

7/84

16x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CAPACITE D'UNE BENTONITE
ALGERIENNE A FIXER L'URANIUM

Proposé par :

M^r SILEM

Étudié par :

Mlle BENADJI Kaïra

Dirigé par :

M^{me} NEZZAL

M^r SILEM



PROMOTION : JANVIER 1984

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE SANITAIRE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CAPACITE D'UNE BENTONITE
ALGERIENNE A FIXER L'URANIUM

Proposé par :

M^r SILEM

Etudié par :

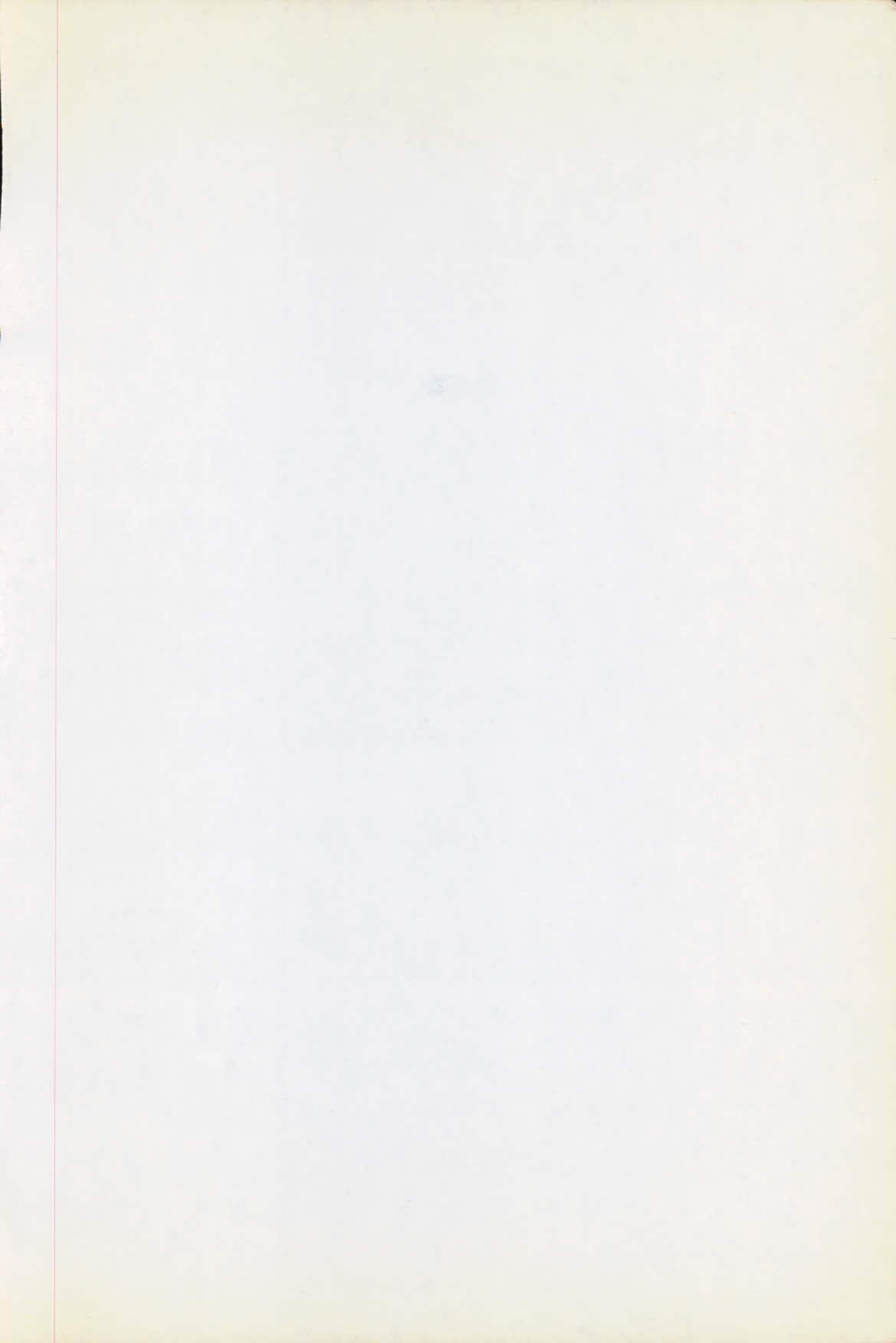
Mlle BENADJI Kheira

Dirigé par :

M^{me} NEZZAL
M^r SILEM



PROMOTION : JANVIER 1984





REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Commissariat aux Energies Nouvelles, au sein du laboratoire du Centre de Développement des matériaux.

J'exprime ma gratitude à madame G. NEZZAL, maître de conférence, qui a bien voulu diriger ce travail, qu'elle en soit vivement remerciée.

Mes remerciements vont à monsieur A. SILEM, pour n'avoir ménagé aucun effort dans le suivi de ce travail et pour son aide précieuse. Sa grande patience nous a constamment encouragé. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury pour avoir à porter leur jugement sur ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie au personnel du laboratoire du C.D.M.

Je remercie très vivement mademoiselle MEZIANE Aicha pour toute son aide et pour son soutien moral, ainsi que sa famille sans oublier tous mes camarades du S9 et du S 10 du Génie Sanitaire.

INTRODUCTION

CHAPITRE I Risques présentés par la radioactivité sur l'homme et normes de protection

I-DEFINITION

- 2-les sources d'exposition
- 3-les sources de contamination
- 4-les effets nocifs d'exposition aux rayonnements
- 4.1.les doses d'irradiations
- 4.2.les organes irradiés

CHAPITRE 2

- 1-les minerais d'uranium et leurs traitements
- 1.1.l'extraction des minerais
- 1.2.l'enrichissement des minerais
- 1.3.purification des concentrés
- 2.traitement des effluents moyennement et faiblement radioactifs
- 2.1.traitement par voie chimique
- 2.2.traitement par échange d'ions
- 3.conditionnement des concentrés et boues de traitements des effluents
- 4.élimination définitive des déchets radioactifs
- 5.classification des déchets radioactifs

CHAPITRE III l'échange d'ions

I-DEFINITION

II-MECANISME

III-EQUILIBRE DE L'ECHANGE D'IONS

IV-FACTEUR DE SEPARATION A (8)

V-ISOTHERME D'ECHANGE ^A (8)

IV-PROPRIETES DE GONFLEMENT

VII-CAPACITE D'ECHANGE

CHAPITRE IV les échangeurs d'ions

I-HISTORIQUE

II-LES PRINCIPAUX ECHANGEURS

- 1.les échangeurs organiques
- 2.les échangeurs minéraux

III-DEFINITION D'UN ECHANGEUR

IV-les résines synthétiques

- 1.définition
- 2.structure des résines
- 3.caractéristiques des résines
 - 3.1.la capacité d'échange
 - 3.2.le taux de pontage
- 4.comportement des résines dans l'eau pure

V-les échangeurs minéraux naturels

- 1.les zéolites
 - 1.1.caractères structueux
 - 1.2.échange de cations
 - 1.3.sélectivité des zéolites
 - 1.4.capacité d'échange
- 2.les argiles
 - 2.1.caractères structureaux
 - 2.2.échange de cations

VI-la montmorillonite

- 1.origine
- 2.propriétés physiques
- 3.propriétés chimiques
- 4.structure de la montmorillonite
- 5.capacité d'échange et hydratations
 - 5.1.capacité d'échange
 - 5.2.hydratation interne ou gonflement
 - 5.3.hydratations

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1 : méthode d'analyse de l'URANIUM : la colorimétrie

I-généralités

II-autonalyseur technicon

III-principe de dosage

IV-courbe d'etalonnage

CHAPITRE 2 propriétés de la bentonite naturelle

I-propriétés physiques

1-granulométrie

2-surface spécifique

3-pH

4-densité

II-composition chimique

III-composition structurale

CHAPITRE 3 activation de la bentonite

1-étude de l'activation chimique

2-activation de la bentonite avec H_2SO_4

3-étude de l'activation thermique

4-activation thermique à 320°C

CHAPITRE 4 étude de la fixation de l'Uranium par la bentonite

I-méthodologie

1-conditionnement des échantillons d'argile

2-préparation des solutions de sulfate d'uranyle

3-déscription d'une opération

II-détermination de la capacité de fixation de la bentonite naturelle

1-étude de la cinétique

2-effet de la concentration initiale sur la cinétique

3-étude de la réaction de fixation

4-capacité de la bentonite naturelle

5-effet du pH sur la fixation

6-effet de la T^o sur la fixation

III-fixation de l'uranium en fonction de la concentration de l'acide D'activation H_2SO_4

IV-comparaison des cinétique d'échange des différentes bentonites (naturelle, activée avec (H_2SO_4 , 5%) activée thermiquement à 320°C)

V-comparaison des capacités de fixation de l'U des bentonites naturelles et activées thermiquement

CONCLUSION

INTRODUCTION

La crise dite de l'énergie qui a secoué le monde dans les années 1970 a eu pour principal effet de faire prendre conscience au monde, de la nécessité de rechercher des sources d'énergie devant se substituer aux hydrocarbures de manière générale et au pétrole en particulier.

Pour notre pays, et suite au bilan économique établi notamment après le décès du président BOUMEDIENE, la nécessité de préparer "l'ère de l'après pétrole" s'impose. Il est en effet de plus en plus reconnu et admis que l'Algérie qui est actuellement un pays producteur de pétrole, sera en l'an 2000 contrainte d'en importer!

Dans ce contexte de crise et de prise de conscience, un certain nombre de mesures ont été prises par les pouvoirs publics en vue notamment de rechercher des sources d'énergie qui constitueraient des alternatives potentielles aux hydrocarbures. C'est ainsi qu'après la création en 1981 d'un conseil national de l'énergie un commissariat aux énergies nouvelles fut mis sur pied en 1982.

Ceci témoigne de la volonté d'impulser la production de source d'énergie non fossile, comme par exemple la géothermie, l'énergie éolienne, le solaire et le nucléaire. Cette dernière, c'est-à-dire l'énergie nucléaire, ne va pas sans soulever de sérieux problèmes en rapport particulièrement avec les déchets des industries nucléaires qui risquent de constituer une sérieuse cause de pollution.

Pour lutter contre elle, différentes techniques se sont développées suivant la nature des déchets radioactifs qui peuvent être solides, liquides ou gazeux.

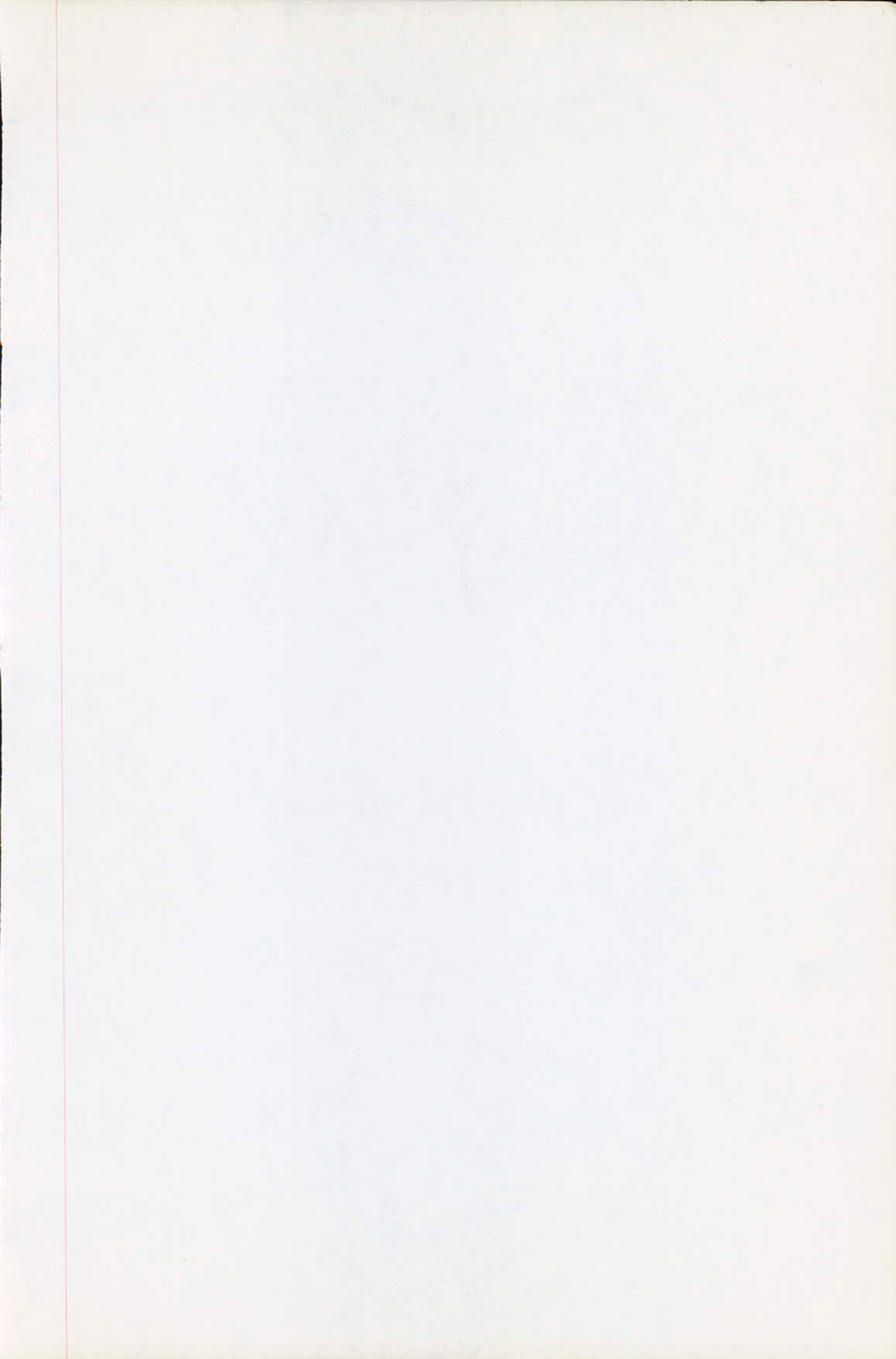
Les traitements élaborés suivant ces différentes natures devaient répondre au double souci de sécurité et d'économie. Les déchets radioactifs ne peuvent être éliminés à cause de leur période de désintégration donc leur activité.

Leur traitement s'effectue donc, dans le but de les concentrer au maximum afin qu'ils soient aisément stockés pour éviter leur dispersion dans l'environnement et annuler tout danger d'irradiation. Ce problème est encore plus ressenti lorsqu'il s'agit d'effluents radioactifs à faible activité car ils représentent des volumes énormes. A ce propos, on notera qu'il y a différentes techniques de concentrations de ces effluents celle par échange d'ions étant la plus conseillée pour ses multiples avantages.

Différents échangeurs ont été synthétisés pour répondre à ce problème.

Cependant, vu leur volume considérable, l'aspect économique de leur mode de traitement ne doit pas être perdu de vue. Les échangeurs minéraux montrant aussi une assez grande efficacité pour leur traitement, leur disponibilité en Algérie et la modicité de leur coût justifient amplement leur utilisation. Pour toutes ces raisons, l'étude de l'efficacité de la bentonite de Maghnia dans la fixation de l'uranium des effluents présente un intérêt certain.

Nous exposerons en premier lieu une partie théorique dans laquelle nous présenterons les risques de la radioactivité pour l'homme, la classification et la provenance des déchets radioactifs ainsi que leurs traitements usuels en insistant sur l'échange ionique. Les propriétés de la montmorillonite seront détaillées dans le chapitre des échangeurs. On abordera les propriétés, ensuite la partie expérimentale dans laquelle nous étudierons les propriétés physiques de notre échantillon, la fixation de l'uranium par la bentonite en faisant varier différents paramètres, l'effet des activations chimiques et thermique sur la fixation.



CHAPITRE I

RISQUES PRESENTES PAR LA RADIOACTIVITE SUR L'HOMME ET NORMES DE PROTECTION

Les effets de rayonnement des substances radioactives peuvent être nocives à l'homme et à sa descendance selon la source d'irradiation et le temps d'exposition. Il est donc utile de connaître l'origine de ces radiations, leurs conséquences sur l'homme et leurs doses admissibles. Avant tout on définira, la notion de radioactivité.

1. Définition de la radioactivité

La radioactivité est la propriété qu'ont certains éléments et leur combinaisons chimiques d'émettre, dans les conditions ordinaires, des radiations qui impressionnent les plaques photographiques et rendent les gaz conducteurs.

Ces substances présentent trois sortes de radiations :

- des rayons α , constitués par des particules matérielles chargées d'électricité positive. On a reconnu que chacune de ces particules était formée par un ion atome d'He portant deux charges positives élémentaires,
- des rayons β analogues aux rayons cathodiques et formés d'électrons animés d'une grande vitesse,
- des rayons γ de nature électromagnétique et identiques aux rayons X, mais plus pénétrants et de longueur d'onde petite.

2. Les sources d'exposition

La radioactivité présente dans l'environnement, provient de trois sources différentes :

- la radioactivité naturelle (rayonnement cosmique, radiation terrestres),
- Les activités mettant en oeuvre des rayonnements radioactifs (laboratoires, actes médicaux ...),
- Les centres nucléaires et les activités basées sur la fission de l'atome.

3. Les sources de contamination

Comme il a été dit ci-dessus, l'homme est exposé à différentes sources de rayonnements. Certains peuvent lui être néfastes comme la radioactivité qui émane d'une centrale nucléaire.

Le public est le plus exposé car il ignore les risques auxquels il est soumis et sur lequel on ne peut exercer une surveillance individuelle.

Par contre les travailleurs qui manipulent à proximité des sources sont dotés d'écrans appropriés ou de télécommandes.

Le public peut être atteint surtout par voie indirecte. Il peut être exposé à une irradiation interne par voie digestive, cutanée ou respiratoire.

Pour illustrer ceci, une eau de surface contaminée entraîne :

- La contamination de l'eau de boisson,
- La fixation des substances radioactives sur les êtres vivants ou les végétaux, dans le cas de l'irrigation.

A titre d'exemple les risques importants associés à l'évacuation des effluents radioactifs dans les eaux de surface sont regroupés dans la figure (1).

4. Les effets nocifs d'exposition aux rayonnements

Les effets nocifs des radiations ionisantes varient suivant les doses d'irradiations, les organes irradiés et la nature du rayonnement :

4.1. Les doses d'irradiation

Il ne faut pas se dire que tant qu'on n'a pas dépassé une dose d'irradiation, on n'est exposé à aucun danger car, à la longue, il y a effet d'accumulation qui va provoquer des désordres organiques très longtemps après le début du processus. La conséquence de ceci est la fragilisation de certains tissus à des agents *cancérogènes classiques*.

La figure (2) indique les doses maximales admissibles pour les personnes professionnellement exposées et les limites de dose pour les personnes du public.

4.2 Les organes irradiés

Les gonades et la moelle rouge des os sont les plus sensibles aux radiations. Ils sont dits "critiques". Les troubles de la fécondité et hémato-poïèse sont une conséquence de cet effet.

FIG: 1 Forme de radio exposition dues aux déchets radioactifs présents dans les eaux de surface

Exposition interne	Exposition externe	Forme de radio-exposition	Ingestion d'eau potable	Accumulation de matières radioactives adoucisseurs d'eau dépôt de calcaire	Ingestion	Ingestion d'eau	Inhalation d'embruns contaminés	Voisinage { canotage, voile travail professionnel...	Irrigation	Atmosphère contaminée { surface des ca- naux à sec, sur- face des végétaux (arrosage) par végétaux { fixation betail volatiles ... Homme	Cycle des éléments nutritifs	Cycle des éléments nutritifs { algues poissons gibier d'eau Homme	Usine de traitements des eaux usées	Radioexposition { couches de filtration canalisation (entret) engrais...	Rejets dans l'Océan	Identique à : immersion, voisinage	Cycle des éléments nutritifs
--------------------	--------------------	---------------------------	-------------------------	---	-----------	-----------------	---------------------------------	---	------------	--	------------------------------	---	-------------------------------------	--	---------------------	------------------------------------	------------------------------

	A ⁽¹⁾		B ⁽¹⁾	C ⁽¹⁾
	3 mois	1 an		
Organisme entier, organes hématopoiétiques et gonades	3 rem	5 rem	1,5 rem/an	0,5 rem/an
Peau et tissus osseux (sauf mains, avant-bras, pieds, chevilles)	8 -	20 -	3 -	3 -
Autres organes et tissus internes	4 -	15 -	1,5 -	1,5 -
Mains, avant-bras, pieds, chevilles	15 -	60 -	6 -	6 -

A: Personnes directement affectées à des travaux sous rayonnements
B: Personnes non directement affectées à des travaux sous rayonnements
C: Personnes du public

FIG: 2 EQUIVALENTS DE DOSE MAXIMAUX ADMISSIBLES

Il a été observé qu'il y a concentration de divers éléments radioactifs dans les chaînes alimentaires et donc dans l'organisme en raison d'un phénomène de substitution entre ces éléments radioactifs et certaines substances dont le corps humain a constamment besoin. Ainsi la structure chimique du strontium étant très proche de celle du calcium, si, des aliments tels que le poisson, certains légumes ou le lait contiennent des traces de strontium, nos os en fixeront une partie en le confondant avec le calcium. Ce phénomène s'observe aussi avec d'autres éléments radioactifs encyclopédie.

Les tares héréditaires résultant des mutations affectant les gènes ou les chromosomes des cellules germinales se répartissant sur tout le spectre héréditaire. C'est pour cela que l'on parle de limite de dose au niveau de divers organes qui sont considérées critiques.

CHAPITRE II

LES DECHETS RADIOACTIFS ET LEURS TRAITEMENTS

La radioactivité ne peut être inhibée par aucun moyen physique, chimique ou biologique. Sa disparition ne peut s'effectuer que par décroissance naturelle en suivant les lois immuables de la désintégration radioactive.

A cet effet, suivant leur activité et leur nature, les déchets radioactifs sont directement évacués dans l'environnement ou stockés provisoirement pour permettre à leur activité de décroître à un niveau relativement bas avant d'être rejetés dans la nature ou alors stockés définitivement après conditionnement. L'industrie de l'énergie atomique comme toute autre industrie, produit des déchets lorsqu'on passe de la matière première au produit fini. Les matières premières qu'elle utilise sont les minerais radioactifs d'uranium. Mais le niveau d'activité des déchets produits croît graduellement au fur et à mesure que l'on se rapproche du phénomène de fission.

Les principales sources de déchets radioactifs seraient :

- le cycle du combustible,
- la fabrication et l'utilisation des radioéléments,
- les centres de recherche qui produisent des déchets de faible volume mais variés dans leur nature et leur activité.

1. Les minerais d'uranium et leurs traitements

Les produits finis obtenus à partir du minerai d'uranium sont le bioxyde, le tétrafluorure, l'héxafluorure et le métal provenant tous de la conversion du trioxyde d'uranium UO_3

Il est à noter que pour obtenir le trioxyde d'uranium UO_3 , il est nécessaire de faire subir au minerai plusieurs traitements qui, par conséquent entraînent la production de déchets.

Ces stades de traitements sont l'extraction, l'enrichissement, la purification des concentrés et l'obtention des produits finis.

1.1 L'extraction des minerais

L'extraction des minerais se fait selon les méthodes classiques et produit en même temps des stériles, des résidus solides et des effluents liquides, les eaux d'exhaure, qui doivent être traitées avant leur rejet à cause de la grande solubilité de certains minerais de l'uranium.

1.2. L'enrichissement des minerais

L'enrichissement des minerais est la libération de l'uranium des stériles et sa préconcentration.

