

Comment décontaminer des effluents liquides et des surfaces solides radioactifs ?

Résumé Afin d'effectuer les opérations de décontamination d'effluents radioactifs et de solides nécessaires à la maintenance ou au démantèlement des installations nucléaires, le CEA Marcoule conduit des travaux de R & D visant à améliorer les procédés existants ou à développer de nouvelles techniques. Ces procédés (gels, mousses) doivent permettre de réduire la dose sur les chantiers afin de faciliter les interventions et déclasser les déchets solides ou liquides vers les filières existantes, grâce à des opérations de décontamination à coût maîtrisé, tout en optimisant les impacts environnementaux radiologiques et/ou chimiques et en limitant les volumes de déchets ultimes générés.

Mots-clés Décontamination, procédés, filtration, échange ionique, gels, mousses.

Abstract How to decontaminate liquid effluents and radioactive solid surfaces?

Decontamination operations of radioactive liquid effluents and solid surfaces are key steps for the maintenance as well as in the frame of dismantling of nuclear installations. In this way, the CEA of Marcoule leads R&D developments of innovative decontamination processes (gels, foams). Such processes have to reduce the dose rate on the different work sites in order to facilitate the operator interventions and declassify the produced solid and liquid waste to existing disposal. For that purpose, cost saving processes which limit the radiological and chemical environmental impacts and decrease the generated ultimate waste have been developed.

Keywords Decontamination, processes, filtration, ion exchange, gels, foams.

Les opérations de décontamination radiologique sont effectuées pour la maintenance d'installations ou d'équipements (boîtes à gants, cellules blindées, gaines de ventilation par exemple) ou pour le démantèlement d'installations nucléaires (réacteurs, cuves, chaînes procédés...). Les objectifs de diminution de l'activité radiologique s'accompagnent d'une optimisation de la gestion des déchets générés, notamment en minimisant leur volume et leur radiotoxicité, mais également de la protection accrue des opérateurs humains en diminuant les débits de dose reçus sur les chantiers. En ce sens, les travaux de recherche et développement actuels visent à proposer des procédés de décontamination peu coûteux, facilement déployables et ne produisant qu'une faible quantité de déchets secondaires compatibles avec les exigences des filières de stockage.

Nous présentons dans cet article les procédés actuellement étudiés pour traiter les effluents liquides. Grâce à leur complémentarité, ces procédés permettent la décontamination radioactive d'effluents complexes comportant différentes formes de contamination telles des particules solides ou de la contamination ionique dissoute en solution aqueuse et éventuellement complexée par un composé organique. Puis nous décrivons des procédés de décontamination de surface utilisant des gels et des mousses. Bien que de nombreux procédés de décontamination de surface existent, un focus est réalisé sur ces procédés chimiques utilisant des fluides complexes qui permettent de diminuer fortement les volumes de déchets secondaires générés par une opération de décontamination.

Développement de procédés pour la décontamination des effluents liquides

Les effluents liquides peuvent contenir trois types de contamination radioactive qu'il convient de traiter avec des procédés et des matériaux adaptés. On trouve ainsi de la contamination

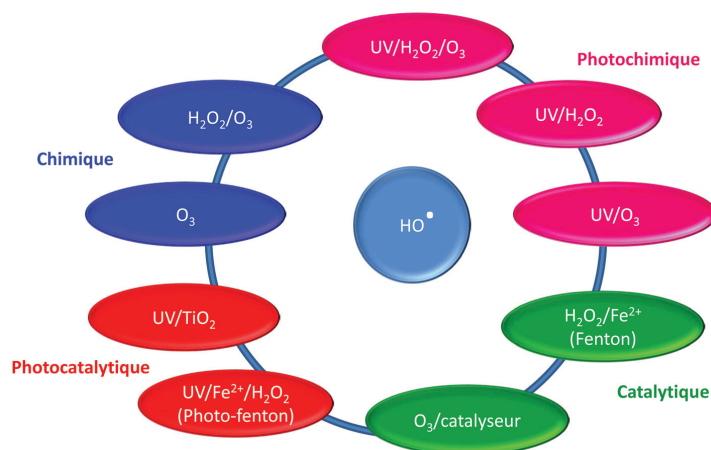


Figure 1 - Principaux procédés d'oxydation avancée (POA).

radioactive complexée par un composé organique, généralement sous forme de traces, de la contamination solide sous forme de particules en suspension, ainsi que de la contamination ionique dissoute en solution aqueuse.

Pour le cas où les contaminants (notamment les émetteurs alpha) sont complexés par des traces d'espèces organiques, l'utilisation de procédés d'oxydation avancés (POA) est préconisée. Il existe plusieurs types de POA qui sont résumés figure 1 selon les réactifs mis en jeu. Le principe commun de ces procédés est de générer des radicaux hydroxyle HO•, oxydants puissants, capables de dégrader les espèces organiques. Ces radicaux peuvent ainsi être produits suite à des réactions chimiques mais également catalytiques. L'efficacité de ce type de procédé peut notamment être accrue grâce à l'utilisation de rayonnements UV. La dégradation des espèces organiques complexantes permet alors la re-solubilisation des éléments radioactifs [1]. Ces éléments solubilisés sont finalement traités selon les procédés décrits par la suite pour la décontamination des espèces solubles.

