



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^{èmes} 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

Vermiculite contaminée en Cs état de l'art

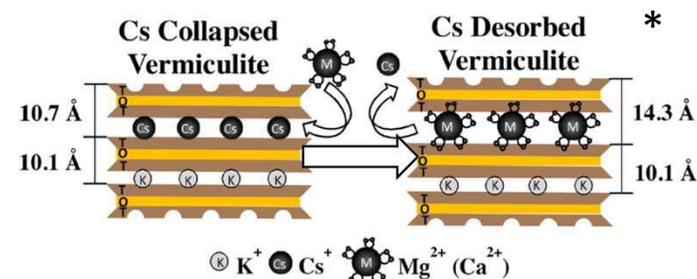


Le Cs possède

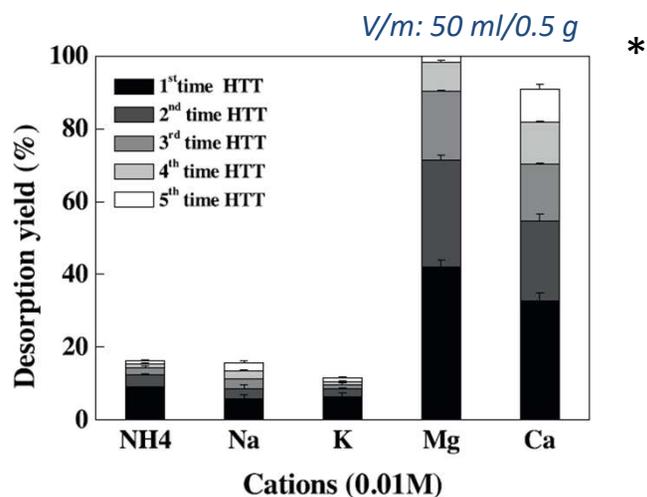
Forte affinité avec l'argile
Faible énergie d'hydratation



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

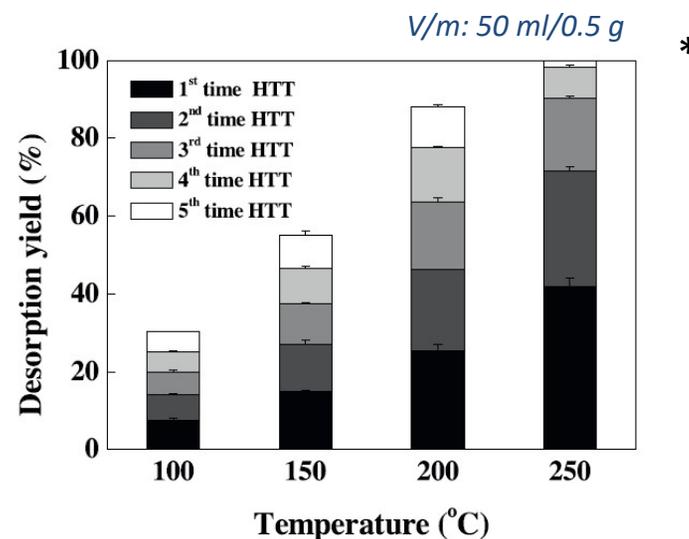


Etudes antérieures



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**

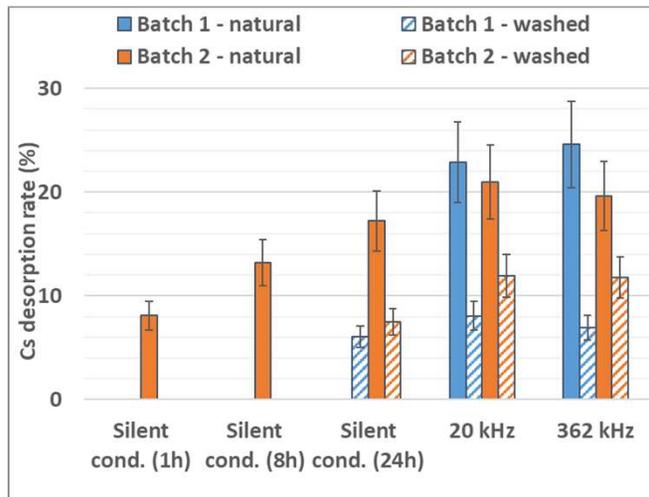
* Yin, X., X. Wang, et al. (2017). J Hazard Mater 326: 47-53.