En effet, on fait subir au minerai un broyage préalable, suffisant pour libérer l'uranium de la gangue stérile et permettre ainsi sa dissolution dans des réactifs chimiques appropriés. La voie chimique est généralement la plus utilisée.

L'attaque chimique qui suit cette opération peut être acide ou basique:

- par une lixiviation acide, on obtient $UO_2 SO_4$,

- par une lixiviation alcaline, on obtient $UO_2(CO_3)_3^{4-}$

La séparation des stériles de ces solutions d'attaque se fait par filtration ou décantation.

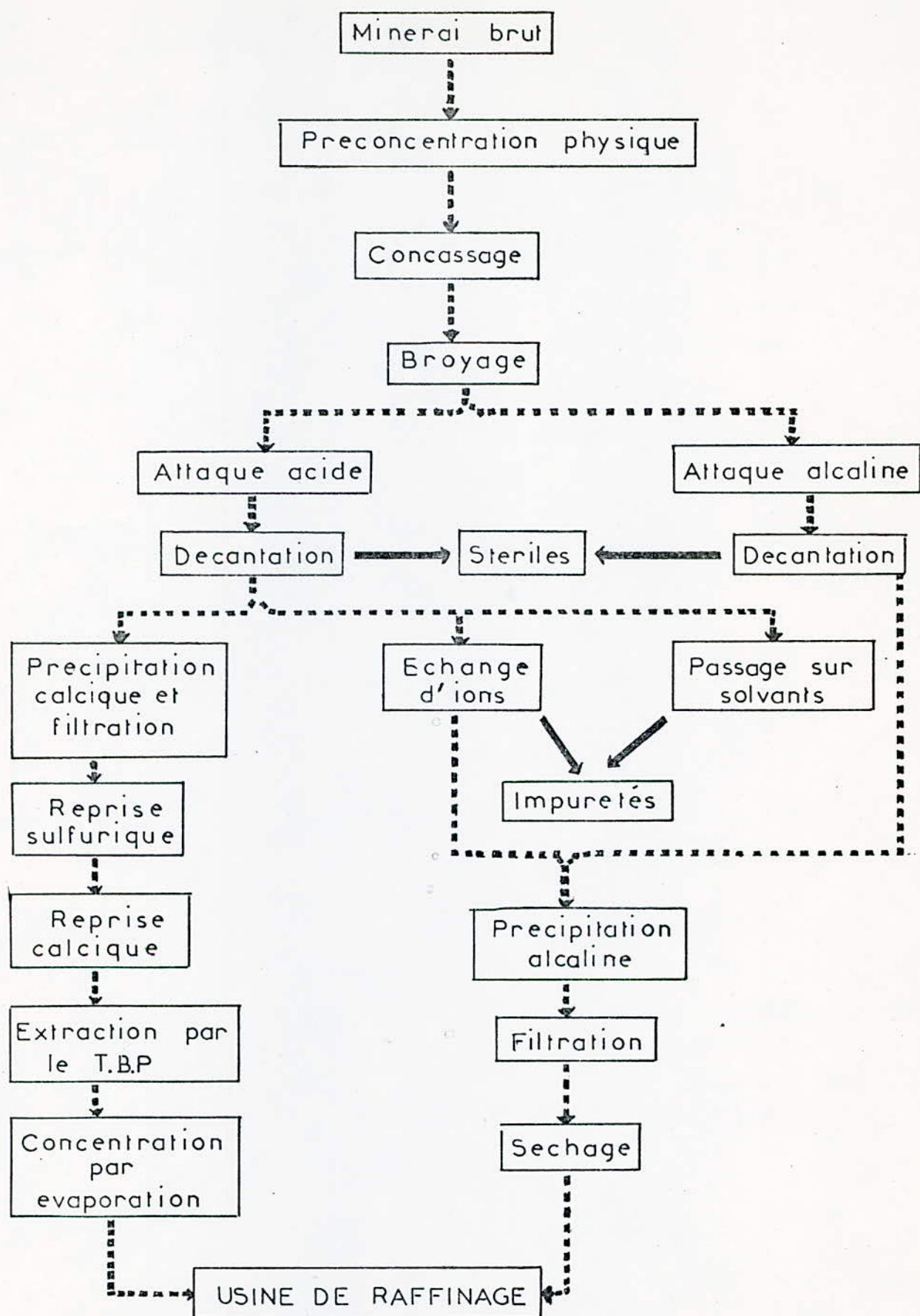
Les déchets produits sont des poussières radioactives, des effluents liquides et des résidus solides.

La plus grande partie de la radioactivité, à l'exclusion de l'uranium récupéré, se retrouve sous forme de particules finement divisées dans les eaux de lavage, les sables et les vases évacués après traitement. La toxicité radioactive est due principalement au radium, mais parfois aussi à l'uranium restant (6).

1.3 Purification des concentrés

La lixiviation des minerais d'uranium fournit deux types principaux de solutions : les liqueurs sulfuriques et des liqueurs de carbonates alcalins. Ces solutions devront subir des méthodes physico-chimiques de concentration :

- par échange d'ions sur des résines, des échangeurs minéraux, des membranes échangeuses d'ions,



Schema general des principaux procédés de concentration des minerais d'uranium.

fig:

- Par extraction par solvant organique : on s'appuie sur la solubilité du nitrate d'uranyl dans les solvants organiques.

Cette étape donne naissance à quelques mètres cubes de déchets liquides, de faible activité par tonne d'uranium traité.

Enfin, le nitrate d'uranyl est transformé en trioxyde UO_3 soit :

- Par précipitation par NH_4OH ,
- par décomposition thermique.

2. Traitement des effluents moyennement et faiblement radioactifs

Le traitement de base concernant les déchets radioactifs est l'extraction d'un maximum de radioactivité, sous un volume des plus réduits sous forme de boues ou de concentrats fortement contaminés destinés au stockage ou à l'obtention d'un liquide très peu radioactif, facilement rejetable.

Parmi ces traitements les plus couramment utilisés, nous citerons la méthode par voie chimique et la méthode par échange d'ions.

2.1. Traitement par voie chimique (6)

Cette méthode consiste à entraîner les produits de fission et autres radioéléments par des précipités de sels très peu solubles formés au sein de l'effluent. Ces sels forment une boue qui est concentrée tandis que la solution restante, partiellement décontaminée est suivant son niveau d'activité, soit directement rejetée, soit traitée, soit traitée une nouvelle fois.

Cette méthode est particulièrement adaptée aux solutions très chargées en sels.

2.2 Traitement par échange d'ions (6)

Le principe étant d'introduire dans une colonne échangeuse d'ions la solution à décontaminer. Les ions à éliminer se fixeront sur la résine.

A l'apparition des ions à piéger dans les effluents traités c'est-à-dire à saturation de la résine, cette dernière doit être régénérée pour être à nouveau utilisée.

La régénération d'une résine n'est pas toujours conseillé car on aboutit à des déchets liquide qu'il faut encore traiter. Par conséquent pour éviter cette difficulté, il est préférable de stocker les résines épuisées.

Elles constitueront des boues radioactives.

L'emploi de cette méthode est conseillée :

- Pour les liquides peu chargés en sels dissous,

- Pour une purification supplémentaire;

- Pour des solutions aqueuses dont la teneur en matière solides

est faible elle a pour avantages:

. Une réduction de volume satisfaisante et une, donc une concentration de l'activité, qui évite la grande dispersion des risques radioactifs,

. Des facteurs de décontamination élevés,

. Un appareillage simple.

3. Conditionnement des concentrats et boues de traitements des effluents radioactifs

À la fin des traitements effectués, l'activité des effluents se trouve concentrée sous forme de solution ou de boue, on devra alors les conditionner pour éviter leur dispersion dans la nature une fois stockés.

Le conditionnement peut être réalisé par :

- La mise directe en conteneur,

- la solidification dans du ciment ou un mélange ciment vermiculité,

- l'insolubilisation dans la bitume,

- La fixation dans un milieu vitreux ou réfractaire.

4. Élimination définitive des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs posent toujours des problèmes majeurs pour élimination. Il existe actuellement deux grandes possibilités d'élimination :

- la dilution dans le milieu environnant dans le cas de déchets de très faible activité,

- le stockage définitif qui peut être réalisé selon quatre manières différentes :

. Stockage sur le sol ou à faible profondeur,

. Stockage dans les formations salines,

- . Stockage par injection,
- . Rejet en mer.

Cette élimination doit être effectuée dans un souci de réduire au maximum le danger dû au retour de la radioactivité de façon à satisfaire les règles de la radioprotection.

5. Classification des déchets radioactifs

Il y a eu nécessité de classification des déchets radioactifs dès qu'est apparu le problème de leur élimination. Cela a conduit à des opérations de traitements préalables satisfaisant particulièrement au double souci d'économie et de sécurité. Poussés par ces besoins chaque organisme et chaque pays adopta une classification. Plusieurs d'entre eux les classèrent en considérant leurs limites d'acceptation par l'environnement et les situations opérationnelles existantes en termes de déchets types et système de leur traitement.

On constate que parmi onze pays considérés, aucun d'eux n'avait la même classification qu'un autre, et à l'intérieur d'un même pays elle pouvait être différente.

Les classifications variables des effluents liquides sont basées sur le traitement, les possibilités de décharge dans l'environnement ou des normes ICRP (commission internationale de protection radiologique).

La classification des déchets solides est basée sur le préconditionnement et les normes de transport.

Les effluents gazeux sont classés sur la base du système employé, la quantité de matière libérée, et en termes de multiples de MPCs (maximum de concentration admissible).

Cette classification ne permet pas de communication entre travailleurs de l'industrie nucléaire. Pour remédier à ce problème, l'AIEA (agence internationale à l'énergie atomique) s'est proposée d'établir une classification normalisée basée sur le niveau d'irradiation et de décontamination des déchets car c'est la plus importante caractéristique.

Les recommandations d'un groupe d'étude sur la classification des résidus radioactifs réuni à Vienne du 6 au 11 Novembre 1967 sont résumés dans la figure N° pour les effluents liquides radioactifs (6).

catégorie	niveau d'activité (Ci/m ³)	observations
1	$\leq 10^{-6}$	normalement pas de traitement
2	10^{-6} à 10^{-3}	habituellement pas de protection
3	10^{-3} à 10^{-1}	protection possible
4	10^{-1} à 10^1	protection nécessaire
5	$> 10^1$	réfrigération nécessaire

} traitement par
les méthodes
habituelles

fig:4 Classification des effluents liquides radioactifs

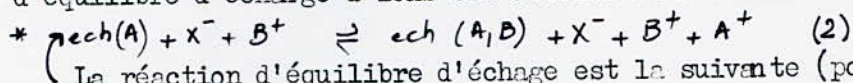
CHAPITRE III

L'ECHANGE D'IONS

I - Définition : Si un solide est porté au contact d'une solution ionique pendant un certain temps, puis isolé de cette solution. On constate qu'une partie au moins des ions préexistants a été remplacés par des ions de la solution. C'est ce phénomène qui est connu sous le nom d'échange d'ions.

II - Mécanisme de l'échange d'ions

Si l'échangeur reste dans la solution jusqu'à ce que l'échange cesse, un état d'équilibre d'échange d'ions est atteint ou s'établit.



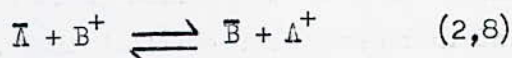
(La réaction d'équilibre d'échange est la suivante (pour un échange de cations)
ech (A) = échangeur dont les ions échangeables sont les A^+

X^+ , B^- = ions de la solution

ech (A,B) = après échange une partie des A^+ s'est échangée avec les B^+ dont l'échangeur porte des ions A^+ et B^+ et dans la solution aussi il y a coexistence des ions A^+ et B^+

III-Equilibre de l'échange d'ions

Si l'on représente l'équation * en ne tenant compte que des fractions réagissantes donc :



\bar{A} et \bar{B} sont les ions retenus par l'échangeur

A^+ et B^+ les ions en solution

On caractérise la distribution des ions A et B par les fractions ioniques équivalentes respectivement \bar{X}_A et \bar{X}_B dans l'échangeur solide.

$$\bar{X}_A = \frac{[\bar{A}]}{[\bar{A}] + [\bar{B}]} \quad \bar{X}_B = \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}] + [\bar{B}]} \quad [\bar{A}] + [\bar{B}] = [\bar{C}]$$

$[A]$ et $[B]$ sont les concentrations respectives de A et B dans la solution en meq/l

$[A]$ et $[B]$ sont les concentrations respectives de A et B dans l'échangeur en meq/l

$[C]$ et $[\bar{C}]$ sont les concentrations totales respectives des ions dans la solution et l'échangeur.

IV - Facteur de séparation α_B^A (8)

Quand l'échangeur est placé dans une solution, les ions échangeables sont plus aptes à être échangés dans certaines solutions que dans d'autres. Cette propriété de l'échangeur de distinguer entre les ions différents en solution est appelée sélectivité. α_B^A est une mesure quantitative de la sélectivité de l'échangeur. Il exprime la sélectivité de l'échangeur pour l'ion A par rapport à l'ion B ou vis versa.

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{X}_A \cdot \bar{X}_B}{\bar{X}_B \cdot \bar{X}_A} \quad (8)$$

si $\alpha_B^A > 1$ l'ion A est élu

si $\alpha_B^A < 1$ l'ion B est élu

Lorsqu'il est appelé coefficient d'équilibre, de partage ou de sélectivité, il est formulé de la façon suivante :

$$K_B^A = \frac{[A] / [B]}{[B] / [A]} \quad (12,9 ; 13)$$

Les coefficients de sélectivité varient avec les conditions expérimentales.

D'après (Hellferich) cité par (2) la sélectivité est d'autant plus marquée que :

- la charge de l'ion est élevée
- le rayon solvaté de l'ion est petit
- la polarisabilité de l'ion est élevée
- l'ion interagit fortement avec l'échangeur

D'après (13) pour les résines fortes (sulfoniques ou ammonium - quaternaires), l'affinité augmente avec la charge ~~atomique~~ de l'ion et le numéro atomique de l'élément correspondant.

En général il a été énoncé les règles suivantes pour la sélectivité (9), (11)

1° - à basse concentration et température ordinaire, la sélectivité augmente avec le nombre de charges



2° - à basse concentration, à température ordinaire, et à valence constante, la sélectivité augmente avec le numéro atomique



3° - à haute concentration, les différences qui existent entre les potentiels d'échange des ions de différentes valences (comme Na^+ et Ca^{2+}) diminuent et quelques fois c'est l'ion de valence basse qui a un haut potentiel d'échange.

4° - à haute température, à fortes concentrations, les potentiels d'échange des ions de valence similaire n'augmentent pas avec l'augmentation du numéro atomique mais sont vraiment similaires ou diminuent dans le même sens.

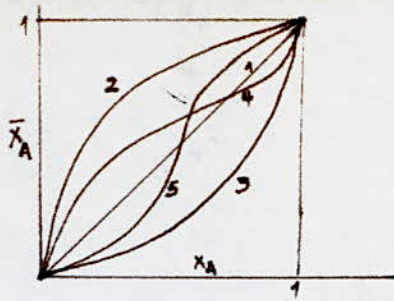
5° - les potentiels d'échange de diversions peuvent être calculés d'une façon approximative d'après leur coefficient d'activité ; le potentiel est d'autant plus grand que le coefficient d'activité est plus élevé.

6° - le potentiel d'échange de l'ion hydrogène ou de l'ion hydroxyle dépend de la force de l'acide ou de la base formée entre le groupement fonctionnel et l'ion hydrogène ou hydroxyle. Le potentiel est d'autant plus bas que l'acide ou la base est plus forte.

7° - Quand le degré d'entrecroisement ou la concentration d'ions fixes de n'importe quel échangeur d'ions est diminué, l'équilibre de l'échangeur ou le coefficient de sélectivité tend vers l'unité.

V - Isotherme d'échange (8)

L'échange d'ions dépendant des ions mis en jeu et des conditions expérimentales, on distinguera plusieurs courbes isothermes.



Remarque :

Chacune des courbes est obtenue à température et concentrations ionique constante.

Les courbes 1,2,3,4,5 sont obtenues selon les conditions suivantes :

courbe 1 : les ions A et B ont la même affinité pour l'échangeur

courbe 2 : l'échangeur préfère l'ion A par rapport à l'ion B ($\alpha_B^A > 1$)

courbe 3 : l'échangeur préfère l'ion B " " " $\alpha_B^A < 1$)

courbe 4 : l'échangeur préfère l'ion A à une fraction ionique équivalente basse de l'ion A et l'ion B à une haute fraction ionique équivalente de l'ion A.

courbe 5 : l'échangeur préfère l'ion B à une fraction ionique équivalente basse de l'ion A et l'ion A à une haute fraction ionique équivalente de l'ion A. Les courbes 2,3,4,5 sont observées avec les échangeurs d'ions minéraux

VI - Propriétés de gonflement

Quand un échangeur d'ions est placé dans une solution ou solvant aqueux ou non aqueux, l'échangeur se dilate ou gonfle.

Il y a mise en jeu de forces de dissolutions et de forces élastiques.

Le gonflement s'arrête lorsqu'elles deviennent égales (9)

D'après (8) l'absorption de l'eau peut être due

- soit aux cations échangeables qui se tiennent aux molécules d'eau par des interactions ion-dipôle ce qui entraîne ce qui entraîne l'ionisation des groupements fonctionnels.

- soit aux ponts hydrogène

VII - Capacité d'échange

La capacité d'échange est la charge totale, du solide, concernée par la réaction d'échange (2)

En raison des nombreuses complications qui peuvent se produire lors de la détermination de la capacité d'échange, elle a été définie de dix-huit façons différentes (8)

Le nombre de groupements fonctionnels présents dans une quantité donnée de résine conditionne le nombre d'ions échangeables donc le nombre de charges échangeables (13)

La capacité d'échange (13) est le nombre d'équivalente grame par unité de masse de résine. Chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égale à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

VIII - Cinétique d'échange

La réaction d'échange d'ion commence (9) quand un échangeur poreux et la solution d'un électrolyte sont en contact. Il peut être représenté par cinq événements distincts qui sont :

- 1- La diffusion des ions de l'électrolyte vers la surface de l'échangeur
- 2- La diffusion des ions de l'électrolyte à travers l'interface solution échangeur ou le film de solvant adhérent au grain de l'échangeur
- 3- L'échange d'ions
- 4- La diffusion des ions échangés hors de la structure
- 5- La diffusion des ions échangés dans la solution

Les vitesses auxquelles les ions sont échangés sont régies par les forces de transport qui causent la diffusion intraparticulaire plutôt que par les forces chimiques.

En général les principes des processus de diffusion s'appliquent à la cinétique de l'échange d'ions (11)

Parmi ces étapes citées ci-dessus, les plus lentes déterminant la cinétique d'échange sont

- La diffusion à travers l'interface
- La diffusion à l'intérieur de l'échangeur

En ce qui concerne la diffusion des ions vers la surface de l'échangeur, la vitesse de coulement de solution, ou l'agitation, sont suffisantes pour véhiculer les ions vers l'interface.

Elle est plus grande lorsque l'échangeur est poreux et la solution considérée est relativement diluée (9)

Par conséquent lorsque les solutions sont très diluées, seule la diffusion dans l'interface contrôle la vitesse d'échange. Mais lorsque la solution est concentrée, les diffusions dans le film et la structure déterminent en même temps la vitesse d'échange.

Et, à une très forte concentration, seule la diffusion dans la structure détermine la vitesse d'échange (8)

La vitesse d'échange est plus grande lorsque : (8) , (9)

- les dimensions des particules de l'échangeur sont petites
- la température augmente

CHAPITRE IV

LES ECHANGEURS D'IONS

I Historique :

Way est le premier à donner le vrai mécanisme de l'échange d'ions dans le sol pour les aluminosilicates. Ce phénomène a été découvert il y a un siècle alors qu'il est très courant dans la nature.

En effet, les algues concentrent dans leurs tissus le potassium qui est beaucoup moins abondant que le sodium dans l'eau de mer. La perméabilité sélective de la membrane cellulaire est due à ce phénomène aussi il joue un rôle très important en agriculture et dans l'évolution géologique des terrains.

On utilise son principe :

- En industrie alimentaire
- Dans le dessalement des eaux saumâtres
- Dans le traitement des eaux résiduaires
- Dans le traitement des effluents radioactifs
- Etc...

II- Les principaux échangeurs :

L'importance de l'échange d'ions est telle qu'il a été nécessaire de synthétiser des matériaux ayant cette propriété et de leur attribuer des caractères les plus rentables possibles.

On peut classer les échangeurs suivant leur nature minérale ou organique.

1. LES ECHANGEURS ORGANIQUES: ce sont

- a- les résines échangeuses d'ions synthétiques.
 - les résines synthétiques de polycondensation
 - les résines " de polymérisation
- b- Les charbons sulfonés
- c- Les échangeurs d'ions liquides. (12)

2. LES ECHANGEURS MINERAUX: ce sont:

a- ce sont la plupart des silico aluminates cristallins tels que les zéolites et les argiles

b- Les échangeurs minéraux artificiels

c- Les tamis moléculaires

III - Définition d'un échangeur :

Les échangeurs d'ions sont par définition des solides insolubles ou des liquides non miscibles qui possèdent des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être échangés réversiblement et stoechiométriquement avec les ions de même signe des solutions d'électrolytes avec lesquels ils sont mis en contact (12)

On assimilera l'échangeur à une éponge ayant un réseau tridimensionnel portant des charges électriques fixes, ses trous qu'on appelle pores de notre réseau contiennent des ions mobiles portant des charges opposées pour assurer l'électroneutralité. On distingue

- Les échangeurs de cations : Les charges fixes sont négatives et les ions mobiles sont des cations

- Les échangeurs d'anions : Les charges fixes sont positives et les ions mobiles sont des anions

- Les échangeurs mixtes ou (amphotères) : Les charges fixes sont positives et négatives et les mobiles sont des cations et des anions.

IV - Les résines synthétiques.

1. Définition

Les résines synthétiques sont des polymères synthétiques possédant des groupements fonctionnels ionisables par un solvant convenable, l'eau en particulier (13)

2. Structures des résines

Les résines sont présentées sous forme de grains assez fins et poreux. Chaque grain représente le réseau tridimensionnel qui est composé de chaînes linéaires polymérisées plus ou moins longues reliées entre elles par un plus ou moins grand nombre de "ponts" les groupements fonctionnels sont fixés sur les chaînes et sont ionisables (13)

3. Caractéristiques des résines

La capacité d'échange et le taux pontage caractérisent une résine d'un type déterminé

3.1. La capacité d'échange

On l'exprime en nombre d'équivalents-gramme pour kilogramme de résine sèche ou par litre de résine sèche.

3.2 Le taux de pontage

Il est lié au nombre de ponts qui relient entre elles les chaînes linéaires de polymères. Il intervient dans le gonflement de la résine.

Il est lié au nombre de ponts qui retiennent entre elles les chaînes linéaires de polymères. Les ponts sont généralement crus par des molécules de DVB (divinylbenzène). Le taux de pontage s'exprime par le % de DVB dans le mélange qui est polymérisé.

4. Comportement des résines dans l'eau pure

Au contact de l'eau, les grains de résine gonflent, par conséquent il y a augmentation de volume et cela peut provoquer l'ionisation des groupements fonctionnels: la résine ainsi ionisée, mise dans une solution ionique, sera soumise à deux phénomènes.

-Une pénétration du soluté jusqu'à ce qui soit atteint "l'équilibre de Donnan". Cet équilibre intervient dans l'électroneutralité de l'échangeur.

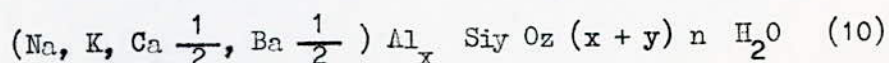
La pénétration d'un cation ou d'un anion supplémentaire à l'intérieur de l'échangeur engendre un potentiel élevé dit de Donnan s'opposant à toute nouvelle introduction et l'échange d'ions proprement dit.

