



HAL
open science

Influence de l'acide borique sur la solubilité des oxydes (Ni et Zn) dans les conditions du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression

Thomas Raynaud

► To cite this version:

Thomas Raynaud. Influence de l'acide borique sur la solubilité des oxydes (Ni et Zn) dans les conditions du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30040 . tel-04192136

HAL Id: tel-04192136

<https://theses.hal.science/tel-04192136v1>

Submitted on 31 Aug 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Thomas Raynaud

le vendredi 3 mars 2023

Titre :

Influence de l'acide borique sur la solubilité des oxydes (Ni et Zn) dans les conditions du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Surfaces et interfaces continentales, Hydrologie

Unité de recherche :

Géoscience Environnement Toulouse

Directeur/trice(s) de Thèse :

Bénézech Pascale (Directrice de thèse) ; Bachet Martin (Co-directeur de thèse)

Jury :

Arcis Hugues, Senior reactor chemist, National nuclear laboratory, UK (Rapporteur)

Lefèvre Grégory, Chargé de recherche CNRS, Chimie Paristech (Rapporteur)

Ballerat-Busserolles Karine, Ingénieure de Recherche, CNRS, Institut de chimie de Clermont-Ferrand (Rapporteure)

De Rafelis Marc, Professeur des Universités, Université de Toulouse III (Jury)

Bénézech Pascale, Directrice de recherche CNRS, Université de Toulouse III (Directrice de thèse)

Bachet Martin, Ingénieur de recherche, EDF R&D, (Co-directeur de thèse)

Remerciement :

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de thèse pour avoir accepté de juger mon travail : Karine Ballerat-Busserolles, Hugues Arcis, Gregory Lefèvre et Marc De Rafelis. Je vous remercie pour vos remarques constructives, nos discussions et vos propositions lors de la soutenance.

Je remercie chaleureusement mes encadrants de thèse, Pascale Bénézeth, Martin Bachet et Anaïs Graff pour leur aide. En plus de vos connaissances scientifiques indiscutables, vos conseils m'ont permis de m'améliorer dans tous les domaines lors de cette thèse.

Mes remerciements aux membres du laboratoire Géoscience Environnement Toulouse pour leur compréhension des difficultés liées à une thèse CIFRE en période de confinement, et leur aide administrative importante dans la réalisation de ce projet. Mais aussi pour leur accueil, même si ma présence sur place fut brève.

Un grand merci au groupe T28 d'EDF pour leur accueil, Gregory Marque, Jonathan Tireau, Valérie Pelgrims, Bruna Martin-Cabanas et Angel Cipolla. Ces trois années à travailler dans ce groupe m'ont beaucoup appris sur la recherche industrielle. J'ai pu apprécier la bienveillance apportée par les responsables (groupe, projet ou laboratoire).

Je remercie également tous mes collègues avec qui j'ai pu travailler sur ce projet : Aurélien, Sébastien, Guillaume, Cécile, Laurent et Jérôme. J'ai croisé beaucoup d'obstacles et vous m'avez grandement aidé à les surmonter. Je vous souhaite bon courage pour la suite avec la boucle SoLO.

Je tiens à dire merci à mes camarades d'EDF avec qui j'ai pu échanger professionnellement mais aussi personnellement : Alain, Nicolas, Rafaël, Joris, Marion, Pierre Colette, Maëlle et Romain. J'ai apprécié tous les moments passés à vos côtés, et je vous souhaite plein de réussite dans vos projets.

Merci à mes amis pour leur soutien et leur aide malgré une connaissance limitée dans mon domaine : Ronan, Yoan, Benjamin, Adrien et Maxime. Votre soutien à chaque épreuve de ma vie me fait chaud au cœur.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien. Malgré un sujet compliqué, vous avez toujours porté un intérêt sur ma thèse et cela m'a permis notamment, d'apprendre la vulgarisation scientifique. Je vous remercie pour votre aide, ainsi que toutes vos questions et vos remarques qui montre votre soutien.

Résumé :

La corrosion des alliages du circuit primaire dans les réacteurs à eau sous pression (REP) provoque une dégradation des matériaux, notamment la libération de particules d'oxydes en solution. Ces particules, appelées produits de corrosion (PC), peuvent être activées sous flux neutronique, et ainsi engendrer un fort débit de dose dans certaines zones du circuit. Dans le but de limiter l'effet de la corrosion, de l'acétate de zinc peut être injecté dans le fluide primaire. Cependant, afin de mieux comprendre les mécanismes liés à la contamination du circuit, il est nécessaire d'étudier les phénomènes chimiques du fluide primaire. Cette thèse s'inscrit donc dans un projet visant à améliorer la compréhension de la chimie du circuit primaire, notamment les interactions avec le bore en solution. L'objectif est de fournir des données thermodynamiques permettant de mieux comprendre les mécanismes de dissolution/précipitation et de complexation des produits de corrosion (tels que le nickel) et du zinc injecté, dans les conditions du circuit primaire. Ce travail se divise en deux parties, la première consacrée à la mise en place d'une étude de la solubilité de l'oxyde de nickel, et la deuxième partie présente l'interaction en solution entre le bore et le zinc, sous la forme de complexes.

Divers auteurs ont étudié la solubilité de l'oxyde de nickel à haute température, avec des résultats parfois divergents. Les conditions hydrothermales, ainsi que la valeur faible de la solubilité dans certaines conditions, entraînent des difficultés expérimentales. Dans le but de répondre à cette problématique, un dispositif expérimental a été mis en place afin de reproduire les conditions du circuit primaire, en utilisant des matériaux inertes avec les produits utilisés. Des essais d'intercomparaison avec les données de la littérature (dans des conditions proches du circuit primaire : 300°C, 150 bar, pH = 7,4) ont été réalisés, permettant de montrer un passage intermittent des particules au travers du fritté servant à filtrer à chaud la poudre d'oxyde de nickel, ainsi qu'un effet du débit et de la stabilité de la pression. Ces essais ont aussi mis en évidence les limites du dispositif expérimental, nécessitant une étude approfondie afin de déterminer les différents paramètres pouvant influencer la stabilité des résultats observés.

La formation de complexes entre le bore et le zinc a été étudiée à trois températures (25, 50 et 70°C) ainsi qu'à trois concentrations différentes en acide borique (0,25, 0,50 et 0,68 mol.kg⁻¹), par suivi du pH lors d'un ajout de zinc par la dissolution galvanostatique de zinc métallique. Dans l'interprétation de ces mesures, la spéciation du bore est un point clé notamment les polyborates qui sont, dans les conditions de cette étude, les espèces prédominantes en solution. Cette spéciation a été réinterprétée lors de ce travail à partir de données de la littérature : mesures potentiométriques complétées récemment par des observations spectroscopiques (Raman) et des calculs Ab Initio permettant d'en déduire la nature/structure de ces polyborates. A partir de cette spéciation des polyborates en solution, un pH théorique a été calculé en supposant la formation d'un complexe dont la constante de formation a été ajustée pour chacune des trois températures étudiées. C'est avec un triborate-zinc (II), de formule $ZnB_3O_3(OH)_4^+$, qu'a été obtenu l'écart minimal entre les mesures de pH et les calculs. La formation de ce complexe zinc-triborate permet en outre de lever l'apparente incompatibilité de deux études expérimentales antérieures.

Mots-clés : Acide borique, solubilité, complexes, oxyde de nickel, zinc, circuit primaire

Abstract:

Corrosion of the alloys in the primary circuit of a pressurized water reactor (PWR) lead to materials degradation, including oxide particles release into the fluid. These particles, named corrosion products (CP), can be activated under neutron flux, and thus generate a high dose rate in some areas of the circuit. In order to limit corrosion, zinc acetate can be injected into the primary fluid. To better understand the mechanisms related to the contamination of the circuit, it is essential to study the chemical phenomena of the primary fluid. This thesis is part of a project aiming at improving the understanding of the primary circuit chemistry, including interactions with boron in solution. The objective is to provide thermodynamic data allowing to better understand the dissolution/precipitation and complexation mechanisms of corrosion products (such as nickel) and injected zinc, under the conditions of the primary circuit. This work is divided in two parts, the first one devoted to the study of nickel oxide solubility, and the second one assesses the interaction in solution between boron and zinc, as complex formation.

Various authors have studied the solubility of nickel oxide at high temperatures, with sometimes divergent results. The hydrothermal conditions, as well as the low solubility value in some conditions, lead to experimental difficulties. In order to answer to these problems, an experimental device was set up to reproduce the primary circuit conditions, using materials inert towards the products studied. Benchmarking tests to literature data (under conditions close to the primary circuit: 300°C, 150 bar, pH = 7.4) were carried out, showing an intermittent flow of NiO particles through the sintered material used to filter, at the temperature of the experiment, the nickel oxide powder, as well as an effect of the flow rate and the pressure stability. These tests have also highlighted the limits of the experimental set-up, requiring an in-depth study in order to determine the different parameters that can influence the stability of the observed results.

The formation of complexes between boron and zinc was studied at three temperatures (25, 50 and 70 °C) and three different boric acid concentrations (0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹), by pH monitoring during a zinc addition by galvanostatic dissolution of metallic zinc. In the interpretation of these measurements, the speciation of boron is a key point, especially the polyborates which are, under the conditions of this study, the predominant species in solution. This speciation has been reinterpreted during this work from literature data: potentiometric measurements completed recently by spectroscopic observations (Raman) and Ab Initio calculations allowing to deduce the nature/structure of these polyborates. From this speciation of the polyborates in solution, a theoretical pH was calculated by assuming the formation of a complex whose formation constant was adjusted for each of the three temperatures studied. It is with a zinc (II)-triborate ion, $ZnB_3O_3(OH)_4^+$, that the minimum deviation between pH measurements and calculations was obtained. The formation of this zinc triborate complex furthermore removes the apparent incompatibility of two previous experimental studies.

Keywords: Boric acid, solubility, complexes, nickel oxide, zinc, primary circuit

Table des matières

Remerciement :	I
Résumé :	II
Abstract:.....	III
I. Chapitre 1 : Contexte	1
I. Introduction.....	2
II. Les réacteurs à eau sous pression (REP)	4
II. 1. Fonctionnement d'un REP	4
II. 1. 1. Circuits d'un REP.....	4
II. 1. 2. Combustible	5
II. 1. 3. Générateur de vapeur	5
II. 1. 4. Maintenance.....	5
II. 2. Matériaux du circuit primaire.....	6
II. 3. Chimie du circuit primaire	7
II. 3. 1. L'acide borique.....	8
II. 3. 2. Limitants de l'oxydation.....	9
III. Corrosion du circuit primaire.....	13
III. 1. La corrosion sous contrainte.....	13
III. 2. La corrosion généralisée.....	13
III. 2. 1 Définition.....	13
III. 2. 2 Corrosion de l'alliage de nickel (Inconel)	13
III. 2. 3 Spéciation des oxydes dans le circuit primaire	14
III. 2. 4 Produits de corrosion solubles et insolubles	15
III. 2. 5 Purification du fluide primaire.....	16
III. 3. Activation des produits de corrosion.....	16
III. 4. Mécanismes de contamination.....	18
III. 4. 1. Dissolution et précipitation	19
III. 4. 2. Sorption.....	19
III. 4. 3. Complexation.....	20
IV. Objectif de la thèse.....	21
IV. 1. Choix des éléments	21
IV. 2. Organisation de la thèse	22
IV. 2. 1. Solubilité de l'oxyde de nickel	22

	IV. 2. 2. Complexation du zinc par le bore.....	22
II.	Chapitre 2 : Étude bibliographique	23
I.	Solubilité du nickel.....	24
	I. 1. Le nickel.....	25
	I. 2. Équations de réactions.....	25
	I. 2. 1. Les phases solides du nickel.....	25
	I. 2. 2. Le nickel en milieu aqueux.....	25
	I. 3. Données de la littérature.....	27
	I. 3. 1. Spéciation du nickel en phase aqueuse.....	27
	I. 3. 2. Étude de l'influence du débit sur la solubilité du NiO.....	29
	I. 4. Influence de la complexation sur la solubilité de NiO.....	30
II.	Spéciation du zinc en solution	33
	II. 1. L'atome de zinc	33
	II. 2. Données thermodynamiques	33
	II. 3. Constantes de réactions	35
III.	L'acide borique et les polyborates	40
	III. 1. Borate et acide borique	40
	III. 2. Les polyborates	41
	III. 2. 1. Le diborate.....	41
	III. 2. 2. Les triborates.....	42
	III. 2. 3. Les tetraborates.....	44
	III. 2. 4. Les pentaborates.....	45
	III. 3. Les complexes avec les polyborates.....	46
	III. 3. 1. Les complexes métal-polyborates.....	46
	III. 3. 2. Complexes de bore- zinc	48
IV.	Conclusion	49
III.	Chapitre 3 : Étude de la solubilité de l'oxyde de nickel	
	50	
I.	Introduction.....	51
II.	Méthode.....	52
	II. 1. La poudre de NiO	52
	II. 2. Présentation de la boucle Solo	53

II. 2. 1.	Description de la boucle.....	53
II. 2. 2.	Le réacteur.....	55
II. 2. 3.	Le fritté.....	56
III.	Problématiques de la boucle Solo.....	56
III. 1.	Réparations antérieures	56
III. 2.	Réparation à la poudre d'or.....	58
III. 2. 1	Recherche d'essais antérieurs	58
III. 2. 2	Méthode	59
III. 2. 3	Mise en place.....	59
III. 3.	Fritté en platine à bord dense.....	61
III. 3. 1.	Principe du fritté à bord dense.....	61
III. 3. 2.	Fabrication des frittés.....	62
III. 4.	Nettoyage de la boucle.....	64
IV.	Étude d'intercomparaison	64
IV. 1.	Protocole expérimental.....	65
IV. 1. 1.	Protocole de l'EPRI.....	65
IV. 1. 2.	Protocole commun CEA – EDF.....	65
IV. 2.	Résultats de l'intercomparaison.....	66
IV. 2. 1.	Essai à 0,3 g.min ⁻¹	66
IV. 2. 2.	Essai à 0,1 g.min ⁻¹	68
IV. 2. 3.	Deuxième essai à 0,3 g.min ⁻¹ , effet du débit instable.....	70
IV. 2. 4.	Comparaison des différents essais	73
V.	Conclusion	76
IV.	Chapitre 4 : Formation de complexe zinc-bore de 25-70°C	78
	Résumé de l'article :.....	79
	Introduction.....	79
	Méthode	79
	Résultats	80
	Modélisation des polyborates	80
	Nature du complexe et constantes de formation	81
	Effet de la température	81
	Zinc boron complex formation between 25 and 70°C	82

I.	Abstract	82
II.	Introduction.....	82
III.	Materials and methods.....	84
	III. 1. Polyborate constants calculus	84
	III. 2. Experimental method	84
	III. 2. 1. Electrochemical set up.....	84
	III. 2. 2. Experimental protocol.....	85
	III. 3. Complex constant calculus	85
IV.	Results and discussion	85
	IV. 1. Polyborates modelling.....	85
	IV. 1. 1 Formation constant calculation	85
	IV. 1. 2 Boron speciation diagrams	86
	IV. 2. Complex formation constant.....	90
	IV. 2. 1 Comparison with complexes from the literature.....	93
	IV. 2. 2 Temperature effect.....	94
V.	Conclusion	95
	Bibliography.....	96
V.	Chapitre 5 : Conclusion et perspectives	99
	I. Étude de la solubilité de l'oxyde de nickel	100
	II. Formation de complexes de bore-zinc	101
	III. Perspectives globales	103
	Bibliographie	104
A.	Annexes.....	113
	1. Différentes méthodes d'analyses de la solubilité du NiO présentées dans la littérature	114
	2. Boucle Sozie	115
	3. Réacteur à circulation ouverte.....	116
	4. Schéma de la circulation des solutions dans la boucle SolO ..	118
	5. Résultats de la boucle SolO	120
	6. Prise en compte des coefficients d'activité	128

Chapitre 1 : Contexte

I. Introduction

De nos jours, les problématiques du réchauffement climatique, de développement durable et d'épuisement des ressources sont au cœur de tous les débats, propulsant ainsi la question énergétique comme le grand défi du moment. En France, l'énergie électrique provenant du nucléaire correspondait à une part de 69 % en 2021 (RTE 2022) comme reporté en Figure I-1.

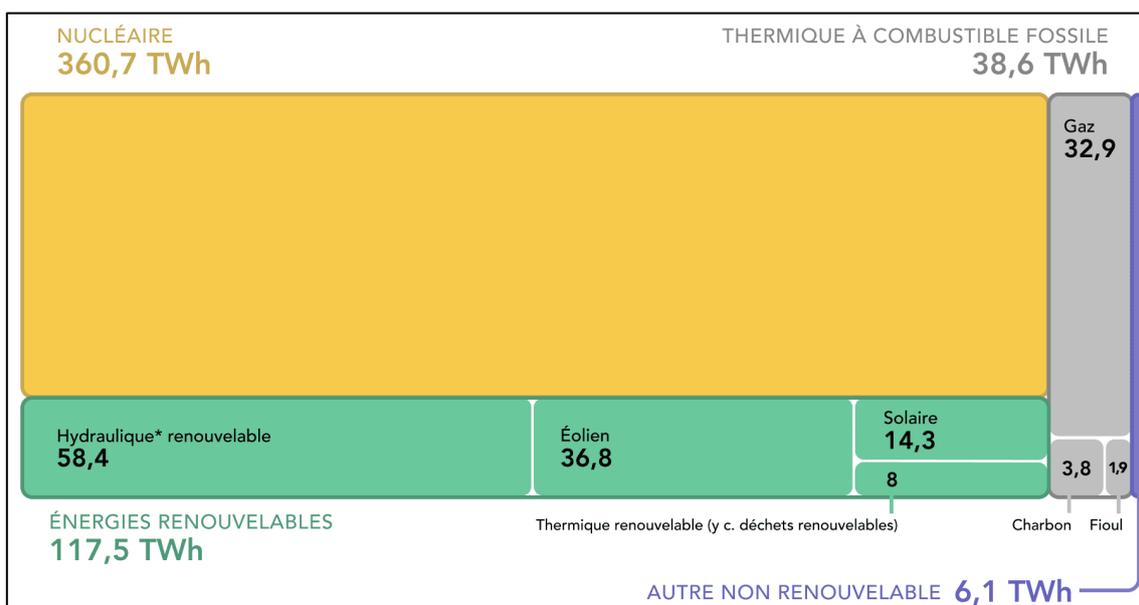


Figure I-1 Production d'électricité en France en 2021 en TWh (RTE 2022)

Un des enjeux actuels relatifs à l'exploitation des centrales nucléaires est d'estimer efficacement leur durée de vie. Pour cela, il faut comprendre les phénomènes de dégradation présents au sein du réacteur à eau sous pression (REP). Une des causes principales de dégradation est la corrosion des parties métalliques du circuit primaire et secondaire du réacteur. Il existe dans ce cas trois types de corrosion : sous contrainte, généralisée et la corrosion-érosion (uniquement présente dans le circuit secondaire). La corrosion sous contrainte correspond à l'effet d'une attaque chimique combinée à une contrainte mécanique. La corrosion généralisée est due à une oxydation uniforme des métaux et alliages du circuit. La corrosion-érosion est l'association de la corrosion généralisée et d'un écoulement qui conduit à une perte de matière et donc à une perte d'épaisseur des conduits et ainsi fragilise la structure (Nordmann et Legry Pinard 2000; Mansour et Trevin 2014). Ces phénomènes sont à l'origine de la libération d'oxydes dans le circuit que l'on appelle produits de corrosion (PC).

Les produits de corrosion sont transportés dans les fluides du réacteur, notamment le circuit primaire et peuvent dans ce cas atteindre le cœur du réacteur. Or, le flux neutronique présent dans le cœur peut activer ces produits de corrosion, c'est-à-dire les transformer en éléments radioactifs. Une fois activés, les PC pourront être transportés vers d'autres parties du circuit et ainsi induire un champ de rayonnements ionisants. Une dose d'irradiation peut ainsi être reçue par les agents lors des arrêts de tranche, des opérations de maintenance ou de changement de combustible pouvant aller jusqu'à 85 % de leur dosimétrie totale. Une maîtrise de cette dosimétrie est donc essentielle et sera facilitée par la limitation des PC et donc de la corrosion des alliages.

Afin de limiter la corrosion dans le circuit primaire, dans le passé, de nombreuses modifications de matériaux ont eu lieu, notamment par le changement d'alliage. Cependant, la corrosion, certes amoindrie, reste présente et il est donc primordial de comprendre sa chimie afin de la maîtriser. La chimie des produits de corrosion passe par différents phénomènes : la formation des PC à la suite de l'oxydation des matériaux, leur transport dans le circuit, leur adhésion et leur dépôt sur les matériaux et leur comportement en solution, c'est-à-dire leur solubilité et leur précipitation. Pour étudier ces phénomènes, des codes de calculs permettent de modéliser les réactions et les équilibres chimiques, comme le code OSCAR développé par le CEA en collaboration avec EDF et Framatome (Genin et al. 2019), mais ces modèles nécessitent des bases de données thermodynamiques fiables qu'il est nécessaire de compléter par des données expérimentales dans les conditions du circuit primaire obtenues sur des éléments du circuit.

Les générateurs de vapeur, éléments essentiels du réacteur, sont constitués en partie d'un alliage à base de nickel. La corrosion généralisée cause un relargage de nickel dans le circuit primaire. L'activation de ce dernier sous flux neutronique forme du cobalt 58 qui est émetteur de rayonnements ionisants et qui est responsable d'une part importante de la dosimétrie reçue par le personnel intervenant dans la centrale. L'étude du comportement du nickel dans le circuit primaire est donc une problématique essentielle dans le cadre de la maîtrise de la sûreté et de la dosimétrie du personnel.

Dans l'optique de limiter le relargage de PC tel que le nickel et d'améliorer la résistance à la corrosion des matériaux, du zinc peut être ajouté sous forme d'acétate dans le circuit. Les avantages de cette technique ont été démontrés (EPRI 2012; Choi et al. 2013) et sont toujours sujets d'études montrant son intérêt pour le circuit primaire (Kharitonova et Tyapkov 2018; Hur et al. 2020). Cependant, une précipitation d'oxydes ou de silicates de zinc (ZnO ou Zn_2SiO_4 par exemple) peut avoir lieu sur les gaines de crayons de combustible. Dans le cas d'une précipitation trop importante de particules, il est possible d'observer un échauffement des gaines et potentiellement une perte de rendement et des dysfonctionnements du système (Henshaw et al. 2016). La concentration en zinc injectée dans le circuit primaire est ainsi limitée, ce qui peut nécessiter un arrêt de l'injection. Une meilleure compréhension des interactions entre le zinc et les espèces du circuit primaire permettrait de mieux connaître la quantité de zinc qu'il est possible d'injecter dans le circuit sans risque de précipitation et sans conservatisme excessif.

La formation des PC, ainsi que l'injection de zinc, peuvent avoir un impact sur la chimie du circuit primaire par leur interaction avec les éléments présents. Le bore est un élément essentiel à la sûreté du circuit primaire. Leurs interactions peuvent grandement influencer le comportement des éléments en solution (tel que la solubilité et la formation de précipités). Les espèces en solution formées par l'interaction entre les métaux et un ligand sont appelées complexes. Le bore sous différentes formes est un ligand potentiel pouvant interagir avec les métaux provenant des PC et des injections, notamment le nickel et le zinc. L'étude de la formation des complexes permet de mieux comprendre le comportement des espèces dans le circuit primaire.

II. Les réacteurs à eau sous pression (REP)

En 1957 la France a commencé l'utilisation de l'énergie nucléaire avec la première génération : la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) refroidie au gaz carbonique sous pression. Jugée peu efficace pour les besoins grandissants, la filière a été abandonnée en 1969 au profit de la deuxième génération de réacteur, le Réacteur à Eau sous Pression (REP) et le Réacteur à Eau Bouillante (REB). La première option fut confiée à la société Framatome, fabricante des réacteurs nucléaires français (Rousseau 2015).

II. 1. Fonctionnement d'un REP

La France entreprit au début des années 70 la construction de plusieurs centrales nucléaires de types REP. Ceci a permis à la France d'avoir aujourd'hui 18 centrales nucléaires, contenant un total de 56 réacteurs en fonctionnement. Il existe trois puissances de réacteurs : 900 MWe (Mégawatt électrique) avec 32 réacteurs en France, 1300 MWe avec 20 réacteurs et 1450 MWe avec 4 réacteurs dans le pays (ASN 2021), en attendant la mise en service de l'EPR.

II. 1. 1. Circuits d'un REP

Le REP est composé de trois circuits (primaire, secondaire et de refroidissement) ainsi qu'un cœur contenant le combustible nucléaire. Le fonctionnement d'un REP est décrit sur la Figure I-2 (Stutzmann et al. 2015).

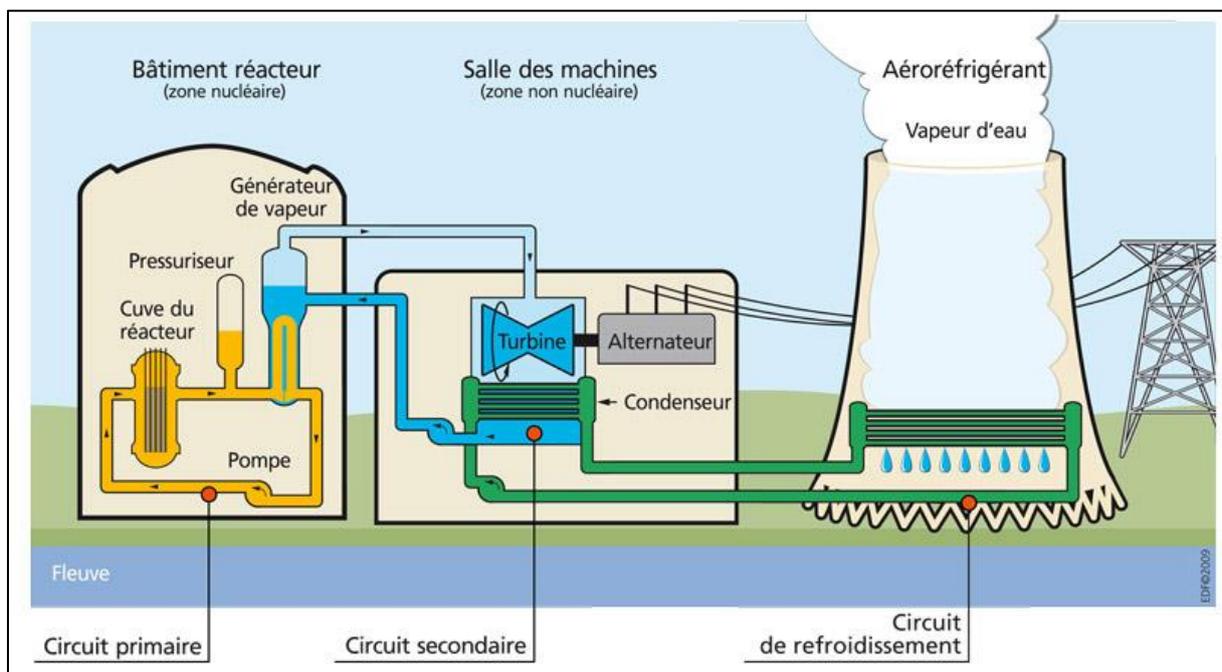


Figure I-2 Schéma d'ensemble et de principe d'une centrale REP (Stutzmann et al. 2015)

Les deux premiers circuits sont fermés et séparés afin d'éviter la propagation des éléments radioactifs et de réaliser une barrière de sûreté nucléaire. Le cœur du réacteur produit de la chaleur qui est transportée par le fluide primaire à l'état liquide. Le pressuriseur permet d'obtenir une pression suffisante pour que le fluide reste liquide (environ 155 bar) à température élevée (entre 285 et 325 °C). La chaleur est transmise du circuit primaire au circuit

secondaire par échange thermique au niveau des générateurs de vapeur (GV). Le fluide secondaire chaud passe à l'état gazeux. Cette vapeur fait tourner une turbine qui elle-même fait tourner un alternateur, permettant ainsi de produire de l'électricité. Le circuit de refroidissement, qui est un circuit ouvert (ou semi-fermé), est relié à un cours d'eau naturel ou à la mer et permet de condenser cette vapeur qui a perdu son énergie thermique. Il est possible de compléter le refroidissement via l'utilisation de tours aéroréfrigérantes quand le débit d'eau naturel n'est pas assez élevé.

II. 1. 2. Combustible

Le cœur du réacteur est composé de 158 assemblages combustibles (dans le cas d'un réacteur à 900 MWe). Chaque assemblage contient 264 crayons. Un crayon est constitué de 272 pastilles de combustibles entourés d'une gaine en alliage de zirconium. Les combustibles sont formés à partir d'oxyde d'uranium UO_2 ou de mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium (MOX).

II. 1. 3. Générateur de vapeur

La chaleur générée par le réacteur est transférée du fluide primaire au circuit secondaire par les générateurs de vapeur (GV) comme présenté en Figure I-3 (Thomas et Cauquelin 2002). Ils assurent l'étanchéité entre le circuit primaire contenant de la radioactivité et le circuit secondaire. L'eau primaire maintenue sous haute pression (155 bar) transmet sa chaleur à l'eau du circuit secondaire qui se vaporise sous 70 bar. Un GV mesure entre 20 et 23 m de hauteur et environ 3 m de diamètre. Il comporte un faisceau de tubes (entre 3 000 et 6 000) en U de faible diamètre (entre 19 et 23 mm suivant les modèles) leur permettant d'avoir une paroi mince (entre 0.9 et 1.3 mm) et donc de favoriser l'échange thermique. Ces tubes sont sertis sur une plaque tubulaire.

L'eau du circuit primaire (fluide primaire) entre dans le GV par un côté de la base, appelé branche chaude. Elle passe dans les tubes en forme de U avant de sortir à l'opposé de l'entrée, vers la branche froide. L'eau du circuit secondaire (eau alimentaire) entre au sommet du faisceau de tubes. Elle descend jusqu'à la base du GV entre la virole enveloppe du générateur et la virole enveloppe du faisceau. Par la suite, l'eau est transformée en vapeur en remontant entre les tubes. Elle passe ensuite dans des séparateurs centrifuges afin de récupérer un maximum de vapeur qui sortira ensuite par le sommet du GV. Les tubes du générateur sont fabriqués en alliage à base de nickel (Inconel 600 TT ou 690 TT). Aujourd'hui, ils sont majoritairement fabriqués avec de l'alliage 690 TT, enrichi en chrome par rapport à l'alliage 600 TT, car ils présentent une meilleure résistance à la corrosion sous contrainte. Les autres parties du générateur sont en acier inoxydable ou en acier carbone faiblement allié (Thomas et al. 2002).

II. 1. 4. Maintenance

La maintenance des réacteurs se fait lors des arrêts de tranche. C'est le moment où le combustible utilisé est partiellement remplacé et donc le seul moment avec un accès aux réacteurs. Cela se fait environ tous les 12 mois pour les réacteurs à 900 MWe et tous les 18 mois pour les réacteurs à 1300 et 1450 MWe. C'est lors de ces arrêts que certaines parties inaccessibles lors du fonctionnement sont examinées et que les intervenants reçoivent la majeure partie de leur dosimétrie.

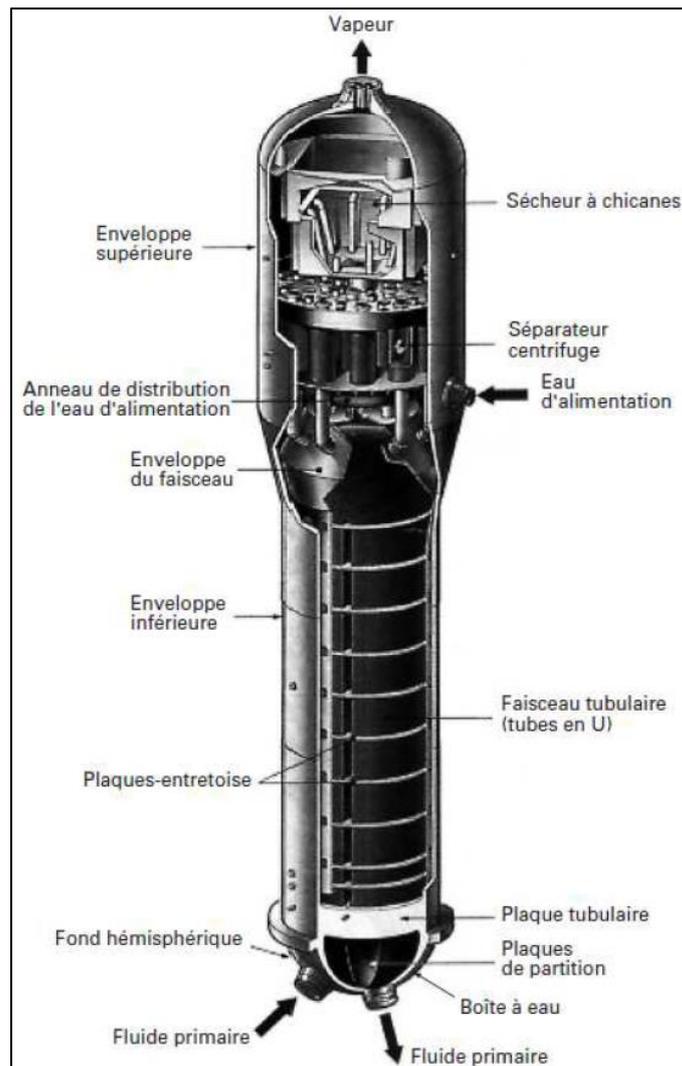


Figure I-3 Schéma d'un générateur de vapeur (Thomas et al. 2002)

II. 2. Matériaux du circuit primaire

Les matériaux du circuit primaire ont été choisis pour leur grande résistance à la corrosion. En effet, ils se passivent généralement spontanément et les couches d'oxyde formées sur les alliages à base de nickel ou les aciers inoxydables sont de l'ordre de la centaine de nanomètre. Le circuit primaire est composé de différents matériaux métalliques tels que l'Inconel 690 (alliage à base de nickel), le Zircaloy 4 (alliage à base de zirconium), l'acier inoxydable et le stellite (alliage à base de cobalt). La composition de ces matériaux est représentée dans le Tableau I-1 (Beslu 2014).

La surface des matériaux étant très élevée, la formation de produits de corrosion générés n'est pas négligeable. Le Tableau I-2 (Stutzmann et al. 2015) montre que la surface en alliage de nickel est la plus importante avec 15 000 m² pour un réacteur de 900 MWe et 28 000 m² pour un réacteur de 1 300 MWe. C'est donc l'alliage le plus exposé à la corrosion généralisée et responsable de la libération d'une quantité importante de produits de corrosion, dont le nickel (pouvant atteindre plusieurs kilogrammes par cycle) (Elain 2004).

Tableau I-1 Composition chimique (en % massique) des alliages utilisés dans les REP (Beslu 2014)

Dénomination AFNOR US	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	C	Co	Cu	W
Z6CN18-09 304	67,8-71,9	8-10	17-19	2	-	0,07	<0,1		
Z2CN18-10 304L	66,9-70,9	9-11	17-19	2	-	0,03	<0,1		
Z2CND17-12 316L	68,4-69,4	10,5-13	16-18	2	2-2,5	0,03	<0,1		
Alliage 600 Inconel 600	6-10	72 min	17-14	1 max		0,15 max	<0,05	0,5 max	
Alliage 690 Inconel 690	9-10	≈60	29-30	0,2		0,25	<0,05	0,2	
Alliage 800 Inconel 800	≈25	≈34	≈29,5	0,75		0,06	<0,05	0,4	
Stellites		0-10	18-33			0,3-2,5	46,5-64,2		0 à 18

Tableau I-2 Surface des matériaux métalliques pour des centrales de 900 MWe et 1300 MWe (en m²) (Stutzmann et al. 2015)

Caractéristiques	900 MWe	1300 MWe
En acier inoxydable		
- Dans le cœur	≈ 300	≈ 350
- Hors du cœur	≈ 1 600	
En Inconel		
- Dans le cœur	≈ 600	≈ 725
- Hors du cœur	≈ 15 000	≈ 28 000
En Zircaloy	≈ 5 000	≈ 6 500
En stellite	≈ 16	≈ 16

Les matériaux du circuit primaire sont corrodés par le fluide primaire. La chimie du circuit est donc essentielle au contrôle de la corrosion des matériaux. De plus, le comportement des PC dépend des conditions physicochimiques du fluide. L'un des objectifs de la chimie du circuit primaire est de limiter les effets de la corrosion généralisée. La chimie primaire dans les REP a été décrite dans diverses thèses (Martin-Cabanas 2010; Bellefleur 2012; Graff 2016) avant celle-ci.

II. 3. Chimie du circuit primaire

La chimie du circuit primaire est rigoureuse afin de contrôler les différentes réactions présentes dans le circuit. La réaction nucléaire est contrôlée par la capture de neutrons tandis que l'oxydation est contrôlée par régulation du pH, limitation de la radiolyse de l'eau ainsi que par la modification de la couche d'oxyde.

II. 3. 1. L'acide borique

La réaction nucléaire produit des neutrons qui, sans contrôle, entraînent une réaction en chaîne de fission dans le réacteur. De plus, ils peuvent interagir avec les espèces présentes dans le circuit et les activer en espèces radioactives. Pour éviter le surplus de neutrons, de l'acide borique est ajouté dans le circuit. En effet l'acide borique a une capacité neutrophage intéressante.

II. 3. 1. 1. Activation neutronique

Pour comprendre le rôle de l'acide borique, il faut d'abord présenter le principe d'activation neutronique. Sous un flux de neutrons, un atome peut subir une activation neutronique, c'est-à-dire qu'il capture un neutron selon la réaction I-1.



où γ est un photon gamma, X un atome et n un neutron. Dans le cas d'un isotope résultant instable, il se réarrange selon plusieurs modes : β^- , β^+ , α ou capture électronique présentés respectivement selon les équations I-2 à I-5.



avec X le noyau père, Y le noyau fils, e^- un électron, ν un neutrino, e^+ un positron et $\bar{\nu}$ un antineutrino.

Ces réactions sont souvent accompagnées de rayonnements gamma. L'interaction entre les rayonnements et la matière, quelles que soient les particules émises (α , β), peut entraîner la formation de nouveaux isotopes radioactifs.

II. 3. 1. 2. Capture neutronique

L'acide borique, composé de 20 % de ${}^{10}\text{B}$ et 80 % de ${}^{11}\text{B}$, est utilisé pour limiter l'émission de rayonnement. Le ${}^{10}\text{B}$ est l'isotope qui possède une propriété neutrophage (Nordmann et al. 2000). Les captures neutroniques subies par le ${}^{10}\text{B}$ le transmutent en ${}^7\text{Li}$ selon l'équation I-6.



L'acide borique permet donc de contrôler le flux neutronique. Sa concentration initiale est de l'ordre de 1500 mg.kg^{-1} . Elle varie en fonction du type et de la quantité de combustible présent dans le circuit. Au début du cycle du réacteur, la concentration en acide borique dans le système est maximale, puis elle diminue au fur et à mesure que le combustible perd en concentration d'uranium 235 fissible (Nordmann et al. 2000).

II. 3. 1. 3. Lithine

Pour le fluide primaire, le choix du pH est essentiel pour minimiser la corrosion des alliages et le transport des espèces susceptibles de s'activer. Le pH doit donc rester légèrement basique, à 7,2 environ à 300°C. Malgré le fait que ce soit un acide faible, particulièrement à haute température, l'acide borique diminue le pH. Il faut donc ajouter une base pour garder un pH constant entre 7,2 et 7,4. De la lithine est alors ajoutée. La lithine naturelle est composée de 92,5 % de ${}^7\text{Li}$ et 7,5 % de ${}^6\text{Li}$. Le ${}^6\text{Li}$ produit par réaction (n, α) du tritium qui est radioactif. La lithine utilisée est donc enrichie en ${}^7\text{Li}$ (99,9 %). Le ${}^7\text{Li}$ est déjà produit dans le fluide primaire via la réaction de l'acide borique sous flux neutronique, ce qui permet d'avoir qu'une seule base dans le circuit. De plus la lithine possède une solubilité élevée qui assure un faible risque de formation de dépôts dans les zones confinées.

Dans le cas d'un fonctionnement normal, la concentration de lithine est ajustée de façon décroissante en fonction de la teneur en bore (2,2 à 0,5 mg.kg⁻¹ de Li) comme présenté en Figure I-4. Le but est de garder un pH constant. Toutefois, en début de cycle, le pH n'est pas conservé à 7,2 et est légèrement en dessous de cette valeur. En effet il est nécessaire de limiter la concentration maximale de lithine (3,5 mg.kg⁻¹) (Stutzmann et al. 2015).

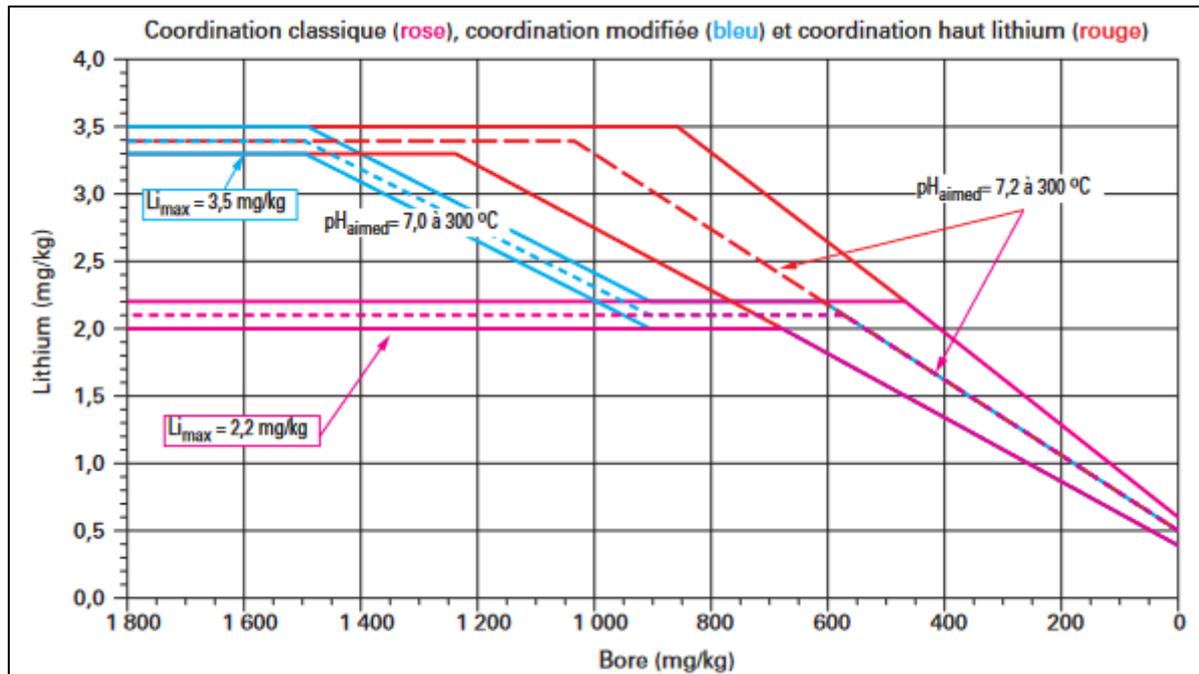


Figure I-4 : Conditionnement chimique du circuit primaire (Stutzmann et al. 2015)

La concentration en acide borique sert à contrôler au mieux l'activité neutronique. La présence de lithine est directement liée à la quantité d'acide borique dans le fluide. Maitriser le pH permet de limiter les effets d'oxydation des alliages. D'autres espèces sont également ajoutées au circuit afin de limiter l'oxydation des matériaux.

II. 3. 2. Limitants de l'oxydation

II. 3. 2. 1. L'hydrogène dissous (H₂)

La radiolyse de l'eau produit des espèces oxydantes pour les matériaux du circuit primaire (Guipponi 2009). Ces espèces, telles que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène peuvent causer une partie de la corrosion des matériaux présents dans le circuit. Dans les conditions

du circuit primaire (300 °C) et en présence d'agent oxydant, les matériaux deviennent sensibles à la corrosion.

Afin de contrôler cette radiolyse de l'eau, de l'hydrogène sous forme de H₂ est ajouté et maintient le système dans un milieu légèrement réducteur. Cela permet de recombinaison des molécules oxydantes formées lors de la radiolyse de l'eau (diminue la teneur en dessous de 0,01 mg.kg⁻¹) en présence d'une quantité d'hydrogène en moyenne de 35 cm³.kg⁻¹ (allant de 25 à 50 cm³.kg⁻¹) dans les conditions normales de températures et de pressions.

II. 3. 2. 2. Injection de zinc

L'injection de zinc, qui a débuté aux États-Unis en 1994, est un procédé qui a pour but d'augmenter la résistance à la corrosion des alliages du circuit primaire. Le circuit primaire contient entre 5 et 15 µg.kg⁻¹ de zinc, injecté sous forme d'acétate de zinc (Stutzmann et al. 2015). En France, l'usage de l'injection de zinc s'intensifie comme on peut le voir sur la Figure I-5 (Philippot et al. 2018).

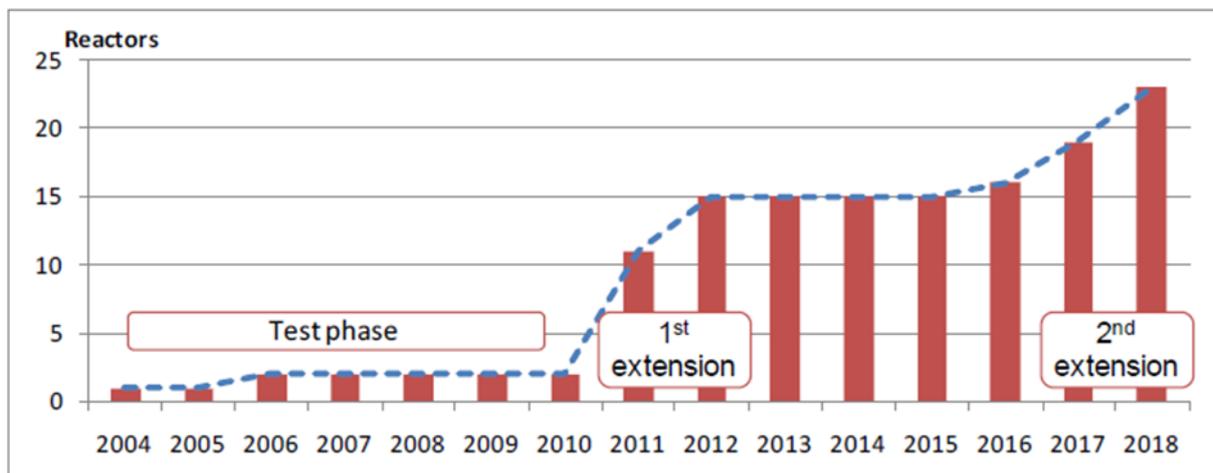


Figure I-5 : Évolution du nombre de réacteurs avec une injection de zinc en France (Philippot et al. 2018)

Les mécanismes mis en jeu ont été étudiés par différents auteurs (Betova et al. 2011), et sont présentés en Figure I-6. L'injection de zinc a pour effet de remplacer le cobalt dans les spinelles. Sans faire de substitution, le zinc occupe les sites sur lesquels le cobalt pourrait se fixer. Cela a pour effet de faire une couche d'oxyde avec du zinc. La couche ainsi formée a tendance à relâcher moins de produits de corrosion comparé à la couche d'oxyde sans zinc (EPRI 2012). Par conséquent, l'injection de zinc diminue la quantité d'espèce susceptible de se déposer sur les crayons du combustible, ce qui permet de diminuer le risque d'apparition de dépression de flux, c'est-à-dire une variation locale du flux neutronique. De plus, le zinc a une propriété intéressante contre la corrosion sous contrainte. En effet il permet une diminution du risque d'amorçage de la fissuration par corrosion sous contrainte (Stutzmann et al. 2015). L'injection de zinc permet donc d'augmenter la longévité des matériaux utilisés dans le circuit primaire.

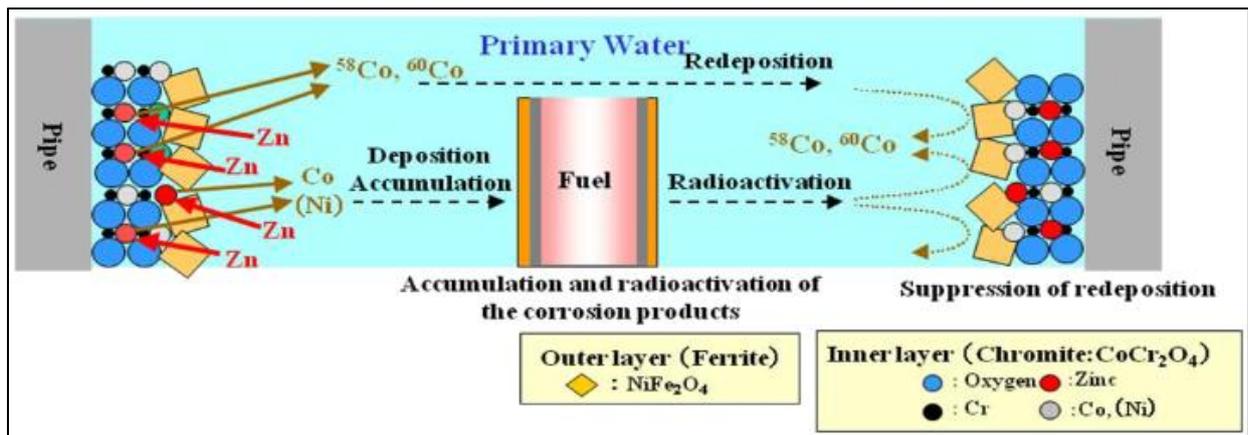


Figure I-6 : Schéma de la corrosion du circuit primaire après injection de zinc (Betova et al. 2011)

La quantité de zinc incorporé par le système peut être exprimée comme étant la différence entre le zinc injecté et le zinc retiré du circuit. Selon une étude de Tigeras et al. (2008), pendant la première phase d'injection, le zinc retiré est négligeable et donc la majorité du zinc injecté est incorporée au système. La Figure I-7 représente l'injection de zinc ainsi que le débit du RCV (circuit de contrôle volumétrique et chimique, CVCS en anglais), système permettant l'ajout du zinc par exemple, en fonction de la durée en jour depuis le début du cycle (BOC, Beginning Of Cycle). Une autre étude de Tigeras et al. ainsi que la Figure I-7 (Tigeras et al. 2006), montrent bien que lors du premier cycle, le zinc est quasiment entièrement incorporé au système. Alors que lors du deuxième cycle, la quantité de zinc incorporé est plus faible mais reste importante montrant ainsi que la cinétique de ces phénomènes est lente.

Des calculs (Navrotsky et Kleppa 1967) ont montré que le zinc est très stable sur les sites tétraédriques de la couche de passivation des alliages. Cela entraîne la formation d'une couche d'oxyde plus fine et plus résistante à la corrosion. Plusieurs études montrent des profils de profondeur par XPS (Huang et al. 2011; Liu et al. 2011) à la surface de différents alliages oxydés. La Figure I-8 présente l'effet du zinc sur une couche d'oxyde d'acier inoxydable 304 après exposition de 20 jours dans des conditions proches du primaire (300 °C, 10 MPA, 2,3 ppm de lithium et 1500 ppm de bore). Cette figure montre que la couche d'oxyde est plus fine en présence de zinc et que la composition varie différemment en profondeur.