Dans la majorité des cas, les effluents contiennent également des particules en suspension pouvant contenir une partie de la contamination radioactive. Le choix de la technologie pour les opérations de séparation solide/liquide (S/L) repose sur une connaissance approfondie de la physico-chimie de la suspension en milieu radioactif, et plus particulièrement ses propriétés de filtrabilité comme la résistance à la filtration ou la perméabilité du gâteau de filtration [2]. La difficulté des études relatives à la mise en place d'un procédé adapté réside en partie dans la capacité à simuler une suspension en laboratoire inactif. Ainsi, plusieurs procédés peuvent être utilisés selon la nature de la suspension, l'activité du milieu et les critères des exutoires déchets, solides et liquides : filtration frontale ou tangentielle, centrifugation, floculation, décantation... Nous avons mis au point une méthodologie d'approche pour la sélection et la qualification de procédés de séparation S/L, notamment dans le cas de la reprise de boues historiques de haute activité, pour des opérations d'assainissement/démantèlement. La distribution de la taille des particules solides, la vitesse de décantation des boues, la perméabilité et la compressibilité des gâteaux de filtration sont des paramètres essentiels pour distinguer les différentes technologies de séparation S/L à mettre en œuvre. Des suspensions modèles ont ainsi été réalisées grâce à la sélection de simulants appropriés basée sur des comparaisons avec des caractéristiques physicochimiques spécifiques (distribution granulométrique, densité, filtrabilité, compressibilité), ainsi que sur les propriétés du liquide de la suspension (densité, force ionique, viscosité, etc.). Les essais sur simulant doivent être effectués sur des dispositifs construits à une échelle au moins 1/5 par rapport aux appareils qui seront utilisés dans les environnements radioactifs, afin de limiter tout risque d'erreur lors de l'extrapolation de la taille. Les paramètres à vérifier incluent les performances de séparation, la qualité du produit filtré (humidité résiduelle), les durées de mise en œuvre, l'efficacité de rinçage, mais aussi l'endurance (fiabilité, robustesse) [3].

La dernière étape de décontamination des effluents aqueux est relative à l'extraction des espèces solubles par un procédé permettant de transférer cette contamination de la phase liquide vers un solide compatible avec les exutoires déchets solides actuels. L'objectif est de réduire le volume de déchet et d'éviter sa dispersion en cas de rupture de confinement par rapport à un déchet liquide. Cette étape est la plus importante et permet de réduire drastiquement la contamination des effluents aqueux. Les méthodes utilisées dépendent à la fois de la nature des radionucléides mais également de la matrice aqueuse. Le procédé de référence le plus souvent utilisé est un procédé de traitement chimique par précipitation ou co-précipitation par ajout de réactifs spécifiques ou par variation de pH. Selon la composition du milieu, nous pouvons sélectionner les ajouts pour rendre ce procédé sélectif vis-à-vis de l'élément à extraire. On peut citer par exemple l'ajout de sulfate de sodium et de nitrate de baryum pour faire précipiter sélectivement le sulfate de strontium en cas de contamination par ^{90}Sr , ou l'ajout de particules d'hexacyanoferrates de nickel (ppFeNi) pour la décontamination en ^{137}Cs . Cette méthode est utilisée actuellement industriellement dans les stations de traitement des effluents de certaines installations. La modélisation de la co-précipitation du strontium par le sulfate de baryum a permis d'optimiser la technologie de mise en œuvre. Cela a conduit à proposer une intensification du procédé par l'utilisation d'une technologie continue de

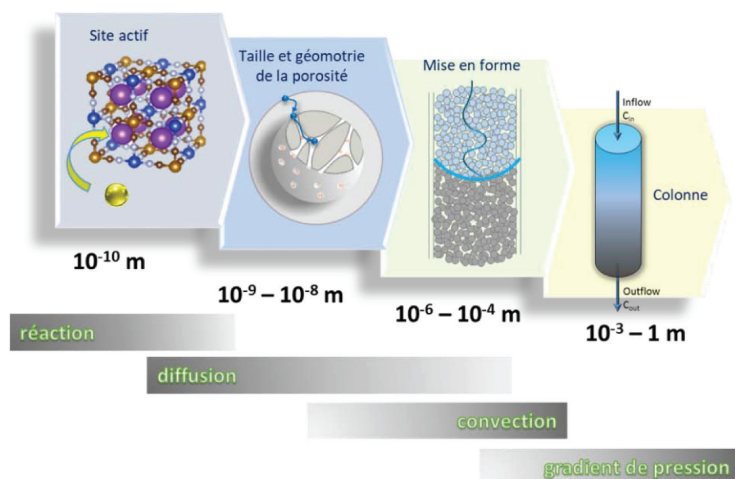


Figure 2 - Propriétés des matériaux adsorbants à différentes échelles de taille.