V - Les échangeurs minéraux naturels

Ce sont les aluminosilicates cristallins. On étudiera les zéolites et les argiles.

1. Les Zéolites

Ce sont des tectosilicates hydratés. Leur formule s'écrit:



1-1 Caracteres structureux

Les zeotites ont une charpente alunino silicique $(Al, Si)_x O_{2x}$ tres ouverte.

Cet anion $(Al, Si)_x O_{2x}$ est formé de tétraèdres $Si O_4$ et $Al O_4$ liés entre eux par leurs quatre sommets. Il présente de grandes cavités, communiquant par les "tunnels" plus ou moins larges où se logent des cations échangeables et des molécules d'eau (10)

1-2 echange de cations

Le remplacement isomorphe des Si^{4+} par Al^{3+} apporte une charge négative au treillis. Cette charge négative fait appel à d'autres cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} pour assurer l'électroneutralité. Au contact de solutions, dès la température ordinaire, il y a échange de ces cations (10)

Mg et Sr sont aussi responsables des propriétés d'échange d'ions dans les zeotites (8)

1-3 Selectivité des zeotites

La taille des cavités, donc des pores est uniforme et assez petite et pourvoit la zeotites d'un effet de tamis de l'échange d'ions .

Les zeotites sont susceptibles de n'absorber que les cations de dimensions inférieures à celles du tamis - Les dimensions des pores dependant du type de zeotites (8,9)

Cette propriété permet la séparation de Rb^+ (1,48 Å) de Cs^+ (1,63 Å) en employant une zeotite l'analcite? C'est Rb^+ seulement qui peut pénétrer dans cette zeotite (8). Alors que la clinoptite peut échanger ses cations avec Cs^+ et est ainsi utilisée comme tamis cationique pour cet élément(10)

1-4 capacité d'échange

La capacité d'échange des cations est plus faible dans une zeotite deshydratée (10)

La capacité d'échange des cations des zeotites sont entre 230mg/100g (modernité), à 620 mg/100 g (Thomsonite) (8)

2 - Les argiles

D'après G.W Brindly et G pedro cités par (1) les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition $T_2 O_5$; T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+}

Ces tetradres sont liés dans un même plan par 3 de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction. Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations coordonnés ou indépendants.

2.1 critères structureux

Il existe 3 grandes groupes structureux de polylosilicates

1er groupe: le feuillet élémentaire a une épaisseur de 7 Å

Il résulte de l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.

2ème groupe: le feuillet élémentaire a une épaisseur de 10 Å

Il résulte est constitué par deux couches tétraédriques entre lesquelles se trouve une couche octaédrique.

3ème groupe: le feuillet élémentaire est formé de deux couches tétraédriques incluant une couche octaédrique auxquelles succède une couche complète de Brucite. Il a une épaisseur de 14 Å (10)

2.2 échange de cations

Les argiles présentent un déficit de charge positive qui est dû soit :

à des liens cassés aux surfaces et bords des particules

à des charges non équilibrées causées par la substitution isomorphe de Si^{4+} par Al^{3+}

à la dissociation des radicaux structuraux OH^- , les H^+ pouvant être remplacés par des cations métalliques

à l'accessibilité des cations structuraux autres que H^+ qui deviennent échangeables sous certaines conditions.

L'excès de charge négative est neutralisé par un nombre équivalent d'ions positifs qui se t, dans les situations naturelles, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ .

Ce sont ces cations qui sont responsables de l'échange.

Les échangeurs minéraux connaissent un éssor remarquable dans le traitement des effluents radioactifs surtout après qu'il fut constaté que les résines subissaient des dégradations sous l'influence des rayonnement (10)

Il a été vérifié que l'analcite pouvait traiter les eaux polluées en Rb^{2+} (8) et certaines argiles telle que la montmorillonite sont susceptibles de fixer l'uranium dans les liqueurs sulfuriques (10).

VI La mont morillonite

La bentonite derive du non de Fort Benton dans le Wyoming (U.S.A) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile

Le composant mineralogique principal de la bentonite est la mont morillonite qui est un mineral original de Mont morillon.

1- Origine de la mont morillonite

D'après la thèse de G. Millot cité par (1), la mont morillonite caractérise les milieux sedimentaires relativement riches en bases. Particulièrement en magnésium, et de pH légèrement ou nettement alcalin

Elles sont aussi des produits d'alteration des roches eruptives de types acides (pegmatites, granulites, diorites) - certaines cendres volcaniques donnent par altération des mont morillonites. C'est le cas du gisement du Fort Benton. (1)

L'algerie a 2 gisements importants

- l'un a Mannan Boughrara à Maghnia

- l'autre à Mzila à Mostaganem

Celui de Maghnia résulte de l'altération des rhyolites.

2 - Propriétés physiques

C'est un minéral tendre, se laisse couper comme le savon (1)

Elle est friable, très onctueuse au toucher, sa teinte est blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu (MADIROU et KIRK-OTMER cités par (4).

Elle est blanc gris, blanc verdâtre, rose plus ou moins clair ou chamois (1)

C'est un minéral gonflant car l'eau est accessible aux surface internes (2)

Elle présente une teneur en eau toujours plus élevée que les autres argiles et qui atteint 500 % aux fortes hydratations (2)

3 - Propriétés chimiques

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des argiles en général et de la bentonite en particulier, il faut citer l'affinité sorptionnelle des liquides polaires. Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme de la liaison de l'eau avec les argiles (3)

4 - Structure de la mont morillonite

La mont morillonite fait partie de la série dioctahédrique des smectites. Ce groupe est caractérisé par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (1)

Cette disposition qu'on écrit $Te - OC - Te$ ou $2/1$ présente une équidistance de 10 Å.

La couche octaédrique est aluminomagnésienne. La couche tétraédrique est silicique.

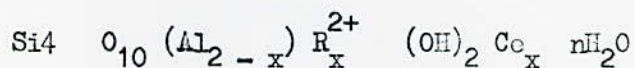
On peut concevoir le feuillet complexe comme un édifice formé par la répartition dans le plan horizontal d'une maille cristalline unitaire dont la formule théorique est la suivante:



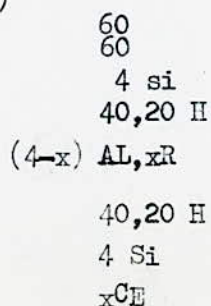
Passant par le centre des octaédres (Hofmann et Coll, Maégréraie E, Marshall C.E, Hendrick S) cités par (4)

Les exposants IV et VI indiquent respectivement les positions à coordination tétraédrique et octaédrique.

En réalité la formule générale pour la demi-maille de la mont morillonite est suivante (1)



La distribution des constituants dans les feuillets se présente de la façon suivante (1)



En réalité, au sein de l'édifice cristallin de la montmorillonite ont lieu des remplacements isomorphiques qui créent des propriétés physico-chimiques très importantes.

Selon Hoffman et ses collaborateurs, Marschall et Hendricks cités par (4) un petit nombre d'ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacé par les ions Mg^{2+} et éventuellement les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} les ions Al^{3+} peuvent être remplacés par les ions Fe^{3+} sans changement de la structure du feuillet.

Par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges positives.

On trouve déjà très nombreuses variétés chimiques de montmorillonite où Al est remplacé par Fe , Mn .

Ces substitutions isomorphes créatrices d'un déficit de charges positives donc d'un excès de charges négatives sont compensées par les cations situés à l'extérieur du feuillet. Soit dans les espaces interlamellaires, soit sur les surfaces externes des cristallites, surfaces basales et latérales.

Plusieurs auteurs disent que pour rétablir la neutralité électrique dans l'édifice cristallin, des cations Na^+ , Ca^{2+} ... se placent dans les intervalles entre les feuillets.

L'attraction des feuillets est alors très faible - Ceux-ci peuvent se séparer au contact de l'eau - les cations deviennent alors mobiles.

5 - Capacité d'échange et hydratation

1 - Capacité d'échange

Le fait que les intervalles entre les feuillets soient accessibles à l'eau, rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les solutions salines mises au contact de l'argile - Les cations compensateurs s'identifient aux cations échangeables et le taux de substitution détermine sa capacité d'échange.

La capacité d'échange peut être due au remplacement d'ions dans la structure et au phénomène de bordure (chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont plus saturées, des éléments de charges opposées viennent rompre ce déséquilibre (1).

Les cations superficiels représentent une part non négligeable de la capacité d'échange. On l'estime à 20 % (4).

D'après Grimm cité par (1) la capacité d'échange cationique de mont morillonite est de 80 à 150 meq/100 g d'argile.

5-2 Hydratation interne ou gonflement

+ Le degré d'hydratation est fonction de l'humidité du milieu ambiant cela donne à la mont morillonite une caractéristique essentielle de posséder entre les feuillets, un certain nombre de couche d'eau si bien que l'équidistance entre 001 = $axoz$ est essentiellement variable (1).

En atmosphère sèche elles peuvent devenir anhydres.

Dans les milieux humides elles sont plus ou moins hydratées et comme l'eau s'étale en couche monomoléculaires à la surface du feuillet on dit qu'on est en présence d'argile hydralée à 1,2,3 ... couches (2).

Les espaces interfoliaires ne sont jamais stables du fait que le degré d'hydratation est plus ou moins important suivant l'humidité du milieu et que d'un autre côté les cations interfoliaires peuvent s'échanger aisément contre d'autres cations du milieu - Il en résulte que les espacements obtenus peuvent être très différents (2).

+ Cette hydratation interne ou gonflement de la mont morillonite permet les réactions entre les ions situés dans les intervalles entre les feuillets et les ions présents dans le milieu dispersif (4).

C'est la nature des cations compensateurs qui détermine le processus de gonflement et par suite la distribution de l'eau au niveau des surfaces des minéraux argileux (2).

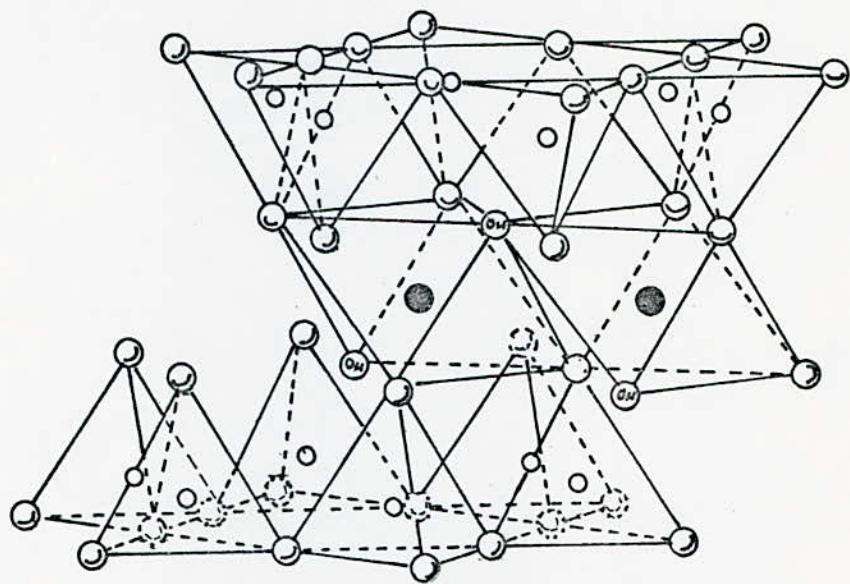
Pour un diamètre uniforme de 2 μ une mont morillonite saturée par différents cations subit une variation de surface externe de 74 à 400, 544 et 800 m^2/g lorsque ces cations sont respectivement Ca^{2+} , K^+ , Na^+ et Li^+ (pedro 1976) cité par (2).

D'après (4) cette différentiation apparaît à la saturation. Alors que dans une humidité relative de 80 % a lieu une hydratation à deux couches aussi bien dans la mont morillonite Na, que dans la mont morillonite Ca.

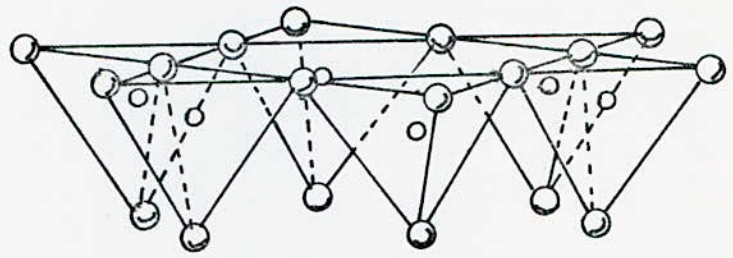
5-3 Hydratation externe ou colloïdalité

La surface externe du paquet de feuillets attire les molécules d'eau qui permettent l'hydratation superficielle des cristaux.

En phase aqueuse, ces cristaux se transforment en micelles hydratées qui assurent à la suspension argileuse une stabilité qui varie avec la nature des molécules présentes dans le milieu dispersif (Munier P, Ruvière A, Jouenne C.A) cités par (4)



xH_2O
cations échangeables



- oxygene
- Hydroxyle
- AL, Fe, Mg
- Si occasionnellement AL

fig 5
Structure de la Montmorillonite

Mécanisme d'activation des montmorillonites d'après C.L Thomas

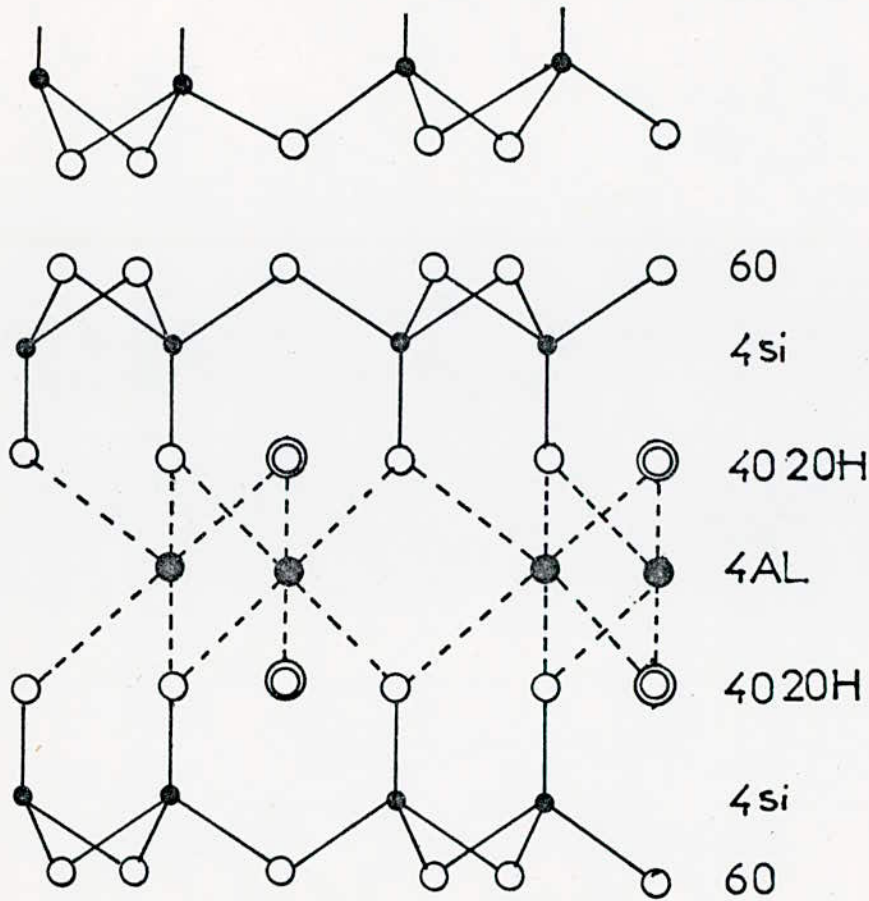


fig 4 : Schéma Structural
proposé par HOFFMAN, ENDELL et WILM

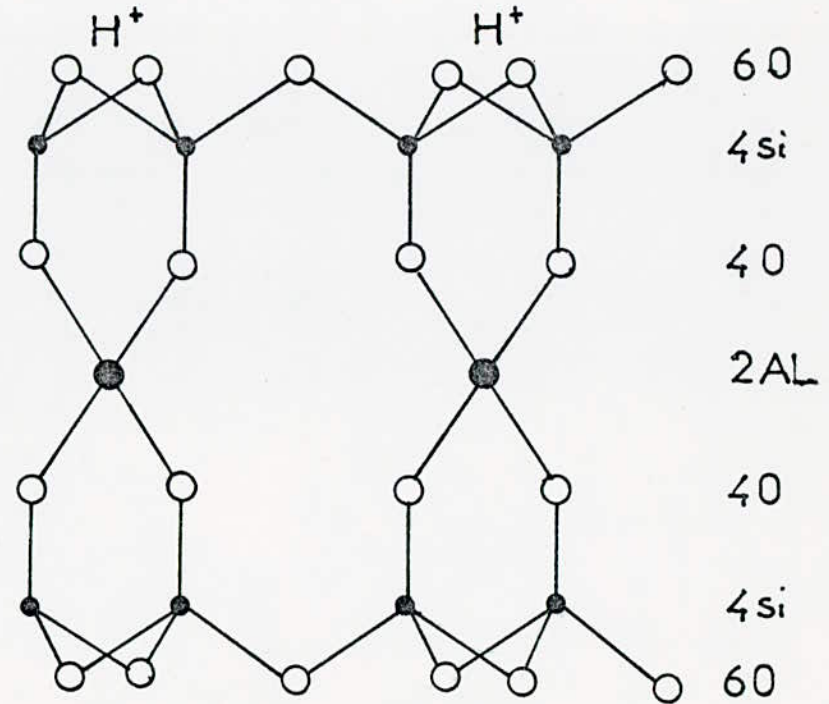
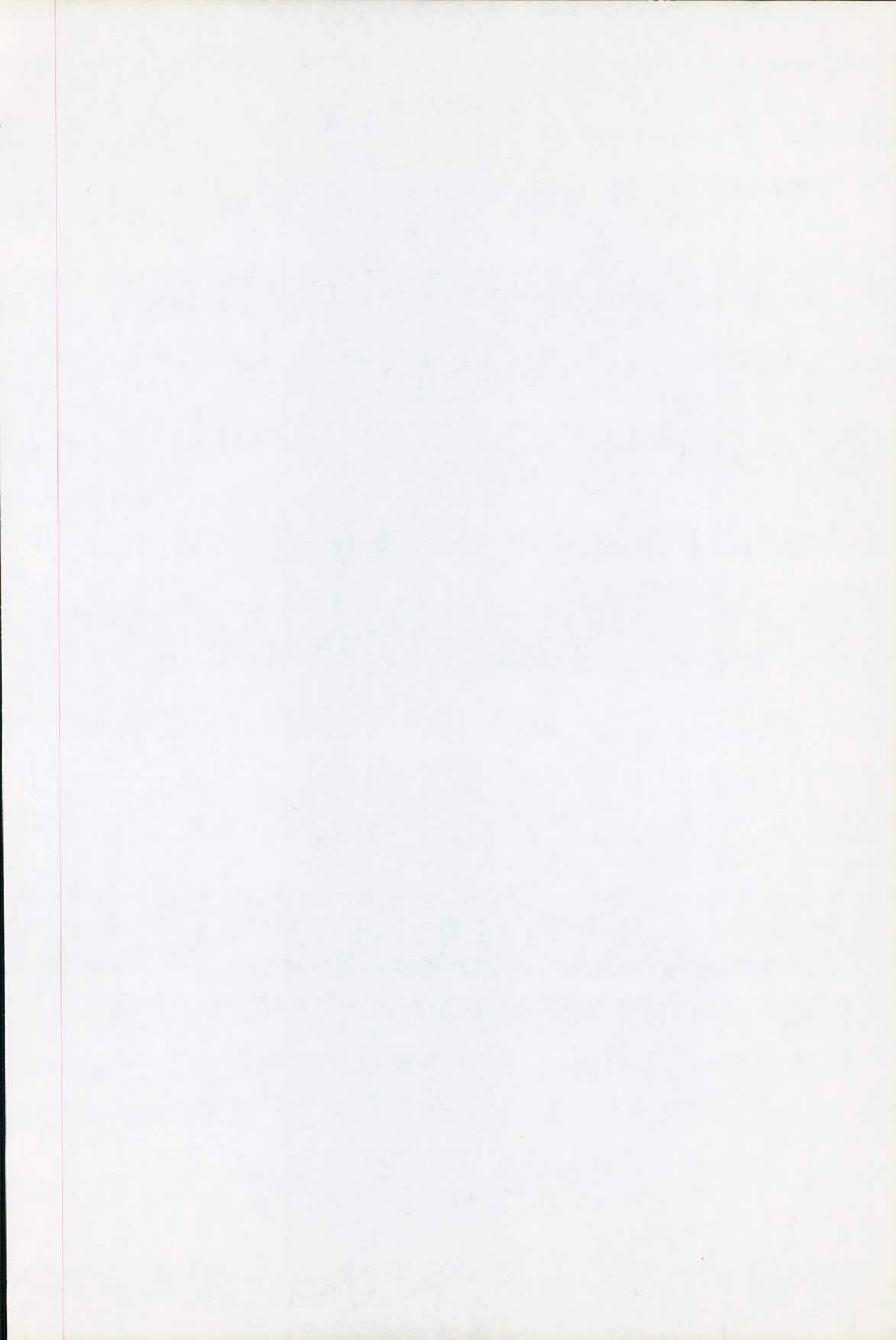


fig 5 : Schéma Structural d'une
cellule élémentaire de montmoril-
lonite après activation acide



CHAPITRE I

METHODE D'ANALYSE DE L'URANIUM

LA COLORIMETRIE

I GENERALITES

La méthode d'analyse de l'Uranium choisie est la spectrophotométrie par absorption de la lumière ou colorimétrie.

C'est une méthode optique dont le principe est le suivant:

- Un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse la solution à analyser.

- De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante .

La méthode est appelée absorptionnètrie ou spectrophotométrie et parfois improprement colorimétrie.

La relation liant le faisceau lumineux, monochromatique d'intensité I_0 à l'entrées de la solution, qui traverse une épaisseur " l " de la solution d'un corps d'absorbant est

$$\log \frac{I_0}{I} = EIC$$

" I_0 " = intensité du faisceau lumineux à l'entrée de la solution

" I " = " " " " à la sortie de la solution

" C " = la concentration du corps absorbant

" E " = coefficient d'extinction molaire

II Principe de dosage

Le dosage de l'uranium se fait, par le dibenzoylméthane

Il y a formation du complexe Uranium dibenzoylméthane qui est extrait par le tétrachlorure de carbone et photométrie à la longueur d'onde de 410 mμ (voir schéma de dosage)

III L'autoanalyseur technicon

Il réalise automatiquement toutes les opérations et les mesures colorimétriques.

Il se compose essentiellement de cinq modules

1- Un échantillonneur comportant les solutions étalons et les échantillons à analyser.

2- Une pompe proportionnante qui permet d'aspirer les divers réactifs ainsi que les échantillons à analyser à l'aide d'une bobine et autres accessoires en verre.

