

# Mise en place d'une filière de traitement des effluents de décontamination MEDOC<sup>®</sup>: test de l'acid retardation

Stage de fin d'études du 02/03/09 au 28/08/09

Par Jean-François Cantel, élève ingénieur 3<sup>ème</sup> année à l'ENSCR  
Sous la direction de Kurt Van den Dungen, ingénieur projets D&D au SCK•CEN



## **Remerciements**

Je tiens à remercier vivement Kurt Van den Dungen, ingénieur projets au SCK-CEN, pour avoir supervisé mon travail au département D&D, pour son écoute et sa disponibilité face à mes questions et pour sa bonne humeur. Un grand merci également à Eric Cantrel pour le temps passé à s'occuper des démarches administratives et sa disponibilité. Enfin je remercie toute l'équipe du BR3 avec laquelle j'ai eu un grand plaisir à travailler pendant ces quelques mois.

En een laatste dankwoord, in het Nederlands, voor de mechaniciens die mij hebben geholpen.

## **Abstract**

La technique d'acid retardation utilise des résines d'échange pour séparer l'acide des sels métalliques. L'installation occupe peu de place et les coûts d'investissement sont relativement modeste. Le procédé ne consomme que de l'énergie en transférer les solutions et n'introduit pas de produits chimiques.

Dans cette stage on a évalué le complément possible de cette technique dans la gestion des sulfates dans le traitement des effluents MEDOC. Différentes résines ont été testées en terme de capacité d'adsorption d'acide sulfurique et efficacité en séparation des sels métalliques présent dans l'effluent MEDOC.

La comparaison des avantages et désavantages nous a permis d'évaluer l'intégration possible de cette technique dans l'ensemble de l'installation MEDOC et son traitement des déchets ultérieur.

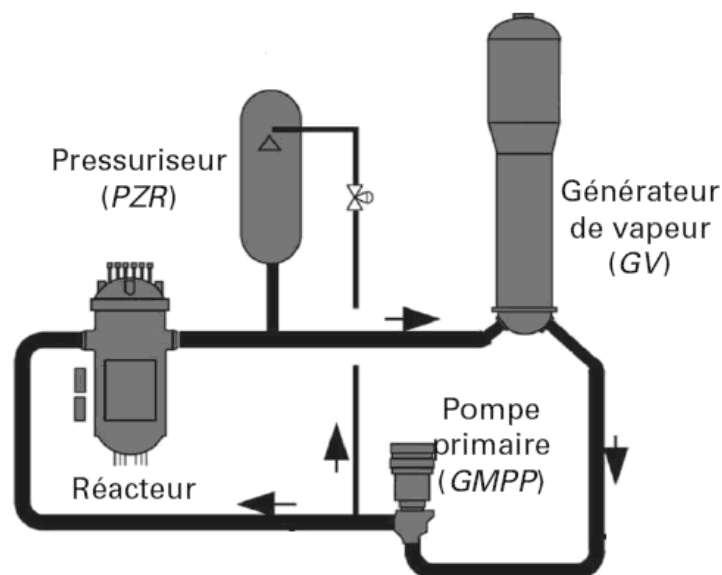
## Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Traitement des effluents de décontamination du procédé MEDOC .....</b>	<b>2</b>
2.1. Présentation du problème .....	2
2.2. Méthodologie et filières étudiées.....	3
<b>3. Tests résines .....</b>	<b>4</b>
3.1. Généralités sur l'acid retardation .....	4
3.2. Matériel et méthodes .....	5
3.3. Résultats et discussion des tests $H_2SO_4$ .....	6
3.4. Résultats et discussion des tests $H_2SO_4$ en présence de $Fe(II)$ .....	9
3.5. Résultats et discussion des tests effluents MEDOC .....	10
<b>4. Discussion sur les paramètres de fonctionnement .....</b>	<b>13</b>
4.1. Les débits d'alimentation/régénération .....	13
4.2. La purge .....	14
<b>5. Tests en continu sur Amberlite IRA478RF Cl .....</b>	<b>16</b>
5.1. Retour acide purifié vers réservoir alimentation .....	16
5.2. Récupération de l'acide purifié .....	18
5.3. Comparaison des deux options .....	20
5.4. Projections à l'issue des tests .....	21
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>22</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>23</b>
Annexe 1: Tests $H_2SO_4$ sur Dowex 21k XLT .....	23
Annexe 2: Tests $H_2SO_4$ sur Amberlite IRA478 RF Cl .....	28
Annexe 3: Tests $H_2SO_4$ sur Dowex 1x4 Cl .....	33
Annexe 4: Tests $H_2SO_4$ sur Amberlite IRN77 (résine cationique).....	38
Annexe 5: Tests $H_2SO_4$ en présence de $Fe(II)$ sur Dowex 21k XLT.....	42
Annexe 6: Tests $H_2SO_4$ en présence de $Fe(II)$ sur Amberlite IRA478RF Cl.....	44
Annexe 7: Tests $H_2SO_4$ en présence de $Fe(II)$ sur Dowex 1x4 Cl.....	46
Annexe 8: Tests $H_2SO_4$ en présence de $Fe(II)$ – Courbes alimentation et régénération ....	48
Annexe 9: Tests effluent MEDOC sur Amberlite IRA478RF Cl.....	49
Annexe 10: Tests effluent MEDOC – résultats analyses.....	51
Annexe 11: Tests régime continu ( $Fe(II)$ + $H_2SO_4$ ) avec retour vers alimentation .....	52
Annexe 12: Tests régime continu ( $Fe(II)$ + $H_2SO_4$ ) avec récupération acide purifié .....	53
Annexe 13: Calcul de la concentration en $Fe(II)$ .....	54
Annexe 14: Calcul de la concentration en acide sulfurique .....	54
<b>Références .....</b>	<b>55</b>

## 1. Introduction

L'exploitation des réacteurs nucléaires conduit à la contamination systématique des différents ouvrages qui sont exposés au flux neutronique ou au combustible irradié en cas de rupture des gaines. La partie la plus sensible concerne les structures métalliques type circuit primaire (cf. *Figure 1*) qui présentent une activité surfacique élevée et posent des problèmes de sécurité vis-à-vis des opérateurs aussi bien pendant l'exploitation que lors des opérations de démantèlement des réacteurs.

Le début des années 70 marque l'apparition du principe ALARA dont les lignes directrices sont éditées par l'ICRP, et la nécessité de diminuer l'exposition des travailleurs aux radiations afin de réduire la dose équivalente collective reçue<sup>1</sup>. Dans ce sens, le concept de la décontamination est d'amener l'activité des matériaux à un niveau suffisamment bas pour que les opérateurs puissent intervenir sans être surexposés. Lors des opérations de démantèlement, si la décontamination est efficace au point de supprimer toute l'activité du matériau il est alors possible d'imaginer la décatégorisation ou le déclassement lorsque la législation le permet.



*Figure 1: Représentation schématique du circuit primaire d'un REP*

Les techniques de décontamination chimiques font l'objet de recherches depuis les années 50 et ont conduit à une grande diversité de procédés dont l'histoire et les principes sont exposés dans le *Decontamination Handbook*<sup>1</sup>.

Le procédé MEDOC (MEtal Decontamination by Oxydation with Cérium) fait parti de ces techniques de décontamination chimique capables d'attaquer le métal base, il repose sur l'utilisation du pouvoir oxydant du  $Ce^{4+}$  en solution dans l'acide sulfurique 1M à chaud pour dissoudre la couche métallique contaminée (oxyde + métal base). Le passage en solution des éléments métalliques et des radionucléides pose la question du traitement des effluents issus de la décontamination MEDOC. Il apparaît nécessaire de développer une filière de traitement de ces effluents qui permettent de concentrer les déchets dans le plus petit volume qui soit, tout en conservant un coût de traitement raisonnable.

## 2. Traitement des effluents de décontamination du procédé MEDOC

### 2.1. Présentation du problème

Le procédé MEDOC est amené à être utilisé sur des structures métalliques en acier inox, et peut être élargi pour des structures en inconel, aluminium et acier au carbone. D'une façon générale les éléments suivant se retrouvent systématiquement dans les effluents sous forme de sels de sulfates:

- Métaux: le cérium, le fer, le nickel, et le chrome [niveau: g/L]
- Radionucléides principaux: Co-60, Sr-90, Cs-137, Ni-63, Fe-55 [niveau: ppm-ppb]

Emetteurs	Activité (Bq/mL)	Elément	Concentration (g/L)
$\beta\gamma$	1000	Ce	5,70
$\alpha$	10	Fe	11,60
		Cr	2,10
		Ni	1,20

*Tableau 1: Activité et concentration moyenne des éléments majoritaires des effluents de décontamination MEDOC sur l'acier inox*

La solution MEDOC est évacuée lorsque la concentration totale en métaux avoisine 15 g/L afin de prévenir toute re-déposition, et la totalité du cérium est réduite à l'aide de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ). Le pH de l'effluent demeure très bas puisque l'acide sulfurique est toujours présent à hauteur d'environ 0,5 M soit 50% de la concentration initiale.

Les effluents de décontamination MEDOC sont envoyés à Belgoprocess en conteneurs blindés dans lesquels de l'acide nitrique est ajouté à hauteur de 0,1 M (passivation du conteneur pour assurer l'entreposage en attendant le traitement). La filière proposée par Belgoprocess est la suivante:

- Neutralisation/précipitation: étape permettant de neutraliser l'excès d'acide à l'aide d'hydroxyde de sodium et d'amener le pH dans la zone de limite de solubilité optimale pour tous les hydroxydes métalliques. Par ailleurs, l'hexacyanoferrate de potassium est ajouté en tant que complexant du césium et du cobalt;
- Congélation/décongélation: modification de la structure des boues afin d'améliorer la sédimentation et de faciliter l'étape de filtration;
- Filtration: séparation des boues du surnageant à l'aide d'un filtre à bougies;
- Bitumisation: les boues sont incorporées dans du bitume constituant ainsi le conditionnement final du déchet.

Cette filière pose cependant un certain nombre de désavantages :

- Les quantités de soude nécessaires pour l'étape de neutralisation/précipitation sont élevées et empêchent la réutilisation de l'acide sulfurique;
- Les boues sont précipitées sous forme hydroxyde qui sont difficiles à filtrer en raison du colmatage des filtres et génèrent des gâteaux de filtration très humides;
- Le respect des seuils de la licence de rejet au niveau du surnageant, qui est très chargé en sulfates en raison de la grande solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , nécessite une dilution avant rejet;
- La présence inévitable des sulfates dans les boues joue sur la stabilité de la matrice de conditionnement des boues<sup>2</sup>.

Le procédé MEDOC était initialement destiné à la décontamination du réacteur BR3 mais devant les performances atteintes en terme de facteur de décontamination, le procédé peut répondre aux besoins des installations nucléaires de base (INB) en démantèlement en particulier au niveau de la décontamination du circuit primaire complet (pompes, pressuriseurs, générateurs de vapeurs, tuyauteries, réacteur). Il doit néanmoins disposer d'une filière efficace pour le traitement de ses effluents afin de répondre aux diverses législations en matière de gestion des déchets/rejets par les INB<sup>3,4,5</sup>. Cela passe nécessairement par la concentration de l'activité et des éléments indésirables dans le plus petit volume possible afin de minimiser à la fois le volume de déchet et l'impact économique que représente leur conditionnement.

## 2.2. Méthodologie et filières étudiées

Il est possible d'explorer plusieurs voies pour le traitement des effluents de décontamination MEDOC, cependant une analyse des problèmes posés par la filière actuelle permet de s'accorder sur l'optimisation de l'utilisation des réactifs du procédé sous forme de recyclage sans que cela ait d'impact significatif sur le coût opératoire de la filière. En effet, quelle que soit la filière envisagée le volume final de déchets doit être minimal, tout comme la teneur en sulfates afin de limiter la dégradation postérieure de la matrice de conditionnement. Il apparaît ainsi nécessaire de récupérer en premier lieu l'acide sulfurique (libre) des effluents afin d'éliminer une grande proportion des sulfates qui poseront des problèmes de gestion à la fois dans les déchets et dans les effluents secondaires.

Plusieurs procédés permettent la récupération sélective de l'acide sulfurique: dialyse, électrodialyse/électro-électrodialyse, et l'acid retardation par l'intermédiaire de résines échangeuses d'ions fortement basiques. Après une étude bibliographique (cf. "traitement des effluents du procédé MEDOC"), la sélection s'est portée sur l'acid retardation en raison de la simplicité relative du procédé, des applications mûres dans l'industrie, et des coûts d'investissement et de traitement modestes. Les autres options ne sont toutefois pas définitivement écartées.

### 3. Tests résines

#### 3.1. Généralités sur l'acid retardation

La propriété que possèdent certaines résines échangeuses d'ions pour séparer des acides de leurs sels métalliques a été mise en évidence dès 1963<sup>6</sup> par M.J. Hatch et J.A. Dillon qui lui donnèrent le nom d'acid retardation. Les systèmes acid retardation reposent sur l'utilisation de résines échangeuses d'anions qui adsorbent les acides forts en solution et excluent les sels métalliques de ces acides, l'acide est alors récupéré par désorption avec de l'eau. De ce fait, l'acide n'est pas échangé sur un site en particulier et la capacité d'adsorption de l'acide n'est pas limitée par la capacité d'échange de la résine.

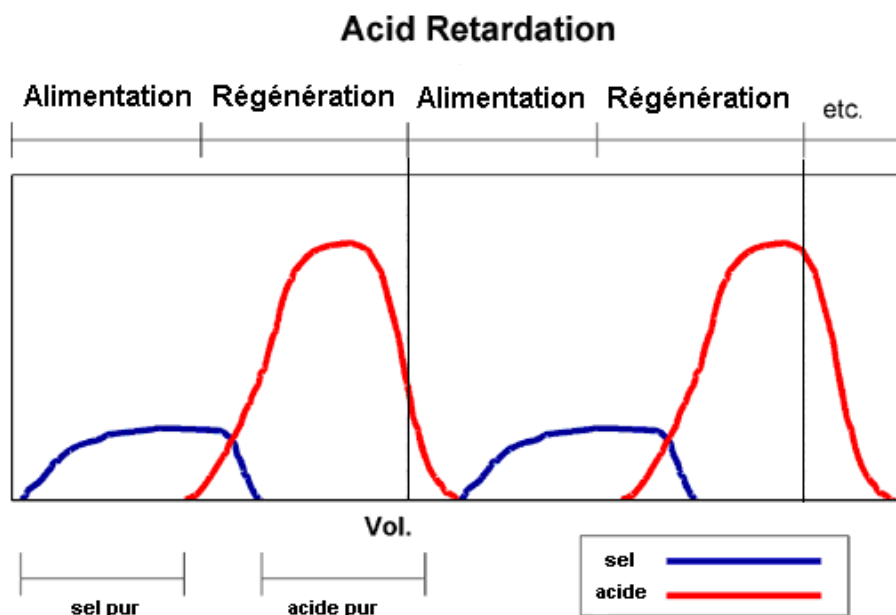


Figure 2: Profils de concentration à la sortie d'une résine en configuration acid retardation

L'acid retardation nécessite deux cycles distincts (cf. Figure 2), un cycle d'alimentation où la solution contenant l'acide et le sel métallique passe sur la résine, et un cycle de régénération où l'eau déminéralisée désorbe l'acide. L'application de ce procédé aboutit alors à deux fractions séparées:

- une fraction "acide pur" fort diluée en sels métalliques >> récupération
- une fraction "sel pur" fort diluée en acide libre >> effluent

La pureté des fractions dépend surtout du type d'installation/résine et l'efficacité du procédé de traitement.

Les aspects théoriques concernant les phénomènes qui gouvernent l'acid retardation ne sont pas encore clairement établis mais semblent essentiellement dirigés par l'invasion de Donnan<sup>7</sup>. L'acide, présent en concentration élevée, envahit la barrière du potentiel de Donnan et est adsorbé par la résine, tandis que les sels y sont exclus.



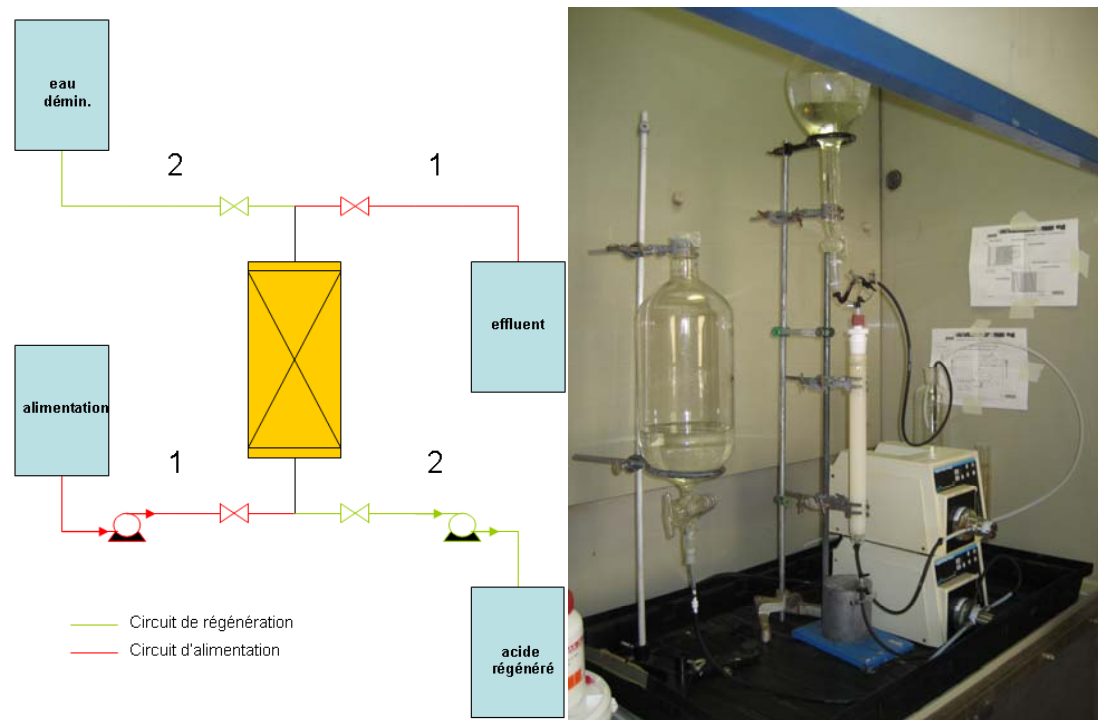
D'un point de vue pratique, plusieurs observations ont été mises en avant<sup>8</sup> :

- Les résines fortement basiques sont plus appropriées que les résines faiblement basiques;
- Les résines type gel sont plus performantes que les résines macroporeuses;
- La granulométrie de la résine ne doit pas être trop petite mais uniforme;
- Les débits d'alimentation et d'eau déminéralisée sont de l'ordre de 2 à 4 BV/h (assez lents);
- Le rapport hauteur/diamètre du lit est de l'ordre de 10 pour permettre une bonne séparation acide/sels métalliques.

Cette propriété fait l'objet de la présente étude réalisée sur 3 résines fortement basiques (Dowex 21k XLT et 1x4 Cl, et Amberlite IRA478 Cl) avec comme référence une résine fortement acide (Amberlite IRN77) ne possédant aucune propriété pour l'acid retardation.

*Remarque:* le lecteur peut se reporter au besoin aux références suivantes 7,9,10, pour des informations générales sur les résines échangeuses d'ions et l'acid retardation.

### 3.2. Matériel et méthodes



*Schéma du montage des tests (à gauche), photographie du montage (à droite)*

Matériel utilisé: pompe L/S Model 07524-45 (Masterflex); flexibles Norprène<sup>®</sup> L/S 16; pH-mètre model 250A (Orion); électrode pH Polilyte Lab 120 (Hamilton); titrateur Metler Toledo DL 50 Graphix; électrode redox Pt 6880 (Schott Instrument); tubes polypropylène fond conique 50 mL (BD Falcon); micropipette Eppendorf Research 5000.

Tous les réactifs et produits chimiques utilisés étaient de pureté analytique: Dowex 1x4 Cl (Sigma Aldrich); Amberlite IRA478RF Cl (Rohm & Haas); Dowex 21k XLT (Supelco); Amberlite IRN77 (inconnue); acide sulfurique 95% (Prolabo); hydroxyde de sodium pur (UCB); phénolphthaléine (UCB); Titrisol® solution tampon pH 4 (Merck); Titrisol® solution tampon pH 10; peroxydisulfate de potassium 99% (J.T. Baker); sulfate de cérium(III) octahydraté 99,999% (Aldrich); sulfate de fer(II) heptahydraté 99% (Merck).