« réacteur-décanteur » permettant de réduire considérablement la quantité de boue générée, et donc la quantité de déchets radioactifs produits, sans nuire au temps de traitement [4-5].

Le second procédé utilisé pour le transfert des espèces solubles sur un solide est l'échange d'ions qui consiste à échanger un ion non radioactif présent dans une structure cristalline bien définie avec l'ion radioactif présent dans la solution aqueuse à traiter. L'échange s'effectue sans détérioration du matériau, ni modification de la concentration totale en ions. Ce procédé a l'avantage d'être compact et de réduire grâce à une meilleure sélectivité la quantité de déchets secondaires générés par rapport aux procédés de précipitation. Le solide contaminé peut également être récupéré très facilement car mis en œuvre généralement en lit fixe (colonne) ou lit fluidisé. Il existe un très grand nombre de matériaux naturels ou synthétiques échangeurs d'ions plus ou moins sélectifs et adaptés à chaque type d'ion radioactif à extraire [6]. Pour être mis en œuvre industriellement, ces matériaux échangeurs ioniques doivent répondre *a minima* à deux conditions complexes majeures : d'une part extraire des éléments présents en concentration trace dans une solution saline pouvant contenir des ions compétiteurs en concentration pondérale (on peut parler d'un ion radioactif dans une mer d'ions compétiteurs) ; d'autre part avoir des caractéristiques structurales (taille, porosité) bien précises pour pouvoir être utilisés dans un procédé continu sur lit fixe ou lit fluidisé. La *figure 2* résume les propriétés nécessaires attendues par ces matériaux.

Les études de la littérature relatives à ce type de matériaux échangeurs ioniques sont très nombreuses. Toutefois, il faut prendre avec prudence les conclusions apportées, car souvent tronquées ou réalisées dans des conditions très éloignées d'un cas réel de contamination radioactive. Récemment, nous avons montré la nécessité de conduire les études de ces matériaux selon une méthodologie bien adaptée afin de les comparer de façon objective et pertinente [7]. Le but de cette étude était de mettre en évidence les facteurs clés qui déterminent l'efficacité d'un sorbant pour la décontamination des éléments à l'état de trace dans les effluents. Nous y décrivons la série d'expériences qui doit être effectuée pour caractériser des sorbants sélectifs du césium et illustrons cela en comparant trois d'entre eux – une zéolite, un matériau à base de silico-titanate et un matériau contenant des nanoparticules d'hexacyanoferrates. Nous montrons ainsi que la cinétique

d'échange d'ions et la sélectivité à faible concentration, déterminée grâce aux mesures de coefficient de distribution (ratio de concentration du césium entre la phase solide et la phase liquide à l'équilibre) en ^{137}Cs (état trace) sont deux paramètres beaucoup plus pertinents à prendre en compte que la capacité d'extraction maximale. Or la plupart des études se concentrent uniquement sur la capacité de sorption maximale des matériaux. Cette étude montre ainsi que même si le matériau développé par le CEA et Orano (SORBMATECH® [8]) a une capacité de sorption maximale peu élevée, sa cinétique d'échange et sa sélectivité sont très favorables pour la décontamination par traitement sur colonne d'effluents contaminés en césium à l'état de traces.

Formulation de fluides complexes (mousses, gels, pâtes) pour la décontamination des matrices solides

Lors des opérations d'assainissement (en vue du démantèlement ou de la maintenance des installations), les principaux types de matériaux contaminés rencontrés sont les métaux et les bétons. Pour les métaux (aciers inoxydables, aluminium, plomb...), les radiocontaminants (Cs notamment) sont le plus souvent fixés dans une couche de graisse en surface, un dépôt de précipités ou une couche d'oxyde ; ceci rend inefficaces les procédés d'usage commun comme l'aspiration et les lingettes humides qui sont dédiées à la contamination dite « labile ». Pour les bétons de structure, la contamination a pu migrer en profondeur dans le matériau. Les bétons sont donc particulièrement complexes à décontaminer car ils possèdent une large gamme de taille de pores ainsi qu'une importante réactivité chimique engendrant la rétention des contaminants sur des sites spécifiques. La décontamination des solides consiste ainsi à transférer la contamination, homogène ou localisée sous forme de points chauds, vers une autre phase, solide, liquide ou gazeuse, plus facile à traiter, tout en minimisant le volume de déchets générés. Pour la contamination fixée, le CEA met à profit, depuis plus de vingt ans, les propriétés viscoélastiques des fluides complexes comme les mousses et les gels aqueux afin de développer des procédés de décontamination répondant aux besoins de démantèlement ou de maintenance des industriels du nucléaire. Plus récemment, le CEA (ISEC, Marcoule) s'intéresse également à la formulation de pâtes de décontamination permettant l'extraction de contaminants incrustés au sein de matériaux poreux tels que les bétons (voir encadré).

