

TRAITEMENT DES EFFLUENTS URANIFÈRES PAR PROCÉDÉ D'ADSORPTION SUR LE MATÉRIAU ZÉOLITHE KLTL

S. KHEMAISSIA¹, A. BENTURKI¹, F. BENDJERIOU¹, H. BENYOUNES², A. BERRACHED²

¹Centre de Recherche Nucléaire de Draria, B.P.43 16003, Draria, sihemkhem@yahoo.fr

²Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, B.P.32. El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger

RÉSUMÉ

La zéolithe K-LTL a été synthétisée par cristallisation hydrothermale afin de l'appliquer comme adsorbant des radionucléides. Ces matériaux microporeux ont fait l'objet d'une caractérisation par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux zéolithiques de type KLTL ont été vérifiées dans la récupération des ions uranyles en milieu aqueux issu du cycle du combustible nucléaire en utilisant le protocole en « batchs ». Les conditions optimales d'adsorption ont été déterminées. Les capacités d'adsorption de l'uranium sont de l'ordre de 22 et 28 mg/g pour les matériaux I et II. La cinétique d'adsorption suit le modèle pseudo-deuxième ordre. L'isotherme d'adsorption est bien présentée par le modèle de Langmuir de nature chimie-sorption. L'étude de la désorption des ions uranyles UO_2^{2+} à partir des deux matériaux en utilisant HNO_3 (0.05M) a été trouvée de l'ordre de 20 et 90% pour les matériaux I et II respectivement pour un cycle de traitement.

Mots clés: Adsorption, Uranium (VI), Synthèse zéolithe KLTL, Cinétique, Isotherme d'équilibre

NOMENCLATURE

Symboles

F Constante de Freundlich, L/g, n coefficient de Freundlich
 Q_E capacité d'adsorption, mg/g, R^2 facteur de corrélation,

K constante de langmuir (L/g), K constante de l'énergie
d'adsorption (KJ/mol)², E_a l'énergie d'adsorption

K_{1ads} constante de vitesse (min^{-1}) du pseudo-premier ordre,

K_{2ads} constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre
(g/mg.min), h vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

1. INTRODUCTION

L'uranium est un élément du groupe actinide et qui a une importance fondamentale dans le cycle du combustible nucléaire, mais comme toute activité industrielle, elle génère des effluents liquides depuis l'extraction du minerai d'uranium jusqu'au démantèlement des centrales nucléaires tant à la quantité de ces déchets que leur activité qui varie d'une étape à l'autre. L'uranium est un polluant potentiellement dangereux pour l'environnement et la santé humaine[1]. Nombreux procédés sont utilisés pour le traitement tels que l'évaporation, la précipitation, et la coprecipitation, l'électrodéposition, l'électrocoagulation, séparation par

membranes, l'échange d'ions, l'extraction par solvant et l'adsorption...etc [2]. Le procédé d'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui sont les charbons actifs et les zéolithes. Ces dernières font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité, de leur structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles. Les zéolithes sont souvent utilisées dans l'industrie nucléaire en raison de leur sélectivité d'adsorption, leur grande résistivité chimique et thermique et leur grande stabilité aux rayonnements [3]. L'utilisation des zéolithes naturelles et synthétiques dans le traitement des effluents chargés en éléments toxiques et radioactifs a augmenté récemment [4,5]. La zéolithe L a été largement utilisée pour éliminer les ions métalliques à partir des déchets liquides. Cette dernière (zéolithe L) est un composé synthétique [6], un aluminosilicate cristallin contenant des cations échangeables alcalins (normalement K, Na), appartenant la grande famille des zéolithes à large pores [7], sa composition chimique typique est $K_9 [(AlO_2)_9 (SiO_2)_{27}] 22H_2O$, elle a été inventée par Breck et Acara en 1960 [8], sa structure charpentine a été ensuite affinée par Barrer et Villiger en 1969 [9]. La zéolithe LTL a une symétrie hexagonale [10], présente un réseau de canaux monodimensionnels dont les ouvertures de pores sont de 12 tétraèdres (0,71 nm). Dans cette étude, nous allons vous montrer le procédé d'élaboration de la zéolithe KLTL ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour identifier les matériaux élaborés. Par la suite, nous allons appliquer ces matériaux KLTL dans la récupération des ions uranyles à partir des effluents aqueux. Une étude d'optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption de l'uranium (VI) a été réalisée tels que : le pH, le temps de contact, le rapport S/L, la température et la concentration initiale en uranium. Différents modèles ont été utilisés pour représenter les isothermes d'équilibre d'adsorption, tels que le modèle de Freundlich, le modèle de Langmuir et le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R). Afin d'examiner et de contrôler le mécanisme de réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre). Par ailleurs une étude sur la régénération des matériaux adsorbants par désorption a été réalisée.

2. METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Synthèse

La synthèse hydrothermale de la zéolithe KLTL a été effectuée dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'une chemise en téflon à 160°C durant 6 jours sous une pression autogène. Deux compositions molaires ont été utilisées pour la synthèse de la zéolithe L, ces dernières sont exprimées en rapports molaires en oxydes $[(SiO_2/Al_2O_3 = 10)]$, $(K_2O/SiO_2 = 0,26)$; $(H_2O/K_2O = 60-70)$ [11] avec modification dans la quantité d'eau. Les réactifs utilisés pour la synthèse sont: l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$, Merck), KOH (Merck), le silice (SiO_2 , Aerosil, Degussa) et de l'eau distillée..

2.2 Characterisation

Les produits de synthèse sont analysés par diffraction des rayons X de type **Bruker AXS D8 Advance** avec $Cu-K\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) dans la gamme de 5-60° afin d'identifier les phases. La morphologie ainsi que la distribution des dimensions des particules sont déterminées par microscopie électronique à balayage (**ESEM XL 30 FEG**).

2.3 Réactifs et Instrumentation

La solution uranifère utilisée dans ces expériences a été préparée par dissolution d'une quantité de sel de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck à 99% de pureté) dans de l'eau distillée. La concentration de la solution mère préparée est de 1 g/L. Les concentrations d'uranium (VI) sont déterminées par un spectrophotomètre UV-visible (Cintra 40 avec logiciel GBC) en utilisant la méthode Arsenazo III [12] à 652 nm. Les expériences d'adsorption ont été étudiées par le protocole en batch en utilisant une secoueuse de modèle

HS 500 Jankel & Kunkel Ika-Werk. Le pH mètre de type Hanna Instrument modèle 2210 est utilisé pour la lecture du pH.

3. RESULTATS

3.1. Caractérisation des adsorbants élaborés

La pureté des matériaux élaborés I et II est vérifiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont comparés à celui du type structural K-LTL simulé [13]. Les phases obtenues (matériau I: $H_2O/K_2O \sim 60$) sont bien de type K-LTL (fig. 1 à gauche). Les pics situés à 2θ respectivement $5,5^\circ$; $19,33^\circ$; $22,7^\circ$; $28,07^\circ$ et $30,75^\circ$ sont caractéristiques de la zéolithe K-LTL et apparaissent nettement sur le diffractogramme du matériau I avec un taux de cristallinité plus élevé.

Nous remarquons aussi que le matériau II ($H_2O/K_2O \sim 70$) est caractéristique à une zéolithe type K-LTL (fig.1 à droite) mais avec deux autres pics 2θ entre 8° - $8,5^\circ$ et 21° - 22° . Il en résulte que le matériau élaboré contient des impuretés. Les photos de microscopie électronique à balayage du matériau KLTL (I) (fig. 2) montrent qu'ils forment des agrégats de cristaux ayant une morphologie cylindrique de taille moyenne de l'ordre de $5\mu m$, même résultat trouvé [14]. Pour le matériau II (fig. 2 à droite), les cristaux ont une morphologie oblongue avec un étranglement au milieu. Les cristaux du matériau II mesurent en moyenne $50\mu m$, ceci est due à l'effet de la variation de l'alcalinité du mélange réactionnel, nous remarquons que le rapport H_2O/K_2O est une variable en plus, qui influence sur la cinétique de la cristallisation de la zéolithe K-LTL et sur la morphologie du matériau élaboré.

En diluant le gel avec l'augmentation de la quantité d'eau, le taux de dissolution du gel amorphe et la formation des espèces hydroxylés sont faibles à des rapports H_2O/SiO_2 grand [15] et ceci influe sur la morphologie du produit final.

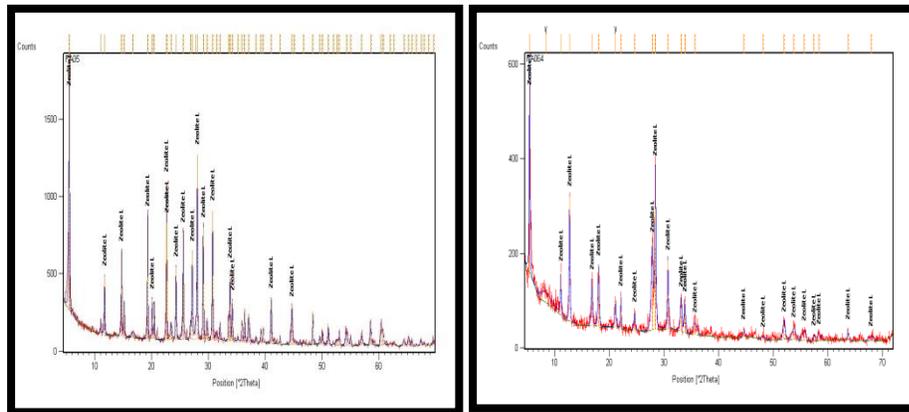


FIGURE 1. Diffractogrammes de rayons X du matériau I (gauche) et II (droite)

