



# **Les procédés de traitement des eaux utilisés sur les sites miniers uranifères français**

Audrey GIBEAUX, Julie DELHOUME

AREVA Mines

Direction de la Sécurité et de l'Intégration dans les Territoires / Après-Mine France

« Eau, Radioactivité et Environnement »

Journées techniques – Section Environnement SFRP

3 et 4 décembre 2014



# Sommaire



- » Localisation des stations de traitement des eaux par procédé de traitement
- » Présentation des procédés de traitement des eaux et des avantages/inconvénients de chaque procédé
- » Poursuite des études et travaux de recherche et développement

# Localisation des stations de traitement des eaux par procédé de traitement



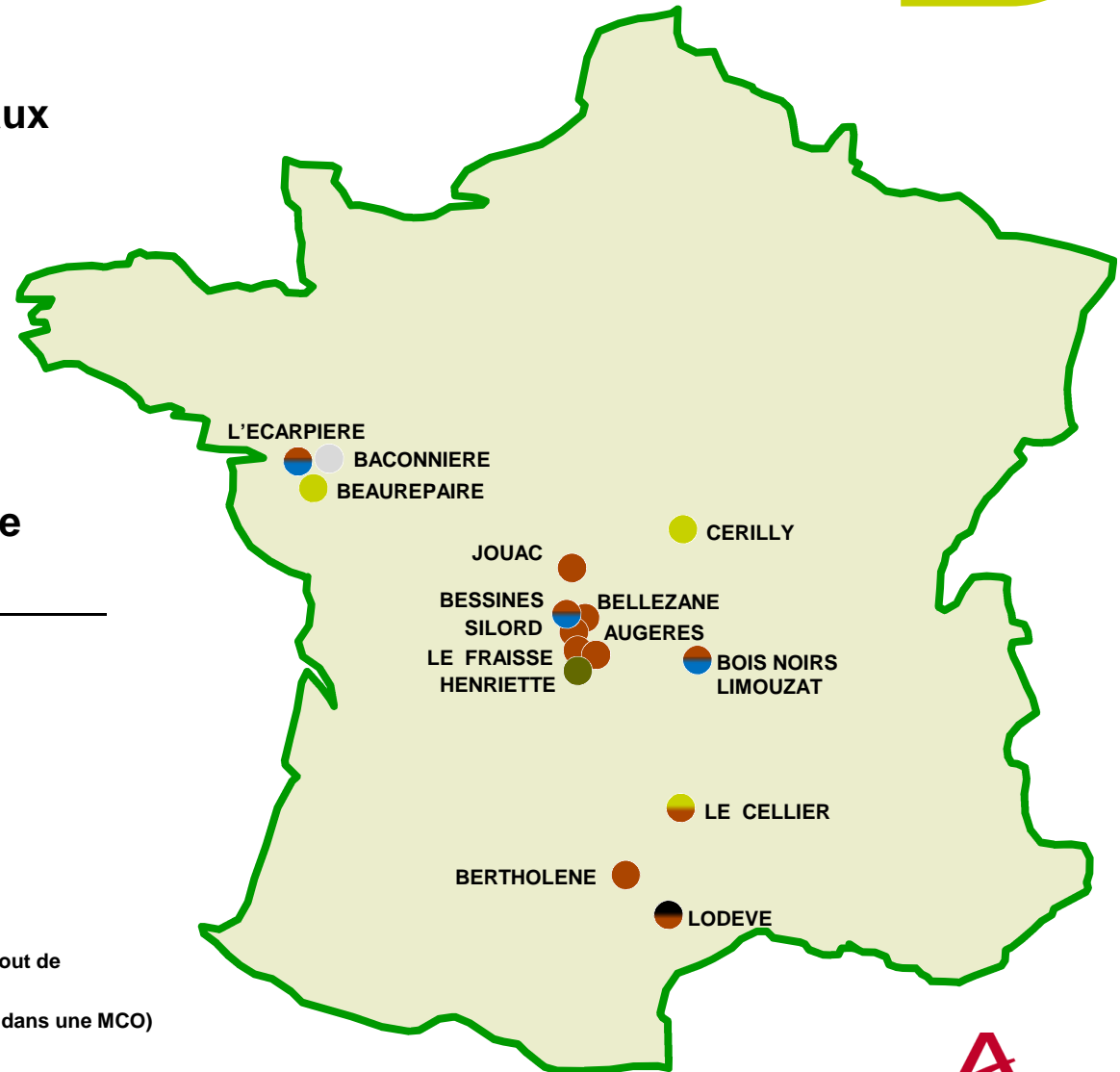
## ▶ 14 stations de traitement des eaux

### ◆ 4 procédés de traitement

- 2 procédés « passifs »
- 2 procédés « actifs »