Influence du traitement ultrasonore sur la désorption du Cs



A pression atmosphérique

1h, MgCl₂ 1 M, 10 g/L, 20°C



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

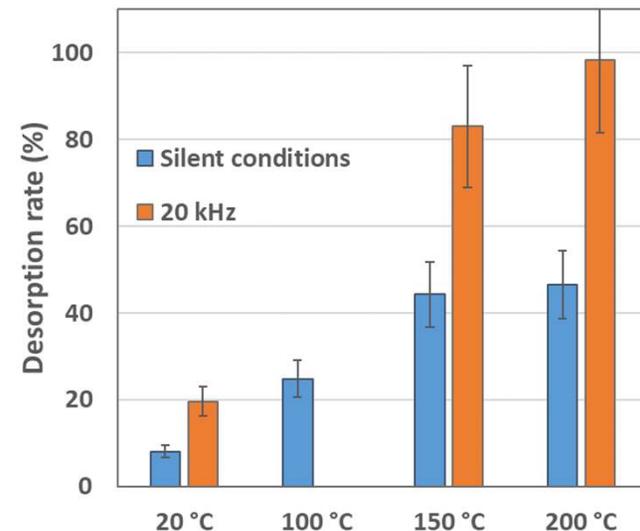
Washed = lavée à l'acétate d'ammonium (échange avec NH₄⁺)

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

→ Article en cours de rédaction

En conditions hydrothermales (HT) et sonohydrothermales (SHT)

1h, MgCl₂ 1 M, 10 g/L



Augmentation prononcée du rendement de désorption en présence de US

En 1h à 200°C:

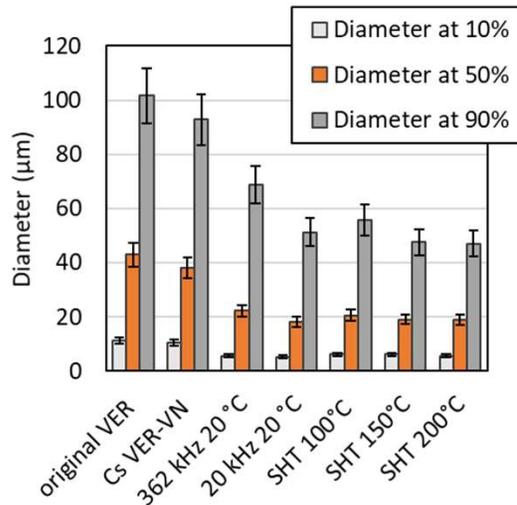
54 % en silencieux
98 % sous US

Influence des US sur la vermiculite



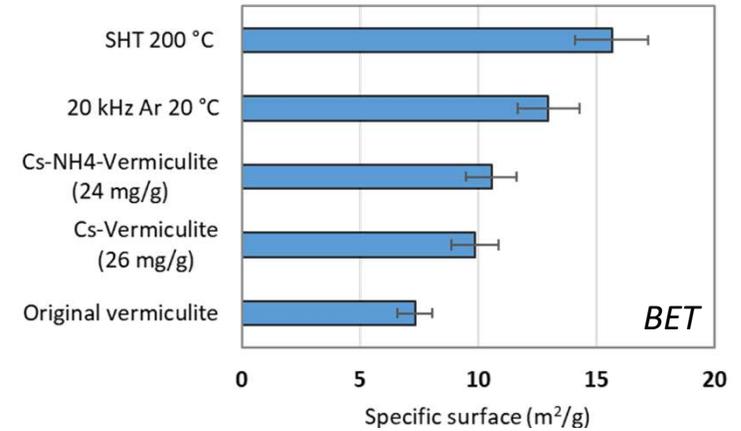
Sous ultrasons

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



Granulométrie-laser

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



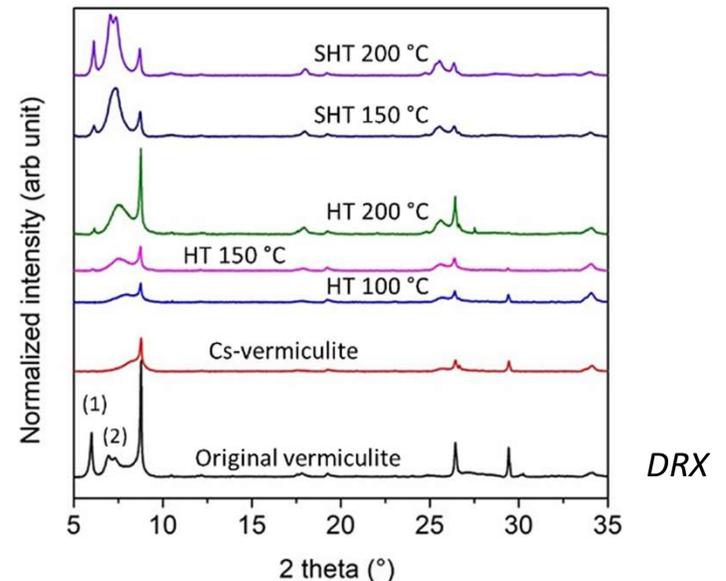
BET

→ 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



DRX

(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)

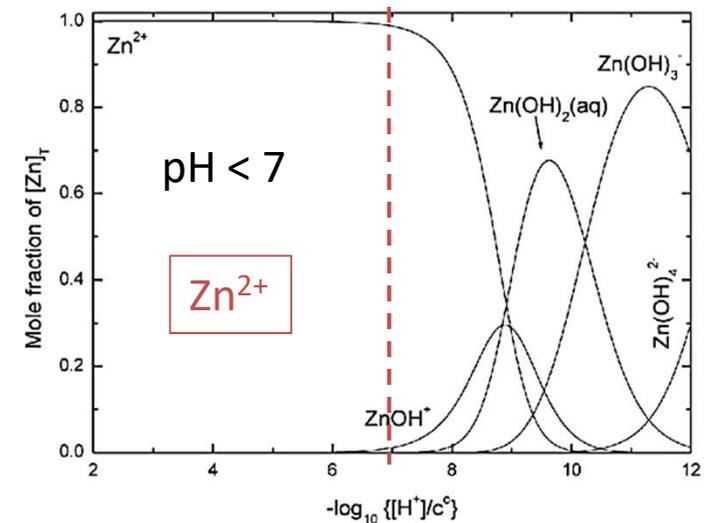
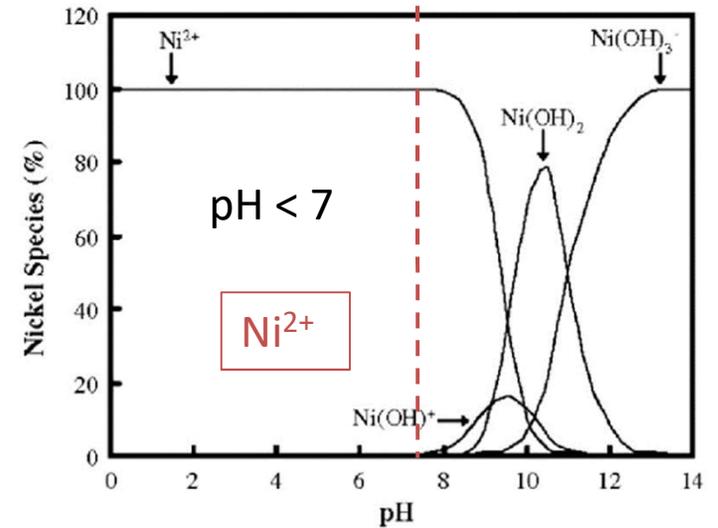
→ pH de fin d'essais élevé (env. 9)