Cette modification structurale a un impact positif sur les phénomènes de corrosion. Des études indiquent que l'ajout de zinc diminue d'une part le taux de corrosion et d'autre part le taux de relâchement de produit de corrosion, et ce pour de nombreux alliages (Proust et al. 2008; EPRI 2012). Ces données ont été obtenues dans des conditions proches de celles du circuit primaire, une concentration en lithium de 2 mg.kg⁻¹, une concentration en bore de 1200 mg.kg⁻¹, un ajout d'hydrogène de 25 cm³.kg⁻¹ et une température de 325 °C.

Henshaw, ainsi que d'autres auteurs (Bénézeth et al. 2001; Gorman 2004; Henshaw et al. 2016; Kharitonova et al. 2018; Hur et al. 2020) ont montré, via une modélisation, la formation possible de composés comme le Zn₂SiO₄ ou le ZnO dans certaines parties du réacteur. La formation d'une quantité importante de ces produits peut diminuer l'efficacité de l'injection et provoquer des dysfonctionnements. L'étude des propriétés de dissolution et de précipitation des espèces de zinc en solution permet de mieux comprendre le système et ainsi d'anticiper les problèmes potentiels pour réaliser une injection maîtrisée et optimisée.

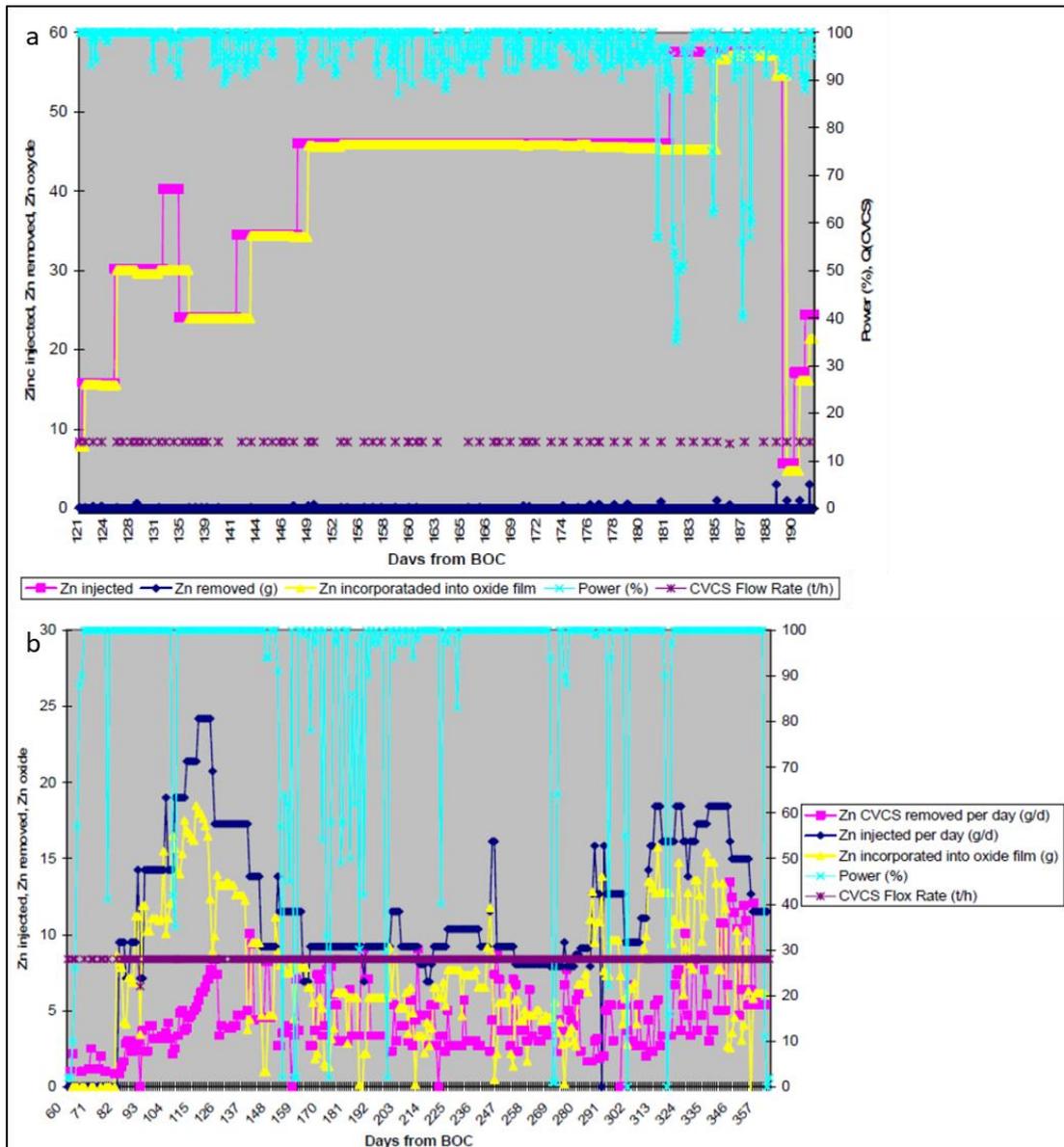


Figure I-7 Zinc injecté, retiré et incorporé au système pendant un premier (a) et un second (b) cycle d'injection dans un REP (Tigeras et al. 2006). (CVCS : Chemical Volume Control System, RCV en français et BOC : Begining Of Cycle)

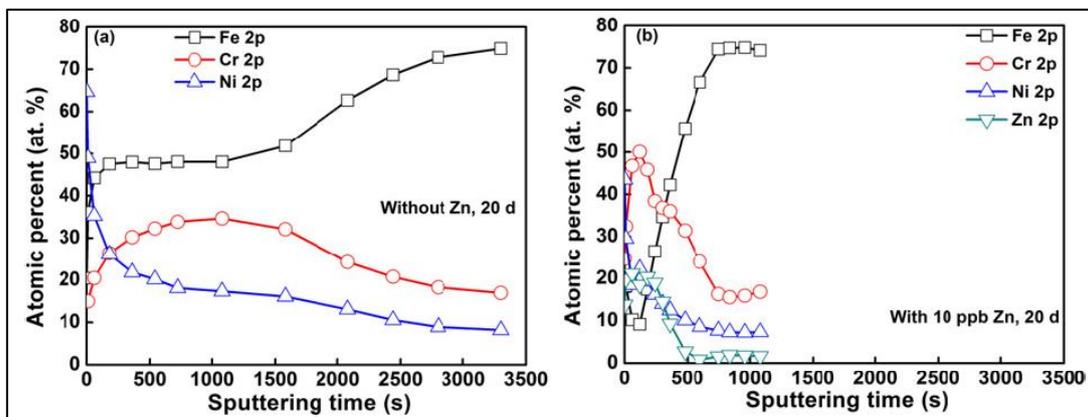


Figure I-8 : Profil de profondeur par XPS d'un film d'oxyde d'acier inoxydable 304 à 300 °C (a) sans ajout de zinc ; (b) avec ajout de zinc (10 ppb) (Liu et al. 2011)

La chimie du circuit primaire est donc choisie afin de diminuer la corrosion des matériaux composant le circuit primaire (tels que les tubes de GV en alliage de nickel) tout en contrôlant le flux neutronique. La corrosion du circuit est un paramètre essentiel à maîtriser pour la sûreté du système. Ainsi comprendre l'interaction des PC avec les éléments chimiques du circuit primaire (Bore, Zinc par exemple), permet de mieux maîtriser cette corrosion.

III. Corrosion du circuit primaire

Dans le circuit primaire, il y a deux principaux types de corrosions qui agissent sur les matériaux : la corrosion sous contrainte et la corrosion généralisée.

III. 1. La corrosion sous contrainte

Brièvement, la corrosion sous contrainte provient de l'addition de deux conditions. Il s'agit de l'action d'une contrainte, c'est-à-dire une force mécanique ou résiduelle agissant sur un matériau, dans un milieu oxydant. Elle est visible sous la forme de fissure dans le matériau. Il y a donc trois paramètres qui vont agir pour éviter la corrosion sous contrainte (Laghoutaris 2009) :

- Le matériau : Désormais, l'alliage 690 TT est plus utilisé que l'alliage 600 TT pour sa résistance à la corrosion sous contrainte. Sa composition plus importante en chrome (30 % au lieu de 15 %) lui permet d'avoir une microstructure plus résistante à cette corrosion.
- La contrainte : Les fissurations ont lieu dans des zones fortement sollicitées et qui subissent plusieurs milliers d'heures de fonctionnement. À la suite de différents traitements (thermique ou de surface), les contraintes résiduelles ont été diminuées, permettant ainsi d'améliorer la résistance des métaux et alliages.
- Le milieu : Comme présenté dans la partie II. 3 sur la chimie du circuit primaire, le pH est fixé afin de diminuer la dégradation des composants ce qui limite le champ d'action pour modifier le milieu. L'hydrogène agit sur le potentiel redox qui est un paramètre déterminant de la corrosion sous contrainte. De plus, l'injection de zinc dans le milieu a un effet positif sur la corrosion sous contrainte. Le zinc agit sur le matériau et diminue les risques de fissurations de ce dernier.

III. 2. La corrosion généralisée

III. 2. 1 Définition

La corrosion généralisée correspond à une attaque chimique uniforme dans le circuit ayant pour conséquence une perte de matière des métaux et alliages. Les alliages utilisés dans le circuit primaire ont été choisis pour leur capacité à se passiver de manière spontanée. L'alliage de nickel, ayant une grande surface, fait partie des alliages les plus sujets à la corrosion. De plus, les espèces relarguées sont parmi les PC les plus néfastes.

III. 2. 2 Corrosion de l'alliage de nickel (Inconel)

Sur l'alliage de nickel, la couche d'oxyde qui se forme est dite en duplex comme présenté sur la Figure I-9 (Laghoutaris 2009). Elle est donc constituée de deux couches. Une couche

interne riche en oxyde de chrome qui est parfois associée à des chromites mixtes de fer et de nickel de structure spinelle séparées de l'alliage par des nodules de Cr_2O_3 . La couche externe superficielle est riche en nickel et dépourvue de chrome. Elle est constituée de petites cristallites de ferrite de nickel (de forme octaédrique ou tétraédrique) ainsi que de plaquettes ou de petits îlots d'hydroxyde de nickel.

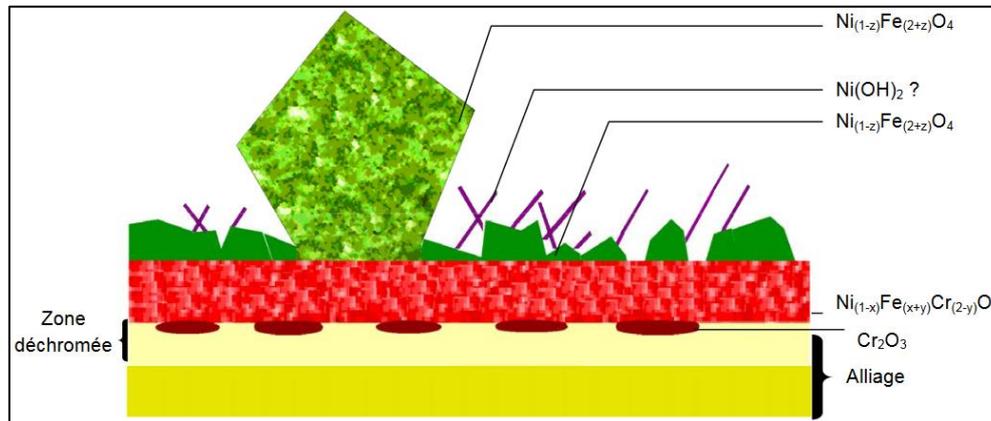


Figure I-9 Vue schématique en coupe de la couche d'oxyde formée à la surface d'un alliage de nickel (Alliage 600, Alliage 690) au contact du milieu REP (Laghoutaris 2009)

Carette et al. (2008) ont mis en évidence deux régimes de relâchement successifs. Tout d'abord, un régime transitoire lors duquel on remarque un fort relâchement de nickel. Ensuite vient un relâchement plus faible dû à l'apparition de la couche passivante rendant la diffusion du nickel lente.

Le milieu a un effet important sur la couche d'oxyde. Sa composition chimique, son épaisseur et sa réactivité sont différentes suivant de nombreux paramètres (Mazenc 2013). La teneur en hydrogène exerce une influence sur la solubilité de certaines espèces comme les ferrites de nickel, expliquant l'absence de cristallites dans le cas d'une faible teneur en hydrogène et augmentant la limite de solubilité du ferrite de nickel. La nature de l'alliage joue un rôle sur la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde également. L'alliage 600 possède une couche d'oxyde moins riche en chrome que l'alliage 690 dans les mêmes conditions de mesure. Ceci est dû à la concentration en chrome plus élevée dans le cas de l'alliage 690.

La composition chimique de la couche d'oxyde en surface de l'alliage de nickel a été déterminée lors de différentes études expérimentales. A la surface de l'alliage 600, l'oxyde formé contiendrait environ 50 % de chrome, 30 % d'oxyde de fer, 20 % d'oxyde de nickel ainsi que des traces (2 %) de cobalt et de zinc (Cattant 2008). La stœchiométrie de la couche d'oxyde a été analysée par une étude de l'EPRI en ToF-SIMS, proposant une espèce de type $\text{Ni}_{0,9}\text{Cr}_{1,0}\text{Fe}_{1,1}\text{O}_4$ (Parsi et al. 2009) dans la couche interne.

III. 2. 3 Spéciation des oxydes dans le circuit primaire

Les matériaux utilisés dans le circuit primaire, malgré leur résistance, se corrodent de manière uniforme en relâchant des éléments chimiques (Ni, Fe, Co, Cr) sous forme soluble ou particulaire, responsables de la contamination du circuit primaire. A partir de calculs d'équilibre chimique entre le métal et les oxydes formant la couche en surface, la quantité et la forme des oxydes présents dans le circuit primaire ont été estimées par Bachet (2008) et d'autres auteurs (Moss et al. 2017) représentés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 Calcul des oxydes thermodynamiquement stables en milieu primaire sur différents types de surface (code PhreeqC) (Bachet 2008)

Type de surface	Alliage 600	Alliage 690
Oxyde complet	90% NiO/Ni 10% (Ni, Co, Zn, Fe) ₁ (Fe, Cr) ₂ O ₄	76% NiO/Ni 24% (Ni, Co, Zn, Fe) ₁ (Fe, Cr) ₂ O ₄
Spinelle	94% FeCr ₂ O ₄ 2,9% NiCr ₂ O ₄ 3,1% NiFe ₂ O ₄ + CoCr ₂ O ₄ + ZnCr ₂ O ₄	66% FeCr ₂ O ₄ 33% NiCr ₂ O ₄ 1% NiFe ₂ O ₄ + CoCr ₂ O ₄ + ZnCr ₂ O ₄

Ce type de calcul a été effectué pour différentes conditions (évolution au cour des cycles) par le CEA (Cherpin 2022) via PhreeqC et le code OSCAR. De plus, l'étude de Bachet (2008) montre que le produit de corrosion le plus présent dans le milieu primaire est le nickel, sous différentes formes : métallique, oxyde, ferrites et chromites. Les produits de corrosion ainsi formés vont se déplacer dans le fluide et ensuite se solubiliser ou précipiter avant de se déposer dans des zones du circuit thermodynamiquement favorables.

III. 2. 4 Produits de corrosion solubles et insolubles

L'EPRI (Strasser et al. 1996) a étudié la répartition des produits de corrosion solubles et insolubles avec un diamètre supérieur à 10 nm. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau I-4 et dans le Tableau I-5. Les produits de corrosion sont présents dans le circuit sous différentes formes : sous forme dissoute (ion ou neutre), sous forme de particules colloïdales ou sous forme de particules de plus grande taille. Ces particules peuvent avoir des origines variées, elles peuvent venir de phénomènes de précipitation ou bien de la dégradation des matériaux présents dans le circuit primaire (cette origine entraine la formation de plus grandes particules). Compte tenu des conditions de température et de pression, il est difficile de faire un prélèvement in-situ. Les échantillons sont donc généralement refroidis et détendus et les particules dans l'eau peuvent se déposer et être remises plus tard en suspension. Cela entraine une représentativité limitée des résultats. Cependant, une mesure sur une longue durée et avec une ligne d'échantillonnage balayée continuellement par le fluide, ce qui constitue un prélèvement plus représentatif du circuit primaire, montre des variations temporelles de la quantité et de la taille des particules.

Tableau I-4 Concentrations des produits de corrosion insolubles en fonction de leur diamètre (Strasser et al. 1996)

Diamètre/espèce (ppb)	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
d > 3µm	0,15	0,012	0,8	0,19	0,003
0,45 µm < d < 3 µm	0	0,008	0,9	0,03	0,001
0,01 µm < d < 0,45 µm	0,003	0,009	0,7	0,02	0,0002
Somme	0,153	0,029	1,9	0,29	0,0043

Tableau I-5 Concentrations des produits de corrosion solubles ou des particules dont le diamètre est inférieur à 10 nm (Strasser et al. 1996)

Cr	Mn	Fe	Ni	Co
Inférieur à la limite de détection	0,06 à 0,1 ppb	0,7 à 1 ppb dont 70% soluble	0,1 ppb dont 0,03 à 0,05 ppb soluble	0,01 ppb dont 0,003 à 0,005 ppb soluble

III. 2. 5 Purification du fluide primaire

Afin d'éliminer les produits de corrosion, une purification a lieu en continu (en période de fonctionnement et lors des arrêts de tranche). Le fluide primaire est dérivé en petite quantité (un débit d'environ $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) vers le circuit de contrôle volumétrique et chimique (RCV). Pour ce faire, la température du fluide est tout d'abord diminuée (entre 25 et 45 °C), cela permet de le faire passer par des cartouches filtrantes qui vont retenir les particules de diamètre supérieur au micron. Par la suite, le fluide passe sur des résines échangeuses d'ions à lits mélangés permettant de retenir les cations et anions (Gressier 2008) avant de retourner dans le fluide primaire. Cependant, ces méthodes de filtration (solides et solubles) ne retiennent pas aussi efficacement les petites particules colloïdales ou les complexes neutres qui circulent dans le circuit.

Les produits de corrosion qui circulent dans le milieu primaire ne contribuent pas directement à la contamination du circuit, mais ils engendrent les espèces radioactives à l'origine de cette contamination (De Regge et al. 1988).

III. 3. **Activation des produits de corrosion**

Les produits de corrosion sont transportés par le fluide primaire et se déposent dans tout le circuit. Si ce dépôt a lieu dans le cœur, les PC subissent un flux neutronique, et sont ainsi soumis à un rayonnement qui entraîne leur activation. Par la suite les PC activés sont transportés dans le circuit et se déposent sur le matériau. Ceci est schématisé avec la Figure I-10.

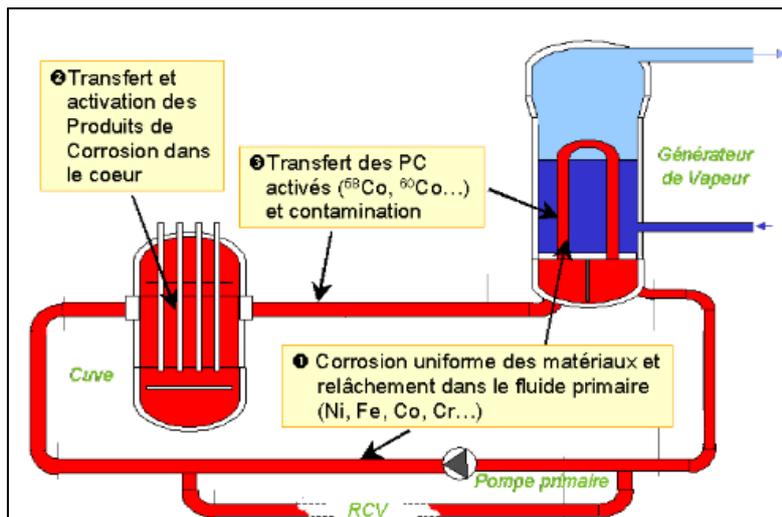


Figure I-10 Schéma représentant les mécanismes à l'origine de la contamination dans le circuit primaire des centrales REP (Martin-Cabanais 2010)

Dans le circuit primaire d'un REP, nous pouvons donc rencontrer différents isotopes radioactifs répertoriés dans le Tableau I-6. Cela nous montre (comme expliqué en partie I de

ce chapitre) que le ^{58}Ni des tubes en alliage de nickel s'active en ^{58}Co qui correspond à un des isotopes les plus contaminant avec le ^{60}Co , représentant plus de 80 % de la dosimétrie à eux deux.

Le ^{58}Ni présent dans le fluide primaire provient de la présence de nickel solubilisé sous forme métallique, d'oxyde, de ferrite ou encore de chromite comme présenté plus haut dans ce chapitre. Cependant, l'étude de la solubilité de ces espèces peut entraîner des complexités d'installation (tenue à haute pression et température, matériaux inertes ne comportant pas les PC étudiés) et d'interprétation (dissolution non congruente, multiples degrés d'oxydation). D'autre part, la thermodynamique permet d'utiliser des mesures de solubilité réalisées sur un oxyde, de les combiner avec des grandeurs relativement faciles à déterminer sur d'autres oxydes, pour en déduire la solubilité de ces derniers. Par exemple, à partir de la solubilité de l'oxyde de nickel, de celle de l'hématite, des caractéristiques de la réaction de formation du ferrite de nickel à partir de NiO et Fe_2O_3 , la solubilité du ferrite est théoriquement déterminée. Afin de limiter les paramètres d'études (tel que le potentiel d'oxydo-réduction par exemple), les espèces les plus accessibles sont étudiés. Ainsi, dans les études en conditions proches du circuit primaire, l'oxyde de nickel est grandement utilisé comme présenté dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

Tableau I-6 Radionucléides présents dans le circuit primaire (Barale 2006; Graff 2016)

Isotope père	Origine	Isotope radioactif	Période radioactive	Énergie du rayonnement γ (Kev)	Contribution dosimétrique
^{58}Ni	Inconel des tubes GV	^{58}Co	70, 78 jours	810	30%
^{59}Co	Stellites, impuretés des autres matériaux métalliques	^{60}Co	5,27 ans	1173 et 1333	51%
^{58}Fe	Acier inoxydable	^{59}Fe	41,5 jours	1099 et 1292	
^{54}Fe		^{54}Mn	312,5 jours	840	
^{50}Cr	Produit de corrosion relâché par l'inconel et l'acier inoxydable	^{51}Cr	27,7 jours	320	3 à 5%
^{109}Ag	Barre de contrôle en AIC Beurrage des joints (Helicoflex)	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249,9 jours	658 et 885	3 à 5%
^{121}Sb	Butée en graphite de certaines pompes Rupture des crayons sources secondaires	^{122}Sb	2,7 jours	564	
^{123}Sb		^{124}Sb	60,2 jours	603	3 à 5%

La taille de ces particules a une importance dans le transfert d'activité (Guinard 1995). 50% de l'activité est transportée par les petites particules (entre 0,2 et 0,45 μm) alors qu'elles ne représentent que 6 % en masse des PC observés. Les produits activés vont contaminer le circuit primaire par le biais de plusieurs mécanismes de dissolution, de précipitation, d'adsorption ou d'absorption.

III. 4. Mécanismes de contamination

Les produits de corrosion du fluide primaire sont majoritairement constitués de nickel, de fer et de cobalt (Dacquit et al. 2002). Ces produits peuvent être sous forme dissoute, particulaire ou d'agglomérat. La composition du matériau, les propriétés du fluide ainsi que les phénomènes hydrauliques sont des paramètres jouant sur les mécanismes de contamination. Connaître ces mécanismes permet de limiter l'interaction des produits de corrosion avec leur environnement (parois ou particules).

Lors des phases transitoires d'arrêt et de redémarrage du réacteur, la température est modifiée ainsi que les conditions chimiques et le potentiel redox. En effet, la température est diminuée et le milieu devient plus oxydant. Tout cela influence la réactivité des produits de corrosion. En fonctionnement normal, à haute température, les produits de corrosion circulent dans le fluide primaire et se déposent sur les parois du circuit. Lors des phases d'arrêt, la température étant plus basse, certains PC précipitent plus aisément et ainsi entraînent la formation d'amas de particules radioactives dans certaines parties du circuit.

Plusieurs mécanismes entrent en jeu lors de la contamination du circuit comme représenté en Figure I-11. Les phénomènes de dissolution, de précipitation, de sorption ou bien de complexation par exemple, sont des facteurs importants dans la détermination de la quantité des produits de corrosions dans le fluide primaire lors des différentes phases.

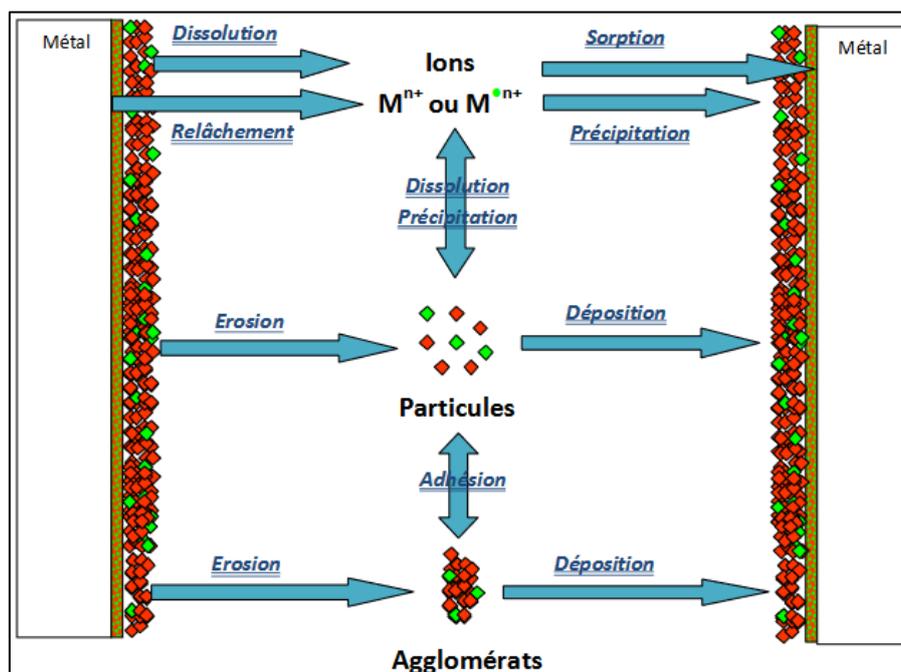


Figure I-11 Schéma des mécanismes à l'origine de la contamination du circuit primaire (Bellefleur 2012)

III. 4. 1. Dissolution et précipitation

Les phénomènes de dissolution et de précipitation sont contrôlés par deux paramètres : la solubilité du produit et la cinétique de réaction. La solubilité décrit la concentration, à l'équilibre thermodynamique, de solutés issus d'un solide donné dans un certain solvant. Dans le cas où la concentration de produit introduit dans la solution est inférieure à la solubilité, la solution est dite en sous-saturation et donc le produit se dissout dans le solvant. Dans le cas contraire, la solution est dite en sursaturation et le produit précipite dans la solution. La vitesse de précipitation ou de dissolution du produit dans la solution est décrite par la cinétique de réaction. Sa mesure se fait en fonction de la surface du produit et s'exprime en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Lors des cycles de fonctionnement normal, le temps de réaction est suffisamment long pour que l'équilibre soit atteint ou proche. Les limitations cinétiques, dans cette situation, n'entraînent pas un fort écart à l'équilibre, même s'il peut exister en raison des différences de température dans le circuit primaire. Lors des mises à l'arrêt et des phases de redémarrage du réacteur, les étapes de fonctionnement ne durent que quelques heures et donc il est possible d'être très loin de l'équilibre, souvent dans le sens d'une forte sous-saturation. Dans le circuit primaire, le comportement des produits de corrosion est contrôlé par les paramètres de dissolution/précipitation des phases avec du fer, du nickel, du cobalt et du chrome.

Bachet (2008) a mené une étude sur l'évolution de la solubilité des produits de corrosion lors des phases transitoires d'un REP. Les calculs de la solubilité ont été réalisés à l'équilibre thermodynamique avec le code de calcul PhreeqC (Parkhurst 1995) dont l'algorithme a été modifié afin d'être plus adapté aux calculs à haute température (correspondant aux conditions du circuit primaire). Lors de cette étude, deux bases de données ont été utilisées : Celle du CEA (You 2004) et celle de l'EPR1 (2009) fournie avec le code MULTEQ. Les conclusions obtenues sont présentées ci-dessous :

- Lorsque la température et le pH augmentent, la solubilité des produits de corrosion diminue (passant de quelques ppm à 25 °C à quelques ppt à 300 °C entre pH 4,5 et 8,5).

- Une augmentation de la concentration en hydrogène dissous diminue la solubilité du nickel métallique et augmente la solubilité du ferrite de nickel (à 300 °C elle est de 10 ppt en absence d'hydrogène et de 0,5 ppt avec $35 \text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ d'hydrogène).

- A l'inverse, la présence d'oxygène favorise la solubilité du nickel métallique et diminue celle des phases riches en fer (III).

- Le chrome (III) est très peu soluble pour toutes les conditions de fonctionnement non oxydantes.

- Le cobalt soluble provient de la dissolution des phases riches en celui-ci (stellites ou impuretés des alliages).

- La durée d'une mise à l'arrêt ou d'un démarrage n'est pas suffisante pour que le système atteigne l'équilibre chimique (il y a donc une influence de la cinétique de dissolution).

III. 4. 2. Sorption

Un autre mécanisme influençant les produits de corrosion est la sorption. Ce phénomène correspond à des interactions de surface présentes entre la phase solide et la phase liquide. Avec les produits de corrosion, les phénomènes mis en jeu sont la complexation et la

précipitation de surface. Lors d'une précipitation de surface, une phase nouvelle se forme en surface. Sa composition est un intermédiaire entre celle du solide final et celle du précipité.

Il existe peu de données sur la sorption des espèces présentes dans le circuit primaire. Néanmoins, des auteurs (Guzonas et Webb 2002; Palmer et al. 2003) ont étudié la sorption de l'acide borique et du lithium sur différents éléments tel que le ferrite de nickel, la magnétite, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de nickel. De plus, Mansour (2007) présente la sorption des sulfates sur la magnétite. Ces études nous montrent que l'adsorption diminue lorsque la température augmente. De plus Martin-Cabanas (2010), suite à l'étude de la sorption du nickel et du cobalt sur des ferrites de cobalt, de nickel et de la magnétite, montre que la sorption est grandement influencée par le pH. Cette étude a aussi montré qu'il y a la formation de complexes à base de borates en surface des matériaux.

III. 4. 3. Complexation

C'est Werner en 1913, lauréat du prix Nobel de chimie, qui a introduit la liaison de coordination. Cette liaison est le transfert d'un doublet d'électron sur une orbitale vide de l'espèce complexée. La géométrie du complexe engendre ses propriétés. L'agent complexant, ou ligand, délocalise une partie de sa densité électronique. L'autre élément est l'espèce complexée avec des orbitales vides (souvent des cations métalliques). Selon Lewis, un acide est une espèce capable d'accepter un doublet électronique et une base est capable d'en céder un. Donc les ligands sont des bases de Lewis et les espèces complexées sont des acides de Lewis. Une espèce complexée peut avoir plusieurs liaisons de coordination. Le nombre de coordination, est le nombre de liaisons entre l'espèce complexée et les ligands. L'espace que les ligands occupent est appelé la sphère de coordination (Huheey et al. 1996).

Un complexe peut être dit labile ou inerte. Labile signifie que les ligands peuvent être aisément substitués par d'autres ligands et donc que le complexe n'est pas stable. Inerte signifie que les ligands sont stables et sont difficilement substitués. La liaison de coordination est généralement une liaison faible. La majorité des complexes sont visibles principalement en solution, étudiés par spectroscopie car la liaison de coordination peut être visible sous UV-visible.

Le terme chélate (qui signifie pince) représente un complexe résultant de l'association d'une espèce complexée avec au moins un ligand polydenté, c'est-à-dire un ligand qui forme plusieurs liaisons de coordination avec l'espèce complexée. Par exemple l'EDTA est un ligand connu hexadenté, c'est-à-dire qu'il peut avoir six liaisons de coordination avec un seul métal complexé. Le caractère chélatant d'un complexe diminue généralement son caractère réactionnel (Rahier 2012).

La formation d'un complexe se fait par une réaction entre l'espèce complexée M et le ligand L comme le montre les réactions I-7 à I-10.



La constante de complexation cumulative K_{ci} des réactions précédentes peut être représentée par l'équation I-11.

$$K_{ci} = \frac{a_{ML_i}}{a_M \times a_{L^i}} \quad \text{I-11}$$

Avec a_x l'activité du composé. Quand K_{ci} est élevée, le complexe est plus stable. Dans une échelle logarithmique on a $pK_{ci} = -\log_{10}(K_{ci})$.

Différents complexes peuvent être formés entre un ligand et un métal. Cela dépend des espèces prédominantes dans les conditions de température et de pH, mais aussi de la concentration en ligand et/ou en métal. Dans le cas d'un circuit primaire, les produits de corrosion (comme le Ni^{2+}) ainsi que les cations métalliques ajoutés dans le circuit (comme le Zn^{2+}) peuvent former des complexes avec les composés présents dans le circuit, comme l'acide borique. Cette formation de complexe peut jouer un rôle non négligeable sur la solubilité des produits de corrosion.

IV. Objectif de la thèse

Comme présenté dans ce chapitre, la corrosion, notamment la libération de produits de corrosion, est un problème majeur du circuit primaire. Malgré la méthode de purification RCV présentée précédemment en partie III. 2. 4, permettant de diminuer la présence de grosses particules dans le circuit, les plus fines et les colloïdes restent la cause d'une partie importante de la contamination radioactive du circuit primaire. De nombreuses études ont permis de répondre à cette problématique de contamination : via un matériau plus résistant à la corrosion, une résine échangeuse d'ion qui augmente le rendement de purification, une prédiction de la contamination du circuit et via l'ajout d'acétate de zinc dans le circuit. Cependant, au vu des changements déjà apportés, la résistance à la corrosion semble plus difficile à être améliorée. C'est pourquoi une étude fine des propriétés thermodynamiques des PC dans les conditions du circuit primaire (notamment leur solubilité et leur réactivité avec les éléments présents) est nécessaire pour connaître plus précisément les mécanismes de transfert de matière qui aboutissent à la contamination. Cette thèse s'inscrit dans un projet visant à améliorer la compréhension de la chimie du circuit primaire, notamment les interactions avec le bore en solution. L'objectif est de fournir des données thermodynamiques permettant de mieux comprendre les mécanismes de solubilité et de complexation des produits de corrosion dans le circuit primaire. Les résultats obtenus pourront servir notamment à compléter les bases de données utilisées dans la modélisation du circuit primaire, comme par exemple le modèle OSCAR, permettant de prédire les mécanismes de contamination par les PC.

IV. 1. Choix des éléments

Les produits de corrosion à base de nickel sont la cause d'une partie importante des rayonnements reçus par les opérateurs. L'étude des propriétés de dissolution et de précipitation des phases solides de nickel (métalliques, oxydes, ferrites) permet donc de mieux comprendre sa formation et son transport dans le circuit, et de limiter sa quantité via une meilleure maîtrise de la chimie du circuit primaire. Le nickel est présent sous plusieurs formes dans le circuit : principalement sous forme de Ni^{2+} pour la partie soluble, sous forme métallique,

sous forme d'oxydes (NiO) ou sous forme de ferrite de nickel pour la partie solide. La connaissance du comportement du nickel sous ces différentes formes est nécessaire. Le nickel étant une source de PC très présente (comme montré dans ce chapitre), cette thèse se concentre sur la solubilité de l'oxyde de nickel.

L'acide borique est un élément essentiel du circuit primaire par sa capacité neutrophage. Sa réactivité dans le fluide doit être connue afin de mieux contrôler la chimie du circuit primaire. Il est capable de former de nombreux polyborates qui sont de potentiels ligands pour les métaux dissous dans le circuit (tel que le nickel ou le zinc) formant des complexes en solution. Le bore est ainsi un sujet important dans la compréhension des mécanismes de sorption et de solubilité des métaux. Les produits de corrosion et le zinc ajoutés dans le circuit peuvent interagir avec les polyborates formant des complexes dont certains sont trop peu étudiés dans la littérature.

IV. 2. Organisation de la thèse

Le projet se divise en deux parties. Une partie sur l'étude expérimentale de la solubilité de l'oxyde de nickel dans les conditions proches du circuit primaire. Ainsi qu'une deuxième partie sur l'influence de l'acide borique sur la formation de complexes de zinc en solution.

IV. 2. 1. Solubilité de l'oxyde de nickel

Les données de solubilités des produits de corrosion ont pour but d'améliorer la compréhension du fluide primaire afin de mieux déterminer les propriétés de ce dernier au cours du fonctionnement d'un REP. Pour cela, un dispositif expérimental a été mis en place il y a de ça une dizaine d'années (Bellefleur 2012), la boucle SoIO (Solubilité des Oxydes), ayant pour but de représenter le circuit primaire, ainsi que de mesurer des solubilités faibles des différents éléments du fluide primaire, notamment l'oxyde de nickel. Lors de cette thèse, l'objectif était de vérifier et mettre en état la boucle d'essai afin d'obtenir des résultats de solubilités comparables à la littérature (présentés dans le Chapitre 2). La boucle SoIO est donc décrite dans le Chapitre 3 de ce manuscrit, ainsi que les méthodes de remise en état, puis les résultats obtenus comparés aux différents dispositifs expérimentaux présentés dans la littérature.

IV. 2. 2. Complexation du zinc par le bore

Le bore est un élément présent dans le circuit primaire pouvant interagir faiblement avec les espèces présentes dans le circuit, telles que les produits de corrosion ou le zinc injecté. Étudier ces interactions permet de mieux comprendre le fluide primaire au cours du fonctionnement d'un REP. Les interactions en solution peuvent former des espèces telles que les complexes. La formation des complexes a un impact important sur la détermination des propriétés des espèces du fluide. Le zinc, injecté dans le fluide primaire, est un élément essentiel à l'amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux du circuit. La compréhension de la réactivité de ce dernier avec les éléments du fluide primaire nécessite des données expérimentales. L'étude de la formation de complexe de bore-zinc permet donc de mieux comprendre le fluide primaire dans les différentes conditions du fonctionnement d'un REP. Dans ce manuscrit, une étude bibliographique du bore et du zinc est présentée en Chapitre 2. Par la suite, un article a été soumis au *Journal of Solution Chemistry*, introduit dans le Chapitre 4, et présente les résultats obtenus sur la formation de complexes de bore-zinc par méthode électrochimique.

Chapitre 2 : Étude **bibliographique**

La compréhension de la réactivité des produits de corrosion (PC) et du zinc injecté avec l'acide borique passe par la bonne connaissance de la spéciation des éléments en solution et de la fiabilité des données thermodynamiques.

De nombreuses études ont présenté des données sur les espèces à base de nickel et de zinc en solution à des températures variées (de 25 à 350 °C). Les mesures et modélisation de la solubilité de l'oxyde de nickel ont été le sujet de nombreuses études souvent en désaccord aussi bien sur les données de solubilité que sur les espèces présentes en solution en fonction de la température et du pH (Macdonald 1972; Baes et Mesmer 1977; Tremaine et Leblanc 1980; Ziemniak et al. 1989; Ziemniak et Goyette 2004; Ziemniak et al. 2008; Shock et al. 1997; Palmer et al. 2002, 2011; Wesolowski et al. 2004; Gamsjäger et Mompean 2005; Mertens et al. 2009; You et al. 2015; Graff et al. 2017). Il en est de même pour les espèces de zinc en solution pour lesquelles les données de la littérature montrent des divergences dans la stabilité prédite ainsi qu'un désaccord concernant la spéciation des espèces hydrolysées du zinc (Kolthoff et Kameda 1931; Khodakovskiy et Yelkin 1975; Wagman et al. 1982; Kubaschewski et Alcock 1983; Ziemniak et al. 1992; Hanzawa et al. 1997; Shock et al. 1997; Wesolowski et al. 1998; Bénézeth et al. 1999, 2002; Powell et al. 2013).

Le bore est un élément particulièrement étudié dans de nombreuses conditions (températures allant jusqu'à 380 °C, large gamme de pH, produits utilisés différents, comme de l'acide borique ou des borates de sodium). En effet, l'étude des polyborates était, et reste aujourd'hui un sujet suivi par différents auteurs (Owen et King 1943; Manov et al. 1944; Ingri 1963; Momii et Nachtrieb 1967; Mesmer et al. 1972; Wofford et al. 1998; Palmer et al. 2000; Zhou et al. 2011; Wang et al. 2013; Miao et al. 2016; Applegarth et al. 2017; Arcis et al. 2017; Ferguson et al. 2019; Sasidharanpillai et al. 2019). Dans le circuit primaire, les polyborates peuvent interagir avec les métaux provenant de diverses sources (PC, injection de zinc par exemple), engendrant la formation de complexes en solution, ce qui peut modifier le comportement des produits présents dans le fluide. Cependant, bien que les conditions d'intérêt pour l'industrie nucléaire de l'étude des espèces de nickel et de zinc soient à une température proche de celle du circuit primaire en fonctionnement, les interactions bore-métal en solution n'ont été que peu étudiées de nos jours et uniquement à basses températures (Shchigol 1959, 1961; Bassett 1980; Van Den Berg 1984; Graff et al. 2017).

I. Solubilité du nickel

Le nickel est présent en majorité dans de nombreux alliages du circuit primaire (inconel 600, inconel 690). L'oxydation de cet alliage crée des produits de corrosion (PC) tels que l'oxyde de nickel. Comprendre les phénomènes de dissolution et de précipitation de l'oxyde de nickel permet de mieux prédire le transport des produits de corrosion dans le circuit primaire et de mieux endiguer la formation de radiations. Dans certains domaines de pH et de températures, l'oxyde de nickel n'est soluble dans l'eau qu'à l'état de traces ou d'ultra-traces et il est donc difficile d'étudier sa solubilité.

I. 1. Le nickel

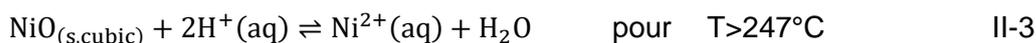
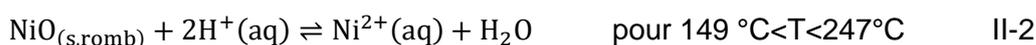
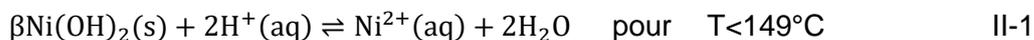
Le nickel, de numéro atomique 28, est un métal de transition du bloc d. Sa configuration électronique est $[Ar] 3d^8 4s^2$ (transposable en $[Ar] 3d^9 4s^1$). Il a donc comme degré d'oxydation stable $-I, -II, +I, +II, +III$ et $+IV$. Cependant il est courant de le voir sous la forme Ni^{4+} , Ni^{3+} et particulièrement Ni^{2+} notamment en solution. Il est très utile dans la protection contre la corrosion car il crée aisément une couche de passivation de NiO . Dans le circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression, la température est haute (environ $300\text{ }^{\circ}C$) tout comme la pression (environ 150 bar) avec un pH voisin de $7,2$. Les conditions sont choisies afin de limiter la corrosion ainsi que le transfert de matières (dont les produits de corrosions) véhiculées par l'eau, comme le NiO , par dissolution/précipitation.

I. 2. Équations de réactions

Dans le but d'étudier la solubilité des espèces de nickel, il est important de connaître la formation des espèces en fonction des conditions. Ainsi, les réactions d'équilibre de ces espèces solides et aqueuses sont recherchées, permettant de présenter un diagramme de spéciation des espèces de nickel provenant de la littérature dans des conditions proches du circuit primaire.

I. 2. 1. Les phases solides du nickel

Afin d'étudier la solubilité des phases solides de nickel, il est important de connaître leur stabilité. Une étude (Ziemniak et al. 2004) montre que pour des températures inférieures à $150\text{ }^{\circ}C$, l'hydroxyde de nickel $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ est plus stable thermodynamiquement que l'oxyde de nickel (NiO). L'augmentation de la température entraîne une déshydratation plus importante de l'hydroxyde de nickel, et donc l'oxyde devient plus stable comme présenté par les équations II-1 à II-3.



Une étude plus récente (Palmer et Gamsjäger 2010) indique une valeur de $77\text{ }^{\circ}C$ pour la température de transition entre $\beta\text{Ni(OH)}_2$ et $\text{NiO}_{(s,\text{romb})}$ avec des essais analogues. Cette différence est probablement due à des effets cinétiques qui caractérisent ces transformations. Il est important de noter que des expériences ont montré que le $\beta\text{Ni(OH)}_2$ est métastable à plus hautes températures, pouvant atteindre plus de $200\text{ }^{\circ}C$ (Palmer et al. 2010). A la température du circuit primaire ($300\text{ }^{\circ}C$), le $\text{NiO}_{(s,\text{cubique})}$ serait donc la phase solide stable parmi les oxydes ou hydroxydes de $Ni(II)$.

I. 2. 2. Le nickel en milieu aqueux

La dissolution de l'oxyde de nickel engendre la formation d'espèces aqueuses de nickel hydrolysées sous la forme Ni(OH)_x^{2-x} où x varie entre 0 et 4 (Baes et al. 1977; Gamsjäger et al. 2005) en fonction des conditions physico-chimiques (pH, T, force ionique, ...). Les réactions d'équilibre impliquées dans la dissolution de l'oxyde de nickel sont présentées par les équation II-4 à II-8.



Les constantes de solubilité à dilution infinie, K_{s0} , associées à ces réactions sont exprimées selon les équations II-9 à II-13.

$$K_{s0} = \frac{[\text{Ni}^{2+}] \times \gamma_{\text{Ni}^{2+}} \times a_w}{[\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2} \quad \text{II-9}$$

$$K_{s1} = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})^+] \times \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})^+}}{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} \quad \text{II-10}$$

$$K_{s2} = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2] \times \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_2}}{a_w} \quad \text{II-11}$$

$$K_{s3} = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3^-] \times \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_3^-} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}}{a_w^2} \quad \text{II-12}$$

$$K_{s4} = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}] \times \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}} \times [\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2}{a_w^3} \quad \text{II-13}$$

Avec γ le coefficient d'activité de l'espèce et a_w l'activité de l'eau.

La concentration totale en nickel $[\text{Ni}_T]$ peut ainsi être exprimée selon la relation II-14.

$$[\text{Ni}]_T = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] + [\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}] \quad \text{II-14}$$

Dans le cas où l'équilibre thermodynamique est atteint avec le NiO comme présenté dans les équations II-4 à II-8, l'équation II-14 peut être exprimée selon l'équation II-15.

$$[\text{Ni}_T] = K_{s0} \times [\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2 + K_{s1} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+} + K_{s2} + \frac{K_{s3}}{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} + \frac{K_{s4}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \times [\text{H}^+]^2} \quad \text{II-15}$$

Cette équation décrit l'influence du pH sur la solubilité de l'oxyde de nickel. La solubilité est en pratique présentée sous la forme une courbe $\log[\text{Ni}] = f(\text{pH})$ à une température donnée. Ainsi il est possible d'exprimer la dépendance du pH par des constantes globales d'hydrolyse du nickel (II) aqueux plutôt qu'en termes de réactions de solubilité, permettant de mieux comprendre la spéciation du nickel. Les équilibres peuvent ainsi être écrits comme les équations II-16 à II-19.



Avec les constantes d'équilibre K_{0n} associées selon les équations II-20 à II-23.

$$K_{01} = \frac{K_{S1}}{K_{S0}} \quad \text{II-20}$$

$$K_{02} = \frac{K_{S2}}{K_{S0}} \quad \text{II-21}$$

$$K_{03} = \frac{K_{S3}}{K_{S0}} \quad \text{II-22}$$

$$K_{04} = \frac{K_{S4}}{K_{S0}} \quad \text{II-23}$$

Grâce aux équations ci-dessus, il est possible de faire un diagramme de spéciation représentant le pourcentage molaire de chaque espèce en fonction du pH pour une température donnée, comme montré par exemple avec la Figure II-2.

I. 3. Données de la littérature

I. 3. 1. Spéciation du nickel en phase aqueuse

La solubilité de l'oxyde de nickel a été étudiée (Macdonald 1972; Tremaine et al. 1980; Ziemniak et al. 1989; Shock et al. 1997; Palmer et al. 2011) dans de larges gammes de températures (de 25 à 350°C), avec différents moyens expérimentaux, comme présenté en Annexe 1. La Figure II-1 (Palmer et al. 2002) représente le diagramme de solubilité de l'oxyde de nickel en fonction du pH à 300 °C reportant des logarithmes de concentrations (m_{Ni} en mol.kg⁻¹) à dilution infinie symbolisés par l'exposant °, dans lequel plusieurs études sont reportées et comparées.

Sur ce diagramme, plusieurs points sont à souligner :

- A pH faible (de 3 à 6), les auteurs sont en accord sur une baisse de solubilité avec l'augmentation du pH. Cette droite indique la prédominance de l'espèce Ni^{2+} en solution selon l'équation II-4.
- A un pH entre 6 et 8, la plupart des auteurs (à l'exception de Macdonald 1972) sont d'accord pour présenter un minimum de solubilité représentant la prédominance de l'espèce $Ni(OH)_2$ qui ne met en jeu aucun proton H^+ selon l'équation II-6. Ce minimum de solubilité est cependant différent, en termes de concentration en nickel, selon les auteurs.
- A partir de pH 8, Tremaine montre la présence de $Ni(OH)_3^-$ avec une augmentation de la solubilité en fonction du pH, tandis que Ziemniak et al. indiquent un comportement identique, au-delà de pH 9. Cette espèce n'est pas considérée dans l'étude de Palmer et al. (2002). En effet, pour ces auteurs, l'espèce $Ni(OH)_2$ est stable de pH ~ 6,5 à 11. Ce désaccord entre Palmer et al. et les autres auteurs pour les pH élevés et la prédominance de l'espèce $Ni(OH)_3^-$, semble être lié à un biais expérimental des études antérieures provenant soit de la formation de particules colloïdales, soit de l'utilisation d'un tampon pH favorisant la formation de complexes avec le nickel, et ainsi augmentant grandement la solubilité de ce dernier.
- Palmer et al. indiquent aussi l'absence de zone de prédominance de l'espèce $Ni(OH)^+$. En prenant en compte les incertitudes de mesures des différents essais, l'espèce $Ni(OH)^+$ peut être ignorée.

- Enfin, dans la plupart des études, l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ n'a pas été identifiée. Cette espèce ne sera donc pas prise en compte dans cette thèse.