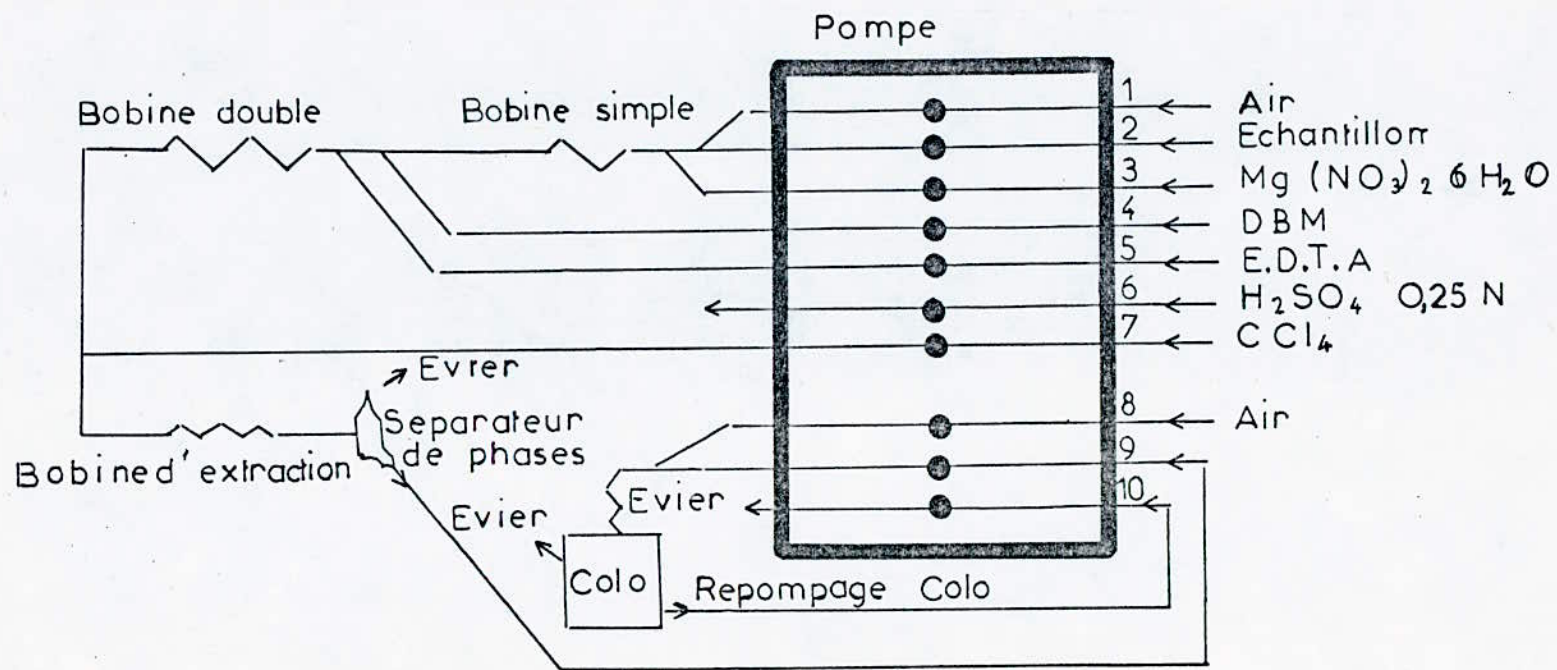
3- Une cassette analytique : les réactifs sont mélangés dans un ordre précis.

4- Un colorimétrie où s'effectue la mesure des étalons et des échantillons.

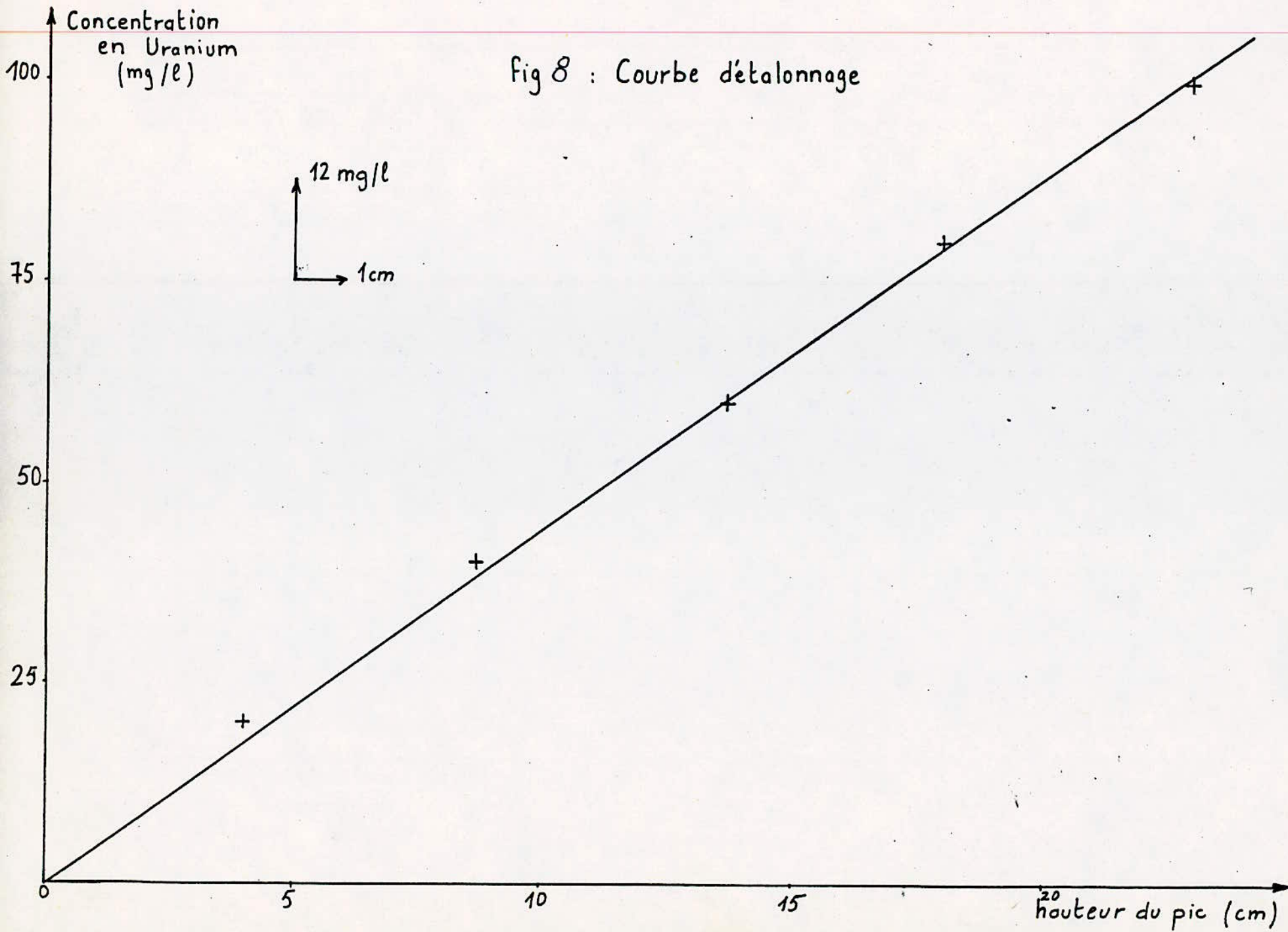
5- Un enregistreur : fournit les résultats qui seront comparés aux étalons.

IV Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est faite pour des concentrations en uranium 20, 40, 60, 80, 100 ppm. Elle est représentée sur la fig.8



Schema de Dosage
fig: 7



CHAPITRE II

PROPRIETES DE LA BENTONITE NATURELLE

I - Proprietes physiques

1- Granulometrie

Pour caractériser la granulometrie de nos échantillons nous avons effectué une classification dont les résultats sont portés sur le tableau (1) et la Figure (9) et qui a donné $d_{50} = 37 \mu m$ et $d_{80} = 82 \mu m$

2- Surface spécifique

La surface spécifique est une mesure de la capacité de l'adsorbant.

Elle est définie comme étant la surface accessible à un adsorbant donné par unité de mesure. Elle est généralement exprimée en m^2/g .

La mesure de la surface spécifique a été faite avec un appareil appelé AREA-Meter ayant pour base de mesure la méthode BET.

Le gaz adsorbé est l'azote - la valeur de la surface spécifique est donné par le tableau (*) de la page 37

3 - Ph

La mesure de pH d'une suspension d'argile dans l'eau se fait pour le rapport $\frac{1}{2}$, soit 1g d'argile pour 2,5 g d'eau. (1)

Elle nous rend compte des ions H_3O^+ présents à l'état dissocié dans la phase aqueuse surnageante - la valeur est portée sur le tableau (*)

4 - densité.

La mesure de la densité a été faite avec un auto pycnomètre qui a pour principe l'adsorption de l'hélium par la surface de la échantillon d'argile pour la détermination de son volume. La masse de l'échantillon étant connue, et transmise à l'appareil qui va afficher directement la valeur de la densité la valeur est portée sur le tableau (*)

2- Composition chimique

D'analyse nous donnant la composition chimique de notre bentonite a été fait au laboratoire du "B.R.G.M" (France) les résultats obtenus sur les

échantillons transmis sont représentés sur le tableau ci-dessous.

Composé	% composé
SiO ₂	56,40
Al ₂ O ₃	21,75
K ₂ O	2,06
MgO	1,91
Fe ₂ O ₃	1,50
Na ₂ O	1,25
P ₂ O ₅	0,40
CaO	0,36
TiO ₂	0,03
P F	14,30

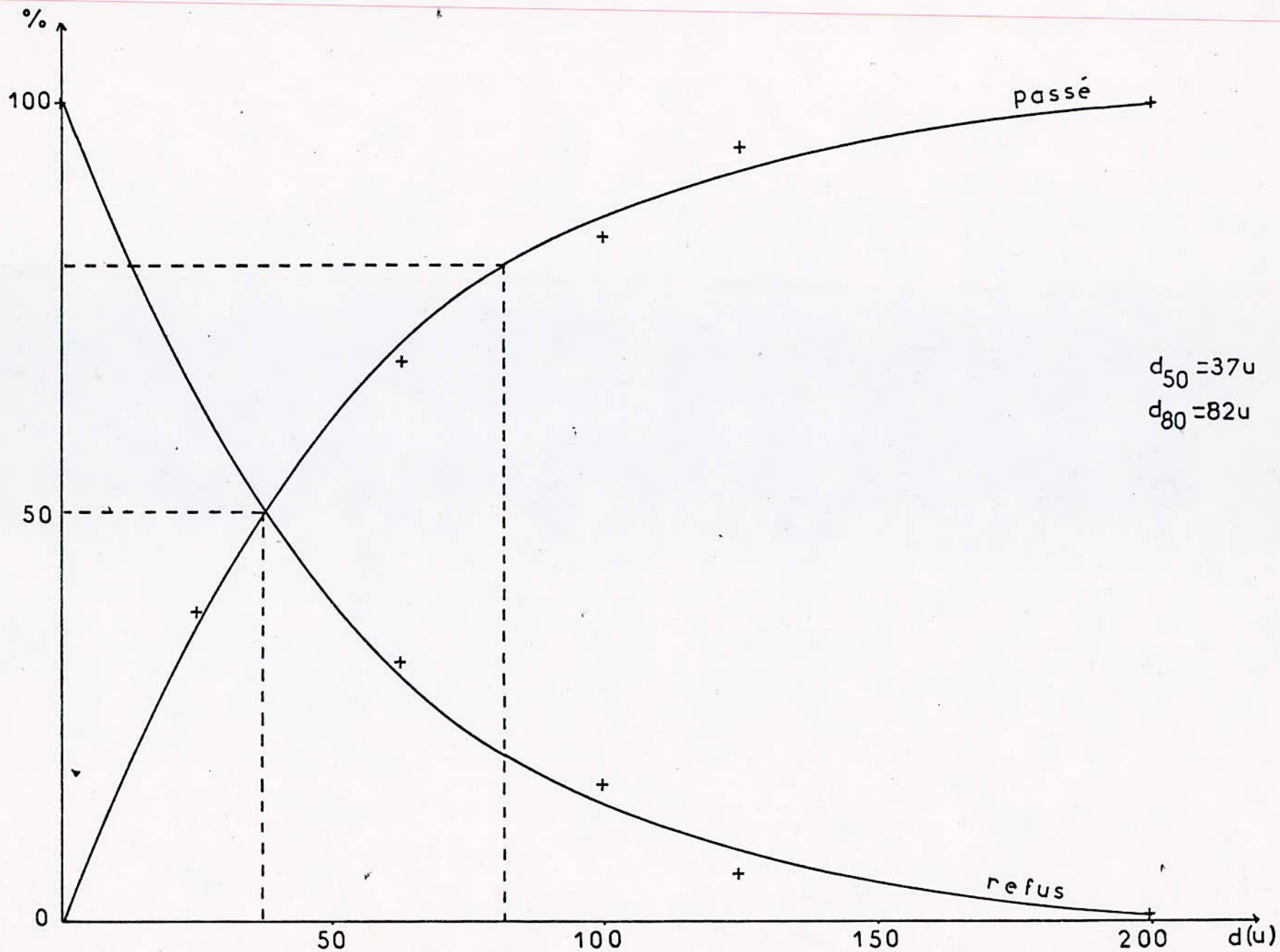
Certains auteurs présentent le rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ comme étant l'indice

caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 3,5 (4) pour notre bentonite nous remarquerons que ce rapport est de $\frac{\text{Si O}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,59$

Ce qui nous permet d'affirmer d'hors et déjà que nous avons à faire à une argile du type montmorillonité? Ce résultat sera confirmé par la composition structurale.

Le pourcentage élevé d'alumine (% Al 203 = 21,75) nous permet de classer notre bentonite comme étant alumineuse.

D'autre part, à la vue du tableau ci-dessus, nous pouvons dire que les cations susceptibles d'être échangés sont K, Mg, Na, Ca, Al (1,3,4,8).



Pourcentages ponderaux et cumulés à travers divers tamis - fig:

Diametre (μ)	Masse (g)	Refus (g)	Refus (%)	Passé (g)	Passé (g)
200	0,5414	0,5414	0,20	263,29	99,79
125	14,3314	14,8728	5,64	248,9587	94,36
100	28,6060	43,4788	16,48	220,3527	83,52
63	39,8173	83,2961	31,57	180,5354	68,43
25	80,8240	164,1201	62,21	99,7114	37,79
0	99,7114	263,8315	100	0	0

Tableau
Poucentages ponderaux et cumulés à travers divers tamis

Caracteristiques physiques de la bentonite naturelle (Rousselle)

Caractère	Valeur	Unité
Surface spécifique	85,30	m ² /g
Surface spécifique pleine	4065,9587	cm ² /g
Densité	2,6	g/cm ³
Densité de la bentonite gorgée d'eau	1,17	g/cm ³
PH	7,73	ml
Colloïdalité	48	ml
Indice d'absorption	230	mg/g

3- Composition structurale

La composition structurale de notre bentonite a été faite par des travaux antérieurs (5). Elle a été donnée par analyse aux rayons X. Elle permet de vérifier l'appartenance de l'échantillon à la famille des argiles montmorillonitiques.

Minéraux argileux		Minéraux non argileux		
Montmorillonite %	illite %	Quartz %	Dolomite %	Calcite %
100		Traces		

Il a été vérifié donc que notre argile est constituée uniquement de montmorillonite donc c'est bien une bentonite. Elle contient des impuretés sous forme de quartz.

CHAPITRE III

Activation de la Bentonite

Par des travaux antérieurs, il a été montré que la capacité sorptionnelle des sorbants naturels et des Bentonites en particulier pouvant être améliorée en leur faisant subir des traitements physiques (chauffage...) ou chimiques (acides).

On étudiera donc les deux activations afin de comparer les capacités de fixation des Bentonites activées Thermiquement et chimiquement avec celle d'une Bentonite naturelle.

Avant d'exposer nos résultats, on donnera plusieurs hypothèses concernant le mécanisme d'activation, trouvées dans la littérature.

1. étude de l'activation

Ch. L. Thomas et ses collaborateurs cités par Bendjara (3) ont expliqué l'amélioration de la capacité sorptionnelle des Bentonites activées chimiquement en se basant sur la formule structurale proposée par Hoffman, Endell et Wiln.

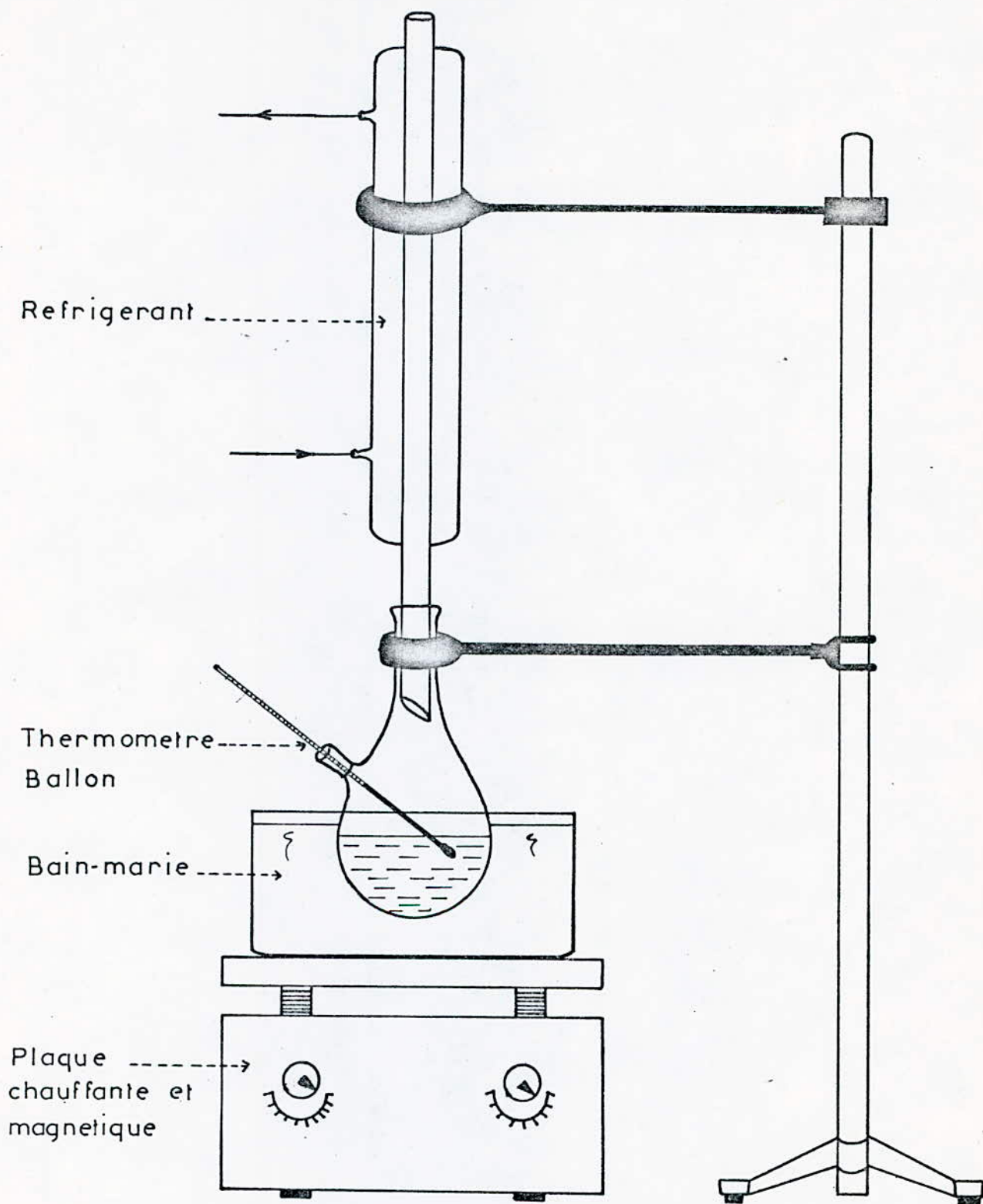
" Cette amélioration serait due essentiellement à la formation des Bentonites H^+ qui résulteraient de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée par quatre atomes d'aluminium. L'enlèvement de 2 atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'orientation du tétraèdre de la structure élémentaire, avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ situé dans l'espace interfoliaire qui confère le caractère acide aux argiles activées et du quel dépend l'amélioration du pouvoir décolorant, ce mécanisme est représenté sur la Figure (6').

D'après l'étude faite par Madame Bendjana (4) sur la Bentonite, il a été constaté en analysant la composition chimique d'une argile naturelle et d'une argile activée chimiquement qu'il y a élimination des métaux alcalins et alcalino-terreux, du fer et de l'Aluminium. Ceci est expliqué par Grim cité par Bendjana (4) qu'il y a substitution des cations échangeables ainsi que des cations en position octaédriques par les protons H^+ .

2. Activation de notre Bentonite

On a activé notre Bentonite avec H_2SO_4 car c'est la méthode la plus répandue.

Des travaux antérieurs nous ont guidés sur le choix des conditions d'activations (4).



APPAREIL D'ACTIVATION ACIDE

fig: 10

La Bentonite et la solution d'acide à la concentration choisie sont mis dans un ballon muni d'un réfrigérant. On effectue un chauffage au bain-marie pendant trois heures en maintenant la température du mélange à 96-98°C et une agitation constante le temps est mesuré à partir du moment où notre suspension atteint la température désirée.

Le volume de la solution d'acide a été calculé d'après le rapport

$$\frac{\text{H}_2 \text{SO}_4 \text{ à } 100 \% (\text{g})}{\text{Bentonite sèche (g)}} = 50 \%$$

Ce rapport a été choisi car il a donné les meilleurs résultats au cours des études antérieures (4).

La Bentonite ainsi activé est filtrée sous vide puis lavée à l'eau afin d'enlever l'excès d'acide et d'ions sulfates. On arrête le lavage lorsque le filtrat ne contient plus d'ions SO_4 , et ceci est vérifié par l'addition de Ba Cl_2 . La Bentonite séchée à 100°C puis broyée et tamisée.

3. étude de l'activation Thermique

Le choix de température d'activation a été fait après analyse de la courbe de l'analyse Thermique différentielle qui est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière.

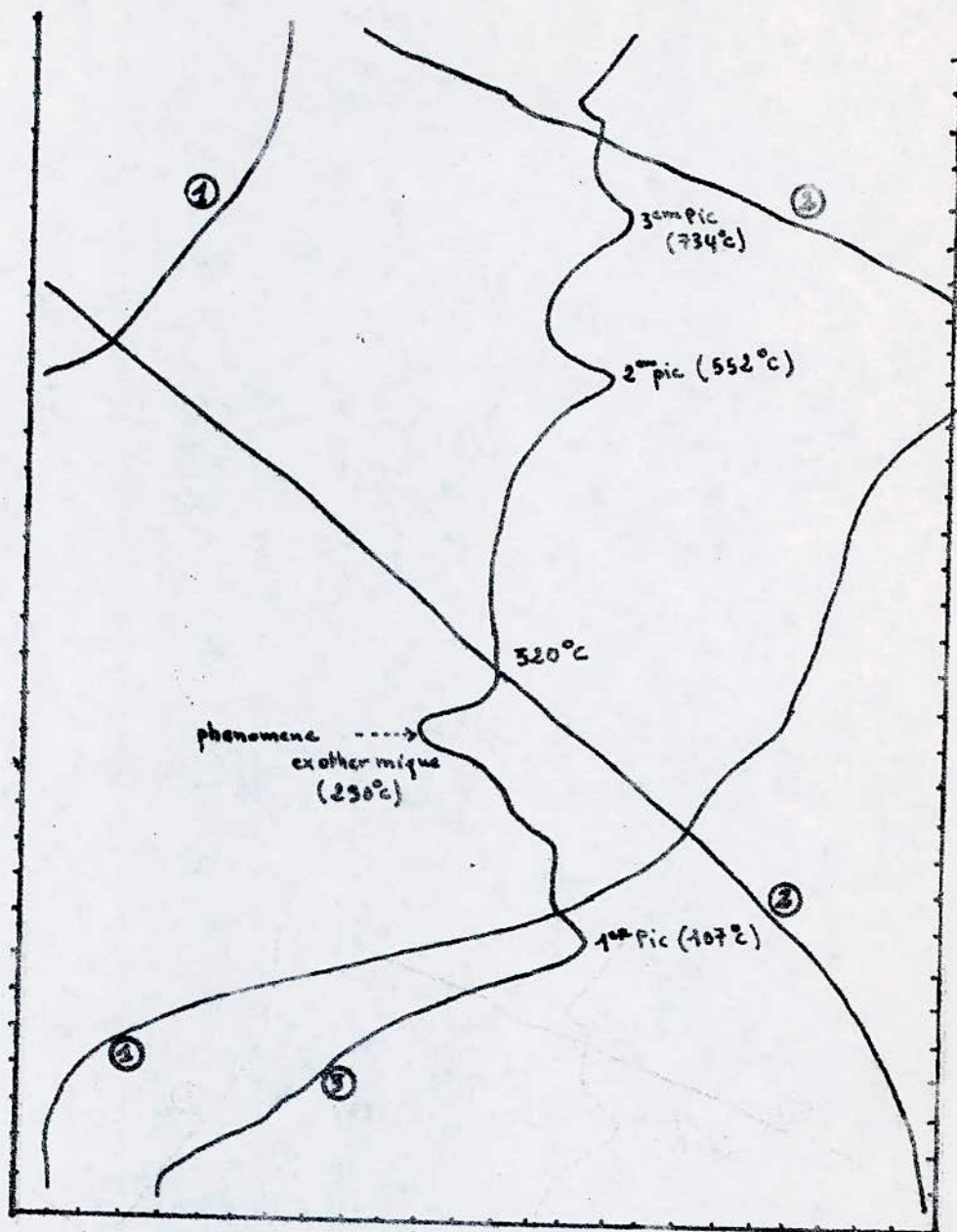
La mont morillonite en général est caractérisée par trois effets endothermiques (Jouenne, Nadirov cités par (3)).