L'acide sulfurique a été dosé par titrage pH-métrique avec NaOH; le fer(II) par titrage potentiométrique avec  $K_2CrO_4$ ; les sulfates par chromatographie ionique; le Co-60 et le Cs-137 par spectrométrie- $\gamma$ ; le cérium(III), le nickel(II), le fer(III) et le chrome(III) par ICP-MS.

### 3.3. Résultats et discussion des tests $H_2SO_4$

Une solution acide sulfurique sans présence des métaux a été utilisée comme alimentation pour les lits de résines.



Figure 3: Résine Dowex 21k XLT avant alimentation (à gauche), après alimentation (à droite)

Lors des tests  $H_2SO_4$ , le lit des résines Dowex a perdu environ 5% de volume en alimentation (cf. Figure 3). Cela s'est traduit par une fluidisation de la partie inférieure du lit de résine pendant l'alimentation qui peut expliquer la saturation "lente" de ces deux résines (cf. Figure 4). A la fin de la régénération, les résines Dowex ont retrouvées leur volume initial. Cette variation de volume est un problème mis en évidence par les industriels proposant des procédés d'acid retardation<sup>11</sup>. Il se traduit en pratique par une distribution des flux qui n'est plus homogène lors de l'alimentation à mesure que la résine se contracte, la création de chemins préférentiels et une fuite en acide qui intervient plus tôt que si le lit de résine restait compact. La société Eco-Tec a breveté un système de "sur-compactage"<sup>12</sup> qui permet de conserver un lit de résine relativement compact, évitant ainsi la création de chemins préférentiels.

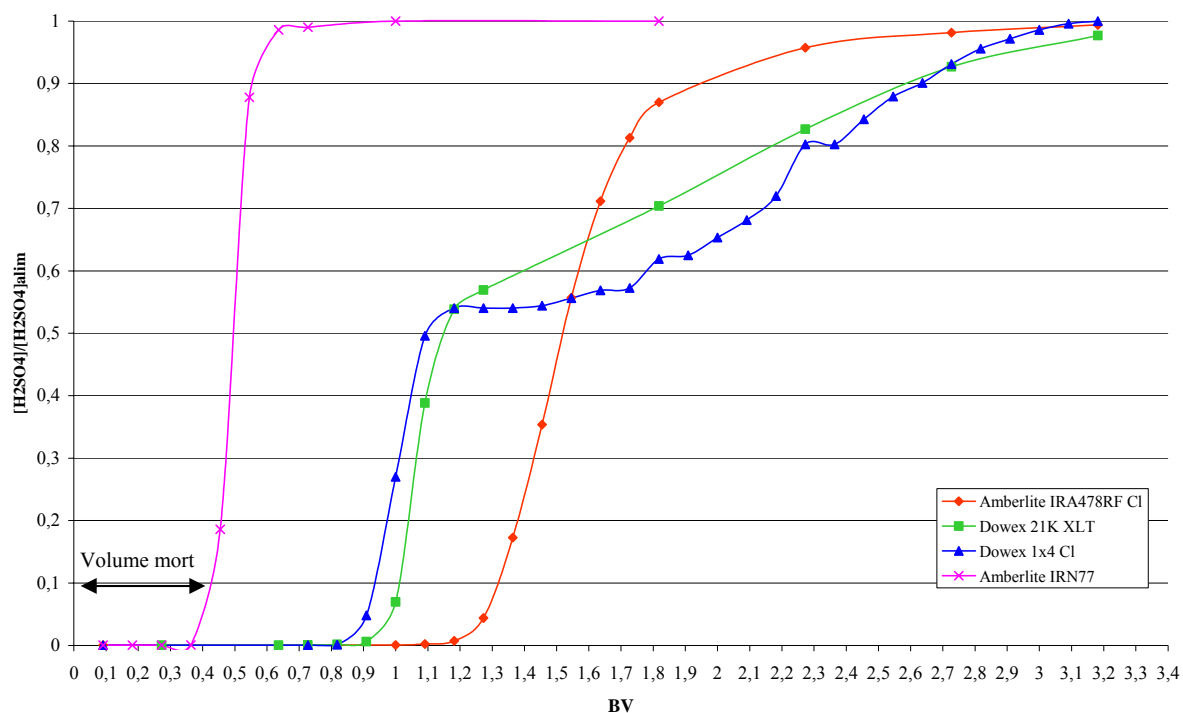


Figure 4: Courbes de percée de  $H_2SO_4$  des différentes résines à  $20^\circ C$   
 ( $[H_2SO_4]_{alim} = 0,6M$ ;  $Q_v = 9BV/h$ )

Contrairement aux résines Dowex, la résine Amberlite IRA478RF Cl s'est bien comportée en alimentation puisque le lit est resté relativement compacte, une légère contraction de la résine a cependant été observée. La courbe d'alimentation correspondante tend à confirmer que la distribution des flux est restée uniforme pendant l'alimentation. La légère contraction du lit peut expliquer que la saturation n'est pas aussi nette qu'avec la Amberlite IRN77 (cf. Figure 4). Cette dernière est prise comme référence, il s'agit d'une résine cationique fortement acide qui ne possède pas de propriétés d'acid retardation, et sa granulométrie est identique aux résines testées. Elle permet donc d'estimer le volume mort (volume interstitiel + volume tuyaux) qui est environ de 0,4 BV ou 88 mL dans l'installation laboratoire.

En termes de capacité d'adsorption en  $H_2SO_4$  pour une fuite maximale admissible à 10%, c'est l'Amberlite IRA478RF Cl qui possède la capacité la plus élevée avec 0,54 mol de  $H_2SO_4$  adsorbé/L de résine contre 0,45 et 0,32 pour les Dowex 21k XLT et 1x4 Cl.

*Remarque:* les résultats sont exprimés en mol de  $H_2SO_4$  adsorbé/L de résine plutôt qu'en équivalent puisque l'acid retardation ne met pas en jeu d'échanges d'ions à proprement dit, il est donc peu approprié d'utiliser une unité de charge élémentaire dans ce cas.

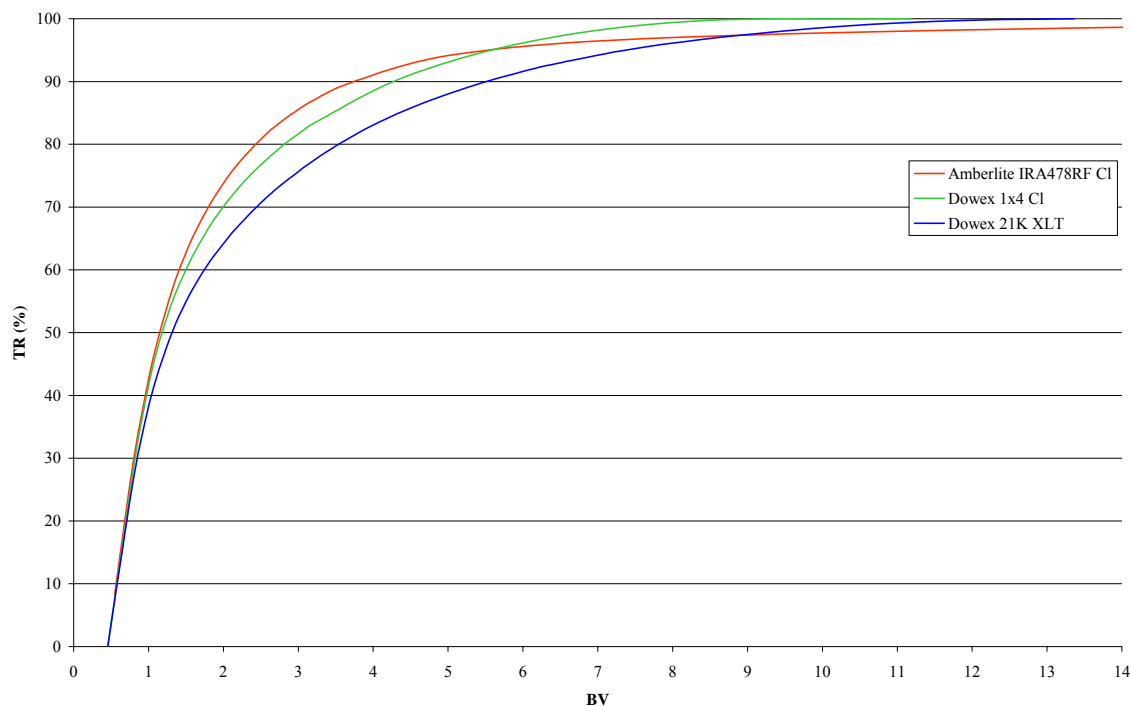


Figure 5: Taux de récupération (TR) de  $H_2SO_4$  des différentes résines à  $20^\circ C$  ( $Q_v=10,9BV/h$ )

Concernant la régénération, la résine Amberlite IRA478RF Cl présente également les meilleurs résultats puisqu'un TR de 90% est obtenu avec 3,4 BV d'eau déminéralisée contre 5,5 et 4,2 pour les Dowex 21k XLT et 1x4 Cl (cf. Figure 5). Cependant, ce TR de 90% donne une solution de récupération de  $H_2SO_4$  à 0,18 mol/L soit à peu près 28% de la concentration en acide de l'alimentation. La Figure 6 montre l'évolution de la concentration en acide de la solution de récupération en fonction du TR. L'exploitation de ce genre de courbe permet en fixant un taux de récupération, d'estimer la concentration en acide de la solution de récupération et de mettre en œuvre les moyens nécessaires pour utiliser de nouveau l'acide récupéré (étape de concentration ou ajustement de la concentration avec de l'acide "frais"). Le volume mort de 0,4BV (cf. Figure 4) est purgé pour être retraité.

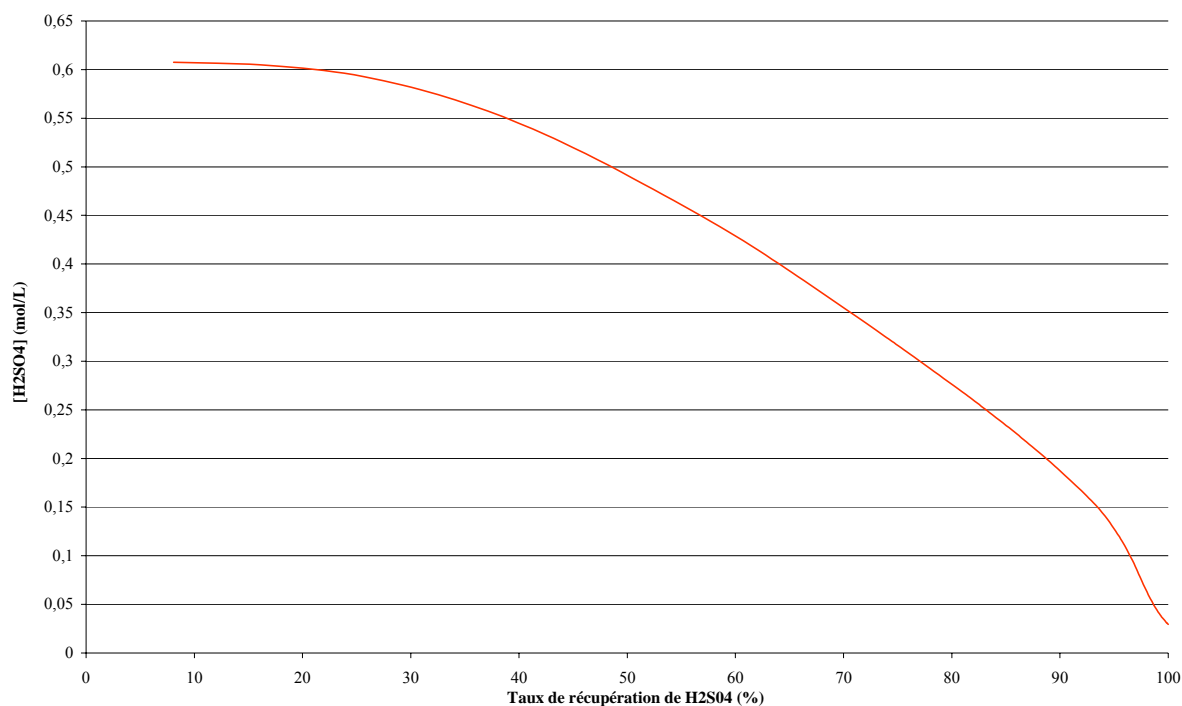


Figure 6: Concentration en acide sulfurique de la solution de récupération en fonction du taux de récupération (Amberlite IRA478RF Cl)

### 3.4. Résultats et discussion des tests $H_2SO_4$ en présence de Fer(II)

La Figure 7 présente les résultats obtenus pour les 3 résines en alimentation et en régénération avec la même solution d'alimentation. La concentration de Fe(II) a été suivie pendant toute la durée des tests. Le comportement des 3 résines vis-à-vis du Fe(II) est quasiment identique en alimentation comme en régénération. La fuite intervient à 0,46 BV en alimentation pour toutes les résines.

Les tests en régénération mettent en évidence la non-affinité du fer(II) pour les différentes résines anioniques, résultat qui était attendu de par la nature des résines utilisées. En supposant que la régénération de  $H_2SO_4$  se produise de manière identique à celle des tests réalisés en 3.3. et en envoyant vers la purge les 0,8 premiers BV, il est possible de récupérer 60% de l'acide adsorbé dans une fraction exempte de fer avec 3,4 BV d'eau déminéralisée.

L'étude seule de ces tests ne permet pas de déterminer quelle résine semble la plus appropriée pour l'acid retardation. La prise en compte des tests  $H_2SO_4$  donne l'avantage à la résine Amberlite car elle ne présente pas d'affinité pour Fe(II), comme les autres résines, et présente la plus grande capacité d'adsorption en acide ainsi que le meilleur comportement en régénération.

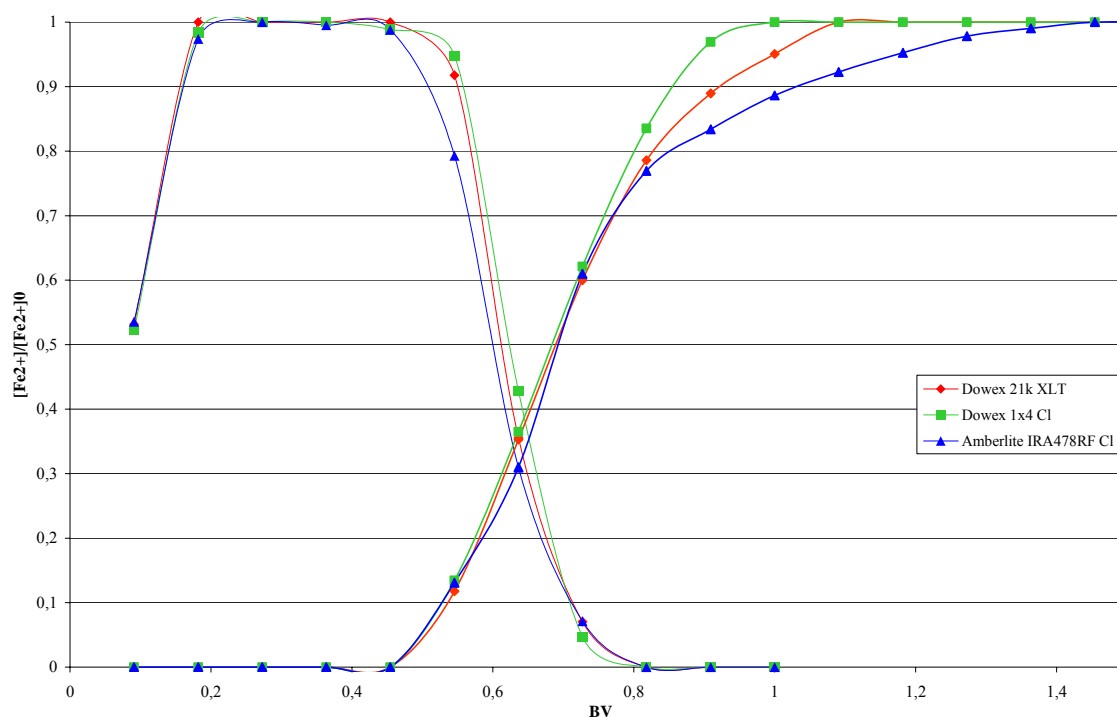


Figure 7: Courbes de percées et de régénération des différentes résines à 20°C avec une solution d'alimentation  $[H_2SO_4]=0,4M$  et  $[Fe^{2+}]=10g/L$  ( $Q_v=5,45BV/h$ )

### 3.5. Résultats et discussion des tests effluents MEDOC

Les tests réalisés en 3.3. et 3.4. ont mis en évidence la propriété d'acid retardation des résines fortement basiques. Il s'agit maintenant d'observer le comportement en situation réelle, c'est-à-dire avec une solution issu de la décontamination MEDOC. La résine Amberlite IRA478RF Cl a été choisie pour ces tests en raison de son bon comportement face aux contractions/gonflements successifs, de sa capacité d'adsorption en acide, et de ses performances en régénération. Les paramètres de la solution d'alimentation utilisée pour ces tests sont référencés dans le *Tableau 2*.

Isotope	Activité (Bq/mL)	Élément	Concentration (g/L)
Co-60	32,2	Ce	4,90
Cs-137	16,9	Fe	8,27
Isotope	Concentration (g/L)	Cr	2,11
Co-60	$7,7 \cdot 10^{-10}$	Ni	1,05
Cs-137	$5,3 \cdot 10^{-9}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (libre)	57,2

Tableau 2: Activité et concentration des éléments majoritaires de la solution de décontamination MEDOC (Echantillon de Juin 2009)

Une solution réduite a été utilisée pour garantir la stabilité de la résine. Des solutions qui sont trop oxydantes ( $Ce^{4+}$ ,  $HNO_3$ ) peuvent attaquer les groupes fonctionnels de la résine.

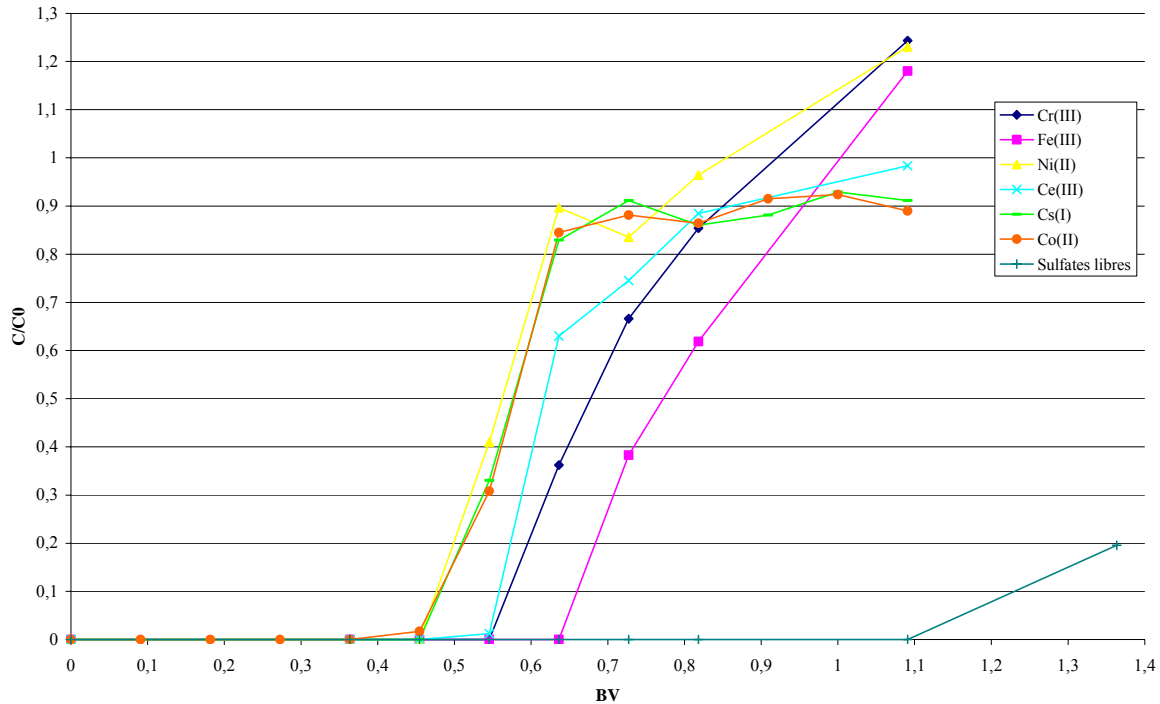


Figure 8: Courbes de percées de la solution de décontamination MEDOC ( échantillon de Juin 2009) à 20°C sur l'Amberlite IRA478RF Cl ( $Q_v=5,45\text{BV/h}$ )

L'étude des courbes de percées pour les différents constituants de la solution d'alimentation (cf. Figure 8) met en évidence l'adsorption de l'acide sulfurique représenté par les sulfates libres. En effet, aucune fuite d'acide n'est observée avant au moins 1,1 BV, et à 1,36 BV la concentration en sulfates libres, donc en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , représente 20% de la concentration à l'alimentation. Ce résultat est très similaire aux tests  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cf. 3.3.) puisque cette même concentration est obtenu là à 1,39 BV. Le comportement de la résine Amberlite vis-à-vis de l'adsorption de l'acide sulfurique semble donc identique que l'acide soit seul ou en présence d'autres éléments.