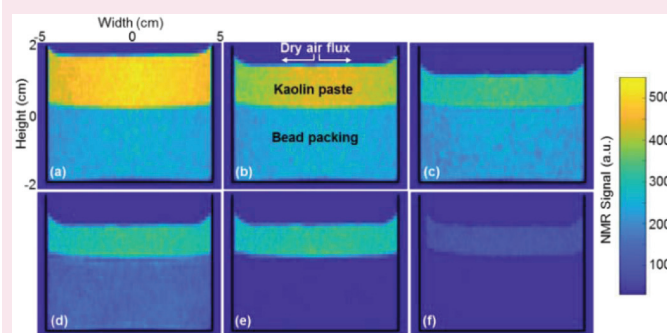
Des mousses de remplissage « gélifiées » pour la décontamination des grands volumes de forme complexe (cuves de produit de fission, générateurs de vapeur, boîtes à gants...)

Les mousses aqueuses sont des fluides complexes viscoélastiques qui contiennent des bulles de gaz (de l'air le plus souvent) dispersées dans une phase liquide aqueuse continue. Elles peuvent également être triphasiques et contenir des particules solides. La complexité de leur composition chimique en matière de tensioactifs, de particules ou de gaz leur confère des propriétés de stabilité et rhéologiques très variées qui sont mises à profit dans diverses applications. Ainsi, on peut citer de manière non exhaustive et à titre illustratif la mousse éphémère de shampooing qui se forme et s'écoule rapidement sous la contrainte manuelle, les mousses à raser qui adhèrent en couche sur la peau malgré l'effet de la gravité, les mousses stables et élastiques de l'agroalimentaire

Des pâtes à base d'argile pour la décontamination des bétons

Le CEA développe actuellement un nouveau procédé de décontamination de bétons utilisant des pâtes humides, principalement constituées d'argiles et d'eau, directement applicables en surface du matériau [23]. Dans un premier temps, la pâte, sursaturée en eau, imbibé le substrat poreux. De ce fait, les contaminants présents dans les pores du matériau vont être solubilisés. Puis le séchage du système pâte/substrat via l'interface air/pâte va engendrer des forces de rééquilibrage capillaire ainsi qu'un nouveau transfert de l'eau imbibée du substrat poreux vers la pâte, et donc l'extraction des contaminants par advection.

Les premières études académiques ont démontré la pertinence d'un tel procédé grâce à l'utilisation d'imagerie par résonance magnétique (IRM) ayant permis de visualiser les transferts de fluides qui ont lieu lorsqu'une pâte est placée sur un substrat poreux modèle (voir figure) et d'en identifier les mécanismes physiques [24-25]. Les études portent actuellement sur la transposition de ces travaux au traitement des bétons en observant l'effet d'agents chélatants pour favoriser la libération des contaminants fixés, ainsi que les spécificités des transports de fluides au sein des bétons.



Suivi par IRM du séchage d'une pâte (« kaolin paste ») déposée sur un substrat poreux (« bead packing »). L'intensité du signal RMN augmente avec la quantité d'eau (la couleur jaune indique une forte présence en eau et la couleur bleu foncé l'absence d'eau).

(mousses au chocolat ou chantilly) qui ne coulent pas et adhèrent à la cuillère, les mousses de flottation qui s'élèvent dans une colonne et transportent des particules grâce à la viscoélasticité des bulles.

Pour la décontamination nucléaire, les mousses aqueuses sont dites « humides » et contiennent une fraction liquide volumique supérieure à 5 %. Le plus souvent, elles contiennent environ 90 % d'air et 10 % de liquide solubilisant au moins un tensioactif moussant permettant de stabiliser suffisamment les bulles d'air afin de générer une mousse et un ou plusieurs réactifs chimiques pour dissoudre/corroder la surface de la paroi à traiter. Les radionucléides sont ainsi transférés dans la phase liquide de la mousse. La décontamination par mousse permet de diminuer la quantité de réactifs utilisés en phase liquide et le volume de déchets produits. Les mousses de manière générale peuvent être mises en œuvre de trois manières :

- en pulvérisation sur les surfaces à traiter pour la maintenance des installations (nombreuses références commerciales) ;
- en circulation dans les tuyauteries à traiter, comme dans le réseau de transfert pneumatique de la Hague [9] ou la décontamination de boîtes à gants en Russie pour le démantèlement [10] ;
- en remplissage statique de grands volumes de forme complexe, développées notamment pour la décontamination



Figure 3 - Mousse de remplissage sur une cuve type SPF en inactif de 20 m³.

des cuves de produits de fission (SPF, *figure 3*) et les générateurs de vapeurs (GV).

Pour le formulateur en amont, chaque mousse de décontamination nécessite une durée de vie et des propriétés rhéologiques adaptées à l'application visée. Depuis les années 2000, le CEA s'intéresse plus particulièrement aux mousses de remplissage pour la décontamination d'une installation de grand volume et de forme complexe (SPF, GV) qui nécessite des durées de vie de mousse accrues de quelques heures. Ces mousses (dites « gelifoam »), à durée de vie contrôlée de quelques minutes à plusieurs heures, sont stabilisées par de faibles quantités (2 à 5 g L⁻¹) de tensioactifs moussants tels les polyglucosides d'alkyl biodégradables (sucres) et par un viscosant rhéofluidifiant de type gomme de xanthane (1 à 3 g L⁻¹). Elles constituent la principale invention CEA par rapport à l'état de l'art [11-12]. En 2010 notamment, l'opération de décontamination d'un GV de la Marine a été effectuée avec succès par le procédé mousse en remplissage statique [13] et cette famille de mousses dites « gélifiées » est encore étudiée en 2020 par le CEA et Orano (ex Areva) afin d'améliorer leur polyvalence d'utilisation.