Le premier très intense entre 100 et 220°C correspond au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau zéolithique (eau interfoliaire)

Le deuxième moins intense entre 600 et 760°C est en rapport avec le département de l'eau de constitution :

Le troisième enfin entre 800 et 900°C correspond à la destruction du réseau cristallin.

Le changement du pouvoir sorptionnel en fonction de la température pourra donc être expliqué par le caractère des liaisons de l'eau évaporée qui pourraient être des forces physiques (eau d'absorption) ou par des forces de liaisons chimiques (eau de constitution) comme mentionné par la littérature (3)



ANALYSE THERMIQUE D'UN ECHANTILLON
D'ARGILE DE MASSE 131,5g

- ① perte en eau
- ② temperature
- ③ A.T.D

Fig 11

Certains auteurs pensent que le changement du pouvoir décolorant des Bentonites activées, thermiquement et dû à la libération des surfaces actives, occupées par l'eau d'absorption (3).

L'activation Thermique entraîne la transformation de la nature de la surface avec apparition de nouveaux cations H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} (4).

4- activation Thermique de notre Bentonite à 320°C

L'analyse Thermique différentielle de notre Bentonite présente trois effets endo-thermiques caractérisés par trois pics :

- le premier pic à 107°C correspondrait au départ de l'eau d'hydratation. La perte en eau est très importante elle est représentée par la courbe (2)
- Le deuxième pic à 552°C correspondrait au départ de l'eau de constitution
- Le troisième pic à 734°C correspondrait donc à la destruction du réseau cristallin

On aurait voulu étudier la capacité de fixation de notre Bentonite à la fin de chaque phénomène.

Par manque de temps on s'est intéressé à la température de 320°C car cette dernière représente la fin d'un phénomène exo-Thermique comme le montre la courbe ATD Fig. Ce phénomène n'a pu être identifié dans la littérature de spécialité. Nous remarquons que ce phénomène s'accompagne d'une diminution de poids.

On a activé notre Bentonite dans une étuve à 320°C pendant 6 heures.

CHAPITRE IV

IV étude de la fixation de l'Uranium par la Bentonite

I - Méthologie

Avant d'exposer nos résultats, nous donnerons un aperçu sur notre méthodologie de travail.

1. Conditionnement des échantillons d'argile

Après séchage et broyage, la bentonite est remise à nouveau à sécher pour éviter le colmatage des tamis puis elle sera tamisée.

La quantité de bentonite qui est passée à travers le tamis de diamètre 10 μ est récupérée pour nos expériences et elle est remise à nouveau dans l'étude à sécher à 80°C afin qu'elle n'absorbe pas d'eau.

2. Préparation des solutions de sulfate d'uranyle

Le sulfate d'uranyle $UO_2 SO_4 \cdot 3,5 H_2O$ se présente sous forme de cristaux jaunes.

Les solutions sont préparées dans des fioles de 2 l pour minimiser les erreurs de pesée assez faibles (50 - 90 - 180 ng/l) de sulfate d'uranyle est très soluble dans l'eau et donc ne pose aucun problème de solubilisation.

3. Description d'une opération

Une quantité de bentonite est pesée dans un verre de montre puis versée soigneusement dans un becher contenant la solution de sulfate d'uranyle de volume V et de concentration C_0 connue. Le mélange bentonite solution contaminée est soumis à une agitation magnétique pendant un temps (temps de contact).

Après cette opération, le mélange est séparé par filtration sous vide

Le filtrat récupéré est ensuite analysé pour en déterminer la concentration résiduelle en Uranium. La méthode d'analyse est exposée au chapitre I.

II - Détermination de la capacité de fixation de la bentonite naturelle.

La nécessité de connaître, à l'équilibre, de l'échange, combien d'ions peuvent être fixés et éventuellement quels sont les ions elus par l'échangeur, nous oblige à déterminer le temps de contact exigé pour atteindre cet équilibre.

1. Étude de la cinétique

On étudiera la cinétique en fixant les conditions opératoires à priori.

On utilise une solution de sulfate d'uranyle à 50 ng/l soit 27,74 mg/l

d'uranium, le ph fixé est celui de cette solution soit 6,42 et un rapport solide liquide égal à $\frac{12}{100}$, à la température ambiante de 18°C

Le rapport solide / liquide a été fixé arbitrairement car on n'a aucune référence bibliographique sur le comportement de la bentonite pour la fixation de l'uranium.

En premier lieu, 6 échantillons contenant une masse de 12g de bentonite et 100 ml de solution de sulfate d'uranyle, soit une concentration de 27,74 mg/l d'U, sont soumis à des temps de contact différents variant de 30mn à 180mn. Une fois filtrés et analysés, aucun filtrat ne présentait d'uranium.

Une fixation complète est accomplie donc en moins de 30 mn. Une masse de 12 g de bentonite constitue un nombre de sites trop important par rapport à la concentration introduite par conséquent on a essayé de voir d'allure de la cinétique pour une masse plus petite.

L'expérience a été refaite exactement mais avec une masse de bentonite de 2g.

Cette fois-ci l'analyse des filtrats nous a montré que la fixation est complète au bout de 90 mn, cependant, au bout de 30mn, 78% de l'uranium a été fixé. L'évolution de l'équilibre n'étant toujours pas défini, cette fois-ci on n'a pas diminué la masse de bentonite en deçà de 2 g pour éviter les erreurs de pesée, mais, par contre, on a diminué le temps de contact les conditions opératoires étant les mêmes que précédemment soient une masse de bentonite de 2g dans un volume de solution de 100 ml à une concentration de 27,74 mg/l d'U les résultats d'analyses sont consignés dans le tableau ci-dessous.

! Temps d'agitation mn	! 10	! 20	! 30	! 40	! 50	! 60	!
! Concentration d'U dans ! le filtrat mg/l	! 2	! 1,2	! 1	! 1	! 0,5	! 0,5	!
! % d'élimination	! 92,79	! 95,67	! 96,39	! 96,39	! 98,2	! 98,2	!

Tableau 2

temps de fixation (mn)	10	20	30	40	50	60	90	120
U non fixé (mg/l)	7,1	5,9	5,5	3,25	2,65	3,6	1,82	1,75
% d'U fixé	74,4	78,73	80,17	88,28	90,45	87,02	93,44	93,69
masse d'U fixé (mg)	4,13	4,37	4,45	4,90	5,02	4,83	5,18	5,20
masse d'U non fixé (mg)	1,42	1,18	1,1	0,65	0,53	0,72	0,36	0,35

$C_0 = 27,74 \text{ mg/l} - V = 200 \text{ ml} - m = 2 \text{ g}$

Tableau

Temps de fixation (mn)	10	20	30	40	50	60	90	120
U non fixé (mg/l)	3,6	3,6	3,2	4	2,8	1,6	0,8	0,4
% d'U fixé	92,8	92,8	93,6	92	94,4	96,8	98,4	99,2
masse d'U fixé (mg)	9,28	9,28	9,36	9,2	9,44	9,68	9,84	9,92
masse d'U non fixé (mg)	0,72	0,72	0,64	0,8	0,56	0,32	0,16	0,08

$C_0 = 50 \text{ mg/l} - V = 200 \text{ ml} - m = 2 \text{ g}$

Tableau

Temps de fixation (mn)	10	20	30	40	50	60	90	120
U non fixé (mg/l)	43	34	32,4	36,4	33,6	32,4		33,6
% d'U fixé	57	66	67,6	63,6	66,4	67,6	60,8	66,4
masse d'U fixé (mg)	11,4	13,2	13,52	12,72	13,28	13,52	12,16	13,28
masse d'U non fixé (mg)	8,6	6,8	6,48	7,28	6,72	6,48	7,84	6,72

$C_0 = 100 \text{ mg/l} - V = 200 \text{ ml} - m = 2 \text{ g}$

fig () : Cinétique d'échange de la bentonite naturelle

$V = 200 \text{ ml}$ - $t = 2 \text{ heures}$ - $m = 2 \text{ g}$

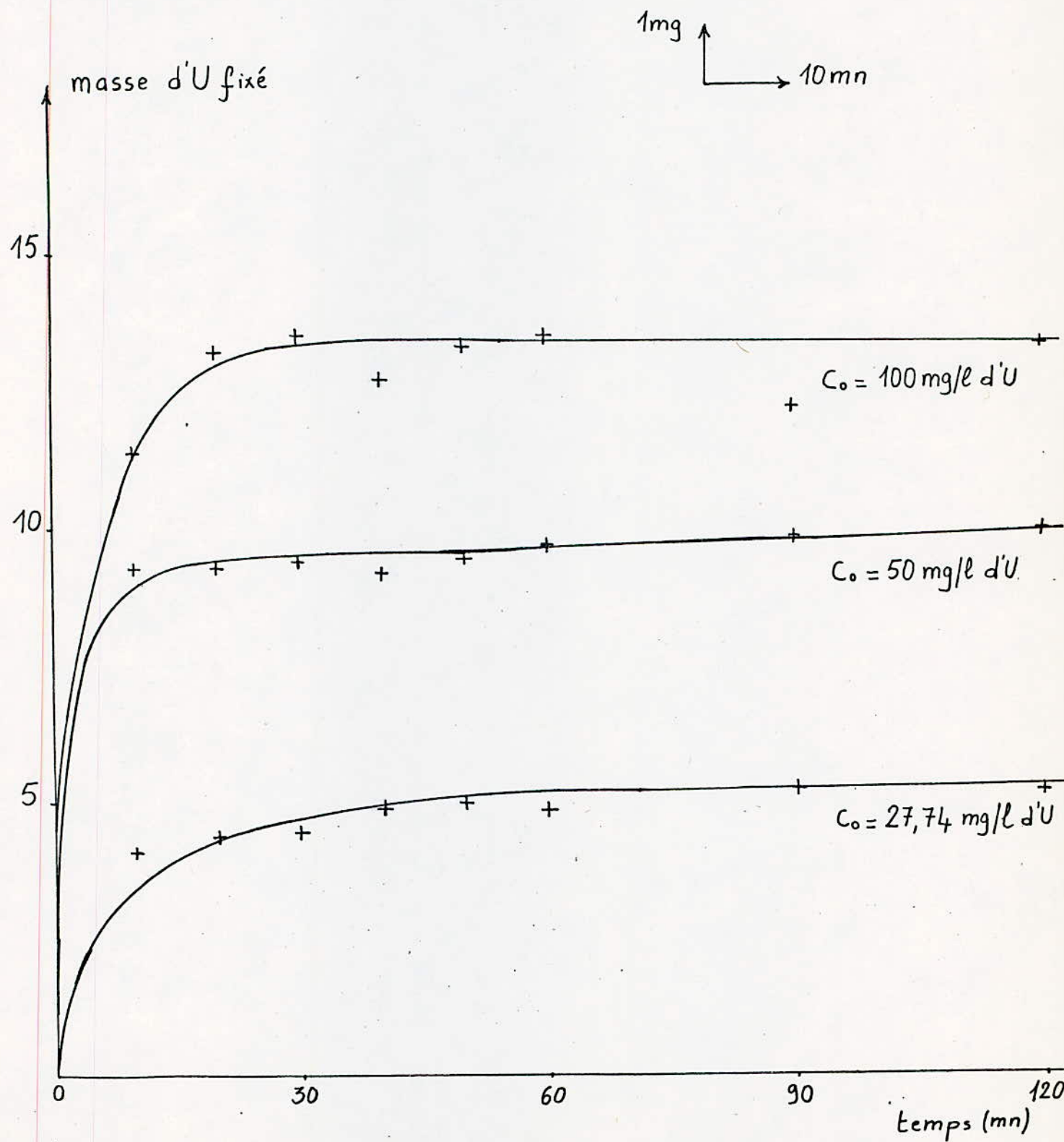


Fig 11

Fig : Cinetique de fixation de l'U par la bentonite naturelle

$V = 200 \text{ ml}$ - $t = 2 \text{ heures}$ - $m = 2 \text{ g}$

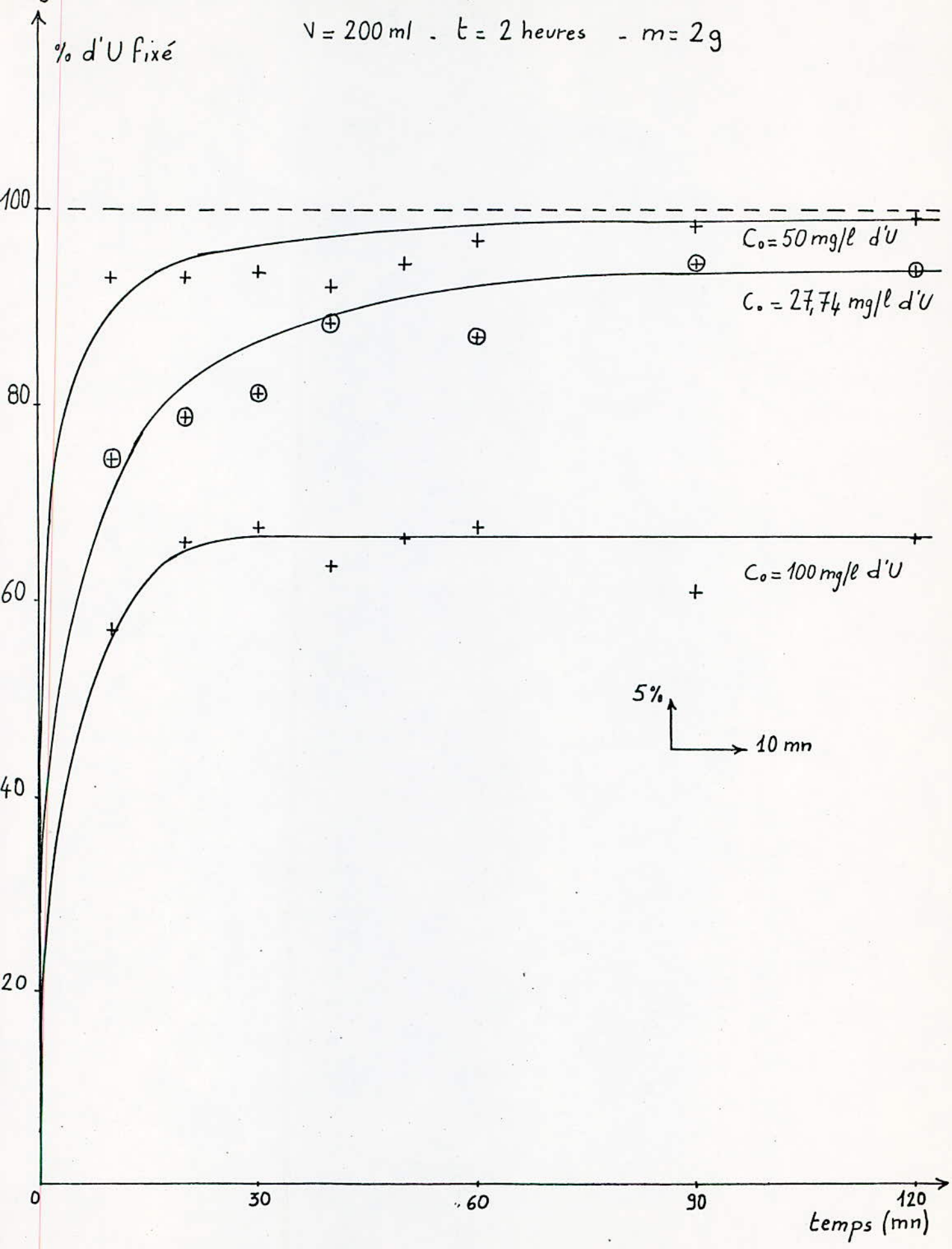


Fig 12

temps de Fixation (mn)		10	20	30	40	50	60	90	120
masse d'U Fixé masse de bentonite naturelle	$C_0 = 27,74$ mg/l d'U	0,2065	0,2185	0,2225	0,2450	0,2510	0,2415	0,2590	0,2600
	$C_0 = 50$ mg/l d'U	0,4640	0,4640	0,4680	0,4600	0,4720	0,4840	0,4920	0,4960
	$C_0 = 100$ mg/l d'U	0,570	0,660	0,676	0,636	0,664	0,676	0,608	0,664

Cinétique de Fixation de l'Uranium par la bentonite naturelle

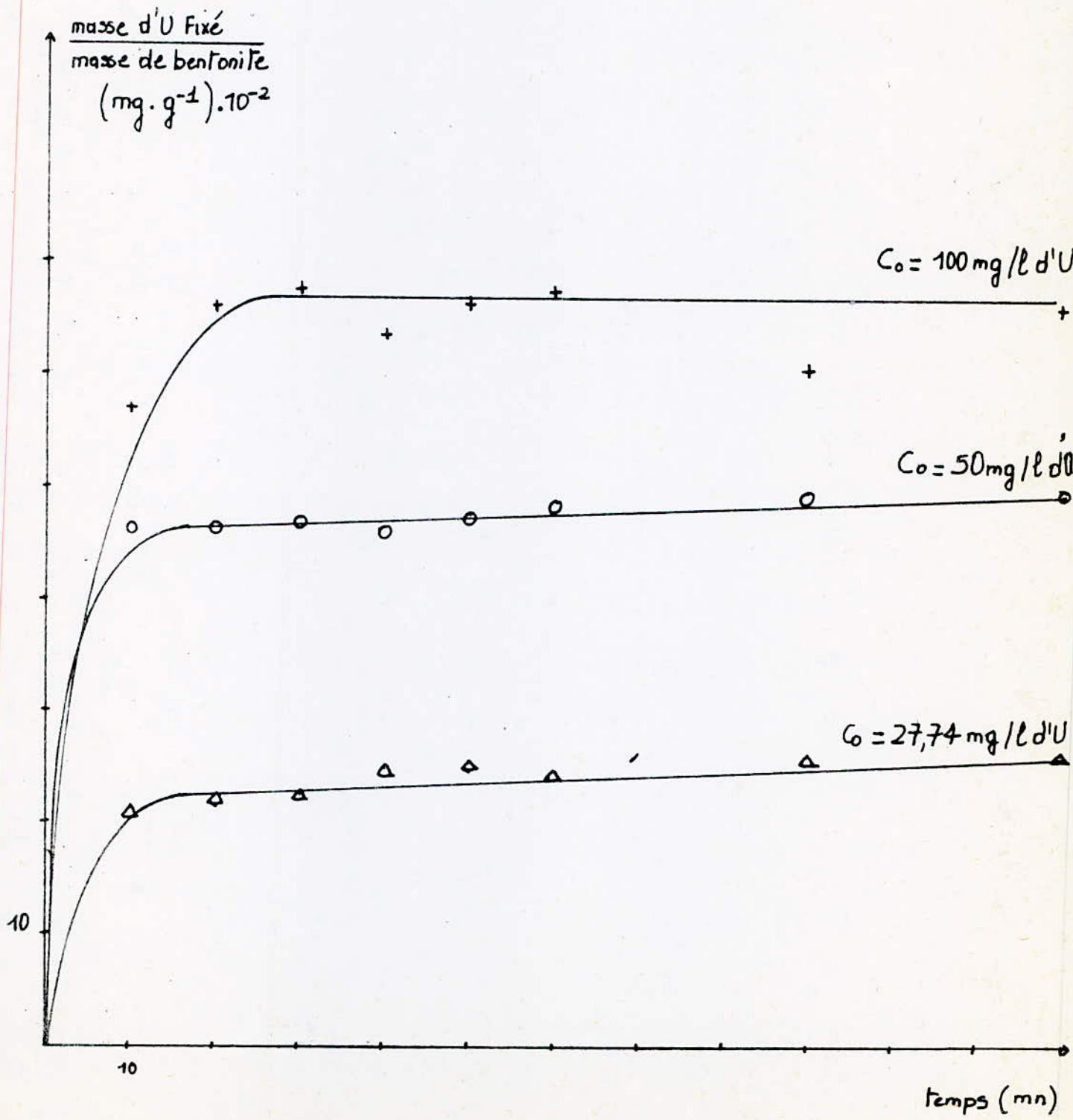
$$V = 200 \text{ ml} \quad t = 2 \text{ heures} \quad m = 2 \text{ g}$$

tableau 5

Cinétique de Fixation de l'U par la bentonite naturelle

$V = 200 \text{ ml}$; $t = 2 \text{ h}$; $m = 2 \text{ g}$.

Fig 13.



- 78,73 % d'U ont été fixés soit 4,37 ng d'U pour $c_0 = 27,74 \text{ ng/l d'U}$
- 92,8 % d'U ont été fixés soit 9,28 ng d'U pour $c_0 = 50 \text{ ng/l d'U}$
- 66 % d'U ont été fixés soit 13,2 ng d'U pour $c_0 = 100 \text{ ng/l d'U}$

Nous remarquerons que la quantité d'Uranium fixé augmente avec la concentration initiale. Ce résultat est très important dans le cas d'un schéma de traitement en plusieurs étages, comportant un mélange suivi d'une séparation de phase un processus où les deux phases circuleraient en sens inverses serait plus efficace.

La vitesse d'échange est aussi relativement très grande donc notre argile a une grande affinité envers l'espèce uranyle fixée. Il semblerait que les phénomènes de diffusion dans le liquide et à l'interface liquide - solide (échangeur) ne sont pas limitatifs de l'échange.

+ entre $t = 20 \text{ mn}$ et $t = 120 \text{ mn}$.

- 14,96 % d'U ont été fixés soit 0,83 ng d'U pour $c_0 = 27,74 \text{ ng/l d'U}$
- 6,4 % d'U ont été fixés soit 0,64 ng d'U pour $c_0 = 50 \text{ ng/l d'U}$
- 0,4 % d'U ont été fixés soit 0,08 ng d'U pour $c_0 = 100 \text{ ng/l d'U}$.

Après la phase exponentielle de fixation, nous constatons un ralentissement du processus de l'échange - cette phase est atteinte plus vite par les solutions concentrées, celles-ci semblent permettre donc une cinétique de fixation plus rapide que les solutions à faible concentration.