Les autres constituants de la solution ne présentent pas ou peu d'affinité pour la résine, cependant il faut noter que les éléments aux degrés d'oxydation +I et +II sortent avant les éléments au degré +III. Le fer(III) est le dernier cation à quitter la résine à 0,63 BV alors que dans les tests 3.4. le fer(II) sort à 0,46 BV dans les mêmes conditions.

En régénération (cf. Figure 9), apparaît l'acid retardation tel que l'ont défini Hatch et Dillon<sup>6</sup>. Les sels métalliques sont élués rapidement une fois le volume mort atteint. Leur concentration décroît de manière significative jusqu'à 0,8 BV, exception faite du nickel qui passe en-dessous de la limite de détection dès 0,63 BV. Après 1,09 BV, seuls le cérium et le chrome sont encore significativement présent par rapport au niveau de référence en alimentation. Comme en alimentation, les éléments dont le degré d'oxydation est le plus bas sont élués le plus rapidement.

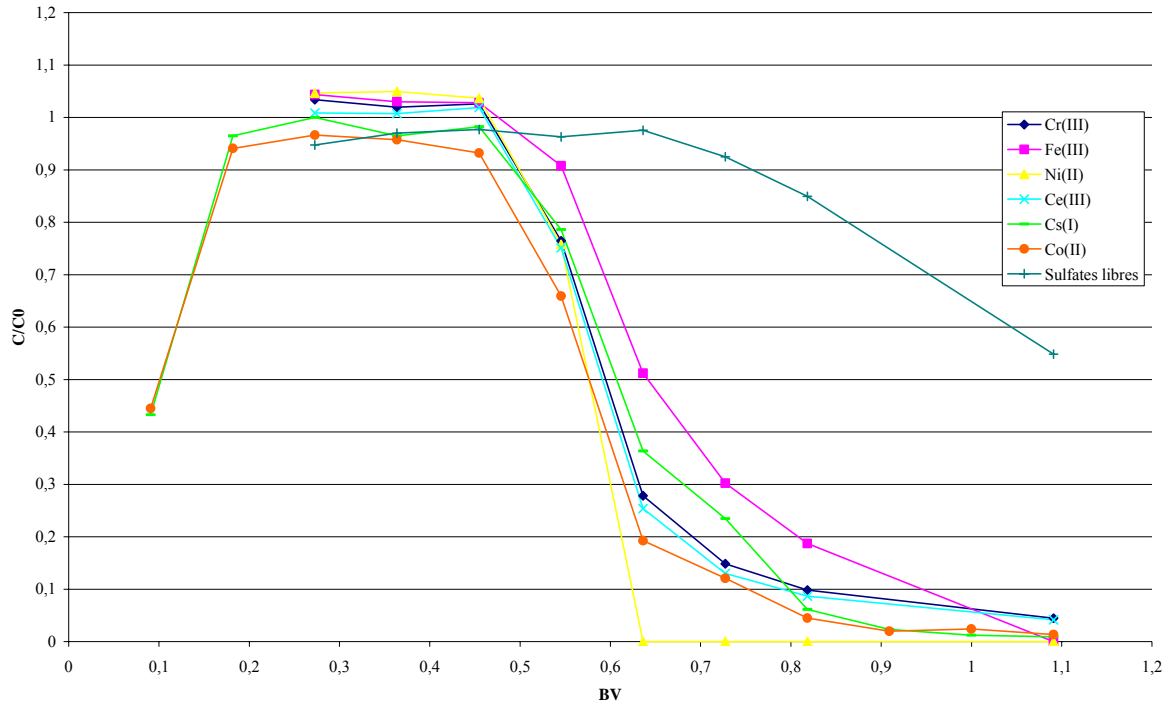


Figure 9: Profils de concentration des différents éléments en régénération à 20°C sur l'Amberlite IRA478RF Cl ( $Q_v=2,73\text{BV/h}$ )

L'acide sulfurique est désorbé progressivement et la concentration des fractions en acide diminue à mesure que le volume d'eau déminéralisée utilisé augmente. La concentration en acide sulfurique reste cependant relativement élevée sur une large gamme de BV. Entre 0,5 et 1,09 BV, la concentration en acide est passée du niveau de référence en alimentation à 50% de cette valeur, dans le même temps la concentration des divers éléments a été réduite d'un facteur supérieure à 20 par rapport à l'alimentation.

Afin de rendre un procédé d'acid retardation efficace en régénération, il faut collecter le plus tôt possible les fractions "pures" en acide qui sont aussi les plus concentrées. Idéalement cela reviendrait à disposer d'une installation dans laquelle la concentration en éléments (métaux, radionucléides, etc.) devient nulle lorsque le volume d'eau déminéralisée qui est passé correspond au volume mort de cette installation.

En pratique, il est possible de collecter des fractions d'acide sulfurique relativement peu chargées en métaux et radionucléides, et de réutiliser cet acide. Dans le cas présent, la collecte de l'acide régénéré pourrait être envisagée dès 0,8 BV car la concentration en métaux est de 2,54 g/L contre 16,33 g/L en alimentation.

Si le fer était éliminé à ce niveau, la concentration totale en métaux à 0,8 BV serait seulement de 0,72 g/L. Or les tests en 3.4. montrent qu'à 0,8 BV le fer(II) est totalement élué, une option serait de réduire Fe(III) en Fe(II) avant le passage dans l'unité de purification d'acide afin d'augmenter la pureté de l'acide régénéré et éventuellement élargir le domaine de collecte de l'acide.



## 4. Discussion sur les paramètres de fonctionnement

### 4.1. Les débits d'alimentation/régénération

Il est difficile de choisir les paramètres de fonctionnement optimaux d'un lit de résine comme par exemple les débits de travail (BV/h) pour les cycles d'alimentation et de régénération. Ce choix repose sur une analyse précise des tests laboratoires, des différentes options pour utiliser la capacité des résines, et de la capacité journalière de traitement qui est mise en œuvre.

En échange d'ion, il est d'usage de maximiser la capacité utile d'une résine, cependant cette méthode pose un certain nombre de désavantages en acid retardation. Tout d'abord la saturation de la résine s'accompagne d'importantes variations de volume du lit de résine par contraction, jusqu'à 5% du volume initial, induisant la création de chemins préférentiels qui sont problématiques puisque des fuites apparaissent plus tôt que si le lit restait compact. Ensuite, les forces osmotiques misent en jeu lors des contractions/expansions successives conduisent à la fragilisation des billes de résines puis à leurs rupture. Enfin la saturation complète de la résine implique une adsorption de l'acide à la surface des billes de résines (facilement accessible) et en leur sein (difficilement accessible) compliquant ainsi l'étape de régénération.

Dans le milieu des années 60, l'idée est née à l'université de Toronto d'utiliser la capacité de la résine correspondant uniquement aux sites d'adsorption facilement accessibles<sup>13</sup>. Ceux-ci sont généralement situés près de la surface de la bille de résine, ainsi 15% de la capacité totale de la résine est située à 5% de la distance surface-centre. Pour utiliser 87,5% de la capacité totale il faut pénétrer jusqu'à 50% de la distance surface-centre.

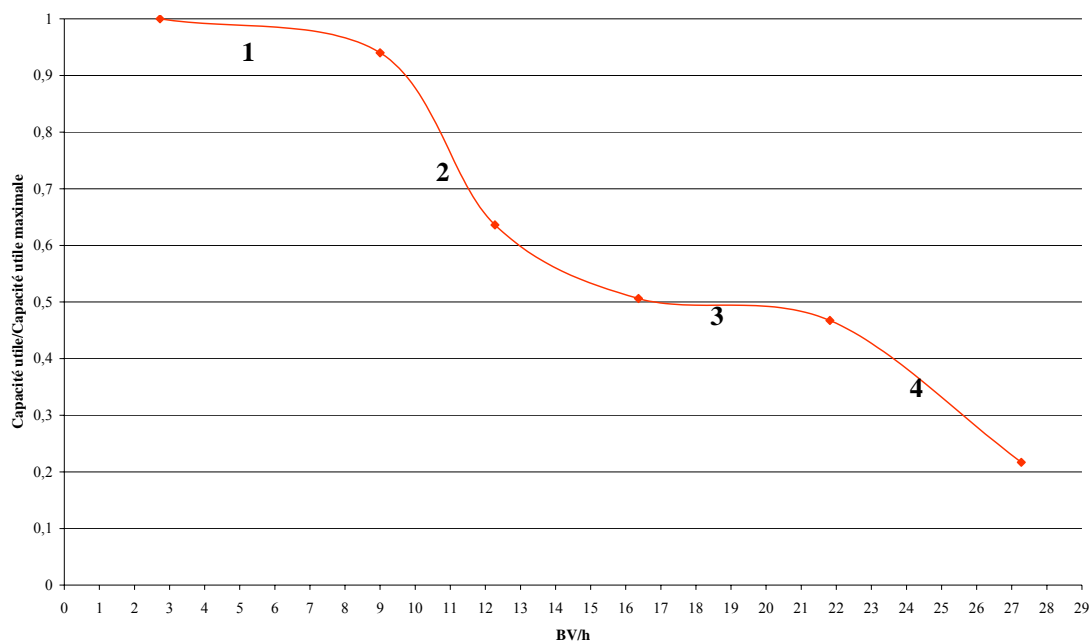


Figure 10: Evolution de la capacité utile en fonction du débit d'alimentation (solution de  $H_2SO_4$  à 0,6M sur Amberlite IRA478RF Cl à 20°C)

La notion de sites facilement et difficilement accessibles pour l'adsorption de l'acide permet d'imaginer l'évolution de la capacité utile des résines en fonction du débit d'alimentation. Celle-ci sera à priori maximale pour les débits faibles et minimale pour les débits élevés mais il est difficile de prévoir l'évolution pour les débits intermédiaires. La *Figure 10* est le résultat de tests laboratoire sur l'évolution de la capacité utile des résines en fonction du débit d'alimentation et fait apparaître 4 zones distinctes:

- 1: les débits d'alimentation sont faibles, le temps de contact solution/résine est suffisamment long pour que les équilibres se fassent de manière homogène;
- 2: régime transitoire, les débits sont trop rapides pour permettre aux équilibres d'avoir lieu au sein des billes de résine;
- 3: les débits d'alimentation permettent uniquement aux équilibres d'avoir lieu dans les sites les plus accessibles des billes de résine;
- 4: le temps de contact trop court en raison des débits élevés ne permet plus aux équilibres de se faire correctement même dans les sites accessibles.

L'exploitation de la *Figure 10* laisse à penser qu'il est possible d'augmenter la capacité de traitement en travaillant au débit le plus élevé de la zone 3. En effet, si la capacité utile représente à ce point la moitié de la capacité maximale, ce désavantage est compensé par le fait de travailler à un débit plus élevé qu'en zone 1.

Si la cinétique d'adsorption rapide sur les sites accessibles de la résine permet de travailler avec un temps de contact plus court et des débits plus élevés en alimentation, le raisonnement peut être analogue pour la désorption. Ainsi en travaillant dans la zone 3 en alimentation, l'acide est adsorbé sur les sites accessibles, par conséquent la cinétique de désorption est sans doute rapide en régénération ce qui permet aussi de travailler avec des débits élevés d'eau déminéralisée. Au final, le fait de travailler avec des débits élevés en alimentation/régénération et sur des cycles courts, pourrait se montrer plus productif que de travailler sur des cycles longs où l'objectif est d'utiliser au maximum la capacité du lit de résine.

L'utilisation des débits plus élevés est liée à l'utilisation des résines sphériques de très petite taille et des colonnes de résines plus petites qui traitent seulement un petit volume de solution chaque cycle. Cela peut diminuer les quantités de l'eau utilisées dans la phase de régénération. Il s'agit d'hypothèses qui demandent à être confirmées par des tests laboratoires pour des applications spécifiques où la capacité de traitement journalière doit être maximisée.

#### 4.2. La purge

La purge est un autre paramètre important pour le fonctionnement d'une unité de purification d'acide faisant appel à l'acid retardation. En régénération, les premiers volumes d'eau déminéralisée qui passent dans l'installation chassent la solution d'alimentation qui se trouve

dans les volumes morts (tuyauterie + volume interstitiel). Cette fraction "volume mort" ne peut pas être envoyée dans le réservoir de récupération d'acide, parce qu'elle contient encore trop de sels métalliques.

Deux options sont alors envisageables: la première consiste à envoyer la fraction "volume mort" dans le réservoir d'alimentation, cela n'a aucun impact sur les paramètres de l'alimentation puisque cette fraction est de composition identique à la solution d'alimentation. La fraction complémentaire "acide purifié" est alors envoyée dans le réservoir de récupération d'acide.

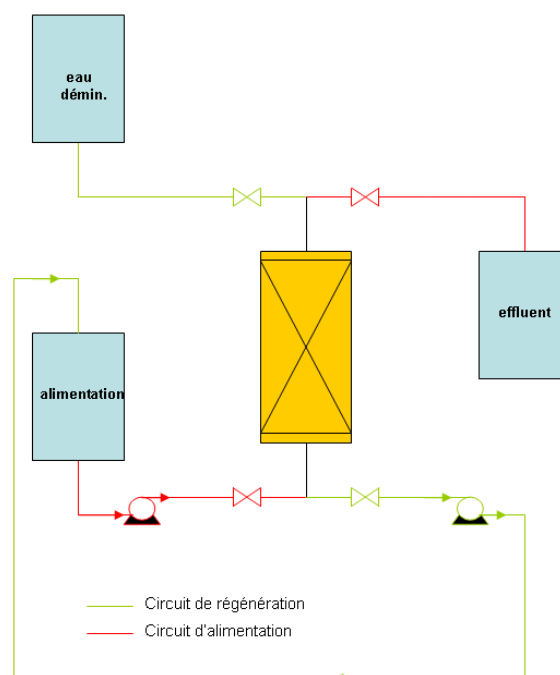
La deuxième option consiste à renvoyer dans le réservoir d'alimentation les fractions "volume mort" et "acide purifié". Ce choix conduit à un appauvrissement important en métaux et en radionucléides dans le réservoir d'alimentation et à un léger appauvrissement en acide par rapport à la concentration initiale au fur et à mesure des cycles alimentation/régénération. Dans les deux cas, il faut apporter un complément d'acide frais à l'acide purifié pour retrouver la concentration de travail de la solution de décontamination.

Le choix de l'une ou l'autre option nécessite encore des tests laboratoire, notamment pour l'obtention des paramètres des différentes fractions de régénération en régime permanent, c'est-à-dire lorsque les paramètres en sortie d'installation sont constants d'un cycle à un autre ou varient linéairement.

## 5. Tests en continu sur Amberlite IRA478RF Cl

Ces tests permettent de voir si l'intégration d'une unité d'acid retardation à l'installation MEDOC conduit à une séparation poussée entre l'acide sulfurique libre et les autres éléments de la solution de décontamination. Ils permettent dans un deuxième temps de trancher entre les deux options possibles pour la récupération de l'acide purifié. Les tests ont été réalisés suivant les deux options de purge présentées en 4.2. avec 2 L de solution d'alimentation à environ 10 g/L de Fe(II) et 0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un volume de 1,2 BV (260 mL) passe dans la colonne en alimentation et en régénération à des débits respectif de 20 mL/min et 10 mL/min.

### 5.1. Retour acide purifié vers réservoir alimentation



*Schéma de l'installation avec option "retour de l'acide dans le réservoir d'alimentation"*

L'installation a fonctionnée en continu jusqu'à ce que la perte en acide dans la solution d'alimentation ait été jugée significative. L'ensemble des phases de régénération a été retourné dans le réservoir d'alimentation.

L'installation a fonctionnée pendant 16 cycles (alimentation+régénération) avant d'être arrêtée. La *figure 11* correspond à l'évolution des paramètres en acide libre et en fer dans la solution d'alimentation. Il apparaît qu'après 15 cycles, l'acide libre est encore présent à hauteur de 65% de son niveau initiale, dans le même temps le fer n'est plus présent qu'à hauteur de 24% de son niveau initiale. Pendant le fonctionnement, le niveau dans le réservoir d'alimentation est resté stable (2L). Comme le montre la *figure 12*, le taux d'abattement par cycle est plus important pour le fer que pour l'acide avec un ratio moyen de 2,5 sur l'ensemble des cycles. L'abattement est maximum pour les premiers cycles et diminue par la suite.

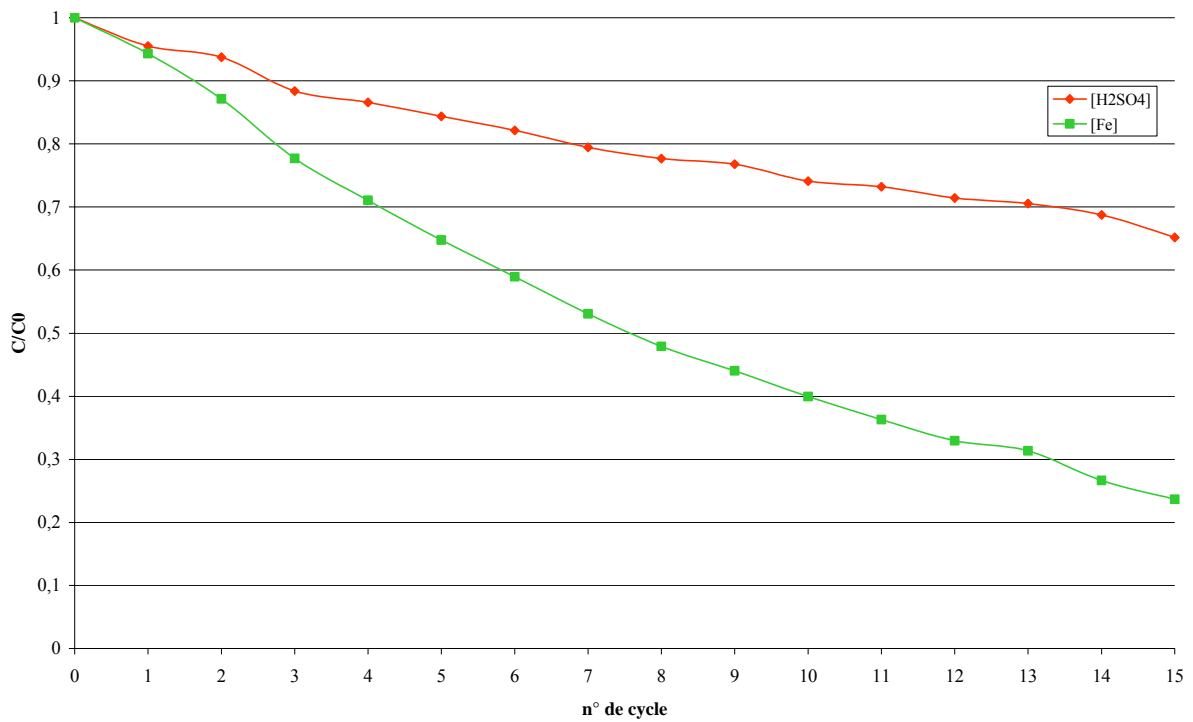


Figure 11: Evolution des paramètres de la solution d'alimentation en fonction du nombre de cycles