### ◆ Certaines stations combinent plusieurs procédés

## ▶ 2014 : mise en opération du wetland expérimental d'Henriette



#### Traitements passifs

- Piégeage de U et Ra sur les hydroxydes de fer
- Wetland (zone humide artificielle)
- Drains calcaires

#### Traitements actifs

- Résines échangeuses d'ions
- Précipitation et coagulation – floculation – décantation par ajout de réactifs chimiques
- Chaulage (Baconnière: simple chaulage pour remonter le pH dans une MCO)

# Traitement « passif » : Piégeage de U et Ra sur les hydroxydes de fer



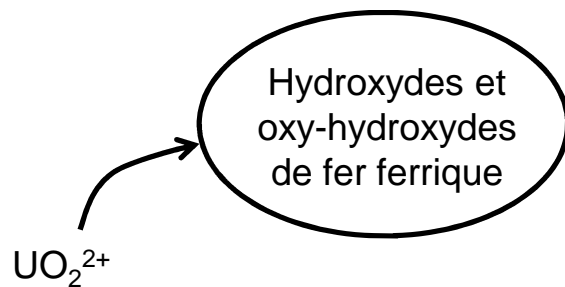
**Bassin de réception B18000 de l'Ecarpière (44)**

# Traitement « passif » : Piégeage de U et Ra sur les hydroxydes de fer



## » Influence du pH

### A pH = 6-7



A pH modérément acide, la surface des hydroxydes de fer présentent des groupements de sorption favorables à la sorption de l'uranium, principalement sous forme UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et UO<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>, par rapport aux ions H<sup>+</sup>. Les complexes U – hydroxydes de fer sont ainsi formés et décantent.

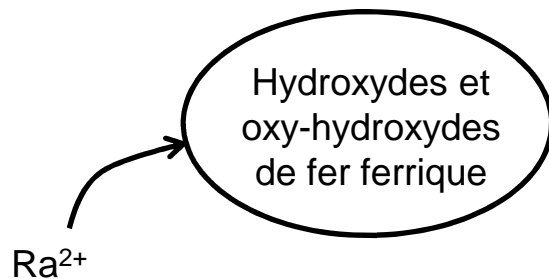
A pH plus acide, la « compétition » pour la sorption à la surface des hydroxydes de fer est plus favorable aux ions H<sup>+</sup> qu'à l'uranium dissous.

A pH alcalin, l'uranium dissous est présent principalement sous forme d'espèces chargées négativement, et présente moins d'affinité avec la surface des hydroxydes de fer.

A pH acide et modérément acide, la « compétition » pour la sorption à la surface des hydroxydes de fer est beaucoup plus favorable aux ions H<sup>+</sup> qu'au radium, présent principalement sous la forme Ra<sup>2+</sup> et à l'échelle des ultra-traces.

➔ **Cas de l'Ecarpière (44) : dans le bassin de réception, piégeage de l'U soluble (mais pas du Ra) donc ↘ de sa concentration**

### A pH = 9-10



A pH alcalin, la sorption du radium, sous la forme Ra<sup>2+</sup>, à la surface des hydroxydes de fer devient plus efficace.

Toutefois, ce niveau de pH n'est pas naturel, et ne correspond pas au pH des eaux d'exhaure minières. Pour l'atteindre, l'ajout d'une base chimique est nécessaire. Le traitement n'est plus passif.

➔ **Cas des Bois – Noirs (42) : ajout préalable de soude pour faire complexer le Ra soluble et ↘ sa concentration**

# Traitement « passif » : Wetland (zone humide artificielle)



Wetland expérimental d'Henriette (87)

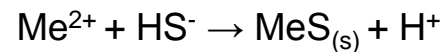
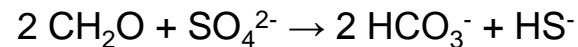
► Mise en opération du wetland expérimental d'Henriette en octobre 2014

# Traitement « passif » : Wetland (zone humide artificielle)

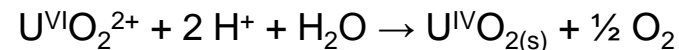


**Objectif: Eliminer ou fixer les contaminants, sans ajout de réactifs, de la façon la plus naturelle possible**

- **Le procédé est basé sur :**
  - Le pouvoir accumulateur des milieux riches en matière organique vis-à-vis des métaux.
  - Le rôle des bactéries (procédé de bioremédiation).
- **Il peut être mis en œuvre (Descostes et *al.*, 2011) :**
  - Dans le cas des métaux (Me) présentant plusieurs degrés d'oxydation, et dont la solubilité est moindre en milieu réducteur,
  - ET si les conditions physico-chimiques sont propices à la croissance de bactéries sulfato-réductrices, utilisant la matière organique (CH<sub>2</sub>O) comme nutriments, et générant des conditions réductrices par réduction des ions sulfates présents en sulfure (HS).