La masse d'Uranium fixée augmente lorsque la concentration de la solution initiale augmente.

L'équilibre dépend du temps contact et change avec la concentration.

Le temps de contact nécessaire pour attendre l'équilibre est autour de 90 mn nous remarquons cependant que environ 80 % de l'Uranium est fixé au bout de 20 mn. Pour le calcul de la capacité d'échange et pour une meilleure assurance de l'obtention de l'équilibre. Le temps de contact a été fixé à 3 Heures.

3- étude de la réaction de fixation.

Le temps de contact étant établi, on s'est intéressé à la masse de bentonite qui pouvait fixer tout l'Uranium d'une solution donnée. Pour ce faire.

masse de bentonite (g)	0,3	0,5	1	1,2	1,5	2	3	4	5	6	7	8	10	13	16
masse d'U fixé (mg)	12,3	19,3	26,5	25,8	28	31,8	38,3	40,7	44,8	44,3	46,3	47,7	50	50	50
% d'U fixé	24,6	38,6	53	51,6	56	63,6	76,6	81,4	89,6	88,6	92,6	94,4	100	100	100

TABLEAU 5

CAPACITE DE FIXATION DE L'U PAR LA BENTONITE NATURELLE

$V = 1000 \text{ ml}$ - $C_0 = 50 \text{ mg/l d'U}$ - $t = 3 \text{ heures}$.

masse de bentonite en g.	0,3	0,5	1	1,2	1,5	2	4	8	15
masse d'U fixé en mg	15	17,8	32,5	31	40	42,2	71,3	83	93
% d'U fixé	15	17,8	32,5	31	40	42,2	71,3	83	93

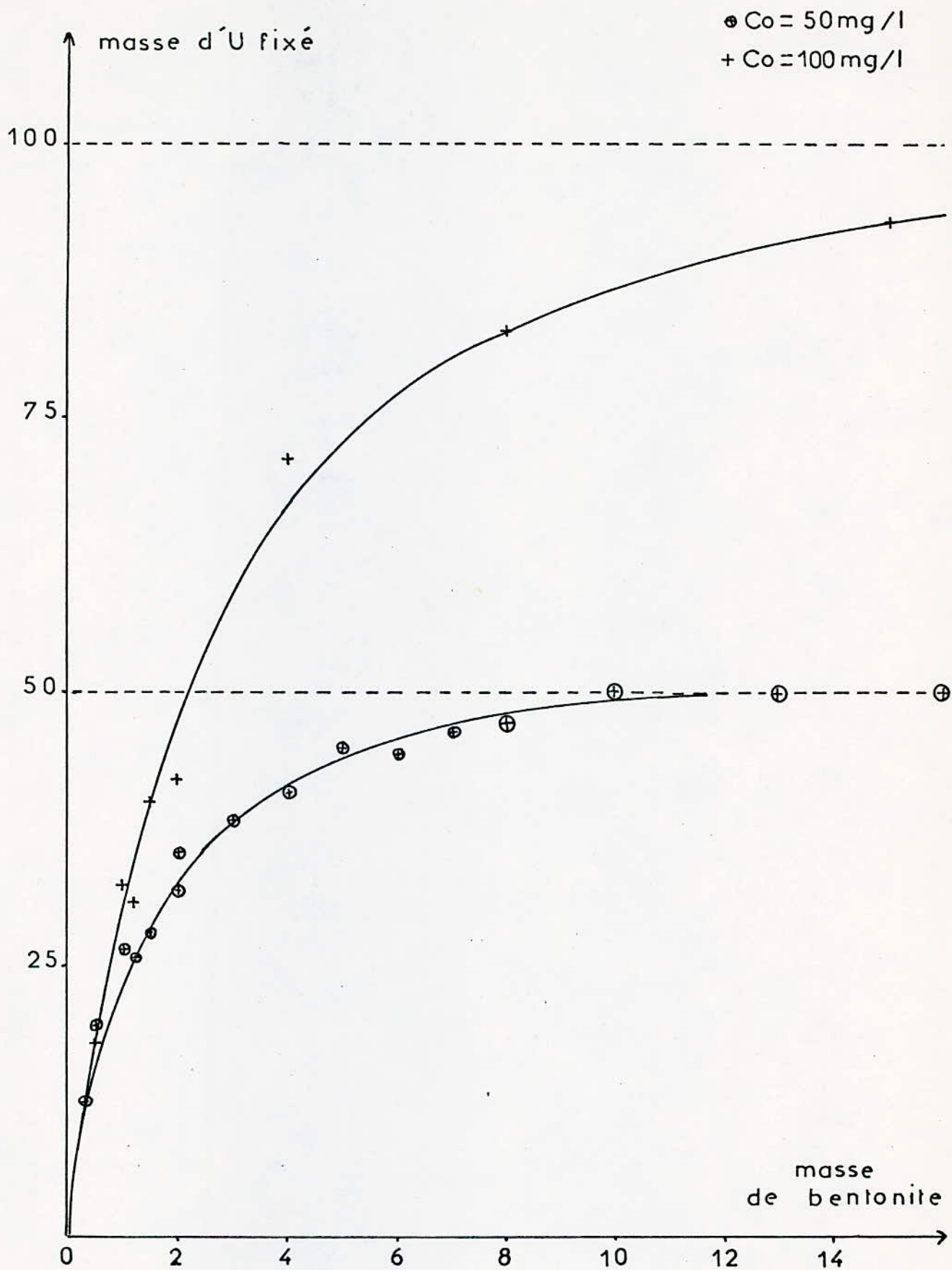
TABLEAU 7

CAPACITE DE FIXATION DE L'U PAR LA BENTONITE NATURELLE
(V=1000 ml ; Co = 100 mg/l d'U ; t= 3 heures)

masse de bentonite (g)	2	3	4	5	6	7	8	15
masse d'U fixé en mg	51	63	74,6	88,6	87,4	91	93,2	100
% d'U fixé	51	63	74,6	88,6	87,4	91	93,2	100

TABLEAU 11

CAPACITE DE FIXATION DE L'U PAR LA BENTONIT ACTIVEE THERMIOUEMENT A 320°C
(V=1000 ml Co = 100 mg/l d'U ; t= 3 heures)



CAPACITE DE FIXATION DE L'U PAR LA BENTONITE
 NATURELLE. ($v = 10001$ - $t = 3$ heures)

Fig 14

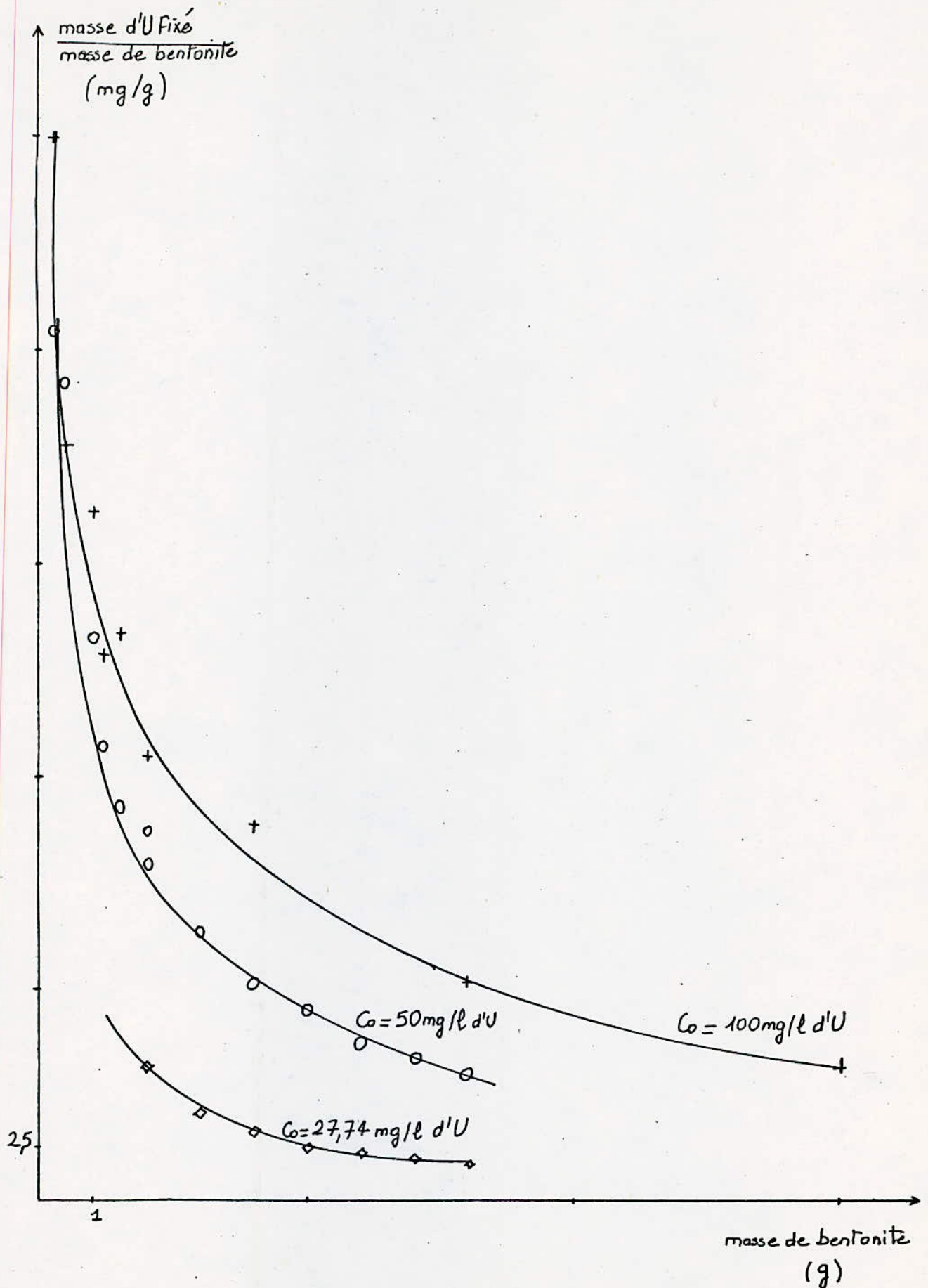


Fig Fixation de l'Uranium par la bentonite naturelle

Des masses différentes de bentonite sont mises en contact sous agitations pendant 3 heures avec des solutions de sulfate d'Uranyle d'un litre de volume.

Deux concentrations ont été utilisées 50 mg/l d'U et 100 mg/l d'U
la méthodologie de travail est exposée au paragraphe III. 1.

Les résultats d'analyse sont portés sur les tableaux (6), (7) et les fig (14), (15), (16).

Interpretation des résultats:

Nous soulignons un résultat déjà mentionné précédemment à raison que la masse d'U fixé, augmente en fonction de la concentration initiale, cette différence de masse d'U fixé en fonction de la concentration initiale est plus marquée lorsque la masse de bentonite augmente.

El effet elle est de 15 mg d'U lorsque la masse de bentonite est de 2g alors qu'elle est de 35 mg d'U lorsque la masse de bentonite est de 8 g, lorsque la concentration augmente, les phénomènes de diffusion ne limiteraient pas les phénomènes d'échange.

On remarque aussi que la quantité de l'U fixé augmente en fonction de la masse de bentonite, ceci est dû à l'augmentation de la disponibilité des sites d'échange.

4- Détermination de la capacité de fixation de la bentonite

Le phénomène d'échange d'ions est avant tout un phénomène d'adsorption
L'allure des isothermes obtenues nous montre que cette adsorption obéit à la loi de Freundlich obéissent à la loi $x/n = K C^n$

x = quantité adsorbée

n = masse de l'adsorbant

c = concentration de la solution à l'équilibre

à l'aide de cette loi on va déterminer la capacité d'adsorption donc l'échange de notre bentonite en traçant la droite voir Fig 16

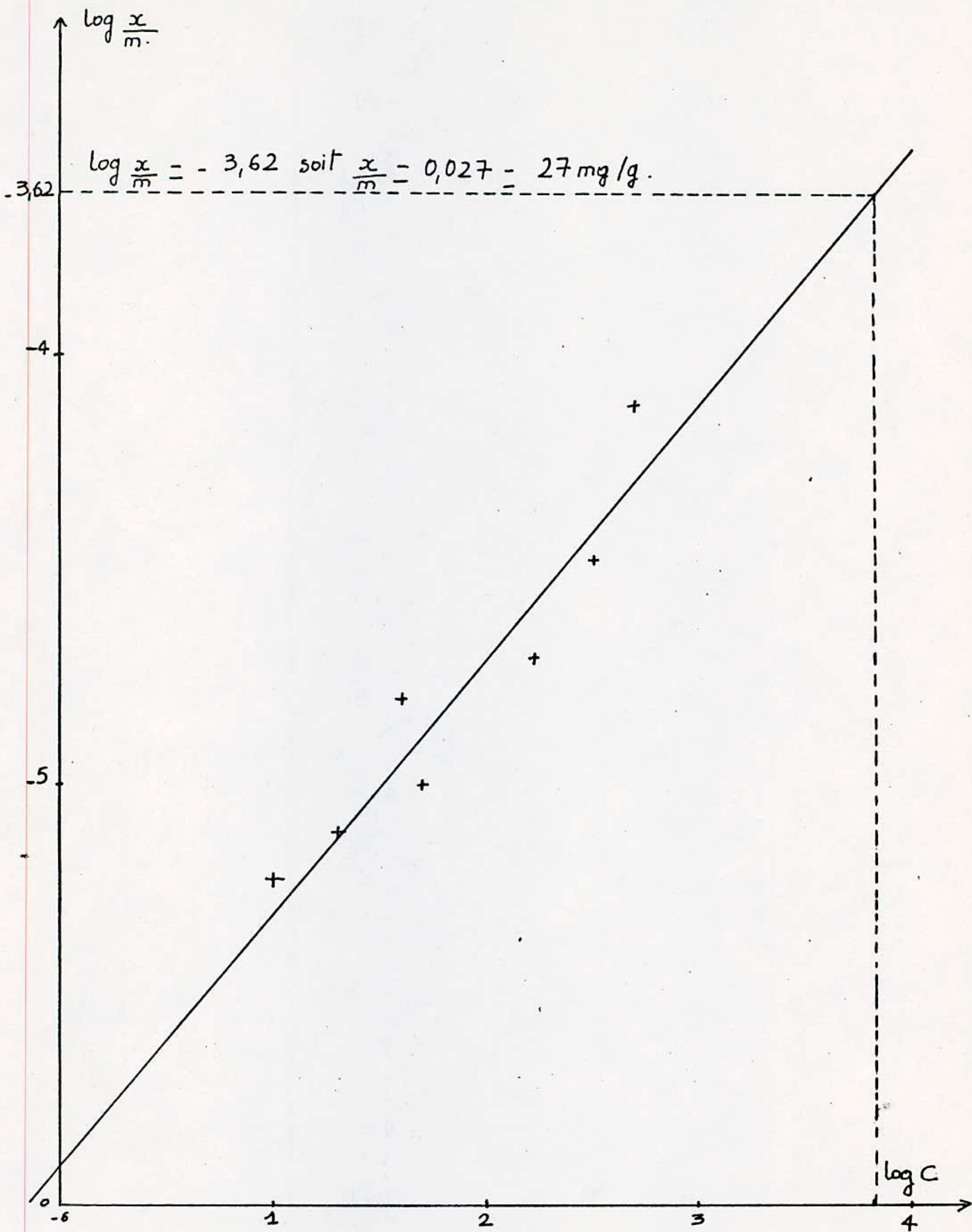
$$\log \frac{x}{n} = \log K C^n \implies \log \frac{x}{n} = \log K + n \log C$$

donc on tracera $\log \frac{x}{n} = f(\log C)$

Les conditions opératoires fixées sont les mêmes que celles du para-
-graphe 3, mais pour une concentration de 50 mg/l d'U. La droite est représentée
sur le fig (19).

La valeur de la capacité est obtenue en menant la perpendiculaire à
l'axe des abscisses à partir du point ayant pour coordonnées (3,9 ; 0)
3,9 = log 50. Elle coupe notre droite en un point et de celui-ci, on mène la
parallèle à l'axe des abscisses -on obtient une valeur de $\log \frac{x}{n} = - 3,62$ soit
 $\frac{x}{n} = 0,027 = 27 \text{ mg/g}$.

Donc la capacité de notre bentonite vis-à-vis de l'espèce en U fixé est
27 mg/g pour une concentration de 50 mg/l.



Capacité d'échange de la bentonite naturelle

$V = 1000 \text{ ml}$; $t = 3 \text{ heures}$; $C_0 = 50 \text{ mg/l d'U}$

Fig 1b

(1)

4-EFFET DU pH

Nous avons étudié l'effet du pH de la solution à traiter sur la fixation de l'Uranium sur notre bentonite car les effluents qui proviennent de l'essorage des résidus de lexiviation ainsi que ceux provenant du lavage des gateaux de filtrations de différentes étapes du traitement de l'Uranium peuvent avoir des pH assez variables.

Pour ce faire, nous avons augmenté l'acidité de la solution par ajout de H_2SO_4 à 98% sur des échantillons de 200 ml de sulfate d'uranyl à 100 mg/l à un pH initial de 4,06.

On ajoute le pH à la valeur désirée puis on mélange à une masse de bentonite de 2 g en maintenant un contact intime entre les deux phases à l'aide d'une agitation pendant au moins 2 heures.

Pour compléter notre étude sur l'effet du pH, nous avons augmenté artificiellement celui de notre solution par ajout de cristaux de NaOH les résultats (voir figure...., tableau....) nous montrent que le pH influe effectivement sur la fixation de l'uranium par la bentonite.

La forme en dents de scie de la courbe représentant la masse d'uranium fixée en fonction du pH nous suggère la formation de différents complexes en solution ayant une plus ou moins grande capacité de fixation sur la bentonite.

Au départ, on avait UO_2SO_4 soluble dans l'eau donc donne la réaction

$$UO_2SO_4 \rightleftharpoons UO_2^{2+} + SO_4^{2-}$$

La courbe montre que pour des pH inférieurs au pH de la solution, la fixation de l'uranium par la bentonite diminue jusqu'à devenir nulle à un pH de 1,33-Ceci est dû sûrement à la sélectivité de la bentonite envers les ions H^+ et cette sélectivité devient de plus en plus poussée lorsque la concentration en H_2SO_4 donc en H^+ augmente. Ainsi la fixation de l'Uranium est défavorisée.

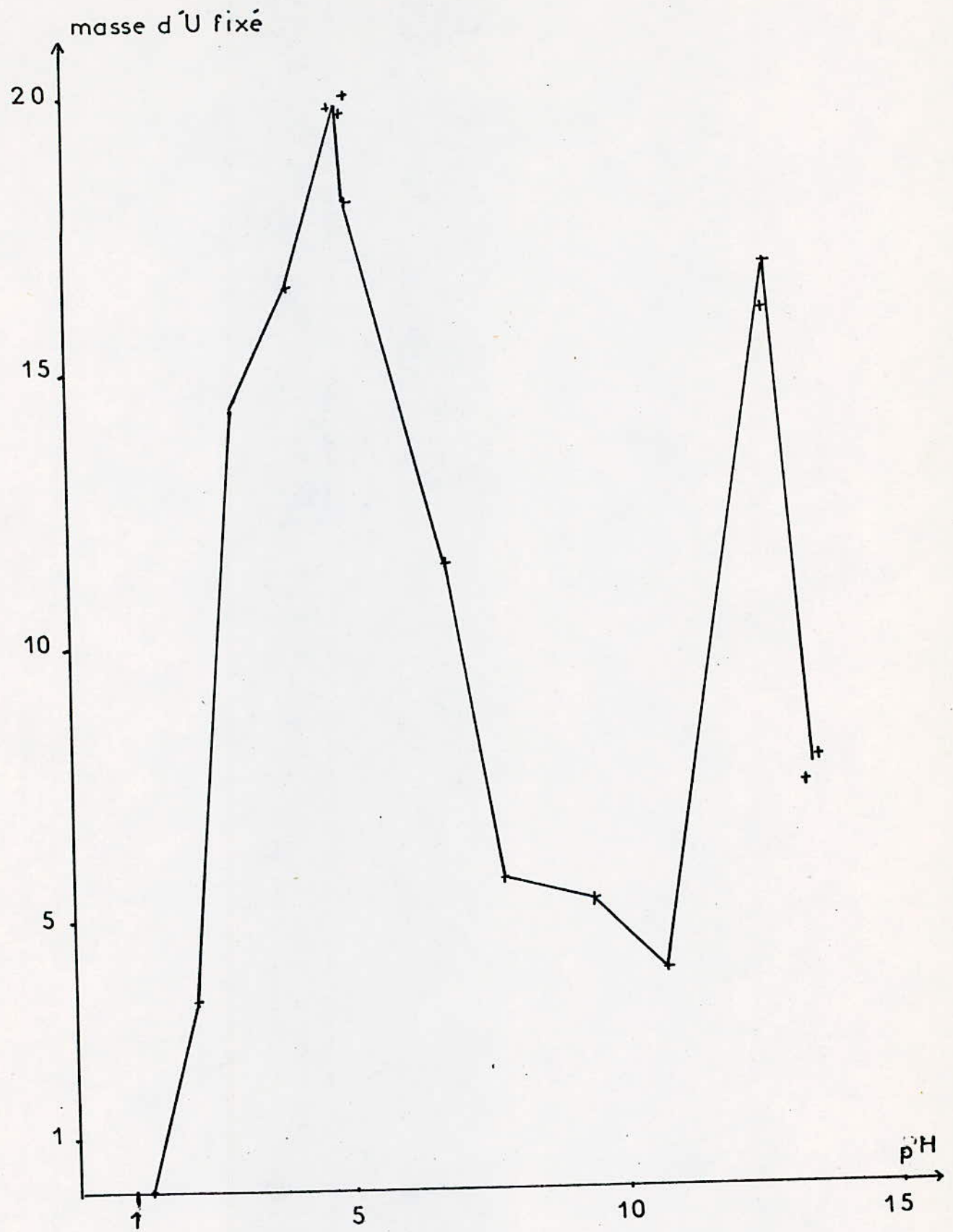
L'uranium pourrait se présenter sous forme de complexes qui ne peuvent être fixés par la bentonite. L'existence des ions complexes $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ a été établie aux pH 2,5 (10) Colani (15) a étudié le système $UO_2SO_4-H_2O$ à 25°C, la solubilité apparente du sulfate d'uranyle devrait

pH de la solution mere	1,33	2,20	3,03	4,06	4,84	5,05	5,12	5,18	6,83	7,81	9,45	10,76	12,7	12,73	13,31	13,56
pH du filtrat	1,36	2,43	5,08	6,31	-	7,05	7,02	-	8,33	7,87	7,71	9,13	-	12,49	-	-
masse d'U fixé	0	3,5	14,3	16,5	19,74	19,64	18,06	20	11,44	5,7	5,3	4	16	16,86	7,4	7,86

TABLEAU 8

Effet du pH sur la fixation de l'U par la bentonite naturelle

$V = 200 \text{ ml}$ - $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$ - $m = 2 \text{ g}$ - $t = 2 \text{ heures}$.



EFFET DU pH SUR L'ECHANGE

$V=200\text{ ml} \sim C_0=100\text{ mg/l d'U} \sim m=2\text{ g} \sim t=2\text{ heures}$

Fig 17

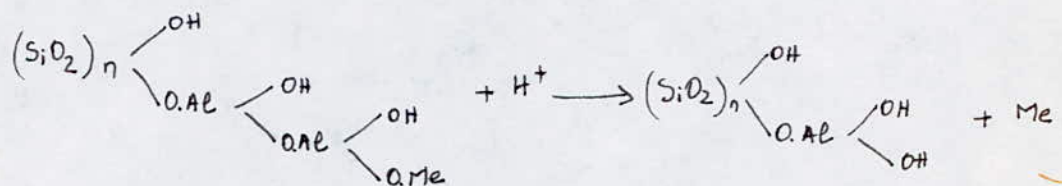
(2)

lorsque la concentration en acide sulfurique.