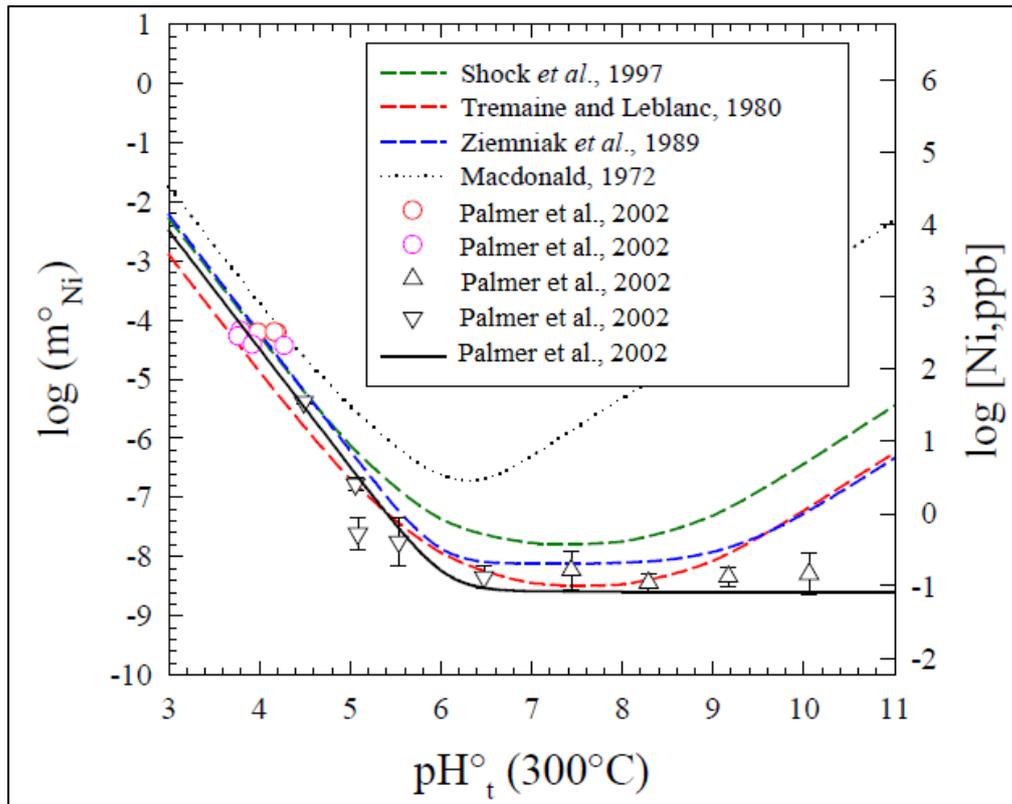


Figure II-1 : Diagramme de solubilité de NiO en fonction du pH à 300 °C (Palmer et al. 2002)

En considérant les données de Palmer et al. (2002 et 2011), les constantes de solubilité des deux espèces prédominantes du Ni ont été déterminées comme présenté en équation II-24 et II-25.

$$\log K_{S0} = -6,093 + \frac{5513,46}{T} \quad \text{II-24}$$

$$\log K_{S2} = -\frac{1769,2}{T} - 0,0094755 \times T \quad \text{II-25}$$

permettant aussi d'obtenir la deuxième constante d'hydrolyse (sachant que $\text{Ni}(\text{OH})^+$ n'est pas pris en compte) du nickel selon l'équation II-26.

$$\log K_{02} = 6,09 - \frac{7281,7}{T} - 0,009476 \times T \quad \text{II-26}$$

A partir de ces équations, le diagramme de spéciation du $\text{Ni}_{(\text{aq})}$ a été construit en fonction du pH et de la température comme présenté en Figure II-2 (Palmer et al. 2002). Dans les conditions du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression (300 °C, pH entre 6,9 et 7,4), l'espèce prédominante est $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$.

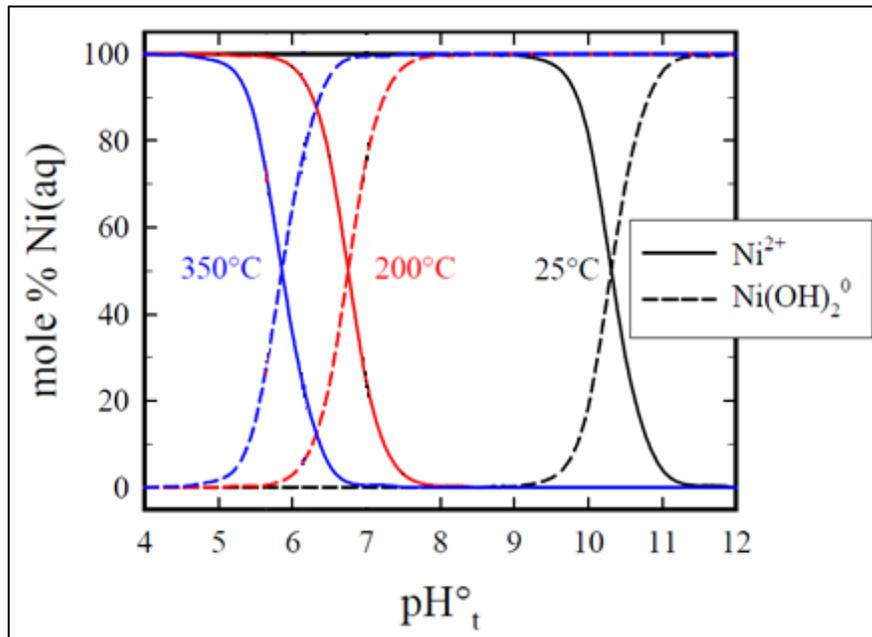


Figure II-2 : Diagramme de spéciation du nickel en fonction du pH à 25, 200 et 350 °C (Palmer et al. 2002)

1. 3. 2. Étude de l'influence du débit sur la solubilité du NiO

La solubilité du NiO fait encore l'objet d'études (Ziemniak et al. 2004, 2008; Palmer et al. 2011; Graff et al. 2017) notamment par le CEA (You et al. 2014, 2015) qui propose des données de solubilité du nickel métallique et de l'oxyde de nickel via une boucle d'essai nommé Sozie (décrite en Annexe 2) à 300°C et différentes valeurs de pH (5,4 et 7,4). Les résultats, présentés en Figure II-3, ont été obtenus à 300°C, un pH de 7,4 et à différents débits de fluide sur la poudre d'oxyde de nickel, ont conduit les auteurs à suggérer un débit trop important dans le cas de l'étude de Palmer et al. (2011) pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint dans le cas de l'utilisation du réacteur à circulation ouverte utilisé par Palmer et al. (décrit en Annexe 3). En effet, la concentration en nickel proposé par Palmer et al. ne serait pas, selon le CEA, représentatif de la solubilité de l'oxyde de nickel, en raison d'un équilibre thermodynamique non atteint.

Graff a obtenu des données de concentration en nickel dissous avec la boucle SoIO (présentée en Chapitre 3 de ce manuscrit). Les résultats sont proches des données proposées par Palmer et al. Sachant que la géométrie de la boucle SoIO est proche du réacteur à circulation ouverte de Palmer et al., et que le débit d'étude est identique, il est cohérent d'observer des résultats similaires. Cependant, lors de l'essai de Graff, des blancs du système ont été mesurés afin d'observer une différence entre les échantillons possédant du nickel dissous et une solution d'eau pure ne passant pas par la poudre d'oxyde. Ces blancs ont présenté des concentrations en nickel similaires aux échantillons, montrant la possibilité de la présence de pollutions dans la boucle d'essai faussant les résultats. Ces différentes études montrent la nécessité d'obtenir des données fiables et reproductibles de la solubilité de l'oxyde de nickel.

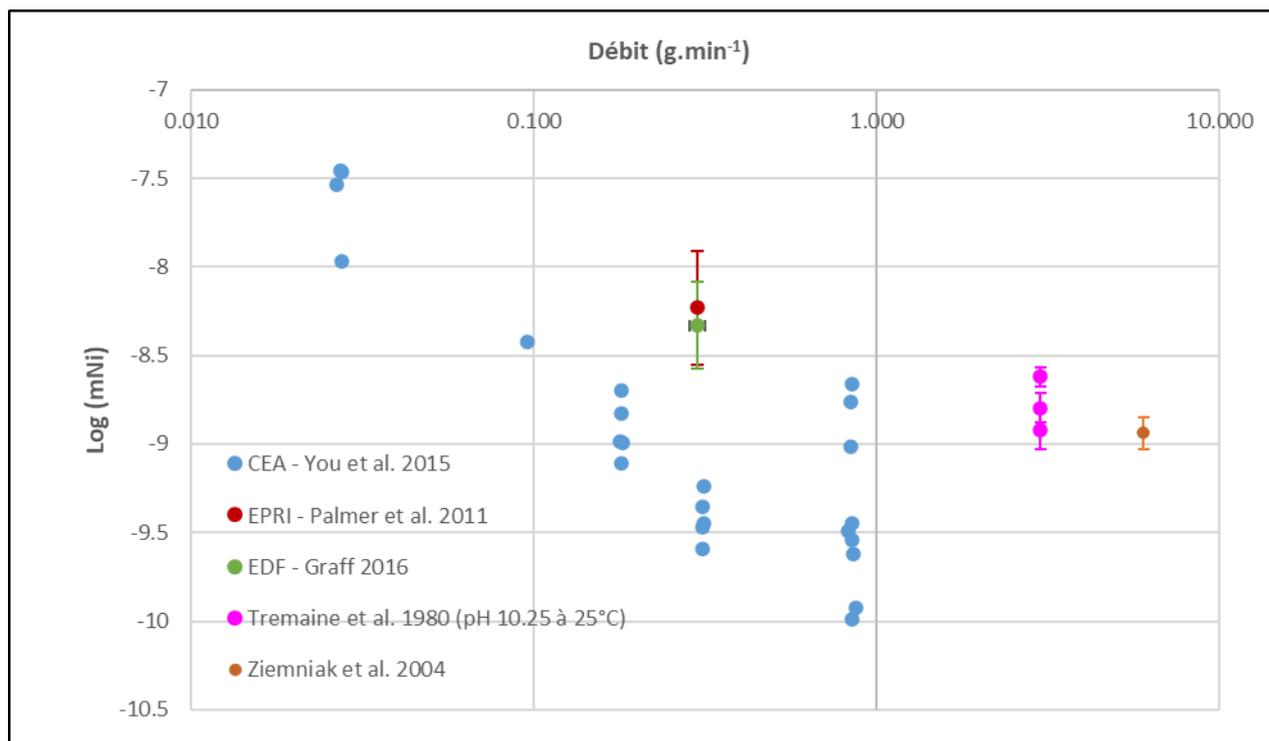


Figure II-3 : Résultats des mesures et de modélisations de solubilité de NiO pour des essais réalisés avec la boucle Sozie (CEA), et la boucle SolO par Graff, comparés aux résultats antérieurs de Palmer et al. (EPRI), ainsi que Ziemniak et al., et Tremaine et Leblanc et à 300 °C et pH 7,4 (recalculé).

I. 4. Influence de la complexation sur la solubilité de NiO

La présence d'un ligand autre qu' OH^- peut engendrer une modification des propriétés de solubilisation de l'oxyde de nickel. Contrairement au milieu alcalin, il y a peu de données dans les conditions du circuit primaire. Or dans ces conditions, les produits de conditionnement présents tels que l'acide borique peuvent complexer les métaux en solution. Certaines études ont été réalisées avec présence d'acide borique par le CEA sur le nickel métallique en milieu hydrogéné (théoriquement moins soluble que le NiO) avec la boucle Sozie (décrite en Annexe 2) (Mertens et al. 2009; You et al. 2014, 2015). Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure II-4 et comparés aux résultats de la littérature présentés précédemment. Dans cette étude menée par le CEA, une solubilité plus importante est obtenue, potentiellement due à une complexation du Ni avec l'acide borique. De plus, ces données montrent une solubilité du nickel métallique légèrement plus faible à une température plus élevée.

Cependant, selon une autre étude plus récente du CEA (You et al. 2014) sur la cinétique de dissolution du nickel, le débit utilisé lors des mesures de Mertens et al. (2009) est trop élevé pour obtenir des résultats satisfaisants. En effet, une étude en milieu bore-lithium à 300 °C avec un pH de 5,39 a montré la nécessité d'un débit faible dans le dispositif afin d'obtenir un équilibre chimique correspondant à la dissolution du nickel métallique. Ce débit doit être inférieur à 0,1 g/h, or l'étude de Mertens et al. présente des résultats obtenus à un débit de 10 g/h. La solubilité représentée correspond donc à une dissolution partielle du nickel métallique et minimise la valeur réelle. Malgré cette remarque, l'étude de Mertens et al. montre bien une augmentation de la concentration dissoute en présence d'acide borique même si elle est minimisée.

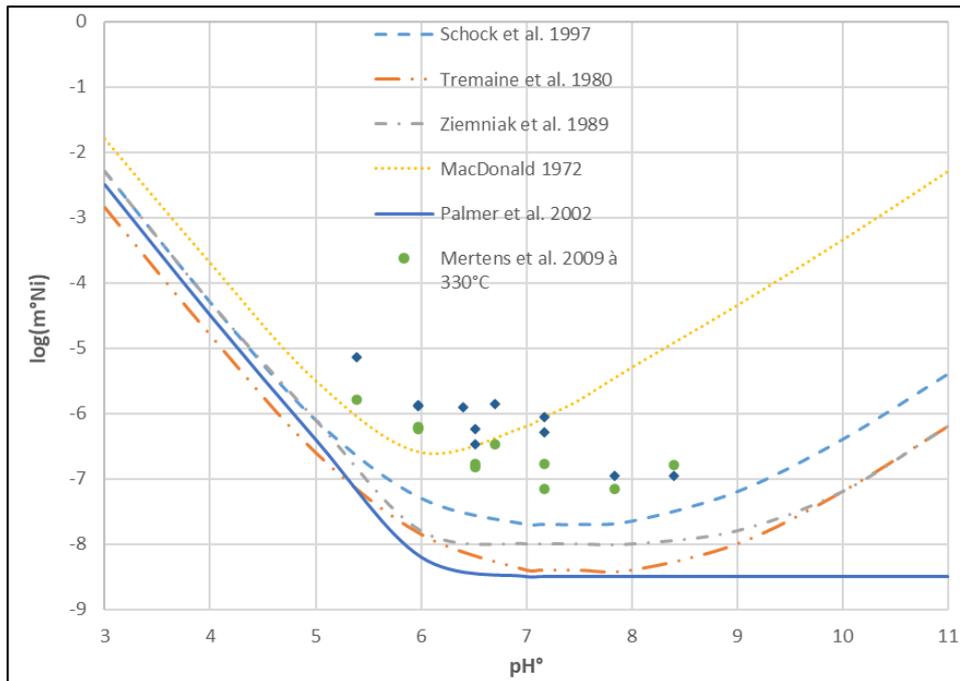


Figure II-4 : Diagramme de solubilité de Ni ou NiO en fonction du pH. Les courbes correspondent à des modélisations ajustées par des mesures à 300 °C en présence de NaOH et NH₃-F₃CSO₃H. Les points correspondent aux données du CEA du Ni métallique à 330 et 290 °C avec 500 ppm de bore

Plus récemment, une étude a été réalisée afin de déterminer les effets de la complexation du nickel avec de l'acide borique (Graff et al. 2017). Par électrochimie, ces auteurs ont étudié la complexation du nickel par le bore à 25, 50 et 70 °C. A l'aide d'un calcul à partir d'une modélisation de la solution de bore, il est possible de déterminer la formation d'un complexe avec une différence de pH entre la courbe sans complexes (modélisée) et la courbe avec complexe (expérimentale) comme présenté en Figure II-5.

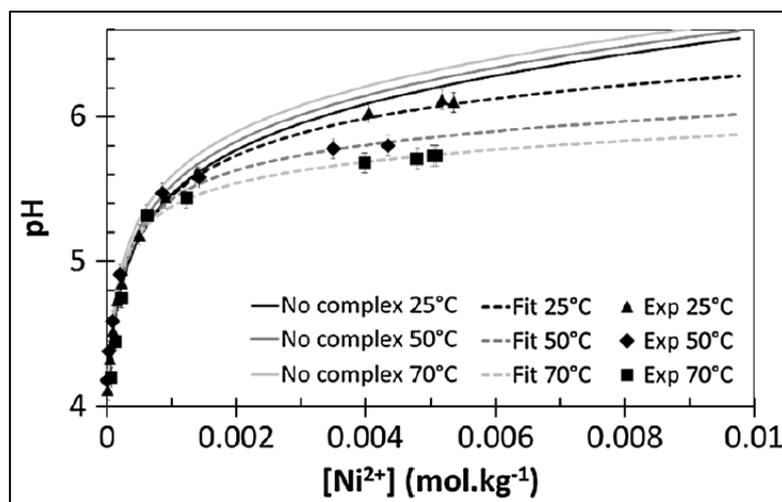
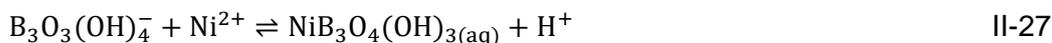


Figure II-5 : Variation du pH avec ajout de nickel dans une solution d'acide borique à 0,5 mol.kg⁻¹. Les lignes solides représentent un calcul par CHESS simulant un système sans complexation nickel-bore. Les pointillés représentent une simulation d'un système avec complexation nickel-bore (Graff et al. 2017)

Pour cette complexation, plusieurs possibilités sont à envisager. En effet l'acide borique forme de nombreux polyborates qui sont susceptibles de former des complexes. L'étude des polyborates est présentée plus tard dans ce chapitre. Graff et al. se sont basés sur une étude

de Shchigol (1961) afin de déterminer, avec une modélisation, quelle espèce peut être formée. Dans l'étude de Graff et al. l'ion triborate-nickel (II) semble être l'espèce prédominante selon la réaction de complexation II-27.



Cette réaction de complexation libère un proton H^+ . L'écart de pH présenté en Figure II-5 entre le système sans et avec la prise en compte d'un complexe, vient de la libération de ce proton lors de la réaction de complexation. De plus, ces courbes montrent une augmentation de la complexation lorsque la température augmente.

L'étude de Graff et al. propose, grâce à des calculs ab-initio, la structure du complexe qui est présentée en Figure II-6. Cette figure est une simulation et ne représente pas la structure avec exactitude. En effet les angles et le positionnement des atomes ne sont pas représentatifs de ce qu'il se passe réellement dans la solution. Il est supposé ici que l'énergie fournie est suffisante pour rompre une liaison B-O et créer un complexe reliant l'atome de nickel aux oxygènes. La faible quantité de complexe obtenue en solution n'a pas permis de déterminer la structure par une méthode analytique (telle que la spectrométrie Raman par exemple). Cependant, la formation d'un complexe, selon la définition, correspond à une interaction (appelée liaison de coordination) entre le métal et le ligand sans modification des liaisons covalentes (formation ou coupure). Ainsi, la structure proposée pour un complexe de bore-nickel reste discutable.

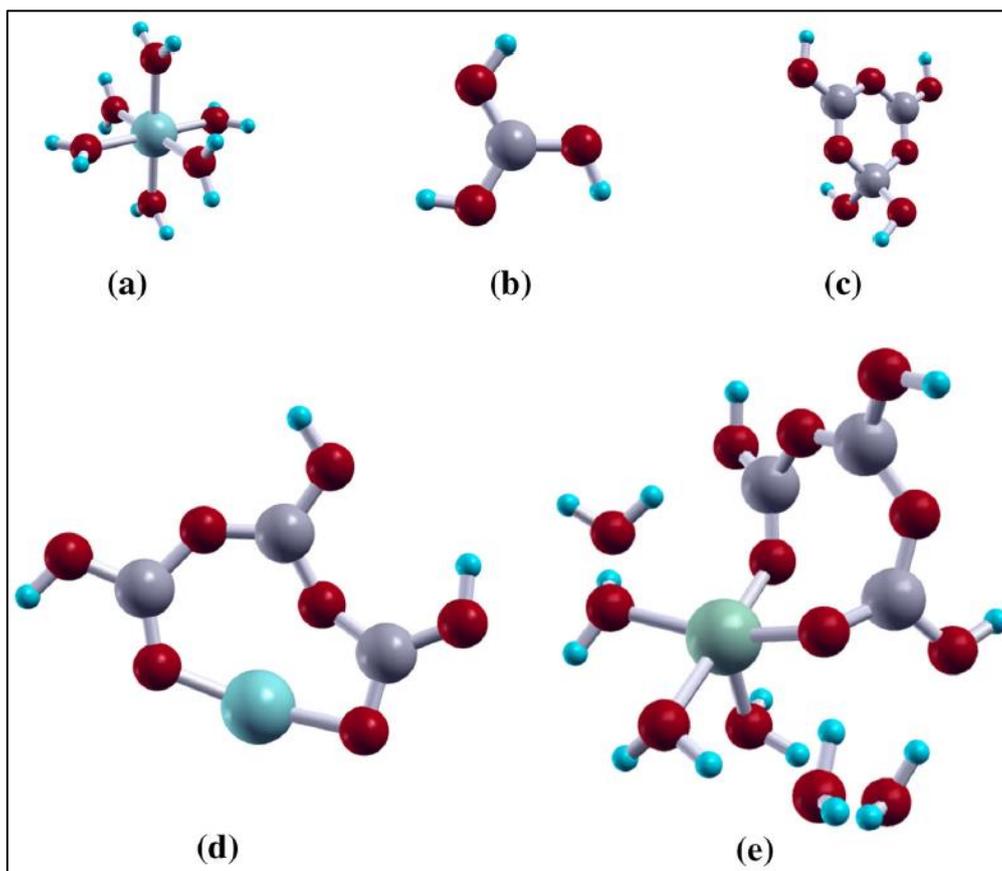


Figure II-6 : Représentation 3D (a) $\text{Ni}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) H_3BO_3 ; (c) $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; $\text{NiB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ sans sa sphère d'hydratation ; $\text{NiB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ avec le sphère d'hydratation de Ni, avec H en bleu, O en rouge, B en gris et Ni en bleu clair (Graff et al. 2017).

II. Spéciation du zinc en solution

Comme mentionné en introduction, l'injection de zinc dans le circuit primaire a pour but d'augmenter la résistance des alliages aux phénomènes de corrosion. Le zinc joue sur la structure de la couche de passivation des alliages et sur leur couche de passivation (Betova et al. 2011). Ainsi cela augmente leur résistance à la corrosion sous contrainte et limite le relargage de produit de corrosion dans le fluide.

Dans le fluide primaire, de nombreux produits de conditionnement sont présents (acide borique, lithine, dihydrogène par exemple). En ajoutant de nouveaux composés, leurs interactions avec les produits déjà présents peuvent engendrer de nombreux phénomènes indésirables, notamment une baisse d'efficacité d'injection de Zn sous forme d'acétate. La formation de divers polluants à base de zinc peut empêcher le transfert de chaleur et engendrer une hausse de température de la gaine des crayons de combustibles et provoquer un dysfonctionnement du système. Ces polluants, tels que ZnO et Zn₂SiO₄, ont été étudiés par Henshaw et al. (2016). Étudier le comportement du zinc dans les conditions du circuit primaire permet de mieux prévoir les phénomènes et les inconvénients causés par l'ajout de ce dernier.

II. 1. L'atome de zinc

D'un point de vue atomique, le zinc, de numéro atomique 30, est un métal pauvre du bloc d. Sa configuration électronique est [Ar] 3d¹⁰ 4s². Il est donc stable au degré d'oxydation +II. Il est donc très courant de le voir sous la forme Zn²⁺. Le Zn²⁺ forme des complexes labiles, en raison de sa configuration en d¹⁰, c'est-à-dire que les ligands sont peu liés au métal et peuvent être substitués, formant de nombreux complexes.

II. 2. Données thermodynamiques

La solubilité des espèces liées au zinc a été largement étudiée à des températures allant de 25 à 350 °C. Kolthoff et al. (1931) ont étudié le sulfate de zinc ainsi que l'hydroxyde de zinc par potentiométrie. Ils ont noté des difficultés expérimentales et souligné l'importance d'un pH stable et précis, ainsi que l'importance d'une force ionique faible pour la fiabilité de leurs calculs. A une force ionique faible, ils ont assumé que l'activité de Zn(OH)⁺ est la même que l'activité de H⁺ ce qui ne peut être considéré à force ionique plus élevée. De plus la méthode expérimentale utilisée ne permet pas une mesure précise dans des conditions de force ionique trop élevée. Cette étude a été menée à température ambiante (25 °C) avec présence de Biphtalate de potassium et de NaOH. La gamme de pH étudiée (entre 5 et 7) étant limitée, ces auteurs n'ont étudié que Zn(OH)⁺ et Zn(OH)₂.

De nombreuses études ont été réalisées dans les mêmes conditions par la suite (Ziemniak et al. 1992; Wesolowski et al. 1998; Bénézech et al. 1999, 2002) avec une gamme de pH plus large. Ces études ont été menées sur des poudres d'oxyde de zinc préalablement traité thermiquement (1200 °C pendant 16 heures, (Ziemniak et al. 1992)) ou en conditions hydrothermales (210 °C pendant 20 jours puis séchage sous 110-165 °C pendant 24 h (Wesolowski et al. 1998; Bénézech et al. 1999)) afin d'éliminer les défauts de surfaces.

Ces études de solubilité ont permis d'obtenir les données thermodynamiques pour les espèces Zn(OH)_x^{2-x} (x allant de 0 à 4) présentées dans le Tableau II-1. Ce tableau montre tout d'abord l'absence de divergence des données de la littérature pour l'enthalpie libre et

l'enthalpie de formation. Les écarts dans les résultats sont assimilables aux incertitudes de mesure des différents dispositifs expérimentaux. Dans le cas de l'entropie, certains résultats sont en désaccord. Cela provient des méthodes d'essai variées utilisées ainsi que des considérations chimiques faites par les auteurs. De plus la température a un effet non négligeable sur l'entropie mais aussi sur la capacité calorifique. Certains auteurs suggèrent la présence de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Selon Kolthoff et al., cette espèce n'est présent qu'avec des concentrations de NaOH élevées (>0,1 M) et donc un pH élevé. Plus récemment, une revue (Powell et al. 2013) présente un désaccord sur la gamme de pH où $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ serait présent. Le pH proposé reste très basique (>11), c'est-à-dire hors de la gamme d'essai de cette étude. Cette espèce ne sera donc pas prise en compte dans ce manuscrit.

Tableau II-1 : Propriétés thermodynamiques de Zn^{2+} , ZnO et des hydroxydes de zinc à 25 °C et 1 bar

Élément	$\Delta_f G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$S_{298,15}^0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$C_p^0_{298,15}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Références
H ₂ O	-237,13	69,91	-258,83	75,29	(Wagman et al. 1982)
Zn ²⁺	-147,23	-110,4	-153,64	-22	(Ziemniak et al. 1992)
Zn ²⁺	-147,2	-109,62	-153,39	-25,94	(Shock et al. 1997)
Zn ²⁺	-147,54	-103,27	-151,7	—	(Wesolowski et al. 1998)
ZnO _(cr)	-320,91	43,64	-350,83	40,25	(Kubaschewski et al. 1983)
ZnO _(cr)	-320,87	43,64	-350,83	40,25	(Khodakovskiy et al. 1975)
ZnO _(cr)	-320,48	43,64	-350,46	40,17	(Shock et al. 1997)
Zn(OH) ⁺	-341,96	64,02	-365,89	—	(Khodakovskiy et al. 1975)
Zn(OH) ⁺	-339,7	62,76	-363,97	41,84	(Shock et al. 1997)
Zn(OH) ⁺	-334,71	-322,06	-384,22	—	(Bénézeth et al. 1999)
Zn(OH) ⁺	-334,65	-36,06	-388,35	81,25	(Bénézeth et al. 2002)
Zn(OH) ₂	-525,09	-25,52	-645,17	—	(Khodakovskiy et al. 1975)
Zn(OH) ₂	-519,67	67,7	-611,95	-3,8	(Ziemniak et al. 1992)
Zn(OH) ₂	-519,27	61,55	-613,41	33,47	(Shock et al. 1997)
Zn(OH) ₂	-519,93	-1,45	-632,85	—	(Bénézeth et al. 1999)
Zn(OH) ₂	-513,23	108,15	-593,47	-2,04	(Bénézeth et al. 2002)
Zn(OH) ₃ ⁻	-696,8	64,85	-859,39	—	(Khodakovskiy et al. 1975)
Zn(OH) ₃ ⁻	-699,02	30,2	-871,97	—	(Ziemniak et al. 1992)
Zn(OH) ₃ ⁻	-700,44	2,908	-881,52	159,83	(Shock et al. 1997)
Zn(OH) ₃ ⁻	-698,45	46,36	-866,64	—	(Bénézeth et al. 1999)
Zn(OH) ₃ ⁻	-698,44	50,46	-865,40	106,23	(Bénézeth et al. 2002)
Zn(OH) ₄ ²⁻	-860,89	17,57	-1107,09	—	(Khodakovskiy et al. 1975)
Zn(OH) ₄ ²⁻	-863,3	-36,5	-1125,64	—	(Ziemniak et al. 1992)
Zn(OH) ₄ ²⁻	-864,69	-27,51	-1124,38	89,54	(Shock et al. 1997)

II. 3. Constantes de réactions

Tout comme pour le NiO, la solubilité de l'oxyde de zinc (ZnO) ne peut être décrite sans une compréhension détaillée de l'hydrolyse et de la complexation des réactifs et des produits. Les équilibres de dissolution mis en jeu dans la gamme de mesure (pH 2 à 12) présentés dans la littérature sont décrits dans les équations II-28 à II-31.



Avec les constantes $K_{s0'}$, associées, présentées ci-dessous, correspondant aux constantes de solubilité à dilution infinie comme présenté par les équation II-32 à II-35.

$$K_{s0'} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \times a_w}{[\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2} \quad \text{II-32}$$

$$K_{s1'} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})^+] \times \gamma_{\text{Zn}(\text{OH})^+}}{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} \quad \text{II-33}$$

$$K_{s2'} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times \gamma_{\text{Zn}(\text{OH})_2}}{a_w} \quad \text{II-34}$$

$$K_{s3'} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-] \times \gamma_{\text{Zn}(\text{OH})_3^-} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}}{a_w^2} \quad \text{II-35}$$

Avec γ le coefficient d'activité de l'espèce et a_w l'activité de l'eau.

Il est donc possible de représenter la concentration totale en zinc $[\text{Zn}_T]$ en fonction de $[\text{H}^+]$, en considérant que l'activité de l'eau est égale à 1, selon l'équation II-36.

$$[\text{Zn}_T] = K_{s0'} \times [\text{H}^+]^2 \times \gamma_{\text{H}^+}^2 + K_{s1'} \times [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+} + K_{s2'} + \frac{K_{s3'}}{[\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}} + \frac{K_{s4'}}{\gamma_{\text{H}^+}^2 \times [\text{H}^+]^2} \quad \text{II-36}$$

Ainsi, comme avec le nickel, Il est possible de tracer une courbe de la concentration totale en zinc à l'équilibre avec ZnO en fonction du pH permettant de distinguer les zones de prédominances des espèces $\text{Zn}(\text{OH})_x^{2-x}$. Les réactions d'hydrolyse associées sont présentées en équations II-37 à II-39.



Avec les constantes d'équilibre $K_{0n'}$, associées selon les équations II-40 à II-42.

$$K_{01'} = \frac{K_{S1'}}{K_{S0'}} \quad \text{II-40}$$

$$K_{02'} = \frac{K_{S2'}}{K_{S0'}} \quad \text{II-41}$$

$$K_{03'} = \frac{K_{S3'}}{K_{S0'}} \quad \text{II-42}$$

Il existe de nombreuses études présentant la solubilité de l'oxyde de zinc qui ne sont pas toutes en accord comme on peut le constater avec la Figure II-7 (a). En faisant le lien avec les équations proposées ci-dessus, il est possible de déduire que Khodakovskiy et al. (1975), ainsi que Shock et al. (1997) proposent une présence de Zn(OH)^+ à plus bas pH que Bénézeth et al. (1999) et que Ziemniak et al. (1992). De plus, à pH élevé, on observe que Bénézeth et al. ne considèrent pas la présence de l'espèce Zn(OH)_4^{2-} (pH inférieur à 12) contrairement aux études antérieures, ce qui peut être due aux différentes conditions d'étude. Par exemple, le modèle de Shock et al. est basé sur les résultats de Khodakovskiy et al. dont les mesures ont été réalisées dans des conditions alcalines. De ce fait, les propriétés thermodynamiques des espèces ZnOH^+ et Zn(OH)_2 n'ont pas pu être évaluées précisément. Cela explique l'écart présenté avec les autres auteurs.

La Figure II-7 (b) montre l'effet de la température sur la solubilité de ZnO (comparaison entre 100 et 250°C) avec la concentration en zinc en mol.kg^{-1} et $-\log[\text{H}^+]$ correspondant au pH défini sur une échelle de molalité. Selon les études de Bénézeth et al. (2002) il n'y a pas de changement majeur si ce n'est la présence de Zn(OH)_2 pour une gamme de pH plus importante se traduisant par une courbe plus aplatie pour un pH proche de 7.

En utilisant les résultats précédents, des diagrammes de spéciation peuvent être réalisés comme présentés par les Figure II-8 à Figure II-10. Sur ces figures, particulièrement à haute température, Bénézeth et al. ont obtenu des résultats différents en 1999 et en 2002. En effet, lors des premières mesures, une précipitation d'hydroxyde de zinc a sans doute eu lieu lors des prélèvements effectués avec la cellule à hydrogène qui lors de l'acidification a été redissous faussant ainsi les résultats particulièrement dans la zone du minimum de solubilité et donc la présence de l'espèce Zn(OH)_2 . Du $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ a été observé dans plusieurs études (Hanzawa et al. 1997; Bénézeth et al. 1999). Il semblerait qu'il se dépose sur le ZnO à des températures entre 150 et 250 °C. Malgré une faible présence et une tendance à redevenir du ZnO, les mesures réalisées dans la littérature correspondent à une addition de ZnO et Zn(OH)_2 solide. La méthode a donc été corrigée pour éviter ces problèmes (cf Bénézeth et al. (2002) pour plus de détails) et la spéciation du zinc réévaluée notamment pour les températures supérieures à 100°C (cf Figure II-8 et Figure II-9). Dans les conditions du circuit primaire (300 °C avec un pH entre 6,9 et 7,4), l'espèce Zn(OH)_2 est prédominante en solution.

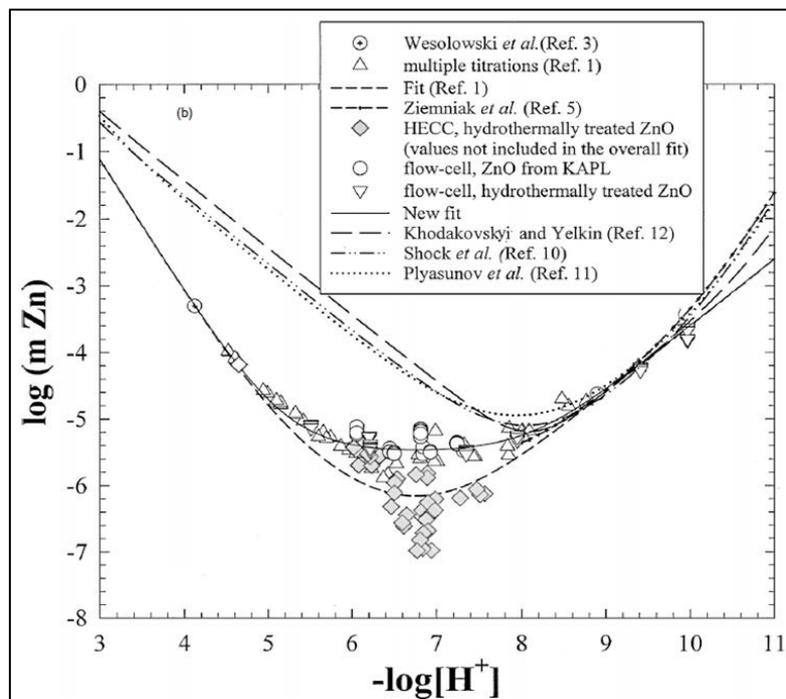
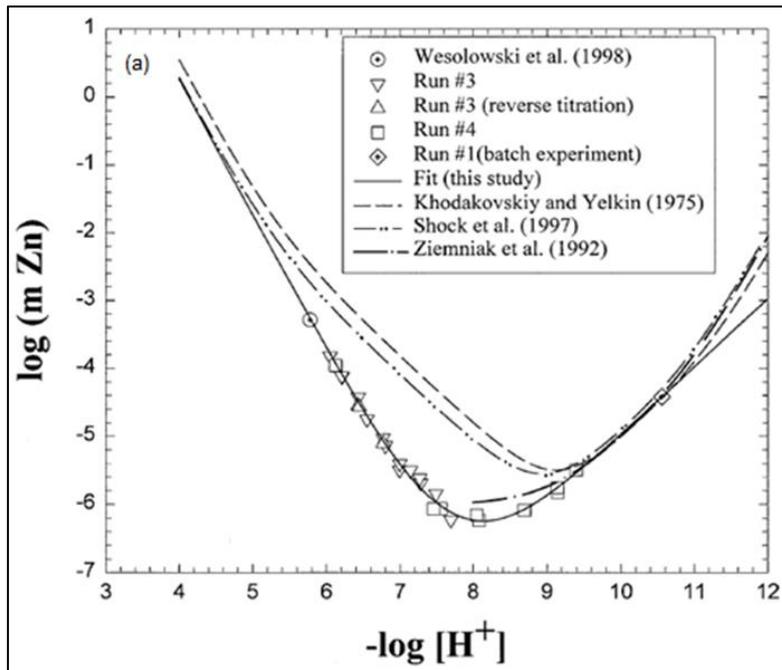


Figure II-7 : Solubilité de ZnO en fonction du pH à 100 °C (Bénézeth et al. 1999) (a) et 250 °C (Bénézeth et al. 2002) (b)

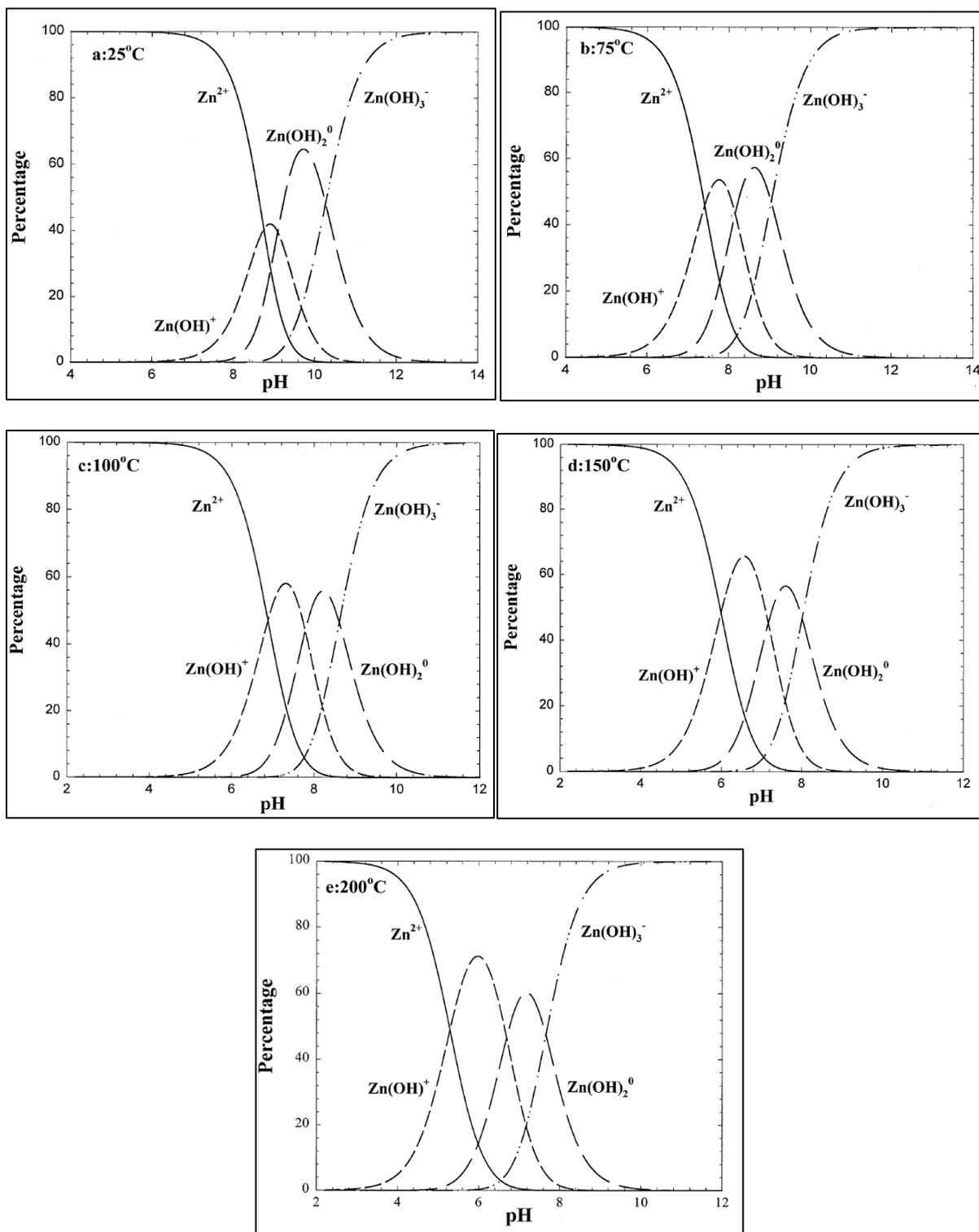


Figure II-8 : Diagramme de spéciation des espèces de zinc à dilution infinie en fonction du pH à (a) 25 °C, (b) 75 °C, (c) 100 °C, (d) 150 °C, (e) 200 °C (Bénézeth et al. 1999)

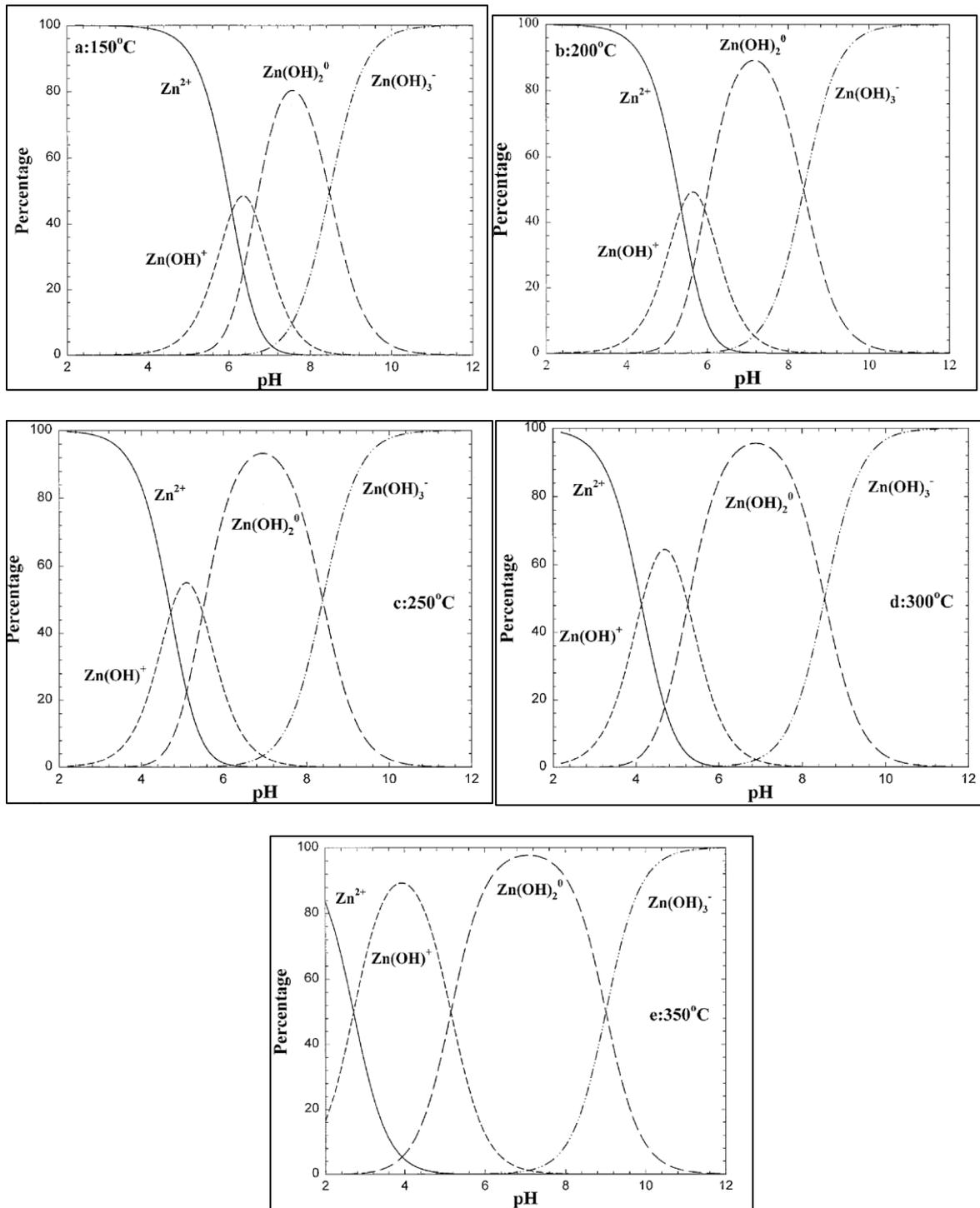


Figure II-9 : Diagramme de spéciation des espèces de zinc à dilution infinie en fonction du pH à (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 300 °C, (e) 350 °C (Bénézeth et al. 2002)

La Figure II-10 représente le diagramme de spéciation le plus récent à 25 °C provenant d'une revue menée par Powell et al. (2013). Sur cette figure, on remarque des différences importantes par rapport aux données de Bénézeth et al. (1999, 2002). A pH très basique, la présence de $Zn(OH)_4^{2-}$ semble être confirmée au-delà d'une concentration en NaOH supérieure à celle utilisée par Bénézeth et al. De plus les concentrations en $Zn(OH)^+$ et en $Zn(OH)_2$ mesurées étant faibles, il est normal d'avoir une erreur plus importante et donc une différence de résultats à ce niveau.

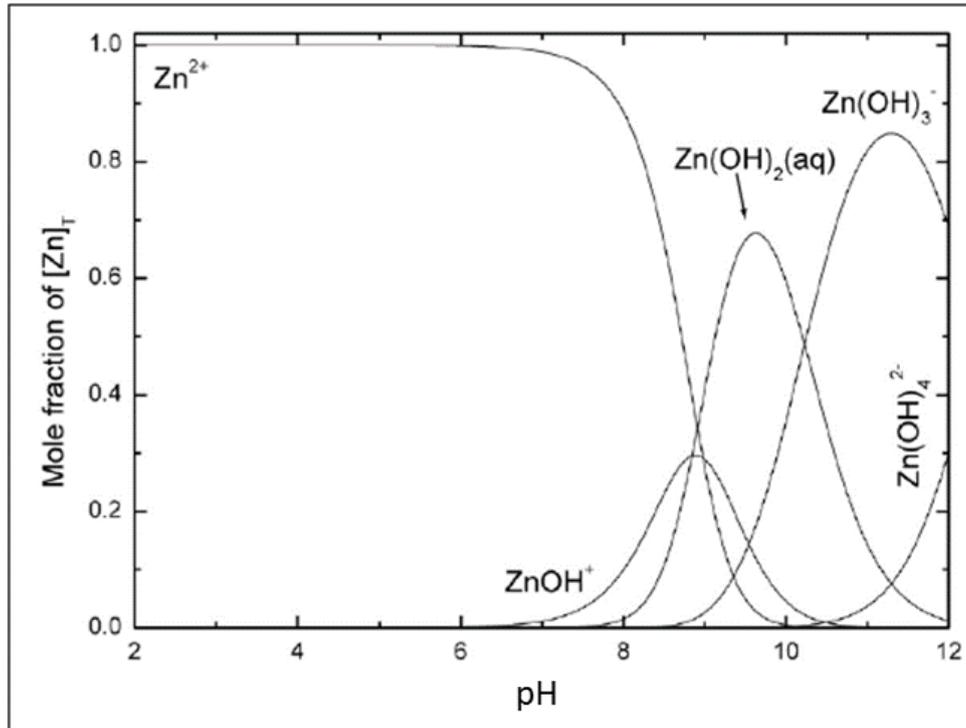


Figure II-10 : Diagramme de spéciation des espèces de zinc à dilution infinie en fonction du pH à 25 °C (Powell et al. 2013)

Powell et al. (2013) présentent des données d'hydrolyse de Zn_2OH^{3+} à 25 °C. Cependant cette espèce n'est décrite dans aucune autre publication à notre connaissance.

Dans le circuit primaire, l'ajout de zinc en solution entraîne une modification du comportement des espèces présentes. Parmi ces espèces, l'acide borique et les polyborates sont susceptibles de former des complexes avec le zinc. Afin de pouvoir étudier ces complexes il est nécessaire au préalable de bien connaître la spéciation du bore, présentée ci-après.

III. L'acide borique et les polyborates

L'acide borique a différentes applications et a donc été étudié dans différentes conditions. Dans le circuit primaire d'un REP, l'acide borique est utilisé pour sa capacité neutrophage afin de contrôler la réaction de fission nucléaire.

III. 1. Borate et acide borique

L'acide borique en solution est en équilibre avec sa forme ionisée, le borate. Cette constante d'ionisation a été étudiée par différents auteurs (Owen et al. 1943; Manov et al. 1944; Ingri 1963; Mesmer et al. 1972; Wofford et al. 1998) ce qui a permis d'obtenir des données thermodynamiques utilisées par de nombreux auteurs par la suite. La réaction étudiée correspond à l'équation II-43.



L'ionisation de l'acide borique a été analysée à des températures ambiantes (Manov et al. 1944; Owen et King 1943 entre 0 et 60 °C) jusqu'à des températures plus élevées (Wofford et al. 1998 jusqu'à 380 °C). Pour ces études, des sels de bore, tels que le borate de sodium, ont été utilisés comme réactifs. Or ces composés peuvent favoriser la présence de certains polyborates. Afin de limiter cet effet non négligeable, les solutions sont fortement diluées pour dissocier les polyborates (Manov et al. 1944). Plus récemment, Arcis et al. (Arcis et al. 2017) ont étudié l'ionisation de l'acide borique avec une meilleure précision par conductimétrie.

L'acide borique et le monoborate sont largement étudiés dans la littérature. Cependant, dans le cas d'une solution concentrée, une polymérisation a lieu formant des polyborates. La réactivité du bore en solution passe donc par la réactivité de l'acide borique, du monoborate, mais aussi des polyborates.