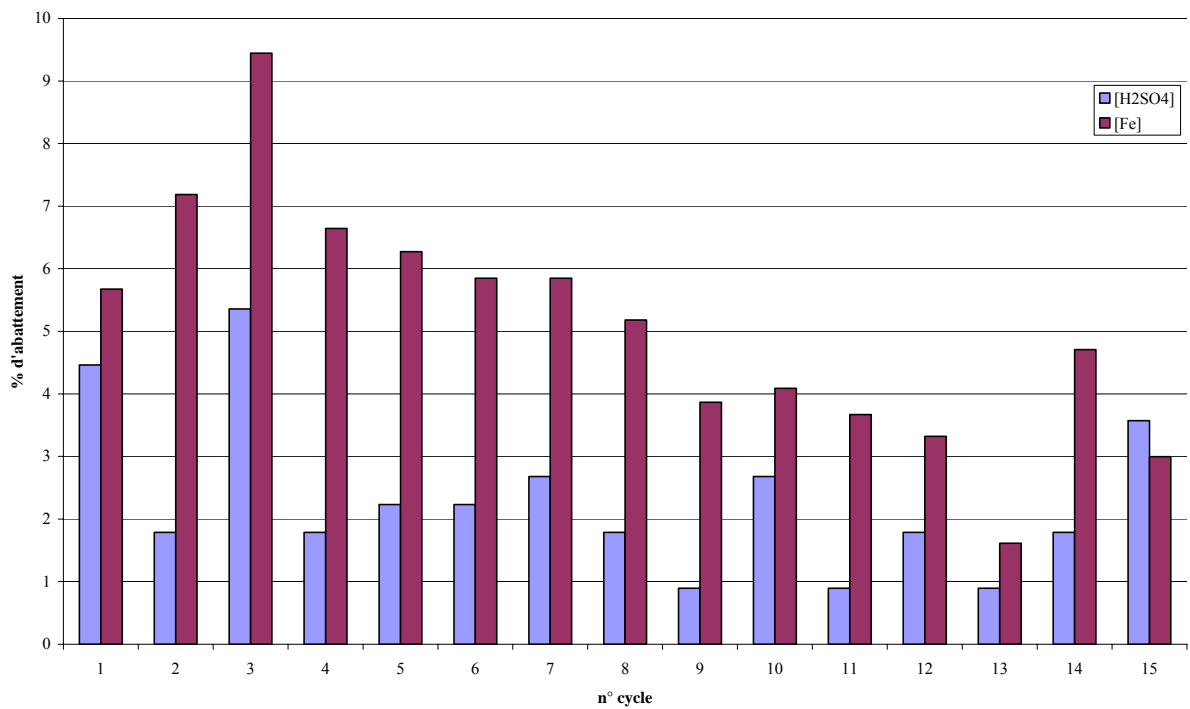
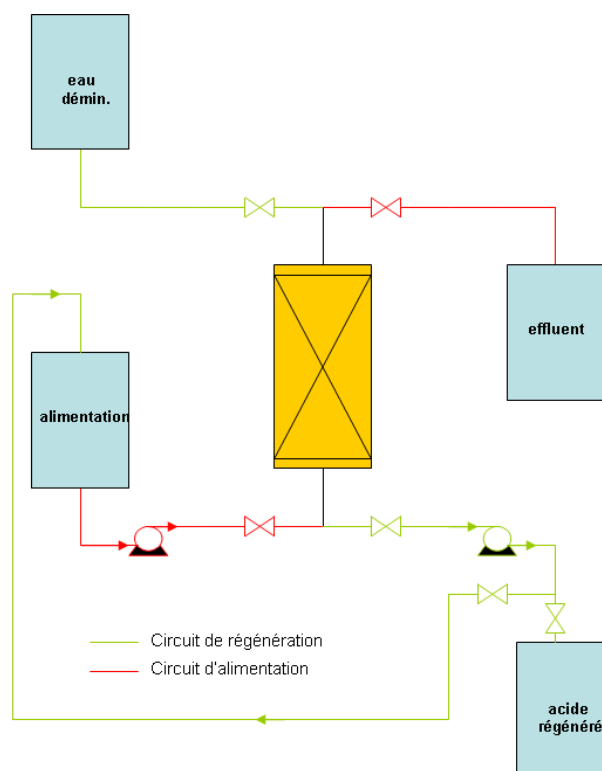


Figure 12: Taux d'abattement des paramètres de la solution d'alimentation en fonction du cycle (non-cumulé)

Ce résultat est assez prévisible puisqu'au fur et à mesure des cycles, la solution d'alimentation est appauvrie en fer, et dans une moindre mesure en acide sulfurique, or le volume des cycles d'alimentation ne varie pas. En phase d'alimentation, les fractions ont au mieux une concentration équivalente à celle de la solution d'alimentation, celle-ci diminuant avec les cycles, l'efficacité du procédé diminue lorsque le nombre de cycle augmente. Il s'agit là d'un problème car cette perte progressive d'efficacité conduit à des fractions d'alimentation de plus en plus appauvries, on augmente ainsi la dilution de l'/des élément(s) à éliminer. Cela se traduit concrètement par un volume important d'effluent (plusieurs fois le volume du réservoir d'alimentation) pour éliminer quantitativement le fer du réservoir d'alimentation. A l'issue des 16 cycles, l'abattement dans le réservoir d'alimentation est de 35% pour l'acide sulfurique et de 76% pour le fer.

### 5.2. Récupération de l'acide purifié

L'installation a fonctionnée jusqu'à ce que le niveau du réservoir d'alimentation ne permette pas de lancer un cycle supplémentaire. En régénération, les 0,6 premiers BV ont été renvoyés dans le réservoir d'alimentation (fraction "volume mort") et les 0,6 BV suivants collectés (fractions "acide purifié").



*Schéma de l'installation avec option "récupération de l'acide purifié"*

Le réservoir a été vidé en 12 cycles (240 mL encore présent). L'étude de la *figure 13* montre que l'installation dans cette configuration atteint un régime permanent dès le deuxième cycle. Les paramètres des fractions "acide purifié" restent alors constant. L'abattement moyen observé est de 33% pour l'acide sulfurique et 94% pour le fer en comparaison avec la solution d'alimentation.

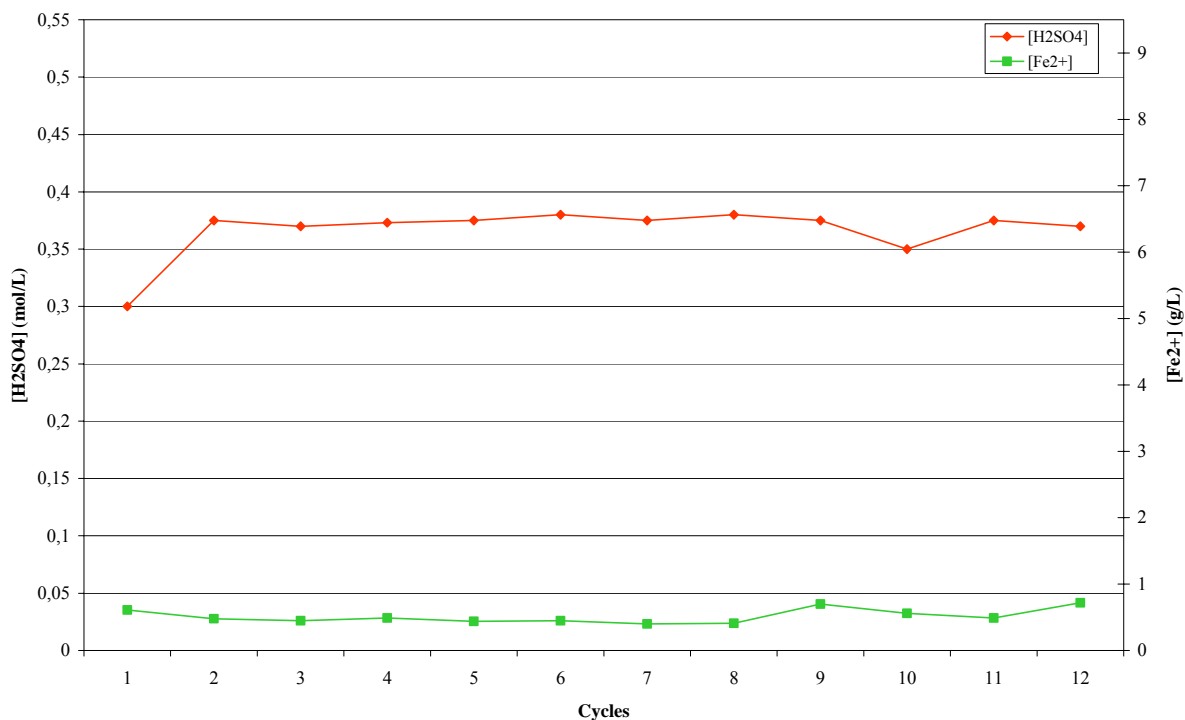


Figure 13: Paramètres des fractions "acide purifié" en fonction des cycles (non-cumulé)

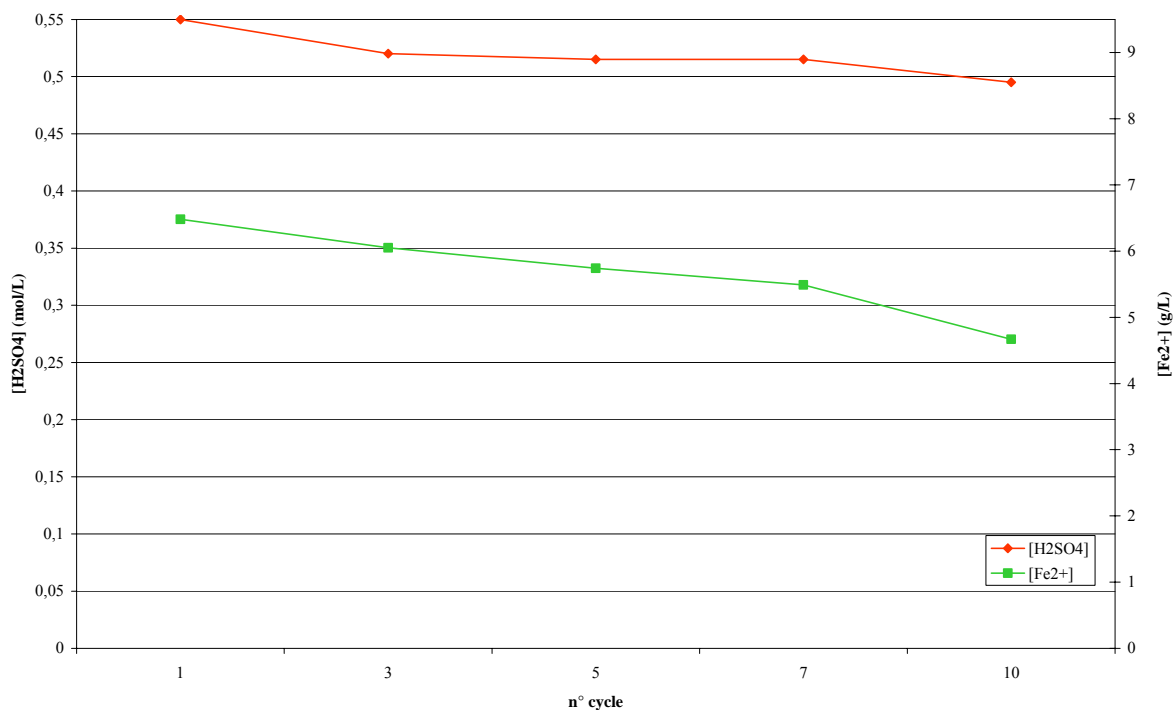


Figure 14: Paramètres des fractions "volume mort" en fonction des cycles (non-cumulé)

En terme de volume, la solution à traiter représente 9,1 BV. En alimentation 1,2 BV/cycle sont envoyés en effluent, soit pour 12 cycles un total de 14,4 BV (ou 16,8 BV pour les 14 cycles qui sont nécessaires sans les prélèvements pour analyse). Les fractions "acide purifié" représente un volume de 0,6 BV/cycle, soit pour 12 cycles environ 7,2 BV (ou 8,4 BV pour les 14 cycles).

Dans cette configuration on retrouve quasiment le volume de solution à traiter sous forme d'acide purifié, volume revalorisable par un réajustement en acide et en cérium. L'effluent, qui constitue l'effluent de décontamination épuré en acide libre, se retrouve dans un volume 1,8 fois plus important après passage sur l'unité d'acid retardation. Ce désavantage peut être réduit ou même évité en envoyant les premières fractions exemptent d'acide et de fer en phase d'alimentation dans la réserve d'eau pour la phase de régénération (cf. Annexe 12). Cela amènerait l'effluent à un volume 1-1,5 fois plus important qu'en entrée de procédé., mais a le désavantage de polluer et acidifier légèrement l'eau déminéralisée.

### 5.3. Comparaison des deux options

Le point de départ des deux options est différent. En retournant toute la fraction de régénération vers le réservoir d'alimentation (1), on y essaie de maintenir le niveau d'acide si haut possible et en même temps diminuer le niveau de fer. En récupérant l'acide purifié dans un réservoir séparé (2), on va diminuer aussi bien l'acide que le fer dans le réservoir d'alimentation. Dans les deux cas on souhaite de minimiser le volume de l'effluent, qui contient évidemment la plupart de fer.

Les bilans de matière après le traitement d'environ 1L basés sur des mesures de titrage sont résumés dans le tableau suivant:

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol)				Fe (g)			
	(1)		(2)		(1)		(2)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Alimentation	1,1	0,9	1,1	0,5	19	9	18	7
Effluent	0	0,13	0	0,17	0	8	0	11
Acide récupéré	-	-	0	0,37	-	-	0	1

Tableau 3: Bilan de matière pour le traitement d'un litre de solution

Le tableau montre des pertes inévitables d'acide et fer respectif dans les fractions effluent et acide récupéré. Le plus gênant est sans doute la présence significative d'acide dans l'effluent. Il semble donc envisageable d'envoyer les premières fractions de la phase d'alimentation vers le réservoir d'eau déminéralisée (au lieu de vers l'effluent comme dans les tests).

Travailler en mode (1) peut être très intéressant pour des procédés en continu pour garantir la même qualité de la solution en évacuant les sels métalliques. La présence essentielle du cérium dans le procédé MEDOC change la préférence plutôt vers le mode (2) où on attend la saturation de la solution en métaux pour commencer le traitement après.



#### 5.4. Projections à l'issue des tests

L'analyse de ces tests fait ressortir plusieurs aspects positifs qui répondent, au moins en partie, aux désavantages de la filière de traitement envisagé jusqu'à maintenant. L'élimination de plus de 50% de l'acide libre dans les effluents de décontamination se traduit par une consommation moindre en soude pour l'étape de neutralisation et une teneur plus faible en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans les effluents ce qui facilite le respect des seuils de la licence de rejet. La solution d'acide purifié peut être revalorisée par ajout d'acide sulfurique et de cérium. Les coûts d'investissement et de fonctionnement (entretien, énergie, ..) pour une unité d'acid retardation sont moindres que les procédés membranaires (dialyse, électrodialyse et assimilé).

En contrepartie, l'effluent de décontamination épuré en acide libre occupe un volume au moins égale s'il passe sur l'unité d'acid retardation et nécessite bien sûr toujours une étape de purification. Le taux de sulphates reste trop élevé pour évaporer l'eau (→ trop de sulphates dans le bitume). Une étape de précipitation/filtration semble d'être inévitable.

Une dernière série de tests pour une solution de décontamination réelle est nécessaire afin de confirmer les résultats obtenus avec le fer(II) et évaluer le comportement des métaux en terme de précipitation. Les paramètres de fonctionnement pourront être les mêmes que ceux des tests en continu avec un essais de renvoi des premières fractions d'alimentation (eau déminéralisée à priori) vers le réservoir d'eau déminéralisée. Ces derniers tests à l'échelle laboratoire doivent permettre de statuer sur l'intérêt que présente l'intégration d'une unité de purification d'acide à MEDOC.

## 6. Conclusion

Les tests laboratoires sur la récupération de l'acide libre avec l'acid retardation ont montré les possibilités et limites de la technique. On a observé une bonne séparation entre les sels métalliques présent dans la solution saturée de MEDOC et l'acide sulfurique libre, surtout avec la résine Amberlite. Des pertes d'acide dans la fraction effluent sont toutefois inévitables. Trouver les séquences idéales en pratiquer le procédé semblent alors être très important pour l'efficacité globale. Des capacités typiques pour la récupération d'acide varient entre 70-95% et pour l'enlèvement des métaux entre 50-90%.

L'adaptation d'une unité d'acid retardation automatisée sur l'installation MEDOC est envisageable. A l'image de ce que propose la société Eco-Tec, la compacité des unités de purification d'acide (quelques m<sup>2</sup> de prise au sol) et l'automatisation complète des systèmes rendent ces procédés relativement facile à intégrer. Le matériel nécessaire se limite tout au plus à deux pompes, des électrovannes, la colonne avec le lit de résine, un préfiltre et des réservoirs pour l'alimentation, la récupération des effluents et de l'acide purifié. Dans le cas du BR3, le réservoir d'alimentation peut directement être le réservoir de stockage de la solution de décontamination, moyennant une connexion à l'unité d'acid retardation, et le réservoir pour l'acide purifié peut directement être le réacteur de décontamination. Dans ce cas il faudrait uniquement envisager un nouveau réservoir pour les effluents.

Une étude du coût de l'intégration d'une telle unité révélera sans doute que la filière actuelle (neutralisation/précipitation/filtration) reste plus rentable, aussi parce que les quantités de solution à traiter sont limitées. Cependant dans le cas d'une démarche qualité et environnementale, le fait d'utiliser une unité de purification d'acide prend tout son sens: optimisation de l'utilisation des réactifs chimiques par la réutilisation de l'acide sulfurique purifié et la quantité de soude nécessaires moins importante pour la neutralisation/précipitation; réduction des rejets de sulfate de sodium. L'influence sur les quantités et comportement en filtrant des boues reste difficile à estimer, mais peut être un facteur important pour évaluer la technique.