A pH 1,33, on remarque qu'il n'y a pas eu fixation d'Uranium. La concentration des ions H^+ est grande donc ce sont eux qui sont fixés et non l'Uranium.

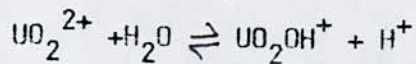
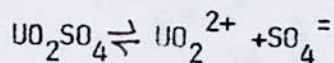
Il peut y avoir aussi un autre phénomène qui pourrait être observé c'est celui, de la destruction de notre argile.

En effet, dès qu'il y a présence de H^+ dans une solution, ils échangent avec les cations des silico-aluminates, ce qui entraîne la formation d'argile silico-aluminique instable qui se décompose en gel d'hydrate d'alumine et gel de silice, et comme aucun des deux gels formés ne possède d'ions vraiment échangeables, on a donc destruction de notre argile. (14).



Les résultats montrent qu'il y a fixation maximale à pH= 5

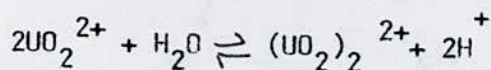
La fixation de l'Uranium semblerait se faire sous forme UO_2^{2+} et UO_2OH^+ selon



quand le pH est compris entre 5 et 10,8 (5 pH 10,8) la fixation de l'Uranium diminue très vite. On pourrait penser à l'hydrolyse des ions UO_2^{2+} ce qui conduit à la formation d'ions complexes comme $U_2^{2+}O_5^{2+}$, $U_3O_8^{2+}$, $U_3O_8(OH)^+$, $U_3O_8(OH)^2$, $U_3O_8(OH)^{-3}$, $U_3O_8(OH)^{2-}$ (10)

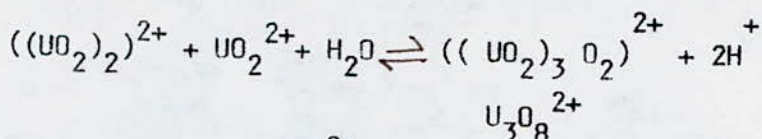
Par conséquent, l'uranium pourrait s'échanger sous forme $U_2O_5^{2+}$, $U_3O_8^{2+}$, $U_3O_8(OH)^+$.

Les réactions d'hydrolyse sont les suivantes:

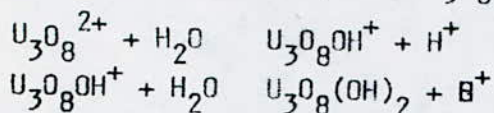


(3)

En augmentant le pH donc en neutralisant les H^+ , la formation de $((UO_2)_2O)^{2+}$ est favorisée et l'ion sera hydrolysé à son tour (10)



et lorsque le pH augmente $U_3O_8^{2+}$ sera hydrolysé aussi



On pourrait expliquer aussi la diminution de l'échange par l'effet stérique de ces complexes qui augmente de plus en plus et à la formation de $U_3O_8(OH)_2$, $U_3O_8(OH)_3^-$, $U_3O_8(OH)_4^{2-}$ et celle d'autres uranates dont les formules sont UO_4^{2-} , $U_2O_7^{2-}$ et $U_3O_{10}^{2-}$ (10)

Aux $10,8 < pH < 12,7$, la concentration de la solution en NaOH, à partir du pH de 12,8, est-telle que les phénomènes d'hydrolyse sont traités

Par conséquent, la fixation de l'espèce uranyle formée est plus favorable et elle sera maximale quand la concentration de NaOH soit telle qu'elle arrêtera l'hydrolyse.

pour les pH $> 12,7$ la fixation diminue de nouveau

En conclusion, le pH 5 est le meilleur pH de fixation de l'Uranium sous les conditions considérées. Il est aussi important de remarquer que le pH du filtrat est de 7 donc il ne sera pas nécessaire d'ajuster le pH de milieux traités avant leur rejet.

L'uranium, le pH fixé est celui de cette solution soit 6,42 et un rapport solide liquide égal à $\frac{12}{100}$, à la température ambiante de 18°C.

Le rapport solide / liquide a été fixé arbitrairement car on n'a aucune référence bibliographique sur le comportement de la bentonite pour la fixation de l'uranium.

En premier lieu, 6 échantillons contenant une masse de 12 g de bentonite et 100 ml de solution de sulfate d'uranyle, soit une concentration de 27,74 mg/l d'U, sont soumis à des temps de contact différents variant de 30 mn à 180 mn. Une fois filtrée et analysées, aucun filtrat ne présenterait d'Uranium.

6 - Effet de la température

Les effluents destinés au traitement pouvant avoir des températures variables et souvent supérieures à la température ambiante à laquelle nous avons fait nos expériences, il est donc apparemment intéressant d'étudier l'influence de la température sur la fixation de l'Uranium sur la bentonite.

Les températures choisies ont été de 40°C et 60°C

Dans une cellule thermostatée 2 g de bentonite sont mis en contact avec 200 ml d'une solution contaminée de 100 ng/l d'uranium. On maintient l'agitation pendant 2 h.

Le mélange est ensuite filtré et le filtrat analysé.

Les résultats sont portés sur ~~le tableau (//)~~ et la figure (18).

Vu la dispersion trop grande des points, il n'est pas aisé de tracer la courbe donnant l'évolution de la fixation de la température.

Théoriquement la fixation de l'uranium par la bentonite en fonction de la température augmenterait.

Les phénomènes de diffusion interviennent dans l'échange.

Or, la diffusion est un phénomène endothermique et augmente en fonction de la température donc l'échange augmenterait.

III - Fixation de l'uranium en fonction de concentration (en H_2SO_4) de l'acide d'activation.

Comme l'activation améliore les capacités sorptionnelles des orbants naturels, on s'est intéressé à l'activation de la bentonite par H_2SO_4 .

Pour cela, on a utilisé quatre concentrations en H_2SO_4 qui sont 5 %, 10 %, 15 %, 20 % qui représentent respectivement en normalités : 1,06 N ; 1,19 N ; 1,89 N ; 2,50 N .

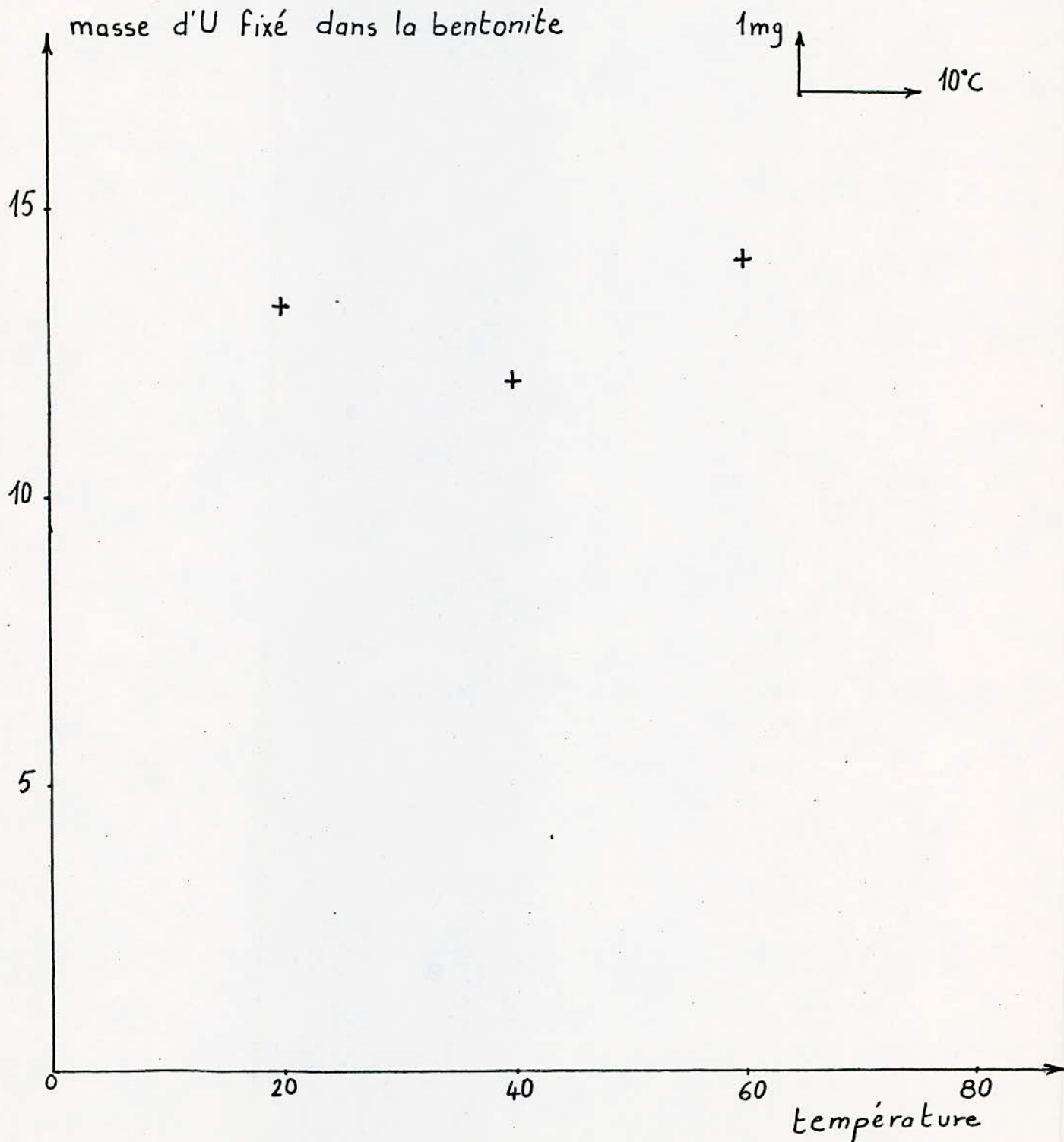
Les conditions opératoires fixées sont :

- 200 ml de solution de sulfate d'uranyle à 100 ng/l d'uranium
- un temps de contact de 2 heures
- une masse de bentonite activée de 2 g

Fig 18 : Effet de la temperature

$V = 200\text{ml}$ - $m = 2\text{g}$ - $t = 2\text{heures}$.

$C_0 = 100\text{ mg/l d'U}$ soit : $m_0 = 20\text{ mg}$



L'activation a été faite selon le mode opératoire expliqué au paragraphe

III/2

Les résultats sont représentés sur les graphes n° 19 ; 20.

On remarque qu'il y a une meilleure fixation de l'uranium pour les activations avec H_2SO_4 à 5 % et à 10 %

Cela est dû sûrement indiqué au paragraphe III.1 à la substitution des cations octaédriques des métaux alcalins et alcalinoterreux, du fer et de l'aluminium par les H^+ au cours de l'activation et l'ion H^+ étant facilement échangeable.

Mais une activation à 15 % n'améliore pas la capacité de la bentonite

La libération des sites actifs par substitution des cations échangeables par les H^+ au cours de l'activation pour une meilleure fixation se fait sûrement simultanément avec le commencement de la destruction de la maille, donc passage des ions Al^{3+} en solutions - (14°)

Ce phénomène s'accroît pour une activation à 20 % en H_2SO_4

Pour une concentration initiale de 100 ng/l, c'est-à-dire pour une masse de 20 ng d'U et 2 g de bentonite, la différence des fixations de l'uranium pour une bentonite naturelle et une bentonite activée avec H_2SO_4 à 5 % est seulement de 1 ng d'uranium, Ce qui peut être assimilé à la précision des mesures.

L'activation est donc à déconseiller étant donné que la bentonite naturelle donne pratiquement de mêmes résultats? Et de plus, elle est sans intérêts économiques.

IV - Comparaison des cinétiques d'échange des différentes bentonites (naturelle activée avec H_2SO_4 à 5 %, activée thermiquement à 320°C)

Pour chaque bentonite, plusieurs échantillons contenant 200 ml de solution de sulfate d'uranyle à 100ng/l et une masse de 2 g de bentonite sont soumis à des temps différents d'agitations compris entre 10 mn et 120 mn.

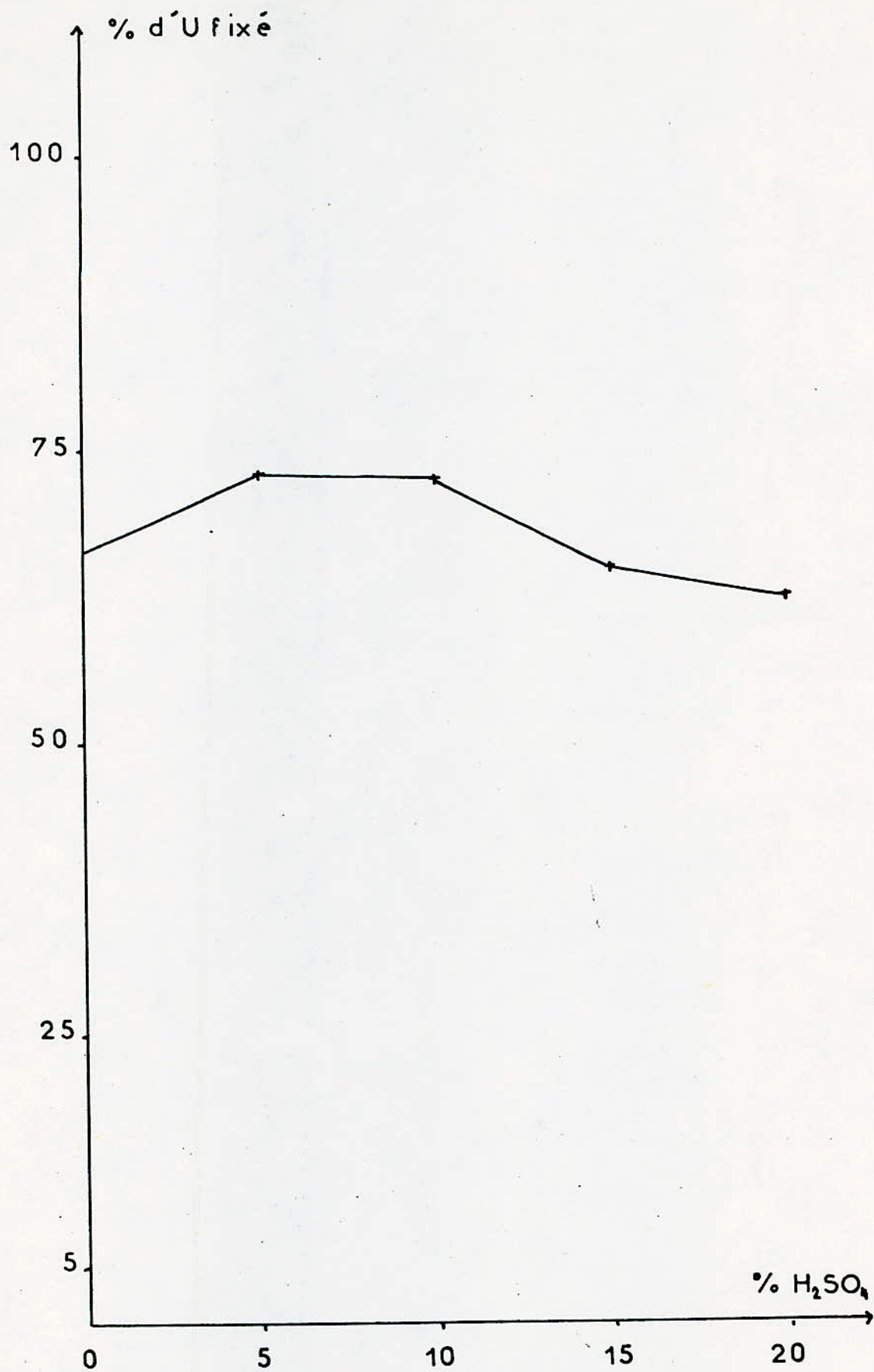
Les résultats expérimentaux montrent que la bentonite activée thermiquement atteint l'équilibre d'échange beaucoup plus vite que la bentonite naturelle soit 10 mn tout en permettant un rendement meilleur (20 %).

% H ₂ SO ₄	0	5	10	15	20
normalité d' H ₂ SO ₄ (N)	0	1,06	1,19	1,83	2,50
masse d'U fixé en mg	13,28	14,6	14,5	12,96	12,5
% d'U fixé	66,4	73	72,5	64,8	62,5

Tableau 9

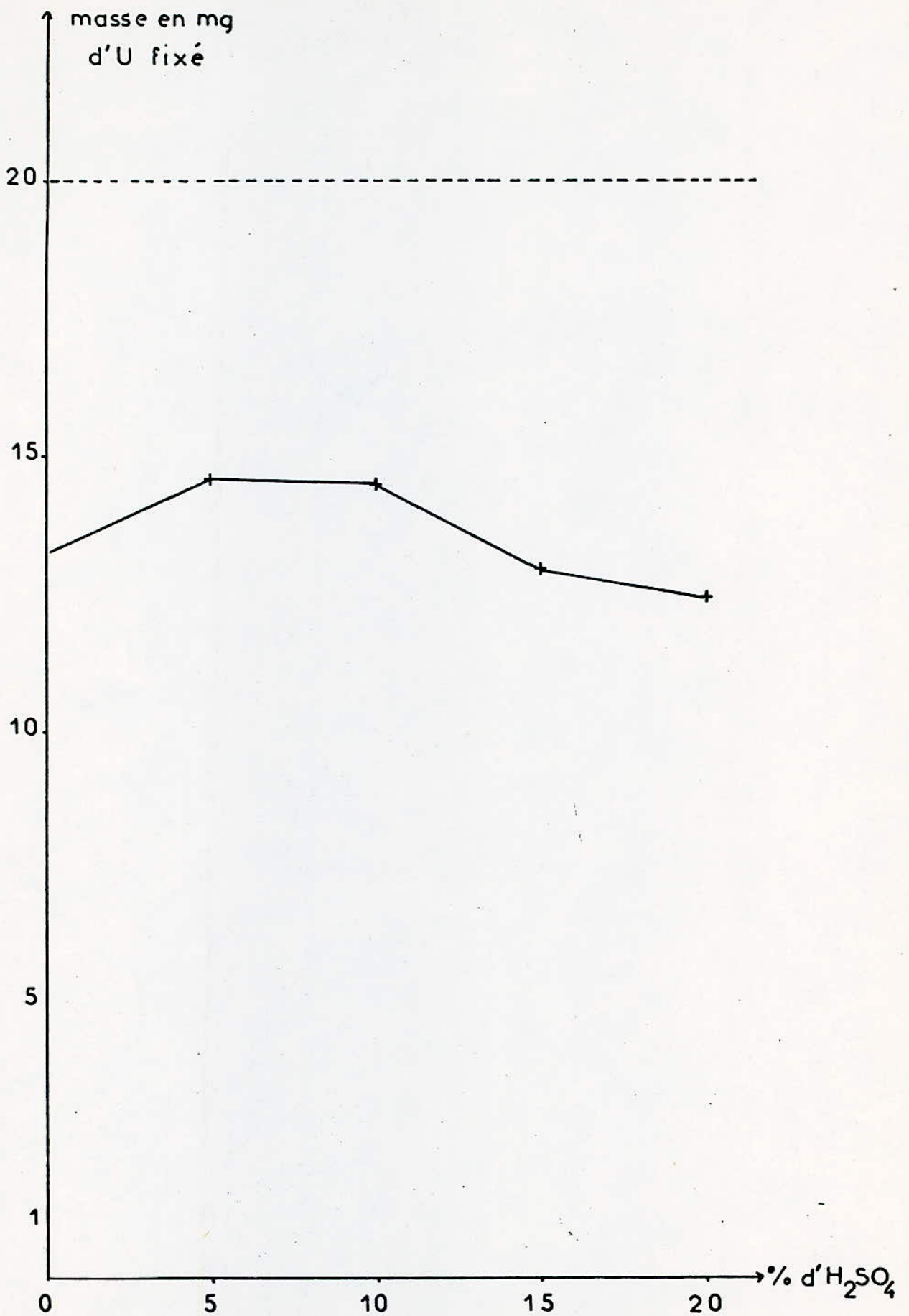
Fixation de l'U par la bentonite activée à différentes concentrations en H₂SO₄

(V = 200ml ; t = 2 heures ; C₀ = 100ml/l d'U)



POURCENTAGES DE L'U FIXE PAR LA BENTONITE ACTIVEE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN H₂SO₄
V=200ml t=2 heures Co = 100 mg/l d'U

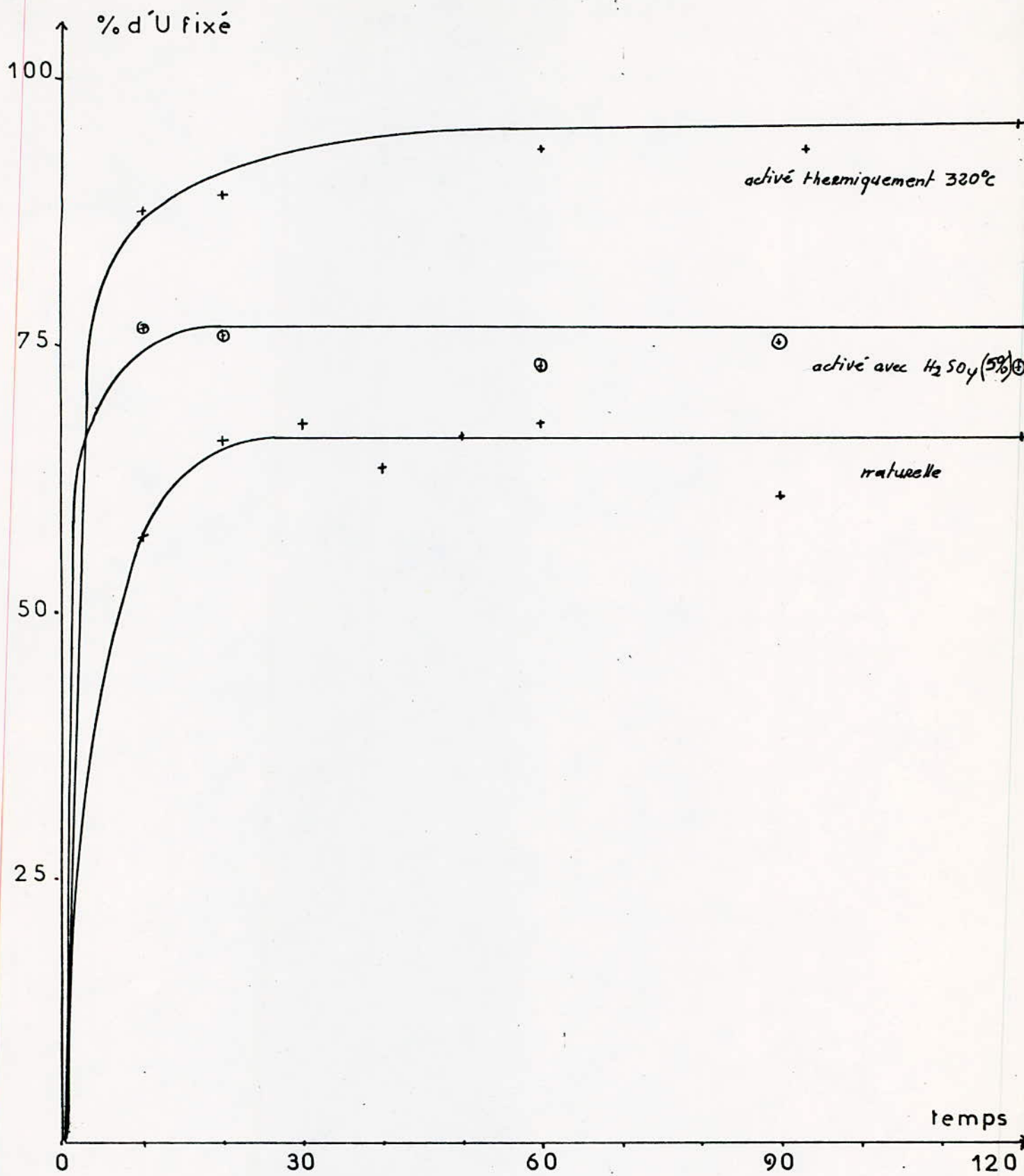
Fig 19



Fixation de l'U par la bentonite activée à différentes concentrations en H_2SO_4

($V = 200$ ml · $t = 2$ heures · $C_0 = 100$ mg/l d'U)