Pour agir sur la paroi à décontaminer, ces mousses contiennent aussi un réactif de décontamination (acide, alcalin ou oxydant) qui agit sur la contamination fixée. Lors du remplissage de l'objet, la mousse apporte le réactif de décontamination par l'intermédiaire d'un film de mouillage sur toutes les surfaces (parois internes, tubes, serpentins...) en contact avec la mousse. Le film de mouillage est le siège de la réaction de décontamination. La durée et l'efficacité de la réaction de décontamination sont uniquement contrôlées par la durée de vie du film de mouillage de la mousse. Son épaisseur est dépendante de la fraction liquide et de la durée de vie de

la mousse [11]. Avec le xanthane notamment, les mousses peuvent mouiller plusieurs heures la surface à traiter, de manière à dégraisser, dissoudre un dépôt irradiant ou une couche d'oxyde en surface sur une durée contrôlée. L'efficacité du traitement, pour un mouillage total de la surface par la mousse, peut ainsi être équivalente à celle obtenue pour une même concentration de réactif en phase liquide (concentration en excès pour ne pas épuiser les réactifs).

La stabilité des mousses de remplissage a particulièrement été étudiée ces dernières années au CEA. Lors du remplissage statique d'un objet par la mousse, cette dernière prend appui sur la paroi (friction) et est soumise à la contrainte faible de la gravité. La configuration de remplissage statique est sans doute la plus étudiée par les physico-chimistes, notamment dans le cas du drainage gravitationnel libre des mousses [14]. Cependant, les corrélations entre modèles de cinétiques de drainage et formulations restent encore peu nombreuses. Le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) étudie toujours à ce titre les mécanismes de drainage de mousses modèles stabilisées par le xanthane, fluide rhéofluidifiant à faible contrainte seuil qui permet une excellente stabilisation de la mousse. Il cherche à qualifier le comportement du xanthane au sein du réseau liquide percolant entre les bulles (rhéologie en milieu confiné) et à prédire la fraction liquide locale d'une colonne de mousse afin d'optimiser le mouillage local et l'efficacité de décontamination.

Enfin, afin de limiter les teneurs en additifs organiques chargés de stabiliser ces mousses, et simplifier le traitement ultérieur des effluents générés, des voies de stabilisation des mousses par des particules ont été étudiées en vue de remplacer notamment le xanthane. Une première possibilité peut être de remplacer le xanthane par des particules hydrophiles, tout en conservant le tensioactif moussant. Des nanoparticules de silice hydrophile pyrogénées (diamètre moyen 7 nm) aux propriétés de gélification connues colmatent de manière surprenante en milieu confiné les films et les canaux liquides inter-bulles et bloquent le drainage des mousses [15] (*figure 4*).

Un tel blocage du drainage se traduit par un temps de contact et un mouillage accrues entre les surfaces contaminées et les mousses, réservoirs de réactifs de décontamination. Une seconde possibilité est de supprimer les molécules organiques (tensioactif et xanthane) et de générer des mousses avec des particules d'alumine hydrophobisées pour s'adsorber directement sur les bulles d'air à la place des

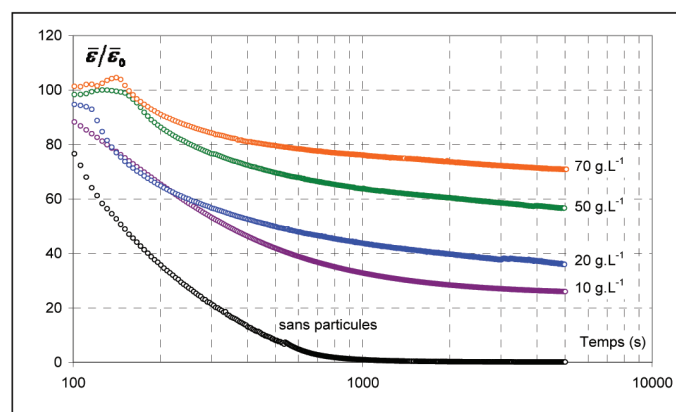


Figure 4 - Évolution de la fraction liquide globale normalisée pour des mousses générées à partir des suspensions à pH 7 sans particules, à 10, 20, 50 et 70 g L⁻¹ de silice AEROSIL® 380.

tensioactifs [16]. Les nanoparticules d'alumine sont rendues hydrophobes par greffage covalent de molécules fluorées à leur surface. Elles permettent d'obtenir des mousses de remplissage très stables sur plusieurs heures, mais le drainage reste trop rapide pour obtenir un mouillage stable et durable des surfaces et une efficacité suffisante en décontamination. Néanmoins, ces mousses servent de modèles dans le domaine de la compréhension de la stabilisation des mousses par des particules aux interfaces.