→ 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

HNO₃ 10⁻² M

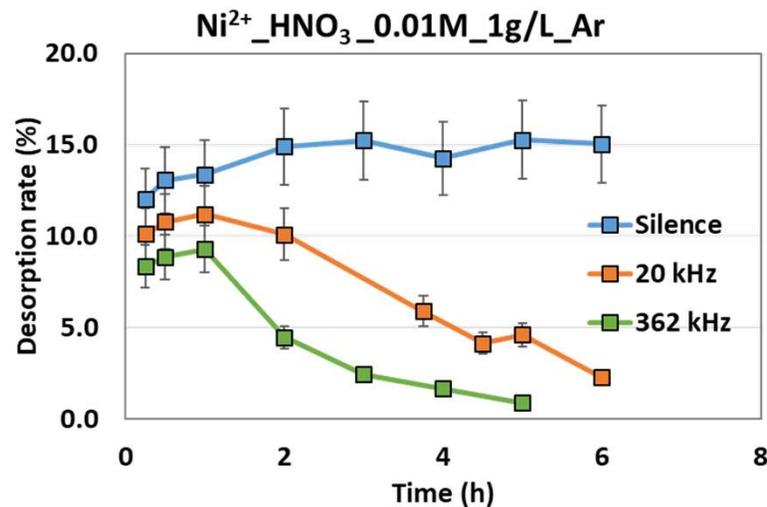
$Q_{\text{initial}}(\text{Ni}^{2+}) = 0,90 \text{ mg/g}$ $Q_{\text{initial}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,98 \text{ mg/g}$

200 mg:20 mL (silence)

2,5 g:250 mL (20 kHz)

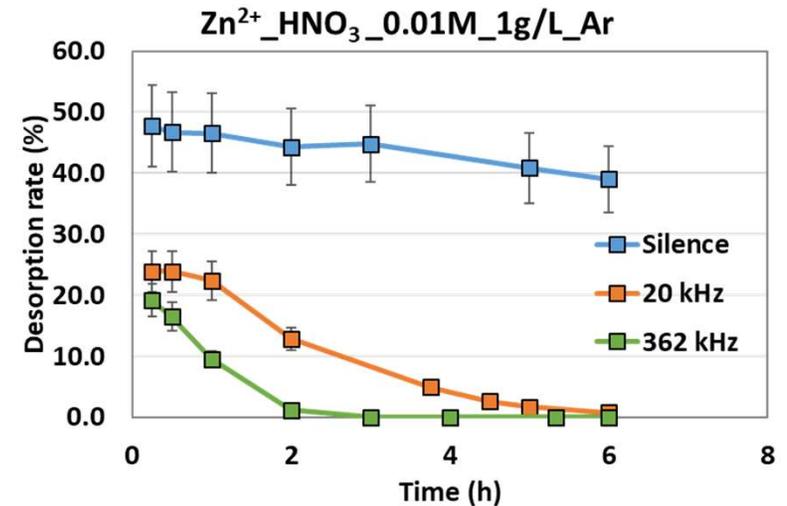
2 g:200 mL (365 kHz)

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



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

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

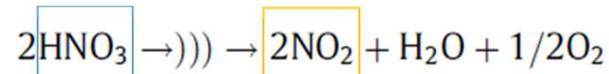


Silence > sonolyse :

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

362 kHz < 20 kHz :

Activité sonochimique favorisée
 et **dégradation accrue de HNO₃**



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

Influence de la nature du gaz



Cinétique de sonolyse

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)

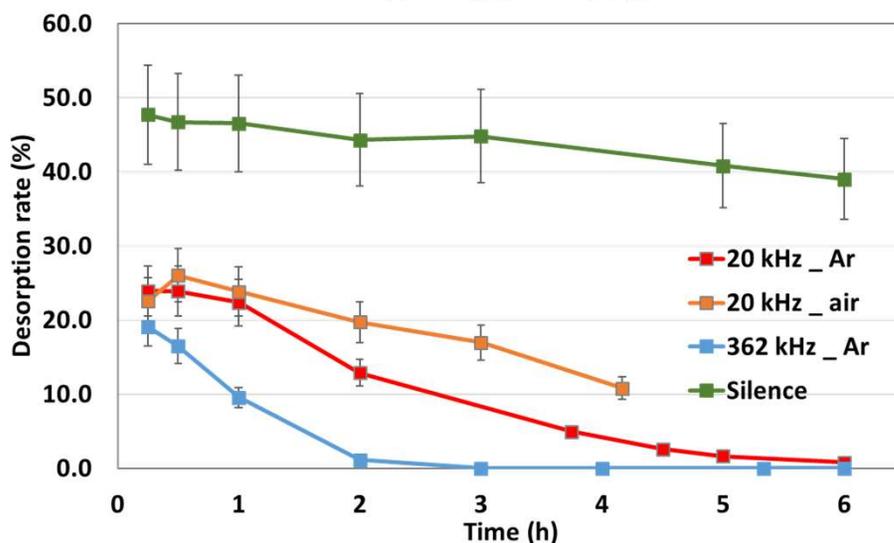
2,5 g:250 mL (20 kHz)