III. 2. Les polyborates

La spéciation des polyborates est largement étudiée par différents auteurs : par potentiométrie dans le but de justifier la formation de certains polyborates (Ingri 1963; Mesmer et al. 1972) ; par RMN ^{11}B afin de présenter des réactions de formation (Momii et al. 1967; Salentine 1983) ; par FTIR permettant de revoir et de proposer des raies caractéristiques de nombreux polyborates (Jun et al. 1995) ; par modélisation de données existantes proposant de nouvelles constantes de formation des polyborates, ainsi que des propriétés thermodynamiques réévaluées (Palmer et al. 2000; Wang et al. 2013) ; par spectrométrie Raman, justifiant la présence de certains polyborates, fournissant des raies caractéristiques des différents polyborates, ainsi que des constantes de solubilité remise à jour pour le triborate (Zhou et al. 2011; Applegarth et al. 2017; Sasidharanpillai et al. 2019) ; ainsi que par EXAFS afin de présenter la spéciation des polyborates dans la surface d'un solide (Miao et al. 2016). Cependant, ces études ne présentent pas toujours des polyborates similaires d'une étude à l'autre. Les conditions d'analyse ainsi que les réactifs (généralement un sel tel que le tetraborate de sodium ou le pentaborate de sodium par exemple) jouent un rôle important dans la formation des polyborates.

III. 2. 1. Le diborate

La présence de diborate en solution est sujette à controverse. En effet, très peu d'auteurs ont pu observer cette espèce. Mesmer et al. (1972) montrent la présence de cette espèce dans leur étude potentiométrique, dans le sens où la prise en compte de cette espèce permettait un meilleur accord entre les mesures et les calculs. Il est important de souligner que Mesmer et al. utilisent une écriture du type $\text{B}_x(\text{OH})_{3-x+y}^{y-}$ qui n'est pas commune aux autres études mais qui permet une simplification afin d'analyser les espèces de borates grâce aux éléments x et y présentés précédemment. Ils proposent ainsi une espèce $\text{B}_2(\text{OH})_7^-$ qui correspond à $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5^-$ avec une molécule d'eau.

Les auteurs suivants ont très peu observé le diborate. Zhou et al. (2011) proposent une hypothèse où la réaction de polymérisation et de dépolymérisation du diborate est suffisamment rapide pour n'être observée que dans certains cas comme dans le cadre de l'étude d'Applegarth et al. (2017) qui suggèrent la présence du diborate dans leur solution à la suite de l'observation d'un épaulement du pic Raman du borate présenté en Figure II-11. De plus, des auteurs (Arcis et al. 2017; Ferguson et al. 2019), en étudiant l'ionisation de $\text{B}(\text{OH})_3$, montrent la nécessité de prendre en compte la formation du diborate dans leur calcul. Il semblerait que la présence d'un diborate soit potentiellement observable, mais peu élevée.

Une stabilité faible du diborate polymérisé expliquerait une dépolymérisation rapide et ainsi justifie les résultats observés par les différents auteurs.

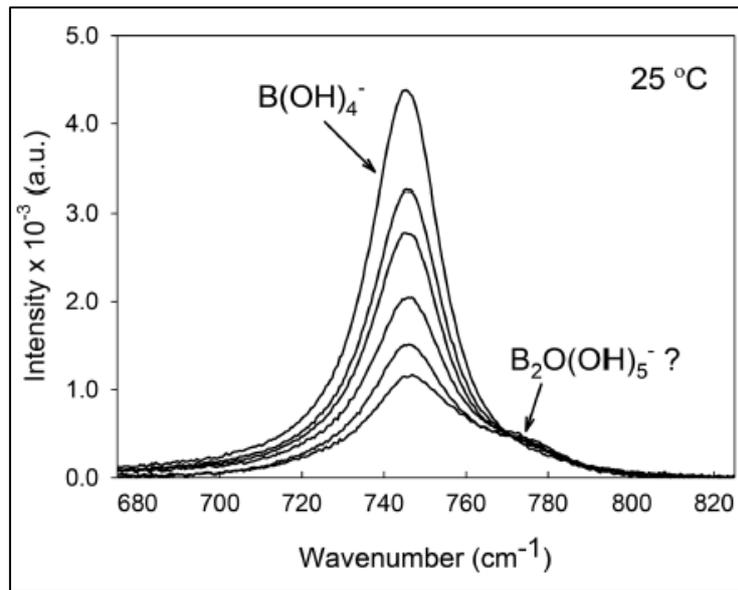


Figure II-11 : Zoom d'un spectre Raman d'une solution de borate de sodium à différentes concentrations à 25 °C (Applegarth et al. 2017)

Palmer et al. (2000), ayant utilisé les données de Mesmer et al., proposent une équation de réaction et sa constante associée. A des fins de modélisation par le logiciel CHESS, les équations de réactions sont écrites sous forme non isocoulombique, basée sur l'étude de Graff et al. (2017) comme présentées par les équations II-44 et II-45.



$$\log K_{B2} = -3,935 + \frac{1780,5}{T} + 0,95183 \ln(T) + \ln(Kw) \quad \text{II-45}$$

III. 2. 2. Les triborates

La formation de triborates peut amener à plusieurs espèces. La structure du triborate est un cycle à six atomes alternant les bores et les oxygènes. De cette façon, il y a trois bores formant des liaisons avec les oxygènes du cycle et avec des groupements OH. Le bore peut devenir B⁻ dans le cas d'une liaison supplémentaire avec un deuxième groupement OH. Ainsi plusieurs possibilités sont envisageables pour les triborates suivant le nombre de groupement OH relié aux atomes de bore.

Ingri (1963) propose deux espèces de triborates selon les équation II-46 et II-47.



Il est donc suggéré qu'il existe deux anions triborates, un monovalent et un divalent. Momii et al. (1967) proposent une structure pour les triborates comme celles présentées en Figure II-12 pouvant être monovalent ou neutre. Cependant, il semblerait que l'espèce $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ soit la plus stable avec un équilibre et une délocalisation de la charge sur le cycle (le groupement OH pouvant s'accrocher à trois bores différents).

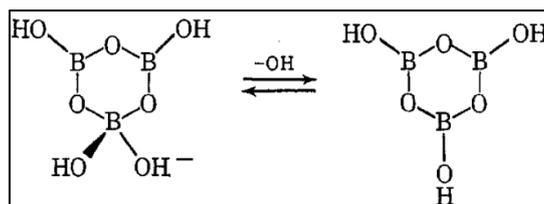


Figure II-12 : Proposition de structure du triborate (Momii et al. 1967)

Zhou et al. (2011) ainsi que Schott et al. (2014) sont en accord avec les structures proposées par Ingri. Cependant des articles plus récents (Miao et al. 2016; Applegarth et al. 2017; Ferguson et al. 2019; Sasidharanpillai et al. 2019) montrent la présence uniquement du triborate $B_3O_3(OH)_4^-$. Il existe aussi d'autres propositions de structure pour des espèces de triborates comme montré en Figure II-13.

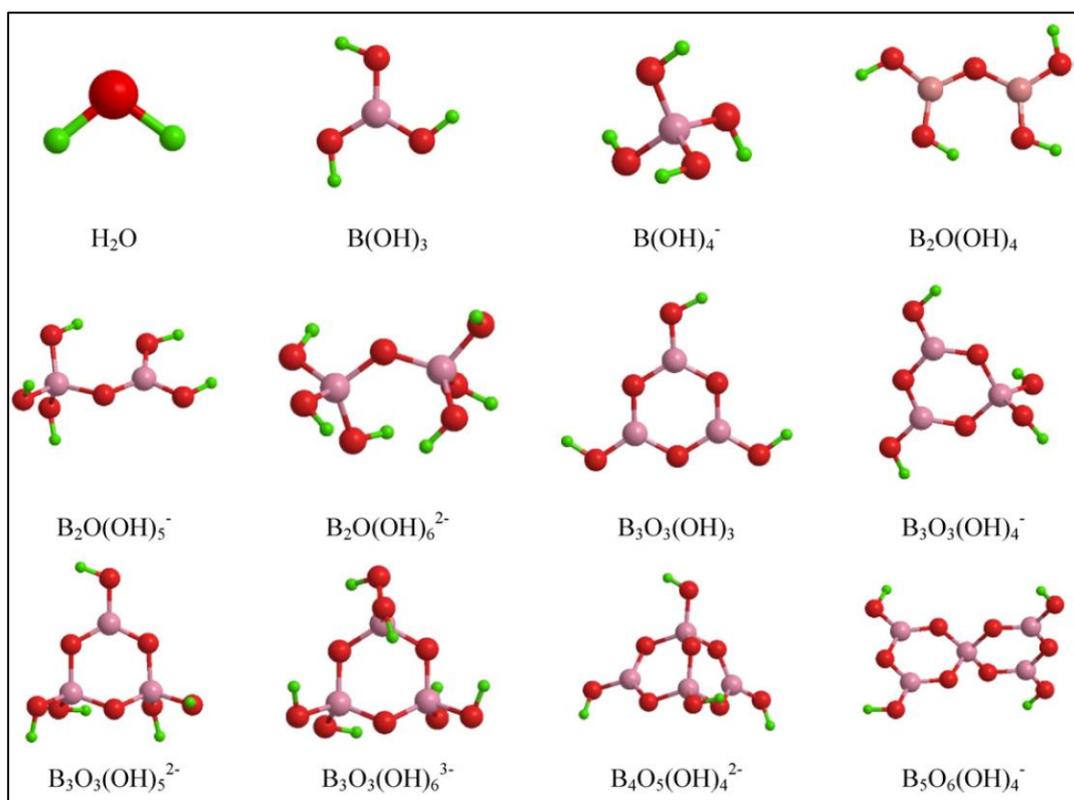


Figure II-13 : Configurations optimisées des polyborates en phase aqueuse à un niveau B3LYP/aug-cc-pVDZ (Zhou et al. 2011)

Mesmer et al. (1972) ont étudiés différentes espèces de polyborates et montrent une fraction importante de triborates en solution comme présenté sur la Figure II-14, montrant aussi un effet de la température sur la présence des espèces de polyborates. Ceci est en accord avec les études récentes (Applegarth et al. 2017; Ferguson et al. 2019; Sasidharanpillai et al. 2019) et expliqué par un apport d'énergie favorisant la polymérisation/dépolymérisation de certains polyborates.

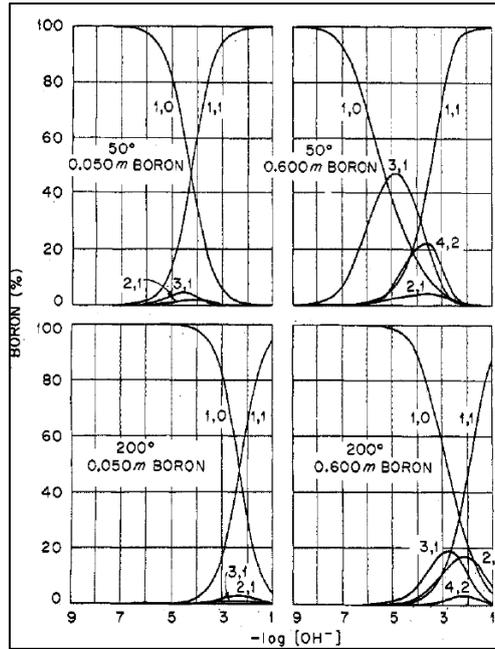


Figure II-14 : Diagramme de spéciation des polyborates à 50 et 200 °C avec une concentration de bore de 0,050 m et 0,600 m. Les espèces sont représentées sous la forme (x,y) correspondant à la formule $B_x(OH)_y^-$. (Mesmer et al. 1972)

Palmer et al. (2000) ont revisité les données expérimentales de Mesmer et de Ingri (Ingri 1963; Mesmer et al. 1972) et ont proposé des constantes de formation des polyborates qui sont reprises par de nombreux auteurs. Plus récemment, une étude (Sasidharanpillai et al. 2019) a recalculé la constante de formation du triborate avec des données expérimentales issues de spectroscopie Raman. Les équations sont regroupées ci-dessous avec les données récupérées de Palmer et al. pour l'équation II-48 et les données récupérées de Sasidharanpillai et al. pour l'équation II-49:

$$\log K_{B_3} = -6,495 + \frac{3219,1}{T} + 0,95183 \ln(T) + \ln(K_w) \quad \text{II-48}$$

$$\log K_{B_3} = -5,194 \pm 0,677 + \frac{3530 \pm 200}{T} + \frac{-5539 \pm 1773}{T} \times \ln \rho_w \quad \text{II-49}$$

Il faut noter que Palmer n'indique pas d'incertitude pour les facteurs de son équation. En incorporant les incertitudes déterminées par Sasidharanpillai et al. (2019) aux facteurs de Palmer, les deux équations proposées sont en accord. Par la suite, Sasidharanpillai et al. ont calculé des résultats de constante de formation du triborate à température plus élevée (300 °C) se rapprochant ainsi des conditions du circuit primaire. Ils obtiennent $2,26 \pm 0,06$ au lieu de 1,75 avec l'extrapolation de Palmer et al. montrant une importance des mesures dans les conditions d'étude.

III. 2. 3. Les tetraborates

Les différents auteurs proposant la présence du tetraborate (Mesmer et al. 1972; Schott et al. 2014; Miao et al. 2016; Applegarth et al. 2017) sont tous en accord sur l'espèce proposée par Ingri (1963) selon la réaction II-50.



La structure de cette espèce est bicyclique comme montré en Figure II-13. Palmer et al. proposent une équation de la constante de formation du tetraborate telle que l'équation II-51.

$$\log K_{B_4} = -5,031 + \frac{6001,3}{T} - 1,3572 \ln(T) + 2 \ln(K_w) \quad \text{II-51}$$

III. 2. 4. Les pentaborates

Le pentaborate n'a pas été observé par tous les auteurs. Tout d'abord, Mesmer propose la formation de polyborates selon deux modèles : formation de borate, diborate, triborate et tetraborate d'un côté et formation de borate, diborate, triborate et pentaborate de l'autre. Palmer et al. préconisent le premier modèle en raison d'une incertitude plus faible de leurs données.

Momii et al. (1967) proposent une structure bicyclique avec un bore au centre de la molécule comme représentée par la Figure II-15. Plus récemment, Zhou et al. (2011) confirment cette structure (cf Figure II-13).

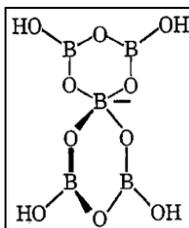


Figure II-15 : Proposition de structure du pentaborate (Momii et al. 1967)

Cependant, cette espèce ne fait pas l'unanimité dans la littérature. En effet, si Momii et al. et Zhou et al. proposent $B_5O_6(OH)_4^-$, Palmer et al. proposent plutôt une espèce trivalente $B_5O_6(OH)_6^{3-}$. Les équations de réaction II-52 et II-53 de ces espèces sont présentés.



dont l'équation de la constante de formation du pentaborate tri-chargé proposé par Palmer et al est donné par l'équation II-54.

$$\log K_{B_5} = -0,3388 + \frac{8129,7}{T} - 4,0715 \times \ln(T) + 3 \ln(K_w) \quad \text{II-54}$$

Par la suite, Schott et al. (2014) observent un pentaborate identique à celui proposé par Momii et Zhou. Cependant ce n'est que récemment qu'une étude approfondie a été réalisée par spectroscopie Raman par Applegarth et al. (2017) afin de déterminer quelle espèce de pentaborate est présente en solution. Ils ont déterminé par méthode ab initio les structures des deux espèces de pentaborates montrées en Figure II-16. Selon leur calcul, l'espèce monovalente est l'espèce de pentaborate la plus stable et donc celle qui est observable en solution. De plus, cet article démontre la présence de pentaborate en solution avec du tetraborate, montrant l'importance de prendre en compte les deux espèces pour la mise en place de modèles.

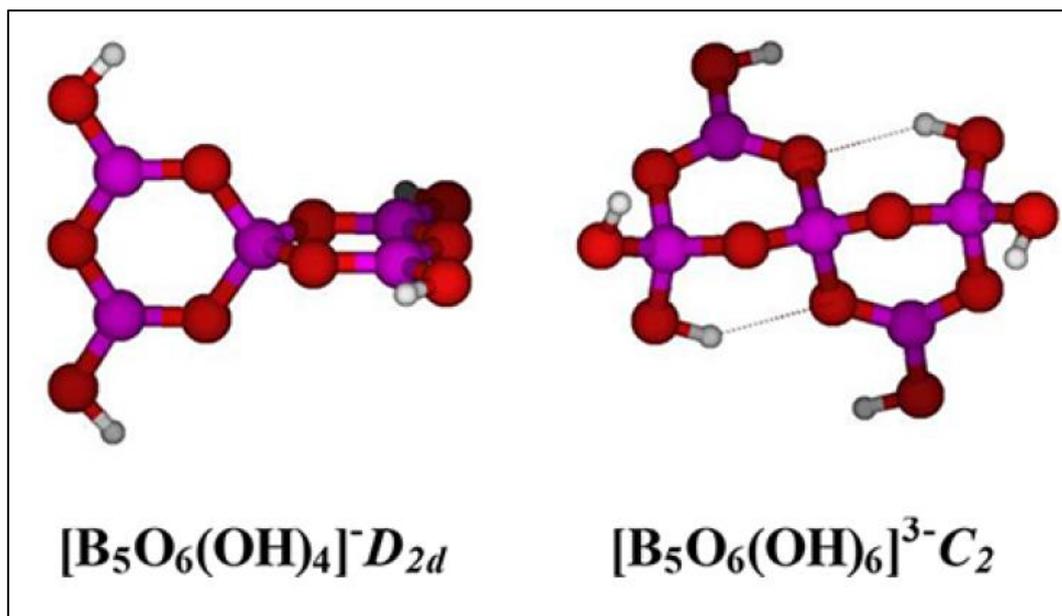


Figure II-16 : Structure calculée par ab initio des espèces possibles de pentaborate (Applegarth et al. 2017)

L'ensemble de ces études montre la diversité des polyborates qui peuvent être observés en solution ainsi que la difficulté à obtenir des résultats précis pour la formation de certaines espèces. De plus, la considération de la formation de certains polyborates plutôt que d'autre (le tetraborate et le pentaborate par exemple), modifie fortement les résultats des calculs par modélisation. Plusieurs expériences sont donc nécessaires afin de représenter avec précision la solution de polyborate mais aussi pour étudier la formation de complexes de bore-métal.

III. 3. Les complexes avec les polyborates

Comme présenté dans le Chapitre I, les complexes sont des composés qui se forment en solution via la formation de liaisons de coordination pouvant modifier notamment la solubilité et la réactivité chimique. La compréhension de la chimie du circuit primaire passe donc par l'étude de la formation des composés en solution, dont les complexes, mettant en jeu principalement le bore en tant que ligand avec les différents métaux provenant de la corrosion et des injections de zinc dans le circuit.

III. 3. 1. Les complexes métal-polyborates

Les complexes métal-polyborates ont été largement étudiés comme le montre la revue de Bassett (1980). Le Tableau II-2 montre les complexes observés et reportés dans la littérature au moment de l'écriture de la revue de Bassett. Il existe différents complexes pour un seul et même métal. En effet, une multitude de ligand est proposée : monoborate, diborate, triborate et tetraborate. Cette variété montre la difficulté de déterminer la formation d'un complexe de bore-métal. Il est important de souligner que cette revue présente uniquement la formule brute des complexes.

Graff et al. (2017) proposent une structure avec un triborate lié au métal (dans ce cas un atome de nickel) comme présenté sur la Figure II-6. Selon cette étude, il serait favorable de former un complexe à partir d'un polyborate (dans ce cas un triborate) plutôt que la formation d'un complexe à partir de plusieurs borates. L'étude de la formule des complexes est essentielle. En effet, même si la structure de l'ion triborate-nickel (II) a été étudiée par ab-initio

à partir d'un calcul avec un complexe ion triborate-zinc (II), les données expérimentales permettent d'améliorer la précision de la formule du complexe. Une étude expérimentale est donc nécessaire pour la détermination de la formation des complexe bore-métal tel que le complexe bore-zinc.

Tableau II-2 : Liste des complexes de métal - polyborates étudiés dans la littérature en 1980 (Bassett 1980)

Complex	Temperature (°C)	pK*	I	pK	Reference
NaB(OH) ₄ ⁰	25	+0.24	0.68	-0.33	Byrne and Kester (1974).
NaB(OH) ₄ ⁰	20	-1.87	.04	----	Frei and Ustianovicova (1963).
CaB(OH) ₄ ⁺	25	-1.11	.68	-1.83	Byrne and Kester (1974).
CaB(OH) ₄ ⁺	25	-.73	.70	-1.45	Dryssen and Hansson (1973).
CaB(OH) ₄ ⁺	25	-1.80	.005	-1.80	Reardon (1976).
MgB(OH) ₄ ⁺	25	-.91	.68	-1.52	Byrne and Kester (1974).
MgB(OH) ₄ ⁺	25	-.73	.70	-1.34	Dryssen and Hansson (1973).
MgB(OH) ₄ ⁺	25	-1.63	.005	-1.63	Reardon (1976).
SrB(OH) ₄ ⁺	25	-1.55	.005	-1.55	Do.
BaB(OH) ₄ ⁺	25	-1.49	.005	-1.49	Do.

The (—) indicates the constants cannot be extrapolated to zero-ionic strength because of uncertainty in the experimental work; the ionic strength (I) used in the experiment is also given.

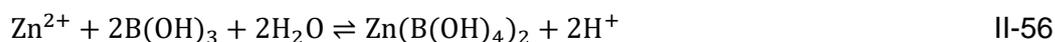
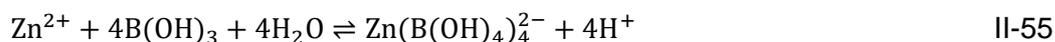
Complex	Gibbs free energies of formation (ΔG_f° , T)	Temperature (°C)	Ionic strength	Formation constants p β	Reference
Zn[B(OH) ₄] ₂ ²⁻	-1,153.452	22	+0	p β_4 = -11.8	Shchigol (1959)
Cd[B(OH) ₄] ₂ ²⁻	-1,135.257	22	+0	p β_4 = -10.64	Do.
FeB(OH) ₄ ²⁺	-289.692	--	--	p β_1 = -8.58	Shchigol and Burchinskaya (1952)
Fe[B(OH) ₄] ₂ ⁺	-594.677	--	--	p β_2 = -15.54	Do.
Al[B(OH) ₄] ₂ ⁺	-402.845	22	+0	p β_1 = -7.62	Shchigol and Burchinskaya (1961)
Al[B(OH) ₄] ₂ ⁺	-687.911	22	+0	p β_2 = -14.64	Do.
Al[B(OH) ₄] ₃ ⁰	-970.736	22	+0	p β_3 = -20.0	Do.
Al[B(OH) ₄] ₃ ⁰⁻	-1,822.531	22	+0	p β_6 = -38.54	Do.
Co[B(OH) ₄] ₂ ²⁻	-1,128.191	22	+0	p β_4 = -10.03	Shchigol (1961)
Ni[B(OH) ₄] ₃ ⁻	-849.257	22	+0	p β_3 = -8.44	Do.
CuB(OH) ₄ ⁺	-300.744	22	?	p β_1 = -7.13	Shchigol (1965)
Cu[B(OH) ₄] ₂ ²	-583.514	22	?	p β_2 = -12.45	Do.
Cu[B(OH) ₄] ₃ ⁻	-862.775	22	?	p β_3 = -15.17	Do.
AgB(OH) ₄ ⁰	-295.657	25	+0	p β_1 = -1.20	Hietanen and Sillen (1970)
PbB(OH) ₄ ⁺	-288.438	22	+0	p β_1 = -5.20	Shchigol (1963)
Pb[B(OH) ₄] ₃ ⁻	-847.687	22	+0	p β_3 = -11.18	Do.
NaB(OH) ₄ ⁰	-338.576	25	+0	p β_1 = -.33	Byrne and Kester (1974)
MgB(OH) ₄ ⁺	-386.710	25	+0	p β_1 = -1.63	Reardon (1976)
CaB(OH) ₄ ⁺	-410.222	25	+0	p β_1 = -1.80	Do.
SrB(OH) ₄ ⁺	-410.901	25	+0	p β_1 = -1.55	Do.
BaB(OH) ₄ ⁺	-411.615	25	+0	p β_1 = -1.49	Do.

III. 3. 2. Complexes de bore- zinc

Le borate de zinc solide est très connu pour ses capacités ignifugeantes. L'étude de ce dernier a été réalisée par de nombreux auteurs (Chang et al. 2006; Shi et al. 2008; Gao et Liu 2009; Ata et al. 2011; Cui et al. 2012; Tugrul et al. 2013; Wang et al. 2015; Kipcak et al. 2016) qui présentent des données de structure, de morphologie et de réaction permettant de faire une base de données en XPS, DRX, microscopie électronique, spectroscopie et d'analyse de surface spécifique par exemple.

Comme indiqué précédemment, les complexes avec des borates comme ligands ont été étudiés dans le passé (Shchigol 1959, 1961; Bassett 1980; Elrod et Kester 1980; Van Den Berg 1984) en plus récemment par Graff et al. (2017). Cependant, les complexes de bore-zinc en solution ont quant à eux été très peu étudiés (Shchigol 1959; Van Den Berg 1984). Shchigol a analysé les complexes de nombreux composés avec les borates dont le zinc en 1959. Cependant son étude est sujette à controverse. En effet Van Den Berg en 1984 critique les résultats de Shchigol car les conditions expérimentales sont peu précises et avec des mesures de pH incertaines. Pour les expériences de Van Den Berg, les conditions sont plus claires mais aussi plus éloignées des conditions de cette thèse (pH plus basique).

Shchigol propose un complexe nommé ion tetra-monoborate-zinc (II) : $[\text{Zn}(\text{BO}_2)_4]^{2-}$, avec une constante $pK_{[\text{Zn}(\text{BO}_2)_4]^{2-}} = 11,8$ à 22 °C. Tandis que Van Den Berg propose un di-monoborate-zinc (II) : $\text{Zn}(\text{BOH})_2$ avec une constante $pK_{\text{Zn}(\text{BOH})_2} = 3,32$ à 25 °C selon respectivement les équations II-55 et II-56.



Il est intéressant d'observer que ces deux auteurs suggèrent la formation de complexes à partir de plusieurs monoborates liés à un atome de zinc. L'étude spectroscopique des polyborates étant récente, il est possible de reconsidérer la formule des complexes formés. En effet, dans le cas où la concentration en bore est élevée, certains polyborates comme le triborate peut devenir prédominant vis-à-vis du monoborate pour certains pH (pour le triborate, pH légèrement acide à neutre), et ainsi il est plus probable d'observer la formation d'un complexe avec un polyborate que plusieurs monoborates comme avec le nickel observé par Graff et al. (2017).

Une étude récente de Barrez et al. (2015), suppose un comportement similaire entre les complexes de bore-nickel et les complexes de bore-zinc. Il est donc possible d'envisager la formation d'un complexe de zinc avec un polyborate tel que le triborate (comme l'ion triborate-nickel (II) que propose Graff et al.). Cependant, ces résultats sont en désaccord avec les données de la littérature, favorisant un ion di-monoborate-zinc (II) ou un ion tetra-monoborate-zinc (II). Il est donc essentiel d'étudier les complexes de bore-zinc afin d'obtenir des données thermodynamiques à différentes températures permettant de mieux modéliser le milieu du circuit primaire. Cette étude passe par une analyse de la formation de complexes dans des conditions favorisant son observation. Pour cette raison, les conditions du circuit primaire ne sont pas optimales, en raison de la concentration plus faible en acide borique et en zinc, ainsi que la température élevée limitant la précision des méthodes d'analyses. Cette analyse permet donc de faire une base pour l'étude des complexes en conditions du circuit primaire en proposant des données précises servant au calcul d'une constante de formation du complexe.

Cette constante, dépendante de la température, ainsi que la formule du complexe, pourra être utilisée par la suite lors d'une étude plus proche des conditions du circuit primaire, améliorant les calculs et la modélisation de la solution primaire.

IV. Conclusion

Les données de la littérature présentées dans ce chapitre montrent que le ZnO est un composé qui a été très étudié entre 25 et 300 °C. Quant au NiO, malgré un grand nombre d'études et de données disponibles dans la littérature, il reste des désaccords et cela montre une grande difficulté d'obtention de valeurs précises de solubilité dans certaines conditions notamment celles du circuit primaire (300 °C, pH autour de 7). Ces conditions ajoutent une difficulté dans l'étude des propriétés thermodynamiques des éléments, notamment la solubilité. Dans l'objectif de représenter les conditions du circuit primaire, tout en évitant les contaminations due à la corrosion, une méthode d'analyse a été mis en place à EDF, la boucle SoLO (Solubilité des Oxydes). Cette étude est présentée dans le Chapitre 3.

De plus, nous avons vu que le bore est lui aussi un sujet d'étude encore aujourd'hui, de par une spéciation complexifiée par la présence de polyborates en solutions. Les données de la littérature sur le bore, présentées dans ce chapitre nous ont permis de déterminer une spéciation des polyborates via une modélisation qui sera présentée dans le Chapitre 4 (sous la forme d'un article soumis).

La formation de complexes en solution avec le bore, et particulièrement avec le zinc, est peu étudiée dans la littérature. Dans le but de répondre à ce manque de données, il est nécessaire de réaliser des expériences fiables. Pour cela des méthodes expérimentales seront aussi présentées dans le Chapitre 4 permettant de déterminer les constantes de formation des complexes de bore-zinc en fonction de la température.

Chapitre 3 : Étude de la solubilité de l'oxyde de nickel

I. Introduction

Les composés de nickel dissous et sous forme de particules dans le circuit primaire proviennent de la corrosion généralisée des alliages de nickel. Il s'agit d'un des alliages les plus touchés par cette corrosion en raison de sa grande surface de contact avec le fluide comme présenté dans le Chapitre 1 de ce manuscrit. Le nickel peut passer sous flux neutronique et s'activer en une espèce radioactive (^{58}Co par exemple) pouvant se déposer à divers endroits dans le circuit primaire. Ainsi, le personnel intervenant lors des arrêts de tranches peut être confronté à un débit de dose important provenant de ces composés. L'étude du comportement des composés de nickel dans le circuit primaire, notamment leur solubilité, permet de mieux comprendre la formation et le transfert de ces espèces radioactives.

La solubilité des phases solides est une mesure thermodynamique directement liée à la compréhension du comportement d'un élément en fonction des conditions physicochimiques de l'étude. En effet, elle permet de déterminer, en fonction de la concentration des espèces présentes dans la solution, la spéciation de ces espèces ainsi que les précipitations possibles. La constante de solubilité se mesure à l'équilibre thermodynamique.

Dans le circuit primaire, le nickel en solution peut être présent sous différentes formes, métallique ou oxyde par exemple. Étudier la solubilité de ces solides permet de mieux comprendre leur réactivité dans le circuit. L'oxyde de nickel (NiO) demande moins de paramètres à déterminer pour l'étude de sa solubilité (pH et température), évitant le potentiel d'oxydo-réduction, essentiel à l'étude du nickel métallique. Ainsi, afin de valider le fonctionnement d'un dispositif expérimental mise en place par EDF (Bellefleur 2012) (via une étude d'intercomparaison avec d'autres laboratoires), la solubilité de l'oxyde de nickel est étudiée dans des conditions proches du circuit primaire (300°C, 150 bar, $\text{pH} \geq 7$).

Les conditions expérimentales telles que la température ou le pH jouent un rôle important dans l'étude de la solubilité d'un composé. En fonction des exigences de la chimie du circuit primaire recherchées, la solubilité peut être très faible, engendrant des difficultés de mesure comme exposé dans le Chapitre 2 dans le cas de la solubilité du NiO à un pH entre 7 et 8 à 300 °C. Les conditions du circuit primaire ajoutent des contraintes sur le dispositif expérimental comme la résistance physique à la température et à la pression, mais aussi la résistance chimique des matériaux. Dans ce but, le dispositif expérimental nommé boucle SolO (Solubilité des Oxydes) a été mise en place (Bellefleur 2012). Ce dispositif expérimental, résistant à des températures allant jusqu'à 450 °C et des pressions allant jusqu'à 300 bar, est inspiré du réacteur à circulation (Palmer et al. 2002, 2011) développé à Oak Ridge National Laboratory (USA).

Cependant, des difficultés de conception et d'utilisation ont été observées sur la boucle SolO, nécessitant la mise en place de méthodes de réparation qui sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Par la suite, les résultats obtenus sont comparés aux essais obtenus par le CEA avec la boucle « Sozie » (You et al. 2014, 2015), ainsi qu'aux essais de l'EPRI avec le réacteur à circulation (Palmer et al. 2011) dans le cadre d'une intercomparaison visant à vérifier le bon fonctionnement de la boucle et la reproductibilité de ce genre d'essai.

II. Méthode

L'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel nécessite une rigueur expérimentale particulière en raison de sa faible valeur dans certaines conditions observées dans la littérature (Palmer et al. 2002). Le choix des conditions expérimentales (température, pression, solution d'essais) est donc primordial. Les thèses précédentes (Bellefleur 2012; Graff 2016) présentent déjà avec précision les paramètres de l'étude de la solubilité du NiO réalisée avec la boucle SolO. Une présentation globale et plus succincte est décrite dans ce document.

II. 1. La poudre de NiO

Le circuit primaire comporte de nombreux composés introduits et formés par oxydation ou réaction chimique. Étudier un composé seul demande des conditions représentatives du milieu ainsi qu'une absence de polluants. Le choix de ce composé est donc essentiel afin de ne pas apporter d'interactions parasites aux mesures. L'oxyde de nickel utilisé pour ce projet ne peut provenir de la corrosion des alliages du circuit primaire. En effet le NiO provenant du circuit est fortement radioactif et particulièrement difficile à extraire. Nous avons donc sélectionné une poudre d'oxyde de nickel ultrapure (NiO) du commerce (Alfa Aesar, Nickel (II) oxide, puratronic®, 99.998 %, lot n°23430). La poudre d'oxyde correspond au même lot que la poudre utilisée lors de l'étude de Bellefleur (2012) qui a subi différents traitements réalisés par Bellefleur tout d'abord, puis Graff (2016) par la suite, permettant d'obtenir les caractéristiques présentées ci-dessous.

Durant les essais antérieurs sur les cinétiques de dissolution du NiO (Bellefleur 2012), un état transitoire a été observé en début d'expérience. La concentration en nickel dissous était supérieure à la valeur attendue. Cet effet est dû à la surface de spécifique (Oelkers et Schott 1999) mais aussi à la géométrie des particules (Xu et al. 2009). En effet les plus fines particules sont dissoutes préférentiellement entraînant cet état transitoire. Pour limiter cet effet, les particules sont grossies avec un traitement thermique. Ce traitement, basé sur une étude de l'EPRI (Palmer et al. 2002), consiste à mettre trois grammes de poudre dans un creuset en platine chauffée pendant 20 heures à 1000 °C deux fois, avec un mélange entre les deux cycles. Ceci permet d'obtenir la granulométrie présentée en Figure III-1 (Graff 2016). Cette figure indique une faible population de particule de taille inférieure au micron et trois autres groupes de population de taille plus importante, permettant au fritté de retenir ces particules dans le cas d'un fonctionnement normal.

La poudre d'oxyde de nickel utilisée dans ce projet n'a pas subi d'autre traitement depuis l'étude de Graff. La distribution des particules lors de nos essais est supposée être similaire à celle présentée dans son manuscrit (Graff 2016).

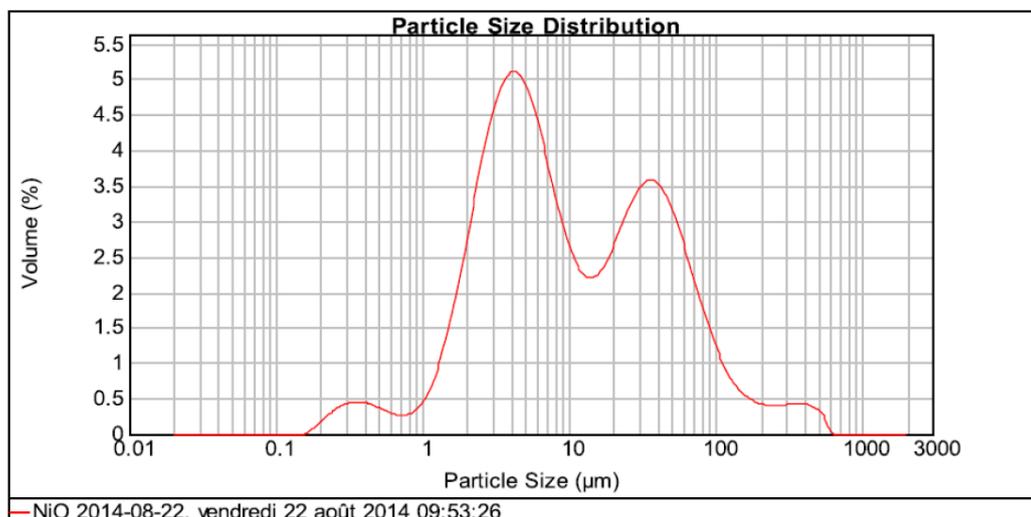


Figure III-1 : Distribution granulométrique des particules d'oxyde de nickel traité (Graff 2016)

II. 2. Présentation de la boucle Solo

Afin d'étudier la solubilité de l'oxyde de nickel dans différentes conditions, comme le circuit primaire, un dispositif expérimental a été mis en place par Bellefleur (2012). Cet outil est une cellule de solubilité appelée boucle Solo (pour Solubilité des Oxydes). Cette boucle doit à la fois pouvoir représenter le circuit primaire et être inerte aux conditions chimiques et physiques à l'aide d'un matériau résistant notamment à la corrosion. En effet, les conditions d'essai telles que la température, la pression et le débit de fluide, doivent être stables dans le temps afin d'éviter toute modification de la concentration de nickel solubilisé. La thèse de Bellefleur présente les détails de l'installation ainsi que des tests de performances tels que la tenue à la pression et l'étanchéité du réacteur. Graff (2016) a étudié les pollutions de la boucle Solo et identifié les caractéristiques des différentes installations de la littérature pouvant avoir un impact sur les données de solubilité obtenues.

II. 2. 1. Description de la boucle

L'architecture globale de la boucle est présentée en Figure III-2.

La boucle Solo permet une étude pouvant aller jusqu'à 450°C et 300 bar, avec des débits de fluides allant de 0.01 à 10 g.min⁻¹. Une solution circule dans le réacteur, décrit plus précisément ci-après, puis est acidifiée par de l'acide nitrique en sortie du réacteur, à un débit dix fois plus faible que le débit passant par le réacteur. Cette acidification permet d'éviter la précipitation de particules d'oxyde de nickel lors de la baisse en température de l'échantillonnage. Une vanne six voies est positionnée en sortie et reliée à une boucle d'échantillonnage, un collecteur de fraction, mais aussi une pompe d'injection d'eau déminéralisée (MilliQ) permettant l'obtention de blancs de référence et le transfert des échantillons prélevés. Deux pompes seringues régulent la pression à 150 ± 0.2 bar. Elles ont sur certains essais été remplacées par des régulateurs de contre-pression à cartouche (2 Upchurch Scientific P-455 montées en série).

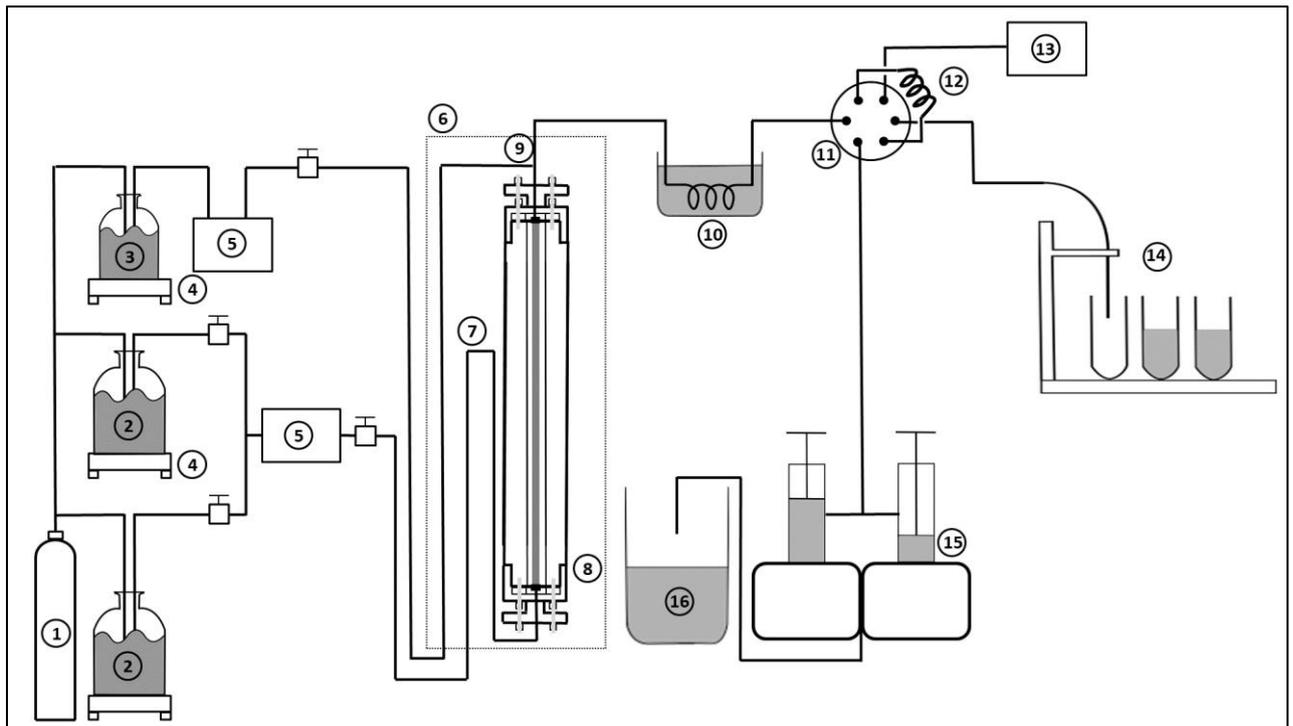


Figure III-2 : Schéma de la cellule de solubilité SoLO

Légende :

- 1 : Gaz de conditionnement (Argon ou Hélium)
- 2 : Solution d'essai dans un bidon de 5 L en polypropylène
- 3 : Solution d'acidification dans un bidon de 2 L en polypropylène
- 4 : Balance Monobloc Metler Toledo (BK422)
- 5 : Pompe chromatographique SSI 1500, tête de pompe PEEK
- 6 : Four cylindrique
- 7 : Capillaire de préchauffage en platine rhodié
- 8 : Réacteur en acier inoxydable, chemisé en platine rhodié
- 9 : Raccord en « T » pour acidification
- 10 : Bain de refroidissement
- 11 : Vanne 6 voies Rhéodyne (MXP9900)
- 12 : Boucle d'échantillonnage en PEEK de 10 mL
- 13 : Pompe Gilson 305, tête de pompe en Titane 10WTi
- 14 : Collecteur de fraction Cetac ASX-520
- 15 : Pompe seringue PHMP (100-500 - Top industrie)
- 16 : Évacuation des fluides non échantillonnés

II. 2. 2. Le réacteur

Le circuit de réaction est composé des capillaires de préchauffage, d'un réacteur chauffé dans un four cylindrique, suivi d'un raccord « T » de mélange et d'un capillaire refroidi à l'eau.

Le réacteur, présenté en Figure III-3, décrit précisément dans les thèses de Bellefleur et Graff, est composé de différentes parties pour résister aux conditions d'essai. Le corps (haute pression) permet une résistance à la pression et se situe autour de deux demi-coquilles de maintien du réacteur en acier inoxydable. L'intérieur du réacteur est chemisé en platine rhodié, matériau dont sont également constitués les capillaires du circuit de réaction, pour la résistance physique et chimique. La poudre dans le réacteur est séparée du fluide qui circule dans les capillaires par un fritté fixé à un obturateur.

Le système de fermeture permet d'assurer l'étanchéité, sans mettre en contact le fluide avec des matériaux non nobles. L'étanchéité est obtenue par un joint plat en platine recuit situé entre d'une part la collerette en platine rhodié soudée au chemisage du réacteur et d'autre part l'obturateur en platine rhodié sur lequel est soudé le capillaire de sortie. La pression nécessaire à l'étanchéité est appliquée sur l'obturateur via un fond plat, par l'intermédiaire de deux demi-coquilles. L'obturateur et la collerette sont entourés de bagues de maintien anti-extrusion en titane. Ces bagues sont rendues solidaires du corps du réacteur par une culasse externe.

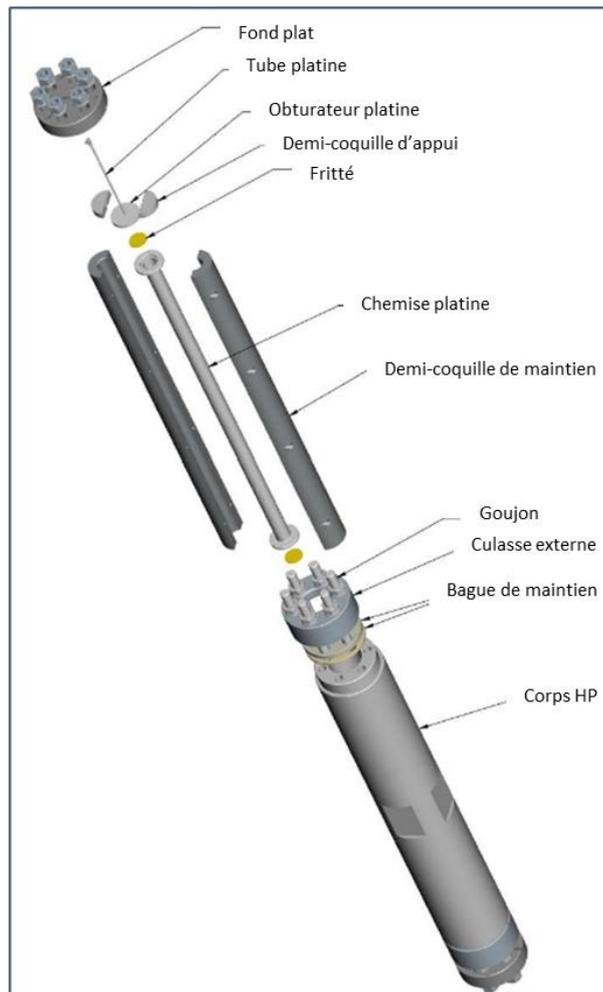


Figure III-3 : Schéma de la cellule de réaction de la boucle SoIO

II. 2. 3. Le fritté

Comme l'intérieur du réacteur et les capillaires à température, le fritté est en platine. Il a été fabriqué par frittage flash au laboratoire CIRIMAT de Toulouse. Le frittage flash (Yu et al. 2017; Manière et al. 2018), compacte de la poudre métallique (dans notre cas du platine de 1,5 µm de diamètre) par pression à une température bien en dessous de la température de fusion du métal (450 °C pour un fritté tel que celui de la boucle Solo). Un courant est simultanément envoyé dans le système entre les deux électrodes, passant par la poudre, formant ainsi des fusions locales entraînant la formation d'un amas de poudre fusionnée avec une grande porosité, le fritté. Un moule en graphite permet de donner une forme de disque au fritté, cependant, la quantité de poudre et la pression appliquée déterminent l'épaisseur de ce dernier.

La fixation du fritté à l'obturateur est une opération délicate et minutieuse. L'obturateur possède une cavité où positionner le fritté. Afin de le fixer, il est important de prendre en considération sa fragilité. En effet, une action mécanique sur le fritté peut fortement l'abimer, voire le casser. De plus, un traitement thermique risque de densifier la poudre s'il n'est pas maîtrisé. Par ailleurs, les bords du fritté ne sont pas parfaitement lisses, la surface de contact n'est donc pas optimale. C'est pourquoi deux options ont été envisagées pour la fixation du fritté à l'obturateur. Tout d'abord, l'utilisation d'un joint en or (l'or étant inerte et malléable) entre le fritté et l'obturateur. Ce joint permet de combler l'espace entre la surface du fritté et celle de l'obturateur sans traitement mécanique ou thermique. Néanmoins, l'espace entre le fritté et l'obturateur peut être suffisamment important, malgré la présence du joint, pour laisser passer les particules d'oxydes présentes dans le réacteur. La deuxième option est une soudure au platine ou à l'or (l'or permettant d'utiliser une température moins importante). La soudure assure un recouvrement total de l'espace entre l'obturateur et le fritté. Cependant, l'apport d'énergie lors du soudage peut densifier localement le fritté et entraîner un décrochement de la soudure vis-à-vis du fritté. Un joint a donc été positionné entre le fritté et l'obturateur. Puis, après plusieurs essais, l'étanchéité n'étant pas suffisante, une soudure a été ajoutée.

III. Problématiques de la boucle Solo

La majorité des problématiques de la boucle Solo se situent au niveau du fritté du réacteur. Comme nous venons de le décrire, sa fabrication, sa fixation et son maniement avec l'obturateur sont des opérations délicates compte tenu qu'il est nécessaire d'obtenir une étanchéité parfaite entre l'intérieur du réacteur et le reste de la boucle afin d'éviter que des particules d'oxydes présentes dans le réacteur passent entre le fritté et l'obturateur et viennent ainsi polluer les échantillons. Plusieurs méthodes d'obtention de l'étanchéité ont été mises en place au cours des années, comme le positionnement d'un joint en or et d'une soudure entre le fritté et l'obturateur.

III. 1. Réparations antérieures

Au cours des essais, la fixation entre le fritté et l'obturateur s'est fragilisée demandant plusieurs réparations. La soudure permet de corriger les fuites sans démonter l'obturateur et ainsi limiter les coûts de réparation. Il s'agit de soudure à arc électrique avec un appareil Lamper PUK 5 avec une pointe de 0,5 mm de diamètre. Cette soudure a été réalisée avec du

fil de platine (960 C) dans un premier temps. Cela permet de limiter l'apport de différents matériaux dans le circuit. Cependant, le platine fritté est sensible aux chocs thermiques que peut engendrer une soudure. C'est pourquoi un matériau avec une température de fusion plus faible est préférable. Dans cette optique, un fil d'or a été utilisé (750 Y). L'utilisation d'or permet de limiter l'énergie apportée pour la soudure et donc éviter la densification du fritté pouvant empêcher la bonne fixation de la soudure.

Pour la réparation des fuites plus petites, de la poudre de platine (poudre de platine Heraeus 99.9 %, lot 9006241844, de diamètre entre 1,5 et 3,0 μm , identique à la poudre ayant servi à la fabrication du fritté) est introduite dans le fritté permettant de combler les trous par colmatage. La poudre de platine ainsi ajoutée n'est cependant pas fixée au fritté.

Les images en Figure III-4 et en Figure III-5 présentent l'obturateur avec le fritté en platine en son centre avant et après réparation par soudure et par ajout de poudre de platine. Il est important de noter qu'un essai avec de la poudre de NiO a été réalisé après la soudure, provoquant la présence des traces vertes sur le fritté. De plus, une rayure traversant le fritté a été faite lors de l'installation, visible sur l'image. La soudure a engendré la formation d'oxyde de platine noir en surface du fritté, visible sur les images. La réparation de la fixation entre le fritté et l'obturateur a demandé plusieurs soudures formant une épaisse couche de métal d'apport (platine puis or). La répétition des méthodes de réparation observée montre la difficulté de la mise en place de ces méthodes sur le fritté de la boucle.