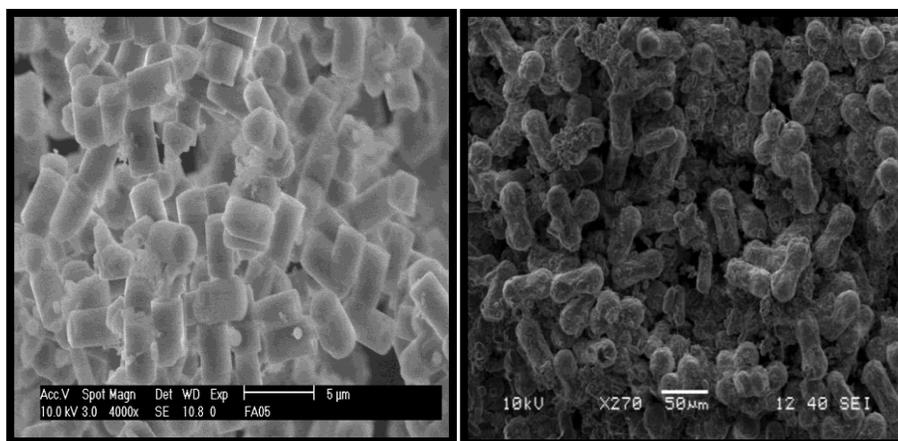


FIGURE 2. Micrographie du matériau élaboré I (gauche) et II (droite)

3.2 Effet des différents paramètres (pH, Rapport (S/L), temps de contact, concentration initiale, température) sur l'adsorption de l'uranium (VI)

Les paramètres optimaux de récupération des ions uranyles à partir des solutions synthétiques de l'ordre de 150mg/L ont été déterminés pour les deux matériaux élaborés de type KLTL.

- Matériau I (pH =3, Temps de contact=60min, R(S/L) = 10 et 5g/L, le rendement d'adsorption est de 77%).
- Matériau II (pH=5, temps de contact =180min, R(S/L)= 10 et 5g/L, le rendement d'adsorption est de 80%).

3.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude de l'équilibre d'adsorption fournit des informations concernant la capacité des zéolithes pour l'adsorption des radionucléides dans les conditions données. L'isotherme de sorption dépend de certains paramètres par laquelle les valeurs expérimentales expriment les propriétés de surface des matériaux et l'affinité de l'adsorbant, aussi donnent une idée sur la distribution des ions de métal entre l'interface solide-liquide à l'équilibre. Cette dernière a été étudiée par différents modèles tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de D-R. Les constantes caractéristiques à chaque modèle sont regroupées dans le tableau 1.

Adsorbants	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de D-R			
	F (L/g)	n	R ²	Qmax (mg/g)	K (L/mg)	R ²	Qm (mol/g)	K (mol/L)	Ea (KJ/Mol)	R ²
Zéolithe L(matériau I)	1,997	1,706	0,88	21,276	0,106	0,96	7,04*10 ⁻⁰⁴	5*10 ⁻⁹	10	0,92
Zéolithe L(matériau II)	1,953	1,544	0,92	27,701	0,069	0,96	1,02*10 ⁻⁰³	5*10 ⁻⁹	10	0,94

Tableau 1. Constantes des différentes isothermes et les valeurs de R² de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux I et II. Rapport (S/L) = 5g/L

D'après les valeurs des coefficients de corrélation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich (D-R) données dans le tableau 1, il ressort que le modèle de Langmuir est le plus convenable pour

présenter l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) sur le matériau I et II, nous remarquons que le **modèle de Langmuir** s'adapte mieux avec les données expérimentales, ceci est due à la distribution homogène des sites actifs sur les matériaux K-LTL. La constante Q_{max} représente la capacité d'adsorption d'une monocouche, sa valeur est de l'ordre de **22 mg/g** pour le matériau I et de **28mg/g** pour le matériau II pour le rapport de 5g/L, ces valeurs sont en concordance ou en corrélation avec les valeurs trouvées Q_{exp} . Pour les matériaux K-LTL, le type d'adsorption des ions uranyles sur les matériaux est une **chimisorption** car la valeur de E_a est supérieure à 8 KJ/mole.

3.4 Etude cinétique de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux élaborés I et II

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption des ions uranyles UO_2^{+2} sur les matériaux élaborés et déterminer l'ordre de la réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre).

Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption de l'uranium (VI) sur les matériaux élaborés I et II sont déterminées et présentées dans le tableau 2.