- Par extension, dans le cas de l'uranium, les conditions réductrices sont favorables à la précipitation d'uraninite très insoluble selon:



# Traitement « passif » : Drains calcaires



Drains calcaires de Beaurepaire (85)



Drains calcaires de Cérilly (03)

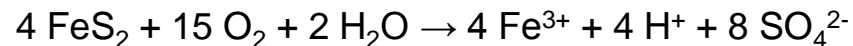


# Traitement « passif » : Drains calcaires



## 1. Pour faire remonter le pH des eaux

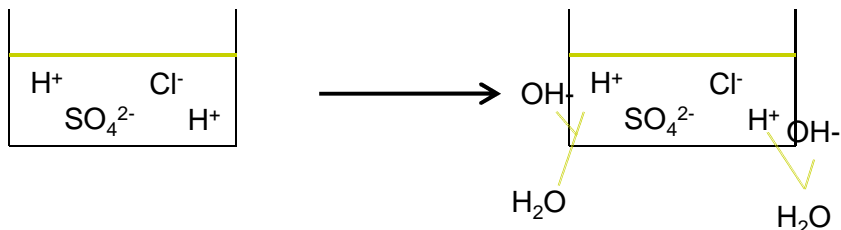
- D'où proviennent les eaux acides ?



La pyrite  $\text{FeS}_2$  est un minéral composé de disulfure de fer présent dans les stériles miniers. Leur oxydation et leur contact avec l'eau induit la formation d'acide sulfurique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) entraînant la diminution du pH.

- Solutions pour neutraliser le pH

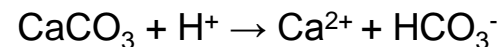
Ajout de soude ( $\text{NaOH}$ ) ou de chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), pour apporter des ions  $\text{OH}^-$  en solution.



L'ajout de  $\text{NaOH}$  ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  provoque une liaison des ions  $\text{OH}^-$  ajoutés avec les ions  $\text{H}^+$  présents pour former de l'eau.

→ Une surdose de réactifs (ions  $\text{OH}^-$  en excès) entraîne une brusque augmentation de pH (impact environnemental).

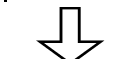
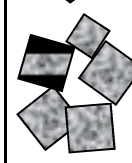
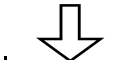
Dans les drains calcaires, pH neutralisé par dissolution de calcite.



Dans les eaux acides, le calcaire (calcite) se dissout jusqu'à atteindre l'équilibre calco-carbonique (état chimique dans lequel les concentrations en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont à l'équilibre, à pH ~ 8).

→ Aucun risque d'obtenir en sortie un effluent trop basique (pH > 9).

pH < 4



pH ~ 8



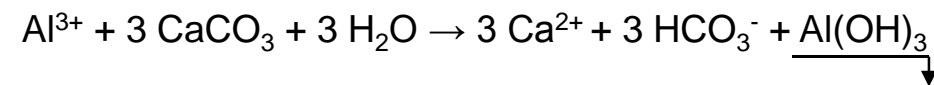
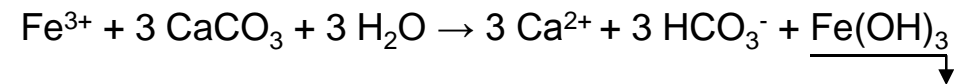
AREVA

# Traitement « passif » : Drains calcaires



## 2. Pour faire précipiter les métaux

- L'augmentation du pH par dissolution de la calcite permet la précipitation du fer ou de l'aluminium sous forme d'hydroxydes



- L'étape précédente entraîne le piégeage par sorption de l'uranium sur les hydroxydes ainsi formés

L'efficacité des drains calcaires pour traiter l'uranium est cependant relative. Les principales raisons seraient :

- Un faible temps de séjour des effluents au contact des boues contenant les oxydes
- Des différences de cinétiques de formation des précipités et complexes entre Ca-CO<sub>3</sub> et U.