## Annexes

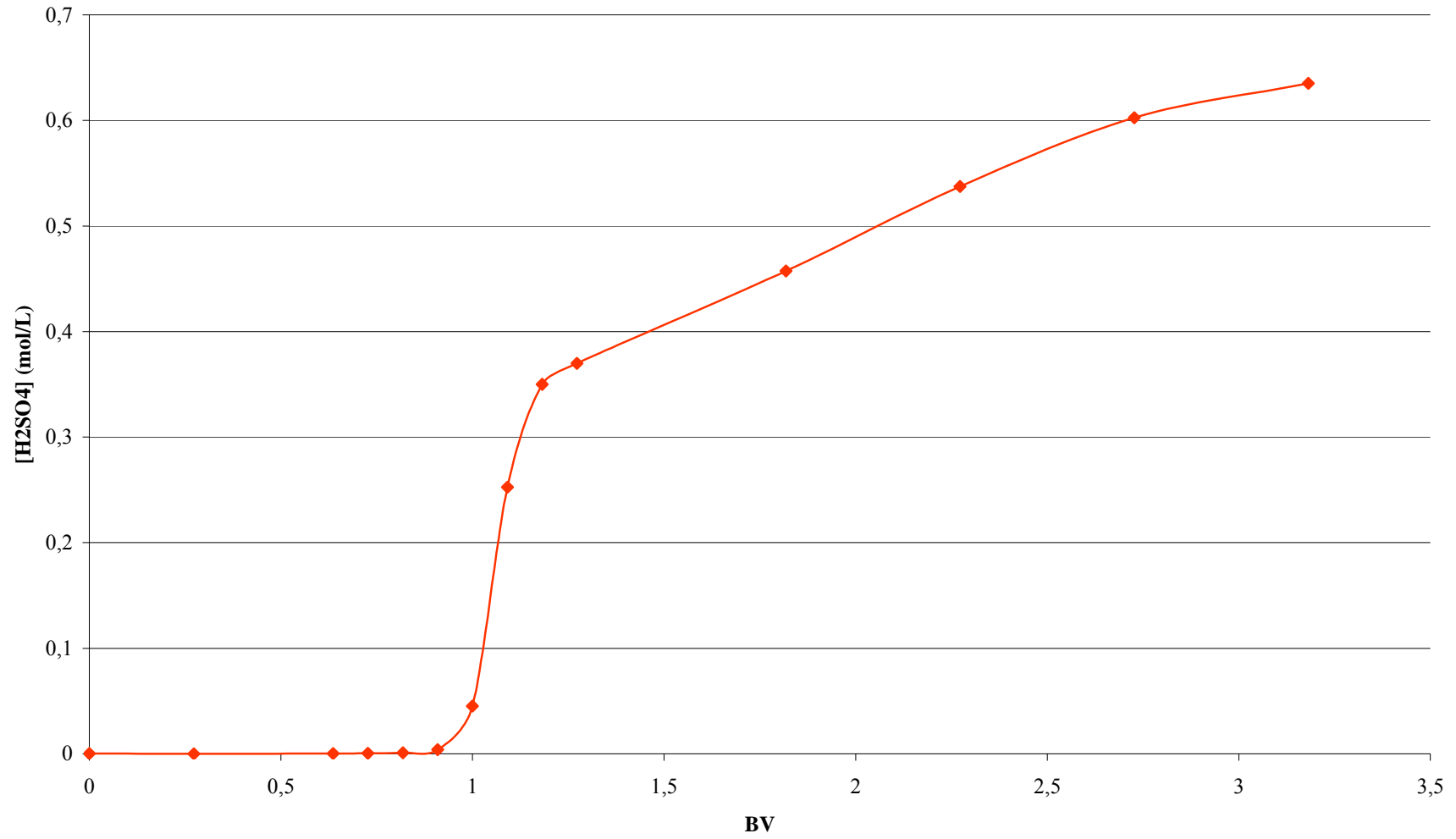
### Annexe 1: Tests $H_2SO_4$ sur Dowex 21k XLT

Dowex 21K XLT						
Solution d'alimentation: $[H_2SO_4] = 0,65$ $Q_v = 33$ mL/min 9 BV/h				V= 220 mL (eau dém) Résine: 2 cycle d'alimentation acide		
Solution de régénération: pH = 4,25 $Q_v = 40$ mL/min $[H_2SO_4] = 0,00017$ 10,9 BV/h				avec 1,3 BV. 2 cycle de régénération arrêtés à pH = 4,25		
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	V <sub>éq</sub> (mL)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )adsorbé
0	0	0	0,0005	7	0,000175	
3	60	0,272727	0,0005	4,9	0,000123	0,038991075
7	140	0,636364	0,0005	8,5	0,000213	0,0519866
8	160	0,727273	0,0005	15,9	0,000398	0,0129939
9	180	0,818182	0,0005	43,3	0,001083	0,0129852
10	200	0,909091	0,005	15,6	0,0039	0,012950175
11	220	1	0,05	18,1	0,04525	0,0125085
12	240	1,090909	0,5	10,1	0,2525	0,0100225
13	260	1,181818	0,5	14	0,35	0,006975
14	280	1,272727	0,5	14,8	0,37	0,0058
20	400	1,818182	0,5	18,3	0,4575	0,02835
25	500	2,272727	0,5	21,5	0,5375	0,01525
30	600	2,727273	0,5	24,1	0,6025	0,008
35	700	3,181818	0,5	25,4	0,635	0,003125
					Total:	0,21993795

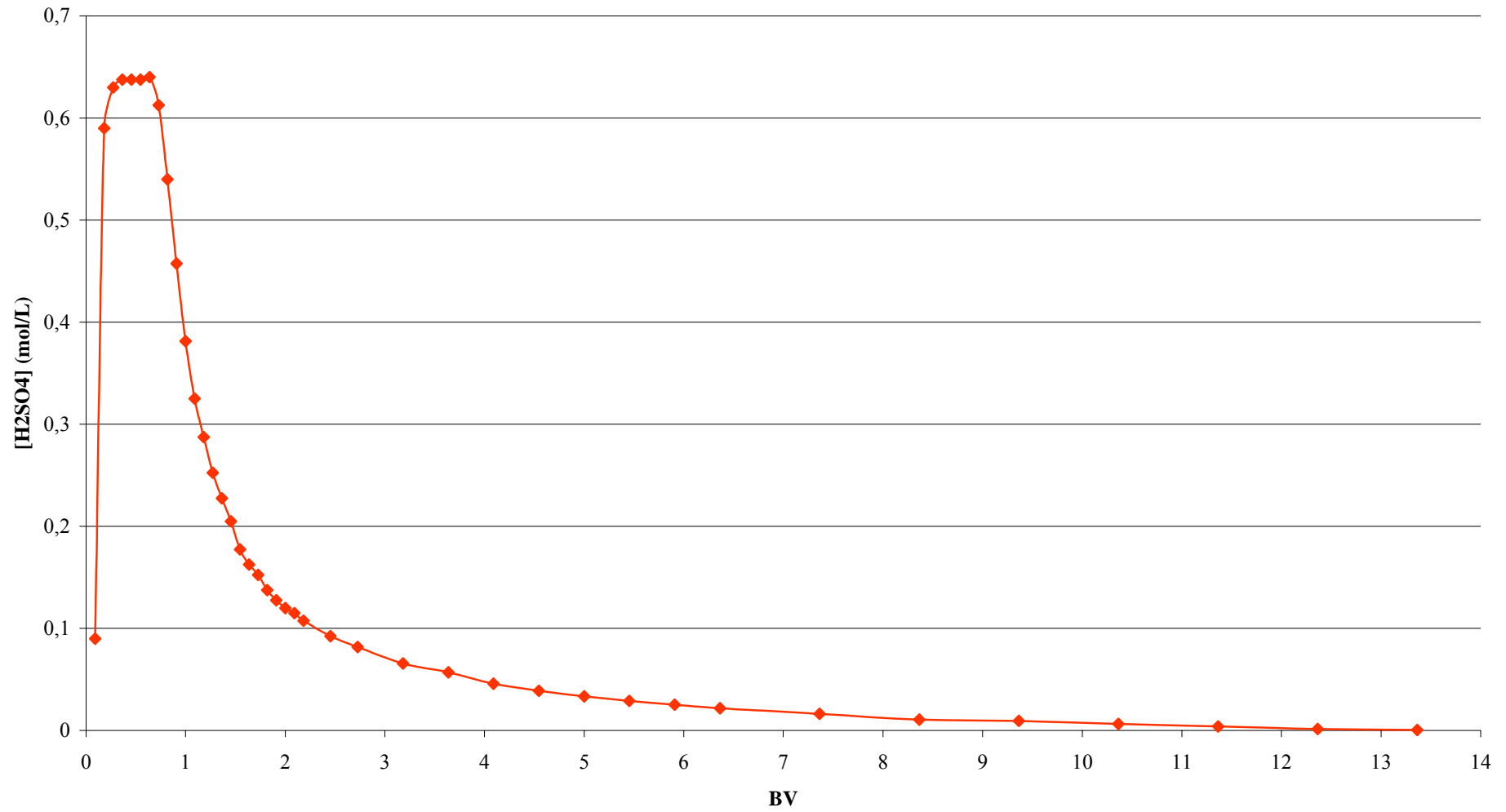
n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)adsorbé lorsque fuite de 10% par rapport à [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] initiale: 0,152633644 mol

Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	Véq (mL)	[H2SO4]	n(H2SO4)régén.
1	20	0,090909	0,05	36	0,09	0,0009
2	40	0,181818	0,5	23,6	0,59	0,0068
3	60	0,272727	0,5	25,2	0,63	0,0122
4	80	0,363636	0,5	25,5	0,6375	0,012675
5	100	0,454545	0,5	25,5	0,6375	0,01275
6	120	0,545455	0,5	25,5	0,6375	0,01275
7	140	0,636364	0,5	25,6	0,64	0,012775
8	160	0,727273	0,5	24,5	0,6125	0,012525
9	180	0,818182	0,5	21,6	0,54	0,011525
10	200	0,909091	0,5	18,3	0,4575	0,009975
11	220	1	0,5	15,25	0,38125	0,0083875
12	240	1,090909	0,5	13	0,325	0,0070625
13	260	1,181818	0,5	11,5	0,2875	0,006125
14	280	1,272727	0,5	10,1	0,2525	0,0054
15	300	1,363636	0,5	9,1	0,2275	0,0048
16	320	1,454545	0,5	8,2	0,205	0,004325
17	340	1,545455	0,5	7,1	0,1775	0,003825
18	360	1,636364	0,5	6,5	0,1625	0,0034
19	380	1,727273	0,5	6,1	0,1525	0,00315
20	400	1,818182	0,5	5,5	0,1375	0,0029
21	420	1,909091	0,5	5,1	0,1275	0,00265
22	440	2	0,5	4,8	0,12	0,002475
23	460	2,090909	0,5	4,6	0,115	0,00235
24	480	2,181818	0,5	4,3	0,1075	0,002225
27	540	2,454545	0,5	3,7	0,0925	0,006
30	600	2,727273	0,05	32,7	0,08175	0,0052275
35	700	3,181818	0,05	26,3	0,06575	0,007375
40	800	3,636364	0,05	22,8	0,057	0,0061375
45	900	4,090909	0,05	18,3	0,04575	0,0051375
50	1000	4,545455	0,05	15,6	0,039	0,0042375
55	1100	5	0,05	13,4	0,0335	0,003625
60	1200	5,454545	0,05	11,6	0,029	0,003125
65	1300	5,909091	0,05	10,1	0,02525	0,0027125
70	1400	6,363636	0,05	8,7	0,02175	0,00235
81	1620	7,363636	0,05	6,5	0,01625	0,00418
92	1840	8,363636	0,05	4,3	0,01075	0,00297
103	2060	9,363636	0,005	37,5	0,009375	0,00221375
114	2280	10,36364	0,005	26	0,0065	0,00174625
125	2500	11,36364	0,005	15,4	0,00385	0,0011385
136	2720	12,36364	0,005	6,3	0,001575	0,00059675
147	2940	13,36364	0,0005	24,6	0,000615	0,0002409
					Total:	0,22296365

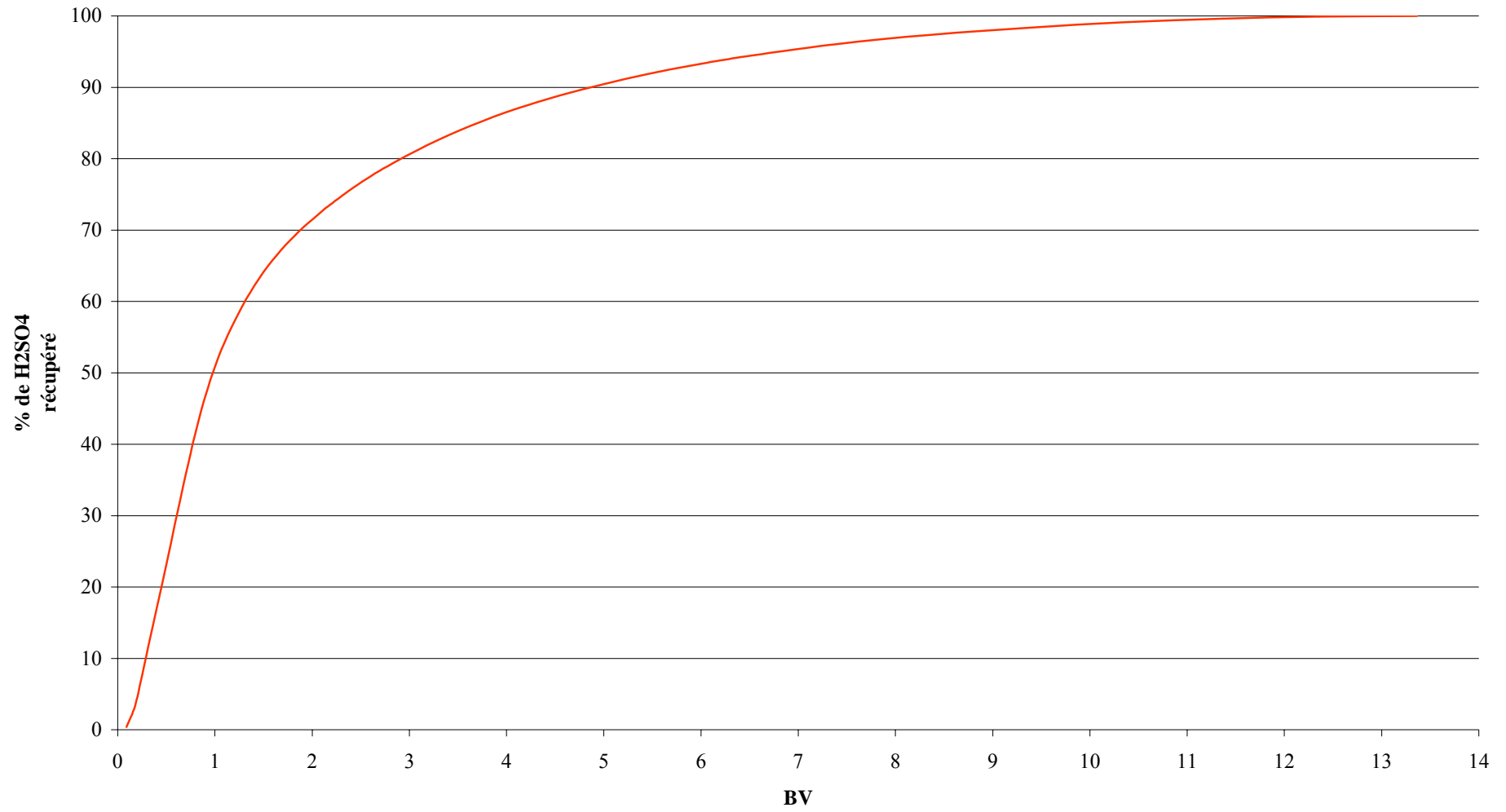
### Adsorption de H2SO4



## Récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



### Taux de récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Annexe 2: Tests  $H_2SO_4$  sur Amberlite IRA478 RF Cl

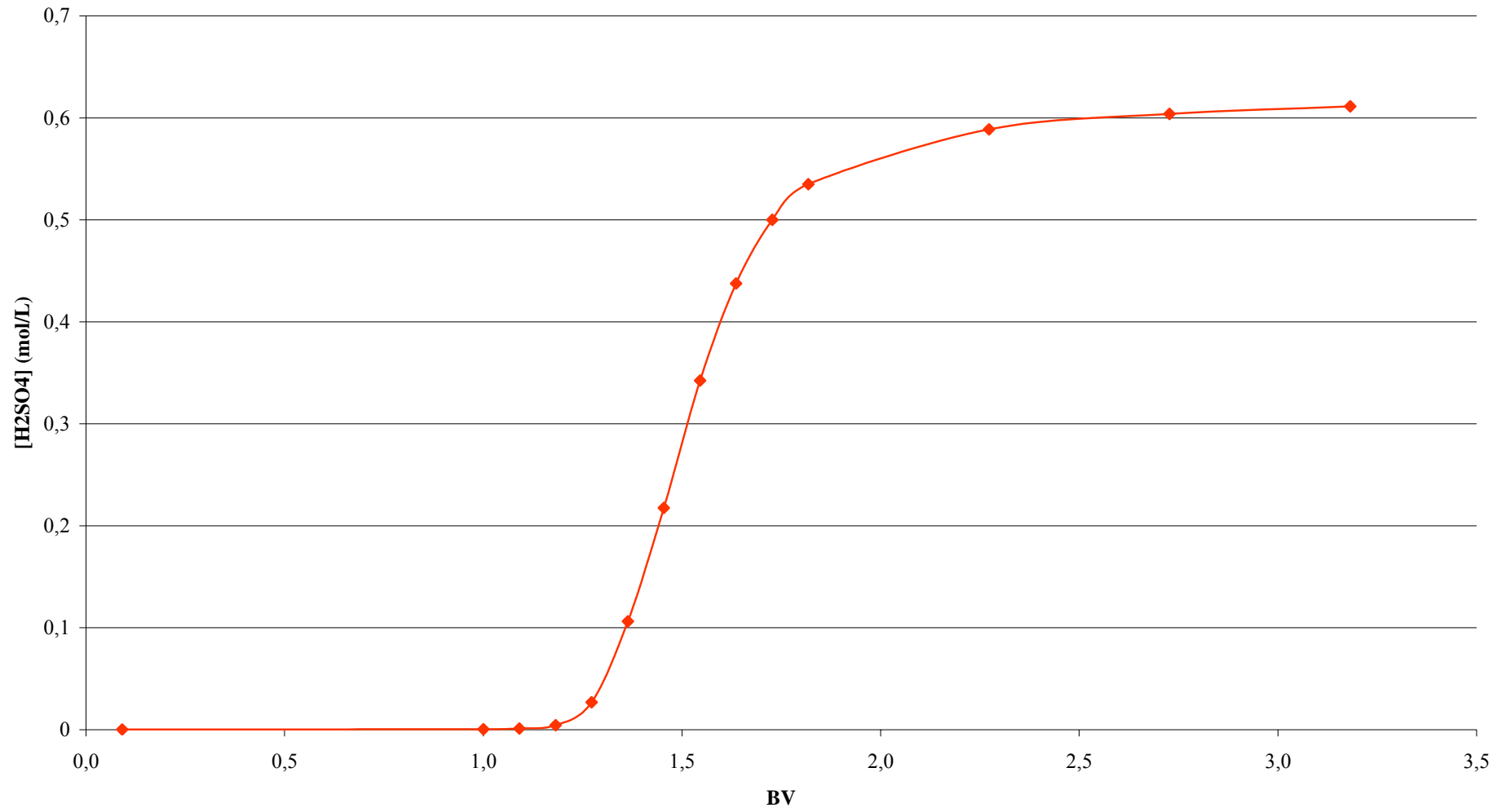
Amberlite IRA478RFCI						
Solution d'alimentation: $[H_2SO_4] = 0,615$ Qv = 33 mL/min 9 BV/h				V= 220 mL (eau dém) Résine: 2 cycle d'alimentation acide		
Solution de régénération: pH = 4,25 Qv = 40 mL/min $[H_2SO_4] = 0,00017$ 10,9 BV/h				avec 1,3 BV. 2 cycle de régénération arrêtés à pH = 4,25		
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	Vég (mL)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )adsorbé
0	0	0	0,0005	0	0	
1	20	0,090909	0,0005	11,5	0,000288	0,012297125
11	220	1	0,0005	16,9	0,000423	0,122929
12	240	1,090909	0,0005	54,2	0,001355	0,012282225
13	260	1,181818	0,005	17,7	0,004425	0,0122422
14	280	1,272727	0,05	10,8	0,027	0,01198575
15	300	1,363636	0,05	42,5	0,10625	0,0109675
16	320	1,454545	0,5	8,7	0,2175	0,0090625
17	340	1,545455	0,5	13,7	0,3425	0,0067
18	360	1,636364	0,5	17,5	0,4375	0,0045
19	380	1,727273	0,5	20	0,5	0,002925
20	400	1,818182	0,5	21,4	0,535	0,00195
25	500	2,272727	0,5	23,55	0,58875	0,0053125
30	600	2,727273	0,5	24,15	0,60375	0,001875
35	700	3,181818	0,5	24,45	0,61125	0,00075
					Total:	0,2157788

n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)adsorbé lorsque fuite de 10% par rapport à [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] initiale: 0,172208000 mol