Le thème de la stabilisation des mousses de remplissage reste un enjeu majeur pour le développement de leurs applications et de nouvelles formulations moussantes sont actuellement étudiées avec Orano, notamment afin de faciliter leur utilisation et la gestion des effluents liquides secondaires générés.

Utilisation de gels colloïdaux « aspirables » pour la décontamination de larges surfaces (murs, plafonds...)

La technologie des gels aspirables est issue des laboratoires du CEA et a été développée conjointement avec Orano [17]. C'est aujourd'hui la société FEVDI qui commercialise ces produits sous le nom d'ASPIGEL®. Ces gels sont des suspensions colloïdales concentrées dans l'eau constituées de particules minérales (silice ou alumine) jouant le rôle de gélifiant, d'un ou plusieurs réactifs de décontamination et éventuellement de co-viscosants (tensioactifs). Ces différents constituants permettent de formuler un gel que l'on peut pulvériser en couches minces (environ de 0,5 à 2 mm) sur tous types de surface contaminée qui adhèrent à une paroi verticale ou un plafond sans couler. Le réactif de décontamination se trouve ainsi en contact prolongé avec la surface contaminée, engendrant une corrosion homogène sur quelques μm de profondeur et libérant les contaminants incrustés en subsurface. Les contaminants sont alors solubilisés et absorbés au sein du gel et la surface est décontaminée sans altération de ses propriétés mécaniques. Finalement, le gel sèche, se fracture, et produit des résidus solides non pulvérulents, appelés « paillettes », contenant la contamination radioactive. Ces paillettes se décolent très facilement du substrat et peuvent être récupérées par brosse et/ou aspiration pour être directement évacuées et conditionnées. L'utilisation de gel de décontamination permet d'éviter les projections de solutions liquides sur les surfaces, qui vont alors produire d'importantes quantités d'effluents radioactifs en raison du faible temps de contact avec les surfaces. Ce procédé est ainsi dit par « voie sèche » et simplifie la gestion des déchets secondaires engendrés par l'opération de décontamination.

La formulation de gels de décontamination repose sur un dosage adapté des concentrations entre viscosant, co-viscosant (tensioactifs) et réactif de décontamination. Ce dernier doit notamment être compatible avec la nature de la surface à traiter. Par exemple, la décontamination d'une surface métallique nécessitera la présence de composés acides et oxydants alors que des solutions basiques seront préférées pour des opérations de dégraissage. Cependant, l'ajout de composés ioniques au sein d'une suspension colloïdale concentrée peut modifier ses propriétés rhéologiques et induire parfois sa déstabilisation. La stabilité de gels colloïdaux peut être décrite en utilisant la théorie DLVO (Derjaguin Landau Verwey Overbeck), définissant les interactions entre particules comme la somme de l'attraction de van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques dues aux charges présentes sur

chaque surface [18-19]. Les valeurs des différents potentiels d'interaction vont donc être fortement dépendantes de la nature de la solution de décontamination (pH, force ionique...). C'est pourquoi l'ajout d'additifs tels que des tensioactifs non moussants ou des sels ioniques [20] s'avère le plus souvent nécessaire pour ajuster la rhéologie du gel.

La maîtrise des propriétés rhéologiques d'un gel aspirable est une étape clé du processus de formulation. Ces gels sont constitués de particules de silice pyrogénées ou d'alumine, jouant le rôle de gélifiant. Ils présentent des comportements non newtoniens et sont rhéofluidifiants : leur viscosité décroît fortement lorsque le taux de cisaillement augmente. En effet, les interactions entre particules au sein du gel sont faibles et peuvent être facilement détruites sous cisaillement. Cette propriété est cruciale pour leur mise en œuvre, les gels devant pouvoir se comporter « comme des liquides » pour faciliter leur pulvérisation (pompage du réservoir puis passage à grande vitesse dans des buses de pulvérisation). Après leur pulvérisation, les gels possèdent une reprise de viscosité quasi instantanée afin d'éviter qu'ils ne s'écoulent sur les surfaces verticales. Ce phénomène est possible grâce à la restructuration du réseau colloïdal, du fait de la nature des interactions (faibles mais réversibles) existantes entre les particules au sein du gel. Les gels aspirables présentent ainsi un caractère dit « thixotrope » (évolution des propriétés rhéologiques au cours du temps suite à une sollicitation externe) et leur réseau colloïdal se restructure très rapidement.

L'efficacité du procédé est également fortement dépendante du séchage du film de gel déposé. Il convient donc d'en connaître parfaitement les mécanismes. La *figure 5* présente l'évolution de la vitesse d'évaporation de la solution d'un gel aspirable au cours de son séchage pour différentes épaisseurs déposées, ainsi que des images des paillettes obtenues en fin de séchage.