# Traitement actif : Précipitation et coagulation – floculation – décantation



**Station de traitement des eaux d'Augères (87)**

# Traitement actif : Précipitation et coagulation – floculation – décantation



## 1. Ajout de réactifs chimiques

### Sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$

- Présence d'aluminium  $Al^{3+}$ , qui est un coagulant

→ favorise la coagulation puis la décantation

- ↳ Matières en suspension (MES)
- ↳ [U] (mais efficacité relative)

- Présence de sulfates  $SO_4^{2-}$

→ avec ajout de chlorure de baryum, favorise la co-précipitation du radium

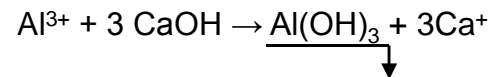
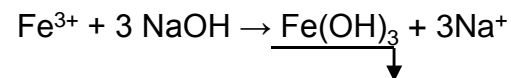
- Entraîne la diminution du pH (formation de  $H_2SO_4$ )

→ besoin de neutraliser avec soude (NaOH) ou chaux ( $Ca(OH)_2$ )

### Chaux CaOH ou Soude NaOH

- Entraîne l'augmentation du pH

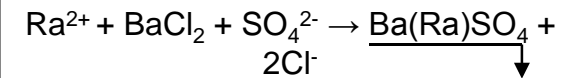
- Favorise la formation et la décantation des hydroxydes (Fe, Al) sur lesquels peuvent se sorber U et Ra



- Dans le cas de la chaux, l'uranium forme des complexes avec le calcium et les carbonates

### Chlorure de baryum $BaCl_2$

- Entraîne la co-précipitation du radium, en présence d'ions sulfates dans l'eau



### Floculant (Klaraid, AN910SH...)

- ↑ la taille des floccs
- ↳ le temps de décantation

# Traitement actif : Précipitation et coagulation – floculation – décantation



## » 2. Décantation

- **Par passage à travers des bassins successifs**

Ce procédé de décantation:

- intervient après la formation de solides (avec ou sans ajout de réactifs)
- repose sur le temps de séjour (de décantation) des effluents dans les bassins.

- **Ou par passage à travers un lit de boue**

Après ajout des réactifs, les effluents circulent de bas en haut au travers une masse (~ constante) de boue en expansion constituée des floccs précédemment décantés.

Ce procédé permet :

- de mieux optimiser la consommation des réactifs (dont la majeure partie reste active dans le lit de boue)
- de réaliser les opérations de coagulation, floculation et décantation dans un seul et même ouvrage.



Cas de l'Ecarpière (44) uniquement

# Traitement actif : Résines échangeuses d'ions

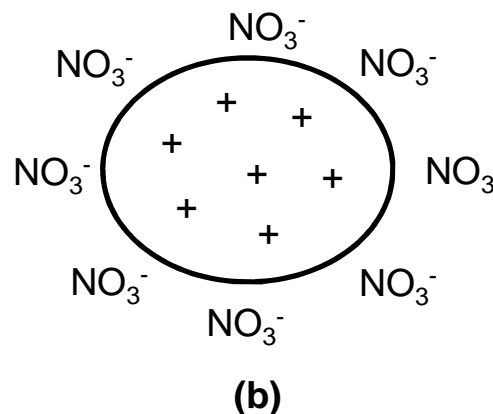
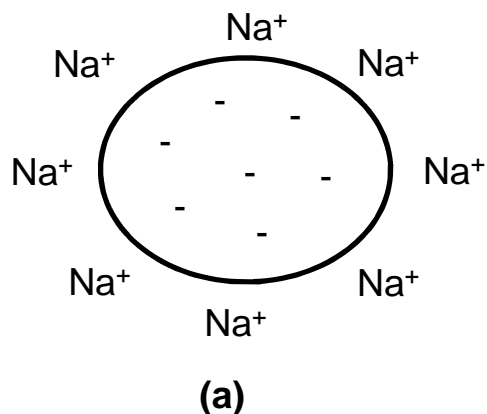