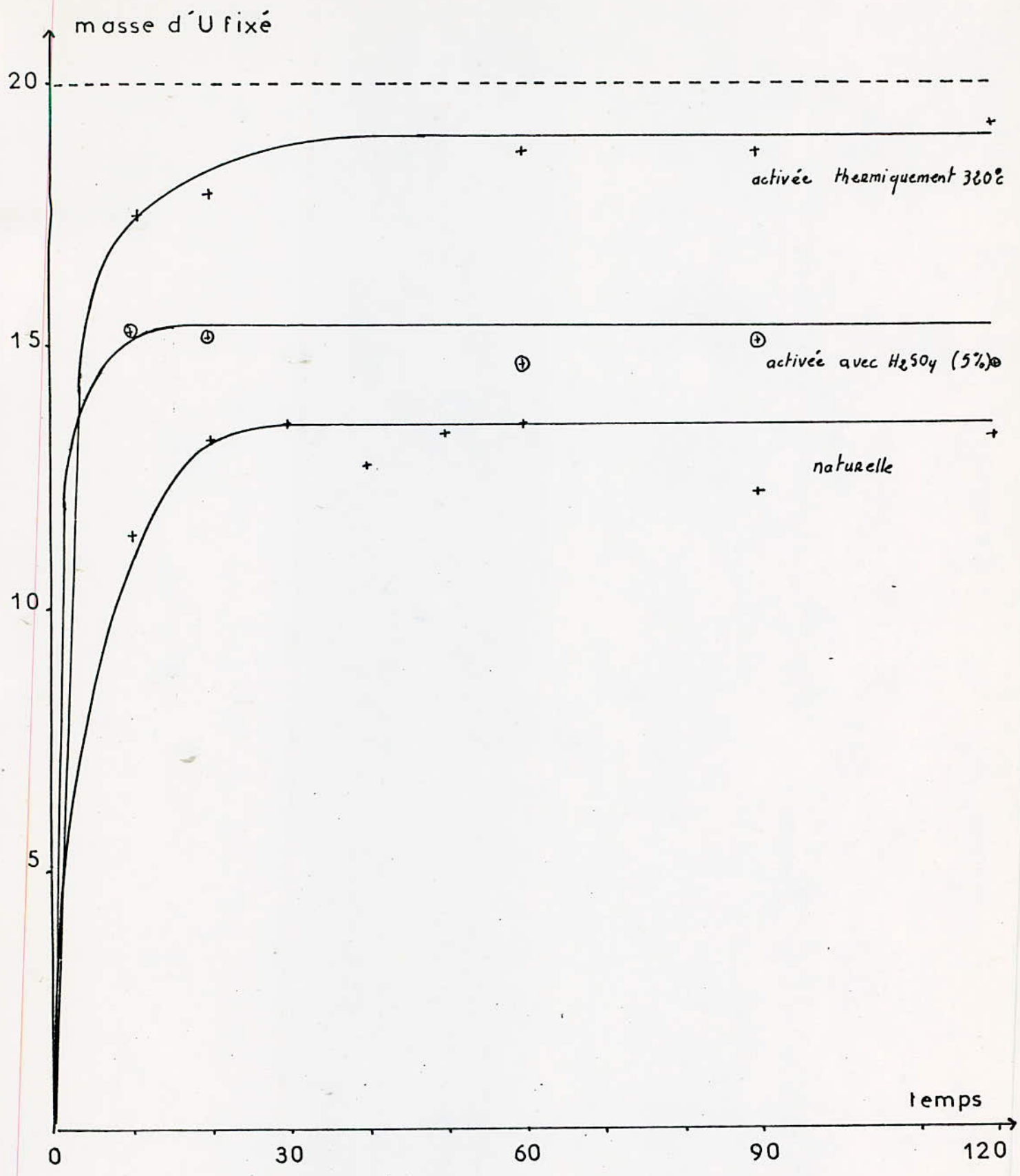
Fig 20



CINETIQUE D ECHANGE

V = 200 ml m = 2g Co = 100 mg/l d'U

Fig 21



CINETIQUE D ECHANGE DE LA BENTONITE

v=200 ml t= 2 heures m=2g Co =100 mg/l d'U

Fig 22

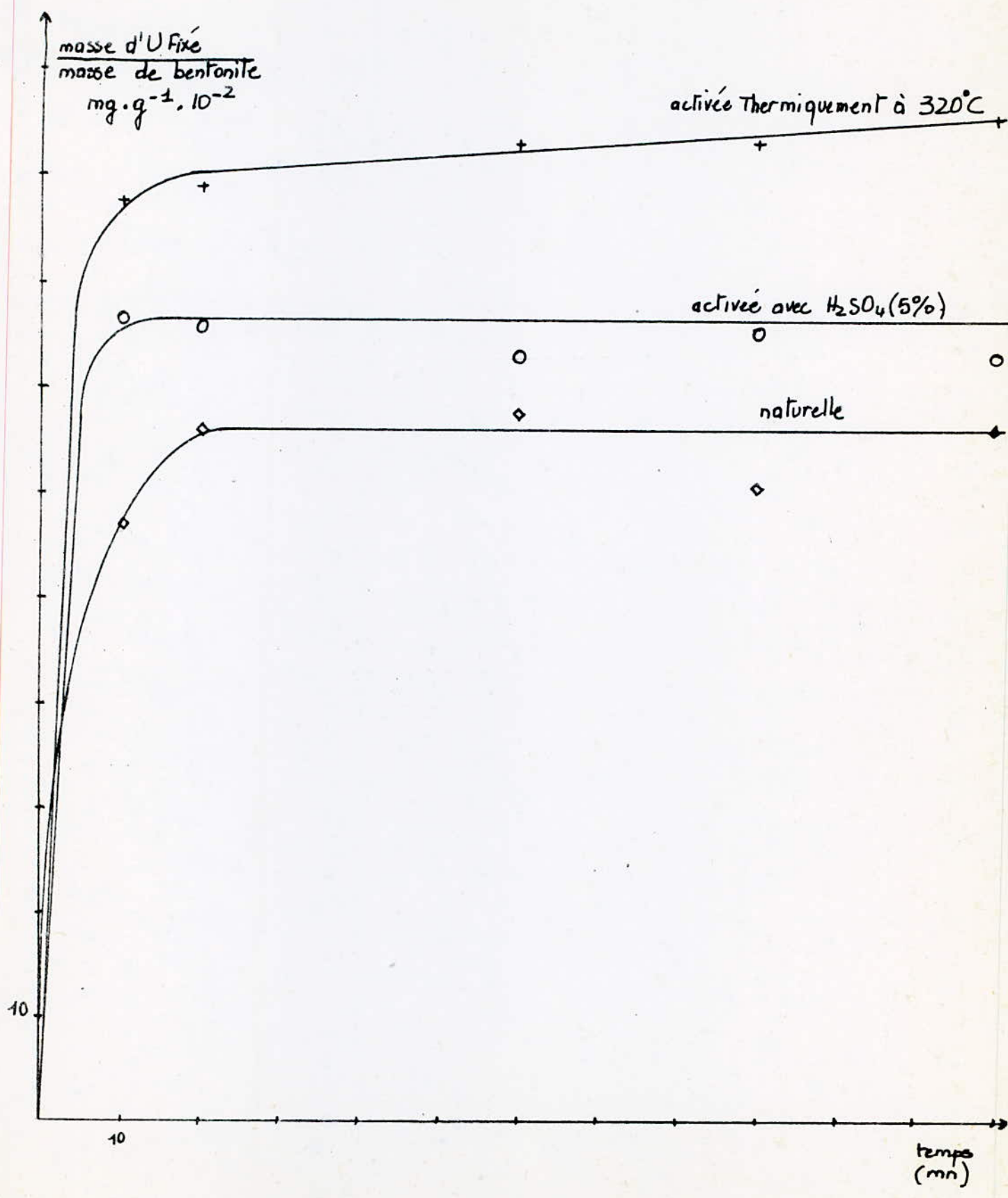
Temps de Fixation (mn)		10	20	60	90	120
masse d'U fixé (mg) par unité de g de bentonite	naturelle	0,570	0,660	0,676	0,608	0,664
	activée avec H_2SO_4 (5%)	0,764	0,757	0,730	0,752	0,730
	activée thermiquement à 320°C	0,875	0,890	0,933	0,934	0,960

Cinétique de fixation de l'U par différentes bentonites.

$$V = 200 \text{ ml} ; t = 2 \text{ h} ; m = 2 \text{ g} \quad C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$$

Cinétiques de fixation de l'U par différentes bentonites

$V = 200 \text{ ml}$; $m = 2 \text{ g}$; $t = 2 \text{ h}$; $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$



On peut expliquer que cette meilleure fixation de la bentonite activée thermiquement à 320°C est due à une augmentation des sites d'échange par évaporation de l'eau d'hydratation, par rapport à la bentonite naturelle.

Ces résultats intéressants seront d'un grand avantage dans le domaine d'application notamment suivant la méthode utilisée.

Lorsque les eaux contaminées seront traitées par un procédé en batch les quantités seront plus grandes? Dans un processus en continu, une cinétique rapide permet de plus grands débits de traitement.

La connaissance de la cinétique est une des propriétés importantes à connaître pour effectuer un dimensionnement. Une grande vitesse d'échange permettra des appareils plus petits.

Toutefois, le choix entre une bentonite naturelle et une bentonite activée thermiquement, ne peut être tranché qu'après avoir fait un calcul économique.

V - Comparaison des capacités de fixation de l'U des bentonites naturelles et activées thermiquement.

Le résultat donné par la comparaison des cinétiques d'échange des différentes bentonites, ont été que la bentonite activée thermiquement atteignait l'équilibre plus rapidement avec un bon rendement.

On s'est donc proposé de comparer la capacité de fixation des bentonites naturelles et activées thermiquement.

On a fixé les conditions opératoires suivantes pour différentes mesures de bentonites des deux natures un volume de solution de 1000 ml de concentration de 100 ng/l d'U et un temps de contact de trois heures.

L'analyse des filtres nous a donné les résultats représentés sur le tableau () et la Fig ().

Le rendement de l'échange est meilleur pour une bentonite activée thermiquement.

La différence des rendements des deux bentonites est de 15 à 20 % pour des masses de bentonites de 6g à 16g.

Pour une masse de 16 g de bentonite, 100 % d'U ont été fixés par une bentonite activée thermiquement et 93 % par une bentonite naturelle. La différence n'est pas importante.

Donc une bentonite naturelle est plus conseillée à utiliser car elle n'exige pas de manipulation comme pour une bentonite activée thermiquement.

En définitive, seule la connaissance du coût nous oriente sur l'une des bentonites.

masse de bentonite (g)	0,3	0,5	1	1,2	1,5	2	4	8	15
masse d'U Fixe masse de bentonite (mg.g ⁻¹)	50	35,6	32,5	25,83	26,17	21,1	17,8	10,38	6,2

Capacité de fixation de l'Uranium par la bentonite naturelle

$V = 1000 \text{ ml}$; $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$; $t = 3 \text{ heures}$.

Tableau 12

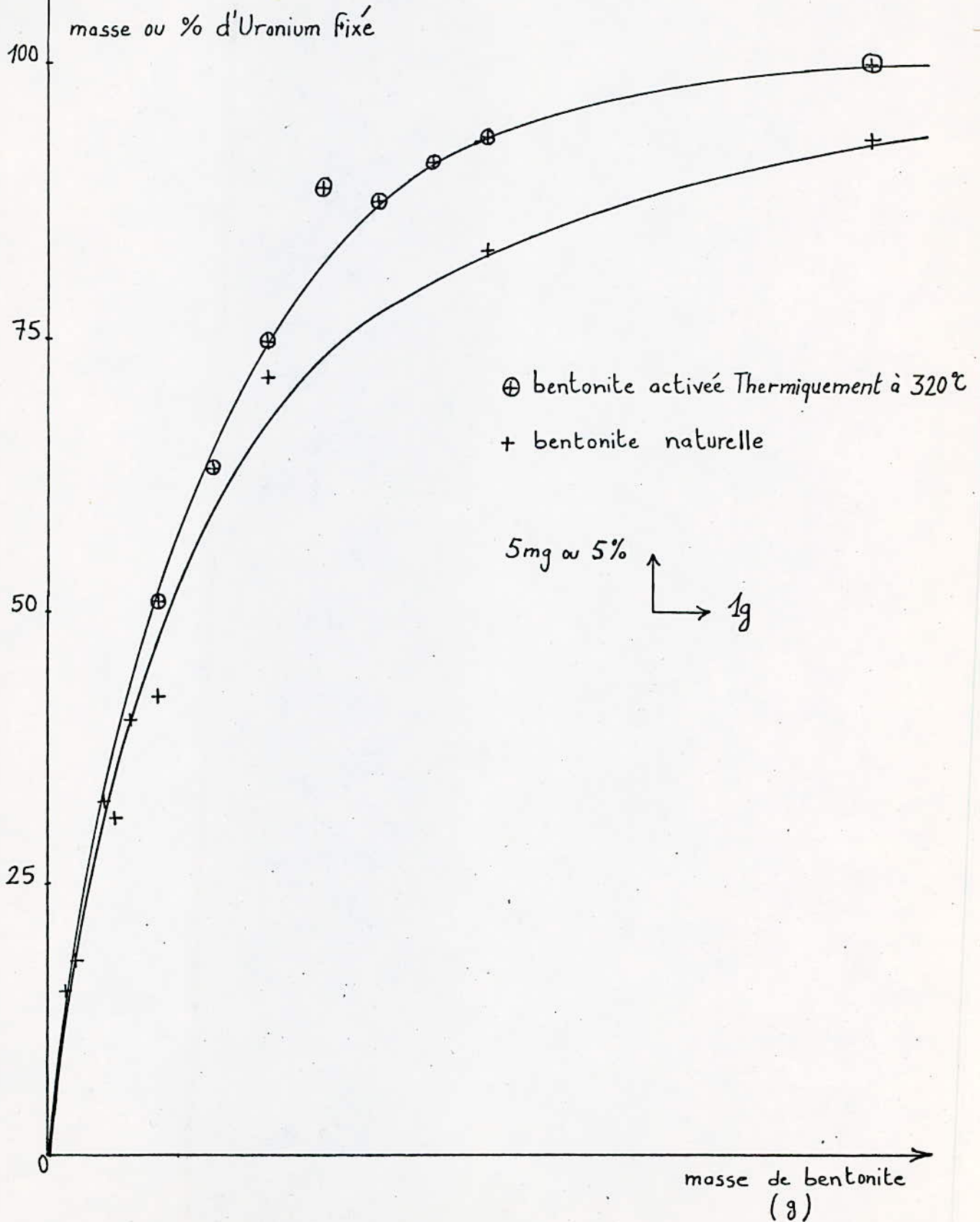
masse de bentonite (g)	2	3	4	5	6	7	8	15
masse d'U fixé masse de bentonite (mg.g ⁻¹)	25,5	21,0	18,65	17,72	14,57	13,0	11,65	6,67

Capacité de fixation de l'U par la bentonite activée Thermiquement à 320°C

$V = 1000 \text{ ml}$; $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$; $t = 3 \text{ heures}$.

Tableau 13

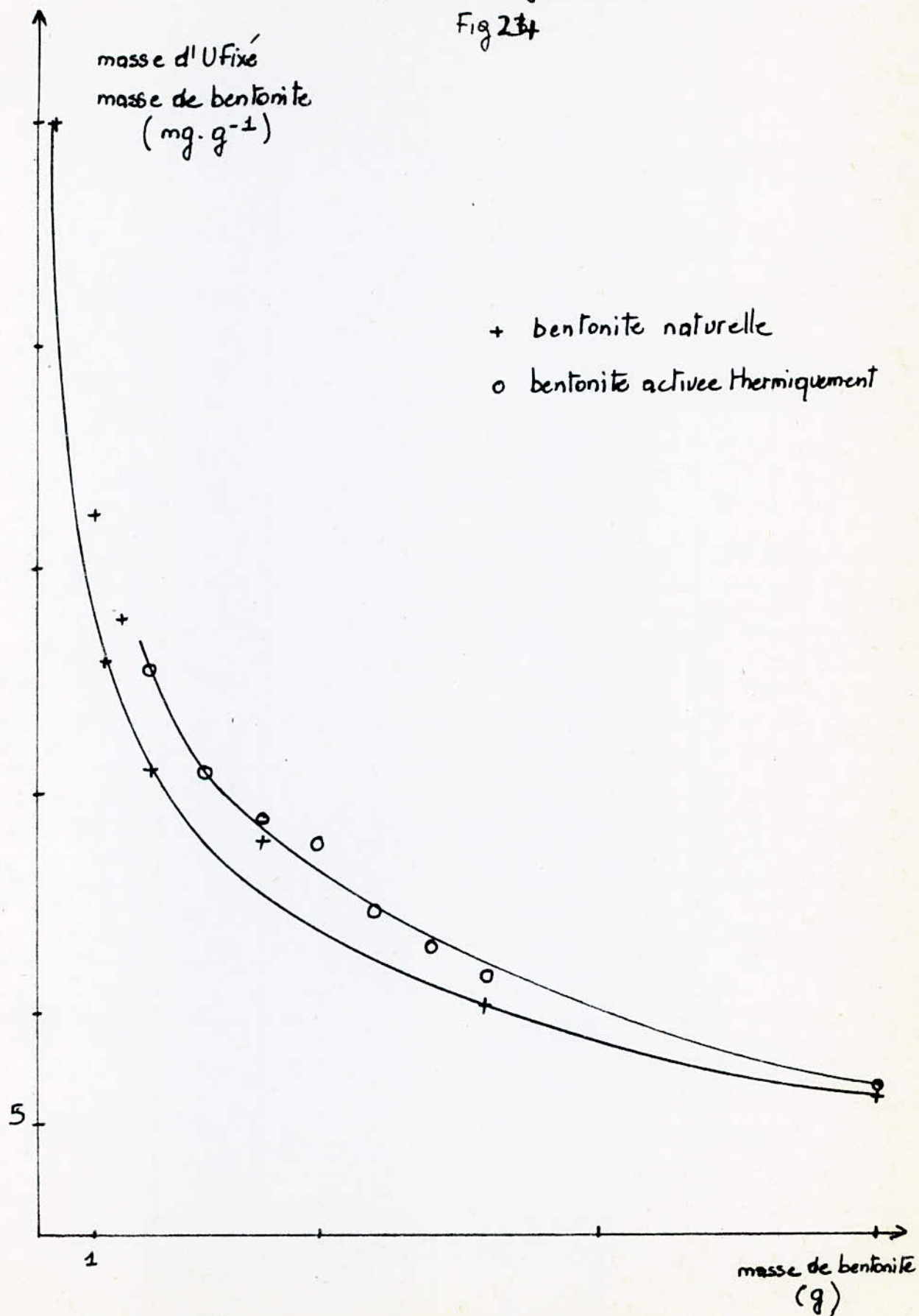
Fig : Capacité de fixation de l'Uranium par la bentonite
 $V = 1000 \text{ ml}$, $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$, $t = 3 \text{ heures}$



Capacité de Fixation de l'U par la bentonite

$V = 1000 \text{ ml}$; $C_0 = 100 \text{ mg/l d'U}$; $t = 3 \text{ heures}$.

Fig 234



CONCLUSION

La fixation de l'uranium par la bentonite algérienne (Rousselle) de Maghnia est une étude qui nécessite beaucoup de travail et, de temps et de moyens.

Le modeste travail qui nous présentons, n'est que le début d'une longue recherche qui mérite d'être entamée.

La bentonite s'est avérée une assez bonne épuratrice des eaux contaminées par l'Uranium.

Pour des concentrations initiales en uranium de 27,74 ng/l, 50 ng/l; 100 ng/l; il y a, respectivement fixation de 78,7 %, 92,8 %; 66 % d'uranium au bout de 20 mn, pour un même rapport solide - liquide de 20 g/l.

À l'équilibre, on a considéré deux concentrations 50 ng/l et 100 ng/l, les rendements de fixation sont respectivement de 100 % et 93 % pour un rapport solide - liquide de 15 g/l.

La capacité utile de la bentonite naturelle à fixer l'uranium a été déterminée. Elle est de 27 ng/g.

Un paramètre important a été étudié, c'est l'effet du pH sur la fixation de l'uranium par la bentonite. Le pH 5 est le pH idéal puisqu'il nous donne une bonne épuración et en plus on obtient des eaux traitées à des pH de 7.

L'activation chimique avec H_2SO_4 n'est pas intéressante. L'activation chimique à 5 % et à 10 % donne respectivement des rendements de 73 % et 72,5 %, alors que pour la bentonite naturelle il est de 66,4 %, ce qui représente une différence de 1 ng d'uranium fixé.

La bentonite activée thermiquement à 320 degrés Celsius a la meilleure capacité de fixation par rapport à la bentonite naturelle et la bentonite activée chimiquement.

En effet pour un même rapport solide - liquide de 16 g/l et une concentration initiale de 100 ng/l d'uranium, 100 % d'uranium ont été fixés par une bentonite activée thermiquement et 93 % par une bentonite naturelle.

Vu ces résultats, seule la connaissance du coût du traitement nous orientera vers ~~le choix~~^c une bentonite naturelle et une bentonite activée thermiquement à 320°C.

Bibliographe

- * (1) minéralogie des argiles (II, et III)
S.Caillère, S.Melin, M.Reutuau
(inra, actualités scientifiques et agronomiques); édition Masson 1982
- (2) pédologie (III) constituants et propriétés du sol
M.Bonneau et B.Séuchier édition Masson 1979
- + (3) étude des bentonites algériennes, application à la décoloration des huiles M. Bendjama
thèse de Magister de génie chimique (ENPA) juin 1981
- + (4) sorption du mercure par des bentonites algériennes activées
Mme Bendjama
Thèse de Magister de génie chimique (ENPA) juin 1982
- + (5) fixation du calcium par la bentonite Mlle Belhocine
mémoire de fin d'études 'ENPA' 1983
- (6) assainissement et déchets radioactifs
J.Rodar et Claude Vernes édition DUNOD 1970
- (7) standardization of radioactive waste categories
technical reports series n° 101 AIEA Vienne 70
- (8) use of local minerals in the treatment of radioactive wastes technical reports series n° 136 AIEA Vienne 1972
- (9) operation and control of exchange processes for treatment of radioactive wastes
technical reports n° 78 AIEA Vienne 1967
- (10) VIII Silicium. T XV fasc. I et 2 Uranium)
édition Masson et cie 1965
- * (11) manuel de chimie de l'environnement
Professeur Steven Jancovic OM5 Genève 1974
- (12) technique de l'ingénieur
- (13) cours de chimie analytique III (CDU)

B. Okeury et J. Yonger

* (14) l'échange d'ions et les échangeurs principe et applications

Austerweil édition gauthier villars 1955

(15) A. Colani soc chim, 1978, 43,4 ; P.P 724-762.