Après une période de mise à l'équilibre, une première phase, dénommée CRP (« constant-rate period ») est caractérisée par une vitesse de séchage constante fixée par les conditions aux limites du gel (à la surface libre). Lors de cette phase, des forces de rééquilibration capillaire permettent au liquide de remonter à la surface libre avant de s'évaporer. Ces forces capillaires tendent de plus à agglomérer les particules, engendrant de cette manière une contraction et une rigidification de la couche de gel et piégeant les contaminants absorbés. Au cours de cette phase, le réactif de décontamination est au contact de la surface et la corrosion du substrat peut avoir lieu. On observe que lorsque l'épaisseur de gel déposée augmente, la durée de CRP est plus longue. Augmenter l'épaisseur de gel permet d'augmenter la durée de la décontamination, et donc de corroder davantage et décontaminer une surface sur une plus grande profondeur.

En fin de séchage, une phase dite FRP (« falling-rate period ») est caractérisée par une chute considérable de la vitesse de séchage. Le réseau de particules s'est densifié et les forces capillaires ne sont plus capables de déplacer le liquide jusqu'à la surface (l'évaporation a dorénavant lieu à l'intérieur de la couche de gel). Ces forces capillaires vont de plus créer d'importantes tensions mécaniques au sein du réseau rigide (formé au cours de la CRP), engendrant alors l'apparition de craquelures. Ce sont ces craquelures qui vont être les précurseurs de la formation de paillettes en fin de séchage. Les tensions mécaniques internes vont également déclencher une délamination de la couche de gel au niveau de ces craquelures, ce qui va faciliter le détachement des paillettes du

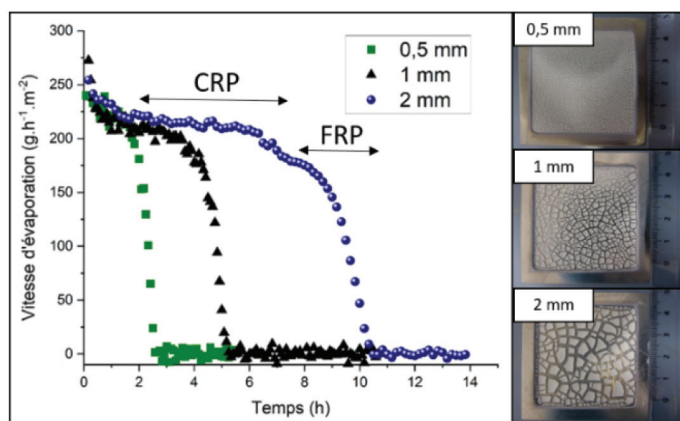


Figure 5 - Évolution de la vitesse d'évaporation de la solution d'un gel aspirable en fonction de l'épaisseur de gel déposée et photographies des paillettes obtenues en fin de séchage.

substrat en fin de séchage. On observe sur la *figure 5* que l'épaisseur de gel déposée influence significativement la granulométrie des paillettes formées (< 0,1 mm jusqu'à quelques mm selon l'épaisseur), phénomène pouvant une nouvelle fois s'expliquer par des considérations mécaniques. De fines épaisseurs de gel vont former de petites paillettes fortement adhérentes (faible délamination), alors que des épaisseurs importantes permettront la formation de paillettes millimétriques facilement détachables du support [21].

En résumé, la compréhension des propriétés rhéologiques d'un gel et de son comportement au séchage est primordiale pour formuler un gel de décontamination. Si l'épaisseur de gel déposée est trop faible, l'efficacité de décontamination ne sera pas satisfaisante et le déchet solide formé après séchage restera fortement adhérent au substrat et pourrait se trouver sous une forme pulvérulente une fois détaché. A contrario, si l'épaisseur de gel est trop importante, des coulures risquent d'apparaître, particulièrement sur des surfaces verticales. Généralement, une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm est préconisée pour l'utilisation optimale d'un gel aspirable.

Des gels aux pâtes

Les gels aspirables sont aujourd'hui des produits matures et commercialisés (gamme ASPIGEL®, FEVDI). Cependant, le CEA développe toujours régulièrement de nouvelles formulations pour répondre à des besoins de plus en plus spécifiques de décontamination de surface tels que le traitement de petites pièces métalliques à géométrie complexe [22] ou l'élimination de fines couches de bitume adhérentes [19]. Une attention particulière est par ailleurs portée sur le développement de pâtes pour répondre à la problématique du traitement des bétons en profondeur (voir encadré).

Une partie de ces travaux a été réalisée grâce au programme d'investissement d'avenir (PIA) du gouvernement français via le projet DEMETERRES (ANR-11-RSNR-005) et grâce au soutien financier du projet RDAAD CEA-ORANO.

[1] E. Drinks *et al.*, UV-a photocatalytic degradation of the radionuclide complexants tributylphosphate and dibutylphosphate, *Chem. Eng. J.*, **2018**, *352*, p. 143-50.

[2] J.P. Feraud, D. Bourcier, D. Ode, F. Puel, New filterability and compressibility test cell design for nuclear products, *Nucl. Eng. Des.*, **2013**, *265*, p. 288-93.