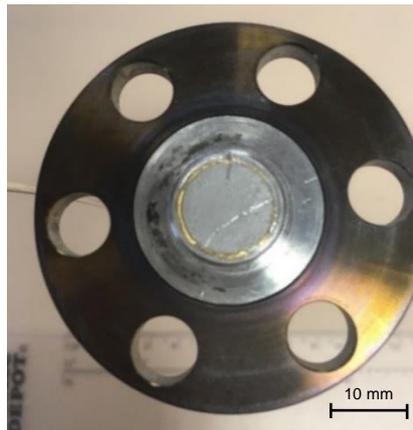


Figure III-4 : Photo du fritté de la boucle SoIO fixé à l'obturateur via un joint en fil d'or

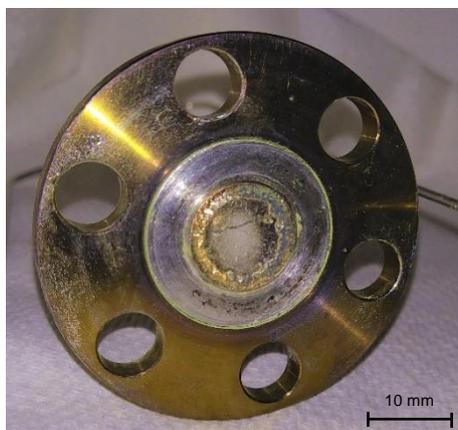


Figure III-5 : Photo du fritté de la boucle SoIO fixé à l'obturateur par soudure à l'or et au platine.

Les premières fixations ont permis d'obtenir des résultats présentés par Graff dans sa thèse (2016). Cependant, lors d'une manipulation de la boucle, une vanne en amont a été ouverte en cours d'essai entraînant une circulation inverse du fluide. La solution étant à 300 °C, un capillaire en PEEK situé en amont du réacteur a fondu, entraînant une fuite et donc une perte de pression et une vaporisation de la solution. Ceci a également causé une fragilisation de la fixation du fritté à l'obturateur. Ainsi une réparation par colmatage s'est avérée nécessaire afin d'obtenir de nouveau une étanchéité du fritté vis à vis de la poudre d'oxyde. Si la section de passage autour du fritté est peu importante, la poudre de NiO présente dans le réacteur peut être utilisée en étant tassée contre le fritté formant un bouchon. Pour ce faire, à température ambiante, un débit important est instauré ($10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ puis réduit à $1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à obtenir une différence de pression (ΔP) entre l'amont et l'aval du réacteur d'environ 130 bar à $10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, avant de réduire le débit afin d'obtenir un ΔP au minimum de 15 bar à $1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Une telle résistance au passage du fluide indique un colmatage complet et donc une filtration efficace. Afin de maintenir le bouchon de poudre d'oxyde en position de colmatage, il est important de garder constamment un flux dans le sens de circulation normal de la boucle.

La différence de pression importante obtenue peut entraîner des problématiques lors du fonctionnement normal de la boucle (pression en amont de 150 bar). Cependant, la température étant plus importante, la viscosité de l'eau est réduite et ainsi diminue le ΔP . De plus, le débit d'essai est plus faible ($3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le plus important) permettant une étude sous pression sans dépassement de la pression de sécurité (180 bar).

La mise en place d'un colmatage avec la poudre d'oxyde a pour avantage d'être aisé à réaliser. Cependant cette méthode entraîne des inconvénients tels que la présence de NiO dans les capillaires lors de la formation de ce bouchon qui doit donc être éliminé avant l'essai. Sachant que cet oxyde a une solubilité faible et se dissout lentement, le nettoyage des capillaires peut être long. De plus, le fonctionnement de la boucle entraîne régulièrement des mouvements de fluide, que ce soit un arrêt de courte durée (quelques secondes en cas d'erreur lors d'un changement de consigne) ou une circulation inverse faible (lors des changements de pompe seringue régulant la pression possédant toujours une légère différence de calibration de pression). Ces aléas peuvent entraîner un décollement du bouchon de poudre d'oxyde. Un décrochage du colmatage a eu lieu lors d'un essai et le bouchon n'a pas pu être reformé. La poudre d'oxyde de nickel passait entre le fritté et l'obturateur. Pour corriger cette fuite, une soudure a été envisagée. Cependant, au vu de la présence des anciennes soudures, l'ajout d'une nouvelle couche n'allait pas favoriser une bonne étanchéité. Une autre méthode de réparation devait être réalisée pour corriger l'étanchéité de la fixation entre l'obturateur et le fritté.

III. 2. Réparation à la poudre d'or

III. 2. 1 Recherche d'essais antérieurs

Différentes méthodes de fixation et de réparation ont été réalisées sur la boucle comme présenté précédemment. Cependant, ces méthodes n'ont pas été suffisamment efficaces pour résister jusqu'à l'étude de benchmark prévue pour déterminer l'efficacité de la boucle pour la mesure de la solubilité du NiO. Les réparations mises en place jusqu'à présent ne semblent pas adaptées aux conditions d'essais de la boucle. Un autre matériau a dû être recherché afin de colmater les fuites et obtenir un fritté résistant aux conditions d'essais et aux aléas observés précédemment.

Lors de la mise en place de la boucle, une première version du fritté a été réalisé en or. Cependant, les conditions d'essai, c'est-à-dire la température et le fluide sous pression, ont densifié le fritté jusqu'à obtenir un aspect brillant indiquant la fermeture de la porosité en surface. C'est pour cela que par la suite, un fritté en platine fut installé, sans que ce phénomène soit rencontré. Cette première version du fritté montre qu'il est possible d'agir sur une poudre d'or sans affecter le fritté en platine. La poudre d'or est donc un matériau intéressant pour le colmatage des fuites, plus malléable que le platine (déjà utilisé antérieurement dans le même but) et susceptible de se fritter partiellement et donc de se consolider dans la gamme de température de la boucle SolO. Une fois consolidé, l'or devrait résister aux légers aléas du fonctionnement normal de la boucle. La poudre permet donc de réaliser un colmatage sans traitement thermique ou mécanique pouvant altérer le fritté en platine. Une méthode a donc été mise en place afin d'introduire de la poudre d'or dans le fritté en platine afin d'éviter les fuites de ce dernier.

III. 2. 2 Méthode

La poudre d'or a été introduite de la même façon que la poudre de NiO, c'est-à-dire en suspension dans l'eau afin de faire passer l'or par les passages préférentiels. La poudre d'or a un diamètre de 1,5 μm (identique à la poudre de platine utilisée pour la fabrication du fritté) permettant de la positionner plus facilement dans le fritté. La poudre est introduite avec un flux important (débit à 10 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'observer le colmatage avec une modification de la différence de pression (ΔP) entre l'amont et l'aval de l'obturateur. Une pression importante est nécessaire (de l'ordre des 130 bar obtenue avec la poudre de NiO lors du colmatage) afin de positionner solidement la poudre d'or dans le fritté. Par la suite, la poudre doit être fixée par température et circulation du fluide sous pression (300 °C et 150 bar) en conditions d'essai.

L'utilisation du réacteur pour la réparation de l'obturateur a été évitée. En effet, le réacteur possède un chemisage en platine rhodié fragile qui peut être endommagé par les diverses manipulations nécessaires lors de cette réparation. De plus le réacteur est rempli de poudre d'oxyde pouvant parasiter le positionnement de la poudre d'or. L'oxyde de nickel sous forme de poudre est un composé dangereux (CMR de catégorie A) et donc il est préférable d'éviter un contact trop important avec cette poudre. Enfin, le positionnement de l'obturateur par rapport au réacteur n'est pas favorable à la fixation de la poudre d'or. En effet, le fluide vient du bas du réacteur et monte vers l'obturateur. Cela est un avantage dans la mesure de solubilité de la poudre d'oxyde afin de favoriser le contact entre la solution et la poudre, mais cela ne favorise pas le bon positionnement de la poudre d'or sur le fritté. Pour ces diverses raisons, un outil a été confectionné pour l'insertion de la poudre d'or dans le fritté en platine.

III. 2. 3 Mise en place

L'outil de réparation, appelé Diabolo, a été mis en place grâce à plusieurs modèles réalisés par imprimante 3D (le nom venant de 3D impression pour assistance à la boucle SolO) avant de fabriquer la version finale en acier comme présenté en Figure III-6. Le Diabolo s'installe sur l'obturateur de la même façon que le réacteur, via 6 vis et deux supports permettant de serrer l'obturateur au Diabolo. L'objet englobe la totalité du fritté et des soudures afin de pouvoir agir sur toute la zone de fixation entre le fritté et l'obturateur.



Figure III-6 : Photo du montage de réparation de l'obturateur de la boucle SolO par l'utilisation du Diabolo

La réparation à la poudre d'or ($1.5-3.0 \mu\text{m}$ de diamètre - 99.96 % - Lot Q14A062 - Alfa Aesar) a commencé par le positionnement de la poudre au niveau des fuites du fritté. Pour ce faire, la poudre a été mise en suspension dans de l'eau et placée sur le fritté via une simple goutte ou un tube en plastique permettant d'introduire plus de solution. Ensuite, la solution d'or a été passée à travers le fritté via une seringue ainsi qu'une pompe péristaltique. Cette opération a été répétée jusqu'à avoir une résistance pour le passage « forcé » de la solution. Cela indique qu'une grande quantité d'or bouche le fritté.

L'étape suivante consiste à installer le Diabolo sur l'obturateur. Un flux d'eau est introduit à grande vitesse ($10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) afin de tasser la poudre jusqu'à obtenir une différence de pression élevée, signifiant une compaction satisfaisante de la poudre dans le fritté, c'est-à-dire supérieur à 130 bar environ (165 bar obtenue) à température ambiante. Afin d'augmenter les chances de colmatage, de la poudre d'or peut être introduite directement à flux rapide ($10 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) via une boucle d'échantillonnage de 10 mL dans laquelle la suspension de poudre d'or est insérée.

Enfin, une fois la poudre d'or bien positionnée dans le fritté, un traitement thermique à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a été effectué pendant une semaine. Cela permet de commencer le frittage de la poudre afin de consolider le colmatage. Par la suite, le surplus d'or est enlevé par simple rinçage en surface afin d'éviter de boucher complètement le fritté. En effet, s'il est possible de faire un bouchon au niveau des fuites, il existe le risque d'obtenir un fritté entièrement colmaté et donc inutilisable. Pour finir, l'utilisation de la boucle SolO en condition d'essai finira de fritter la poudre d'or et de la consolider.

Cette méthode de réparation s'est avérée efficace et a permis d'obtenir des résultats inédits pour la boucle. De plus, son coût est faible et sa mise en place aisée. Cependant sa résistance aux aléas de la boucle, particulièrement les accidents de manipulations, n'est pas certaine. Une méthode plus couteuse mais plus résistante et pérenne s'avère donc nécessaire.

III. 3. Fritté en platine à bord dense

III. 3. 1. *Principe du fritté à bord dense*

Afin de ne pas rencontrer des problématiques similaires, il n'a pas été choisi de fabriquer un nouveau fritté à l'identique des anciens. Le but étant d'améliorer la fixation entre le fritté et l'obturateur, une fabrication améliorant la résistance des bords du fritté a été recherchée. Une partie dense aux extrémités du fritté permettrait une fixation plus aisée. Le laboratoire CIRIMAT de Toulouse a développé une méthode de fabrication en frittage flash permettant de réaliser un fritté avec des bords denses comme présenté en Figure III-7 (Van der Laan et al. 2021).

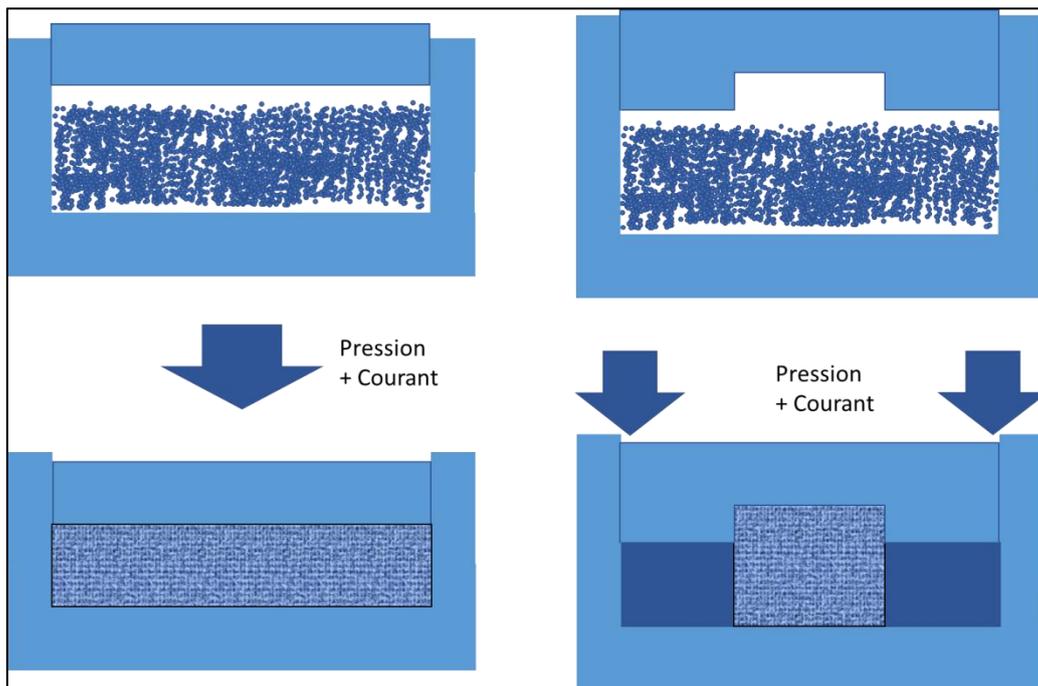


Figure III-7 : Schéma du frittage flash d'un fritté classique (à gauche) et à bord dense (à droite)

La fabrication du fritté se fait avec une pression exercée via la partie supérieure, sur la poudre de platine. En fonction de la pression instaurée, la poudre se densifie plus ou moins. Ainsi, en modifiant la forme du moule avec un espace plus important au centre, il est possible d'appliquer une déformation différente aux extrémités et au centre du fritté. Par conséquent, les bords du fritté peuvent être denses là où le centre reste avec une porosité ouverte comme présenté par la Figure III-8.

Contrairement aux frittés réalisés précédemment, la partie dense du fritté devrait résister mieux aux conditions de la soudure permettant de réaliser une fixation sans effet de décollement vis-à-vis du fritté, comme observé lors des réparations précédentes.



Figure III-8 : Photo d'un fritté à bord dense en platine réalisé par frittage flash au laboratoire CIRIMAT de 13 mm de diamètre

III. 3. 2. *Fabrication des frittés*

Les frittés à bords denses ont été réalisés à partir d'une poudre de platine (Heraeus 99.9 %, lot 9006241844) de diamètre entre 1,5 et 3,0 μm . Trois frittés « tests » ont été réalisés avec des dimensions imparfaites (permettant de déterminer la bonne quantité de poudre de platine à introduire pour obtenir un fritté convenable) permettant de faire des essais et des analyses, ainsi que trois frittés aux bonnes dimensions, utilisables pour être soudés à l'obturateur. Afin de vérifier la bonne structure des frittés, plusieurs analyses ont été réalisées. Tout d'abord, un test de résistance au flux a montré une différence de pression entre l'amont et l'aval du fritté de 4 bar pour un débit de 2 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondant à la résistance des frittés réalisés par le passé, et donc à un fritté fonctionnel. De plus, cette résistance est supérieure à celle obtenue avec la poudre d'or après traitement thermique et rinçage (2 bar à 4 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), montrant l'importance de la fixation du fritté et l'étanchéité de celui testé ici.

Par la suite, les bords du fritté doivent être denses. C'est pourquoi une vérification par microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Des images ont été prises au centre du fritté comme présenté en Figure III-9, ainsi qu'au bord du fritté comme en Figure III-10. Les images montrent un aspect poreux pour les deux zones. Il semblerait que les extrémités soient aussi poreuses que le centre. Cela est problématique pour la fixation par soudure. Cependant, la surface semble tout de même légèrement différente. En effet le centre est plus homogène que les bords. Cela provient probablement de la poudre moins tassée au centre. Aux bords, la pression a engendré un écrasement par le piston pouvant déformer la surface du fritté. Il est donc possible que la différence de déformation appliquée entre le bord et le centre du fritté ait eu tout de même un effet sur la densification du fritté. Il est possible que la structure poreuse ne soit présente qu'en surface et que le reste soit densifié. Une vérification est nécessaire afin d'observer la résistance du fritté vis-à-vis d'un traitement thermique ou mécanique tel que le soudage par exemple. Dans le cas d'une structure poreuse uniquement en surface, la densification due au soudage sera minime et pourrait permettre une fixation efficace. Cependant, la vérification de cette hypothèse n'a pu être réalisée au cours de cette thèse, et sera étudiée pour les prochaines réparations et études avec la boucle SoIO.

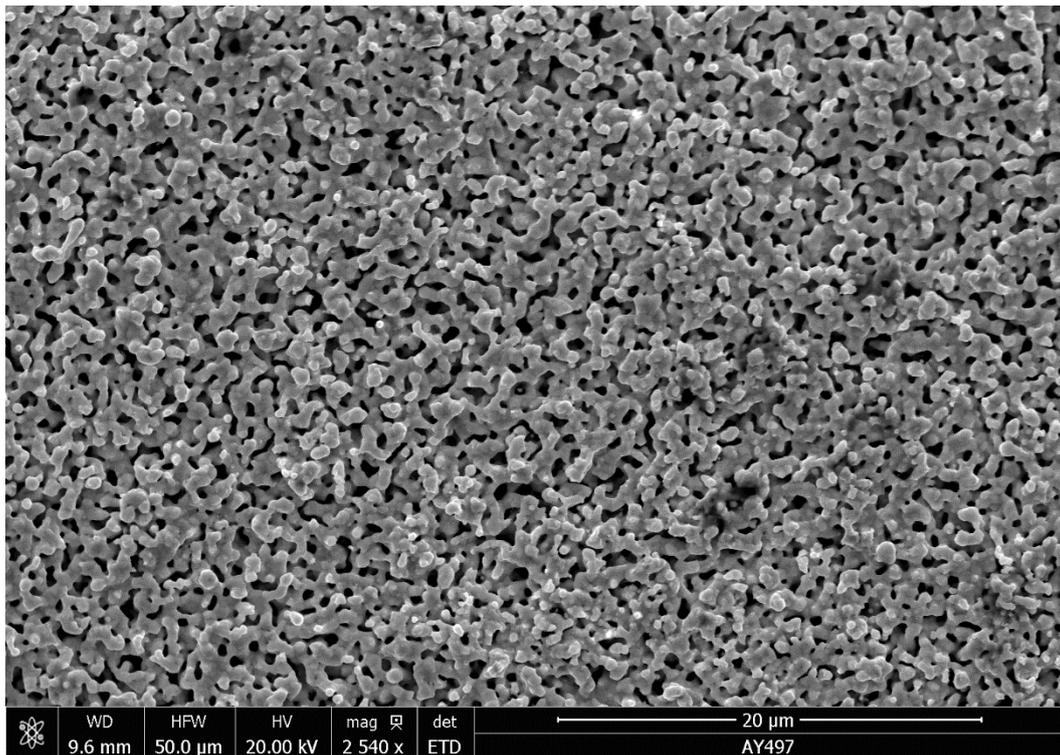


Figure III-9 : Image MEB du centre du fritté en platine nommé AY497

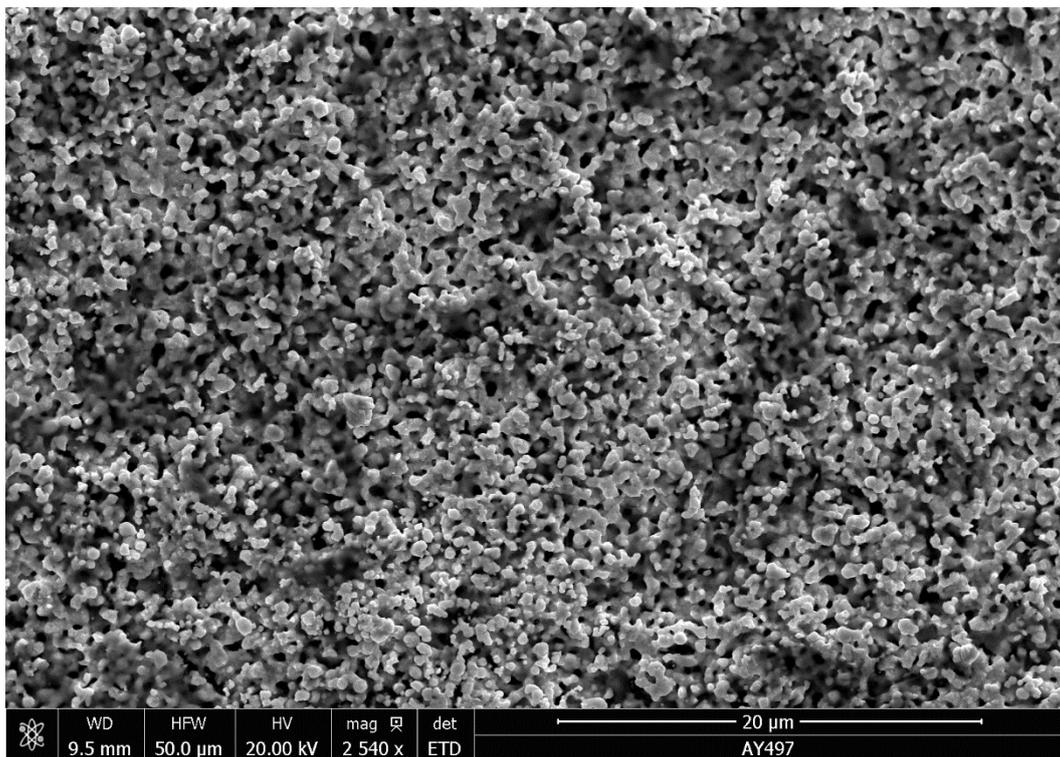


Figure III-10 : image MEB du bord du fritté en platine nommé AY497

La réparation à la poudre d'or a permis de réaliser des essais là où la fabrication d'un nouveau fritté permet de préparer une réparation plus pérenne dans le cas d'une fragilisation du colmatage par la poudre d'or. D'autres possibilités de réparation ont été discutées, sans fabrication, afin de se préparer aux problématiques pouvant survenir au fil des essais.

III. 4. Nettoyage de la boucle

Lors des fuites, de l'oxyde de nickel passe entre le fritté et l'obturateur et se positionne partout en aval dans la boucle. Certaines parties de la boucle (tels que les capillaires en PEEK) sont remplaçables. Cependant certaines parties (capillaires en platine par exemple) ne peuvent être remplacées et donc nécessitent le passage d'une solution de rinçage (basée sur les connaissances d'un laboratoire travaillant sur les ultra-traces, l'UT2A (De la Calle et al. 2016)). Cette solution est composée de 100 mM d'ammoniaque (9.23 mL.L^{-1}), 100 mg.L^{-1} d'EDTA et 10 mg.L^{-1} de Triton X-100 et a pour but de favoriser la dissolution des particules, la formation de complexes et la mouillabilité, respectivement. Le passage d'un débit lent permet une meilleure formation de complexes et donc un meilleur nettoyage chimique. Tandis qu'un débit rapide entraîne plus de particules physiquement hors du système. Une variation du débit de passage de la solution de rinçage permet donc un nettoyage optimal de la boucle.

Le protocole de rinçage est séparé en 5 étapes :

- Deux jours de rinçage à la solution de triton, d'EDTA et d'ammoniaque à 2 g.min^{-1} .
- Un jour de rinçage à l'acide nitrique (1% volumique) à $0,2 \text{ g.min}^{-1}$.
- Un jour de rinçage à l'acide nitrique (1% volumique) à 1 g.min^{-1} .
- Deux jours de rinçage à la solution de triton, d'EDTA et d'ammoniaque à $0,1 \text{ g.min}^{-1}$.
- Un jour de rinçage à l'acide nitrique (1% volumique) à $0,1 \text{ g.min}^{-1}$.

Ce protocole a été réalisé deux fois avec récupération d'échantillons afin de vérifier que la pollution en nickel soit grandement réduite (de l'ordre de la centaine de ppt de nickel, équivalent à $\log([\text{Ni}]_{\text{mol. kg}^{-1}}) = -8,8$), permettant de finir le rinçage aux conditions d'essais.

L'obturateur et le fritté sont deux parties centrales de la boucle SoIO. Elles sont essentielles à son bon fonctionnement mais sont très fragiles et délicates. Les différents problèmes d'étanchéité ont demandé plusieurs réparations avec des méthodes variées toujours sujettes à discussion à ce jour. La solution de la poudre d'or a permis une réparation à moindre coût, là où la fabrication d'un nouveau fritté donne une possibilité de repli en cas de fragilisation du colmatage à la poudre d'or.

La réparation ainsi que le nettoyage de la boucle ont permis d'obtenir des résultats sur l'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel. L'étude des conditions du circuit primaire passe par une vérification du bon fonctionnement de la boucle et d'une comparaison avec les études présentes dans la littérature, appelée une étude de Benchmark ou d'intercomparaison.

IV. Étude d'intercomparaison

Comme présenté dans le Chapitre 2, différents auteurs ont étudié la solubilité de l'oxyde de nickel dans des conditions différentes du circuit primaire avec des résultats présentant une grande dispersion. Il est donc nécessaire de réaliser une étude qui permette de mieux comprendre cette dispersion et d'obtenir des résultats cohérents mais aussi de vérifier le bon fonctionnement de la boucle SoIO. Dans ce but, une étude d'intercomparaison a été réalisée afin de comparer les techniques expérimentales utilisées dans les différents laboratoires,

notamment la boucle Sozie du CEA (You et al. 2014, 2015) (décrite en Annexe 2), le réacteur à circulation de l'EPRI (décrit en Annexe 3) et la boucle SolO d'EDF (résultats détaillés en Annexe 5).

IV. 1. Protocole expérimental

IV. 1. 1. Protocole de l'EPRI

L'étude de l'EPRI (Palmer et al. 2002, 2011) a consisté à mesurer la solubilité du NiO à différentes températures dont 300 °C en milieu NaOH et $\text{NH}_3\text{-F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ afin d'atteindre une gamme de pH entre 4 et 10 et un débit de $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Afin de déterminer si le débit de l'EPRI est théoriquement suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique, Chebbi (Chebbi 2012) (présenté par Graff 2016) a fait une étude cinétique suggérant que l'équilibre thermodynamique avait bel et bien été atteint.

Afin d'être proche des conditions d'essai, c'est-à-dire du circuit primaire (pH 7,2), un seul pH a été étudié, 7,4 à 300 °C, ce qui correspond à une solution de soude à $1,5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dans ces conditions, Palmer et al. (2011) obtiennent une solubilité de $\log_{10}[\text{Ni}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})] = -8,23 \pm 0.32$.

IV. 1. 2. Protocole commun CEA – EDF

La solution introduite dans le réacteur est du NaOH à $1,5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ réalisée à partir de NaOH monohydraté (Alfa Aesar 99.996 %, lot B0114966) et dosée après réalisation par titrage acido-basique. La solution est ensuite bullée à l'hélium (l'argon pouvant être utilisé) durant 3 heures à 2 bar absolu puis continuellement à $0,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. La température d'essai est fixée à $300 \pm 0.3 \text{ °C}$ avec une pression de 140 bar avec un pH de la solution de $10 \pm 0,02$ à 25°C et de $7,40 \pm 0,02$ à 300°C et un débit variable entre $0,03$ et $1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. La poudre d'oxyde de nickel utilisée dans les deux études, provient du lot ayant subi le traitement thermique décrit en partie II. 1 de ce chapitre.

- CEA

Le CEA utilise la boucle Sozie (présentée en Annexe 2) dans laquelle ont été introduits 29 g de poudre d'oxyde de nickel. L'analyse du nickel dans les échantillons prélevés en sortie d'installation a été réalisée par ICP-MS. Des essais complémentaires ont été menés à un débit de $4 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans ce cas, les pompes utilisées ne peuvent pas assurer une circulation continue dans le réacteur à température élevée en raison de la compressibilité du fluide à 300°C. La boucle Sozie possède quelques différences avec la boucle SolO pouvant impacter les résultats. Outre la taille de la cellule de réaction, les matériaux constitutifs sont différents (Titane pour Sozie, platine rhodié pour SolO) et aucune injection d'acide à chaud n'est effectuée.

- EDF

La cellule de réaction de la boucle SolO étant plus grande que celle de la boucle Sozie, elle peut accueillir 60 g de poudre de NiO. Cependant, avec les différentes fuites, la quantité de poudre a diminué, se rapprochant de 50 g environ. Périodiquement, au cours de l'analyse, de l'eau MiliQ est envoyé dans la boucle d'échantillonnage pour établir un blanc du système. Puis, via la vanne six voies, elle est échantillonnée. Les échantillons sont analysés par ICP-MS (Varian 820-MS) avec une incertitude de 10 % sur des échantillons mesurés en ppt (parts

per trillion en anglais, partie par billion en français). Cette incertitude englobe l'erreur de l'appareil ainsi que les incertitudes liées aux dilutions des échantillons (notamment par ajout d'acide à chaud). En sortie à chaud du réacteur, de l'acide nitrique à 5 % volumique est ajouté à un débit 10 fois plus faible que le débit principal. Cela signifie que les échantillons sont dilués d'un facteur 1,1 par l'acide.

IV. 2. Résultats de l'intercomparaison

Des essais ont été réalisés dans les conditions de l'intercomparaison à deux débits : 0,3 et 0,1 g.min⁻¹. Les résultats sont présentés en fonction du débit et ensuite comparés avec les données de la littérature utilisées pour l'intercomparaison (Palmer et al. 2011; You et al. 2015).

IV. 2. 1. Essai à 0,3 g.min⁻¹

- Présentation des résultats

Les résultats présentés en Figure III-11 correspondent aux échantillons obtenus à 0,3 g.min⁻¹ sur une durée de six jours. Les points en bleu représentent les échantillons qui sont passés par le réacteur tandis que les points en jaunes correspondent aux blancs du système. Les points verts sont les résultats obtenus par Graff (2016) avant les fragilisations du fritté et la réparation à la poudre d'or, les blancs de cet essai sont représentés en violet.

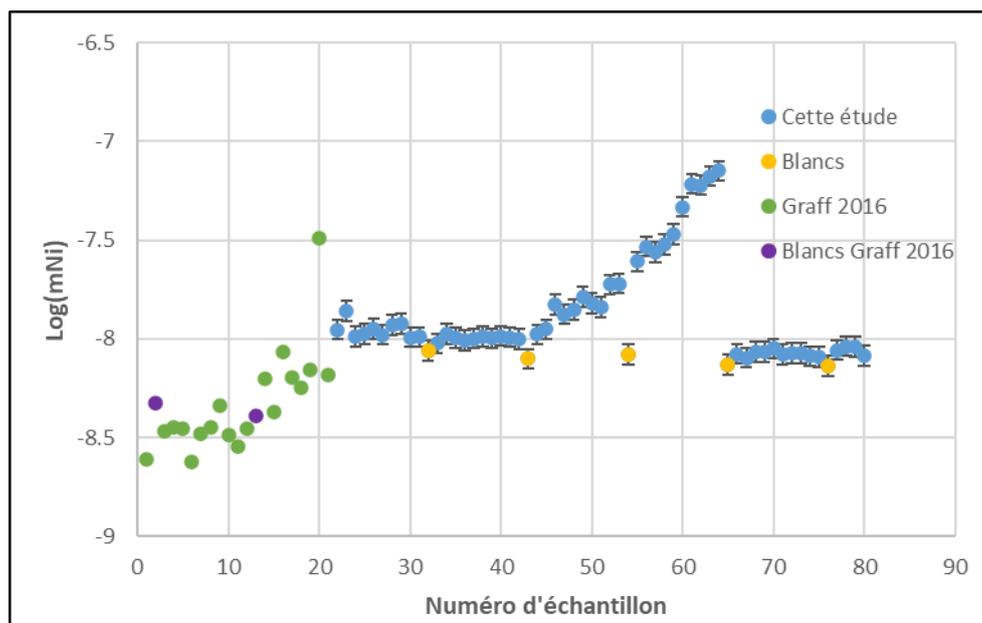


Figure III-11 : Évolution de la concentration en nickel dissous lors de l'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel à 300 °C en milieu NaOH à un débit de 0,3 g.min⁻¹ (SoLO - EDF)

- Discussion des résultats

Tout d'abord, les résultats de concentration en nickel en solution obtenus par Graff (2016) montrent une dispersion importante. Les données obtenues lors de cette étude au même débit (0,3 g.min⁻¹) ne présentent pas cette dispersion. Les essais réalisés par Graff ont été obtenus sans injection d'acide et avec filtration avant l'échantillonnage. Ainsi il est possible que l'absence d'acide et la présence d'un filtre à froid influencent la concentration en nickel des échantillons. La plus grande dispersion peut être issue de la présence de particules de nickel dans les capillaires, retenues par le filtre positionné avant l'échantillonnage. Par ailleurs, pour l'ensemble des points présentés sur la Figure III-11, la pression était régulée autour de 134

bar par des cartouches à contre-pression et non à 150 bar par les pompes-seringues. Les effets seront discutés plus loin avec les résultats à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats obtenus lors de nos essais, montrent une augmentation de la concentration en nickel, puis une chute drastique pour les échantillons mais pas pour les blancs. La raison de cette augmentation ne provient pas d'une manipulation de la boucle ou d'une modification de l'environnement. En effet, la variation de pression ne correspondait pas à la variation de la concentration en nickel, les bidons de solutions n'ont pas été remplis, la température est restée stable et le débit n'a pas varié. Aucune explication possible n'a été trouvée provenant des interventions d'exploitation de la boucle. Au vu du fait que les blancs ne présentent pas cette augmentation, il est envisageable que cela provienne du réacteur ou des capillaires en platine pouvant être mal rincés. En effet la source de cette augmentation de concentration peut provenir d'une fuite au niveau du fritté, laissant passer l'oxyde de nickel du réacteur. Comme nous avons pu en discuter dans ce chapitre, un colmatage de la poudre de NiO est réalisé contre le fritté. Cela forme un bouchon permettant de filtrer les particules. Cependant, ce bouchon peut s'éroder. Ainsi il laisse passer de plus en plus de particules au fur et à mesure que l'érosion s'accroît, présentant un passage de particule intermittent (Souzy et al. 2020). Cela correspondrait à l'augmentation de la concentration en nickel observée. Dans le cas d'un passage trop important de particules, le colmatage se reforme et ainsi bouche de nouveau la fuite, expliquant la chute de la concentration en nickel observée.

Les résultats expérimentaux montrent le besoin de vérifier le bon fonctionnement de la boucle sur le long terme et la répétabilité des essais dans les différentes conditions étudiées.

Nous notons également que les blancs du système présentent des concentrations en nickel très élevées par rapport à l'attendu. Il est donc probable qu'il y avait une pollution de nickel dans la boucle. Afin de le vérifier, une analyse des différentes parties de la boucle a été réalisée. Les concentrations obtenues allaient d'une centaine de ppt de nickel pour l'eau pure (MiliQ) à presque 500 ppt de nickel pour le bidon d'acide avec une moyenne en dessous de 400 ppt pour les bidons de solution, de rinçage et du collecteur de fraction. Cette pollution a été éliminée par rinçage des bidons à l'acide nitrique. Pour les essais suivants présentés dans ce chapitre, l'eau pure pour l'obtention des blancs du système a été remplacée par une solution d'acide nitrique. Cependant, les échantillons de la boucle présentent une concentration en nickel systématiquement plus importante que les blancs, cela montre l'effet de la solubilisation de la poudre d'oxyde présente dans le réacteur.

Les résultats montrent donc la présence d'un phénomène dont l'origine n'a pas pu être déterminée avec précision, augmentant la concentration en nickel jusqu'à présenter une chute soudaine de cette dernière. En considérant les hypothèses présentées, les valeurs pouvant être utilisées sont donc celles obtenues après la chute de la concentration en nickel des échantillons. De plus, malgré les pollutions, les blancs sont légèrement moins concentrés en nickel que les échantillons, incitant à supposer que les échantillons correspondent à une dissolution de la poudre d'oxyde de nickel dans le réacteur. Cela permet de proposer une concentration en nickel obtenue de $\log[\text{Ni}] = -8,07 \pm 0,05$, l'incertitude correspondant à l'écart entre l'erreur positive la plus haute et l'erreur négative la plus basse provenant des erreurs des mesures par l'ICP-MS présentées plus haut dans ce chapitre.

IV. 2. 2. Essai à 0,1 g.min⁻¹

- Présentation des résultats

Deux essais ont pu être menés à 0,1 g.min⁻¹ reportés sur la Figure III-12. Les points bleus et verts correspondent aux échantillons du premier et du deuxième essai qui ont duré vingt et huit jours, respectivement. Les points jaunes et violet correspondent aux blancs des deux essais. Lors du premier essai, des régulateurs de contre-pression à cartouche ont été utilisés pour maintenir la pression le temps de la réparation des pompes seringues. Ces pompes ont pu être réinstallées entre les deux essais permettant de les utiliser pour le deuxième essai à 0,1 g.min⁻¹.

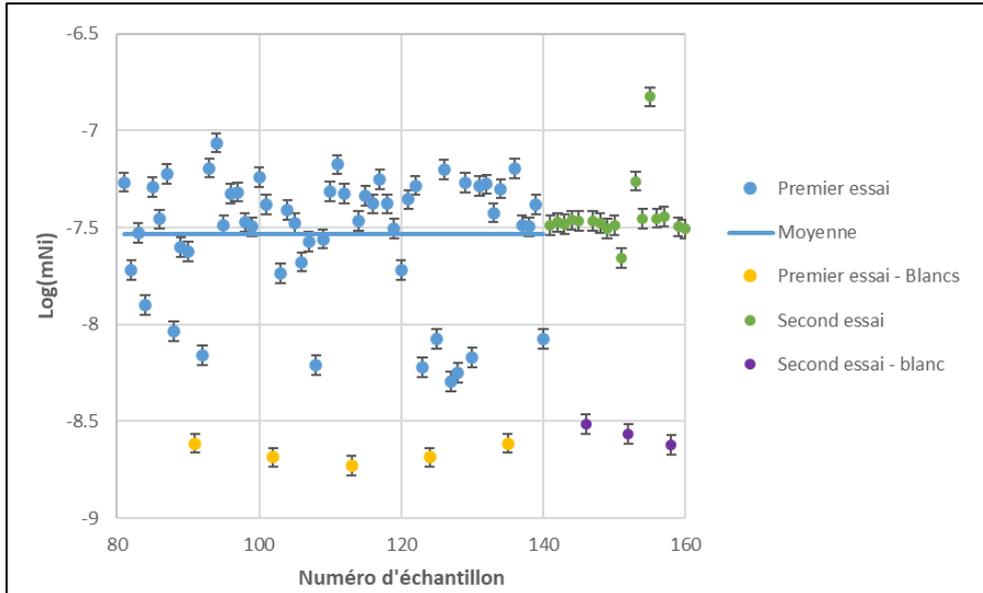


Figure III-12 : Évolution de la concentration en nickel dissous lors de l'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel à 300 °C en milieu NaOH à un débit de 0,1 g.min⁻¹ (SoIO - EDF)

- Discussion des résultats

Les essais à 0,1 g.min⁻¹ montrent un blanc bien mieux maîtrisé même si les blancs ne devraient pas contenir de nickel. Il est important de noter que des analyses réalisées sur l'eau pure (MiliQ) utilisée montrent la présence de nickel (environ une centaine de ppt). Une rigueur plus importante serait nécessaire pour la mesure de concentrations plus faibles, notamment la mise en place d'une salle blanche.

Le premier essai présente une dispersion importante des données suggérant un manque de stabilité de l'installation. Le deuxième essai ne présente pas cette dispersion. Entre le premier et le deuxième essai, la méthode de contrôle de la pression a été modifiée. En effet, à la suite de la présence d'une fuite, les pompes seringues contrôlant la pression ont dû être réparées. Afin de limiter la perte de temps d'essai, des régulateurs de contre-pression ont été installés au début des essais de Benchmark. La pression obtenue avec les régulateurs était plus faible, se rapprochant des 135 bar (pression qui reste bien supérieure à la pression de saturation à 300°C qui est de 85,9 bar), de plus, lors de cet essai, la pression variait sur une amplitude d'environ 2,5 bar comme présenté en Figure III-14 (a). Ainsi, le débit en sortie n'est pas constant, il peut varier légèrement en fonction du temps. Cette variation n'est pas supposée affecter la solubilité de l'oxyde de nickel en raison de la taille du réacteur permettant un temps de contact suffisant du fluide avec la poudre. Cependant, le colmatage de la poudre

de NiO sur le fritté est très sensible aux variations de débit et de pression qui peuvent causer un effet semblable à des vibrations (Zuriguél et al. 2015) pouvant décolmater la poudre. Les résultats présentés montrent un effet important du passage intermittent des particules au travers du fritté en raison de la fuite qui peut être colmatée et décolmatée au cours du temps par la poudre de NiO dans le réacteur. A noter qu'à débit plus important ($0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$), il semblerait que l'effet soit plus faible, probablement car le débit plus important favorise le colmatage de la poudre de NiO. Malgré cette dispersion, nous observons une tendance pour la majorité des échantillons du premier essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ à se rapprocher d'une valeur de $\log[\text{Ni}] \geq -8$.

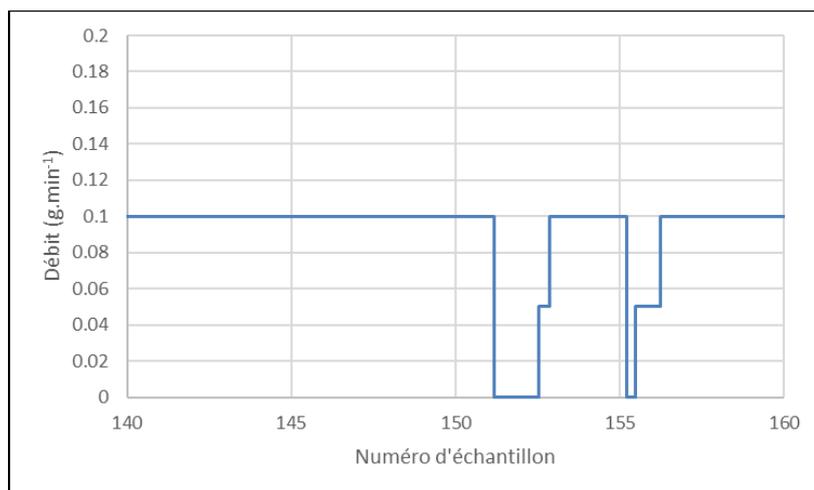


Figure III-13 : Évolution du débit en fonction du temps lors du deuxième essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

Le deuxième essai présente une bonne stabilité pour la majorité des points avec une concentration moyenne en nickel dissous de $\log[\text{Ni}] = -7,5 \pm 0,05$. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'absence de dispersion vient d'un meilleur contrôle du débit de sortie par l'utilisation de pompes seringues pour le contrôle de la pression comme le montre la Figure III-14 (b). Nous pouvons également noter que la valeur absolue de la pression ne semble pas conduire à un effet notable sur la valeur moyenne de la concentration en nickel mesurée. Cependant, une interruption du débit de circulation principale a été observé au moment des premières valeurs éloignées des autres résultats, comme présenté en Figure III-13. Cela laisserait supposer que l'arrêt de circulation a un effet important sur la concentration en nickel dissous. De plus il est possible que cet arrêt de circulation ait provoqué l'apparition d'un contournement du fritté par la poudre d'oxyde. Cette hypothèse expliquerait aussi la présence de valeurs lors du premier essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une concentration plus importante que la valeur stable obtenue lors du deuxième essai. Lors de cet essai, la poudre d'oxyde est tassée contre le fritté et l'obturateur et ainsi permet d'avoir un bouchon de poudre d'oxyde qui reste en forme la plupart du temps. Cependant, il peut parfois se déloger, laissant passer quelques particules avant de se reformer. Le délogement de ce bouchon peut venir du changement de pompe seringue lors du contrôle de la pression (ou d'un arrêt du débit comme observé lors de cet essai). En effet, pour garder la pression à 150 bar en continu, deux pompes seringues fonctionnent en alternance. Lors du passage d'une pompe à l'autre, sachant que les deux pompes peuvent avoir une légère différence de calibration, il est possible d'avoir un débit en sortie légèrement modifié pour un cours instant. Cette variation peut suffire pour perturber le colmatage de la poudre d'oxyde contre l'obturateur. Néanmoins, nous observons que la concentration en nickel revient à sa valeur précédente très rapidement après la modification

du débit. Cela signifie que le colmatage s'est reformé rapidement entre chaque échantillon (sachant qu'un échantillon est récupéré toutes les 7 heures), mais aussi qu'il n'y a pas eu de dépôt important de poudre de NiO dans les capillaires pouvant affecter la mesure de concentration de nickel dissous. Ces résultats montrent l'importance d'avoir un grand nombre d'échantillons permettant d'éviter les résultats non représentatifs des conditions d'étude. De plus, cela suppose que la réparation, malgré les résultats intéressants, présente un défaut qui n'a pas été corrigé pour le moment.

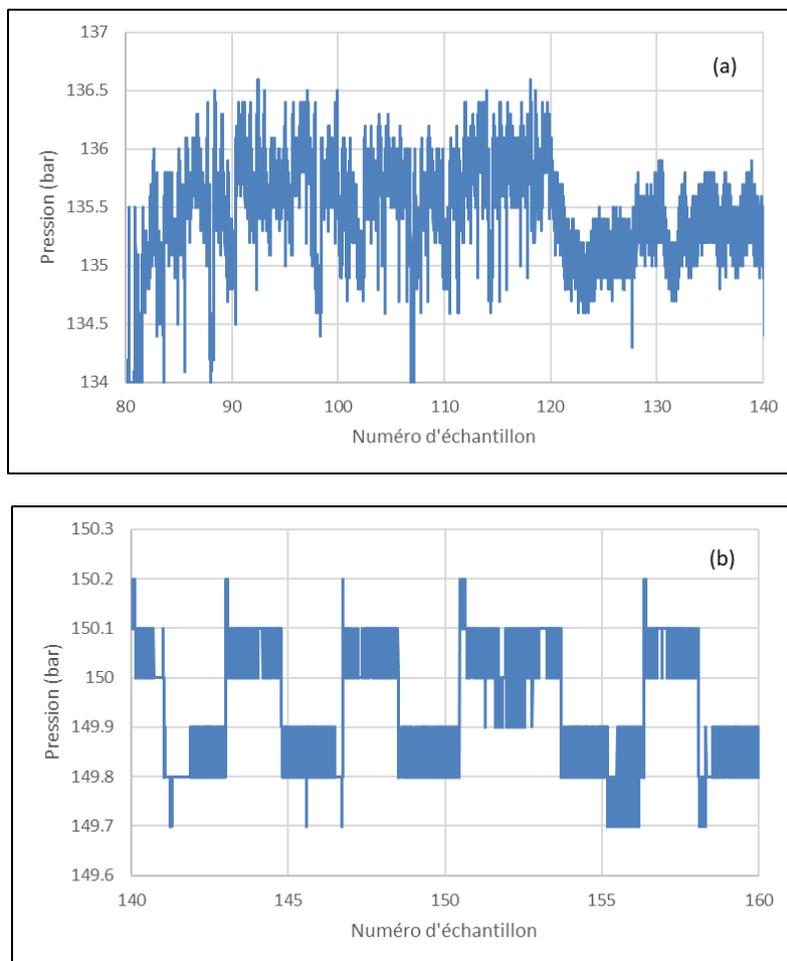


Figure III-14 : Évolution de la pression en fonction du numéro d'échantillon passé pour différents essais : (a) premier essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ avec utilisation de cartouche contre-pression ; (b) deuxième essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ avec utilisation de pompes seringues PMHP

IV. 2. 3. *Deuxième essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, effet du débit instable*

Dans le but de vérifier les effets suggérés dans les paragraphes précédents et de confirmer les résultats obtenus, un deuxième essai a été réalisé à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ durant six jours. Cependant, une bulle dans la pompe d'injection a rendu le débit très instable au cours de l'essai. Cette perturbation permet tout de même d'étudier l'effet d'un débit instable (déjà brièvement observé lors du deuxième essai à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$) sur la concentration en nickel dissous observée au cours du temps (représentée par les points orange sur la Figure III-15) en comparaison avec l'évolution du débit au cours de l'essai (représentée par la courbe bleue pour le débit de la solution principale, et par la courbe violette pour le débit d'acide). A noter que les points en jaune correspondent aux blancs du système.

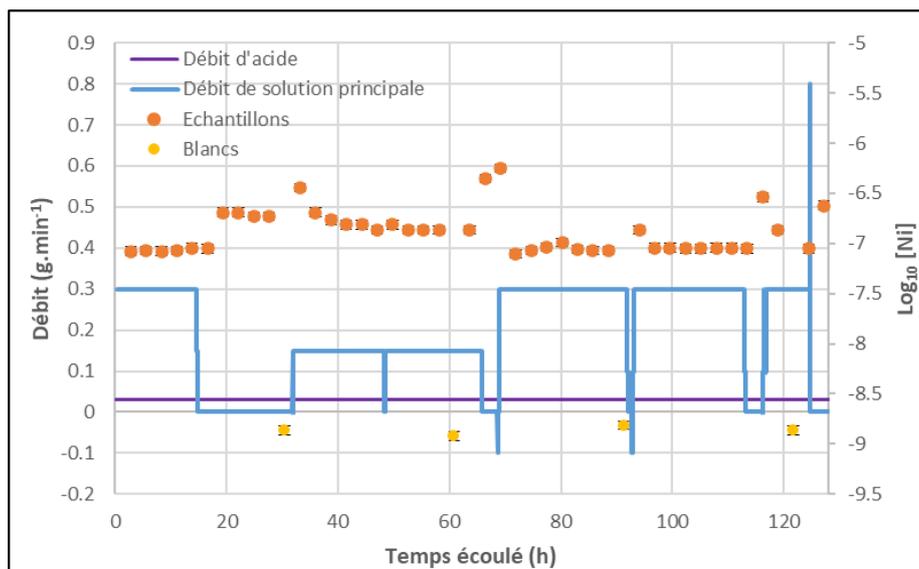


Figure III-15 : Évolution de la concentration en nickel dissoute et évolution du débit de la solution principale restante en fonction du temps d'essai de la boucle SoIO à 300 °C à un débit prévu (cf. texte) de 0,3 g.min⁻¹ en milieu NaOH

Les différents effets sur la concentration en nickel dissous observés semblent être liés à l'évolution du débit de solution principale au cours du temps. Tout d'abord, nous observons un délai entre le premier arrêt du débit et la modification de la concentration en nickel dissous. Cela provient de la solution déjà présente dans la boucle d'échantillonnage qui n'a pu être modifiée avant son transfert vers le collecteur de fraction. En effet, au vu de l'arrêt du débit de solution principale, et du volume de la boucle d'échantillonnage et des capillaires, la solution n'a pas pu être suffisamment modifiée entre l'arrêt du débit et la récupération de l'échantillon. Ensuite, les arrêts du débit correspondent à une concentration plus importante en nickel dans les échantillons. Cependant, lors d'un arrêt de la circulation de solution principale, il ne devrait pas y avoir de nickel dans les échantillons. Tout d'abord, l'échantillonnage de la boucle SoIO fonctionne via trois étapes majeures présentées en détails en Annexe 4. En fonctionnement normal, les échantillons correspondent à la solution ayant traversé le réacteur avec un ajout d'acide concentré (HNO₃ à 5% volumique) en sortie du réacteur. La solution ainsi formée parvient jusqu'à la boucle d'échantillonnage. Lors de l'échantillonnage, la solution dans la boucle est poussée par une solution d'acide faiblement concentrée. Dans le cas où la solution ne circule pas au travers du réacteur, la solution de nickel dissous reste dans le réacteur et seule la solution d'acide concentré arrive jusqu'à la boucle d'échantillonnage. L'échantillon récupéré correspond donc à un mélange de la solution d'acide avec la solution de poussée. Au vu du débit faible de la solution d'acidification, la solution de poussée est toujours présente dans la boucle d'échantillonnage lors de la récupération de l'échantillon. Sachant que les blancs proviennent de cette solution de poussée, et au vu de la concentration en nickel faible obtenue, nous pouvons déduire la présence d'une source de nickel dans la boucle, en amont de l'arrivée de la solution de poussée.