<i>Adsorbants</i>	Pseudo- first ordre			Pseudo-second ordre			
	Q_e	K_{1ads}	R^2	Q_e	K_{2ads}	h	R^2
	(mg/g)	(min^{-1})		(mg/g)	(g/ mg min)	(mg/g min)	
Material I	5,3003	0,18	0,95	12,150	0,157	23,255	0,99
Material II	4,1248	0,012	0,86	12,987	0,012	2,1199	0,99

Tableau 2. Constantes de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

L'adsorption des ions uranyles est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre, avec $R^2 > 0,999$ (tableau 2). Selon Ho et McKay [16] l'adsorption est de type **chimisorption**, avec formation de liaison de valence entre les fonctions de surface du matériau K-LTL et les ions uranyles. Il est plus probable de prédire que le comportement du processus d'adsorption implique des forces de valence à travers le partage d'électrons entre les ions uranyles et l'adsorbant.

CONCLUSION

Les travaux décrits dans cette étude apportent une contribution à la recherche de nouveaux adsorbants caractérisés par une grande capacité d'adsorption pour pouvoir remédier aux problèmes des effluents uranifères. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à la synthèse de la zéolithe L par voie hydrothermale. La caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus a permis de confirmer l'obtention de la zéolithe K-LTL. Les résultats de cette étude nous ont permis de mettre en évidence le rôle important que joue la composition du gel (plus particulièrement sa concentration en eau) sur la morphologie et la taille des cristaux. A cette fin, nous avons élaboré deux zéolithes de type L, cylindrique et oblong. Les isothermes d'équilibre d'adsorption de l'uranium (VI) sur les zéolithes L sont en parfaite concordance avec le modèle de Langmuir. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption est de l'ordre de 22 et de 28 mg/g pour le matériau I et le matériau II successivement et ce pour un rapport solide/liquide 5g/L. il se trouve que l'adsorption de l'uranium sur ces deux matériaux est de type chimisorption. L'adsorption des ions uranyles est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

REFERENCES

- [1] S. Akyil, M.A.A Aslani, M. Eral, Sorption characteristics of uranium onto composite ion exchangers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 256 (1) 45-51, 2003.
- [2] A.Mellah, S.Chegrouche, M. Barkat, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon : Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 434-44, 2006.
- [3] B.K.Singh, Radha.Tomar, Sumit.Kumar, Aishwarya.Jain, B.S.Tomar, V.K. Manchanda, Sorption of ^{137}Cs , ^{133}Ba and ^{154}Eu by synthesized sodium aluminosilicate (Na-As), *Journal of Hazardous Materials* 178, 771-776, 2010.
- [4] A.Garcia-Sanchez, A. Alastuey, X.Querol, Heavy metals adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, *The Science of the Total Environment* 242, 179-188, 1999.
- [5] Paola. Castaldi, Laura.Santona, Stefano.Enzo, Pietro.Melis, Sorption process and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations, *Journal of Hazardous Materials* 156, 428-434, 2008.
- [6] Adriana. Gaona-Gomez, Chil-Hung. Cheng, Modification of zeolite L(LTL) morphology using diols $(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_{2n+2}$ On $(n=0,1, \text{ and } 2)$, *Microporous and Mesoporous Materials* 153, 227-235, 2012.
- [7] D.W.Breck, *Zeolite Molecular Sieves structure Chemistry and Use*, Eds, Wiley Interscience, New York, 1974.
- [8] D. Breck, N. Acara, PATENT ,U.S. 3216789, 1965.
- [9] R.M. Barrer and H.Villinger, X-Ray Powder refinement, *Z. Kristallogr* 128, 270-352, 1969.
- [10] C. Barlocher, W.M.Meier, D.H. Olsen, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Amsterdam, 2001.
- [11] S. Fibikar, M.T.Rinke, A.Schafer, L.de Cola, Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials* 132, 296-299, 2010.
- [12] S.B.Savvin, *Analytical Applications of Arsenazo III. Part II: determination of thorium, uranium, protactinium, neptunium, hafnium and scandium*, *Talanta* 11, 1-6, 1964.
- [13] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for zeolites*, Amsterdam, Elsevier, 2001.
- [14]: Wan.Ya, Williams. Craing.D, Duke. Catherine V.A, Cox. Jeffrey. J, Zeolithe L synthesis using different molar gel compositions for the purpose of minimizing reagent waste, *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 79-84, 2001.
- [15] S.D.Bhat, P.S.Niphadkar, T.R.Gaydhankar, S.V.Awate, A.A.Belhekar, P.N.Joshi, High temperature hydrothermal crystallization, morphology and yield control of zeolite type K-LTL, *Microporous and Mesoporous Materials* 76, 81-89, 2004.
- [16] Y.S.Ho, G.Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34, 451-465, 1999.