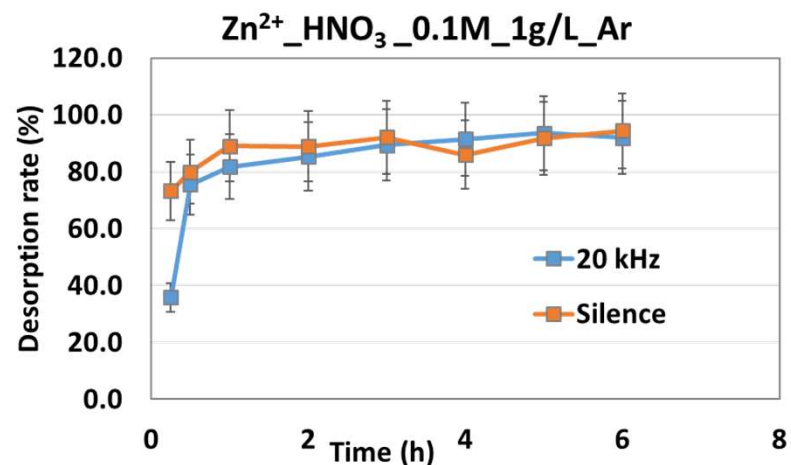
$Q_{\text{initial}}(\text{Ni}^{2+}) = 0,90 \text{ mg/g}$   $Q_{\text{initial}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,98 \text{ mg/g}$

200 mg:20 mL (silence)  
2,5 g:250 mL (20 kHz)  
2 g:200 mL (365 kHz)  
 $T_{\text{cryo}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{réelle}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



$\text{pH}_i = 1-2$

$\text{pH}_f = 1-2$



- Meilleure désorption qu'à 0,01 M
- Effet du pH exclu → acide concentré et pH stable
- Les US n'améliorent pas la cinétique de désorption car procédé est déjà très rapide
- La désorption
  - de Zn-VER semble être la même avec ou sans US
  - de Ni-VER est légèrement supérieure sans US  
→ analyses supplémentaires en cours

## Conclusions

Le procédé SHT permet la **désorption quasi quantitative** du  $\text{Cs}^+$  à 200 °C en 1h

Pour Ni + Zn, la lixiviation acide seule permet une dépollution **satisfaisante**  
L'effet des US est en cours d'étude

## Caractérisation du solide

DRX  
IR



Repérer d'éventuelles phases/bandes correspondant à une **forme de précipitation de ML** (ex: liaison ML-OH)

Granulométrie-laser → quantifier la **diminution** de la **taille des particules**  
BET → quantifier **variation** de la **surface spécifique**

## Etude des effets sonochimiques

Mesurer la concentration et la vitesse de formation dans le milieu de:

- $\text{H}_2\text{O}_2$  → **Dégradation/production de  $\text{HNO}_3$**  influencée par la présence de vermiculite
- $\text{NO}/\text{NO}_2$  → **Interactions éventuelles avec les ML**



*Merci de votre attention*

Sergueï Nikitenko

**Rachel Pflieger**

Matthieu Viot

Tony Chave

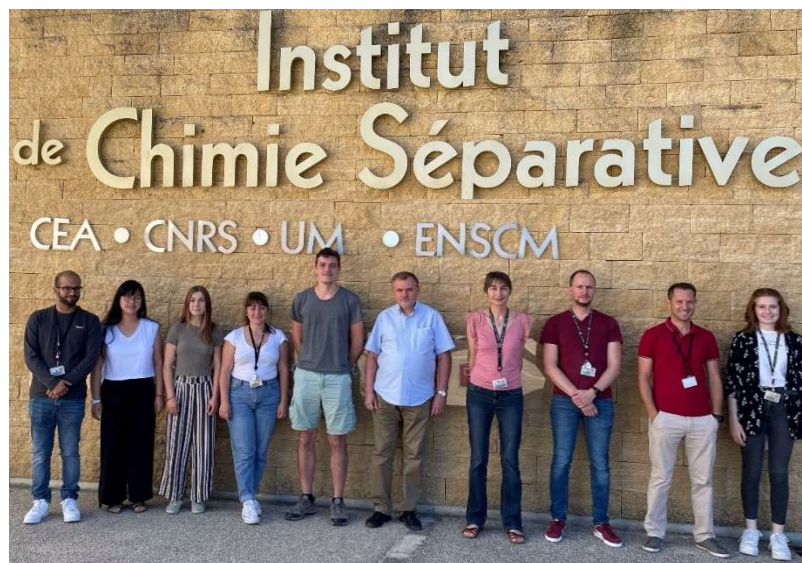
Manon Cot-Auriol

Sara El Hakim

Sébastien Castel

*Qi Chen*

*Mohamed Ali Antoissi*



Laboratoire de  
Sonochimie dans les  
Fluides Complexes



Laboratoire des  
Procédés  
Supercritiques et de  
Décontamination

Merci à

Antoine Leybros

Yves Barre

Virginie Fremy

Pascal Antonucci

Fabien Frances