**Station de traitement des eaux de Lodève (34)**

# Traitement actif : Résines échangeuses d'ions



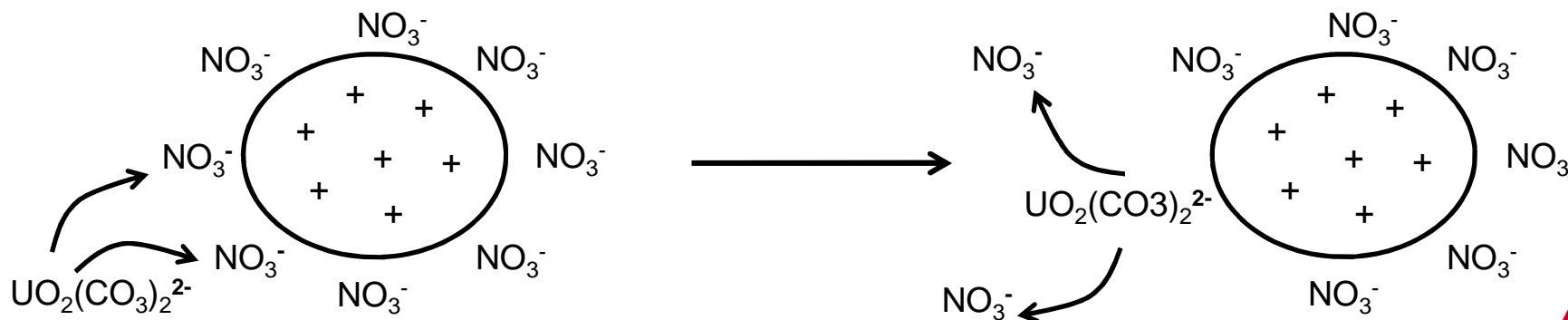
➤➤ 2 types de résines : échangeuse de cations (a) ou échangeuses d'anions (b)



L'échangeur d'ions est un matériau solide (résine) capable d'éliminer par **adsorption** les ions d'une certaine charge (cation ou anion) des effluents à traiter. Ceux-ci sont remplacés par une quantité totale d'ions de charge équivalente.

Lorsque la capacité d'échange de la résine est atteinte (résine saturée), elle doit être régénérée.

➔ **Cas de Lodève (34) : U sous forme de complexes chargés négativement → utilisation de résines échangeuses d'anions**



# Principaux avantages / inconvénients de chaque procédé de traitement des eaux



	Procédés	Avantages		Inconvénients	
« Passifs »	<b>Wetlands</b>	Reproduction d'un phénomène naturel	Pas d'utilisation de produits chimiques Ne nécessite pas la présence permanente d'un opérateur	Possibilité de relargage des métaux fixés	Saturation et gestion de la matière organique
	<b>Piégeage de U et Ra sur les hydroxydes de fer</b>	Conditions permettant la réalisation d'un phénomène naturel		Dans le cas du traitement de Ra, utilisation d'une base et d'un acide chimiques	Production de volumes importants de boues à gérer
	<b>Drains calcaires</b>	Augmentent et « tamponnent » le pH de l'eau		Opération lourde de nettoyage des calcaires	
Actifs	<b>Précipitation et coagulation - floculation - décantation</b>	Procédé le plus adapté pour des fluctuations importantes de volumes (été/hiver)	Permet de traiter plusieurs éléments avec des rendements corrects	Utilisation de produits chimiques	
	<b>Résines échangeuses d'ions</b>	Procédé présentant le meilleur rendement	Ne produit pas de boues	Mise en œuvre en parallèle d'un procédé chimique de régénération des résines	Procédé le plus coûteux. Chaque résine est optimisée pour un seul élément



# Poursuite des études et travaux de R&D



## »» Optimisation du fonctionnement des stations existantes

- Réduire l'impact environnemental global du traitement → nombreuses études en cours sur un certain nombre de stations de traitement des eaux :
  - Optimisation de la consommation des réactifs et amélioration de la décantation,
  - Réduction de la fréquence de nettoyage des drains calcaires,
  - ...

## »» Développement de nouvelles résines échangeuses d'ions

- Optimiser leurs performances économiques et environnementales

## »» Bioremédiation et phytoremédiation

- **Bioremédiation :**
  - Améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques, biologiques et des mécanismes réactionnels en jeu dans les wetlands,
  - Optimiser le fonctionnement et la gestion des wetlands sur le long terme.
- **Phytoremédiation :**
  - Améliorer la connaissance des plantes accumulant U et Ra, et des phénomènes associés.

# Conclusions



» **Depuis plus de 20 ans, AREVA Mines a mené de nombreux travaux de recherche visant à optimiser le fonctionnement des stations de traitement des eaux et développer des procédés alternatifs.**

- Mise en œuvre des drains calcaires de Beaurepaire (2001), du Cellier (2006), de Cérilly (2007)
- Mise en œuvre du wetland d'Henriette (2014)

» **Les études d'optimisation et travaux de recherche et développement se poursuivent pour réduire l'impact environnemental global du traitement des eaux, en fonction :**

- De l'amélioration des connaissances sur les interactions chimiques et biologiques de l'uranium, du radium et autres métaux ;
- De l'amélioration des connaissances sur l'impact environnemental relatif des différents éléments en jeu ;
- De l'évolution des normes et des attentes administratives et sociétales (focalisation sur les aspects radiologiques dans les années 90, sur les aspects chimiques aujourd'hui).