Il est possible que cette source de pollution provienne de l'ajout d'acide en aval du réacteur. En effet, si la solution principale ne circule pas dans la boucle, l'ajout d'acide est continu, comme visible dans la Figure III-15. De plus, sans circulation de la solution principale, l'acide est concentré dans les capillaires en platine, pouvant dissoudre plus aisément les particules de nickel. Ces particules proviennent potentiellement d'une fuite du fritté, correspondant au passage de particules dont il a été fait mention plusieurs fois dans ce

chapitre (en raison du mouvement de la poudre de NiO colmaté servant de bouchon contre le fritté), provoquant potentiellement la déposition de particules dans les capillaires. De plus, avec la variation du débit de la solution principale, le mouvement de la poudre de NiO colmatée est accentué, favorisant le passage de particules au travers du fritté. Ainsi, du nickel peut être observé dans les échantillons dans le cas d'un arrêt soudain de la circulation principale de fluide.

Un autre effet semble affecter la concentration en nickel dissous, limitant la continuité des résultats. Chaque reprise de débit correspond à une augmentation de la concentration en nickel. Cela peut provenir d'un phénomène discuté auparavant. La poudre d'oxyde forme des bouchons qui empêchent la poudre de passer par des contournements grâce au fait qu'elle soit tassée contre le fritté de l'obturateur. Avec les changements de débit, notamment les reprises de circulation, ce bouchon bouge et engendre un contournement par la solution. Ainsi une faible quantité de particule de NiO peut se retrouver dans les capillaires en aval du réacteur. Enfin, lors d'une phase où il y a une circulation de la solution, la concentration semble avoir tout de même augmenté (entre 10 et 40 heures). Cela provient du débit plus faible observé ($0,15 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ environ) à ce moment comparé au débit lors du fonctionnement normal ($0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$). Nous pouvons remarquer que le débit est deux fois plus faible. Sachant que la pompe de circulation comporte deux têtes à piston, il est possible que la bulle d'air se soit logée dans une des têtes, la rendant inefficace et ainsi ait diminué le débit de circulation de moitié. Un débit plus faible entraîne ainsi la possibilité de dissoudre plus de nickel dans le réacteur dans le cas d'un équilibre thermodynamique non atteint à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, mais provoque aussi une solution plus concentrée en acide nitrique dans les capillaires, pouvant dissoudre plus de particules potentiellement présentes dans ces capillaires.

Au début de l'essai, malgré un débit stable à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, la concentration en nickel dissous est supérieure à celle obtenue lors de l'essai précédent au même débit. Cela peut potentiellement provenir d'une pollution s'étant positionnée dans les capillaires entre les essais, ou d'un décolmatage de la poudre d'oxyde contre le fritté. De plus, lorsque le débit est revenu à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, la concentration en nickel dissous est redevenue semblable à ce qui a été observée au début de l'essai, or un temps d'ajustement est probablement nécessaire afin de reformer correctement le colmatage de la poudre de NiO contre le fritté. Les résultats ne montrant pas de temps d'ajustement, il est possible de considérer que le re-colmatage de la poudre de NiO n'a pas été réalisé après l'arrêt du débit de solution principale. Le décolmatage de la poudre de NiO peut être justifié par une variation du débit d'acide. En effet, lors du changement du débit d'acide entre les deux essais passant de $0,01$ à $0,03 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, l'évolution du débit a montré une variation particulière correspondant à une augmentation du débit, une stabilisation, puis un arrêt, avant de revenir au débit initial. L'acide étant ajouté après le réacteur, il est possible que la variation soudaine de son débit (notamment son augmentation) puisse provoquer un léger mouvement de la solution dans le réacteur et donc un décolmatage de la poudre de NiO. Ainsi cela aurait pu favoriser le contournement du fritté par la poudre engendrant la présence de NiO dans les capillaires en platine. Au vu de la faible concentration en nickel des blancs du système, dans le cas où il s'agit d'une pollution, elle se situe en amont de la boucle d'échantillonnage.

Lors de nos différents essais, avec un débit ayant varié ($0,3$, puis $0,1$ et enfin de nouveau $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$), nous observons une augmentation de la concentration en nickel au cours du temps. Il est donc possible que les changements de débits favorisent le passage de particules se déposant dans la boucle pouvant être dissoutes lentement au cours des essais. En effet,

l'oxyde de nickel étant faiblement soluble dans les conditions d'essais, les particules ayant franchi le fritté peuvent se déposer dans les capillaires. Leur dissolution complète nécessiterait un nettoyage (comme présenté en partie III. 4 de ce chapitre) qui n'est pas réalisé entre les essais. Seul l'acide ajouté en sortie du réacteur favorise la dissolution du NiO, expliquant la stabilité des résultats via la dissolution progressive des pollutions dans les capillaires par l'acide. Ainsi cela montre les limites de la réparation du fritté. Néanmoins, ces observations permettent de voir l'efficacité de la boucle SolO afin d'étudier les phénomènes affectant la solubilisation des oxydes. En effet, malgré les problèmes rencontrés, les résultats montrent une dispersion moins importante. Ainsi les différents effets à étudier sont plus visibles dans les échantillons récupérés.

Les concentrations obtenues après l'arrêt du débit principal ne sont pas retenues pour l'étude d'intercomparaison. Les six premiers échantillons sont comparés aux essais présentés précédemment, ainsi qu'aux données de la littérature.

IV. 2. 4. Comparaison des différents essais

Les résultats obtenus dans cette étude ont été comparés à la littérature. Premièrement, Tremaine et Leblanc (1980) ont étudié la solubilité de l'oxyde de nickel à des températures entre 150 et 300°C, avec un débit entre 0,3 et 30 g.min⁻¹, ainsi qu'un pH varié. Pour la comparaison avec nos essais, les données à pH 10,25 à 25 °C seront observées. Le réacteur utilisé était en titane, comme le réacteur de la boucle Sozie. La poudre de NiO, fabriquée par oxydation d'une poudre de nickel métallique, avait une taille de particules située entre 40 et 200 µm. Le volume interne du réacteur était de 40 cm³.

Ensuite, Ziemniak et Goyette (2004) ont étudié la solubilité de l'oxyde de nickel via un réacteur chemisé en platine à des températures variant de 25 à 300°C. Cependant, le débit utilisé lors de ces essais était de 6 g.min⁻¹, loin des débits étudiés dans cette partie allant jusqu'à 0,3 g.min⁻¹. De plus, la solubilité était mesurée dans deux solutions différentes, de la soude et de l'ammoniaque. A pH identique, proche 7,4 à 300 °C, les auteurs proposent une concentration en nickel dissous de log[Ni] = -7,98 dans de l'ammoniaque et log[Ni] = -8,94 dans de la soude. La concentration très faible observée en milieu soude (identique au milieu de notre étude), peut être critiquée en raison du débit important utilisé pouvant être trop élevé pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Enfin, les données de l'EPRI (Palmer et al. 2011) servent de base au Benchmark. L'étude a été réalisée à différentes températures de 0 à 300 °C, et à différent pH. Le débit utilisé est de 0,3 g.min⁻¹ à la suite d'une étude du débit proposant 0,3 g.min⁻¹ comme étant le débit optimal pour cette expérience. Cependant, l'étude du débit n'est pas présentée dans les rapports étudiés ici. Dans le cas d'une étude d'efficacité du débit à un pH différent de celui étudié lors de nos essais, il est possible de considérer que cette étude du débit ne soit pas adaptée à nos résultats. Ainsi le débit proposé n'est peut-être pas le débit optimal pour des essais dans les conditions présentées dans ce chapitre.

Nos résultats sont aussi comparés aux données du CEA, provenant de la boucle Sozie fournissant des concentrations de NiO dissous dans les mêmes conditions à des débits allant de 4 mg.min⁻¹ à 1 g.min⁻¹ (You et al. 2015). De plus, une comparaison a été réalisée avec les données obtenues précédemment avec la boucle SolO (Graff 2016). La Figure III-16 représente l'évolution de la concentration en Ni dissout en fonction du débit pour les différentes études menées par les auteurs cités ci-dessus.

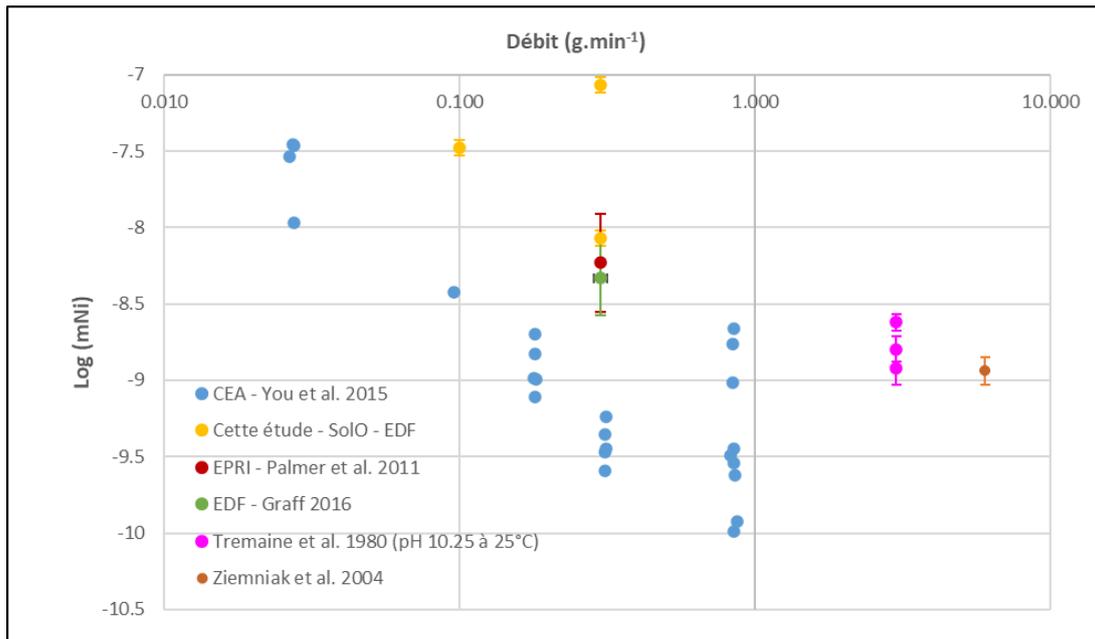


Figure III-16 : Résultats des mesures de solubilité de NiO pour les essais de Benchmark sur la boucle SoIO (EDF) et la boucle Sozie (CEA) comparés aux résultats antérieurs de Palmer et al. (EPRI) ainsi que Tremaine et Leblanc à 300 °C et pH 7,4 (recalculé)

Ce graphique permet de donner plusieurs informations intéressantes :

- Tout d'abord le CEA a étudié l'effet du débit sur la dissolution du NiO montrant qu'un débit élevé entraîne une concentration plus faible de nickel dissous. Cela vient, d'après leur analyse, du fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint à des débits importants. A débit plus faible, notamment $0,03 \text{ g.min}^{-1}$ et 4 mg.min^{-1} , les valeurs de concentration en nickel sont proches, indiquant un équilibre thermodynamique qui serait atteint avec un débit $\leq 0,03 \text{ g.min}^{-1}$ dans le cas de l'utilisation de la boucle Sozie comme dispositif expérimental.
- Tremaine et Leblanc (1980) ont étudié la solubilité du NiO à débit plus important (3 g.min^{-1}) et obtiennent une concentration correspondant aux résultats obtenus à $0,17 \text{ g.min}^{-1}$ par le CEA. Cela pourrait s'expliquer par la géométrie différente du dispositif expérimental de Tremaine et Leblanc et une quantité de poudre supérieure. Cependant, la surface développée était nettement plus faible en raison de particules grossières. De plus, une préconcentration en nickel est réalisée sur une résine échangeuse d'ion en sortie du montage. La concentration faible obtenue serait due à un débit utilisé trop important selon l'hypothèse du CEA. De même pour Ziemniak et al. (2004) qui proposent des concentrations identiques à un débit plus élevé (6 g.min^{-1}) que Tremaine et Leblanc.
- Les résultats du CEA sont très dispersés, pouvant varier d'un ordre de grandeur pour un même débit. C'est aussi le cas pour l'étude de l'EPRI (Palmer et al. 2002, 2011). Ceci est plus accentué quand le débit est élevé et la concentration faible. Cela montre les difficultés d'obtention de données de solubilité de l'oxyde de nickel à haute température.
- Ensuite, à débit identique (à $0,3 \text{ g.min}^{-1}$), les résultats obtenus dans cette étude lors du premier essai sont en accord avec les résultats de l'EPRI, mais pas avec ceux du CEA. La différence de dimension des réacteurs en est probablement la cause. En effet le réacteur à circulation ouverte de l'EPRI est très proche de la

boucle SoIO. Il est donc prévisible d'obtenir des résultats comparables. La boucle Sozie présente un réacteur plus petit, ainsi qu'une quantité de poudre plus faible. Afin de solubiliser le nickel, le temps et la surface de contact doivent être maximaux. Il est donc prévisible, qu'un débit plus faible soit nécessaire dans le cas d'un réacteur plus petit comme celui de la boucle Sozie. Selon la géométrie de la boucle, l'évolution de la concentration en nickel dissous en fonction du débit varie de manière non négligeable. Les résultats proches entre l'EPRI et SoIO pourrait montrer que le premier essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ serait réalisé dans des conditions proches d'une absence de particules dans la boucle contrairement au deuxième essai au même débit.

- Les données du CEA montrent un maximum de concentration en nickel dissous plus important que la valeur obtenue par Palmer et al. (2011). Selon le CEA, l'étude de l'EPRI n'utilise pas un débit suffisamment faible pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les deux premiers essais obtenus avec la boucle SoIO montrent des résultats avec une évolution en fonction du débit parallèle à celle que présente le CEA, compatible avec l'hypothèse que l'évolution de la concentration en nickel dissous est liée à un équilibre thermodynamique non atteint à un débit de $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Cependant, le deuxième essai à ce même débit montre une concentration plus élevée d'un ordre de grandeur, certainement due à un effet autre que le débit.
- Les résultats de You et al. (2015) proposent un maximum de concentration en nickel dissous à des débits inférieurs à $0,03 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. L'étude avec la boucle SoIO n'a étudié que deux débits, $0,3$ et $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. L'étude du CEA propose une solubilité du NiO entre $\log[\text{Ni}] = -7,5$ et $-8,3$. Les essais de la boucle SoIO proposent une concentration en nickel dissous proche ($\log[\text{Ni}] = 7,5 \pm 0,05$) à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, mais aussi une concentration plus importante ($\log[\text{Ni}] = 7,1 \pm 0,05$) et aberrante par rapport aux autres études à un débit de $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, pouvant suggérer la présence d'une pollution faussant aussi la valeur obtenue à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Enfin, les résultats de la boucle SoIO semblent moins dispersés. Cela viendrait, selon l'hypothèse présentée plus haut, de l'absence de fines particules, potentiellement grâce au colmatage réalisé à la poudre d'or dans le fritté en platine. Cependant, cette observation dépend de la répétabilité des essais. En effet certains résultats de cette étude présentent un effet de libération de particules de façon périodique, ainsi que d'autres phénomènes provenant de la présence de pollution de NiO dans le circuit. Or cela n'a pas pu être correctement étudié. Les résultats présentés nécessitent une vérification, ainsi qu'une étude de répétabilité, afin de comprendre les raisons des dispersions observées dans la littérature et dans les résultats obtenus avec la boucle SoIO.
- La plus faible dispersion des résultats de SoIO peut aussi être due à l'utilisation du platine rhodié et à la régulation du débit et de la pression. En effet, l'EPRI et le CEA utilisent du titane qui est plus réactif chimiquement que le platine, ainsi que des méthodes de contrôle du débit en sortie différentes de SoIO (régulateur du débit pour le CEA et Cylindre sous pression gazeuse pour l'EPRI). Sachant que le fritté utilisé par l'EPRI est en or et en platine (ainsi le titane du réacteur doit être saturé en nickel), il est probable que la différence de stabilité provienne du colmatage de la poudre de NiO contre le fritté (pouvant être déstabilisé par le contrôle du débit en sortie), limitant la présence de fines particules dans la boucle

SoIO. Cependant, au vu du manque de répétabilité de nos essais, il n'est possible que de faire des hypothèses sur la provenance de la stabilité des résultats. De plus, nous avons montré que la régulation de la pression (et du débit en sortie) a un impact majeur sur l'obtention de résultats stables de concentration en nickel dissous dans le cas de l'utilisation de la boucle SoIO.

Les résultats obtenus montrent un intérêt important de l'utilisation de la boucle SoIO pour l'étude de la solubilité du nickel. En effet, les données récupérées lors de ce projet, semblent présenter une dispersion moins importante que la littérature. De plus, différents effets, comme le contrôle de la pression et la stabilité du débit, ont été observés montrant leur importance dans l'obtention des résultats. Cependant, le manque de répétabilité des essais ne permet pas de démontrer l'efficacité de la boucle ni de justifier certains phénomènes observés.

V. Conclusion

L'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel a été réalisée avec une installation unique, la boucle SoIO. Cette boucle possède différentes parties permettant l'obtention de résultats avec une grande stabilité via l'utilisation du platine, de l'ajout d'acide à chaud, du contrôle de la pression via des pompes seringues et la présence de blancs de mesure. Cependant diverses problématiques ont dû être corrigées aux cours de son utilisation, notamment lors de cette thèse. Un passage de poudre de NiO au travers ou autour du fritté a été observé. Plusieurs réparations ont été proposées permettant de faire fonctionner la boucle, ainsi que d'avoir une solution pour les prochaines fuites et études.

L'étude d'intercomparaison sur la solubilité de l'oxyde de nickel montre la difficulté de l'obtention de résultats stables et précis. En effet, la littérature propose divers dispositifs expérimentaux fournissant des résultats avec une dispersion importante ainsi qu'un effet du débit sur la solubilisation de la poudre de NiO. L'étude de la boucle SoIO apporte plusieurs informations intéressantes sur l'étude de la solubilité de l'oxyde de nickel. Tout d'abord, la géométrie de la boucle influence les résultats en fonction du débit, comme observé avec la différence de concentration en nickel dissous obtenue entre le CEA et l'EPRI. Avec les résultats obtenus avec la boucle SoIO, nous avons pu observer une concentration en nickel dissous plus importante à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ qu'à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ lors des premiers essais, cependant, le deuxième essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ suggère une dissolution plus importante du nickel sans lien avec le débit. Cela montre la nécessité de faire une étude approfondie, comprenant une analyse de la répétabilité à différents débits. Ensuite, un problème de débit non stable a montré l'importance d'une circulation continue sur l'obtention de résultats sans dispersion.

La répétabilité des résultats n'a cependant pas pu être étudiée pleinement (seulement deux essais à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$). Les données obtenues sont influencées par de nombreux paramètres (tel que la stabilité du débit dans le réacteur, la présence de pollution de nickel en faible quantité, la stabilité du flux de solution en sortie de boucle et de la pression en fonction du débit par exemple) qui n'ont pas pu être tous analysés. Les divergences de la concentration en nickel dissous observées lors des essais montrent la nécessité d'une étude approfondie de la répétabilité afin de déterminer les effets pouvant agir sur la dispersion des résultats et les points aberrants obtenus. Une étude approfondie des différents paramètres influençant la

stabilité des résultats permettrait de valider certaines données obtenues avec la boucle SoIO, ainsi que certaines provenant de la littérature. De plus cela permettrait d'expliquer la provenance des dispersions observés avec les différents dispositifs expérimentaux.

Lors du deuxième essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, au moment d'une manipulation de la boucle pour récupérer un débit stable, une ouverture à la pression atmosphérique a été réalisée en amont du réacteur, causant une perte de pression drastique ainsi qu'une évaporation de la solution dans le réacteur à la suite de la fonte d'un capillaire PEEK, entraînant un choc important sur le fritté. Le fritté laisse passer de nouveau de la poudre d'oxyde de nickel potentiellement à cause de deux hypothèses :

- La poudre d'or s'est délogée, réouvrant la fuite
- La fixation du fritté a subi une nouvelle cassure formant une nouvelle fuite

Une réparation de l'obturateur est donc nécessaire. Les méthodes envisageables ont déjà été discutées notamment l'application d'un nouveau fritté en platine à bords denses déjà fabriqué.

La solubilité du nickel dans les conditions du circuit primaire nécessite une étude en présence des éléments caractéristiques du circuit tel que la lithine et l'acide borique. Le bore est un élément capable de former de complexes en solution avec le nickel (Graff et al. 2017). La présence de bore en solution pourrait affecter la solubilité de l'oxyde de nickel dans les conditions du circuit primaire. Le nickel n'est pas le seul élément pouvant interagir avec l'acide borique. En effet, la formation de complexes avec le bore peut avoir lieu avec de nombreux métaux tel que le zinc, présent dans le circuit primaire. L'étude des interactions en solution du bore avec les métaux solubilisés est essentielle à la modélisation du fluide primaire et la détermination de ses propriétés thermodynamiques.

Chapitre 4 : Formation
de complexe zinc-bore
de 25-70°C

Résumé de l'article :

L'étude sur la formation des complexes entre les polyborates et le zinc a fait l'objet d'un article «Zinc boron complex formation between 25 and 70°C» par Thomas Raynaud, Martin Bachet, Pascale Bénézech et Anaïs Graff, soumis au *Journal of Solution Chemistry*. Cette partie du chapitre correspond à un résumé en français de cet article.

Introduction

L'injection de zinc dans le circuit primaire d'un REP a pour but de limiter les effets de l'oxydation des parties métalliques (alliages) utilisés dans ce circuit notamment en minimisant la propagation de fissures, ainsi que le relargage de produits de corrosion dans le circuit (Betova et al. 2011). Cependant, dans certaines conditions, cette injection de zinc peut provoquer une précipitation d'oxydes ou de silicates de zinc (ZnO ou Zn_2SiO_4 par exemple) sur les crayons de combustibles, et ainsi provoquer un échauffement local menant potentiellement à un dysfonctionnement (Henshaw et al. 2016; Hur et al. 2020). Le risque de précipitation peut être réévalué par l'étude de la formation d'espèces aqueuses telles que des complexes avec le bore par exemple. En effet, l'acide borique est utilisé dans le circuit primaire comme absorbeur de neutron. Ce dernier peut former en solution des polyborates susceptibles d'interagir avec des métaux en solutions et former des complexes (cf, Bassett 1980; Graff et al. 2017).

Les complexes de zinc n'ont été étudiés que par deux auteurs, Shchigol (1959) et Van Den Berg (1984), proposant la formation de deux espèces différentes: un ion tétramoborate-zinc (II), $Zn(B(OH)_4)_4^{2-}$ pour Shchigol et un di-moborate-zinc (II), $Zn(B(OH)_4)_2$ dans l'étude de Van Den Berg. De plus, leur propositions suggèrent la formation d'un complexe à partir de monoborate, or une étude récente menée sur le nickel par Graff et al. (2017) montre que ce sont plutôt des polyborates qui forment des complexes avec le nickel.

Méthode

La spéciation des polyborates a, et fait toujours, l'objet de nombreuses études (Ingri 1963; Mesmer et al. 1972; Palmer et al. 2002, 2011; Applegarth et al. 2017; Arcis et al. 2017; Sasidharanpillai et al. 2019) comme détaillé dans le Chapitre 2.

Les récentes études spectroscopiques (Applegarth et al. 2017; Sasidharanpillai et al. 2019) nous ont permis de reconsidérer les constantes de formations des polyborates calculées auparavant (Ingri 1963; Mesmer et al. 1972) selon les équations de formation IV-1 à IV-5



La méthode de calcul, effectuée par le code R avec la méthode des moindres carrés, a consisté à représenter l'évolution du groupe OH en excès en termes d'acide borique (B(OH)_3) en fonction de la concentration en $(\text{OH})^-$ dans la solution.

Afin déterminer les constantes de complexation zinc-bore entre 25-75°C, la méthode électrochimique, similaire à celle décrite par Graff et al. (2017) dans le cadre du Ni, a été utilisée dans notre étude. Elle consiste en un réacteur thermostaté (entre 25 et 70°C) rempli d'une solution d'acide borique à concentration connue (entre 0,25 et 0,68 mol.kg⁻¹) dans laquelle est ajouté du zinc par la dissolution galvanostatique de zinc métallique. Le pH est mesuré au cours du temps, tout comme la concentration en zinc dans la solution, déterminée par ICP-MS.

L'équilibre dans la solution a été modélisé, en prenant en compte à la fois la spéciation du bore et celle du zinc, avec le code Phreeqc. Différentes formules de complexes ont été testées, à chaque température, la recherche de la valeur de constante d'équilibre permettant de minimiser l'écart entre le pH calculé et la mesure.

Résultats

Modélisation des polyborates

Comme précisé ci-dessus, les données potentiométriques de Mesmer et al. (1972) et Ingri (1963) ont permis de revoir les constantes de formations des polyborates identifiés par spectroscopie Raman dans l'étude d'Applegarth et al. (2017), pour les composés suivants : B(OH)_4^- ; $\text{B}_2\text{O(OH)}_5^-$; $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, pour $T \leq 100^\circ\text{C}$.

La constante de formation K_T à dilution infinie ainsi obtenue pour chaque espèce (IV-1 à IV-5) peut s'exprimer comme l'équation IV-6 (des détails sur le calcul de la constante de formation des polyborates présenté dans l'article, sont décrits en Annexe 6).

$$\log K_T = a + \frac{b}{T} + c \ln(T) \quad \text{IV-6}$$

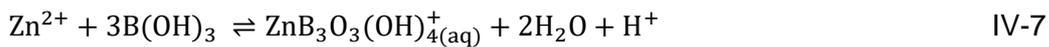
avec a, b et c les paramètres reportés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Paramètre de l'équation (IV-6) en fonction de la température pour les différents polyborates considérés dans cette étude et valable pour $T \leq 100^\circ\text{C}$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
B(OH)_4^-	-75.218	5744.8	24.548
$\text{B}_2\text{O(OH)}_5^-$	-157.08	9650.4	52.335
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	49.777	195.88	-17.786
$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$	1866.0	-87371	-104.38
$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$	298.01	-9750.2	-104.48

Nature du complexe et constantes de formation

Les données obtenues dans cette étude (modélisation des polyborates et mesures électrochimiques) ont permis de déterminer d'une part la nature et d'autre par la constante de formation du complexe formé entre le zinc et le bore en solution et ce aux trois températures considérées (25, 50 et 70°C). Seul le complexe ion triborate-zinc (II), de formule $\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+$ a été mis en évidence selon l'équation IV-7. Les constantes de formations ont été calculées à 25, 50 et 70°C selon l'équation IV-8 reportées dans le Tableau IV-2.



$$K_{tbzII} = \frac{[\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+] \cdot \gamma_{\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+} \times [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \times a_w^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \times [\text{B(OH)}_3]^3 \cdot \gamma_{\text{B(OH)}_3}^3} \quad \text{IV-8}$$

Tableau IV-2 : Constante de formation de l'ion triborate-zinc (II) à 25, 50 et 70°C

Temperature ($^\circ\text{C}$)	25	50	70
$\log K_{tbzII}$	-4.88±0.09	-4.0±0.1	-4.75±0.05

L'utilisation des complexes proposés par Shchigol (1959) et Van Den Berg (1984) dans le modèle conduit à un écart important avec le pH mesuré.

Effet de la température

La formation du complexe se manifeste par l'écart entre la courbe du pH mesuré expérimentalement en fonction de la concentration totale en zinc et le pH calculé par le modèle lorsque la formation de complexes Zn-B est exclue. Cet écart est globalement maximal à 50°C . De plus, il dépend de la concentration en bore à 50 et 70°C mais moins à 25°C . Ces effets sont liés à l'évolution de la spéciation du bore et en particulier de la tendance à former le triborate. La variation de la constante d'équilibre de formation du complexe avec la température intervient également. Alors que les réactions isocoulombiques sont généralement caractérisées par une faible déviation de l'équation de Vant'hoff, ici $\log K_{tbzII}$ n'est pas proportionnel à l'inverse de la température, ce qui incite à la prudence pour toute extrapolation en dehors de la plage expérimentale.

Lors d'un essai, nous avons observé la précipitation d'une poudre blanche, analysée par DRX comme étant du borate de zinc solide. L'apparition de ce solide a été observée lors du passage à un pH supérieur à 7. L'étude du borate de zinc solide ne fait pas partie des essais présentés dans l'article.

Zinc boron complex formation between 25 and 70°C

I. Abstract

The zinc boron complex formation was studied as a function of temperature (25, 50 and 70°C) and boric acid concentration (0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹). pH was monitored during zinc ion addition, from oxidative dissolution of a zinc metal electrode, in a solution of boric acid. Modelling of the results, considering various scenarios of boric acid speciation, was performed using R and PhreeqC, suggesting the formation of a triborate-zinc (II) complex. The determination of the complex formation showed the importance of an accurate model of the polyborate speciation, recalculated for this work based on literature data. The evolution of the zinc boron complex formation as a function of temperature (between 25 and 70°C) provides information on the effect of the polyborate predominance, here triborate, on the complexation. Three formation constants of the triborate-zinc (II) complex were determined at 25, 50 and 70°C. The results obtained in this study suggest the presence of different complexes than the ones observed in the literature in terms of formula and quantity.

II. Introduction

In a Pressurized Water Reactor (PWR), the fluid's chemistry is controlled to limit the corrosion of alloys used in the primary circuit. Nevertheless, corrosion still occurs and leads to materials degradation. Some components in the primary circuit are nickel alloys (60-70 % of Ni, 15-30 % of Cr, 6-10 % of Fe) and can undergo stress corrosion cracking, but also generalised corrosion with the formation of oxide particles from corrosion products such as NiO [1]. These corrosion products can be dissolved or be transported in particulate form to areas under neutron flux where activation takes place. The activated corrosion products thus created are likely to deposit on surfaces and then contaminate parts of the circuit (⁶⁰Co and ⁵⁸Co, for example, are the main sources of radioactive contamination from corrosion products) [2]. To limit the corrosion and increase the lifetime of the alloys by reducing cracking and the release and dissemination of particles, an option is to modify the chemistry of the primary circuit. For that purpose, zinc has been injected into PWR reactor coolant systems since 1994 [3], with a target of 5 to 15 µg.kg⁻¹ in France, for example.

Zinc in PWR forms a zinc chromite layer on the surface of alloys which is more resistant to the propagation of stress corrosion cracking [3] and releases less corrosion products. Moreover, this layer reduces the accumulation of Co compounds (⁵⁸Co and ⁶⁰Co) in the oxide layer [3, 5]. However, zinc injection may cause the formation of zinc deposits such as oxides or silicates in the primary circuit. The formation of a large amount of these deposits can affect the fuel rods cladding by increasing the thermal resistance of the deposit layer, leading to overheating of the cladding followed by a possible failure [5–9]. The risk of precipitation can be re-evaluated by the study of the formation of aqueous species such as complexes with boron for instance. The formation of these solutes will limit the deposit formation, and so favour

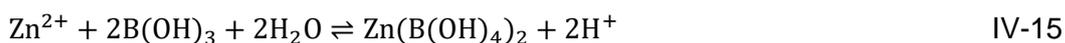
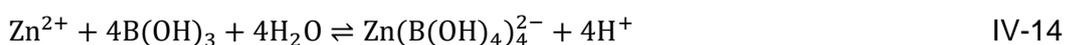
zinc injection in the circuit. Indeed, the boron complexes were studied with compounds from a corrosion product like nickel [10], suggesting the possible formation of a complex with zinc.

Boric acid is a neutron absorber used in the primary circuit to control the nuclear reaction with a concentration up to about 1800 mg.kg⁻¹ in the fluid when the reactor is in operation [11]. In solution, boric acid forms borate and polyborates with different affinities toward complex formation [12]. Boron speciation is still an important research topic. Indeed, different authors [13–18] studied the polyborates formation in solution by different methods. Mesmer et al. [19] and Ingri et al. [20] carried out potentiometric experiments that provide data used by more recent studies [21–23] to calculate their formation constants. Recent spectroscopic studies [24–26] suggest different polyborates formed in solution like the Eqs. IV-9 to IV-13 below, which provide new information to improve the calculation of the formation constants of the polyborates.



For zinc, ZnO solubility was studied at high temperature [27–29] and also at temperatures close to the conditions of this work (25-70°C) [30–33]. In the studies of Bénézeth et al. [29, 33] a hydrogen-electrode concentration cell (HECC), allowing to measure the pH in situ up to 250°C, and a flow-through cell for temperatures up to 350°C were used to determine the ZnO solubilities and thus the speciation of zinc up to high temperatures. More recently, Powel et al. [34] confirmed the speciation scheme of Bénézeth et al. and reviewed it at higher pH range at 25°C. From zinc aqueous species hydrolysis constants determined by these previous studies, Zn²⁺ and Zn(OH)⁺ are the dominant species in solution [33] in the conditions of our experiments (Temperature of 25-70°C and pH from 4-7).

The zinc boron complexes were studied by two authors [35, 36], who were in disagreement as they suggested the formation of either a tetra-monoborate-zincate (II) ion, Zn(B(OH)₄)₄²⁻ in the study of Shchigol et al [35], or a di-monoboratezinc (II), Zn(B(OH)₄)₂ in Van Den Berg's work [36] as shown respectively in the Eqs IV-14 and IV-15 with the formation constants of $pK_{\text{Zn(B(OH)}_4)_4^{2-}} = 11.8$ at 22°C and $pK_{\text{Zn(B(OH)}_4)_2} = 3.32$ at 25°C, respectively.



Due to these uncertainties in the formation of zinc boron complexes in the literature, an electrochemical measurement was performed in the present study at three temperatures (25, 50 and 70°C) and three boric acid concentrations (0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹). The experimental method was based on the work of Graff et al. [10] on the study of the nickel boron complex by electrochemistry at three temperatures (25, 50 and 70°C) and a boric acid concentration of 0.50 mol.kg⁻¹ as presented in Table IV-1. It was found that nickel can form a complex with boron as triborate-nickel (II). Zinc borate complexes were studied via a

comparison between experimental measurements and theoretical modelling made from literature data, and recalculated formation constants of the polyborates.

Table IV-1 : Equilibrium constant of the nickel–boron complex at 25, 50 and 70 °C [10]

Complex	Log ₁₀ K ₁ (25°C)	Log ₁₀ K ₁ (50°C)	Log ₁₀ K ₁ (70°C)
NiB ₃ O ₄ (OH) _{3(aq)}	-11.50 ± 0.05	-10.50 ± 0.06	-10.00 ± 0.05

III. Materials and methods

III. 1. Polyborate constants calculus

The calculation of the formation constants for the polyborates was based on the potentiometric data of Ingri [20] and Mesmer [19]. The calculus method is a representation of the evolution of OH group in excess in terms of boric acid (B(OH)₃) as a function of the concentration of (OH)⁻ in the solution. The calculation was made by R code with the least square method considering the polyborates observed by Raman spectroscopy [24]. The formation constants were determined for the species: B(OH)₄⁻; B₂O(OH)₅⁻; B₃O₃(OH)₄⁻; B₄O₅(OH)₄²⁻; B₅O₆(OH)₄⁻, following Eqs. IV-9 to IV-13.

III. 2. Experimental method

III. 2. 1. Electrochemical set up

Zinc ions were gradually formed and added to a boric acid solution (VWR Normapur®, batch 15L170023) by the oxidation of a zinc metal electrode (Working Electrode, Alfa Aesar 1 mm in diameter, 45 cm long, purity of 99.95 %, batch Z17E013), made by a potentiostat (Parsat 4000) with a reference electrode (Reference Electrode, Ag/AgCl from Si Analytics) and a platinum counter electrode (Counter Electrode, from Radiometer Copenhagen) via Eqs. IV-16 and IV-17 (see in Figure IV-1). The formation of a zinc boron complex releases protons indirectly, as shown in Eq. IV-15 for example. As such, the pH was measured regularly with a pH micro electrode (Orion ROSS Ultra).



The solution was bubbled with nitrogen to avoid oxygen and CO₂ ingress into the solution. However, the bubbling was maintained during one hour with a stirring to avoid evaporation of the solution. The temperature was controlled within ± 1°C by a thermostat with a double wall reactor as shown in Figure IV-1.

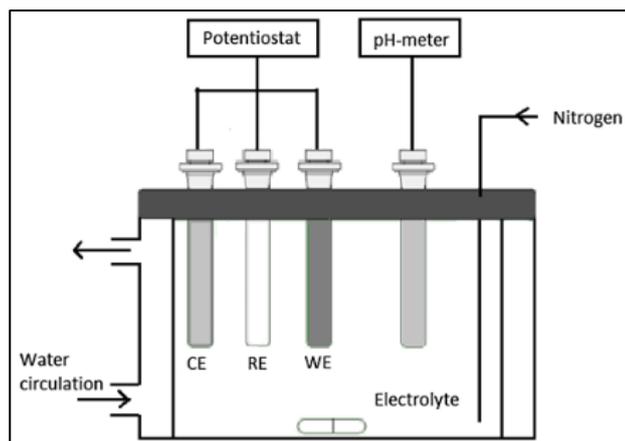


Figure IV-1: Schematic of the double wall reactor with potentiostat and pH-monitoring, WE is the zinc metal working electrode, CE is the platinum counter electrode and RE is the Ag/AgCl reference electrode (From Graff et al. [10])

III. 2. 2. *Experimental protocol*

The zinc electrode was polished with a 2400 grit silicon carbide paper and endured a reduction cycle at -1.6 V for one hour (simultaneously to nitrogen bubbling) to clean the zinc oxide on the surface of the electrode. The current was chosen at 200 μA . pH was measured while the potentiostat was turned off to avoid current effect on pH measurement. Furthermore, no salt was added to control the ionic strength, only zinc ions and polyborates were present in the solution. With the small ionic strength of the experimental solution, the distance between the working electrode and the counter electrode was reduced to avoid overvoltage.

For each temperature (25, 50 and 70°C), runs were performed at concentrations of 0.25, 0.5 and 0.68 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ of boric acid. All solutions were prepared from MilliQ water (18.2 Ω). Solution samples were collected periodically, and zinc concentration in the samples was determined by ICP-MS (Nexion 350-XX, PerkinElmer).

III. 3. **Complex constant calculus**

Lastly, with PhreeqC and R code, different complexes formulae were modelled in the solution to determine the structure of the zinc boron complex formed in the solution. The better fit was found by regression with the least square method and provides a complex formation constant for each temperature.

IV. **Results and discussion**

IV. 1. **Polyborates modelling**

IV. 1. 1 *Formation constant calculation*

The potentiometric data from Mesmer et al. [19] and Ingri et al. [20] was used to revisit the formation constant for the polyborates in the solution, as observed by the Raman study of Applegarth et al. [24] with the following compounds : $\text{B}(\text{OH})_4^-$; $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_5^-$; $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$; $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$.

The formation quotients Q were determined according to Eq. IV-18, at 25, 50 and 100°C for the polyborates described in Eqs. IV-9 to IV-13 as Q_{11} , Q_{21} , Q_{31} , Q_{42} and Q_{51} , respectively. The formation constant K at infinite dilution can be expressed as Eq. IV-19.

$$Q_{xy} = \frac{[\text{Polyborate}]}{[\text{B(OH)}_3]^x[\text{OH}^-]^y} \quad \text{IV-18}$$

$$\log_{10}(K_{xy}) = \log_{10}(Q_{xy}) + Z \quad \text{IV-19}$$

Z corresponds to the activity coefficient calculated with the functions given by Palmer et al. [21] at the three temperatures (25, 50 and 100°C) and used with the formation quotients determined in this study. The formation constants were calculated for all polyborates at these three temperatures as reported in Table IV-2.

Table IV-2: Formation quotients and formation constants at 25, 50 and 100°C for the polyborates

	$\log_{10}Q_{25^\circ\text{C}}$	$\log_{10}K_{25^\circ\text{C}}$	$\log_{10}Q_{50^\circ\text{C}}$	$\log_{10}K_{50^\circ\text{C}}$	$\log_{10}Q_{100^\circ\text{C}}$	$\log_{10}K_{100^\circ\text{C}}$
B(OH)_4^-	4.80	4.78	4.29	4.14	3.43	3.30
$\text{B}_2\text{O(OH)}_5^-$	4.81	4.79	4.26	4.11	3.52	3.38
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	6.44	6.42	5.90	5.75	4.69	4.56
$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$	10.0	9.75	10.94	10.33	7.74	7.09
$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$	7.05	7.03	6.06	5.91	3.56	3.43

The interpolation of the polyborates formation constant is made via an equation as Eq. IV-20, with parameters a , b and c as presented in the Table IV-3 for the different polyborates valid in a temperature range between 25 and 100°C.

$$\log_{10}K_T = a + \frac{b}{T} + c\log(T) \quad \text{IV-20}$$

Table IV-3 : Equation's parameters for different polyborates for interpolation as a function of the temperature

	a	b	c
B(OH)_4^-	-75.218	5744.8	24.548
$\text{B}_2\text{O(OH)}_5^-$	-157.08	9650.4	52.335
$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$	49.777	195.88	-17.786
$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$	1866.0	-87371	-104.38
$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$	298.01	-9750.2	-104.48

IV. 1. 2 *Boron speciation diagrams*

Polyborates speciation diagrams were made from these formation constants in the experimental conditions of this work. CHESS software [37] was used to make the diagrams at the three temperatures (25, 50, 70°C) and the three boric acid concentrations (0.25, 0.50, 0.68 mol.kg⁻¹) of this study, presented in Figs. IV-2 to IV-4.

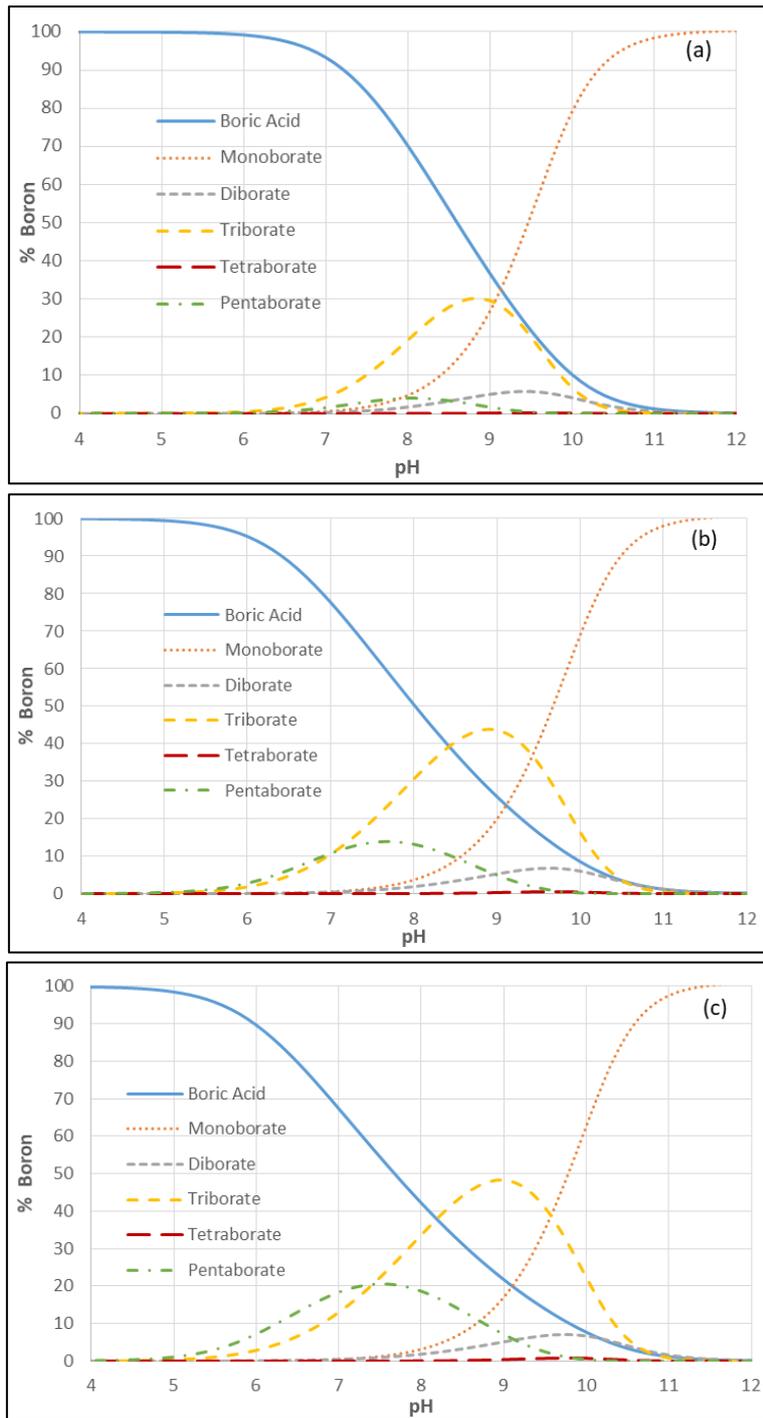


Figure IV-2: Boron speciation diagram as a function of pH at 25°C and different boron concentrations: 0,25 mol.kg⁻¹ (a) ; 0,50 mol.kg⁻¹ (b) ; 0,68 mol.kg⁻¹ (c)

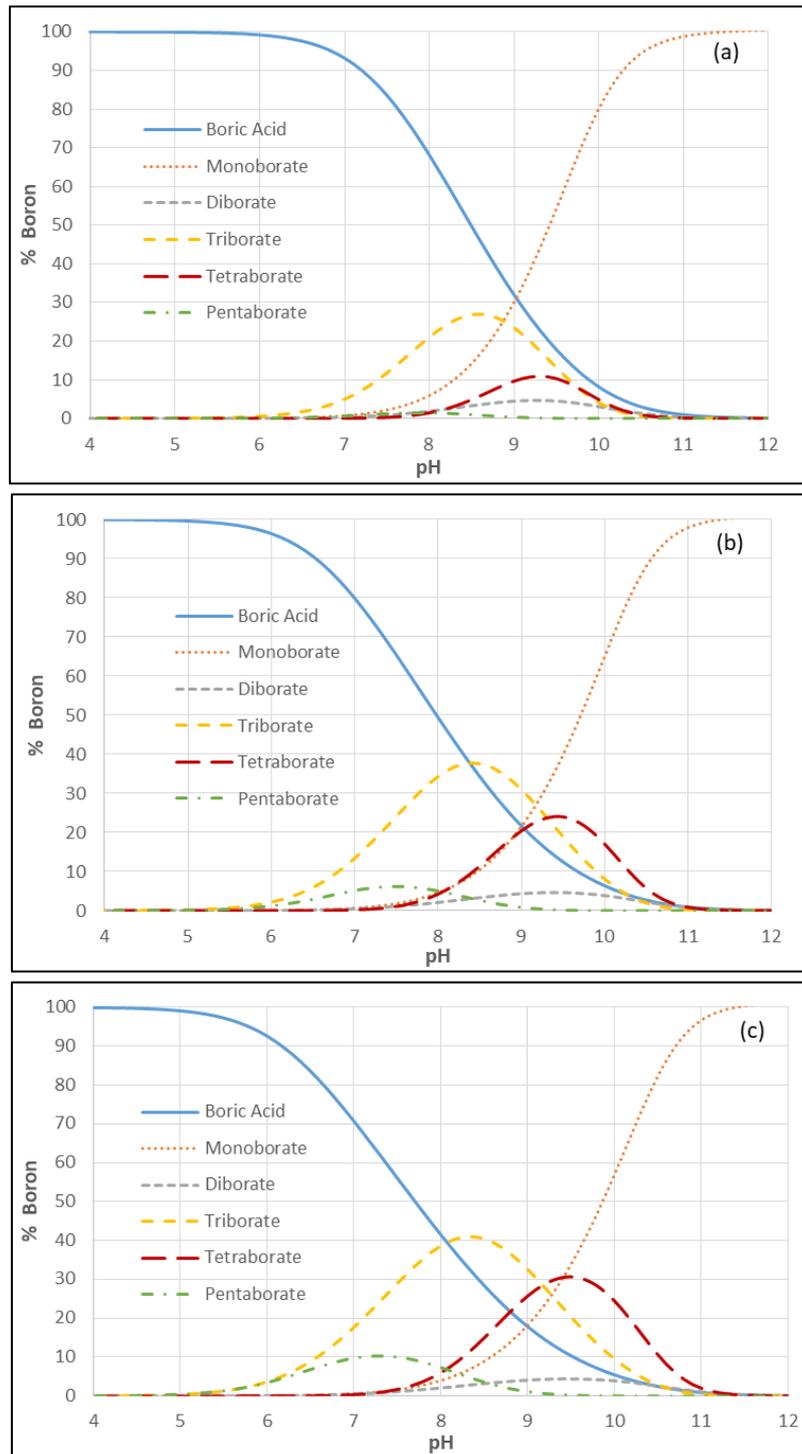


Figure IV-3: Boron speciation diagram as a function of pH at 50°C and different boron concentrations: 0.25 mol.kg⁻¹ (a) ; 0.50 mol.kg⁻¹ (b) ; 0.68 mol.kg⁻¹ (c)

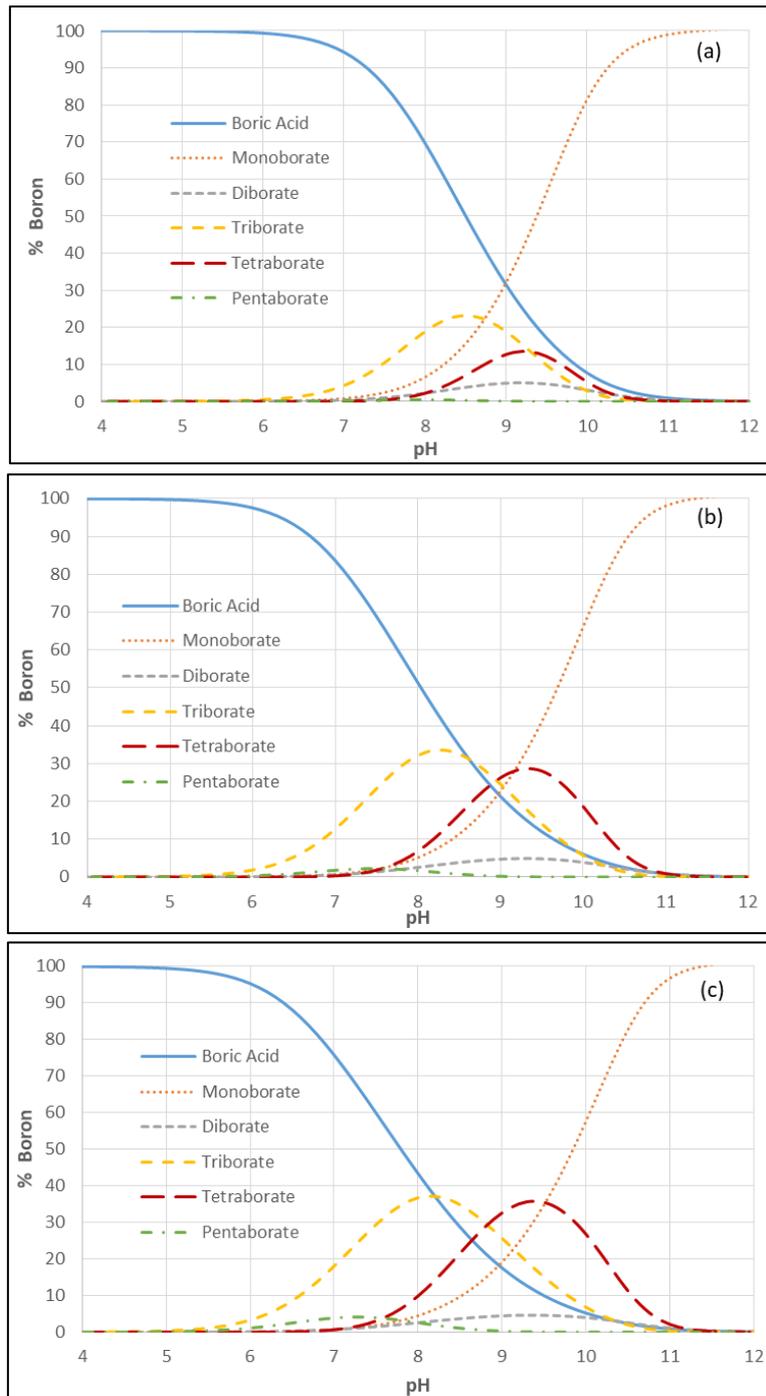


Figure IV-4: Boron speciation diagram as a function of pH at 70°C and different boron concentrations: 0,25 mol.kg⁻¹ (a) ; 0,50 mol.kg⁻¹ (b) ; 0,68 mol.kg⁻¹ (c)

The figures show the large predominance of boric acid and monoborate at acidic (pH<5) and alkaline (pH>11) pH, respectively, but also the presence of triborate near pH 8 in a higher amount at lower temperature and higher boric acid concentration. At acidic pH, the pentaborate is not negligible, especially at high boron concentration and low temperature. The diborate and the tetraborate are formed at alkaline pH in an important amount, particularly for the tetraborate at high temperature and high boron concentration. In the experimental conditions presented in this study (pH between 4 and 7), it is necessary to consider all the species, including diborate because their presence, even in small amount, might affect the pH of the solution.