2 g:200 mL (365 kHz)

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

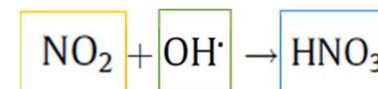
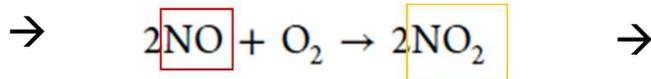
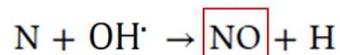
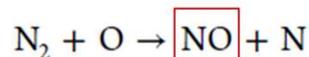
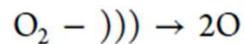
Air vs Ar

Zn^{2+} -VER_ HNO_3 _0.01M_1g/L



Sous air

- Activité chimique réduite → **dégradation moindre de HNO_3**
- **Formation de HNO_3 par sonolyse** → maintien d'un pH acide et meilleure désorption



Influence de la concentration en acide

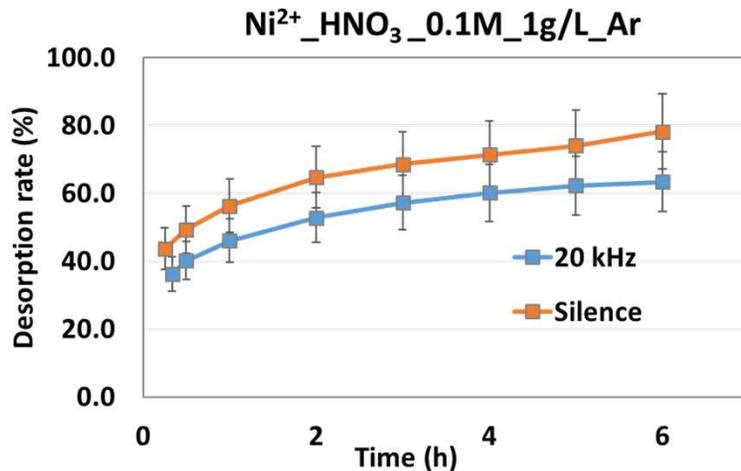


Cinétique de sonolyse

HNO_3 10^{-1} M

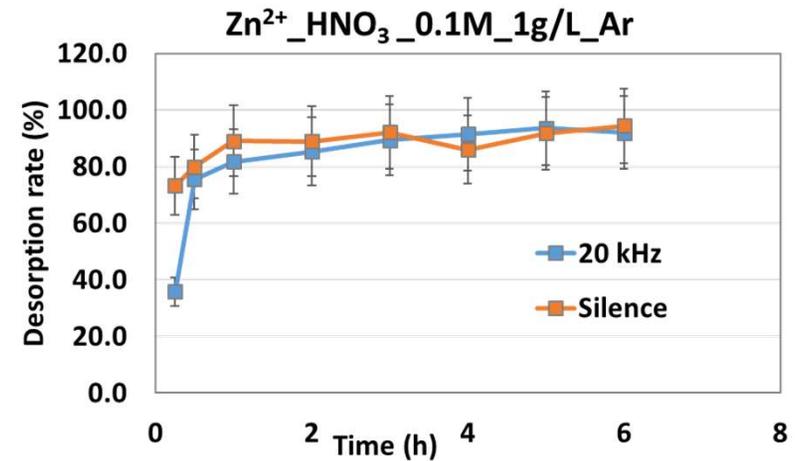
$Q_{\text{initial}}(\text{Ni}^{2+}) = 0,90 \text{ mg/g}$ $Q_{\text{initial}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,98 \text{ mg/g}$

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 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 } Repérer d'éventuelles phases/bandes correspondant à une **forme**
IR } **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:

- H_2O_2 → **Dégradation/production de HNO_3** influencée par la présence de vermiculite
- NO/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