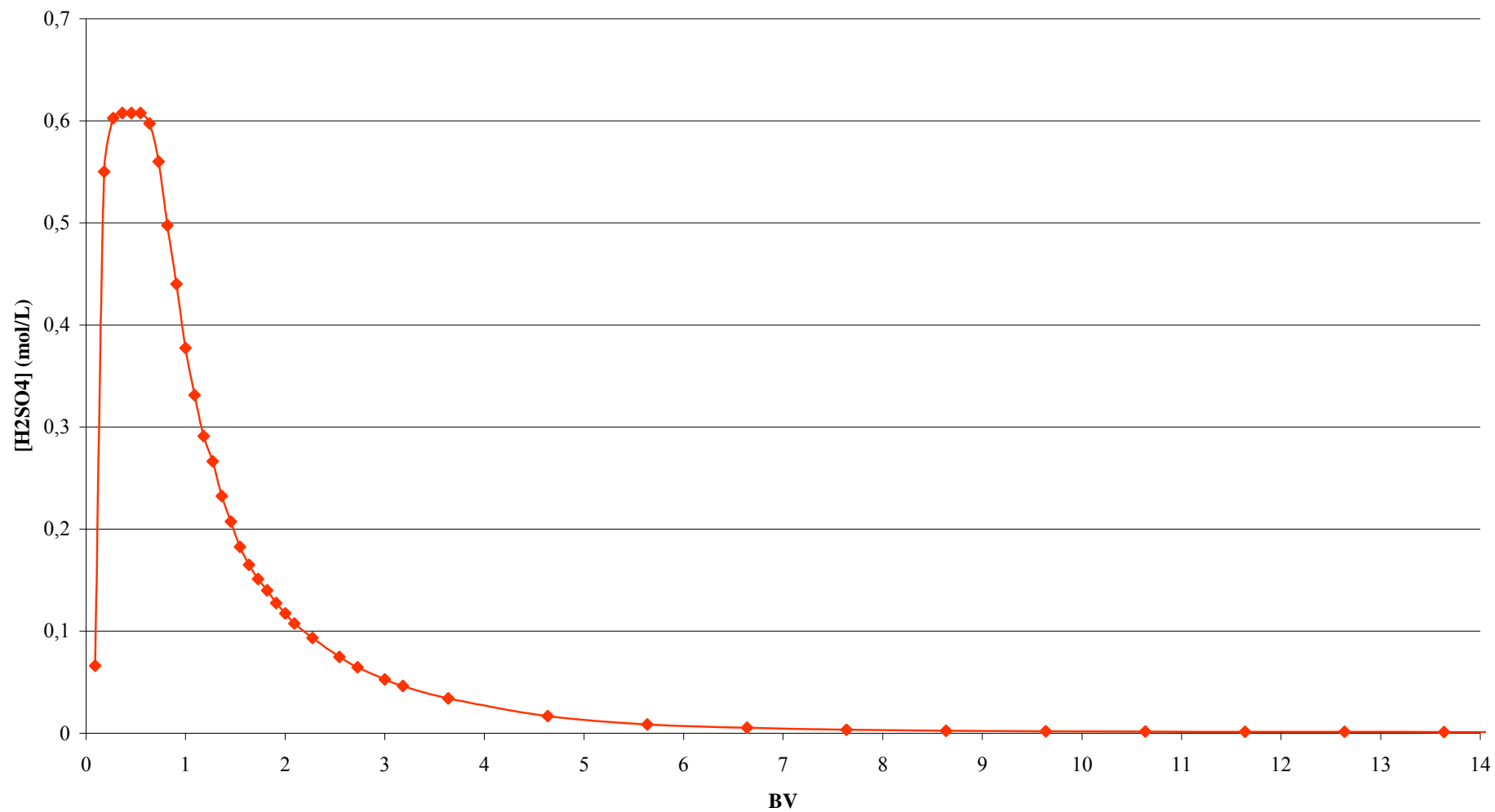


Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	Véq (mL)	[H2SO4]	n(H2SO4)régén.
0						
1	20	0,090909	0,05	26,5	0,06625	0,0006625
2	40	0,181818	0,5	22	0,55	0,0061625
3	60	0,272727	0,5	24,1	0,6025	0,011525
4	80	0,363636	0,5	24,3	0,6075	0,0121
5	100	0,454545	0,5	24,3	0,6075	0,01215
6	120	0,545455	0,5	24,3	0,6075	0,01215
7	140	0,636364	0,5	23,9	0,5975	0,01205
8	160	0,727273	0,5	22,4	0,56	0,011575
9	180	0,818182	0,5	19,9	0,4975	0,010575
10	200	0,909091	0,5	17,6	0,44	0,009375
11	220	1	0,5	15,1	0,3775	0,008175
12	240	1,090909	0,5	13,25	0,33125	0,0070875
13	260	1,181818	0,5	11,65	0,29125	0,006225
14	280	1,272727	0,5	10,65	0,26625	0,005575
15	300	1,363636	0,5	9,3	0,2325	0,0049875
16	320	1,454545	0,5	8,3	0,2075	0,0044
17	340	1,545455	0,5	7,3	0,1825	0,0039
18	360	1,636364	0,5	6,6	0,165	0,003475
19	380	1,727273	0,5	6,05	0,15125	0,0031625
20	400	1,818182	0,5	5,6	0,14	0,0029125
21	420	1,909091	0,5	5,1	0,1275	0,002675
22	440	2	0,5	4,7	0,1175	0,00245
23	460	2,090909	0,5	4,3	0,1075	0,00225
25	500	2,272727	0,05	37,4	0,0935	0,00402
28	560	2,545455	0,05	29,9	0,07475	0,0050475
30	600	2,727273	0,05	25,9	0,06475	0,00279
33	660	3	0,05	21,15	0,052875	0,00352875
35	700	3,181818	0,05	18,5	0,04625	0,0019825
40	800	3,636364	0,05	13,65	0,034125	0,00401875
51	1020	4,636364	0,05	6,75	0,016875	0,00561
62	1240	5,636364	0,05	3,45	0,008625	0,002805
73	1460	6,636364	0,005	21,5	0,005375	0,00154
84	1680	7,636364	0,005	13,9	0,003475	0,0009735
95	1900	8,636364	0,005	10,3	0,002575	0,0006655
106	2120	9,636364	0,005	8,4	0,0021	0,00051425
117	2340	10,63636	0,005	7,2	0,0018	0,000429
128	2560	11,63636	0,005	6,25	0,001563	0,000369875
139	2780	12,63636	0,005	5,75	0,001438	0,00033
150	3000	13,63636	0,005	5,25	0,001313	0,0003025
161	3220	14,63636	0,005	4,8	0,0012	0,000276375
172	3440	15,63636	0,005	4,4	0,0011	0,000253
183	3660	16,63636	0,005	4,2	0,00105	0,0002365
194	3880	17,63636	0,005	4	0,001	0,0002255
205	4100	18,63636	0,005	3,75	0,000938	0,000213125
216	4320	19,63636	0,005	3,55	0,000888	0,00020075
227	4540	20,63636	0,005	3,45	0,000863	0,0001925
238	4760	21,63636	0,005	3,3	0,000825	0,000185625
249	4980	22,63636	0,005	3,2	0,0008	0,00017875
260	5200	23,63636	0,005	3,1	0,000775	0,00017325
					Total:	0,1926625

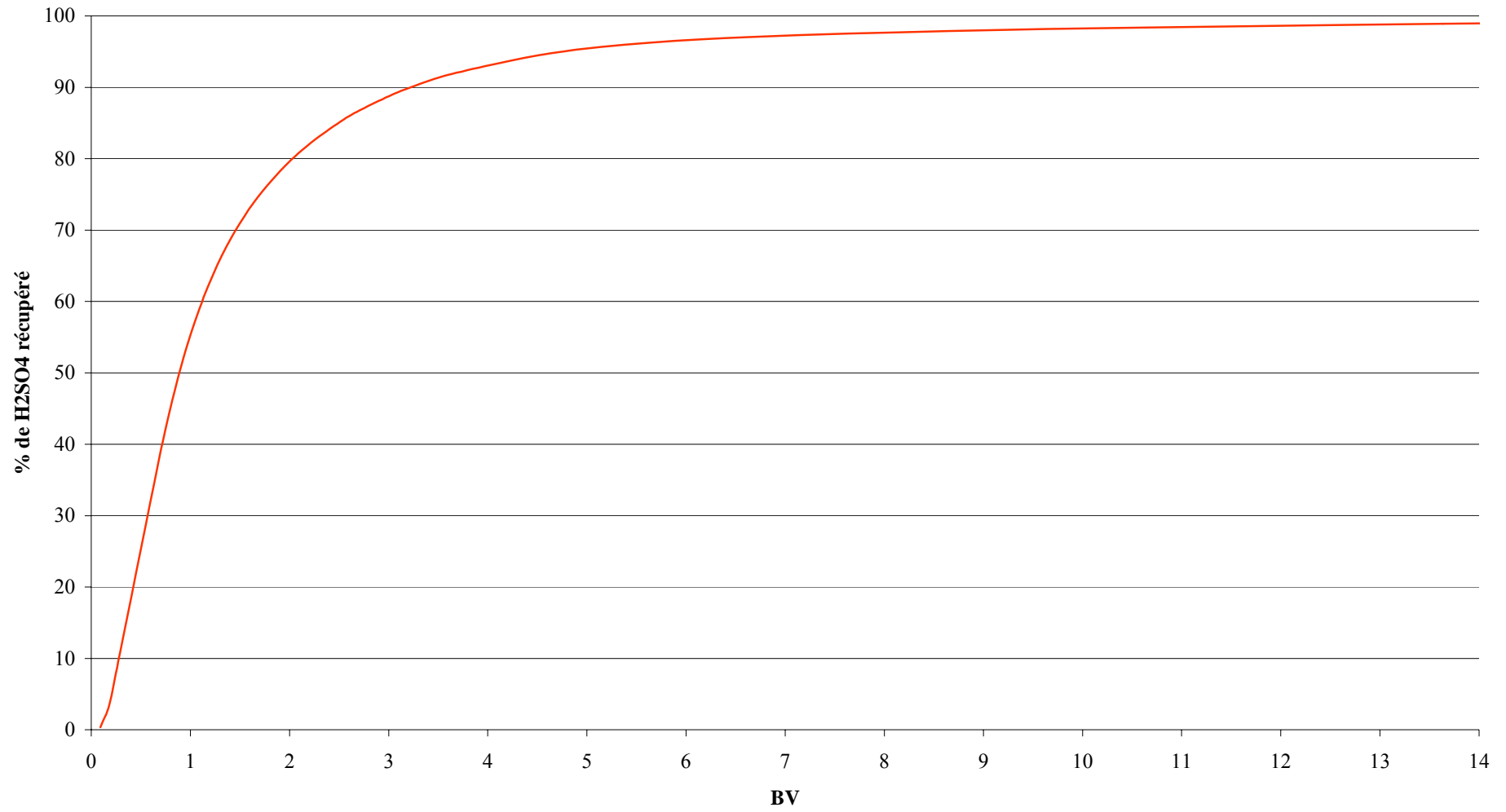
### Adsorption de H2SO4



## Récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



### Taux de récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



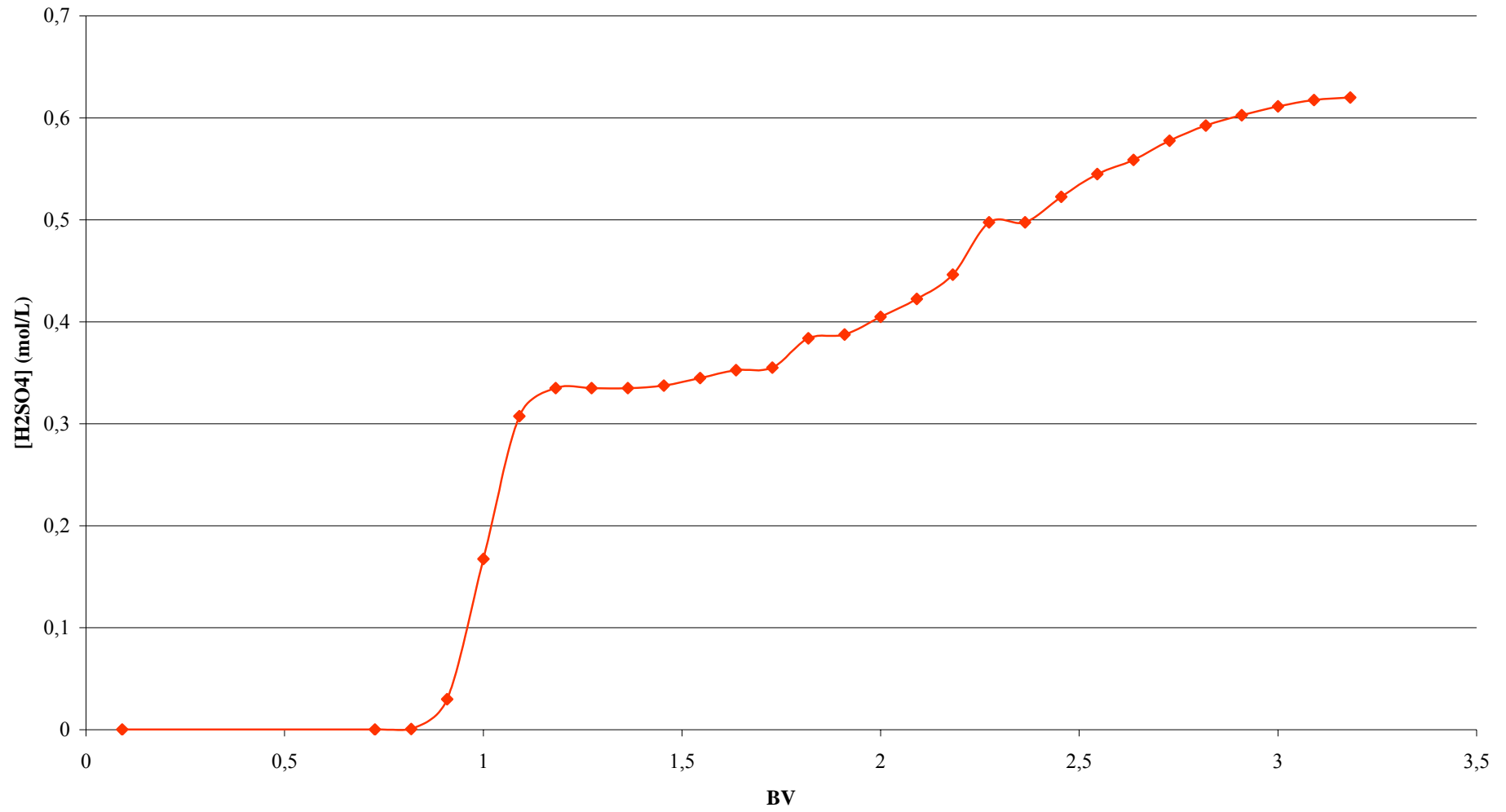
Annexe 3: Tests  $H_2SO_4$  sur Dowex 1x4 Cl

Dowex 1x4 Cl						
Solution d'alimentation: $[H_2SO_4] = 0,62$ $Q_v = 22 \text{ mL/min}$ 6 BV/h			V= 220 mL (eau dém) Résine: 2 cycle d'alimentation acide			
Solution de régénération: pH = 4,25 $Q_v = 20 \text{ mL/min}$ $[H_2SO_4] = 0,000125$ 5,45 BV/h			avec 1,3 BV. 2 cycle de régénération arrêtés à pH = 4,25			
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrant	V <sub>éq</sub> (mL)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )adsorbé
1	20	0,090909	0,005	0,5	0,000125	0,01239875
8	160	0,727273	0,005	0,5	0,000125	0,0867825
9	180	0,818182	0,005	3,2	0,0008	0,01239075
10	200	0,909091	0,05	11,95	0,029875	0,01209325
11	220	1	0,5	6,7	0,1675	0,01042625
12	240	1,090909	0,5	12,3	0,3075	0,00765
13	260	1,181818	0,5	13,4	0,335	0,005975
14	280	1,272727	0,5	13,4	0,335	0,0057
15	300	1,363636	0,5	13,4	0,335	0,0057
16	320	1,454545	0,5	13,5	0,3375	0,005675
17	340	1,545455	0,5	13,8	0,345	0,005575
18	360	1,636364	0,5	14,1	0,3525	0,005425
19	380	1,727273	0,5	14,2	0,355	0,005325
20	400	1,818182	0,5	15,35	0,38375	0,0050125
21	420	1,909091	0,5	15,5	0,3875	0,0046875
22	440	2	0,5	16,2	0,405	0,004475
23	460	2,090909	0,5	16,9	0,4225	0,004125
24	480	2,181818	0,5	17,85	0,44625	0,0037125
25	500	2,272727	0,5	19,9	0,4975	0,0029625
26	520	2,363636	0,5	19,9	0,4975	0,00245
27	540	2,454545	0,5	20,9	0,5225	0,0022
28	560	2,545455	0,5	21,8	0,545	0,001725
29	580	2,636364	0,5	22,35	0,55875	0,0013625
30	600	2,727273	0,5	23,1	0,5775	0,0010375
31	620	2,818182	0,5	23,7	0,5925	0,0007
32	640	2,909091	0,5	24,1	0,6025	0,00045
33	660	3	0,5	24,45	0,61125	0,0002625
34	680	3,090909	0,5	24,7	0,6175	0,0001125
35	700	3,181818	0,5	24,8	0,62	2,5E-05
					Total:	0,2164165

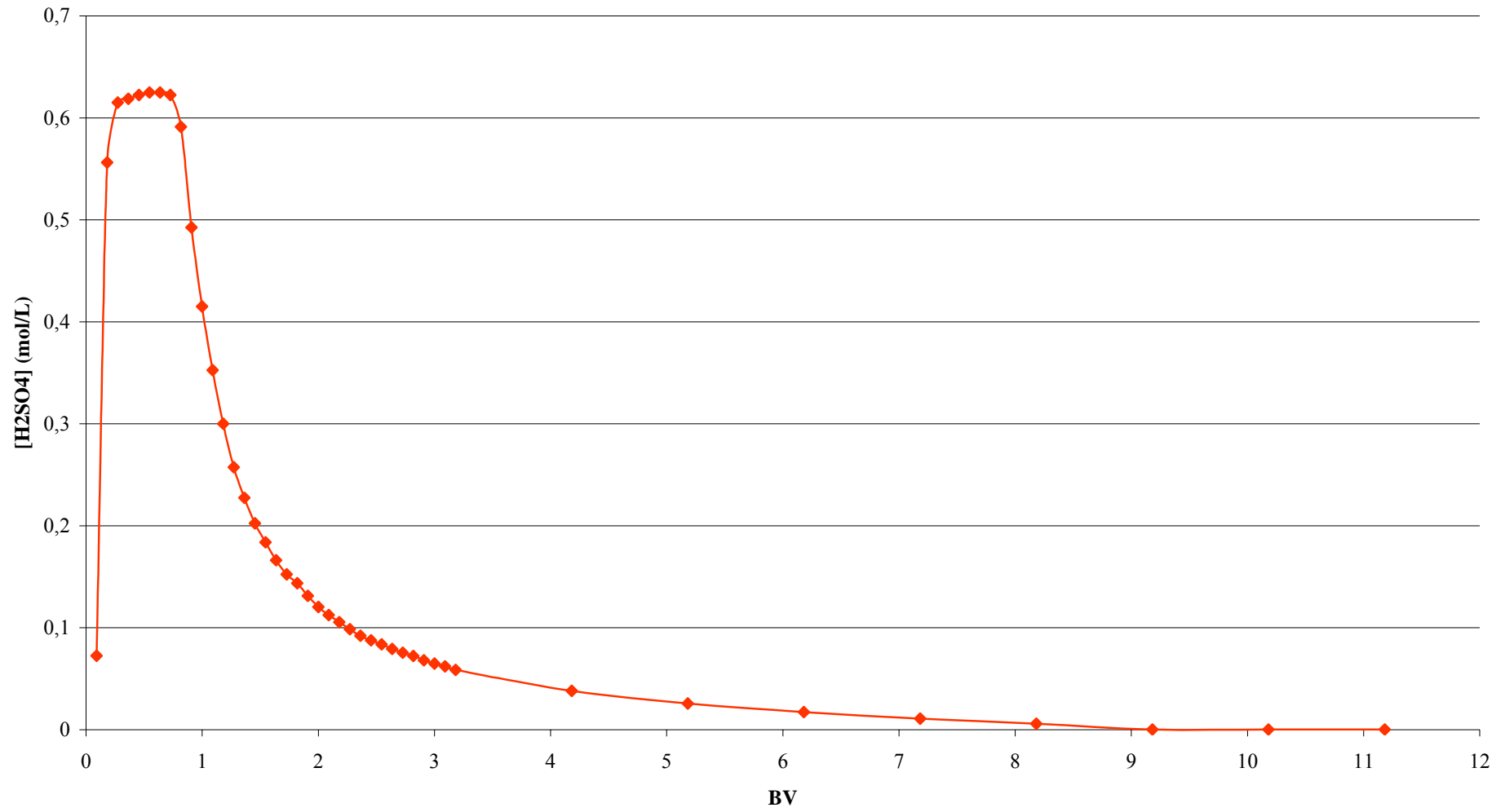
n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)adsorbé lorsque fuite de 10% par rapport à [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] initiale: 0,124124625 mol

Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	Véq (mL)	[H2SO4]	n(H2SO4)régén.
0						
1	20	0,090909	0,5	2,9	0,0725	0,000725
2	40	0,181818	0,5	22,25	0,55625	0,0062875
3	60	0,272727	0,5	24,6	0,615	0,0117125
4	80	0,363636	0,5	24,75	0,61875	0,0123375
5	100	0,454545	0,5	24,9	0,6225	0,0124125
6	120	0,545455	0,5	25	0,625	0,012475
7	140	0,636364	0,5	25	0,625	0,0125
8	160	0,727273	0,5	24,9	0,6225	0,012475
9	180	0,818182	0,5	23,65	0,59125	0,0121375
10	200	0,909091	0,5	19,7	0,4925	0,0108375
11	220	1	0,5	16,6	0,415	0,009075
12	240	1,090909	0,5	14,1	0,3525	0,007675
13	260	1,181818	0,5	12	0,3	0,006525
14	280	1,272727	0,5	10,3	0,2575	0,005575
15	300	1,363636	0,5	9,1	0,2275	0,00485
16	320	1,454545	0,5	8,1	0,2025	0,0043
17	340	1,545455	0,5	7,35	0,18375	0,0038625
18	360	1,636364	0,5	6,65	0,16625	0,0035
19	380	1,727273	0,5	6,1	0,1525	0,0031875
20	400	1,818182	0,5	5,75	0,14375	0,0029625
21	420	1,909091	0,5	5,25	0,13125	0,00275
22	440	2	0,05	48,2	0,1205	0,0025175
23	460	2,090909	0,05	45	0,1125	0,00233
24	480	2,181818	0,05	42,2	0,1055	0,00218
25	500	2,272727	0,05	39,4	0,0985	0,00204
26	520	2,363636	0,05	36,9	0,09225	0,0019075
27	540	2,454545	0,05	35,1	0,08775	0,0018
28	560	2,545455	0,05	33,5	0,08375	0,001715
29	580	2,636364	0,05	31,7	0,07925	0,00163
30	600	2,727273	0,05	30,2	0,0755	0,0015475
31	620	2,818182	0,05	28,9	0,07225	0,0014775
32	640	2,909091	0,05	27,3	0,06825	0,001405
33	660	3	0,05	26	0,065	0,0013325
34	680	3,090909	0,05	24,9	0,06225	0,0012725
35	700	3,181818	0,05	23,5	0,05875	0,00121
46	920	4,181818	0,05	15,3	0,03825	0,01067
57	1140	5,181818	0,05	10,3	0,02575	0,00704
68	1360	6,181818	0,05	6,9	0,01725	0,00473
79	1580	7,181818	0,05	4,4	0,011	0,0031075
90	1800	8,181818	0,005	23,8	0,00595	0,0018645
101	2020	9,181818	0,005	0,7	0,000175	0,00067375
112	2240	10,18182	0,005	0,6	0,00015	0,00003575
123	2460	11,18182	0,005	0,5	0,000125	0,00003025
					Total:	0,21067925

### Adsorption de H2SO4

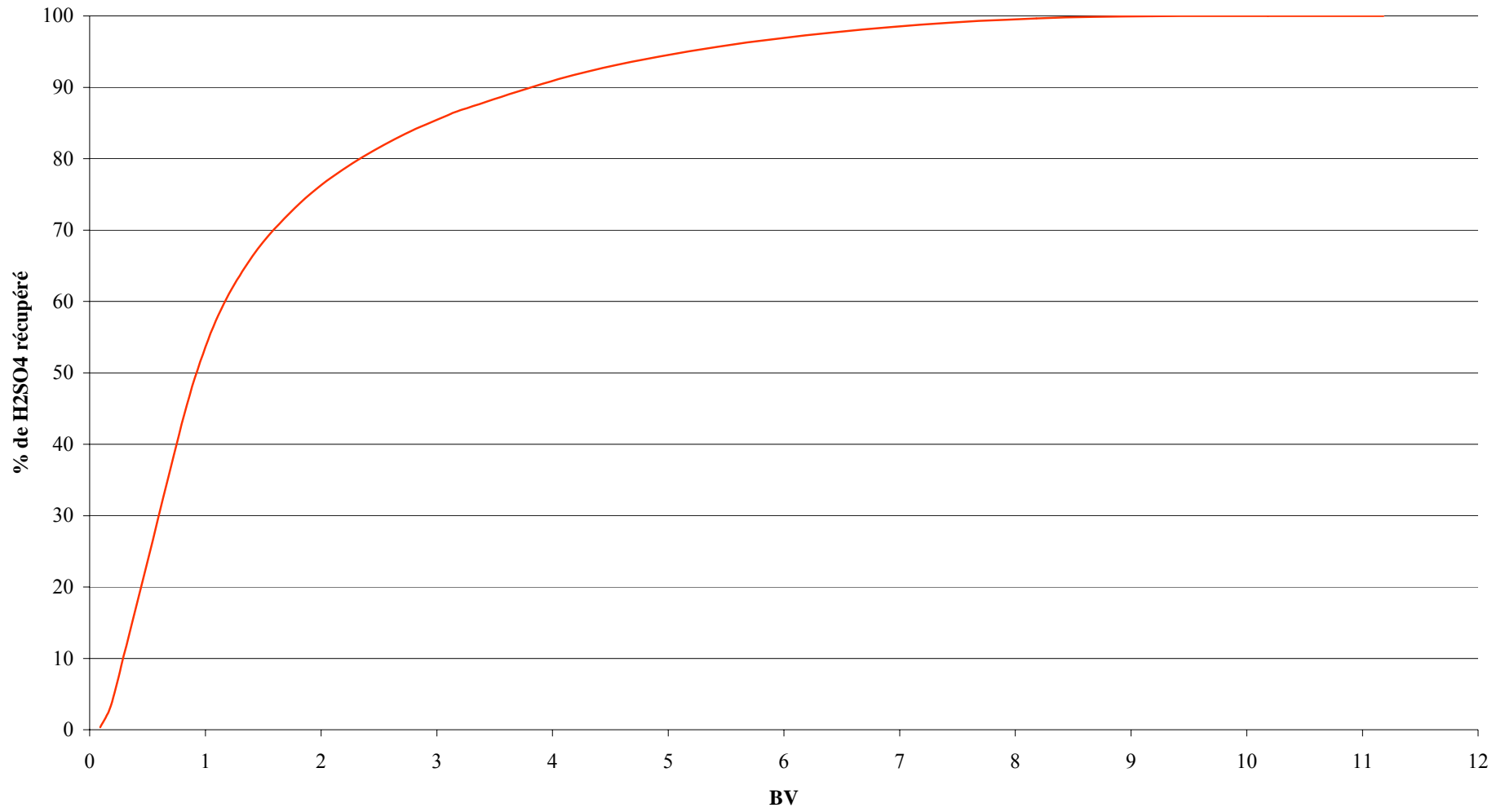


## Récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





### Taux de récupération de H2SO4



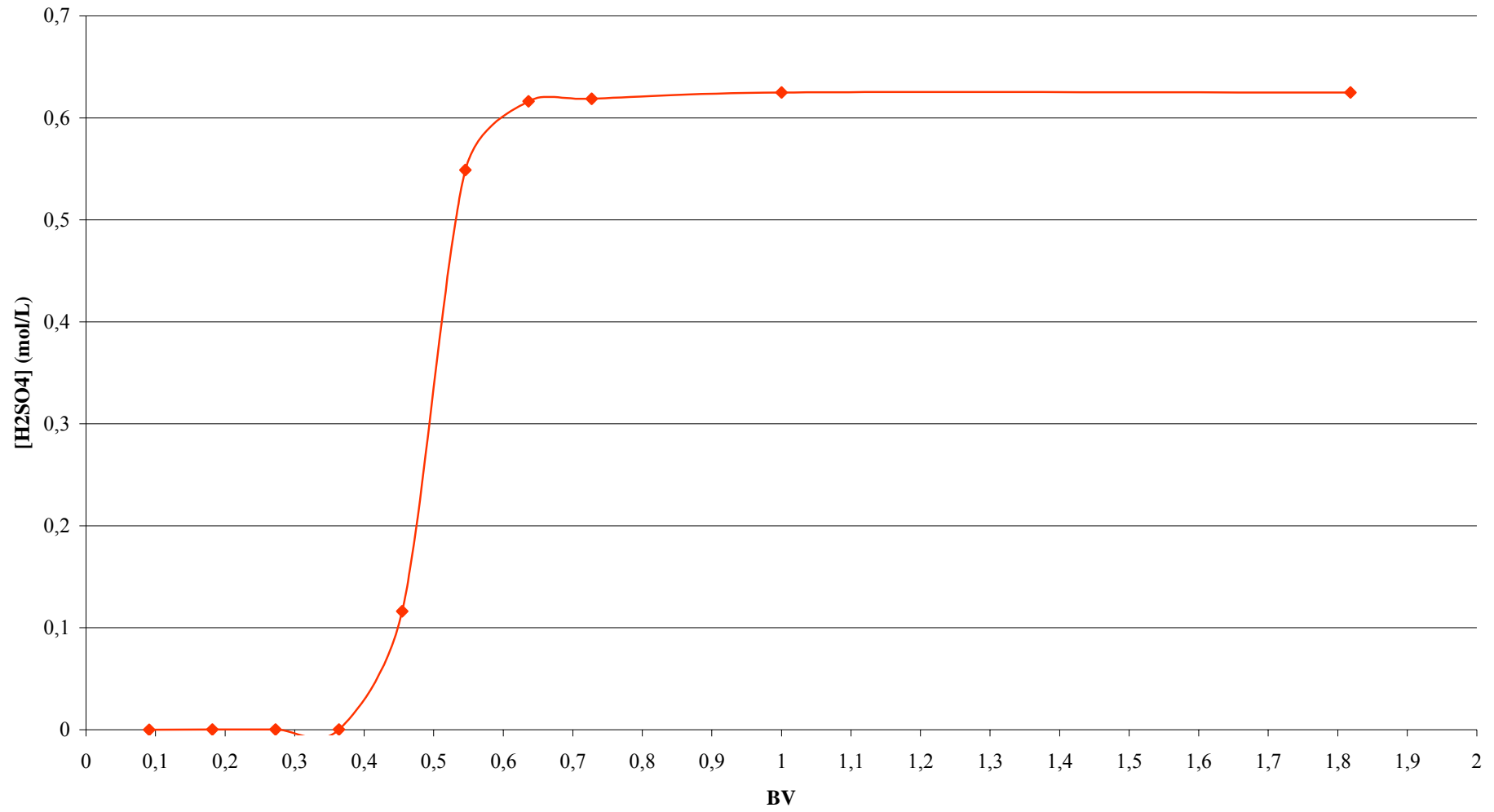
Annexe 4: Tests  $H_2SO_4$  sur Amberlite IRN77 (résine cationique)

Amberlite IRN77						
Solution d'alimentation:			[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,625	Q <sub>v</sub> = 33 mL/min	V= 220 mL (eau dém)	
				9 BV/h	Résine: 2 cycle d'alimentation acide	
Solution de régénération:			pH = 4,25	Q <sub>v</sub> = 40 mL/min	avec 1,3 BV. 2 cycle de régénération arrêtés à pH = 4,25	
			[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,00017	10,9 BV/h		
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	V <sub>éq</sub> (mL)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	n(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )adsorbé
0	0	0				
1	20	0,090909	0,005	0,4	0,0001	0,012499
2	40	0,181818	0,005	0,65	0,000163	0,012497375
3	60	0,272727	0,005	0,75	0,000188	0,0124965
4	80	0,363636	0,005	1,25	0,000313	0,012495
5	100	0,454545	0,5	4,65	0,11625	0,011334375
6	120	0,545455	0,5	21,95	0,54875	0,00585
7	140	0,636364	0,5	24,65	0,61625	0,00085
8	160	0,727273	0,5	24,75	0,61875	0,00015
11	220	1	0,5	25	0,625	0,0001875
20	400	1,818182	0,5	25	0,625	0
					Total:	0,06835975

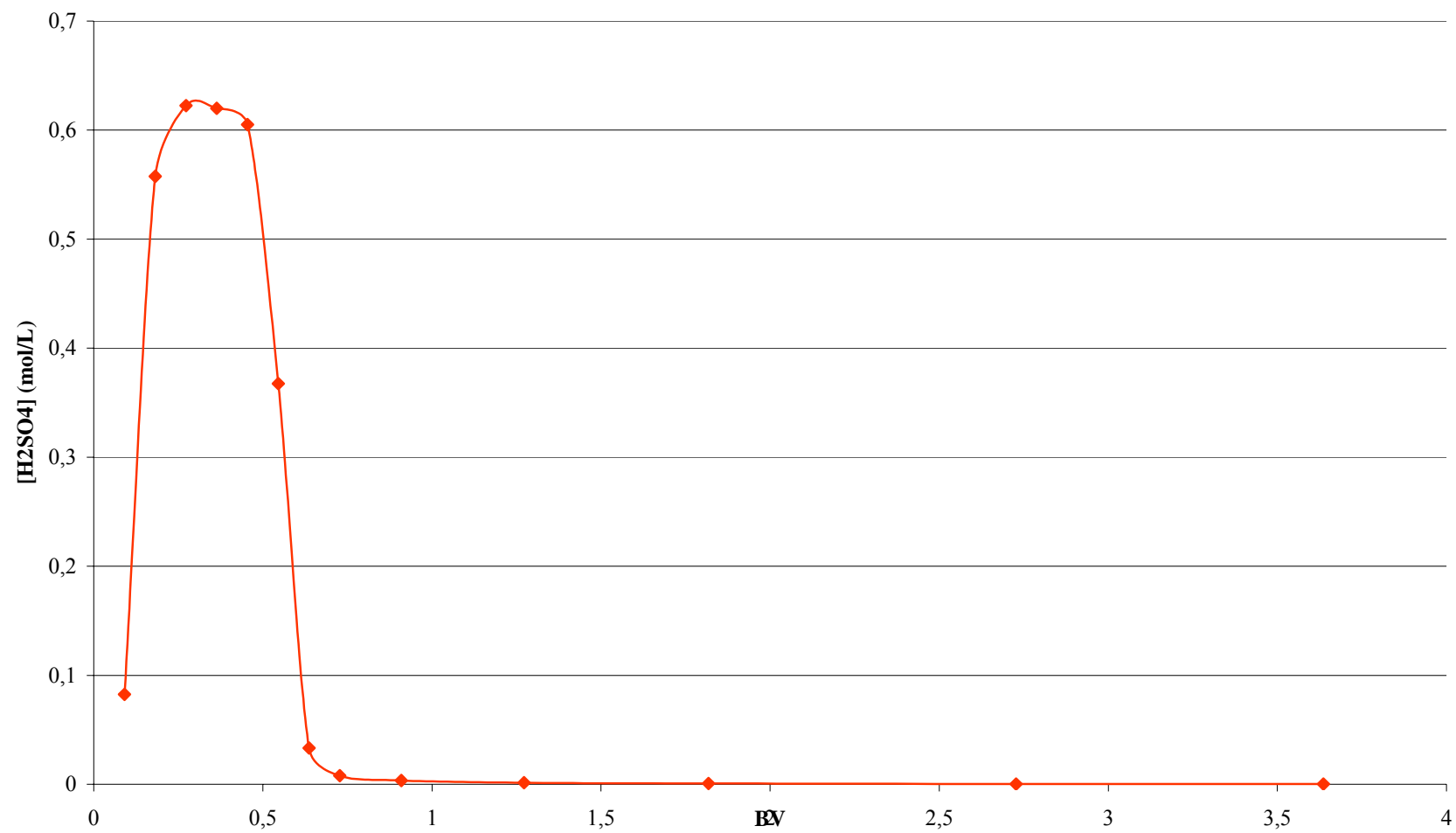
n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans les volumes morts: 0,06835975 mol

Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[NaOH] titrante	Véq (mL)	[H2SO4]	n(H2SO4)régén.
0						
1	20	0,090909	0,5	3,3	0,0825	0,000825
2	40	0,181818	0,5	22,3	0,5575	0,0064
3	60	0,272727	0,5	24,9	0,6225	0,0118
4	80	0,363636	0,5	24,8	0,62	0,012425
5	100	0,454545	0,5	24,2	0,605	0,01225
6	120	0,545455	0,5	14,7	0,3675	0,009725
7	140	0,636364	0,05	13,35	0,033375	0,00400875
8	160	0,727273	0,005	32,15	0,008038	0,000414125
10	200	0,909091	0,005	13,6	0,0034	0,00022875
14	280	1,272727	0,005	5,55	0,001388	0,0001915
20	400	1,818182	0,005	2,7	0,000675	0,00012375
30	600	2,727273	0,005	1,05	0,000263	0,00009375
40	800	3,636364	0,005	0,75	0,000188	0,000045
					Total:	0,058530625

### Alimentation en H2SO4



## Récupération de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Annexe 5: Tests  $H_2SO_4$  en présence de Fer(II) sur Dowex 21k XLT

Dowex 21k XLT						
Solution d'alimentation:		Fer 9,968g/L	Qv = 20 mL/min	Résine: V= 220 mL (eau dém)		
		H2SO4 45mL/2L	5,45 BV/h			
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min			
			2,73 BV/h			
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
1	20	0,090909	0	0		
2	40	0,181818	0	0		
3	60	0,272727	0	0		
4	80	0,363636	0	0		
5	100	0,454545	0	0		
6	120	0,545455	1,172745	0,117647		
7	140	0,636364	3,518235	0,352941		
8	160	0,727273	5,980995	0,6		
9	180	0,818182	7,8339366	0,785882		
10	200	0,909091	8,8659522	0,889412		
11	220	1	9,4757796	0,950588		
12	240	1,090909	9,9683325	1		
13	260	1,181818	9,9683325	1		
14	280	1,272727	9,9683325	1		
15	300	1,363636	9,9683325	1		
16	320	1,454545	9,9683325	1		
17	340	1,545455	9,9683325	1		
18	360	1,636364	9,9683325	1		
19	380	1,727273	9,9683325	1		
20	400	1,818182	9,9683325	1		
21	420	1,909091	9,9683325	1		
22	440	2	9,9683325	1		
23	460	2,090909	9,9683325	1		

Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
alim						
1	20	0,090909	5,3008074	0,531765		
2	40	0,181818	9,9683325	1		
3	60	0,272727	9,9683325	1		
4	80	0,363636	9,9683325	1		
5	100	0,454545	9,9683325	1		
6	120	0,545455	9,147411	0,917647		
7	140	0,636364	3,5416899	0,355294		
8	160	0,727273	0,703647	0,070588		
9	180	0,818182	0	0		
10	200	0,909091	0	0		
11	220	1	0	0		
12	240	1,090909	0			
13	260	1,181818	0			
14	280	1,272727	0			
15	300	1,363636	0			
16	320	1,454545	0			
17	340	1,545455	0			
18	360	1,636364	0			
19	380	1,727273	0			
20	400	1,818182	0			
21	420	1,909091	0			
22	440	2	0			
23	460	2,090909	0			
24	480	2,181818	0			
25	500	2,272727	0			
26	520	2,363636	0			
27	540	2,454545	0			
28	560	2,545455	0			
29	580	2,636364	0			
30	600	2,727273	0			
33	660	3	0			
36	720	3,272727	0			
40	800	3,636364	0			
51	1020	4,636364	0			
62	1240	5,636364	0			
73	1460	6,636364	0			

Annexe 6: Tests  $H_2SO_4$  en présence de Fer(II) sur Amberlite IRA478RF Cl

Amberlite IRA478RFCI						
Solution d'alimentation:		Fer 9,85g/L	Qv = 20 mL/min	Résine: V= 220 mL (eau dém)		
		H2SO4 45mL/2L	5,45 BV/h			
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min			
			2,73 BV/h			
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
1	20	0,090909	0	0		
2	40	0,181818	0	0		
3	60	0,272727	0	0		
4	80	0,363636	0	0		
5	100	0,454545	1,2900195	0,130952		
6	120	0,545455	3,05382798	0,31		
7	140	0,636364	6,00914538	0,61		
8	160	0,727273	7,57827819	0,769286		
9	180	0,818182	8,21390598	0,83381		
10	200	0,909091	8,73225927	0,886429		
11	220	1	9,08877375	0,922619		
12	240	1,090909	9,38196	0,952381		
13	260	1,181818	9,63761841	0,978333		
14	280	1,272727	9,75489291	0,990238		
15	300	1,363636	9,851058	1		
16	320	1,454545	9,851058	1		
17	340	1,545455	9,851058	1		
18	360	1,636364	9,851058	1		
19	380	1,727273	9,851058	1		
20	400	1,818182	9,851058	1		
21	420	1,909091	9,851058	1		
22	440	2	9,851058	1		
23	460	2,090909	9,851058	1		



Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
alim						
1	20	0,090909	5,2773525	0,535714		
2	40	0,181818	9,5930541	0,97381		
3	60	0,272727	9,851058	1		
4	80	0,363636	9,8041482	0,995238		
5	100	0,454545	9,7337835	0,988095		
6	120	0,545455	7,8104817	0,792857		
7	140	0,636364	3,049137	0,309524		
8	160	0,727273	0,703647	0,071429		
9	180	0,818182	0	0		
10	200	0,909091	0	0		
11	220	1	0	0		
12	240	1,090909	0			
13	260	1,181818	0			
14	280	1,272727	0			
15	300	1,363636	0			
16	320	1,454545	0			
17	340	1,545455	0			
18	360	1,636364	0			
19	380	1,727273	0			
20	400	1,818182	0			
21	420	1,909091	0			
22	440	2	0			
23	460	2,090909	0			
24	480	2,181818	0			
25	500	2,272727	0			
26	520	2,363636	0			
27	540	2,454545	0			
28	560	2,545455	0			
29	580	2,636364	0			
30	600	2,727273	0			
33	660	3	0			
36	720	3,272727	0			
40	800	3,636364	0			
51	1020	4,636364	0			
62	1240	5,636364	0			
73	1460	6,636364	0			