IV. 2. Complex formation constant

The experimental results obtained by the electrochemical method are listed in Table IV-4 for all nine conditions. These results are grouped by temperature to compare them with the models and to determine a complex formation constant.

Table IV-4: Results of pH evolution as a function of zinc concentration at different temperatures and boric acid concentrations

25°C								
0.25 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.50 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.68 mol.kg ⁻¹ boric acid		
Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)
0	6.1	-3.26 ± 0.03	0	4.2	-4.80 ± 0.05	0	3.9	-4.71 ± 0.05
2160	6.3	-3.01 ± 0.03	1620	4.8	-3.67 ± 0.04	1560	4.4	-3.77 ± 0.04
5040	6.5	-2.81 ± 0.03	3780	5.2	-3.23 ± 0.03	3360	4.6	-3.34 ± 0.03
8820	6.7	-2.65 ± 0.03	6420	5.5	-2.97 ± 0.03	9400	5.1	-2.84 ± 0.03
12600	6.8	-2.52 ± 0.03	10140	5.7	-2.75 ± 0.03	13000	5.2	-2.69 ± 0.03
17520	6.8	-2.45 ± 0.02	13860	5.8	-2.62 ± 0.03	16900	5.3	-2.56 ± 0.03
21600	6.8	-2.44 ± 0.02	17820	5.9	-2.49 ± 0.02	21160	5.5	-2.45 ± 0.02
24720	6.9	-2.45 ± 0.02	23040	6.1	-2.36 ± 0.02	26380	5.5	-2.35 ± 0.02
			28200	6.2	-2.25 ± 0.02	30580	5.6	-2.27 ± 0.02
50°C								
0.25 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.50 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.68 mol.kg ⁻¹ boric acid		
Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)
0	4.9	-4.30 ± 0.04	0	4.1	-4.52 ± 0.05	0	3.9	-4.24 ± 0.04
1920	5.8	-3.56 ± 0.04	1140	4.7	-3.69 ± 0.04	1800	4.4	-3.54 ± 0.04
5820	6.3	-3.06 ± 0.03	3180	5.1	-3.24 ± 0.03	3900	4.7	-3.22 ± 0.03
9720	6.5	-2.75 ± 0.03	5700	5.4	-2.97 ± 0.03	6480	4.9	-2.94 ± 0.03
13560	6.5	-2.69 ± 0.03	9180	5.6	-2.76 ± 0.03	9780	5.1	-2.81 ± 0.03
19560	6.5	-2.67 ± 0.03	13620	5.8	-2.56 ± 0.03	13260	5.3	-2.69 ± 0.03
23820	6.6	-2.67 ± 0.03	17520	5.9	-2.44 ± 0.02	17220	5.4	-2.57 ± 0.03
26340	6.6	-2.69 ± 0.03	21540	6.0	-2.34 ± 0.02	21180	5.5	-2.47 ± 0.02
			25920	6.1	-2.26 ± 0.02	25920	5.5	-2.37 ± 0.02
70°C								
0.25 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.50 mol.kg ⁻¹ boric acid			0.68 mol.kg ⁻¹ boric acid		
Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)	Time (s)	pH (± 0.1)	log ₁₀ [Zn] (mol.kg ⁻¹)
0	5.1	-4.32 ± 0.04	0	4.5	-4.42 ± 0.04	0	4.1	-4.05 ± 0.04
1680	5.9	-3.57 ± 0.04	2100	5.3	-3.25 ± 0.03	1620	4.7	-3.43 ± 0.03
3840	6.2	-3.18 ± 0.03	4680	5.6	-2.96 ± 0.03	3500	5.0	-3.14 ± 0.03
6000	6.4	-2.97 ± 0.03	7800	5.8	-2.77 ± 0.03	6260	5.3	-2.90 ± 0.03
8400	6.5	-2.92 ± 0.03	10740	5.9	-2.63 ± 0.03	9140	5.4	-2.75 ± 0.03
11220	6.5	-2.90 ± 0.03	14160	6.0	-2.49 ± 0.02	13040	5.5	-2.51 ± 0.03
14100	6.5	-2.90 ± 0.03	19140	6.1	-2.44 ± 0.02	16760	5.6	-2.41 ± 0.02
20040	6.5	-2.89 ± 0.03	23160	6.1	-2.42 ± 0.02	21560	5.7	-2.30 ± 0.02
25620	6.5	-2.87 ± 0.03	27960	6.1	-2.42 ± 0.02	26600	5.8	-2.24 ± 0.02

The data are illustrated by graphs displaying pH as a function of zinc concentration. The addition of zinc increases the pH of the solution, and the formation of a complex will provide a lower pH with zinc addition. Figure IV-5 represents the results at 25°C where the full line is the model without complex consideration, the dots are the experimental results, and the dot line is the model of a complexation with the formation constant described in Figure IV-6 represents the 50°C study and Figure IV-7 the 70°C one.

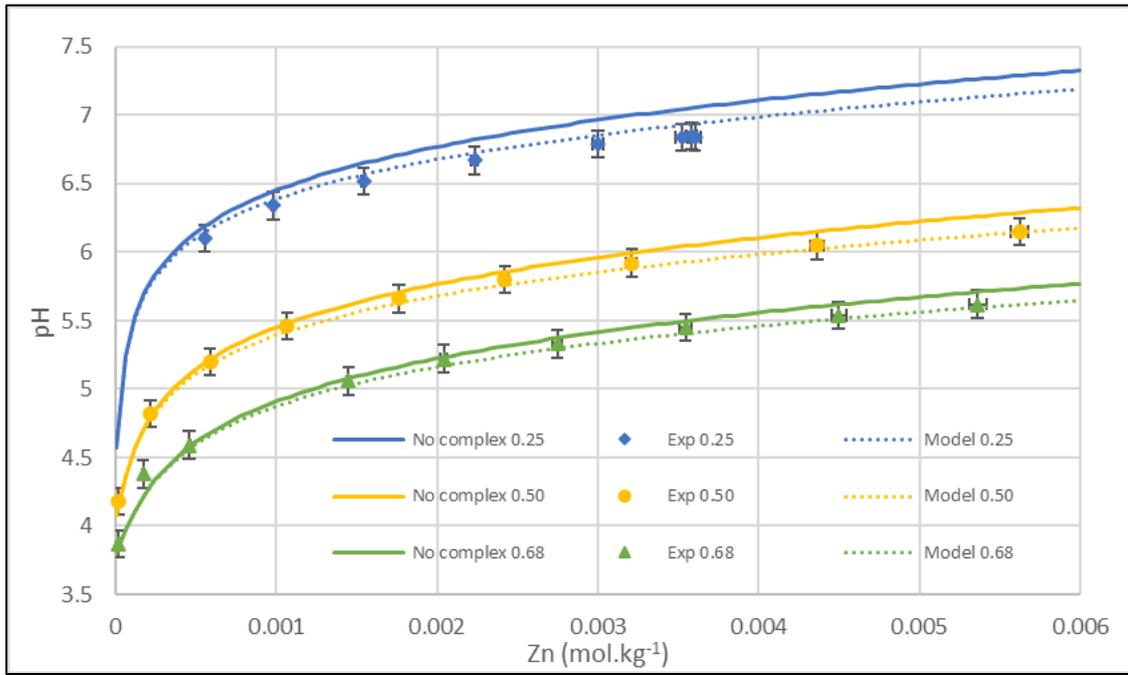


Figure IV-5: pH evolution as a function of zinc addition in the solution at 25°C and 0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹ of boric acid. Comparison between model and experiment

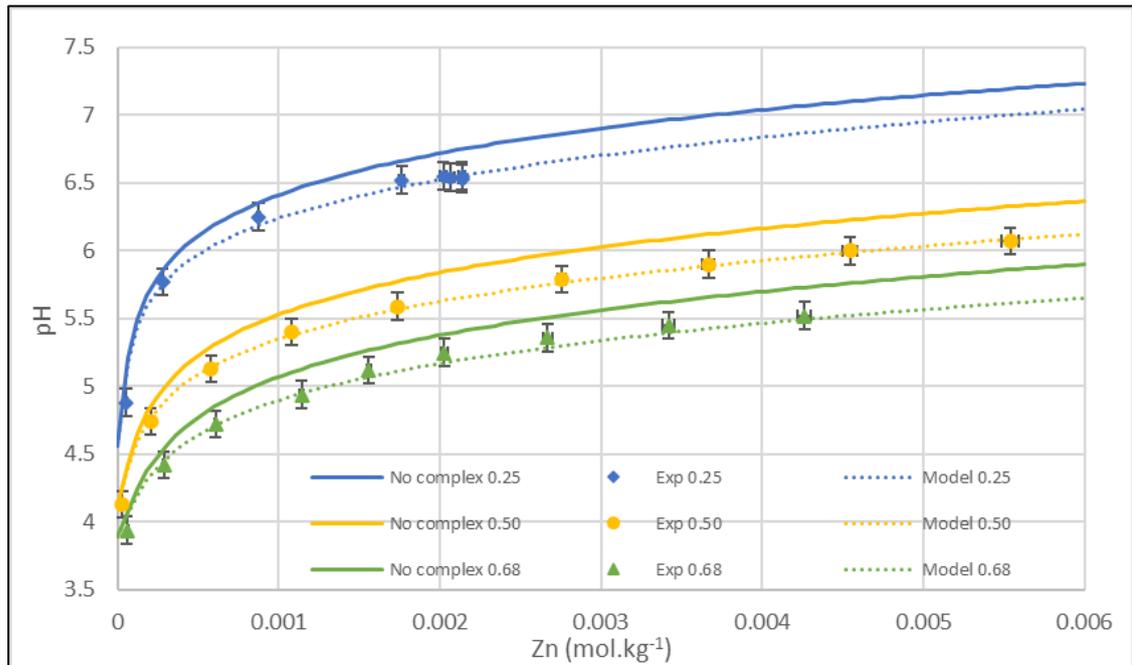


Figure IV-6: pH evolution as a function of zinc addition in the solution at 50°C and 0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹ of boric acid. Comparison between model and experiment

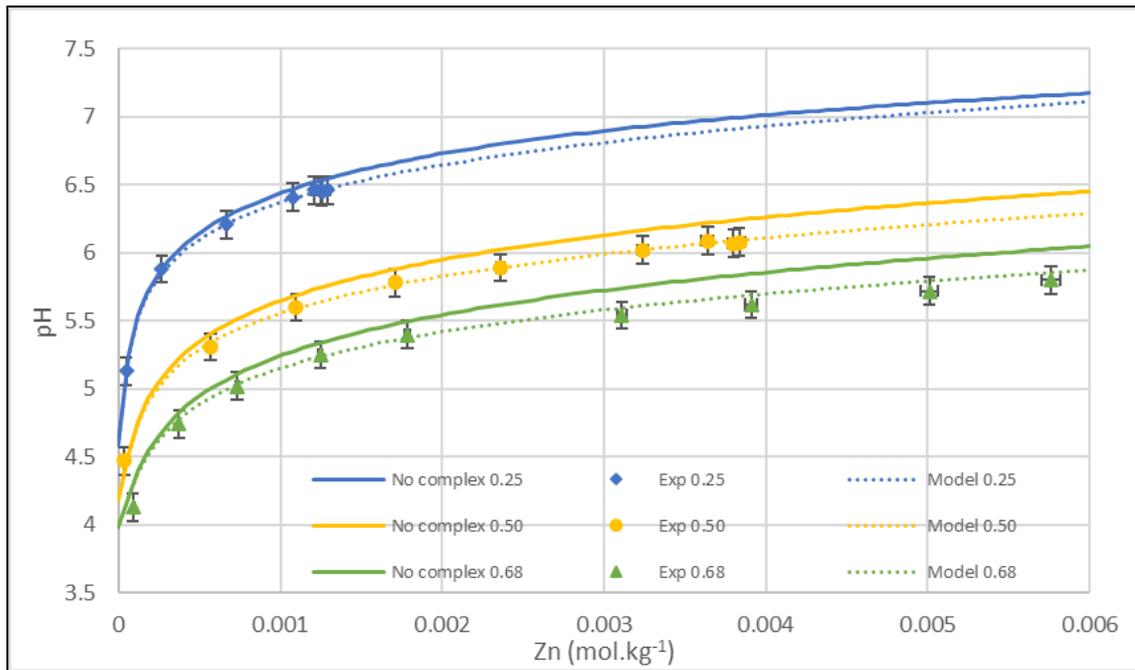
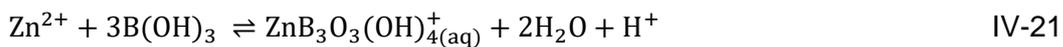


Figure IV-7: pH evolution as a function of zinc addition in the solution at 70°C and 0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹ of boric acid. Comparison between model and experiment

Different structure propositions were modelled to determine the complex formula with the residual errors as presented in Table IV-5. The two complexes suggested by the literature at 25°C by Shchigol and Van Den Berg provide high residual errors. Such as the neutral triborate-zinc complex, in contrary to the monovalent triborate-zinc complex, suggesting the formation of the monovalent complex as a triborate-zinc (II) according to Eq. IV-21. The formation constant $\log_{10}K_{tbzII}$ was calculated with Eq. IV-22, at each temperature presented in Table IV-6 with the errors corresponding to the residual values obtained during the calculation.



$$K_{tbzII} = \frac{[\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+(\text{aq})] \cdot \gamma_{\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+(\text{aq})} \times [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \times a_w^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}} \times [\text{B}(\text{OH})_3]^3 \cdot \gamma_{\text{B}(\text{OH})_3}^3} \quad \text{IV-22}$$

Table IV-5 : Residual errors for complex formation calculus at 25, 50 and 70 °C.

Complex formula	25°C	50°C	70°C
$\text{ZnB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{aq})$	0.0537	0.360	0.112
$\text{ZnB}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^+(\text{aq})$	0.0891	0.120	0.0483
$\text{Zn}(\text{B}(\text{OH})_4)_4^{2-}$	0.120		
$\text{Zn}(\text{B}(\text{OH})_4)_2$	0.282		

Table IV-6: Formation constant of zinc triborate complex at 25, 50, 70°C determined in this study

Temperature (°C)	25	50	70
$\log_{10}K_{ZnB}$	-4.88 ± 0.09	-4.0 ± 0.1	-4.75 ± 0.05

IV. 2. 1 *Comparison with complexes from the literature*

The experimental results at 25°C were compared to the literature data from Shchigol [35] and Van Den Berg [36] as seen in Figure IV-8. The complexes suggested by those authors were not observed in our experimental work. The absence of the complexes can be explained by the experimental method used and the boron-zinc species consideration. Firstly, Shchigol [35] carried out the dissolution of a synthesized solid zinc borate in a solution with various pH controlled by addition of hydrochloric acid. The temperature and the pH range are close to those used in this work (22°C and pH between 6 and 8). However, the conditions and the pH measurements seem questionable and inaccurate. For instance, the pH scale was not well defined, and the zinc hydroxide complex formation not considered or avoided.

Secondly, Van Den Berg [36] proposed another study by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). pH is controlled by addition of KOH or NH_3 . In our work, the addition of other species was avoided because they can affect the complex reactivity. The temperature is the same as the one used in the experiment described in this paper (25°C), but the pH range is more alkaline (between 8 and 9).

Finally, with the recent Raman study [24], new consideration of complexes formation can be made. The two authors suggested the formation of multiple monoborates linked to one zinc atom (two borates for Van Den Berg and four borates for Shchigol). The formation of complexes with a polyborate is more realistic than with several monoborates.

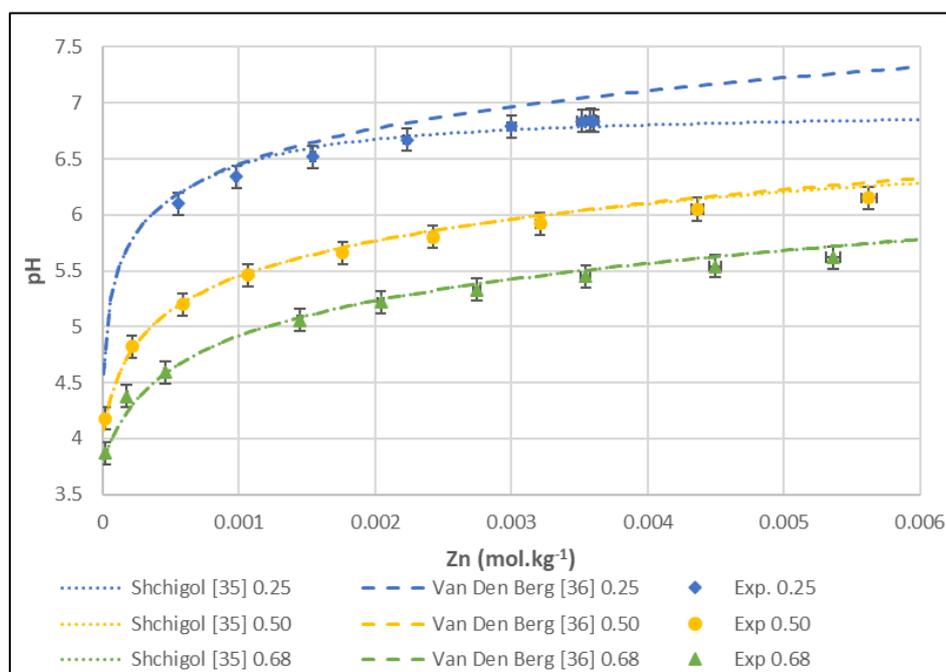


Figure IV-8: Modelling of a solution of boric acid at 0.25 mol.kg⁻¹ at 25°C with the consideration of the formation of a complex according to Van Den Berg and Shchigol.

IV. 2. 2 Temperature effect

In the experimental solution, it is possible to have different complexes formed that affect pH measurement. In this work, we considered the formation of only one complex at a time. The interaction of two or more complexes in the solution cannot be determined with the results presented in this paper. However, the pH range of this study is short enough to promote the formation of only one complex (pH range in the predominance zone of triborate). In addition, the different boron concentrations used in this study provide a better accuracy about the complex formula determined.

The pH measured experimentally is lower than the model's pH without complex. This proves the formation of at least one zinc boron complex in the solution. With the consideration of the formation of one complex only, determined as a triborate-zinc (II), the gap between the measured pH and the model's pH is linked to the complex concentration. A bigger gap between the two curves suggests the presence of a higher concentration of complex in the solution. The curves at 25°C and 70°C provides lower gaps than the curves at 50°C, suggesting the formation of a greater concentration of complexes at 50°C than at the other temperatures. This behaviour was unexpected and different than those in the boron complexes studies available in the literature [10] (with nickel for example). Indeed, we observed a maximum of complex formation at 50 °C in the temperature range studied. This evolution seems to be linked to the speciation of polyborate. The triborate is more important at 50°C than at 70°C according to our model between pH 6 and 11, and the tetraborate becomes more present at 70°C. This speciation suggests a decrease of the triborate complex formation at 70°C explaining the unexpected evolution. The equation of the zinc boron complex formation is an isocoulombic reaction. However, the evolution of the complex formation constant as a function of $1/T$ is not linear, proving the importance of a study at other temperatures to determine an equation for the formation constant as a function of temperature in a higher range, including the primary circuit condition.

In addition to this behaviour as function of temperature, we observed an evolution of the gaps as a function of the boron concentration different for the three temperatures. At 25°C, the gaps seem to be equal at the three boron concentrations whereas at 50 and 70°C, the gaps are more important with a higher boron concentration. First, the boron speciation diagrams show that the triborate is more important in the experimental pH range, at 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹ of boric acid than at 0.25 mol.kg⁻¹. More ligands in the solution will favour the complex formation, explaining this observation. Then, this effect seems to be more observable at higher temperature. This may be due to the pH evolution. Indeed, at 0.25 mol.kg⁻¹ of boric acid, pH decreases slowly with temperature whereas at the two other concentrations, it increases. The concentration of triborate is the most important in the solution near pH 8. This means that an increase of the pH will provide more triborate in the solution and so favour the formation of the triborate-zinc (II) complex.

Moreover, in the literature, with the study of nickel boron complexes [10], the behaviour of the formation constant as a function of temperature seems to be linear, as shown in Table IV-1. The differences observed in comparison to that article are associated to the boron speciation. Indeed, the study was performed at three temperatures but only one boric acid concentration. And so, the boron speciation used in the nickel boron article [10] is from the literature [21] without modification from Raman studies speciation [24]. In this paper, the boron speciation is recalculated and can provide differences in the results and in the evolution of the

complexes formation as a function of temperature. Furthermore, a better experimental study of boron speciation will provide a better formation constant for the polyborates calculated by our model. Indeed, the mono and the triborate are well defined in the model whereas the di and the pentaborate have more important calculating errors. The consideration of all the polyborates is important to well represent the boron solution and so improve the complex formation constant determination.

V. Conclusion

Formation constants for the polyborates were determined at 25, 50 and 100°C from the data presented in the literature. Boron speciation diagrams were made with these calculated formation constants. These diagrams clearly indicated the necessity to consider all the polyborates in the solution to provide an accurate boron solution model. With a comparison with the modelled solution without Zn-B complexes, the electrochemical experiment, in particular the change in measured pH, suggests the formation of a complex at three temperatures (25, 50 and 70°C) and three boric acid concentrations (0.25, 0.50 and 0.68 mol.kg⁻¹). Finally, PhreeqC and R calculations were used to determine the formula of the complex formed, using a best-fit criterion and the corresponding formation constants of polyborates at the temperatures of interest.

The behaviour of the formation of complexes as a function of temperature in this work is different from the evolution observed in the literature. The formation of polyborates depends on the conditions, like temperature for example, which is a significant parameter in the complex formation. We showed that the complex formation as a function of the temperature is not linear between 25 and 70 °C, due to the variation of triborate formation depending on temperature. A study at other temperatures would provide additional data to determine the evolution of formation of complexes as a function of temperature. Moreover, the conditions of a primary circuit of a PWR are at higher temperature but also lower boric acid concentration. Experiments at conditions closer to the PWR could allow improving the knowledge about the effect of the zinc injection in the primary circuit chemistry.

Bibliography

1. Laghoutaris, P.: Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression: apport à la compréhension des mécanismes. Thèse Éc. Natl. Supér. Mines Paris. 223 (2009)
2. Barale, M.: Study of colloidal particles behaviour in the PWR primary circuit conditions. Thèse Univ. Paris 6. (2006)
3. Betova, I., Bojinov, M., Kinnunen, P., Saario, T.: Zn injection in Pressurized Water Reactors – laboratory tests, field experience and modelling. Tech. Res. Cent. Finl. (2011)
4. Philippot, B., Alos-Ramos, O., Bretelle, J.-L., Panait, C., Boccanfuso, M., Monchy-Leroy, C., Khattout, F.: 15 year experience of zinc injection at EDF. 21st Int. Conf. Water Chem. Nucl. React. Syst. (2018)
5. Kharitonova, N.L., Tyapkov, V.F.: An Analysis of the Behavior of Zinc Compounds in the Primary Coolant Circuit at a Nuclear Power Station with VVER Power Reactors. Therm. Eng. 65, 846–853 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0040601518110034>
6. Henshaw, J., Gibson, C., McGurk, J., Dickinson, S., Hussey, D.: Zinc Chemistry in PWR Fuel Crud. 20th NPC Int. Conf. 13 (2016)
7. Hur, D.H., Kim, K.-S., Shim, H.-S., Choi, J., Song, K.M.: Behavior of Zinc Incorporation into Fuel Deposits in Borated and Lithiated Water with Dissolved Zinc. Materials. (2020)
8. Bénézeth, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J.: Overcoming Solubility Limitations to Zinc Addition in Pressurized Water Reactors. EPRI - Tech. Rep. 1003156, (2001)
9. Gorman, J.: Overview Report on Zinc Addition in Pressurized Water Reactors. EPRI - Tech. Rep. 1009568, 108 (2004)
10. Graff, A., Barrez, E., Baranek, P., Bachet, M., Bénézeth, P.: Complexation of Nickel Ions by Boric Acid or (Poly)borates. J. Solut. Chem. 46, 25–43 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0555-x>
11. Stutzmann, A., Leclercq, S., Mansour, C.: Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises. Tech. Ing. (2015)
12. Bassett, R.L.: A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes, and polyanions in aqueous solution at 298.15 K and 1 bar. Geochim. Cosmochim. Acta. 44, 1151–1160 (1980). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90069-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90069-1)
13. Manov, G.G., DeLollis, N.J., Acree, S.F.: Ionization constant of boric acid and the pH of certain borax-chloride buffer solutions from 0 degrees to 60 degrees C. J. Res. Natl. Bur. Stand. 33, 287 (1944). <https://doi.org/10.6028/jres.033.013>
14. Owen, B.B., King, E.J.: The Effect of Sodium Chloride upon the Ionization of Boric Acid at Various Temperatures. J. Am. Chem. Soc. 65, 1612–1620 (1943). <https://doi.org/10.1021/ja01248a046>

15. Wofford, W.T., Gloyna, E.F., Johnston, K.P.: Boric Acid Equilibria in Near-Critical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2045–2051 (1998). <https://doi.org/10.1021/ie9707634>
16. Momii, R.K., Nachtrieb, N.H.: Nuclear magnetic resonance study of borate- polyborate equilibria in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 6, 1189–1192 (1967). <https://doi.org/10.1021/ic50052a026>
17. Miao, J.T., Fang, C.H., Fang, Y., Zhu, F.Y., Liu, H.Y., Zhou, Y.Q., Ge, H.W., Sun, P.C., Zhao, X.C.: Investigation on species distribution and EXAFS structure of aqueous rubidium pentaborate solutions. *J. Mol. Struct.* 1109, 67–73 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.081>
18. Schott, J., Kretzschmar, J., Acker, M., Eidner, S., Kumke, M.U., Drobot, B., Barkleit, A., Taut, S., Brendler, V., Stumpf, T.: Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution. *Dalton Trans.* 43, 11516–11528 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4DT00843J>
19. Mesmer, R.E., Baes, C.F., Sweeton, F.H.: Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria. *Inorg. Chem.* 11, 537–543 (1972). <https://doi.org/10.1021/ic50109a023>
20. Ingri, N.: Equilibrium Studies of Polyanions. *Acta Chem. Scand.* 17, (1963)
21. Palmer, D.A., Bénézeth, P., Wesolowski, D.J.: Boric acid hydrolysis : A new look at the available data. *Powerpl. Chem.* 2, 261–264 (2000)
22. Ferguson, J.P., Arcis, H., Tremaine, P.R.: Thermodynamics of Polyborates under Hydrothermal Conditions: Formation Constants and Limiting Conductivities of Triborate and Diborate. *J. Chem. Eng. Data.* 64, 4430–4443 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00496>
23. Arcis, H., Ferguson, J.P., Applegarth, L.M.S.G.A., Zimmerman, G.H., Tremaine, P.R.: Ionization of boric acid in water from 298K to 623K by AC conductivity and Raman spectroscopy. *J. Chem. Thermodyn.* 106, 187–198 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.007>
24. Applegarth, L.M.S.G.A., Pye, C.C., Cox, J.S., Tremaine, P.R.: Raman Spectroscopic and ab Initio Investigation of Aqueous Boric Acid, Borate, and Polyborate Speciation from 25 to 80 °C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13983–13996 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03316>
25. Sasidharanpillai, S., Arcis, H., Trevani, L., Tremaine, P.R.: Triborate Formation Constants and Polyborate Speciation under Hydrothermal Conditions by Raman Spectroscopy using a Titanium/Sapphire Flow Cell. *J. Phys. Chem. B.* (2019)
26. Zhou, Y., Fang, C., Fang, Y., Zhu, F.: Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 83, 82–87 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.081>
27. Kolthoff, I.M., Kameda, Tohru.: The hydrolysis of zinc sulfate solutions, solubility product of hydrous zinc oxide and the composition of the latter precipitated from zinc sulfate solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 832–842 (1931). <https://doi.org/10.1021/ja01354a003>

28. Wesolowski, D.J., Bénézeth, P., Palmer, D.A.: ZnO Solubility and Zn²⁺ Complexation by Chloride and Sulfate in Acidic Solutions to 290°C with In-Situ pH Measurement. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 971–984 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00039-8)
29. Bénézeth, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., Xiao, C.: New Measurements of the Solubility of Zinc Oxide from 150 to 350°C. *J. Solut. Chem.* 27 (2002)
30. Khodakovskiy, I.L., Yelkin, A.: Measurement of the solubility of zincite in aqueous NaOH at 100, 150, and 200°C. *Geokhimiya.* 10, 1490–1498 (1975)
31. Ziemniak, S.E., Jones, M.E., Combs, K.E.S.: Zinc(II) oxide solubility and phase behavior in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. *Journal Solut. Chem.* 21, 24 (1992)
32. Shock, E.L., Sassani, D.C., Willis, M., Sverjensky, D.A.: Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 907–950 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00339-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0)
33. Bénézeth, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J.: The solubility of zinc oxide in 0.03 m NaTr as a function of temperature, with in situ pH measurement. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 1571–1586 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00109-X)
34. Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A.-K., Sjöberg, S., Wanner, H.: Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 85, 2249–2311 (2013). <https://doi.org/10.1351/pac-rep-13-06-03>
35. Shchigol, B.M.: Some properties of zinc and cadmium borates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 4, (1959)
36. Van Den Berg, C.M.G.: Speciation of boron with Cu²⁺ Zn²⁺ Cd²⁺ and Pb²⁺ in 0.7 M KNO₃ and sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 2613–2617 (1984)
37. Van Der Lee, J.: *Thermodynamic and Mathematical Concepts of Chess*, (1998)

Chapitre 5 : Conclusion **et perspectives**

Dans les réacteurs à eau sous pression (REP), la chimie du fluide est étudiée afin de d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages du circuit primaire, via la compréhension des phénomènes physico-chimique pouvant y intervenir. L'objectif est de fournir des données thermodynamiques et cinétiques permettant de mieux comprendre les mécanismes de solubilité et de complexation des produits de corrosion (tels que le nickel) et du zinc injecté, dans les conditions du circuit primaire (300°C, pH aux alentours de 7). Pour ce faire, des mesures expérimentales sont nécessaires, permettant d'étudier la réactivité des différents éléments dans l'ensemble des conditions thermiques et chimiques du circuit primaire, via l'amélioration et la complétion de bases de données utilisées dans les codes de calcul dédiés à l'étude du circuit primaire (MULTEQ ou Oscar par exemple).

Dans la continuité des études menées par Alexandre Bellefleur (2012) et Anaïs Graff (2016), l'objectif de cette thèse était double. D'une part il s'agissait de mesurer la solubilité de l'oxyde de nickel dans des conditions proches du circuit primaire (300°C, 150 bar, pH = 7,4). Et d'autre part de déterminer la formation de complexes entre le bore, élément utilisé sous forme d'acide dans le circuit primaire pour sa capacité neutrophage, et le zinc, élément ajouté sous forme d'acétate afin de limiter les effets de la corrosion des alliages.

Ce chapitre est une conclusion générale reprenant succinctement les problématiques spécifiques relatives à ces deux études et présente les résultats obtenus ainsi que des perspectives d'études complémentaires.

I. Étude de la solubilité de l'oxyde de nickel

Le nickel est présent dans les alliages constitutifs du circuit primaire, qui subissent une lente corrosion généralisée dont sont issus des produits de corrosion, pouvant s'activer sous flux neutronique et ainsi être responsables d'un important débit de dose dans certaines parties du circuit. La solubilité de l'oxyde de nickel est donc étudiée afin de mieux comprendre les phénomènes de transport de cet élément chimique par dissolution/précipitation dans le circuit primaire.

Différents auteurs (Tremaine et al. 1980; Ziemniak et al. 1989; Shock et al. 1997; Palmer et al. 2002, 2004; You et al. 2014, 2015) ont mesuré la solubilité de l'oxyde de nickel (NiO) à haute température, à l'aide de réacteurs à écoulement piston de caractéristiques variées. Les concentrations mesurées montrent une grande dispersion au sein d'une même étude, pouvant aller jusqu'à un ou deux ordres de grandeurs. Cette diversité provient de la difficulté de mesure de la faible solubilité du NiO, particulièrement à 300 °C et à pH proche de 7, condition proche de celle du circuit primaire. Le but de cette thèse était de déterminer les raisons des divergences des résultats antérieurs et d'apporter des données supplémentaires notamment en utilisant un dispositif expérimental, permettant de limiter les effets de la corrosion des métaux et alliages utilisés. Pour ce faire, Bellefleur (2012) a mis en place une boucle d'essai, la boucle SolO (**S**olubilité des **O**xydes).

Dans un premier temps, une solution a été cherchée au problème récurrent de l'installation SolO : la filtration à chaud par un fritté en platine permettant de séparer l'oxyde étudié de la phase mobile. L'étude d'intercomparaison entre les données de la littérature et les essais réalisés lors de cette thèse, a montré la difficulté de l'obtention de résultats stables et

précis. Les résultats obtenus avec la boucle SolO mettent en évidence divers effets pouvant influencer la concentration en nickel dissous obtenue, tels que la stabilité de la pression, et le débit de circulation dans le réacteur. Nos résultats, obtenus à divers débits, que cela soit volontaire ou fortuit (bulle dans la pompe de circulation), la température et la composition de la solution affluente étant constantes, montrent une concentration en nickel dissous apparemment sensible au débit. Elle était plus importante à $0,1 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ qu'à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ lors des premiers essais, alors que le deuxième essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ montre une dissolution plus importante du nickel sans lien apparent avec le débit. De nombreux phénomènes peuvent engendrer un surplus de nickel dissous ou bien une sous-estimation de la solubilisation du NiO (comme le passage de particules de nickel au travers du fritté ou une modification imprévue du débit de solution). Les deuxièmes essais à $0,1$ et $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, au cours desquels la pompe de circulation s'est désamorcée, montrent aussi que la variation du débit a un effet important sur la concentration en nickel dissous. La boucle SolO s'avère cependant fournir des données faiblement dispersées par rapports aux études antérieures, mais seulement sur des séquences courtes. Ainsi, lors du premier essai à $0,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, une hausse progressive, puis un retour à la valeur initiale de la concentration en nickel dans les échantillons, a été constatée et attribuée à un passage intermittent de particules d'oxyde de nickel au travers du fritté sensé les retenir. Malgré d'importants efforts, décrits dans le Chapitre 3, afin d'améliorer cette partie cruciale de la boucle SolO, les résultats obtenus ne sont pas suffisamment solides pour confirmer ou infirmer les études antérieures. Cependant, le fait d'obtenir des résultats plus ou moins dispersés en fonction du mode de régulation de la pression pointe vers un aspect qui mérite d'être approfondi.

Une erreur de manipulation a entraîné une avarie sur la boucle SolO au niveau du fritté filtrant la poudre, empêchant la réalisation d'un programme expérimental plus étendu. La réparation de l'obturateur pourra être réalisée selon les moyens présentés ici pour la remise en route de la boucle. Ainsi, le dispositif expérimental SolO pourrait de nouveau fournir des résultats sur la solubilité des oxydes présents dans le circuit primaire, pouvant confirmer ou infirmer les données présentées, et donc améliorer la compréhension du fluide primaire au cours du fonctionnement d'un REP.

II. Formation de complexes de bore-zinc

Le bore est utilisé à des concentrations pouvant être élevées dans le circuit primaire pour sa capacité neutrophage. Cependant, il est possible qu'il interagisse faiblement avec les autres espèces présentes dans le circuit, telles que les produits de corrosion ou le zinc injecté. En effet, comme vu dans le Chapitre 2, la formation de complexes entre le bore et un métal a déjà été observée (Bassett 1980; Graff et al. 2017). La réduction des transferts de matière (produits de corrosion, produits de conditionnement, impuretés) dans le circuit primaire d'un REP passe par la compréhension fine des phénomènes physico-chimique les impliquant. La chimie en solution du fluide primaire comporte de nombreuses interactions entre les différents éléments solubilisés dans le fluide. Parmi ces interactions possibles, l'étude de celles impliquant le zinc et le bore s'avérait nécessaire, que nous avons réalisée expérimentalement à basses températures (Chapitre 4).

Il a été cependant essentiel au préalable de bien comprendre et modéliser la spéciation du bore. Comme discuté dans le Chapitre 2, la spéciation du bore est un sujet d'étude encore actif aujourd'hui (Ingri 1963; Mesmer et al. 1972; Palmer et al. 2000; Applegarth et al. 2017; Arcis et al. 2017; Ferguson et al. 2019; Sasidharanpillai et al. 2019). De plus, l'étude des complexes de bore-zinc dans la littérature (Shchigol 1959; Van Den Berg 1984) ne tient pas compte des observations réalisées récemment notamment sur la formations des polyborates qui seront, dans les conditions de cette étude, les espèces prédominantes en solution.

La spéciation des polyborates a été déterminée à partir des données expérimentales de Mesmer et al. (1972) et Ingri (1963) obtenues par potentiométrie, ainsi que les observation spectroscopique d'Applegarth et al. (2017). Les constantes de formation ont été calculées pour des températures inférieures à 100°C et pour les composés suivants : $B(OH)_4^-$; $B_2O(OH)_5^-$; $B_3O_3(OH)_4^-$; $B_4O_5(OH)_4^{2-}$; $B_5O_6(OH)_4^-$. La prise en compte de ces composés s'est avérée essentielle à la modélisation utilisée pour la détermination de la formation d'un complexe de bore-zinc. En effet, même en faible quantité, les polyborates ont un effet non négligeable sur le pH de la solution.

La formation du complexe de bore-zinc a été étudiée via une solution d'acide borique de concentration connue placée dans un réacteur thermostaté. Au cours du temps, du zinc est ajouté par la dissolution galvanostatique de zinc métallique, permettant ainsi d'éviter la présence de contre ion pouvant agir sur les phénomènes de complexation. La concentration en zinc est mesurée par ICP-MS au cours du temps, tout comme le pH de la solution. En effet, la formation de complexes provoque indirectement la libération de protons modifiant le pH. Ainsi la modélisation permet d'observer une différence entre la courbe du pH mesuré expérimentalement en fonction de la concentration totale en zinc et le pH calculé par le modèle lorsque la formation de complexes Zn-B est exclue. Ces essais ont été réalisés à trois températures (25, 50 et 70°C) ainsi qu'à trois concentrations en acide borique (0,25, 0,50 et 0,68 mol.kg⁻¹) permettant d'en déduire les constantes de formation ($\log K_{tbzII}$) : -4.88 ± 0.09 ; -4.0 ± 0.1 ; et -4.75 ± 0.05 , respectivement à 25, 50 et 70°C et pour la réaction : $Zn^{2+} + 3B(OH)_3 \rightleftharpoons ZnB_3O_3(OH)_4^+_{(aq)} + 2H_2O + H^+$.

La constante de formation du complexe proposée est donc liée à l'écart de pH observé entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée. Nous observons que l'écart est maximal proche d'une température de 50°C. De plus, les résultats ont montré que la dépendance avec la concentration en bore est plus importante à haute température (50 et 70 °C) qu'à 25 °C. Ces effets sont liés à la variation de la constante d'équilibre de formation du complexe avec la température, mais aussi à l'évolution de la spéciation du bore et en particulier la formation de triborate. Généralement, les réactions isocoulombiques comme celle présentée dans l'équation ci-dessus, sont caractérisées par une faible déviation de l'équation de Vant'Hoff. Cependant, l'évolution de nos résultats de $\log_{10} K_{tbzII}$ n'est pas proportionnelle à l'inverse de la température. Ainsi, l'extrapolation des résultats hors de la plage de températures étudiées doit être réalisée avec précaution.

De plus ce complexe est en désaccord avec les propositions de la littérature (Shchigol 1959; Van Den Berg 1984) qui proposent une formation de complexes de plusieurs monoborates avec le zinc. Ces résultats permettent donc de proposer la formation d'un complexe de bore-zinc en solution selon la spéciation des polyborates observées dans la littérature. Les conditions du circuit primaire (haute température, concentration en acide borique plus faible, présence d'autres espèces) peuvent influencer la formation des complexes

de bore-zinc. Il est donc nécessaire d'étudier ces complexes à plus haute température afin de mieux comprendre la chimie du fluide primaire. De plus, cette étude a montré l'importance de la spéciation du bore en solution dans la modélisation des interactions des éléments présents dans le circuit primaire.

III. Perspectives globales

Cette thèse a montré la spécificité des conditions du circuit primaire dans la détermination de la réactivité des éléments en solution, notamment les interactions avec l'acide borique. La spéciation précise du bore en solution dans les conditions du circuit primaire (haute température et pression, interactions avec les composés présents) permettrait d'améliorer les modélisations du fluide primaire, la compréhension fine des mécanismes de transfert de matière ainsi que l'estimation du risque de formation de composés délétères. La boucle SoIO présente un avantage dans la reproduction des conditions du circuit primaire, malgré un besoin d'amélioration du fritté séparant la poudre de la solution.

Les expériences futures pourront finaliser l'étude de l'influence de l'acide borique sur la solubilité des éléments du circuit primaire tels que le nickel via la boucle SoIO, en prenant en compte la formation de complexes en solution. De plus, les phénomènes de complexation du zinc par le bore pourront être étudiés dans des conditions de haute température et pression correspondant au circuit primaire. D'autre part, d'autres composés pourront être étudiés par la suite. En effet, la précipitation d'oxyde de zinc et de silicate de zinc dans des parties du circuit (comme les gaines de combustible) a été observée ou prédite par des modèles (Henshaw et al. 2016) dans certaines conditions. L'étude de la solubilité et de la réactivité de ces composés, permettrait une meilleure compréhension des phénomènes de précipitation de ces derniers, mais aussi de les confronter aux données existantes sur l'oxyde de zinc (Bénézech et al. 1999, 2002) et sur le silicate de zinc. Lors des essais de complexation du zinc par le bore, la précipitation de borate de zinc solide a été observée à pH légèrement basique ($\text{pH} > 7$). Cette précipitation peut avoir un impact non négligeable sur le comportement du fluide primaire dans certaines conditions (notamment en condition accidentelle où la concentration en zinc peut être plus importante). Ainsi l'étude de sa formation dans des conditions précises (notamment avec des éléments présents dans le fluide primaire tels que les PC ou la lithine) et la détermination de son produit de solubilité pourraient apporter une meilleure estimation du comportement du fluide dans ces conditions.

Bibliographie

- Applegarth, Lucas M. S. G. A., Cory C. Pye, Jenny S. Cox, et Peter R. Tremaine. 2017. « Raman Spectroscopic and Ab Initio Investigation of Aqueous Boric Acid, Borate, and Polyborate Speciation from 25 to 80 °C ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 56: p 13983-96.
- Arcis, H., J. P. Ferguson, L. M. S. G. A. Applegarth, G. H. Zimmerman, et P. R. Tremaine. 2017. « Ionization of Boric Acid in Water from 298K to 623K by AC Conductivity and Raman Spectroscopy ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* vol 106: p 187-98.
- ASN. 2021. « Rapport de l'ASN sur l'état de sûreté nucléaire et de la radioprotection en France en 2021 ». <https://www.asn.fr/>.
- Ata, Osman Nuri, Enes Şayan, et Bengül Engin. 2011. « Optimization and modeling of zinc borate ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) production with the reaction of boric acid and zinc oxide ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* vol 17: p 493-97.
- Bachet, Martin. 2008. « Solubilité des produits de corrosion dans les conditions de mise à l'arrêt et de démarrage des centrales REP ». *Document EDF R&D H/T29/2007/02237/FR*.
- Baes, C. F., et R. E. Mesmer. 1977. « The Hydrolysis of Cations ». *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* vol 81: p 245-46.
- Barale, Morgan. 2006. « Study of colloidal particles behaviour in the PWR primary circuit conditions ». *Thèse, Université de Paris 6*.
- Barrez, Etienne, et Philippe Baranek. 2015. « Etude ab initio de la complexation du zinc et du nickel avec différents (poly-) borates dans les conditions du circuit primaire. » *Document EDF R&D H/T28/2015/05593/FR* p 74.
- Bassett, R. L. 1980. « A Critical Evaluation of the Thermodynamic Data for Boron Ions, Ion Pairs, Complexes, and Polyanions in Aqueous Solution at 298.15 K and 1 Bar ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 44(8): p 1151-60.
- Bellefleur, Alexandre. 2012. « Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP) ». *Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*.
- Bénézeth, P., Donald A. Palmer, et D. J. Wesolowski. 2001. « Overcoming Solubility Limitations to Zinc Addition in Pressurized Water Reactors ». *EPRI - Technical Report* vol 1003156.
- Bénézeth, Pascale, Donald A. Palmer, et David J. Wesolowski. 1999. « The Solubility of Zinc Oxide in 0.03 m NaTr as a Function of Temperature, with in Situ PH Measurement ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 63: p 1571-86.
- Bénézeth, Pascale, Donald A. Palmer, David J. Wesolowski, et Caibin Xiao. 2002. « New Measurements of the Solubility of Zinc Oxide from 150 to 350°C ». *Journal of Solution Chemistry* p 27.

- Beslu, Pierre. 2014. *Corrosion des circuits primaires dans les réacteurs à eau sous pression analyse historique*. EDP Sciences.
- Betova, Iva, Martin Bojinov, Petri Kinnunen, et Timo Saario. 2011. « Zn injection in Pressurized Water Reactors – laboratory tests, field experience and modelling ». *Technical Research Centre of Finland*.
- Carette, F., L. Guinard, et B. Pieraggi. 2008. « Modeling of corrosion product release from steam generator tubes in primary water ». *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, VGB. Berlin*.
- Cattant, François. 2008. « Epaisseur et composition des oxydes prélevés en surface interne des tubes de générateur de vapeur - Nouvelle synthèse des données acquises entre 1985 et 1990. » *EDF R&D - H-T20-2007-03096-FR* p 25.
- Chang, J. B., P. X. Yan, et Q. Yang. 2006. « Formation of borate zinc (ZnB₄O₇) nanotubes ». *Journal of Crystal Growth* vol 286(1): p 184-87.
- Chebbi, M. 2012. « Étude de la solubilité de l'oxyde de nickel dans les conditions d'un réacteur à eau sous pression ».
- Cherpin, Chloe. 2022. « Modeling the Behavior of Colloidal Corrosion Products in the Primary Circuit of Pressurized Water Reactors ». *Thèse, The University of New Brunswick, Canada*.
- Choi, Jin-Soo, Seung-Chul Park, Kyoung-Rok Park, Ho-Yeon Yang, et O.-Bong Yang. 2013. « Effect of Zinc Injection on the Corrosion Products in Nuclear Fuel Assembly ». *Natural Science* vol 05.
- Cui, Yao, Xiaoli Liu, Yumei Tian, Na Ding, et Zichen Wang. 2012. « Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol 414: p 274-80.
- Dacquait, F., C. Andrieu, M. Berger, J. L. Bretelle, et A. Rocher. 2002. « Corrosion product transfer in french PWRs during shutdown ». *SFEN Chimie, Avignon*.
- De la Calle, Inmaculada, Mathieu Menta, et Fabienne Séby. 2016. « Current Trends and Challenges in Sample Preparation for Metallic Nanoparticles Analysis in Daily Products and Environmental Samples: A Review ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* vol 125: p 66-96.
- De Regge, P., K. Dinov, et K. De Ranter. 1988. « Radioactivity and corrosion product concentration during normal operation and revision shut-down of a 900 MW PWR-Doel 3 ». *Japan Atomic Industrial Forum*.
- Elain, Lannick. 2004. « Contribution à l'optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression ». *Thèse, Ecole centrale Paris*.
- Elrod, Jane A., et Dana R. Kester. 1980. « Stability Constants of Iron(III) Borate Complexes ». *Journal of Solution Chemistry* vol 9(11): p 885-94.
- EPRI. 2009. « MULTEQ: Equilibrium of an Electrolytic Solution with Vapor-Liquid Partitioning and Precipitation - The Database ». *EPRI - Technical report*.