[3] E. Cantrel, J. Mascarade, Methodology for the selection and qualification of a liquid/solid separation process for HL radioactive sludge, in DEM 2018 Conference – Dismantling challenges: industrial reality, prospects and feedback experience, Avignon, **2018**.

[4] J. Flouret, Y. Barre, H. Muhr, E. Plasari, Design and implementation of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes, in ASME, Amer. Soc. Mechanical Engineers, New York, **2013**.

[5] J. Flouret, Y. Barre, H. Muhr, E. Plasari, Design of an intensified coprecipitation reactor for the treatment of liquid radioactive wastes, *Chem. Eng. Sci.*, **2012**, *77*, p. 176-83.

[6] K. Vellingiri, K.H. Kim, A. Pournara, A. Deep, Towards high-efficiency sorptive capture of radionuclides in solution and gas, *Prog. Mater. Sci.*, **2018**, *94*, p. 1-67.

[7] A. Grandjean *et al.*, Comparing hexacyanoferrate loaded onto silica, silicotitanate and chabazite sorbents for Cs extraction with a continuous-flow fixed-bed setup: methods and pitfalls, *Process Saf. Environ. Protect.*, **2020**, *134*, p. 371-80.

[8] C. Michel *et al.*, Ion exchange and structural properties of a new cyanoferrate mesoporous silica material for Cs removal from natural saline waters, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, p. 810-17.

[9] B. Fournel, M. Faury, J.-M. Le Samedy, Method for generating and circulating a foam in an installation and device for carrying out said method, Brevet WO 036165, **1999**.

[10] P.P. Poluektov, L.P. Sukhanov, M.A. Chernikov, A.A. Chizhov, M.A. Felitsyn, Decontamination and decommissioning of radioactively contaminated rooms and equipment at the Bochvar All-Russia Research Institute of Standardization in Machine Engineering, *Atom. Energy*, **2008**, *105*, p. 60-64.

[11] S. Faure, B. Fournel, P. Fuentes, Composition, foam and method for surface decontamination, Brevet WO 008463, **2004**.

[12] C. Dame, C. Fritz, O. Pitois, S. Faure, Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2005**, *263*, p. 210-18.

[13] J.M. Corrieu, S. Faure, E. Herms, Nettoyage par un procédé mousse innovant d'un échangeur de chaleur encrassé, *Research, Publication DCSN*, **2013**, *1*, p. 58-59.

[14] D.L. Weaire, S. Hutzler, *The Physics of Foams*, Clarendon Press, **1999**.

[15] S. Guignot, S. Faure, M. Vignes-Adler, O. Pitois, Liquid and particles retention in foamed suspensions, *Chem. Eng. Sci.*, **2010**, *65*, p. 2579-85.

[16] S. Faure, S. Volland, Q. Crouzet, G. Boutevin, C. Loubat, Synthesis of new fluorinated foaming particles, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2011**, *382*, p. 139-44.

[17] S. Faure, P. Fuentes, Y. Lallot, Gel aspirable pour la décontamination de surfaces et utilisation, Brevet WO 039598, **2007**.

[18] R.L. Castellani *et al.*, Apport de la rhéologie dans l'élaboration et l'étude des gels de décontamination nucléaire, *Rhéologie*, **2014**, *25*, p. 26-48.

[19] L. Lemesre, F. Frances, A. Grandjean, A. Gossard, Hybrid colloidal suspensions tailored as gels to remove radioactive bitumen stains, *J. Environ. Manage.*, **2019**, *232*, p. 660-65.

[20] R. Castellani, A. Poulesquen, F. Goettmann, P. Marchal, L. Choplin, Ions effects on sol-gel transition and rheological behavior in alumina slurries, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2013**, *430*, p. 39-45.

[21] A. Gossard, C. Lepeytre, An innovative green process for the depollution of Cr(VI)-contaminated surfaces using TiO₂-based photocatalytic gels, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, *5*, p. 5573-80.

[22] R. Castellani, A. Poulesquen, F. Goettmann, P. Marchal, L. Choplin, A topping gel for the treatment of nuclear contaminated small items, *Nucl. Eng. Des.*, **2014**, *278*, p. 481-90.

[23] A. Gossard, N. Ben Abdelouahab, P. Cousot, Pâte de décontamination et procédé de décontamination d'un substrat et un matériau solide utilisant cette pâte, Brevet FR 1872500, **2018**.

[24] N. Ben Abdelouahab *et al.*, Controlled imbibition in a porous medium from a soft wet material (poultice), *Soft Matter*, **2019**, *15*, p. 6732-41.

[25] N. Ben Abdelouahab, A. Gossard, S. Rodts, B. Coasne, P. Cousot, Convective drying of a porous medium with a paste cover, *Eur. Phys. J. E*, **2019**, *42*, art. 66.

Alban GOSSARD*, ingénieur chercheur CEA, **Agnès GRANDJEAN**, directrice de recherche CEA, et **Sylvain FAURE***, expert sénior, CEA, DES, CEA Marcoule, ISEC, DMRC, STDC, LPSD Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination.

* alban.gossard@cea.fr ; sylvain.faure@cea.fr