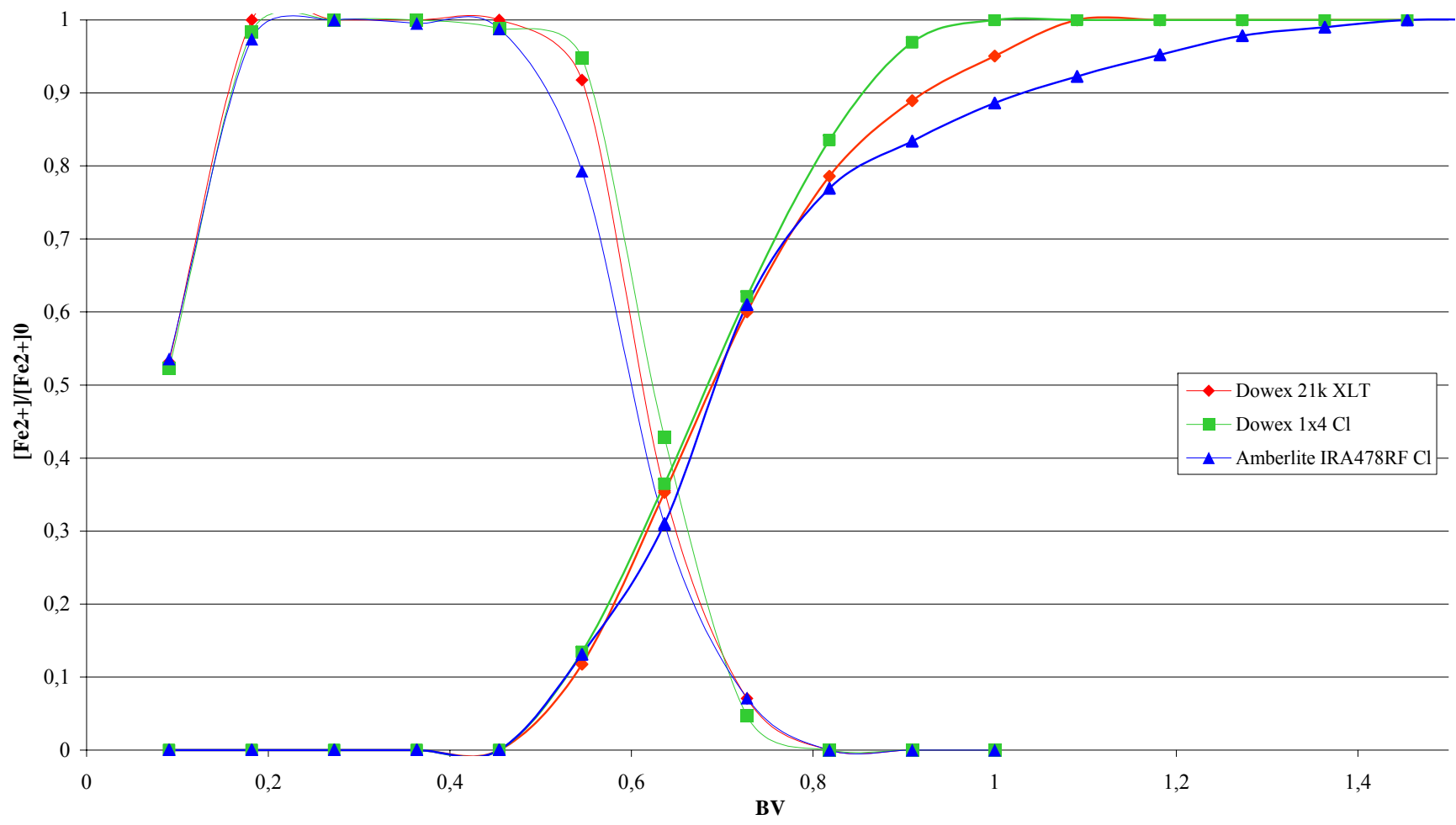
Annexe 7: Tests  $H_2SO_4$  en présence de Fer(II) sur Dowex 1x4 Cl

Dowex 1x4 Cl						
Solution d'alimentation:		Fer 9,968g/L	Qv = 20 mL/min	Résine: V= 220 mL (eau dém)		
		H2SO4 45mL/2L	5,45 BV/h			
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min			
			2,73 BV/h			
Test alimentation						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
1	20	0,090909	0	0		
2	40	0,181818	0	0		
3	60	0,272727	0	0		
4	80	0,363636	0	0		
5	100	0,454545	0	0		
6	120	0,545455	1,33927479	0,134353		
7	140	0,636364	3,6355095	0,364706		
8	160	0,727273	6,1920936	0,621176		
9	180	0,818182	8,3264895	0,835294		
10	200	0,909091	9,6634188	0,969412		
11	220	1	9,9683325	1		
12	240	1,090909	9,9683325	1		
13	260	1,181818	9,9683325	1		
14	280	1,272727	9,9683325	1		
15	300	1,363636	9,9683325	1		
16	320	1,454545	9,9683325	1		
17	340	1,545455	9,9683325	1		
18	360	1,636364	9,9683325	1		
19	380	1,727273	9,9683325	1		
20	400	1,818182	9,9683325	1		
21	420	1,909091	9,9683325	1		
22	440	2	9,9683325	1		
23	460	2,090909	9,9683325	1		

Test régénération						
n°	V (mL) cumulé	BV	[Fe] (g/L)	Fe/Fealim		
alim						
1	20	0,090909	5,2069878	0,522353		
2	40	0,181818	9,8041482	0,983529		
3	60	0,272727	9,9683325	1		
4	80	0,363636	9,9683325	1		
5	100	0,454545	9,851058	0,988235		
6	120	0,545455	9,4523247	0,948235		
7	140	0,636364	4,2687918	0,428235		
8	160	0,727273	0,469098	0,047059		
9	180	0,818182	0	0		
10	200	0,909091	0	0		
11	220	1	0	0		
12	240	1,090909	0			
13	260	1,181818	0			
14	280	1,272727	0			
15	300	1,363636	0			
16	320	1,454545	0			
17	340	1,545455	0			
18	360	1,636364	0			
19	380	1,727273	0			
20	400	1,818182	0			
21	420	1,909091	0			
22	440	2	0			
23	460	2,090909	0			
24	480	2,181818	0			
25	500	2,272727	0			
26	520	2,363636	0			
27	540	2,454545	0			
28	560	2,545455	0			
29	580	2,636364	0			
30	600	2,727273	0			
33	660	3	0			
36	720	3,272727	0			
40	800	3,636364	0			
51	1020	4,636364	0			
62	1240	5,636364	0			
73	1460	6,636364	0			

Annexe 8: Tests  $H_2SO_4$  en présence de Fer(II) – Courbes alimentation et régénération

Test Fer(II) (# 10g/L) +  $H_2SO_4$  (# 0,5M)



Annexe 9: Tests effluent MEDOC sur Amberlite IRA478RF Cl

Amberlite IRA478RFCl							
Solution d'alimentation:		MEDOC: pH = 0,44	Qv = 20 mL/min		Résine: V= 220 mL (eau dém)		
		$\chi = 250$ mS/cm	5,45 BV/h				
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min				
		$\chi = 0,050$ mS/cm	2,73 BV/h				
Test alimentation							
n°	V (mL) cumulé	BV	$\chi$ (mS/cm)	$\chi/\chi_0$	pH	Cs (Bq)	Co (Bq)
alim	0	0	240		0,44	337,3666	648,3516
1	20	0,090909	0,04	0,000167	4,6	0	0
2	40	0,181818	0,025	0,000104	4,7	0	0
3	60	0,272727	0,02	8,33E-05	4,9	0	0
4	80	0,363636	0,02	8,33E-05	5	0	0
5	100	0,454545	0,18	0,00075	5,8	0	11
6	120	0,545455	3	0,0125	5,8	111,5101	199,7253
7	140	0,636364	11,13	0,046375	2,2	279,7644	547,8038
8	160	0,727273	14,84	0,061833	1,98	307,5112	571,4286
9	180	0,818182	15,45	0,064375	1,95	290,195	560,4396
10	200	0,909091	16	0,066667	1,85	297,3603	593,4066
11	220	1	19,7	0,082083	1,66	313,4822	598,9011
12	240	1,090909	27	0,1125	1,4	307,5112	576,9231
13	260	1,181818	37,8	0,1575	1,18	313,4822	587,9121
14	280	1,272727	50	0,208333	1,02	304,5256	609,8901
15	300	1,363636	64,5	0,26875	0,9	319,4533	620,8791
16	320	1,454545	80,6	0,335833	0,8		
17	340	1,545455	100	0,416667	0,7		
18	360	1,636364	127	0,529167	0,55		
19	380	1,727273	164	0,683333	0,5		
20	400	1,818182	195	0,8125	0,44		
21	420	1,909091	215	0,895833	0,44		
22	440	2	224	0,933333	0,44		
23	460	2,090909	230	0,958333	0,44		

Test régénération							
n°	V (mL) cumulé	BV	$\chi$ (mS/cm)	$\chi/\chi_0$	pH	Cs (Bq)	Co (Bq)
alim			0,05	0,000208	4,25		
1	20	0,090909	220	0,916667	0,55	145,9932	288,4615
2	40	0,181818	230	0,958333	0,45	325,4244	609,8901
3	60	0,272727	238	0,991667	0,45	337,3666	626,3736
4	80	0,363636	239	0,995833	0,45	325,4244	620,8791
5	100	0,454545	247	1,029167	0,45	331,3955	604,3956
6	120	0,545455	261	1,0875	0,45	265,1164	427,4725
7	140	0,636364	280	1,166667	0,45	122,7059	124,7253
8	160	0,727273	278	1,158333	0,43	79,12492	78,36364
9	180	0,818182	249	1,0375	0,49	20,60026	28,95604
10	200	0,909091	221	0,920833	0,5	7,822128	12,74725
11	220	1	190	0,791667	0,53	4,149908	15,38462
12	240	1,090909	164	0,683333	0,58	3,134822	8,598901
13	260	1,181818	141	0,5875	0,63	1,716688	5,10989
14	280	1,272727	123	0,5125	0,68		
15	300	1,363636	108	0,45	0,73		
16	320	1,454545	96	0,4	0,77		
17	340	1,545455	86	0,358333	0,85		
18	360	1,636364	77	0,320833	0,88		
19	380	1,727273	70	0,291667	0,92		
20	400	1,818182	64	0,266667	0,93		
21	420	1,909091	62,5	0,260417			
22	440	2	58	0,241667			
23	460	2,090909	52	0,216667			
24	480	2,181818	47	0,195833			
25	500	2,272727	44,6	0,185833			
26	520	2,363636	41,4	0,1725			
27	540	2,454545	38,5	0,160417			
28	560	2,545455	35,5	0,147917			
29	580	2,636364	33	0,1375			
30	600	2,727273	29	0,120833	1,08		
33	660	3	25,6	0,106667			
36	720	3,272727	21	0,0875			
40	800	3,636364	15,4	0,064167	1,3		
51	1020	4,636364	9	0,0375	1,8		
62	1240	5,636364	4,8	0,02	2,05		
73	1460	6,636364	2,5	0,010417	2,26		

Annexe 10: Tests effluent MEDOC – résultats analyses

	Cr (g/l)	Fe (g/l)	Ni (g/l)	Ce (g/l)	mL	BV
ALIM	2,11	8,27	1,05	4,90	0	0
4A	< 0.02	< 1	< 0.4	< 0.02	80	0,36363636
5A	< 0.03	< 1	< 0.4	< 0.02	100	0,45454545
6A	< 0.04	< 1	0,43	0,06	120	0,54545455
7A	0,76	< 1	0,94	3,09	140	0,63636364
8A	1,41	3,17	0,88	3,65	160	0,72727273
9A	1,80	5,1	1,01	4,3	180	0,81818182
12A	2,62	9,8	1,29	4,8	240	1,09090909
3R	2,18	8,6	1,10	4,9	60	0,27272727
4R	2,15	8,5	1,10	4,9	80	0,36363636
5R	2,16	8,5	1,09	5,0	100	0,45454545
6R	1,61	7,5	0,80	3,68	120	0,54545455
7R	0,59	4,2	< 0.4	1,24	140	0,63636364
8R	0,31	2,50	< 0.4	0,64	160	0,72727273
9R	0,21	1,55	< 0.4	0,42	180	0,81818182
12R	0,09	< 1	< 0.4	0,20	240	1,09090909

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ALIM	90 (g/L)
4A	<0.005
5A	0,008
6A	0,536
7A	7,52
8A	16,1
9A	20,5
12A	33,3
15A	44,9
3R	88,3
4R	89,2
5R	90
6R	82,9
7R	68,5
8R	59,8
9R	52,6
12R	31,2
15R	19,8

Annexe 11: Tests régime continu (Fe(II) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) avec retour vers alimentation

Amberlite IRA478RfCl							
Solution d'alimentation:		Fer 9,46g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50mL/2L	Qv = 20 mL/min 5,45 BV/h	Résine: V= 220 mL (eau dém)			
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min 2,73 BV/h				
Réservoir alimentation 2000mL (260 mL/cycle)			Effluent cycles 1 à 9 (2000 mL)				
Cycle	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)			
0	0,56	9,46	0,065	4,09			
1	0,535	8,93	Fractions du cycle alimentation n°16				
2	0,525	8,25					
3	0,495	7,35			Fraction	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)
4	0,485	6,72			1	0,09	1,2
5	0,4725	6,13			2	0	n.d.
6	0,46	5,58			3	0	n.d.
7	0,445	5,02			4	0,01	n.d.
8	0,44	4,53			5	0,01	1,1
9	0,43	4,17			6	0,01	1,97
10	0,415	3,78			7	0,025	2,17
11	0,41	3,43			8	0,03	2,24
12	0,4	3,12			9	0,045	2,3
13	0,395	2,97			10	0,07	2,39
14	0,385	2,52	11	0,1	2,61		
15	0,365	2,24	12	0,15			
16			13	0,21			

Fractions alimentation			
Cycle	Fraction	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)
1	8	0	6,14
5	8	0,025	
	9	0,055	
	10	0,1	
	11	0,16	
	12	0,24	
10	13	0,315	
	8	0,03	
	9	0,05	
	10	0,08	
	11	0,125	
15	12	0,19	
	13	0,25	
	8	0,025	
	9	0,035	
	10	0,055	
	11	0,09	
	12	0,14	
	13	0,2	



Annexe 12: Tests régime continu (Fe(II) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) avec récupération acide purifié

Amberlite IRA478RFCI					
Solution d'alimentation:		Fe 9,04g/L	Qv = 20 mL/min		Résine: V= 220 mL (eau dém)
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50mL/2L	5,45 BV/h		
Solution de régénération:		pH = 4,25	Qv = 10 mL/min		
			2,73 BV/h		
Réservoir alimentation 2000mL - 130mL/cycle			Acide purifié 130mL/cycle		
Cycle	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)	Cycle	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)
0	0,55	9,04	0		
1	0,54	8,78	1	0,3	0,61
2	0,525	8,74	2	0,375	0,48
3	0,525	8,56	3	0,37	0,45
4	0,525	8,35	4	0,373	0,49
5	0,525	8,16	5	0,375	0,44
6	0,525	7,82	6	0,38	0,45
7	0,525	7,38	7	0,375	0,4
8	0,52	7,15	8	0,38	0,41
9	0,515	5,45	9	0,375	0,7
10	0,51	6,52	10	0,35	0,56
11	0,51	6,18	11	0,375	0,49
12	0,5	4,71	12	0,37	0,72
13			13		
14			14		
15			15		
16			16		
			Moyenne	0,3665	0,516666667

Retour vers alimentation (130mL/cycle)			Fractions du cycle alimentation n°11		
Cycle	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)	Fraction	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)
1	0,55	6,48	1	0,14	2,45
3	0,52	6,05	2	0	n.d.
5	0,515	5,74	3	0,005	n.d.
7	0,515	5,49	4	0,01	n.d.
10	0,495	4,67	5	0,015	3,24
			6	0,03	5,1
			7	0,04	5,73
			8	0,06	5,97
			9	0,1	6,11
			10	0,15	7,43
			11	0,22	6,21
			12	0,31	6,32
			13	0,375	6,26
<b>Effluent</b> <b>cycles 1 à 8 (2080 mL)</b>					
	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (g/L)			
	0,085	5,46			

*Annexe 13: Calcul de la concentration en Fer(II)*

$$[Fe^{2+}] = \frac{(V_{CrO_4^{2-}} \times [CrO_4^{2-}] \times 3 \times M_{Fe})}{V_{\text{échantillon}}}$$

Avec:  $[Fe^{2+}]$ : concentration en Fer(II) de l'échantillon (g/L)

$V_{CrO_4^{2-}}$ : volume de chromate titrant (mL)

$[CrO_4^{2-}]$ : concentration en chromate de la solution titrante (mol/L)

$M_{Fe}$ : masse molaire du Fer (g/mol)

$V_{\text{échantillon}}$ : volume de la prise d'essai (mL)

*n.b.: le facteur 3 met en évidence la stœchiométrie de 1 chromate pour 3 Fe(II) dans l'équation d'oxydoréduction.*

*Annexe 14: Calcul de la concentration en acide sulfurique*

$$[H_2SO_4] = \frac{[NaOH] \times V_{NaOH}}{2 \times V_{\text{échantillon}}}$$

Avec:  $[H_2SO_4]$ : concentration en acide sulfurique (mol/L)

$V_{NaOH}$ : volume de soude titrant (mL)

$[NaOH]$ : concentration de la solution de soude titrante (mol/L)

$V_{\text{échantillon}}$ : volume de la prise d'essai (mL)

*n.b.: le facteur 2 au dénominateur permet de prendre en compte les 2 acidités de l'acide sulfurique.*

## Références

- 
- <sup>1</sup> *Decontamination Handbook*, EPRI, Palo Alto, CA: July 1999. TR-112352.
- <sup>2</sup> M. Pettersson, M. Elert, "Water uptake", *Characterisation of bitumenised waste in SFR 1*, SKB, Stockholm: June 2001. R-01-26.
- <sup>3</sup> "Arrêté du 23 juillet 2008 portant homologation de la décision n°2008-DC-0095 de l'Autorité de sûreté nucléaire du 29 janvier 2008 fixant les règles techniques auxquelles doit satisfaire l'élimination des effluents et des déchets contaminés par les radionucléides, ou susceptibles de l'être du fait d'une activité nucléaire", *Journal officiel de la République Française*, n°179 du 2 août 2008, p. 12407, texte n°45.
- <sup>4</sup> "Arrêté du 26 novembre 1999 fixant les prescriptions techniques générales relatives aux limites et aux modalités des prélèvements et des rejets soumis à autorisation, effectués par les installations nucléaires de base", *Journal officiel de la République Française*, n°3 du 5 janvier 2000, p. 176, texte n°12.
- <sup>5</sup> "Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs", *Journal officiel de la République Française*, n°149 du 29 juin 2006, p. 9721, texte n°1.
- <sup>6</sup> M.J. Hatch, J.A. Dillon, "Acid retardation. Simple physical method for separation of strong acids from their salts", *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 1963, n°2, p.253-263.
- <sup>7</sup> F. Dardel, T. V. Arden, "Ion exchangers" In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7<sup>th</sup> Edition, p. 67. Wiley-VCH, 2009.
- <sup>8</sup> I. Miesiac, "Removal of Zinc(II) and Iron(II) from spent hydrochloric acid by means of anionic resins", *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, n°44, p.1004-1011.
- <sup>9</sup> F. Dardel, "Echange d'ions: principes de base", *Techniques de l'ingénieur*, 1998, J2783
- <sup>10</sup> F. Dardel, "Echange d'ions: Technologies d'applications", *Techniques de l'ingénieur*, 1998, J2784
- <sup>11</sup> C.J. Brown, "Mixed acid recovery with the APU™ acid sorption system", *Technical paper 147*,1997, Eco-Tec Inc.
- <sup>12</sup> C.J. Brown, "Fluid treatment process and apparatus", 1987, US Patent 4673507.
- <sup>13</sup> C.J. Brown, "Short-bed ion exchange" In *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances vol. 18*, p. 375-403. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL: 2007.