- EPRI. 2012. « Pressurized Water Reactor Zinc Application Guidelines ». *EPRI - Technical report* vol 1013420.
- Ferguson, Jane P., Hugues Arcis, et Peter R. Tremaine. 2019. « Thermodynamics of Polyborates under Hydrothermal Conditions: Formation Constants and Limiting Conductivities of Triborate and Diborate ». *Journal of Chemical & Engineering Data* vol 64: p 4430-43.
- Gamsjäger, H., et F. J. Mompean. 2005. « Chemical Thermodynamics of Nickel ». *Elsevier Science & Technology*.
- Gao, Yi-Hong, et Zhi-Hong Liu. 2009. « Synthesis and thermochemistry of two zinc borates, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ and $Zn_3B_{10}O_{18} \cdot 14H_2O$ ». *Thermochimica Acta* vol 484: p 27-31.
- Genin, Jb, T. Jobert, et N. Engler. 2019. « The OSCAR-FP V1.4 Code Simulation of Fission Product and Alpha Emitter Contamination in PWR Circuits ». *CEA - NPC 2018 United-States* p 15.
- Gorman, J. 2004. « Overview Report on Zinc Addition in Pressurized Water Reactors ». *EPRI - Technical Report* vol 1009568: p 108.
- Graff, Anaïs. 2016. « Solubilité et cinétique de réaction de l'oxyde de nickel dans les conditions du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression ». *Thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*.
- Graff, Anais, Etienne Barrez, Philippe Baranek, Martin Bachet, et Pascale Bénézech. 2017. « Complexation of Nickel Ions by Boric Acid or (Poly)Borates ». *Journal of Solution Chemistry* vol 46(1): p 25-43.
- Gressier, Frédéric. 2008. « Étude de la rétention des radionucléides dans les résines échangeuses d'ions des circuits d'une centrale nucléaire à eau sous pression ». *Thèse, École des Mines de Paris*.
- Guinard, L. 1995. « Colloïdes: Point sur les connaissances actuelles en vue d'une application aux phénomènes de transport dans les REP ». *Document EDF R&D, HT-45/95/024/A*.
- Guipponi, Claire. 2009. « Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé ». *Thèse, Université Claude Bernard Lyon-I* p 194.
- Guzonas, D., et D. Webb. 2002. « Adsorption of Boric Acid on Synthetic Fuel Crud Oxides ». *EPRI - Technical report* vol 1003384.
- Hanzawa, Yukiko, Daisuke Hiroishi, Chihiro Matsuura, Kenkichi Ishigure, Masashi Nagao, et Masashi Haginuma. 1997. « Hydrolysis of Zinc Ion and Solubility of Zinc Oxide in High-Temperature Aqueous Systems ». *Nuclear Science and Engineering* vol 127: p 292-99.
- Henshaw, Jim, Chris Gibson, John McGurk, Shirley Dickinson, et Dennis Hussey. 2016. « Zinc Chemistry in PWR Fuel Crud ». *20th NPC International Conference* (31): p 13.
- Huang, Junbo, Xiahe Liu, En-Hou Han, et Xinqiang Wu. 2011. « Influence of Zn on Oxide Films on Alloy 690 in Borated and Lithiated High Temperature Water ». *Corrosion Science* vol 53: p 3254-61.
- Huheey, James, Ellen A. Keiter, et Richard L. Keiter. 1996. *Chimie Inorganique*. De Boeck Supérieur.

- Hur, Do Haeng, Kyeong-Su Kim, Hee-Sang Shim, Jinsoo Choi, et Kyu Min Song. 2020. « Behavior of Zinc Incorporation into Fuel Deposits in Borated and Lithiated Water with Dissolved Zinc ». *Materials*.
- Ingri, N. 1963. « Equilibrium Studies of Polyanions ». *Acta Chemica Scandinavica* vol 17(581-589).
- Jun, Li, Xia Shuping, et Gao Shiyang. 1995. « FT-IR and Raman Spectroscopic Study of Hydrated Borates ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* vol 51: p 519-32.
- Kharitonova, N. L., et V. F. Tyapkov. 2018. « An Analysis of the Behavior of Zinc Compounds in the Primary Coolant Circuit at a Nuclear Power Station with VVER Power Reactors ». *Thermal Engineering* vol 65: p 846-53.
- Khodakovskiy, I. L., et A. Yelkin. 1975. « Measurement of the solubility of zincite in aqueous NaOH at 100, 150, and 200°C ». *Geokhimiya* vol 10: p 1490-98.
- Kipcak, Azmi Seyhun, Nil Acarali, Fatma Tugce Senberber, Meral Yildirim, Seyma Nur Turkmen Koc, Sureyya Aydin Yuksel, Mehmet Burcin Piskin, Emek Moroydor Derun, et Nurcan Tugrul. 2016. « Synthesis of Dehydrated Zinc Borates Using the Solid-State Method: Characterization and Investigation of the Physical Properties ». *Main Group Chemistry* vol 15: p 301-13.
- Kolthoff, I. M., et Tohru. Kameda. 1931. « The Hydrolysis of Zinc Sulfate Solutions, Solubility Product of Hydrated Zinc Oxide and the Composition of the Latter Precipitated from Zinc Sulfate Solutions ». *Journal of the American Chemical Society* vol 53: p 832-42.
- Kubaschewski, O., et C. B. Alcock. 1983. *Mettallurgical thermochemistry*. Pergamon Press.
- Laghoutaris, Pierre. 2009. « Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression: apport à la compréhension des mécanismes ». *Thèse, École nationale supérieure des mines de Paris* p 223.
- Liu, Xiahe, Xinqiang Wu, et En-Hou Han. 2011. « Influence of Zn Injection on Characteristics of Oxide Film on 304 Stainless Steel in Borated and Lithiated High Temperature Water ». *Corrosion Science* vol 53(10): p 3337-45.
- Macdonald, Digby D. 1972. « The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures ». *Atomic Energy of Canada Limited* p 57.
- Manière, Charles, Lise Durand, Geoffroy Chevallier, et Claude Estournès. 2018. « A Spark Plasma Sintering Densification Modeling Approach: From Polymer, Metals to Ceramics ». *Journal of Materials Science* vol 53: p 7869-76.
- Manov, G. G., N. J. DeLollis, et S. F. Acree. 1944. « Ionization Constant of Boric Acid and the PH of Certain Borax-Chloride Buffer Solutions from 0 Degrees to 60 Degrees C ». *Journal of Research of the National Bureau of Standards* vol 33(4): p 287.
- Mansour, Carine. 2007. « Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression ». *Thèse, Université de Paris* 6 p 194.
- Mansour, Carine, et Stéphane Trevin. 2014. « Corrosion-érosion des aciers ferritiques dans les centrales nucléaires ». *Techniques de l'ingénieur* p 20.

- Martin-Cabanais, Bruna. 2010. « Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs ». *Thèse, Université Paris-Sud*.
- Mazenc, Arnaud. 2013. « Caractérisation par ToF-SIMS des couches de passivation des tubes de générateurs de vapeur en Alliage 690 pour l'industrie nucléaire : apport à la compréhension des mécanismes ». *Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI*.
- Mertens, V., G. Plancque, D. Menut, E. Blanchard, et D. You. 2009. « Etude de la solubilité du nickel dans les conditions de fonctionnement nominal d'un REP (T = 290 °C et T = 330 °C à P = 150 bar) ». *CEA - Rapport* p 19.
- Mesmer, R. E., C. F. Baes, et F. H. Sweeton. 1972. « Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibriums ». *Inorganic Chemistry* vol 11: p 537-43.
- Miao, J. T., C. H. Fang, Y. Fang, F. Y. Zhu, H. Y. Liu, Y. Q. Zhou, H. W. Ge, P. C. Sun, et X. C. Zhao. 2016. « Investigation on Species Distribution and EXAFS Structure of Aqueous Rubidium Pentaborate Solutions ». *Journal of Molecular Structure* vol 1109: p 67-73.
- Momii, Robert K., et Norman H. Nachtrieb. 1967. « Nuclear Magnetic Resonance Study of Borate- Polyborate Equilibria in Aqueous Solution ». *Inorganic Chemistry* vol 6: p 1189-92.
- Moss, Tyler, Guoping Cao, et Gary S. Was. 2017. « Oxidation of Alloy 600 and Alloy 690: Experimentally Accelerated Study in Hydrogenated Supercritical Water ». *Metallurgical and Materials Transactions A* vol 48: p 1596-1612.
- Navrotsky, A., et O. J. Kleppa. 1967. « The Thermodynamics of Cation Distributions in Simple Spinels ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* vol 29(11): p 2701-14.
- Nordmann, Francis, et Gérard Legry Pinard. 2000. « Chimie de l'eau et corrosion dans les REP ». *Techniques de l'ingénieur* p 16.
- Oelkers, Eric H., et Jacques Schott. 1999. « Experimental Study of Kyanite Dissolution Rates as a Function of Chemical Affinity and Solution Composition ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 63: p 785-97.
- Owen, Benton Brooks, et Edward J. King. 1943. « The Effect of Sodium Chloride upon the Ionization of Boric Acid at Various Temperatures ». *Journal of the American Chemical Society* vol 65: p 1612-20.
- Palmer, D. A., Y. Zhgenti, P. Bénézech, D. J. Wesolowski, L. M. Anovitz, et N. Kan. 2003. « Adsorption of Ions on Zirconium Oxide Surfaces from Aqueous Solutions at High Temperatures ». *EPRI - Technical Report*.
- Palmer, Donald A., P. Bénézech, D. J. Wesolowski, et L. M. Anovitz. 2002. « Impact of Nickel Oxide Solubility on Pressurized Water Reactor Fuel Deposit Chemistry ». *EPRI - Technical Report*.
- Palmer, Donald A., Pascale Bénézech, et David J. Wesolowski. 2000. « Boric acid hydrolysis : A new look at the available data ». *PowerPlant Chemistry* vol 2: p 261-64.
- Palmer, Donald A., Pascale Bénézech, et David J. Wesolowski. 2004. « Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water ». p 7.

- Palmer, Donald A., Pascale Bénézech, Caibin Xiao, David J. Wesolowski, et Lawrence M. Anovitz. 2011. « Solubility Measurements of Crystalline NiO in Aqueous Solution as a Function of Temperature and PH ». *Journal of Solution Chemistry* vol 40(4): p 680-702.
- Palmer, Donald A., et H. Gamsjäger. 2010. « Solubility measurements of crystalline beta-Ni(OH)₂ in aqueous solution as a function of temperature and pH ». *Journal of coordination chemistry* p 2888-2908.
- Parkhurst, David L. 1995. « User's Guide to PHREEQC, a Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations ». *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227* p 143 p.
- Parsi, A., A. Byers, et R. L. DeVito. 2009. « Surface Analysis of pressurized water Reactor Steam Generator Tubing Specimens: Results of Surface and Microstructural Analysis of Tubes from Diablo Canyon 1, Oconee 2, Seabrook, and Vogtle 1 and 2 PWRs ». *EPRI - Technical report*.
- Philippot, Benoit, Olga Alos-Ramos, Jean-Luc Bretelle, Clara Panait, Marc Boccanfuso, Carole Monchy-Leroy, et Farida Khattout. 2018. « 15 year experience of zinc injection at EDF ». *The 21st International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems*.
- Powell, Kipton J., Paul L. Brown, Robert H. Byrne, Tamás Gajda, Glenn Heffer, Ann-Kathrin Leuz, Staffan Sjöberg, et Hans Wanner. 2013. « Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands. Part 5: The Zn²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ Systems (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* vol 85: p 2249-2311.
- Proust, A., M. Guillodo, M. Barale, S. Perrin, M. Pijolat, K. Wolski, et P. Combrade. 2008. « Determination of the kinetics of oxidation and cation release of Ni base alloys in PWR primary coolant ». *NPC 2008, Berlin, Germany*.
- Rahier, André. 2012. « Constantes des réactions des complexation - Déterminations et applications ». *Techniques de l'ingénieur* vol K-110.
- Rousseau, Jean-Claude. 2015. « Histoire de l'énergie nucléaire ». *Encyclopédie de l'énergie*. Consulté 17 mai 2019 (<https://www.encyclopedie-energie.org/histoire-de-lenergie-nucleaire/>).
- RTE, France. 2022. « Bilan énergétique 2021 ». *RTE France*. Consulté 16 septembre 2022.
- Salentine, Christopher G. 1983. « High-Field Boron-11 NMR of Alkali Borates. Aqueous Polyborate Equilibria ». *Inorganic Chemistry* vol 22: p 3920-24.
- Sasidharanpillai, Swaroop, Hugues Arcis, Liliana Trevani, et Peter R. Tremaine. 2019. « Triborate Formation Constants and Polyborate Speciation under Hydrothermal Conditions by Raman Spectroscopy Using a Titanium/Sapphire Flow Cell ». *The Journal of Physical Chemistry B*.
- Schott, Juliane, Jerome Kretschmar, Margret Acker, Sascha Eidner, Michael U. Kumke, Björn Drobot, Astrid Barkleit, Steffen Taut, Vinzenz Brendler, et Thorsten Stumpf. 2014. « Formation of a Eu(III) Borate Solid Species from a Weak Eu(III) Borate Complex in Aqueous Solution ». *Dalton Trans.* vol 43: p 11516-28.

- Shchigol, B. M. 1959. « Some properties of zinc and cadmium borates ». *Russian journal of inorganic chemistry* vol 4(9).
- Shchigol, M. B. 1961. « Properties of cobalt and nickel borates ». *Russian journal of inorganic chemistry* vol 6: p 1361-66.
- Shi, Xixi, Yong Xiao, Ming Li, Liangjie Yuan, et Jutang Sun. 2008. « Synthesis of an industrially important zinc borate, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, by a rheological phase reaction method ». *Powder Technology* vol 186: p 263-66.
- Shock, Everett L., David C. Sassani, Marc Willis, et Dimitri A. Sverjensky. 1997. « Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 61: p 907-50.
- Souzy, Mathieu, Iker Zuriguel, et Alvaro Marin. 2020. « Transition from Clogging to Continuous Flow in Constricted Particle Suspensions ». *Physical Review E* vol 101: p 060901.
- Strasser, A., H. Schroeder, et K. Sheppard. 1996. « Primary Water Chemistry, Fuel Rod Corrosion, and Crud Deposition in PWRs: A Comparison of European and U.S. Plant Performance ». *EPRI - Technical report*.
- Stutzmann, Agnès, Stéphanie Leclercq, et Carine Mansour. 2015. « Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires REP françaises ». *Techniques de l'ingénieur*.
- Thomas, Jean-Pierre, et Claude Cauquelin. 2002. « Construction des centrales REP - Équipements primaires ». *Techniques de l'ingénieur* (3): p 270.
- Tigeras, Arancha, G. Debec, B. Jeannin, et A. Rocher. 2006. « EDF Zinc Injection: Analysis of Power Reduction Impact on the Chemistry and Radiochemistry parameters ». *International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Jeju, Korea* vol 2.1.
- Tigeras, Arancha, Bernhard Stellwag, Nathalie Engler, J. L. Bretelle, et A. Rocher. 2008. « Understanding the Zinc Behaviour in PWR Primary Coolant. A META Comparison between French and German Experience ». *VGB PowerTech* vol 88(12): p 61-69.
- Tremaine, Peter R., et Jacques C. Leblanc. 1980. « The Solubility of Nickel Oxide and Hydrolysis of Ni^{2+} in Water to 573 K ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* vol 12: p 521-38.
- Tugrul, N., A. S. Kipcak, N. Baran Acarali, E. Moroydor Derun, et S. Piskin. 2013. « Combined Hydrothermal Synthesis of Zinc and Magnesium Borates at 100oC Using ZnO , MgO and H_3BO_3 ». vol 7(9): p 5.
- Van Den Berg, C. M. G. 1984. « Speciation of boron with Cu^{2+} Zn^{2+} Cd^{2+} and Pb^{2+} in 0.7 M KNO_3 and sea-water ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 48: p 2613-17.
- Van der Laan, A., R. Epherre, G. Chevallier, Y. Beynet, A. Weibel, et C. Estournès. 2021. « Fully Coupled Electrothermal and Mechanical Simulation of the Production of Complex Shapes by Spark Plasma Sintering ». *Journal of the European Ceramic Society* vol 41: p 4252-63.

- Wagman, D. D., W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, et R. L. Nuttal. 1982. « The NBS tables of chemical properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* vol 11: p 1-391.
- Wang, Jie, Ai-Qing Zhang, et Zhi-Hong Liu. 2015. « Thermodynamic properties of two zinc borates: $3\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ and $6\text{ZnO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ». *The Journal of Chemical Thermodynamics* vol 82: p 88-92.
- Wang, Peiming, Jerzy J. Kosinski, Malgorzata M. Lencka, Andrzej Anderko, et Ronald D. Springer. 2013. « Thermodynamic Modeling of Boric Acid and Selected Metal Borate Systems ». *Pure and Applied Chemistry* vol 85: p 2117-44.
- Wesolowski, David J., Pascale Bénézech, et Donald A. Palmer. 1998. « ZnO Solubility and Zn^{2+} Complexation by Chloride and Sulfate in Acidic Solutions to 290°C with In-Situ PH Measurement ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol 62: p 971-84.
- Wesolowski, David J., Stephen E. Ziemniak, Lawrence M. Anovitz, Michael L. Machesky, Pascale Bénézech, et Donald A. Palmer. 2004. « Solubility and Surface Adsorption Characteristics of Metal Oxides ». P. 493-595 in *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*. Elsevier.
- Wofford, William T., Earnest F. Gloyna, et Keith P. Johnston. 1998. « Boric Acid Equilibria in Near-Critical and Supercritical Water ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* vol 37(5): p 2045-51.
- Xu, Bingan, Christine Wingate, et Peter Smith. 2009. « The Effect of Surface Area on the Modelling of Quartz Dissolution under Conditions Relevant to the Bayer Process ». *Hydrometallurgy* vol 98: p 108-15.
- You, D. 2004. « Présentation du module de chimie pour pactole : PHREEQC-CEA ». *CEA - Rapport*.
- You, D., A. Gangloff, E. Blanchard, et M. Roy. 2015. « Solubilité et cinétique de dissolution de NiO – mesures sur le dispositif SOZIE – ». *CEA - Rapport* p 27.
- You, D., P. Lovera, V. Mertens, et G. Plancque. 2014. « Cinétique de dissolution de Ni et NiO dans les conditions REP ». *CEA - Rapport*.
- Yu, Min, Salvatore Grasso, Ruth Mckinnon, Theo Saunders, et Michael J. Reece. 2017. « Review of Flash Sintering: Materials, Mechanisms and Modelling ». *Advances in Applied Ceramics* vol 116: p 24-60.
- Zhou, Yongquan, Chunhui Fang, Yan Fang, et Fayan Zhu. 2011. « Polyborates in Aqueous Borate Solution: A Raman and DFT Theory Investigation ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* vol 83: p 82-87.
- Ziemniak, S. E., et M. A. Goyette. 2004. « Nickel(II) Oxide Solubility and Phase Stability in High Temperature Aqueous Solutions ». *Journal of Solution Chemistry* p 25.
- Ziemniak, S. E., P. A. Guilmette, R. A. Turcotte, et H. M. Tunison. 2008. « Oxidative Dissolution of Nickel Metal in Hydrogenated Hydrothermal Solutions ». *Corrosion Science* vol 50: p 449-62.

- Ziemniak, S. E., M. E. Jones, et K. E. S. Combs. 1989. « Solubility and Phase Behavior of Nickel Oxide in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures ». *Journal of Solution Chemistry* vol 18(12): p 1133-52.
- Ziemniak, S. E., M. E. Jones, et K. E. S. Combs. 1992. « Zinc(II) Oxide Solubility and Phase Behavior in Aqueous Sodium Phosphate Solutions at Elevated Temperatures ». *Journal of Solution Chemistry* vol 21: p 24.
- Zuriguel, Iker, Daniel Ricardo Parisi, Raúl Cruz Hidalgo, Celia Lozano, Alvaro Janda, Paula Alejandra Gago, Juan Pablo Peralta, Luis Miguel Ferrer, Luis Ariel Pugnali, Eric Clément, Diego Maza, Ignacio Pagonabarraga, et Angel Garcimartín. 2015. « Clogging Transition of Many-Particle Systems Flowing through Bottlenecks ». *Scientific Reports* vol 4: p 7324.

Annexes

1. Différentes méthodes d'analyses de la solubilité

du NiO reportées dans la littérature

Tableau A-1 Présentation des différents moyens expérimentaux mis en place lors de l'étude de la solubilité du NiO à 300 °C par différents auteurs

	Tremaine et al. (1980)	Ziemniak et al. (1989)	Palmer et al. (2002)	You et al. (2015)
Volume du réacteur	40 cm ³	98 cm ³	41 cm ³	30 cm ³
Matériaux	Titane	Platine	Titane, Platine-Or	Titane
Taille des particules	40 – 200 µm	1.3 – 2.5 mm	~ 10 µm	3 – 40 µm
Contrôle du débit	Pompe à pression constante	Pompe à piston, débit mètre	Pompe HPLC	Débit mètre
Contrôle de la pression	Microvalve	Microvalve	Réservoir de N ₂	Pompe HP
Mesure de [Ni]	Colonne échangeuse d'ion + AAS	Colorimétrie	AAS, AES ou ICP-MS	ICP-MS

2. Boucle Sozie

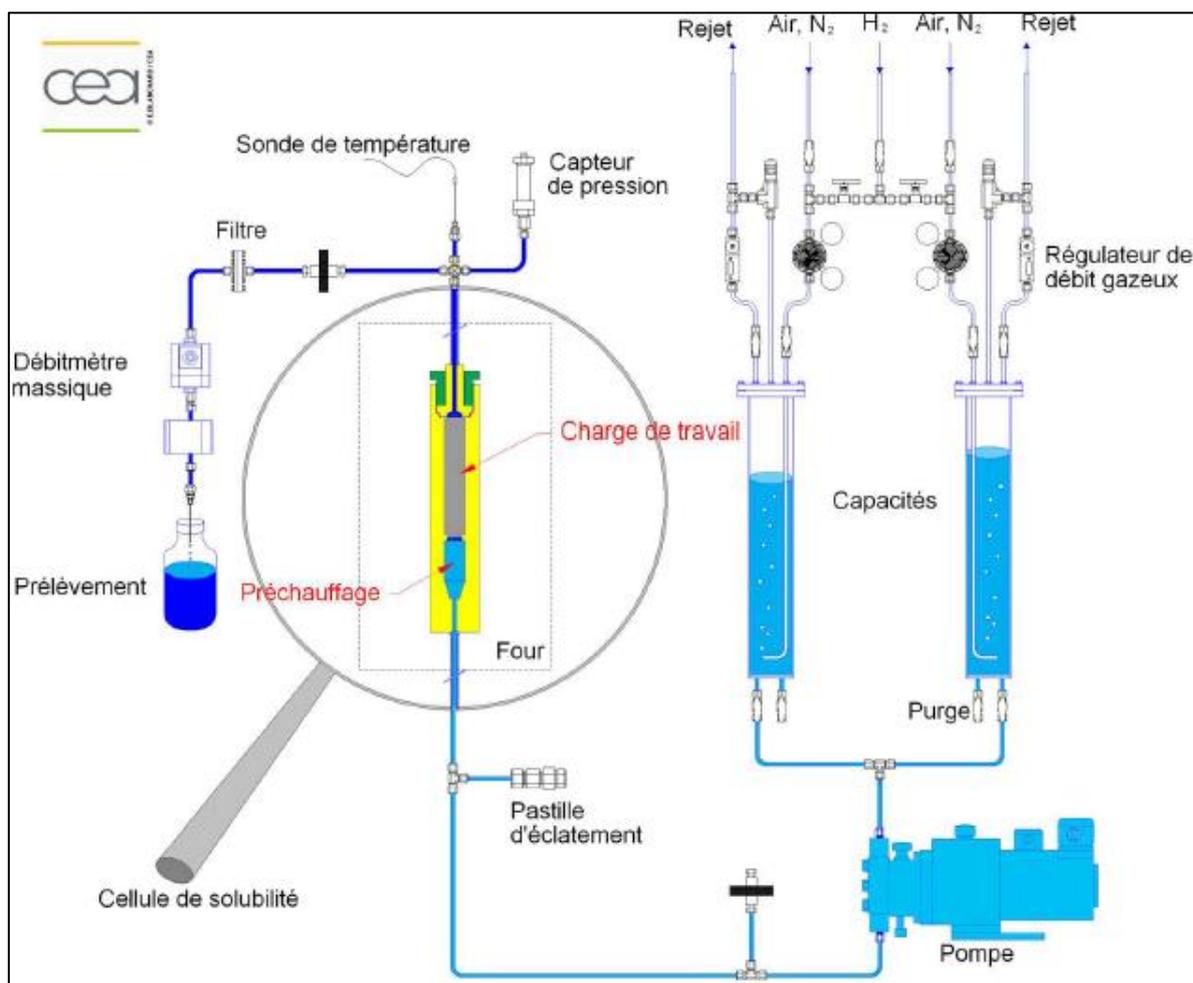


Figure A-1 : Schéma de la boucle Sozie (Mertens et al. 2009)

Cette cellule d'essai est un réacteur ouvert pouvant fonctionner à des températures allant jusqu'à 350 °C et des pressions jusqu'à 170 bar. Elle est formée de deux réservoirs de 8 litres chacun contenant la solution d'analyse. Cette solution est conditionnée sous atmosphère neutre via de l'argon, ou réducteur via du dihydrogène. Ensuite, la solution est envoyée sous pression par une pompe à haute pression dans un réacteur entièrement en titane avec une zone de préchauffage. Le réacteur a une contenance de 30 mL permettant d'accueillir la poudre d'oxyde qui reste séparée du reste de la boucle grâce à deux frittés en titane (bloquant les particules de plus de 1µm de diamètre). En sortie de réacteur, un débitmètre massique permet de contrôler le débit de fuite afin de travailler en dynamique. Ce débitmètre permet aussi la récupération d'échantillons.

Dans le cas d'une concentration en nickel faible, en dessous de la limite de détection de l'appareil d'analyse utilisé, les échantillons sont préconcentrés sur une colonne METROSPEP C4 de 250 mm de longueur et 4 mm de diamètre, composé d'un gel de silice greffé de groupes carboxyliques.

3. Réacteur à circulation ouverte

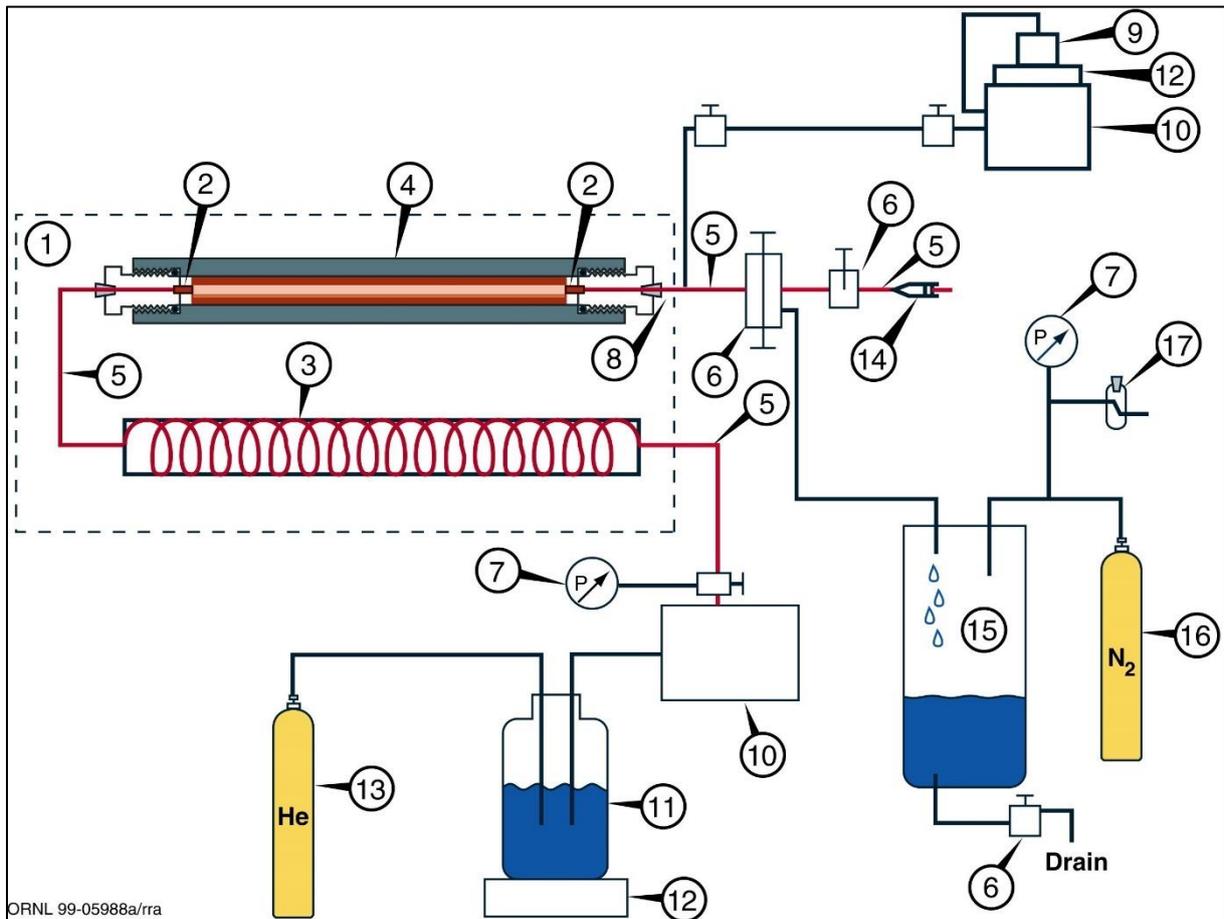


Figure A-2 : Réacteur à circulation ouverte de l'EPRI (Bénézech et al. 2001, 2002)

- | | |
|--|--|
| 1, Cylindre en Aluminium (zone HT) | 11, Réservoir de la solution principale |
| 2, Filtre en Pt/Au | 12, balance |
| 3, Capillaire de préchauffage | 13, Bouteille d'hélium |
| 4, Tube de réaction en Titane | 14, Système de prélèvement |
| 5, Capillaire en Pt/Rh | 15, Réservoir de pressurisation |
| 6, Vanne à pointe en Titane | 16, Bouteille d'azote (414 bar, 6000psi) |
| 7, Capteurs de pression | 17, régulateur de contre-pression |
| 8, Chambre de mélange (Pt/Rh) | |
| 9, Réservoir d'acide nitrique | |
| 10, Pompe de chromatographie (Varian Prostar) avec tête titane | |

Le réacteur utilisé par l'EPRI est une cellule de mesure de solubilité à circulation ouverte (Bénézeth et al. 2002; Wesolowski et al. 2004). Le fluide, positionné dans un réservoir en polypropylène pressurisé à 1,3 bar avec de l'hélium, est envoyé dans la cellule de réaction via une pompe chromatographique Varian ProStar modèle 210 HPLC à tête en titane pouvant atteindre des pressions de 690 bar à des débits entre 0.01 et 10 mL.min⁻¹. Entre le réacteur et les pompes se positionnent à la suite des capillaires en PEEK pour la partie à température ambiante et en platine rhodié pour la partie à haute température. Le fluide est donc préchauffé avant d'atteindre la cellule de réaction à une température entre 200 et 350 °C. Le réacteur est un cylindre en titane d'un volume de 41 mL accueillant la poudre d'oxyde qui rentrera en contact avec le fluide. La résistance à la pression est maintenue par un cylindre en aluminium autour du réacteur. La poudre d'oxyde est séparée du fluide par deux frittés en or et en platine en entrée et en sortie du réacteur. De plus, en sortie à chaud, de l'acide nitrique est ajouté en fonction de la basicité de la solution afin d'éviter la réprécipitation des espèces dissoutes lors du refroidissement de la solution. Le surplus de solution est ensuite récupéré par du goutte à goutte dans un réservoir en acier inoxydable pressurisé au préalable au diazote. Un régulateur de contre pression ajuste la pression en sortie du réservoir. La solution est régulièrement retirée permettant de maintenir un système biphasique. L'échantillonnage se fait à travers un filtre de 0,2µm dans une seringue ou un flacon préalablement pesé.

4. Schéma de la circulation des solutions dans la boucle SolO

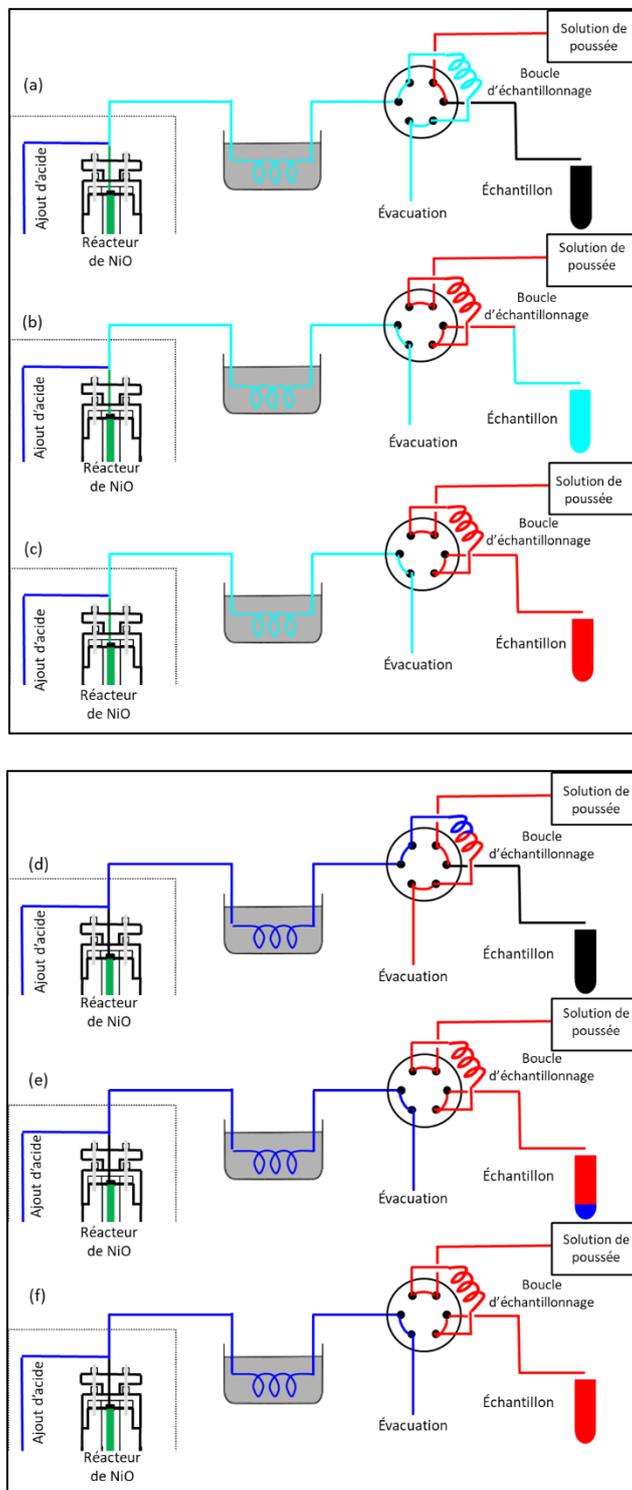


Figure A-3 : Schéma d'une partie de la boucle SolO dans le cas d'un fonctionnement normal (a), (b) et (c) et d'un arrêt de la circulation principale (d), (e) et (f), représentant les trois phases d'échantillonnage : Rinçage de la boucle par la solution d'analyse (a) et (d) ; Récupération de l'échantillon (b) et (e) ; Récupération d'un blanc du système (c) et (f)

La boucle SolO fonctionne via trois étapes majeures présentées en Figure A-3. Une phase de rinçage de la boucle avec la solution à analyser est réalisée avant l'échantillonnage (Schémas (a) et (d)). Lors de cette phase, en fonction du débit, la durée du rinçage est établie afin qu'un volume équivalent à cinq fois la boucle d'échantillonnage passe par cette dernière. L'échantillon est récupéré par une solution de poussée d'acide faiblement concentrée (ou de l'eau MilliQ, suivant les essais) permettant d'envoyer la solution d'analyse présente dans la boucle jusqu'au collecteur de fraction (Schémas (b) et (e)). Dans le cas de la récupération d'un blanc du système, la vanne six voies ne bascule pas d'une position à l'autre et seule la solution de poussée est échantillonnée (Schémas (c) et (f)). En fonctionnement normal, comme présenté dans les schémas (a), (b) et (c), les échantillons correspondent à la solution ayant traversé le réacteur (en vert dans le schéma Figure A-3) avec un ajout d'acide concentré (5% volumique) en sortie du réacteur (en bleu dans le schéma) à un débit dix fois plus faible que le débit de la solution principale. La solution ainsi formée (en cyan dans le schéma) passe par la boucle d'échantillonnage dans le but de la rincer (schéma (a)). Lors de l'échantillonnage, la solution à analyser, correspondant à 10% d'acide concentré et 90% de la solution de NiO dissous, est poussée au travers de la boucle d'échantillonnage par une solution de poussée d'acide faiblement concentrée (en rouge dans le schéma) jusqu'au collecteur de fraction (schéma (b)). Dans le cas où la solution ne circule pas au travers du réacteur, comme présenté dans les schémas (d), (e) et (f), la solution de nickel dissous reste dans le réacteur et seule la solution d'acide concentrée arrive jusqu'à la boucle d'échantillonnage (schéma (d)). Cependant, au vu du débit faible de l'acide (10 fois moins important), la solution d'acide ne peut remplir la boucle d'échantillonnage. La boucle est rincée par la solution de poussée après chaque échantillon. Ainsi l'échantillon récupéré correspond à un mélange de la solution d'acide et de la solution de poussée (schéma (e)). Les blancs du système ne sont pas affectés par l'arrêt de la circulation de la solution principale.

5. Résultats de la boucle SolO

Tableau A-2 : Résultats expérimentaux de solubilité du NiO à 300°C en milieu NaOH obtenus avec la boucle SolO

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
16/12/2021	20:14	22	0.3	0.03	0.65
16/12/2021	23:00	23	0.3	0.03	0.81
17/12/2021	01:47	24	0.3	0.03	0.6
17/12/2021	04:33	25	0.3	0.03	0.62
17/12/2021	07:19	26	0.3	0.03	0.66
17/12/2021	10:06	27	0.3	0.03	0.61
17/12/2021	12:52	28	0.3	0.03	0.69
17/12/2021	15:38	29	0.3	0.03	0.7
17/12/2021	18:24	30	0.3	0.03	0.6
17/12/2021	21:11	31	0.3	0.03	0.6
17/12/2021	23:57	32-blanc	0.3	0.03	0.51
18/12/2021	02:43	33	0.3	0.03	0.56
18/12/2021	05:30	34	0.3	0.03	0.62
18/12/2021	08:16	35	0.3	0.03	0.59
18/12/2021	11:02	36	0.3	0.03	0.58
18/12/2021	13:48	37	0.3	0.03	0.59
18/12/2021	16:35	38	0.3	0.03	0.6
18/12/2021	19:21	39	0.3	0.03	0.59
18/12/2021	22:07	40	0.3	0.03	0.61
19/12/2021	00:54	41	0.3	0.03	0.6
19/12/2021	03:40	42	0.3	0.03	0.59
19/12/2021	06:26	43-blanc	0.3	0.03	0.47

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
19/12/2021	09:13	44	0.3	0.03	0.62
19/12/2021	11:59	45	0.3	0.03	0.65
19/12/2021	14:45	46	0.3	0.03	0.87
19/12/2021	17:31	47	0.3	0.03	0.78
19/12/2021	20:18	48	0.3	0.03	0.82
19/12/2021	23:04	49	0.3	0.03	0.96
20/12/2021	01:50	50	0.3	0.03	0.89
20/12/2021	04:37	51	0.3	0.03	0.85
20/12/2021	07:23	52	0.3	0.03	1.11
20/12/2021	10:09	53	0.3	0.03	1.12
20/12/2021	12:55	54-blanc	0.3	0.03	0.49
20/12/2021	15:42	55	0.3	0.03	1.44
20/12/2021	18:28	56	0.3	0.03	1.72
20/12/2021	21:14	57	0.3	0.03	1.61
21/12/2021	00:01	58	0.3	0.03	1.77
21/12/2021	02:47	59	0.3	0.03	1.98
21/12/2021	05:33	60	0.3	0.03	2.73
21/12/2021	08:19	61	0.3	0.03	3.57
21/12/2021	11:06	62	0.3	0.03	3.52
21/12/2021	13:52	63	0.3	0.03	3.9
21/12/2021	16:38	64	0.3	0.03	4.17
21/12/2021	19:25	65-blanc	0.3	0.03	0.43
21/12/2021	22:11	66	0.3	0.03	0.49
22/12/2021	00:57	67	0.3	0.03	0.47

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
22/12/2021	03:44	68	0.3	0.03	0.5
22/12/2021	06:30	69	0.3	0.03	0.5
22/12/2021	09:16	70	0.3	0.03	0.52
22/12/2021	12:02	71	0.3	0.03	0.49
22/12/2021	14:49	72	0.3	0.03	0.5
22/12/2021	17:35	73	0.3	0.03	0.5
22/12/2021	20:21	74	0.3	0.03	0.48
22/12/2021	23:08	75	0.3	0.03	0.47
23/12/2021	01:54	76-blanc	0.3	0.03	0.43
23/12/2021	04:40	77	0.3	0.03	0.51
23/12/2021	07:26	78	0.3	0.03	0.54
23/12/2021	10:13	79	0.3	0.03	0.53
23/12/2021	12:59	80	0.3	0.03	0.48
11/01/2022	19:42	81	0.1	0.01	2.89
12/01/2022	03:28	82	0.1	0.01	1.02
12/01/2022	11:14	83	0.1	0.01	1.58
12/01/2022	19:01	84	0.1	0.01	0.67
13/01/2022	02:47	85	0.1	0.01	2.72
13/01/2022	10:33	86	0.1	0.01	1.86
13/01/2022	18:19	87	0.1	0.01	3.2
14/01/2022	02:06	88	0.1	0.01	0.49
14/01/2022	09:52	89	0.1	0.01	1.33
14/01/2022	17:38	90	0.1	0.01	1.27
15/01/2022	01:25	91-blanc	0.1	0.01	0.13

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
15/01/2022	09:11	92	0.1	0.01	0.37
15/01/2022	16:57	93	0.1	0.01	3.42
16/01/2022	00:43	94	0.1	0.01	4.61
16/01/2022	08:30	95	0.1	0.01	1.74
16/01/2022	16:16	96	0.1	0.01	2.53
17/01/2022	00:02	97	0.1	0.01	2.57
17/01/2022	07:49	98	0.1	0.01	1.79
17/01/2022	15:35	99	0.1	0.01	1.7
17/01/2022	23:21	100	0.1	0.01	3.07
18/01/2022	07:07	101	0.1	0.01	2.22
18/01/2022	14:54	102-blanc	0.1	0.01	0.11
18/01/2022	22:40	103	0.1	0.01	0.98
19/01/2022	06:26	104	0.1	0.01	2.08
19/01/2022	14:13	105	0.1	0.01	1.77
19/01/2022	21:59	106	0.1	0.01	1.12
20/01/2022	05:45	107	0.1	0.01	1.42
20/01/2022	13:32	108	0.1	0.01	0.33
20/01/2022	21:18	109	0.1	0.01	1.47
21/01/2022	05:04	110	0.1	0.01	2.58
21/01/2022	12:50	111	0.1	0.01	3.56
21/01/2022	20:37	112	0.1	0.01	2.52
22/01/2022	04:23	113-blanc	0.1	0.01	0.1
22/01/2022	12:09	114	0.1	0.01	1.83
22/01/2022	19:56	115	0.1	0.01	2.46

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
23/01/2022	03:42	116	0.1	0.01	2.23
23/01/2022	11:28	117	0.1	0.01	3
23/01/2022	19:14	118	0.1	0.01	2.23
24/01/2022	03:01	119	0.1	0.01	1.67
24/01/2022	10:47	120	0.1	0.01	1.02
24/01/2022	18:33	121	0.1	0.01	2.35
25/01/2022	02:20	122	0.1	0.01	2.78
25/01/2022	10:06	123	0.1	0.01	0.32
25/01/2022	17:52	124-blanc	0.1	0.01	0.11
26/01/2022	01:38	125	0.1	0.01	0.45
26/01/2022	09:25	126	0.1	0.01	3.34
26/01/2022	17:11	127	0.1	0.01	0.27
27/01/2022	00:57	128	0.1	0.01	0.3
27/01/2022	08:44	129	0.1	0.01	2.87
27/01/2022	16:30	130	0.1	0.01	0.36
28/01/2022	00:16	131	0.1	0.01	2.77
28/01/2022	08:03	132	0.1	0.01	2.82
28/01/2022	15:49	133	0.1	0.01	2.01
28/01/2022	23:35	134	0.1	0.01	2.67
29/01/2022	07:21	135-blanc	0.1	0.01	0.13
29/01/2022	15:08	136	0.1	0.01	3.4
29/01/2022	22:54	137	0.1	0.01	1.73
30/01/2022	06:40	138	0.1	0.01	1.7
30/01/2022	14:27	139	0.1	0.01	2.22

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
30/01/2022	22:13	140	0.1	0.01	0.45
16/02/2022	16:11	141	0.1	0.01	1.91
16/02/2022	23:57	142	0.1	0.01	1.97
17/02/2022	07:43	143	0.1	0.01	1.93
17/02/2022	15:30	144	0.1	0.01	2.02
17/02/2022	23:16	145	0.1	0.01	2
18/02/2022	07:02	146-blanc	0.1	0.01	0.18
18/02/2022	14:49	147	0.1	0.01	2.01
18/02/2022	22:35	148	0.1	0.01	1.96
19/02/2022	06:21	149	0.1	0.01	1.83
19/02/2022	14:07	150	0.1	0.01	1.9
19/02/2022	21:54	151	0.1	0.01	1.29
20/02/2022	05:40	152-blanc	0.1	0.01	0.16
20/02/2022	13:26	153	0.1	0.01	3.22
20/02/2022	21:13	154	0.1	0.01	2.05
21/02/2022	04:59	155	0.1	0.01	8.75
21/02/2022	12:45	156	0.1	0.01	2.07
21/02/2022	20:31	157	0.1	0.01	2.12
22/02/2022	04:18	158-blanc	0.1	0.01	0.14
22/02/2022	12:04	159	0.1	0.01	1.87
22/02/2022	19:50	160	0.1	0.01	1.82
25/02/2022	14:50	161	0.3	0.03	4.9
25/02/2022	17:36	162	0.3	0.03	5
25/02/2022	20:22	163	0.3	0.03	4.9

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
25/02/2022	23:09	164	0.3	0.03	5
26/02/2022	01:55	165	0.3	0.03	5.3
26/02/2022	04:41	166	0.3	0.03	5.2
26/02/2022	07:27	167	0.3	0.03	12
26/02/2022	10:14	168	0.3	0.03	12
26/02/2022	13:00	169	0.3	0.03	11
26/02/2022	15:46	170	0.3	0.03	11
26/02/2022	18:33	171-blanc	0.3	0.03	0.08
26/02/2022	21:19	172	0.3	0.03	21
27/02/2022	00:05	173	0.3	0.03	12
27/02/2022	02:51	174	0.3	0.03	10
27/02/2022	05:38	175	0.3	0.03	9
27/02/2022	08:24	176	0.3	0.03	9
27/02/2022	11:10	177	0.3	0.03	8
27/02/2022	13:57	178	0.3	0.03	9
27/02/2022	16:43	179	0.3	0.03	8
27/02/2022	19:29	180	0.3	0.03	8
27/02/2022	22:16	181	0.3	0.03	8
28/02/2022	01:02	182-blanc	0.3	0.03	0.07
28/02/2022	03:48	183	0.3	0.03	8
28/02/2022	06:34	184	0.3	0.03	26
28/02/2022	09:21	185	0.3	0.03	33
28/02/2022	12:07	186	0.3	0.03	4.6
28/02/2022	14:53	187	0.3	0.03	5

Date	Heure : minutes	Numéro d'échantillon	Débit fluide principal (mL.min ⁻¹)	Débit acide (HNO ₃) (mL.min ⁻¹)	[Ni] (ppb)
28/02/2022	17:40	188	0.3	0.03	5.4
28/02/2022	20:26	189	0.3	0.03	6
28/02/2022	23:12	190	0.3	0.03	5.1
01/03/2022	01:58	191	0.3	0.03	5
01/03/2022	04:45	192	0.3	0.03	5
01/03/2022	07:31	193-blanc	0.3	0.03	0.09
01/03/2022	10:17	194	0.3	0.03	8
01/03/2022	13:04	195	0.3	0.03	5.3
01/03/2022	15:50	196	0.3	0.03	5.3
01/03/2022	18:36	197	0.3	0.03	5.2
01/03/2022	21:23	198	0.3	0.03	5.2
02/03/2022	00:09	199	0.3	0.03	5.3
02/03/2022	02:55	200	0.3	0.03	5.3
02/03/2022	05:41	201	0.3	0.03	5.2
02/03/2022	08:28	202	0.3	0.03	17
02/03/2022	11:14	203	0.3	0.03	8
02/03/2022	14:00	204-blanc	0.3	0.03	0.08
02/03/2022	16:47	205	0.3	0.03	5.2
02/03/2022	19:33	206	0.3	0.03	14

6. Prise en compte des coefficients d'activité

Le paramètre Z, utilisé dans le calcul des constantes de formation des polyborates à partir des quotients de formation, provient de l'étude de Palmer et al. (2000), prenant en compte les coefficients d'activité des éléments tel que présenté ci-dessous dans le cas de la formation du monoborate.

$$\log Q_{11} = \log K_{11} - \log \left(\frac{\gamma[B(OH)_4^-]}{\gamma[(OH)^-]} \right)$$

avec γ_x le coefficient d'activité de l'espèce. Sachant le coefficient de l'acide borique est considéré égal à 1.

Ainsi, dans le cas du monoborate, $Z = \log \left(\frac{\gamma[B(OH)_4^-]}{\gamma[(OH)^-]} \right)$

$$\log \left(\frac{\gamma[B(OH)_4^-]}{\gamma[(OH)^-]} \right) = p_6 I + p_7 \frac{(fi)}{T} + p_8 I^2 \log(\rho_w)$$

Où p_x sont des paramètres calculés par Palmer et al. ($p_6 = 0.11902$; $p_7 = 36.3613$; $p_8 = 0.72132$), I la force ionique de la solution, ρ_w la masse volumique de l'eau (en g.cm⁻³) à température, et $fi = \frac{1 - (1 + 2\sqrt{I})e^{-2\sqrt{I}}}{2I}$.

Dans le cas du tetraborate divalent, le modèle devient :

$$\log Q_{42} = -0,3388 + \frac{8129,7}{T} - 4,0715 \log(T) + u_1 I + u_2 IT + u_3 \sqrt{I} + u_4 T \sqrt{I}$$

Avec u_x des paramètres calculés par Palmer et al. de valeurs $u_1 = 0,11830$; $u_2 = -0,0013078$; $u_3 = 0,23298$ et $u_4 = 0,0021211$.

L'ajustement des constantes de formation des polyborates a été réalisé suivant la méthode de Mesmer et al. (1972) se basant sur l'étude de l'évolution des groupements OH en excès par rapport à B(OH)₃ en fonction de la concentration en (OH)⁻ en solution. La méthode des moindres carrés, réalisée par code R, permet d'ajuster les constantes de formation afin d'obtenir une somme des carrés des erreurs résiduelles la plus faible possible dans le cas de la prise en compte d'une certaine association de polyborates (dans notre étude, les polyborates observés par Applegarth et al. (2017)).

